Obrada koža plazmom i tehnologijom digitalnog tiska za izradu sjedala u automobilima

Sejdić, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:201:035625

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

ZAVRŠNI RAD

OBRADA KOŽA PLAZMOM I TEHNOLOGIJOM DIGITALNOG TISKA ZA IZRADU SJEDALA U AUTOMOBILIMA

Zagreb, rujna 2019.

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

ZAVRŠNI RAD

OBRADA KOŽA PLAZMOM I TEHNOLOGIJOM DIGITALNOG TISKA ZA IZRADU SJEDALA U AUTOMOBILIMA

Mentor:
Izv. prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

Student:
Dario Sejdić /10294 TTI-TKME

Zagreb, rujna 2019.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Ercegović Ražić. Dio ispitivanja vezan uz analizu spektralnih karakteristika i promjena boje proveden je Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u suradnji s izv. prof. dr. sc. Martiniom Irom Glogar.

Zahvala

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Ercegović Ražić na profesionalnoj podršci i iznimno velikom trudu koji su neizmjerno pomogli u realizaciji ovog rada.

Posebno zahvaljujem asistentici Jeleni Peran, mag. ing. tech. text. na ogromnom strpljenju, trudu, savjetima i pomoći.

Iskreno zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Martinii Iri Glogar na pomoći i stručnom pristupu u realizaciji ovog rada.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Zenunu Skenderiju, voditelju projekta u okviru kojega je realiziran ovaj rad.

Zahvaljujem se tvrtki Viviani d.o.o. na pripremljenim uzorcima kože.

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom (IP-2016-06-5278).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija: Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Sveučilišni preddiplomski studij: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo
Smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija
Student: Dario Sejdić
Matični broj (broj indeksa): 10294/TKME - TTI
Mentorica: izv. prof. dr. sc Sanja Ercegović Ražić

Zavodi na kojima je rad izrađen:
Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila
Zavod za tekstilnu kemiju i ekologiju

Broj stranica: 40
Broj slika: 14
Broj tablica: 5
Broj jednadžbi: 1
Broj literaturnih izvora: 23
Jezik teksta: hrvatski
Datum obrane: 18. 09. 2019.

Članovi povjerenstva:
1. Izv. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar, predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić, članica
3. Prof. dr.sc. Zenun Skenderi, član
4. Izv. prof. dr. sc. Anica Hursa Šajatović, zamjenik člana

Rad je pohranjen u knjižnici Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10 000 Zagreb, u tiskanom i elektroničkom obliku.

Sadržaj

1. UVOD 1

I. TEORIJSKI DIO 2

2. Osnove o plazmi 2

2.1. Podjela plazmi 3

2.2. Mehanizam djelovanja plazme i površine materijala 6

2.3. Utjecaj obrade plazme na svojstva materijala 7

3. Tehnologija digitalnog tiska 8

3.1 Vrste i primjene digitalnog otiska u tekstilnoj tehnologiji 9

4. Koža – vrste i svojstva 10

4.1. Kemijska građa kože 11

4.2. Morfološka građa kože 11

4.3. Procesi prerade kože 11

4.3.1. Štavljenje kože 12

4.3.2. Dorada kože 12

4.3.3. Primjena kože 12

II. EKSPERIMENTALNI DIO 14

Zadatak i plan rada 14

5. Materijali i metode ispitivanja 14

5.1.Karakterizacija ispitivanih uzoraka kože 14

5.2. Predobrade površine koža niskotlačnom plazmom 16

5.2.1. Predobrada kože kisikovom (O_2) plazmom i argonovom (Ar) plazmom 17

5.3. Digitalni inkjet tisak kože 17

5.4. Metode ispitivanja 18

5.4.1. Ispitivanje hidrofilnosti uzoraka kože – primjenom *testa kapi (engl. drop test)* 18

5.4.2. Morfološka analiza površine koža primjena Dino-lite mikroskopa 19

5.4.3 Spektrometrijska analiza digitalnog otiska na koži 19

5.4.4. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka koža na trljanje 20
6. REZULTATI I RASPRAVA 21
6.1. Rezultati ispitivanja hidrofilnosti uzoraka – *test kapi* 21
6.2 Rezultati morfološke analize površine uzoraka kože 22
6.3. Rezultati spektrofotometrijske analize otiska na koži 33
6.4. Rezultati ispitivanja postojanosti otiska na trljanje 36
7. Zaključci 38
8. Literatura 39

1. UVOD

Kožarska industrija predstavlja velikog onečišćivača okoliša stoga je vrlo bitno razvijati ekološki prihvatljive postupke prerade kože. Veliki problem predstavlja i provedba zadovoljavajućih obrada, koje se uglavnom provode konvencionalnim postupcima, a najčešće su veoma štetni za okoliš. Primjena plazme kao medija za provedbu modifikacija svojstava predstavlja prihvatljivo rješenje jer bi se njenom primjenom mogli ako ne u potpunosti zamijeniti, barem skratiti vrijeme obrade i uporaba velikih količina vode i kemikalija u svrhu postizanja željenih svojstava. Jedna od prednosti hladne plazme je njena primjenjivost na sve vrste materijala, te mogućnost različitih modifikacija bez negativnih utjecaja na osnovna (mehanička) svojstva materijala, i bez velike potrošnje kemikalija i energije.

Obradama kože plazmom dolazi do modifikacija u površinskom sloju, do tzv. čišćenja površine i njene aktivacije čime se postiže bolja hidrofilnost (apsorptivnost) i time se mogu omogućiti neki novi procesi. Gotova kožaje proizvod koji nastaje obradom sirove životinjske kože u procesu štavljenja različitim sredstvima od kojih su najprimjenjivanija kromna štavila. Štavljenjem koža postaje trajnija i podatnija. Koža je vrlo složene građe i morfološke strukture te je njena prerada izrazito kompleksna i zahtjeva provođenje mnogih procesnih koraka, od kojih je naglasak na štavljenju u kojem ona dobiva svoja karakteristična i jedinstvena svojstva.

Naglasak ovog rada je na ekološki prihvatljivom pristupu procesu predobrade štavljenih koža plazmom koje nisu prošle sve faze prerade, s naglaskom na uporabu u automobilskoj industriji. Cilj je postizanje proizvoda optimalne kvalitete, zadovoljavajućih uporabnih i funkcionalnih svojstava. ekološki prihvatljivim postupcima uz što manji utrošak energije i kemikalija te maksimalno očuvanje prirodnih resursa, sa svrhom zaštite okoliša.

I. TEORIJSKI DIO

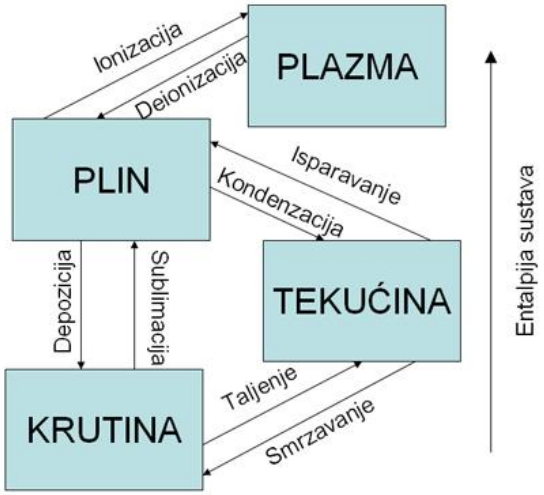
2. Osnove o plazmi

Plazma dolazi od riječi „plásma“, što bi u prijevodu označavalo oblikovanje, tvorbu. Definicija plazme u fizici je ionizirani (parcijalno ionizirani) plin, sastavljen od slobodnih čestica koje su nosioci naboja, odnosno ioni i elektroni. Plazma se smatra četvrtim agregatnim stanjem tvari i u prirodi je najzastupljenije fizikalno stanje u kojem se nalazi čak 99% vidljive materije u svemiru, a kao poznati primjeri mogu se navesti *Aurora Borealis (Sjeverna zora), Aurora Australis, Van Allen Belt* (*zone radijacije*), Sunce, Zvijezde, Zemljin omotač, Ionosfera i dr. Međutim prirodnu plazmu u današnjem stupnju razvoja tehnike nije moguće iskoristiti. Za primjenu u istraživanjima, tehnici i industriji, plazmu je potrebno proizvesti, što se u pravilu radi električnim izbijanjem (pražnjenjem) plina [1]. Sastav plazme ovisi o plinu koji se koristi u njenom stvaranju i o kemijskim rekacijama koje su prisutne u stvaranju različitih čestica, koje pri obradi izazivaju modifikaciju površine materijala (aktivacija površine vlakana ili tekstilija prekidom veza, pri čemu dolazi do stvaranja reaktivnih mjesta, cijepanje kemijskih ostataka, funkcionalnih skupina, uklanjanja površinskog sloja materijala (jetkanje), disocijacija površinskih onečišćenja itd.) bez utjecaja na njihova osnovna svojstva. Plazme su priznate kao jedinstveni i djelotvorni „alat“ za obradu površine mterijala zbog [2]:

- Njihovog neusporedivog fizičkog, kemijskog i toplinskom rapona čime se omogućuje stvaranje površinskih svojstava sa izuzetnom preciznošću
- Njihove niske temperature, čime se izbjegava uništavanje uzoraka
- Njihove bezravnotežne prirode, koja nudi nova istraživačka područja
- Ekološke prihvatljivosti

Materijali su sastavljeni od atome i molekula i s povećanjem temperature mijenjaju stanje iz krutog u tekuće sve do plinovitog stanja, odnosno povećanjem temperature krutih materijala dolazi do intenzivnijeg gibanja dijelova molekula, koje počinju napuštati svoje mjesto određenom potencijalnom energijom, razara se temeljna struktura te dolazi do prijelaza u tekuće stanje. Daljnim zagrijavanjem, kinetička energija molekula postaje sve veća od njihove potencijalne energije i one postaju slobodnije, što dovodi do razdvajanja na atome i međusobnih sudara, te prelazi u plinovito stanje. Porastom temperature na više od nekoliko tisuća stupnjeva sudari atoma postaju sve intenzivniji, pa se iz atomske strukture oslobađaju i elektroni, posljedica čega je nastajanje čestica koje su nosioci naboja - negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni, odnosno razaranjem molekula nastaju pozitivne i negativne atomske

skupine. 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 tvari - plazma. Općenito se može reći da plazma nastaje dovođenjem energije plinu [3].



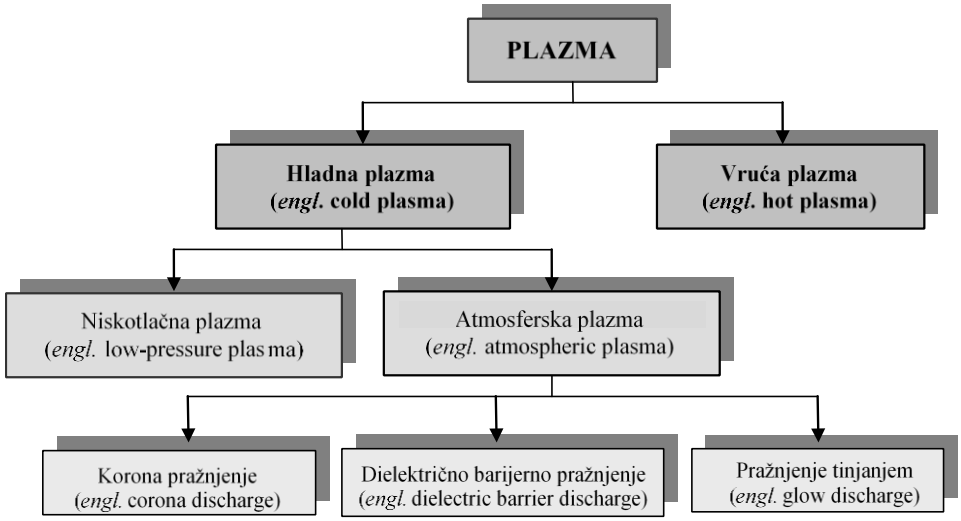
Slika 1. Shematski prikaz četri stanja materije i prijelazi između njih [4]

2.1. Podjela plazmi

Oblici i vrste plazma su mnogobrojni te se plazme mogu klasificirati prema više kriterija. Plazme koje dolaze u prirodi u prvom se redu razlikuju po gustoći (red veličina više od 10 potencija), a sukladno tome ekstremne su i razlike u fizikalnim svojstvima. Ključni parametar za razlikovanje tehničkih plazma je tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak. Prema tom kriteriju plazme se svrstavaju u niskotlačne, visokotlačne i plazme atmosferskog tlaka (atmosferske plazme). Umjetno stvorenu plazmu dijelimo općenito na hladnu (engl. cold plasma) i vruću (engl. hot plasma) plazmu, prema temperaturi nastajanja. Za tekstilnu primjenu prikladna je hladna plazma jer je većina tekstilnih materijala termički osjetljiva. U primjeni se koristi niskotlačna i atmosferska plazma. Primjer hladne ili niskotemperaturne plazme je niskotlačna plazma koja je ujedno i primjer neravnotežne plazme (engl. cold plasma, low-temperature plasma, non-equilibrium plasma), što znači da elektroni u plazmi imaju mnogo višu temperaturu od temperature težih ionskih čestica u plazmi. Odgovarajućom 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 znatno viša i dovoljno velika da može održavati plazmu i inicirati plazma - kemijske reakcije. Takva plazma je posebno prihvatljiva za obradu termički osjetljivih materijala, kao što su tekstilni materijali. Vruća plazma nije

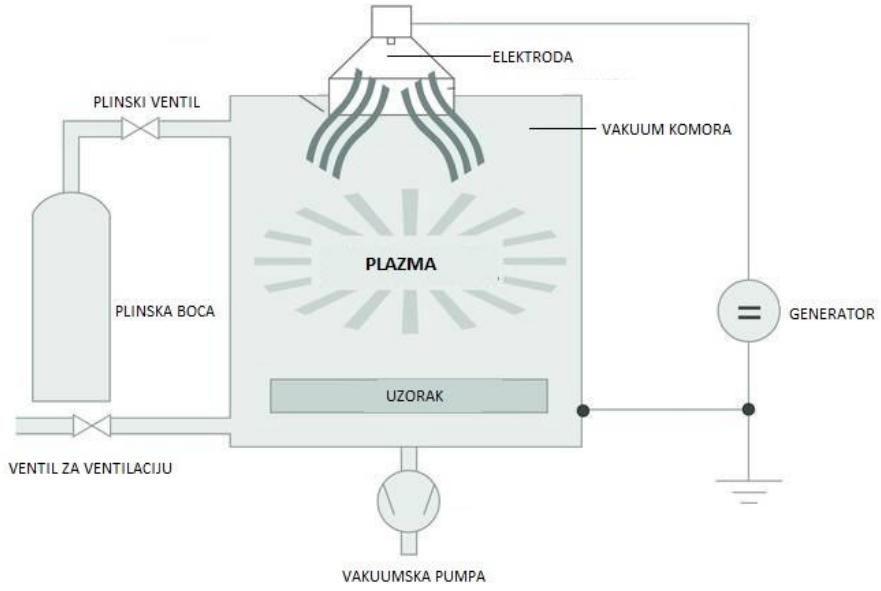
podobna za tekstilnu primjenu, već se koristi u drugim područjima primjene u industriji prerade metala u postupcima zavarivanja, toplinskog raspršivanja, rezanja metala te kao metoda za utvrđivanje metala pri analizi vode (tragovi metala), elektroničkoj industriji, prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji i dr. 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 poizvodnji 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 tim optimirati uvjete proizvodnje specifičnih radikala, te je nemoguće obrađivati termički nestabilne materijale [1,2].

Na slici 2. prikazana je temeljna klasifikacija umjetno stvorenih plazmi.



Slika 2. Temeljna klasifikacija umjetno stvorenih plazmi [1]

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 3. shematski je prikazan niskotlačni plazma sustav. Područje primjene za niskotlačnu hladnu plazmu može biti kod modifikacije površinskih svojstava organskih i anorganskih supstrata (koža, drvo, papir, polimeri, 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 [1, 5].



Slika 3. Shematski prikaz niskotlačnog plazma sustava frekvencije [5]

Niskotlačni plazma sustav sadrži vakuum komoru u kojoj je smještena elektroda i nosači ovisni o vrsti uzorka koji se obrađuje, jer se radi o diskontinuiranoj obradi (veličina uzorka određena je veličinom nosača) [5]. 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 ionizirani, fragmentirani i ekscitirani te tvore vrlo reaktivnu smjesu plinova, koja pri obradi fizikalno - kemijski reagira s uzorkom. 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 [5,6].

Atmosferske plazme se dobivaju pri standardnom atmosferskom tlaku, a s obzirom na tehnologiju generiranja plazmi razlikuju se četiri glavna tipa atmosferskih plazmi [9, 10]:

- ***Pražnjenje koronom*** *(engl.* ***Corona Discharge****)*
- ***Dielektrično barijerno pražnjenje*** *(engl.* ***Dielectric Barrier Discharge****)*
- ***Pražnjenje tinjanjem*** *(engl.* ***Glow Discharge****) i*
- ***Plazmeni mlaz*** *(engl.* ***Plasma Jet***)

Pražnjenje koronom je najstarija tehnologija dobivanja atmosferske plazme koja se koriti za modifikacije površina polimera. Nastaje pri atmosferskom tlaku korištenjem sinusoidalnih impulsa pri frekvenciji od nekoliko desetaka kHz te naponu između 10-15 kV između dviju elektroda [9,10].

Dielektrično barijerno pražnjenje nastaje primjenom impulsnog napona na paru elektroda od kojih je barem jedna obložena slojem dielektričnog materijala koji akumulira preneseni naboj na svojoj površini. Svrha dielektričnog sloja je ograničavanje količine naboja prenesnog jednim mikro-pražnjenjem te raspodjela naboja preko cijelog područja elektrode [9,10].

Pražnjenje tinjanjem zbiva se primjenom metalnih elektrodi bez prisutsva dielektričnog materijala. Time nastaje jednolična plazma plemenitih plinova [9].

Plazmeni mlaz, odnosno njegov sustav sastoji se od dvije cilindrične elektrode između kojih prolazi radni plin, pri čemu se elektroda koja je spojena na vanjski izvor energije nalazi unutar druge elektrode [10].

2.2. Mehanizam djelovanja plazme i površine 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 [2, 4]:

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

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 postiže bolja sposobnost kvašenja, a to doprinosi boljem iscrpljenju bojila u postupku bojadisanja ili 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 [6].

Svojim djelovanjem plazma uklanja tanki organski sloj s obrađene površine, stoga dolazi do čišćenja i nagrizanja površine polimernih materijala, te je krajnji učinak kidanje kovalentne vez na polimernom lancu. Kada govorimo o primjeni plazme u području površinske aktivacije i modifikacije, tu je značajna primjena u medicnskoj tehnologiji, automobilskoj industriji i sl.. Djelovanjem plazme dolazi do reakcije između kemijskih skupina na površina materijala i aktivnih čestica plazme. Rezultat je stvaranje funkcionalnih skupina na površini obrađivanog materijala. Kranji rezultat je poboljšavanje sposobnosti kvašenja, tj. Hidrofilnosti ali i hidrofobnosti. [2,5].

2.3. Utjecaj obrade plazme na svojstva materijala

Primjena plazme može biti vrlo učinkovita kod odškrobljavanja, u postizanju povećanja hidrofilnosti i hidrofobnosti, uljeodbojnosti, za smanjenje skupljanja zbog pustenja, povećanje sposobnosti bojadisanja i tiska, povećanje otpornosti na gorenje, poboljšanje antimikrobnih svojstva i adhezije, za sterilizaciju, poboljšavanje antistatičkih svojstava, regulaciju sjaja, UV zaštitnih svojstava i dr.[1].

S obzirom na raznolikost površina koje podliježu obradama plazmom, potrebno je optimirati procesne parametre, kao što su vrsta upotrijebljenog plina, protok plina, vrijeme obrade, snaga radne frekvencije uređaja, tlak te razmak između elektrode i površine supstrata [1]. Morfološke i topografske promjene uvelike se razlikuju i ovise o procesnim parametrima plazme stoga ih je potrebno optimirati ovisno o vrsti materijala [7].

- *Utjecaj tlaka*

Gustoća molekula plina pristunih u plazmi je direktno proporcionalna tlaku. Pri tlaku nižem od 1mbar-a, radikali djeluju samo na površinu supstrata te su gubitci uzrokovani sudarima u plinskoj fazi svedeni na minimum te je takva obrada veoma učinkovita. S druge strane, obrade

na nižem tlaku uzrokoju veoma nisku koncentraciju aktivnih čestica po jedinici volumena. U području višeg tlaka, gustoća plina je velika, a zbog male udaljenosti čestice reagirju međusobno te ne uspjevaju dospjeti na reakcijska mjesta unutar voluminoznih tekstilnih materijala [8].

- *Utjecaj vrste plina*

Vrste rekacija između plazme i površine supstrata ovise o vrsti upotrebljenog plina i njegovim fizikalno – kemijskim svojstvima. Plinovi koji se koriste za stvaranje plazme mogu biti kemijski inertni (helij, argon) te kemijski reaktivni (kisik,dušik,amonijak i drugi). Izborom plina za stvaranje plazme mogu se ugraditi različite funkcionalne skupine. Primjenom kemijski inertnih plinova nastaju čestice visoke energije koje se sudaraju sa površinom supstrata pri čemu kidaju kovalentne veze što rezultira uklanjanjem vanjskog površinskog sloja [1].

- *Utjecaj vremena i vrste supstrata*

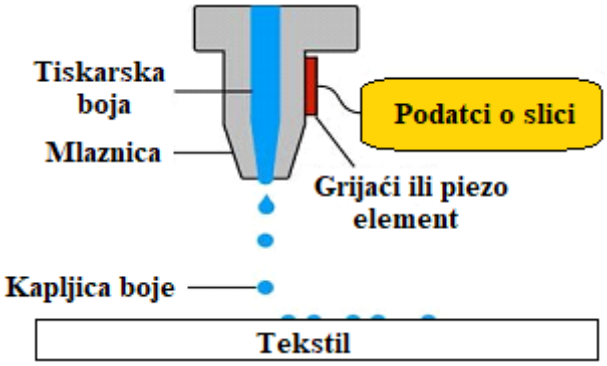
Na debljinu nanesenog polimernog sloja može se utjecati vremenom naslojavanja. Porastom vremena raste debljina nanesenog sloja, a nakon postizanja određene debljine sloja može doći do porasta unutrašnje napetosti i do pucanja ili delaminacije filma [3].

3. Tehnologija digitalnog tiska

Digitalna tehnologija olakšava život posljednjih 50 godina. Tehnologija digitalnog tiska na papiru pristuna je već dugi niz godina, ali tek u posljednja dva desetljeća digitalni tisak tekstila počinje postajati sve popularniji. Glavna prednost digitalnog tiskanja tekstila temelji se na digitalnom sustavu upravljanja, gdje se procesi proizvodnje i distribucije provode i digitalno kontroliraju. Korištenjem informacijske tehnologije, proizvođači mogu komunicirati s pojedinim potrošačima putem interneta i zahtjevi kupaca su odmah udovoljeni. Za razliku od konvencionalnog tiska na tekstilu, vrijeme ciklusa digitalnog tiska je kraće i proizvodnja se može odmah obaviti. Digitalni tisak tekstila doveo je do novih mogućnosti i stvorio nova tržišta, na kojima se konvencionalne metode tiskanja tekstila nemogu upotrijebiti. Digitalni tisak na tekstil omogućuje mnogo novih načina stvaranja slika bez ograničenog broja boja ili veličina za razliku od uobičajenog tiska [11].

Digitalni tisak tekstila zasnovan je na razvoju inkjet tehnologije. Inkjet tehnologija je proces u kojem se dizajnerski obojeni uzorak otiskuje projektiranjem i formiranjem sitnih kapi različitih boja u unaprijed određene redove na površinu podloge [11].

Digitalni tekstilni InkJet tisak može se definirati kao bezkontaktni nanos bojila sustavom kontroliranih i strogo definiranih serija kapljica točno određene veličine (rezolucije). Sustav boja kojim se proizvodi višebojni uzorak je CMYK sustav (sustav od četiri primarne boje: cijan, C; magenta, M; žuta, Y; crna, K) [12].

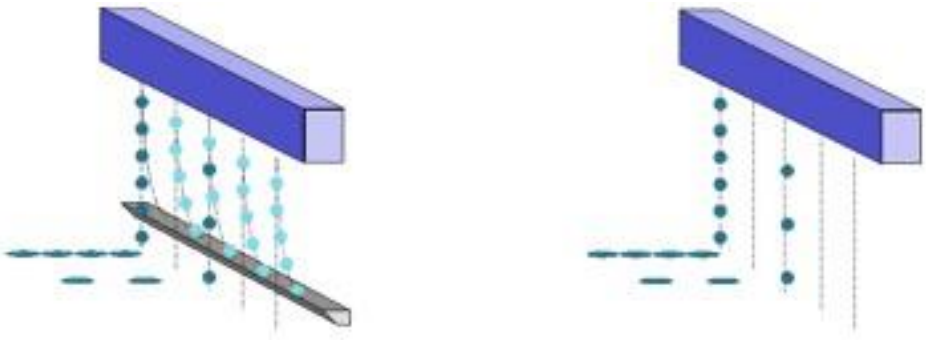


Slika 4. Shema principa rada InkJet tiska [12]

3.1 Vrste i primjene digitalnog otiska u tekstilnoj tehnologiji

Karakteristika digitalnog tiska (Ink Jet) je bezkontaktni nanos kapljica boje na podlogu (tekstil) gdje se uzorak ispisuje preko Ink Jet glave koja uzima boju iz spremnika u uređaju i prenosi je na podlogu i to na dva principa kao što je prikazano na slici 5:

- *Kontinuirani Ink Jet* (engl. *Charged Drops Print ili Continuous Ink Jet – CIJ*): Tehnologija ispisa sa kontinuiranim mlazom tiskarske boje koja teče kroz mlaznicu, pri čemu se uređajem za otklon bojilo elektrostatski nabija i usmjerava prema podlozi kreirajući tiskovne elemente ili natrag u rezervoar za recikliranje i ponovnu uporabu.
- *Diskontinuirani Ink Jet* (engl. *Drop on Demand – DOD*): Tehnologija ispisa u kojoj se kapljice bojila generiraju ovisno o potrebama ispisa [12].



Kontinuirani Ink Jet Diskontinuirani Ink Jet

Slika 5. Osnovna podjela InkJet tehnologije [12]

4. Koža – vrste i svojstva

Gotova koža je proizvod koji nastaje preradom sirove životinjske kože pomoću kemijskih, fizikalno-kemijskih procesa te mehaničkih obrada tijekom kojih ona postaje podatnija i trajnija te se takva može primjenjivati u različite svrhe. Izrada kože može se podijeliti na tri faze: pripremanje, štavljenje i dogotavljanje. Kožarstvo je jedan od najstarijih zanata prisutan u ljudskoj povijesti već više od 5000 godina. Čovjek je kožu kao materijal u početcima koristio za zaštitu svog tijela od vremenskih nepogoda i ozljeda, zatim za ukras i postepeno za brojne druge svrhe, npr. Za izradbu šatora, čamaca i slično [13]. Funkcija kože za života životinja vrlo je složena jer održava temperaturu tijela životinje na stalnoj razini i zaštićuje ju od štetnih vanjih utjecaja. Osim toga služi za skladištenje hranjivih tvari i izlučivanje otpadnih tvari. Životinjske kože imaju tri sloja: vanjski (pousmina,epidermis), srednji (usmina, derma) i unutrašnji sloj (potkožno tkivo, hipoderma) kojim je koža vezana za ostale dijelove tijela životinje. Za primjenu je važna derma, dok se preostala dva sloja u procesima prerade uklanjaju [14].

Koža sisavaca vola, krava, bivola, ovaca, koza, svinja i konja čine glavnu sirovinu u proizvodnji sirove kože. Ponekad se obrađuju kože morskih životinja (kitova, tuljana, morskih pasa i koščate ribe) i gmazova (aligatora, zmija i guštera). U svakodnevnom životu izraz "koža" često se koristi kao sinonim, ali za kožara izraz "koža" odnosi se samo na kožu većih životinja kao što su stoka, konj ili bivol i kože manjih životinja kao što su kao tele, koze, svinje i ovce. Koža sisavaca je organ koji ispunjava mnoge fiziološke funkcije kao što su regulacija tjelesne temperature, zaštita, uklanjanje otpadnih proizvoda, senzorska detekcija i komunikacija. Ona ispunjava te funkcije jer sadrži razna tkiva, od kojih su glavna:

- *Vezivno tkivo* - podržava druga tkiva i osigurava koheziju
- *Živčano tkivo* - reagira na podražaje okoline
- *Mišićno tkivo* - djeluje na pokrete tijela
- *Žljezdano tkivo* - eliminira otpadne materijale i izlučuje esencijalne tvari kao što su enzimi i hormoni
- *Masno tkivo* - stvara i pohranjuje lipide
- *Epidermalno tkivo* - omogućuje pokrivanje i zaštitu

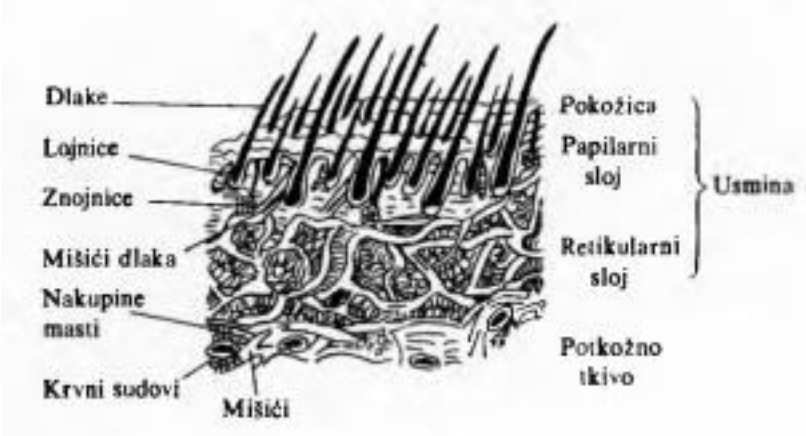
Tako je koža daleko više od pukog vanjskog pokrivača životinje. Neprestano reagira na fiziološke promjene cijelog tijela, odražavajući u sebi mnoge važne i specifične karakteristike životinje kao što su dob, spol, prehrana, okoliš, stres i zdravstveno stanje. Stoga je struktura kože određene životinje uistinu individualni vodič kroz njegovu životnu povijest [16].

4.1. Kemijska građa kože

Koža kao i većina ostalih prirodnih materijala sadrži 65-70% vode, 30-35% suhe tvari i manje od 1% pepela. Glavne komponente u koži su bjelančevine: kolagen, keratin, elastin i retikulin koji čine oko 33% sastava kože. Kolagen je odgovoran za čvrstoću i žilavost sirovih ali i gotovih koža. Keratin je jedinstvena bjelančevina koja se nalazi u dlaci te je druga najčešća bjelančevina u koži. Elastin se nalazi u papilarnom sloju te se uklanja u procesu prerade kože. U retikularnom sloju, uz kolagen, prisutni su i proteoglikani, hijaluronska kiselina, te manje količine ugljikohidrata. Lipidi su prisutni i u papilarnom i retikularnom sloju čija koncentracija ovisi o porijeklu kože (npr. Goveđa koža sadrži 2-6% lipida) [15].

4.2. Morfološka građa kože

Kože sisavaca su građene od guste, isprepletene vlaknaste podloge u sredini (derma, uključujći papilarni i retikularni sloj), tankog staničnog vanjskog sloja (epiderma) sa dlakama te masnog, unutrašnjeg sloja vezanog na mišiće. Na granici između derme i epiderme nalazi se gruba bazalna membrana koja nakon odvajanja epiderme postaje papilarna površina kože. Papilarni sloj sadrži mrežu malih krvnih žila i kapilara te uključuje i folikule dlaka. Između ovih komponenti nalazi se isprepletena trodimenzionalna podloga tankih kolagenih vlakana. Među ovim vlakima nalaze se tanka, elastična vezivna vlakna koja su usmjerna uglavnom paralelno prema površini [17].



Slika 6. Poprečni presjek kože [16]

4.3. Procesi prerade kože

Sirove kože prolaze procese prerade te poprimaju nova fizikalna, kemijska i mehanička svojstva. Sa kože se uklanjaju suvišni dijelovi, kao naprimjer pokožica, potkožno tkivo, dlake i prljavština, usmina se razrahljuje te se priprema za proces štavljenja. Tako dobivena koža

naziva se golica. Glavni pripremni radovi za preradu kože su: močenje i pranje, luženje (labavljenje korijena dlaka u svrhu uklanjanja dlaka), skidanje mesine, čišćenje lica, obrezivanje i označavanje, vaganje, cijepanje, odmašćivanje, odvapnjivanje, nagrizanje i piklanje (zakiseljavanje) [16].

4.3.1. Štavljenje kože

Tijekom procesa prerade kože, jedna od najvažnijih operacija je proces štavljenja, koji poboljšava trajnost kože te sprječava njeno truljenje. Sredstva koja se koriste za taj proces nazivaju se štavila. Štavila reagiraju s molekulom kolagena stabilizirajući trostruku spiralnu strukturu jezgre kolagena, čime se postiže otpor kože prema kemijskoj, toplinskoj i mikrobiološkoj razgradnji [17].

Uobičajeno je da se kao štavila koriste anorganski spojevi poput kroma, aluminija, željeza, titana te organski spojevi kao što su aldehidi te vegetabilni tanini, sintani i kombinacije navedenih spojeva [17]. Štavila trebaju imati afinitet i sposobnost reakcije s kolagenom, moraju imati određenu veličinu radi prodiranja u kolagenska vlakna čime se postiže željeno umrežavanje strukture [16].

4.3.2. Dorada kože

Štavljena koža dorađuje se s ciljem zaštite lica kože, prikrivanje nedostataka i postizanja različitih željenih učinaka. Dorada uključuje procese kao što su: apretiranje, pokrivno bojanje, lakiranje, tisak i ostalo [18]. Tijekom i nakon doradnih postupaka lica provode se mehaničke obrade koža (glačanje, prešanje, poliranje, mekšanje i dr.) zbog poboljšanja svojstava i davanja konačnog izgleda kože. Završetkom svih doradnih procesa dobije se proizvod koji se naziva gotova koža. Taj naziv primjenjuje se za kemijski i mehanički obrađenu usminu sirove kože kojoj je prirodni splet kolagenskih vlakana pod utjecajem štavila mrežasto učvršćen te ima svojstva koja ju čine prikladnom za uporabu [16].

4.3.3. Primjena kože

Gotove kože se klasificiraju prema njihovoj namjeni uz dalju podjelu prema vrsti sirovih koža iz kojih su proizvedene, te prema vrsti štavljenja i načinu dorade. S gledišta primjene razlikuju se kože za donje dijelove obuće, kože za gornje dijelove obuće, tehničke kože, sedlarske, tapetarske (koža za automobilsku industriju) i torbičarske kože, kože za odjeću, rukavičarske kože te ostale vrste gotovih koža. Donje kože, kao i većina tehničkih koža, prodaju se po težini (tzv. težinske kože), a sve ostale po površini. S obzirom na način dorade u razlikuju se slabo

pokrivene (tzv. anilinske i semianilinske) kože i veoma pokrivene kože. U veoma pokrivene kože ubrajaju se gotove kože dorađene vrlo pigmentiranim, neprozirnim opnama kojima nije vidljiva prirodna slika lica [16].

Slika 7. Kožna sjedala u automobilu [19]

II. EKSPERIMENTALNI DIO

Zadatak i plan rada

U okviru ovog rada provedena su istraživanja primjene ekološki prihvatljive predobrade hladnom kisikovom i argonovom plazmom na uzorcima goveđe kože namijenjenih za izradu obuće, dijelova obuće, ali i ostalih proizvoda od kože. Predobrada plazmom poslužila je radi postizanja boljeg otiska primijenjenog digitalnom inkjet tehnologijom radi utvrđivanja mogućnosti primjene ovih dviju inovativnih tehnologija za izradu materijala s potencijalnom primjenom u autoindustriji. Hladna niskotlačna plazma instalirana je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, u Laboratoriju za obradu plazmom (voditelj izv. prof. dr. sc. S. Ercegović Ražić), osnovan 2008. godine.

Kako je dio istraživanja u području obrade koža vezan uz istraživanja u okviru znanstvenog projekta financiranog od Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Udobnost i antimikrobna svojstva tekstila i obuće* (voditelj prof.dr.sc. Z. Skenderi), saznanja dobivena ovim istraživanjem doprinjet će donošenju zaključaka o funkcionalnim (uporabnim) svojstvima kože nakon provedbe modifikacija površine i svojstava kože s primjenom u nekom novom smjeru.

U okviru ovog rada provedene su predobrade plazmom uz radne plinove kisika i argona visoke čistoće na uzorcima dviju goveđih koža (Cr-štava i Cr-free šatava) radi optimiranja parametara procesa i postizanja optimalnog digitalnog otiska. Ispitan je utjecaj predobrade plazmom na hidrofilnost/ hidrofobnost površine uzoraka primjenom jednostavnog testa kapi.

Ispitane su i koordinate boja, odn. spektralne karakteristike, te postojanost otisnutih površina na trljanje u suhom i mokrom stanju.

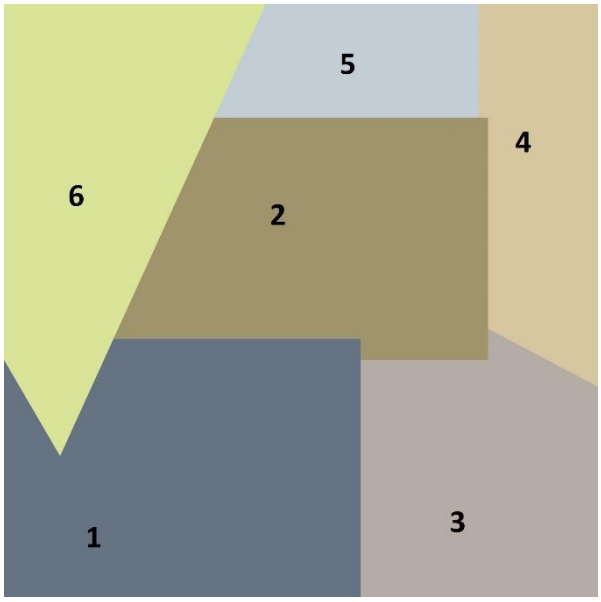
5. Materijali i metode ispitivanja

5.1.Karakterizacija ispitivanih uzoraka kože

Ispitivanja su provedena na uzorcima poluprerađenih goveđih koža proizvedenih od hrvatskog proizvođača kože Viviani d.o.o., Rešetari. Ispitivale su se dvije obrađene kože, koje su prikazane u tablici 1. Jedan uzorak kože štavljen je kromom te su karakteristične plavkaste (tirkizne) boje, a drugi uzorak kože je štavljen sintetskim štavilom (Cr free) i svjetlo je ružičaste boje. Dimenzije uzoraka na kojima su provedena ispitivanja su 150 x 150 mm. Boja uzoraka potječe od upotrebljenog štavila, ali i receptura koje se u ovoj fazi prerade kože koriste u industrijskim uvjetima.

Tablica 1. Osnovne karakteristike ispitivanih uzoraka kože

Uzorak - opis uzorka		
Uzorak I	**Opis uzorka**	**Izgled površine**
kromno štavljeni uzorak kože	Boja: tirkizna (plavkasta) Debljina: 1,1 – 1,3 mm Vrsta uzroka: poluprerađena goveđa kromno štavljena i hidrofobirana koža punog prirodnog lica	
Uzorak II	**Opis uzorka**	**Izgled površine**
sintetsko štavljeni uzorak	Boja: smeđa Debljina: 1,1 – 1,3 mm Vrsta uzorka: sintetsko štavljena goveđa koža punog prirodnog lica	



Slika 8. Shema otisnutog uzorka uz pojašnjenje numeracije boja; 1- tamnoplava, 2-tamnozelena, 3-tamnosiva, 4-smeđa, 5-svijetlo plava, 6-svijetlo zelena

5.2. Predobrade površine koža niskotlačnom plazmom

S ciljem učinkovitijih procesa obrada digitalnim tiskom, koje su se provodile u okviru ovog rada, provedene su predobrade površine koža primjenom ekološki vrlo prihvatljive tehnologije hladne niskotlačne plazme. Obrade su provedene na niskotlačnom plazma uređaju tipa Nano LF-40kHz, tt. Diener Electronic GmbH. Radi se o sustavu koji ima niskofrekventni generetor radne frekvencije 40 kHz, maksimalnu snagu od 1000 W, raspon radnog tlaka od 0,1 do 10 mbar, i podesiv protok plina s maksimalnom vrijednošću do 400 cm^3/min. Vrijeme obrada je također podesivo i ovisi o željenim učincima i vrsti uzorka koji se obrađuje.

Uređaj je sastoji od nekoliko povezanih jedinica: sastavni dio uređaja čini vakuumska komora volumena 24 litre izrađena od nehrđajućeg čelika dimenzija 267 x 420 mm. Unutar komore se nalaze elektrode povezane s četiri nosača na kojima se uzorci mogu istovremeno obrađivati. Sa stražnje strane uređaja se nalaze dva otvora za dovod plina, a njihov protok kontroliraju igličasti ventili izrađeni od mesinga. Pomoću ventila fino se podešava protok plina. Zbog sigurnosti rukovanja, uređaj ima sigurnosne sklopke komore i vrata te pirani senzor. Glavni dio uređaja, generator niske frekvencije 40 kHz, podesive snage također sadrži sigurnosnu sklopku. Uređaj sadrži i otvor za odvođenje plinova iz komore koji omogućava ventilaciju kroz fleksibilnu metalnu cijev. Vakuumska pumpa tipa D&B (Leybold) usisne snage oko 8 m^3/h sadrži elekromagnetski ventil koji onemogućuje ulazak para ulja u vakuum komoru te može raditi uz upotrebu nekorozivnih plinova, kao što su kisik i argon. Sastavni dio sustava su boce s procesnim plinovima koji su komprimirani pod tlakom od 200 bara, a koji se primjenom redukcijskog ventila(reduciraju tlak na maks. 1,5 -2 bara) dovodedo plazma uređaja pomoću poliamidnih cijevi.

Slika 9. Niskotlačna plazna tip NANO LF-40 kHz, tt. Diener Electronic GmbH

5.2.1. Predobrada kože kisikovom (O_2) plazmom i argonovom (Ar) plazmom

Prije obrade plazmom, uzroci su predsušeni (na temp. 60 °C, min. 24h) kako bi se uklonio višak vlage te ubrzao proces postizanja razine niskog tlaka. Proces predobrade kisikovom i argonovom plazmom proveden je u svrhu čišćenja i kemijske aktivacije površine kože. Kako bi se postigla što bolja predobrada uzoraka, proces je potrebno optimirati za svaki uzorak. S obzirom da su uzorci štavljeni različitim postupcima, tako se i njihova svojstva razlikuju te se svaki od njih obrađivao u odgovarajućim uvjetima, prema tablici 2. Nakon završetka predobrada, proveden je postupak ventilacije vakuum komore u trajanju od 10 sekundi na razinu atmosferskog tlaka.

Tablica 2. Uvjeti predobrade kisikovom (O_2) i argonovom (Ar) plazmom

Uzorak	plin	P [W]	t [min]	q [cm^3/min]	oznaka
Cr - štava	O_2	500	20	200	1 obrada
		800	20	200	2 obrada
	Ar	800	40	200	Obrada argonom
Cr free - štava	O_2	300	30	200	1 obrada
		500	10	200	2 obrada
		800	10	200	3 obrada
	Ar	500	40	200	Obrada argonom

P [W] - snaga; *t* [min] - vrijeme obrade; q [cm^3/min] - protok plina

Razina inicijalnog tlaka iznosila je 0,19 mbar kako bi se u procesima predobrade osigurala razina radnog tlaka pri 0,26 do 0,48 mbar-a za definiranu veličinu uzorka. Nakon provedenih optimiranja parametara procesa aktivacije površine supstrata (kože) varijacijama vremena i snage, na uzorcima je proveden test kapi radi utvrđivanja hidrofilnosti/hidrofobnosti uzoraka

5.3. Digitalni inkjet tisak kože

Nakon provedenog postupka predobrade materijala primjenom plazme, pristupilo se digitalnom tisku primjenom digitalnog inkjet pisača Azon Tex Pro, *tt.* Azonprinter d.o.o. s piezoelektričnim oblikovanjem kapi. . Korištene su gotove pigmentne disperzije koje u sebi sadrže udio veziva radi boljeg vezanja pigmentnih čestica na podlogu radi dobivanja postojanije slike (otiska) duže vrijeme s obzirom na različite vrste otpora na pranje i abraziju. Površinu uzorke je potrebno

predobraditi različitim kemijskih sredstvima (ovisno o vrsti boje) radi stvaranja umrežene polimerne strukture na površini tekstilnog materijala u koju se mehanički veže pigment, ali i kontrole prodora boje i kvalitete slike [21, 22].

Slika 10. Digitalni inkjet pisač Azon Tex Pro [23]

Otisak je napravljen prema šabloni prikazanoj na sl. 8. na uzorcima koji su prošli predobradu plazmom u definiranim uvjetima (tab. 2.). Za usporedbu otisnuti su i neobrađeni uzorci koža. Po završetku tiska provedeno je fiksiranje otiska u sušioniku na temperaturi od 80 ºC u vremenu od 15 minuta.

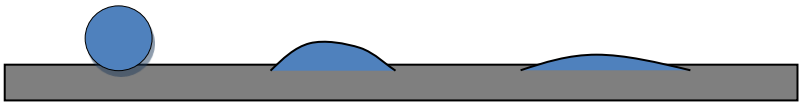
5.4. Metode ispitivanja

Ispitivanje svojstava kože provedeno je nakon aktivacije površine kože plazmom i digitalnog otiska. Hidrofilnost uzoraka ispitana je na neobrađenim uzorcima i uzrocima obrađenim nakon aktivacije kisikovom i argonovom plazmom, kako bi se optimirali parametri obrade plazmom primjenom testa kapi. Za analizu morfologije površine i raspodjele pigmenta bojila neobrađenih i predobrađenih uzoraka primijenjen je Dino-lite mikroskop. Ispitivanje postojanosti boja nakon provedenog tiska provedeno je ispitivanjem postojanosti na trljanje (krokmetar), kako bi stimuliranim postupcima predvidjeli kako će se uzorak ponašati tijekom korištenja i kakvu će imati postojanost pigment nanesen na neobrađenu i plazmom predobrađenu površinu.

5.4.1. Ispitivanje hidrofilnosti uzoraka kože – primjenom *testa kapi (engl. drop test)*

Hidrofilnost neobrađenih i obrađenih uzoraka kože ispitivana je jednostavnim testom kapi, prema AATCC 79-2000. Kap destilirane vode uz pomoć mikropipete zadanog volumena od 50 µL ispusti se okomito na površinu ispitivanog uzorka s udaljenosti od 40 mm. Promatra se

ponašanje kapi i mjeri vrijeme upijanja ili razlijevanja kapi po uzorku. Uz rezultat vremena upijanja kapi, ocjenjuje se i oblik vodenog ostatka vodene nakon prodiranja kapi u unutrašnjost strukture, a koja može ukazivati na jednoličnost provedenih predobrada plazmom (slika 11.).



Slika 11. Shematski prikaz prodiranja kapi u unutrašnjost strukutre

5.4.2. Morfološka analiza površine koža primjena Dino-lite mikroskopa

Kako bi se utvrdila prekrivenost površine uzoraka nakon inkjet digitalnog tiska provedena je analiza uzoraka na temelju analiza provedenih primjenom digitalnog mikroskopa Dino-Lite Pro AM-413T5 i AM-413T pri povećanjima 200x i 500x.

5.4.3 Spektrometrijska analiza digitalnog otiska na koži

Obrađeni uzorak je podvrgnut predobradi s O_2 i Ar. Korištenjem remisijskog spektrofotometra DataColor SP600 + CV UV (instaliran u Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju) određene su razlike u obojenosti između uzoraka različitih predobrada u odnosu na neobrađeni uzorak. Remisijski spektrofotometar ima mjerno područje 360-700 nm. Instrument je opremljen integracijskom kuglom promjera 152 mm (mjerna glava instrumenta) koja osigurava geometriju osvjetljavanja mjernog uzorka d/8º (kut upadnog svjetla na mjereni uzorak). Izvor svjetlosti unutar instrumenta je ksenonska žarulja koja je opremljena dodatnim filtrima da bi omogućila simulaciju standardnog dnevnog svjetla oznake D65 uključujući i UV komponentu za mjerenje bjeline optički bijeljenog materijala (sl. 12).

Slika 12. Remisijski spektrofotometar DataColor SP600+ CV UV []

Uzorcima su spektrofotometrijski određeni kolorimetrički parametari (L*, a*, b*, C*, h*). Određena je ukupna razlika u boji ΔE* obrađenih uzoraka u odnosu na neobrađeni (prema izrazu 1).

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Gdje je:

ΔL* - razlika u svjetlini

ΔC* - razlika u zasićenosti

ΔH* - razlika u tonu

5.4.4. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka koža na trljanje

Postojanost obojenja na trljanje ispitana je na uređaju naziva krokmetar prema normi HRN EN ISO 105-X12:2016 [20]. Metoda je prikladna za ispitivanje svih vrsta tekstilnih materijala uključujući i materijale na kojima su provedene obrade bojanja i tiska. Trljanje je provedeno na svim uzorcima u oba smjera (smjeru izrade i suprotno smjeru izrade) osim na uzorku 3 koji na licu nema određeni smjer (zbog nasloja). Ispitivanje se provodi trljanjem popratnih tkanina 10 puta po materijalu brzinom 1 okretaja/sek, posebno na suhim i posebno na mokrim popratnim tkaninama. Rezultati se iskazuju prijelazom obojenja na popratnu tkaninu prema sivoj skali (1-5).

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Rezultati ispitivanja hidrofilnosti uzoraka – *test kapi*

Ispitivanje hidrofilnosti provedeno je na svim uzorcima kože primjenom testa kapi. Rezultati ispitivanja vremena upijanja kapi vode navedeni u tablici 3. koja prikazuju rezultate ispitivanja uzoraka kože obrađenih kisikovom i argonovom plazmom, variranjem različitih parametara obrade plazmom (vrsta plina, radna snaga, vrijeme obrade) s ciljem utvrđivanja uvjeta obrada plazmom koji bi rezultirali optimalnim hidrofilnim učinkom, u odnosu na neobrađeni uzorak.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja utjecaja aktivacije površine koža plazmom na vrijeme upijanja kapi

Oznaka uzorka – predobrada		**t [min,s]**
kromno štavljeni uzorak	neobrađeni	/
	1 obrada kisikom	/
	2 obrada kisikom	17' 55"
	Obrada argonom	22' 56"
sintetski štavljeni uzorak	neobrađeni	17"
	1 obrada kisikom	1'56"
	2 obrada kisikom	79"
	3 obrada kisikom	38"
	Obrada arganom	1' 44"

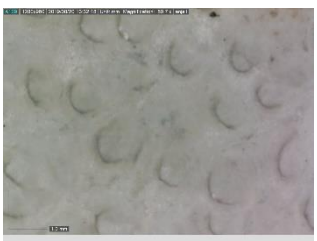
/ - hidrofoban uzorak – ne kvasi površinu u vremenu od 2 sata

Na temelju dobivenih rezultata prikazanih u tablici 3., vidljiv je značajan utjecaj predobrade kisikovom i argonovom plazmom za postizanje hidrofilnosti površine i svojstava ispitivanih koža, ovisno o vrsti štave i dorade pojedine kože na licu. Optimiranjem parametara predobrade plazmom, dobiveni rezultati pokazuju da se sposobnost kvašenja površine i sposobnost upijanja vode povećala kod uzoraka nakon predobrade, posbeno izraženo kod sintetski štavljenog uzorka kojemu lice nije hidrofobirano. Obrade kisikom pokazuju bolji utjecaj na kvasivost površine vodom, od obrada argonovom plazmom što se može pripisati prirodi plina. Promjena u vidu bolje kvasivosti površine nakon 20-ak minuta važna je kod kromno štavljenog uzorka koji je izrazito hidrofoban prije predobrade plazmom. No radi postizanja jednolične kvasivosti površine potrebno je provesti dodatne obrade plazmom, time će i mogućnost primjene biti bolja za daljnje obrade kao što je npr. tisak.

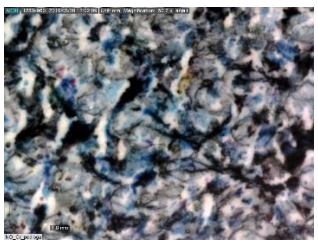
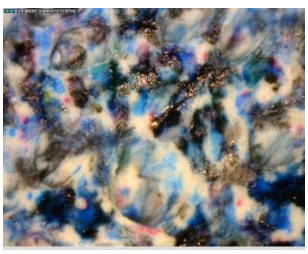
6.2 Rezultati morfološke analize površine uzoraka kože

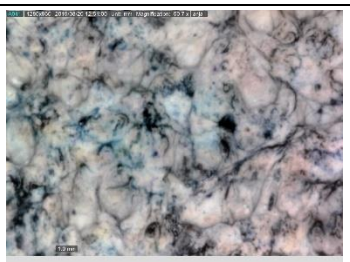
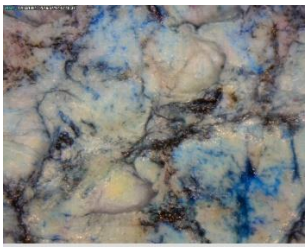
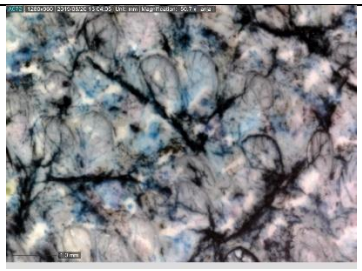
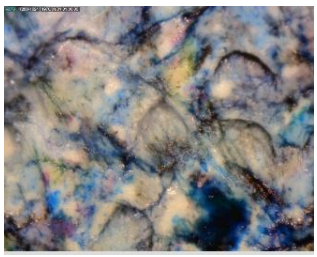
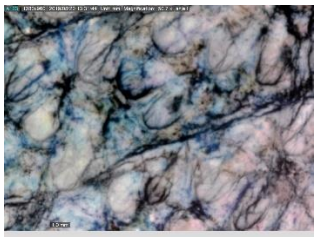
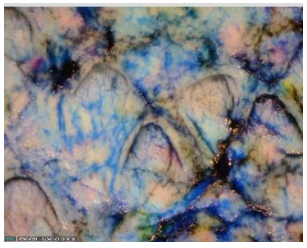
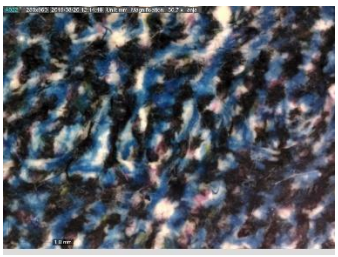
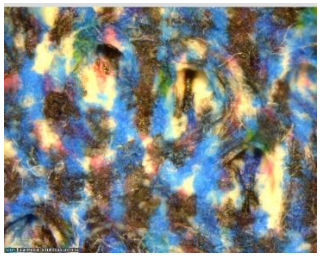
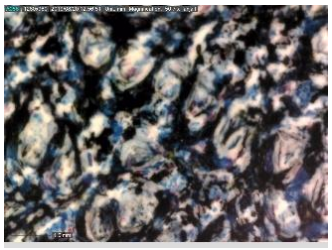
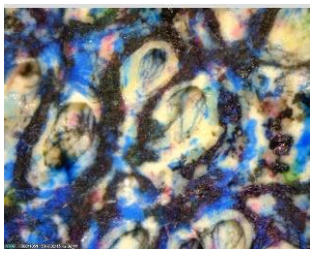
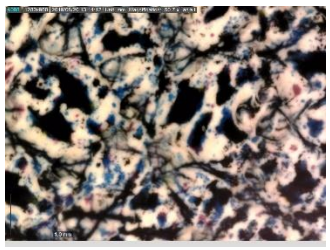
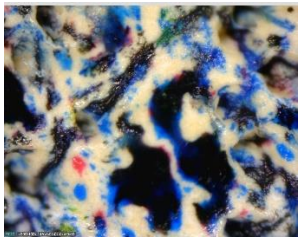
Analiza površine uzoraka kože provedena je primejnom mikroskopa s povećanjem 200x i 500x radi utvrđivanja promjena površine uzrokovane predobradama plazmom s ciljem bolje prekrivenosti i postojanosti boja nanesenih tehnologijom digitalnog tiska. Ovakvom analizom morfologije površine može se na većoj površini razmotriti ponašanje nanesene boje i njiohovo međusobn omiejšanje ako se radi o takvim tonovima uvjetovano predobradom plazmom. Rezultati po pojedinim bojama (šabloni) prikazane su u tab. 4.

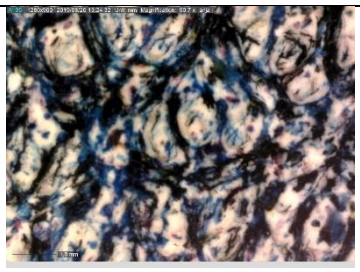
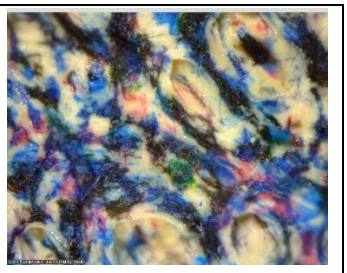
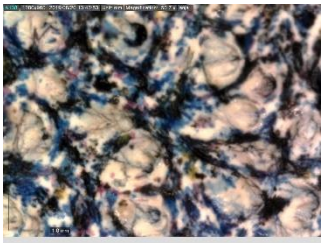
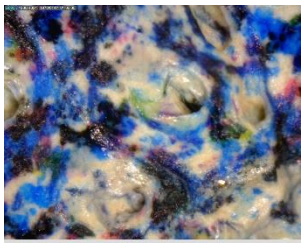
Tablica 4. : Prikaz uzoraka koža snimljenih Dino-lite mikroskopom

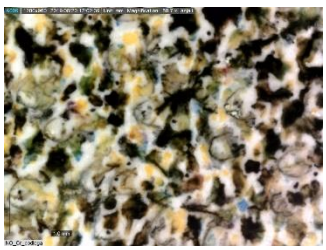
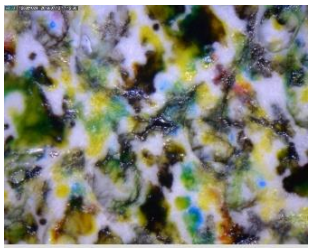
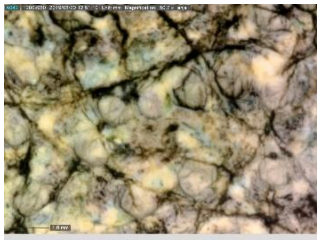
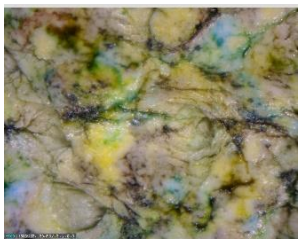
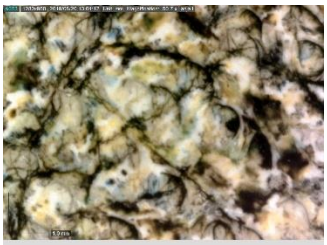
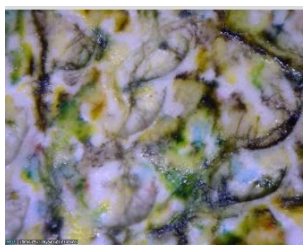
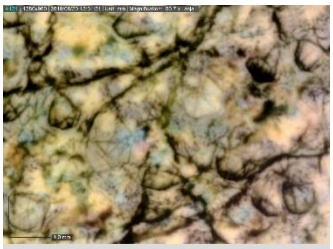
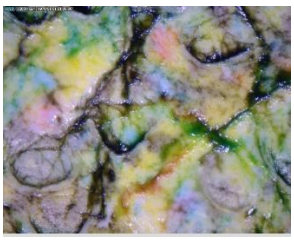
Neotisnuti uzorci		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

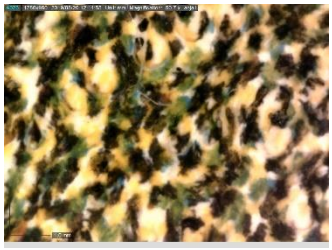
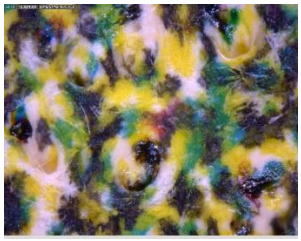
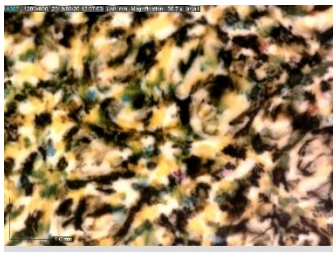
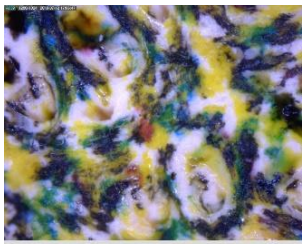
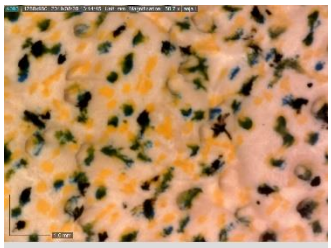
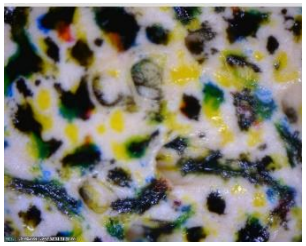
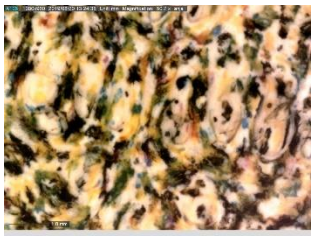
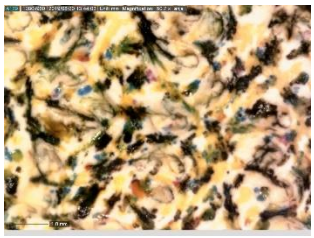
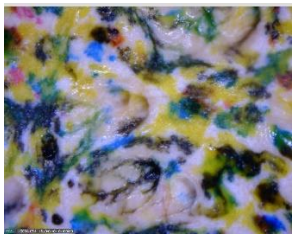
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

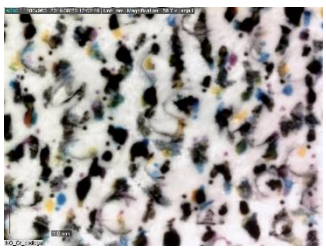
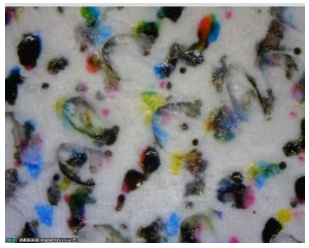
Boja broj 1		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		

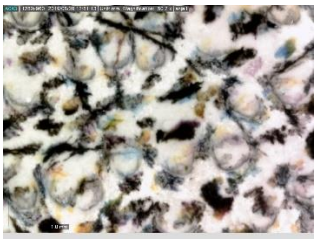
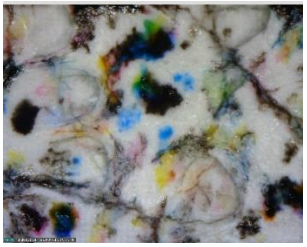
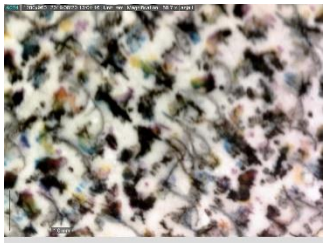
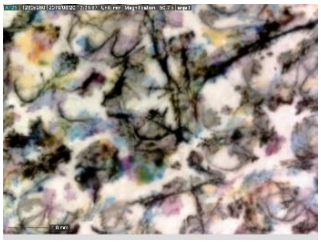
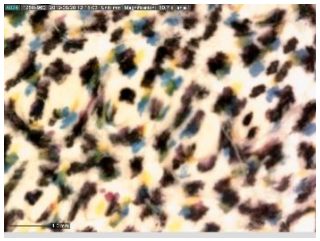
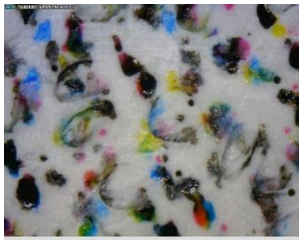
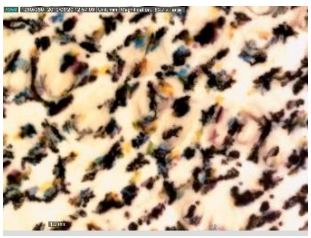
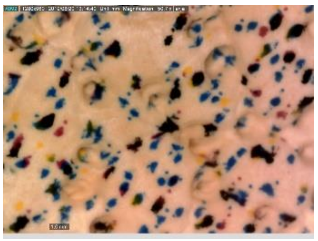
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		

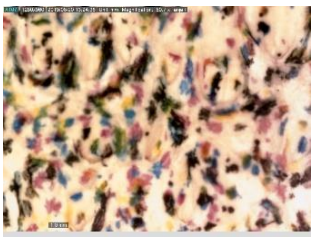
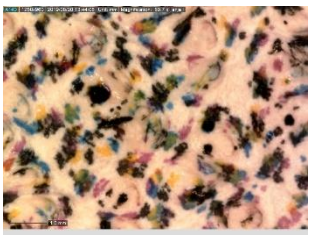
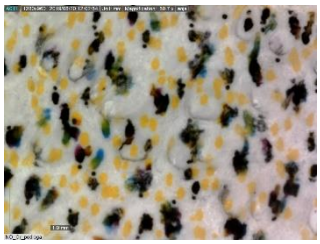
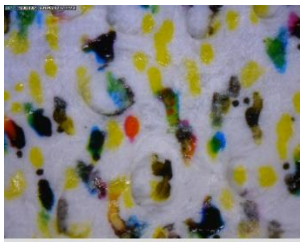
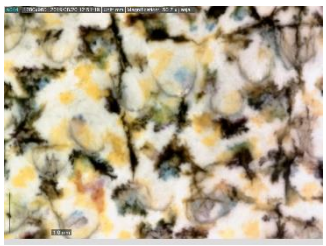
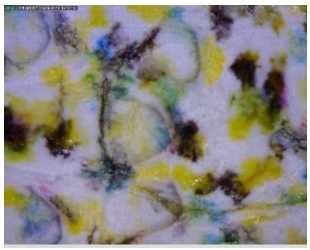
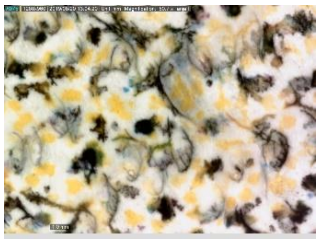
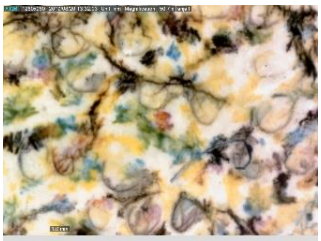
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

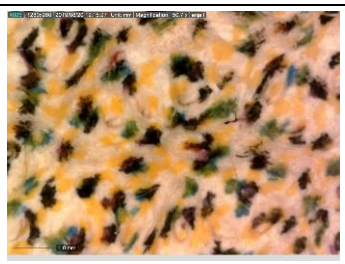
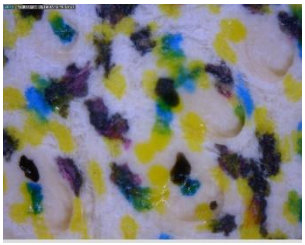
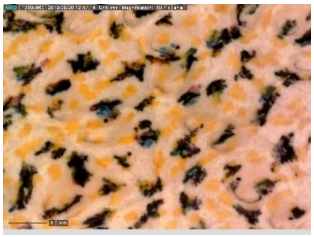
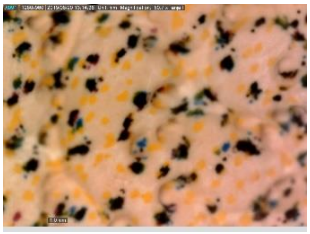
Boja broj 2		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

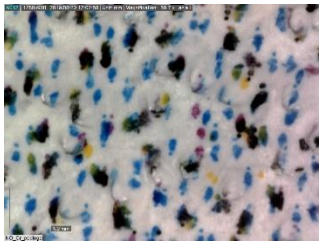
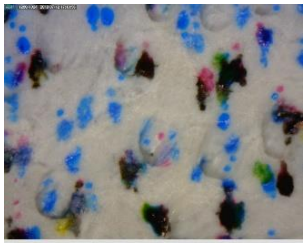
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

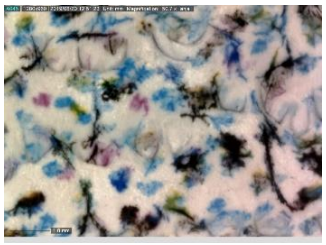
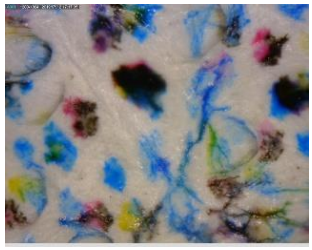
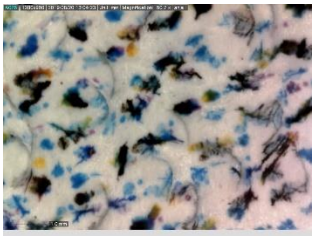
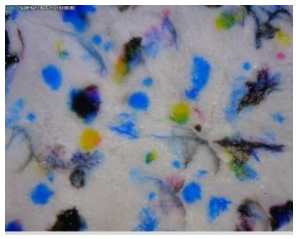
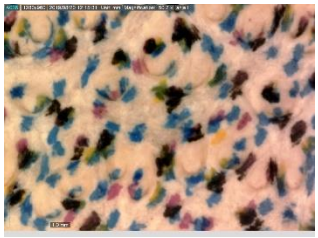
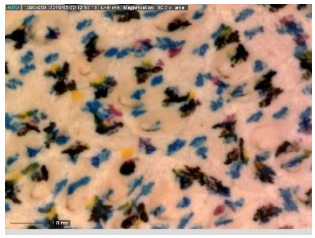
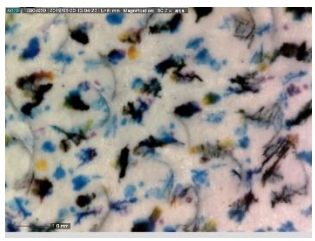
Boja broj 3		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		

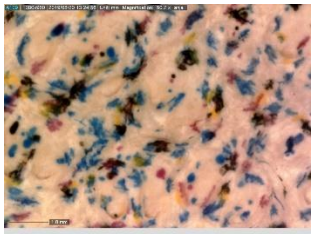
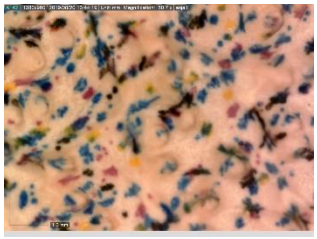
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		

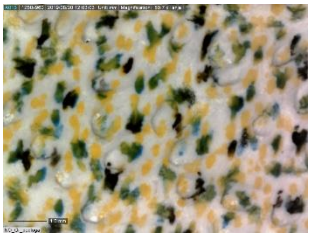
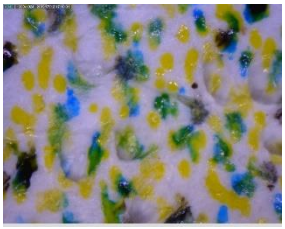
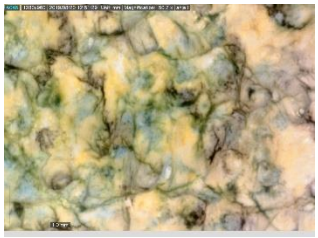
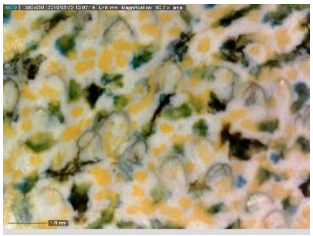
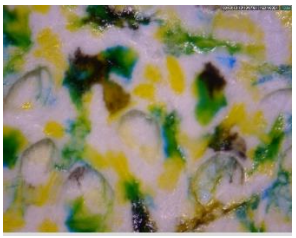
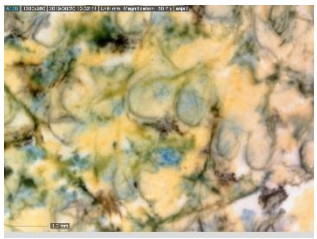
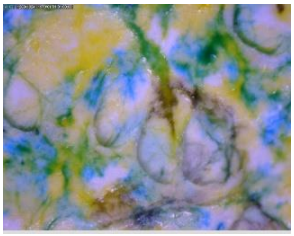
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		
Boja broj 4		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

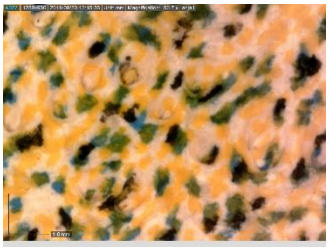
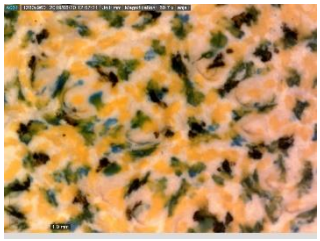
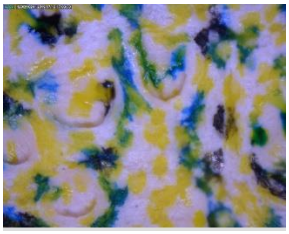
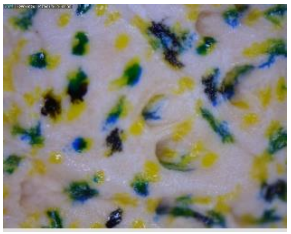
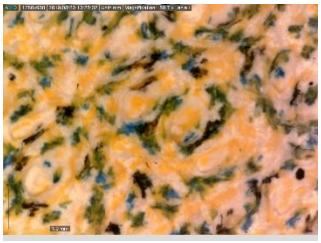
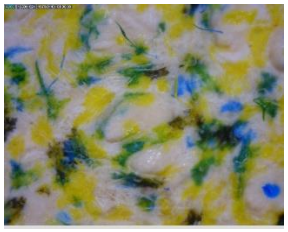
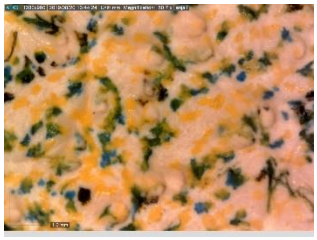
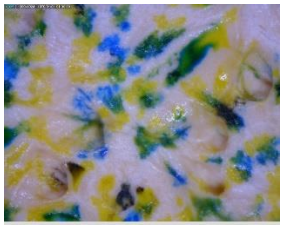
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

Boja broj 5		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		

Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		

Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

Boja broj 6		
Kromna štava, Neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Kromna štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

Sintetska štava, neobrađeni uzorak uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, prva obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, druga obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, treća obrada kisikom uvećanje 200x/500x		
Sintetska štava, obrada argonom uvećanje 200x/500x		

Na slikama u tablici 4. prikazane su mikroskopske snimke uzoraka kože otisnutih digitalnom InkJet tehnikom tiska, a obzirom na obradu plazmom i vrstu sredstva za štavljenje. Tiskarska boja koju koristi stroj za digitalni tisak je pigmentna s određenim udjelom vode koji zahtjeva optimalnu hidrofilnost površine. Ako taj uvjet nije zadovoljavajući, dolazi do tzv. klizanja tiskarske boje po površini uzorka što rezultira nepravilnim miješanjem procesnih boja.

Iako je obrada plazmom rezultirala povećanjem hidrofilnosti, zbog visokog udjela vode u sastavu tiskarske boje, a u međudjelovanju sa specifičnim promjenama na površini kože koje

nastaju tijekom obrade, općenito se uočava karakteristično slijevanje pigmentne boje u područjima površinskih oštećenja i ragada nastalih obradom plazmom, naglašenije za uzorke kože šatvljene sredstvom koje sadrži krom (Kromna štava).

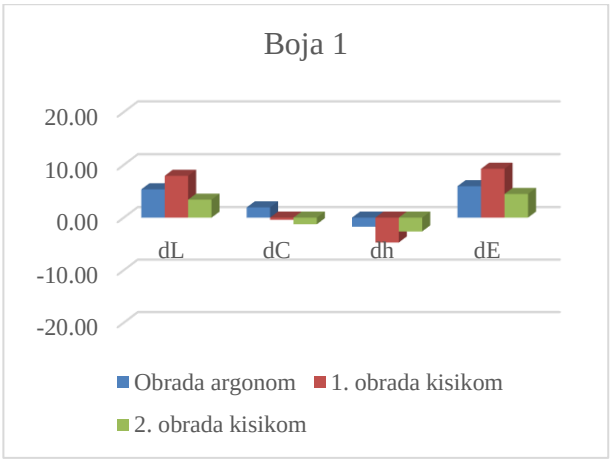
Također, uočava se da ne dolazi do pravilnog miješanja procesnih boja, što je rezultat međudjelovanja specifične površine i boje. Naime, tonovi boja zastupljenih u otisnutom uzorku, sa svojim karakterističnim svjetlinama i zasićenostima, diktiraju količinu ispuštanja procesnih boja tijekom tiska. To se jasno vidi upravo za boje 1 i 2, koje karakterizira veća dubina obojenja te zahtijevaju veću količinu ispisne boje zbog čega se upravo kod ovih boja uočava naglašenije karakteristično slijevanje i nakupljanje pigmentne tiskarske boje na mjestima izraženije reljefnosti površine kože.

Kod uzoraka boje 3 do 5, obzirom na karakteristiku niže zasićenosti i veće svjetline, taj efekt slijevanja nije toliko izražen, ali se vidi da nije došlo do ravnomjerne pokrivenosti površine bojom. Potrebno je naglasiti da, bez obzira na ovako dobivene rezultate mikroskopskih snimki, vizualno je pokrivenost površine bojom zadovoljavajuća, iako su vidljive razlike obzirom na karakteristiku površine te je vidljivo snažno međusjelovanje strukture površine i boje na svim uzorcima.

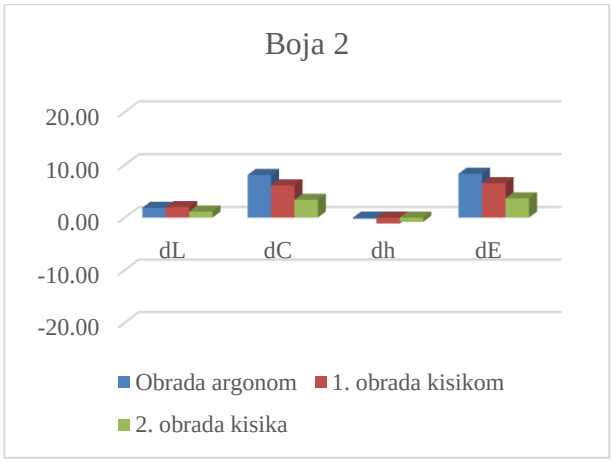
6.3. Rezultati spektrofotometrijske analize otiska na koži

Provedena je usporedba spektrofotometrijski dobivenih objektivnih vrijednosti parametara boje uzoraka, te su prikazane vrijednosti razlika u boji izračunate prema CIELAB (CIE76) sustavu. Uspoređivane su vrijednosti parametara boje uzoraka neobrađenih plazmom s vrijednostima uzoraka obrađenih plazmom, za svaku pojedinu vrstu obrade te za svaku pojedinu boju uzorka. Rezultati su prikazani posebno za uzorke kože štavljene sredstvom na bazi kroma te posebno za uzorke kože štavljene sredstvom bez kroma (*Cr free*) (sl.13, sl.14.)

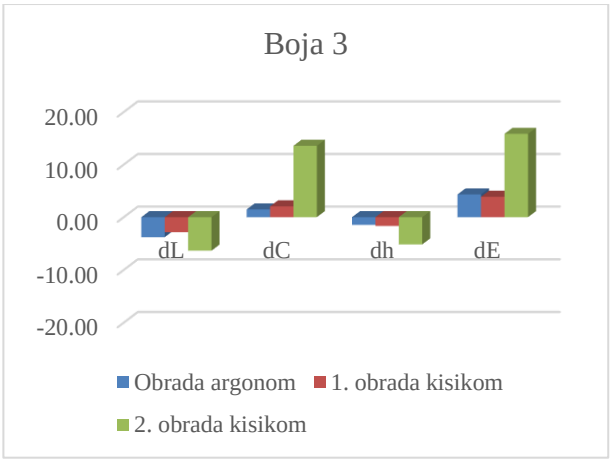
Kromna štava:



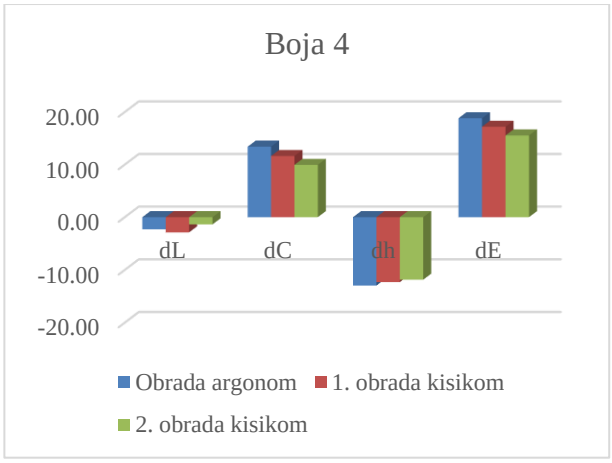
a)



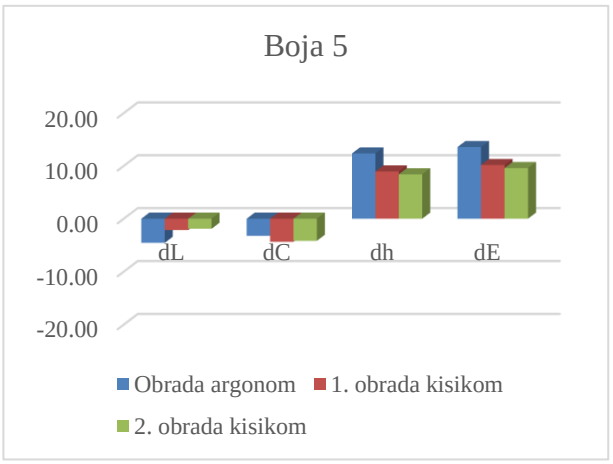
b)



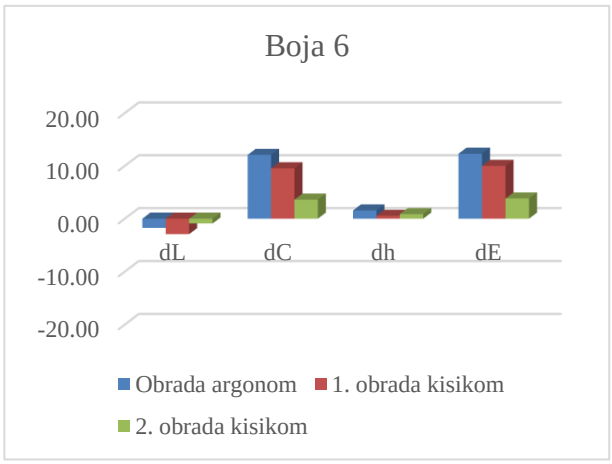
c)



d)



e)



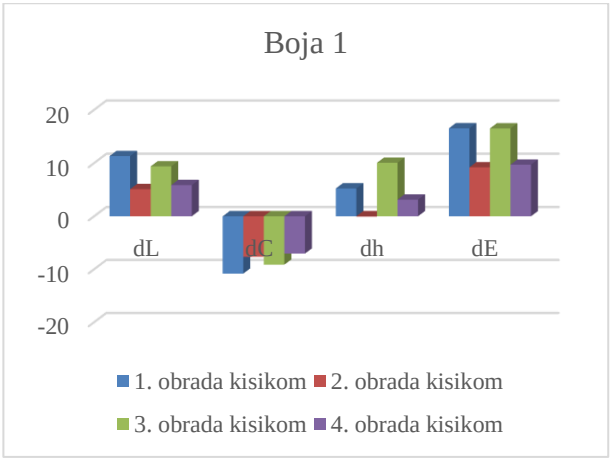
f)

Slika 13: a) do f) Vrijednosti razlika u boji izračunate prema CIELAB (CIE76) sustavu izračunate za svaku boju ovisno o predobradi kod uzorka Cr-štavljene kože

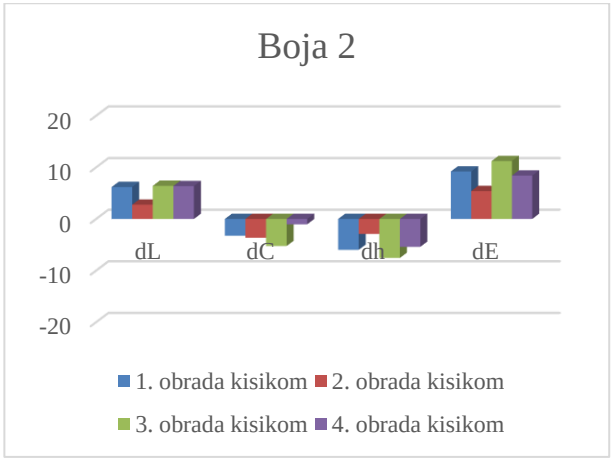
Na sl. 13. a) do f) prikazani su rezultati za uzorke kože štavljene sredstvom na bazi kroma. Općenito, uočavaju se razlike u boji većinom izvan granica tolerancije, što potvrđuje utjecaj obrade plazmom na samu površinu uzorka te na mehanizam međudjelovanja površine i tiskarske boje. Rezultati ne pokazuju ujednačenost promjena s aspekta pojedinog parametra boje te se uočava da obrada plazmom kod nekih boja utječe značajnije na promjenu tona, kod nekih na promjenu svjetline, a kod nekih na promjenu zasićenosti, te se među ovim promjenama ne može utvrditi zajednička zakonitost. Ovakvi rezultati posljedica su specifičnog, individualnog karaktera svake pojedine boje te jedinstvenosti svake boje obzirom na spektralne karakteristike.

No, bez obzira na različitost u pojedinačnim rezultatima razlika dobivenim za pojedini parametar boje (dL*, dC*, dh), uočava se određena zakonitost u rezultatu dobivene ukupne razlike u boji koja je kod svih boja dobivena iznad granice dozvoljene tolerancije. To potvrđuje značajan utjecaj obrade plazmom na reprodukciju boje te na složen mehanizam međudjelovanja površine, bojila i boje.

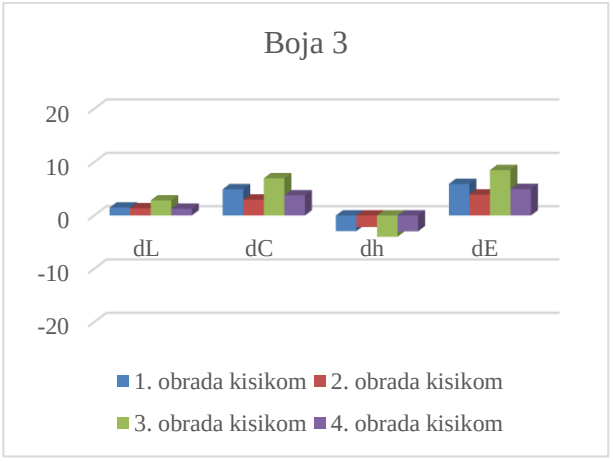
Sintetska štava (Cr-free):



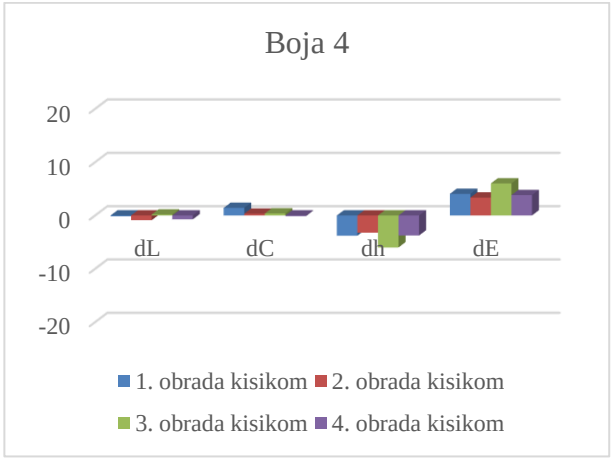
a)



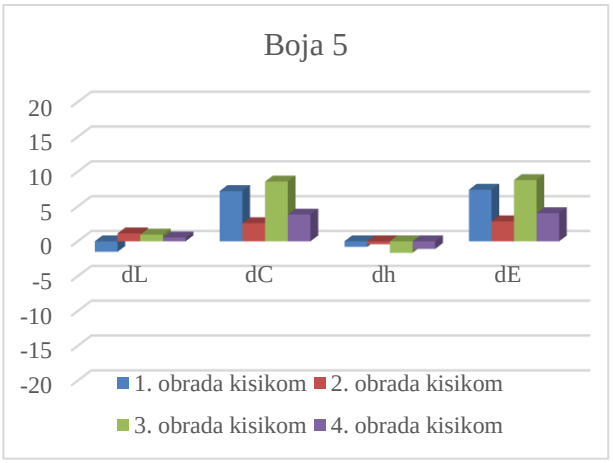
b)



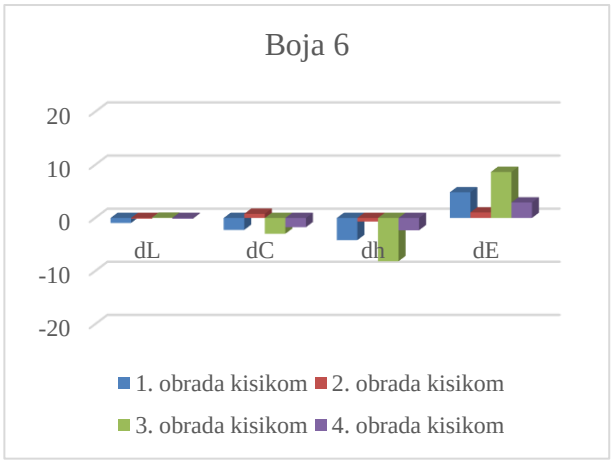
c)



d)



e)



f)

Slika 14: g) do l) Vrijednosti razlika u boji izračunate prema CIELAB (CIE76) sustavu izračunate za svaku boju ovisno o predobradi kod uzorka Cr-free štavljene kože

Na sl. 14. a) do f) prikazani su rezultati za uzorke kože štavljene sintetskim sredstvom bez kroma (*Cr free*). Općenito se uočavaju veće vrijednosti razlika u boji u odnosu na razultate dobivene za uzorke šatveljene sredstvom na bazi kroma. Kod uzoraka štavljenih sintetskim sredstvom bez kroma, rezultati ukazuju na značajniji utjecaj plazme na reprodukciju boje.

Izuzetak su razlike u svjetlini dobivene za boju 4 i 6, razlike u kromi za boju 4 te razlike u tonu za boju 5, što ukazuje na neujednačenost razlika slično kao i za uzorke štavljene sredstvom na bazi kroma.

Ističu se razlike dobivene za boje 1 i 2 koje karakterizira veća dubina obojenja te se kod ovih boja potvrđuje značaj utjecaja obrade plazmom u međudjelovanju s utjecajem sredstva za štavljenje, na specifičan odnos površine, bojila i boje.

6.4. Rezultati ispitivanja postojanosti otiska na trljanje

Postojanost obojenja na trljanje ispitana je na uređaju naziva krokmetar prema normi HRN EN ISO 105-X12:2016 [20]. Trljanje je provedeno na svim uzorcima u oba smjera (smjeru izrade i suprotno smjeru izrade) osim na uzorku 3 koji na licu nema određeni smjer (zbog nasloja). Rezultati su iskazani ocjenama od 1-5 (uz međuocjene npr. 2-3) ocijenjeni pomoću sive skale radi utvrđivanja prijelaza obojenja na popratnu pamučnu (suhu i mokru) tkaninu i prikazani su u tab.5.

Tablica 5. Ocjene postojanosti otiska na trljanje otisnutih koža

Ocjena suho/mokro prema sivoj skali						
Uzorak - obrada	boja 1	boja 2	boja 3	boja 4	boja 5	boja 6
Neobrađeni kromna štava	1/1	1-2/1	2/1	4-5/1	5/1	1-2/1
1 obrada kisikom kromna štava	3/1	1-2/1	1-2/1	2-3/1	1-2/1	1-2/1
2 obrada kisikom kromna štava	4-5/1	2-3/1	4/1	5/1	3-4/1	3/1
Obrada argonom kromna štava	4-5/2	1-2/2-3	1-2/2-3	1-2/2	1-2/1	1-2/1
Neobrađeni sintetska štava	4/2	4-5/3	5/4	4-5/3	5/4	5/4-5
1 obrada kisikom sintetska štava	4/1	4-5/1	5/1	4-5/1	4-5/1	4-5/1
2 obrada kisikom sintetska štava	4/1	4/1	4/1	4/1	4-5/1	4/1
3 obrada kisikom sintetska štava	4-5/1	4-5/1	4-5/1	4-5/1	4-5/1	4-5/1
Obrada argonom sintetska štava	4-5/1	5/1	5/1	5/1	5/1-2	4-5/1

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja otpornost iotisnute boje na postupak trljanja suhom i mokrom pamučnom takninom uočava se utjecaj vrste sredstva za štavljenje kod neobrađenih uzoraka na ocjenu postojanosti tiska. Ako se pogledaju rezultati u tablici 5. može se jasno zaključiti da je postojanost tiska u mokrom jako loša kod gotovo svih uzoraka neovisno o boji, dok su ocjene za ispitivanje otpornosti na trljanje u suhom zapravo vrlo dobre. Uočava se i stanovita korelacija između ponašanja boje po površinski promijenjenoj površini nakon provedenih predobarda plazmom, a prvenstven oovisno o vrsti štavljenje kože i svojstvima pojedinog pigmenta u miješanju boja.

7. Zaključci

Na temelju dobivenih rezultata i u skladu s pstavljenim ciljevima mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Odabrane vrste koža su različitih vrsta štave i različitih površinskih obrada, pri čemu je uzorak kromno štavljenje kože hidrofobiranog lica, a uzorak sintetski štavljene kože nije, stoga su i rezultati svojstava dosta različiti.
- Provedbom predobrada plazmom traženi su optimalni uvjeti predobrada radi postiaznja dobrih uporabnih svojstava, u čemu se djelomično uspjelo.
- Rezultati dobiveni ispitivanjem hidrofilnosti površine prije i nakon plazme ukazuju na stanovite promjene uvjetovane parametrima procesa plazme, ali nisu u relacijama kada možemo govoriti o izrazito hidrofilnom učinku, pri čemu rezultat ovisi o početnom stanju uzorka.
- Kod rezultata dobivenih analizom boje po površini ističu se razlike dobivene za boje 1 i 2 koje karakterizira veća dubina obojenja te se kod ovih boja potvrđuje značaj utjecaja obrade plazmom u međudjelovanju s utjecajem sredstva za štavljenje, na specifičan odnos površine, bojila i boje.
- Plazma svakako utječe na površinsku degradaciju uzoraka kože nedovoljnu za oštećenje materijala ali vrlo interesantnu za dobivene različite mogućnosti u vidu miješanja i raspodjele boja po površini ali i unutar nje što ukazuje na potrebu daljnjeg istraživanja kako postići bolji i postojaniji otisak primjenim tehnologije digitalnog tiska.
- Ovakva saznanja otvaraju mogućnost primjene tzv. primera (podloge za boju) koji bi se mogao bolje vezati na ovako strukturiranu površinu nakon obrade plazmom i ako se pokaže da može osigurati bolji i postojaniji otisak (posebno svijetlijih tonova boje) na ispitivanim kožama, otvoriti mogućnost primjene tiska za autosjedala i u automobilskom sektoru gdje se zhtjeva odlična postojanost i otpornost prijelaza boje u uvjetima primjene (tijekom uporabe).

8. Literatura

[1] Ercegović Ražić, S.,8 Čunko, R.: Modifikacija svojstava tekstila primjenom plazme, Tekstil **58** (2009) 3, 55-74

[2] Sishoo, R.: Plasma tehnologies for textiles, Published by Woodhead Publishing Limited in association with Textile Institute, Abington Hall, Abington (2007), Cambrigde, England

[3] Hamerly, P.: Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications, Dissertation, University of Veszprem (2004)

[4] http://eskola.hfd.hr/proc_za_vas/proc-21/pus.htm, posjećeno 14.09.2019.

[5] https://www.plasma.com/en/plasmatechnik/introduction-to-plasma, posjećeno 14.09.2019.

[6] Radetić M.M.: Modificiranje vune niskotemperaturnom plazmom, *Tekstil* **54**, (2005) 6, 266278

[7] Ercegović Ražić, S., Čunko, R., Šegota, S.: Application of AFM for identification of fibre surface changes after plasma treatments, Materials Technology **26** (2011) 3, 146-152

[8] Poll, H.U. et al.: Penetration of plasma effects into textile structures, Surface and Coatings Technology, **142** (2001) 489-493

[9] Choudhary, U., Dey, E., Bhattacharyya R., Ghosh, S. K.: A brief review of plasma treament of textile materials, Advance Research in Textile Engineering (2018) **3**(1): 1019

[10] Rauscher, H. et al: Plasma Technology for Hyperfuncional Surfaces Food, Biomedical and Textile Applications, (2010), John Wiley & Sons

[11] Thonggoom O.: Digital Textile Printing (2012), Department of Textile Science and Technology, Faculty of Science and Technology, Thammasat University

[12] Glogar, M. I., Parac-Osterman, Đ.: Problematika i prednosti inkjet tehnologije u komercijalnom tekstilnom tisku, prezentacija

[13] Reed, R.: Science for students of leather technology, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford (1966) 5, 134-138

[14] Nazer, D.W., Al-Sa'ed, R.M., Siebel, M.A.: Reducing the environmental impact of the unhairing-limingprocess in the leather tanning industry, Journal of Cleaner Production, 14 (2006) 65-74

[15] Falkiewicz-Dulik, M., Janda, K., Wypych, G.: Handbook of biodegradation, bioterioration and biostabilization, ChemTec Publishing, Toronto (2015) 135-137

[16] http://tehnika.Izmk.hr/tehickaenciklopedija/kozarstvo.pdf, posjećeno 10.9.2019.

[17] Krishnamoorthy, G., Sadulla, S., Sehgal, P.K., Mandal, A.B.: Green chemistry approaches to leather tanning Process for making chrome-free leather by unnatural amino acids, Journal of Hazardous Materials, **215-216** (2012) 173-182

[18] Tomljenović, A., Akalović, J., Majnarić, I., Kraljević, I.: Postojanost Inkjet otiska na poluprerađenoj goveđoj koži, Koža & obuća, **66** (2017) 3, 6-10

[19] https://di-uploads-pod16.dealerinspire.com/bmwofbloomington/uploads/2019/02/2019-BMW-X7-Interior.jpg, posjećeno 15. 09. 2019.

[20] HRN EN ISO 105-X12:2016 Tekstil – ispitivanje postojanosti obojenja – Dio X12: Postojanost obojenja na trljanje

[21] Glogar I.M.: Svi izazovi ink jet digitalnog tekstilnog tiska, Textile Print magazin, **6** (2019) 4, 18-21.

[22] Glogar I.M., Tkalec M.: Interakcija boja i tekstilnih podloga u digitalnom tisku, Textile Print magazin, **6** (2019) 4, 22-25.

[23] http://www.azonprinter.com/products/direct-to-garment/azon-tex-pro/, posjećeno 14. 09. 2019.