

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

**MANDA PENAVA**

**MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA OPTIČKIH,  
POVRŠINSKIH I MEHANIČKIH  
SVOJSTAVA OTISAKA S DODATKOM  
NANOČESTICA U UVJETIMA UBRZANOG  
STARENJA U TEHNICI FLEKOSTISAK**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, 2022.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

**MANDA PENAVA**

**MOGUĆNOSTI POBOLJŠANJA OPTIČKIH,  
POVRŠINSKIH I MEHANIČKIH  
SVOJSTAVA OTISAKA S DODATKOM  
NANOČESTICA U UVJETIMA UBRZANOG  
STARENJA U TEHNICI FLEKOSTISAK**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:

Manda Penava

## SAŽETAK

Fleksotisak je tehnika direktnog visokog tiska koja se koristi u mnogobrojnim ambalažnim proizvodima za otiskivanje na različite vrste materijala. Razvojem tehnologija izrade tiskovnih formi i sustava za upravljanje podacima, fleksotisak zauzima svoje mjesto kao jedna od prominentnih tehnika tiska koje preuzimaju tržište. Većim stupnjem standardizacije, novim tehničkim rješenjima kod konstrukcije strojeva i bržim radnim procesom, povećava se kvaliteta otiska ali i ekonomska učinkovitost.

U ovom diplomskom radu cilj je istražiti mogućnosti poboljšanja optičkih i mehaničkih svojstava otisaka s dodatkom nanočestica u tehnici fleksotisak. U radu je korištena komercijalna tiskarska boja u koju su dodane nanočestice u različitim koncentracijama. Radi istraživanja utjecaja ubrzanog starenja na promatrana svojstva otisaka, dobiveni uzorci su podvrgnuti ubrzanom starenju u trajanju od 12 i 24 sata te su na njima dodatno provedena mjerenja optičkih i mehaničkih svojstava. Pretpostavljeno je da će dodatak nanočestica, u različitim koncentracijama, u osnovnu tiskarsku boju, omogućiti dobivanje tiskarske boje i otisaka s novim, poboljšanim svojstvima.

Ključne riječi: fleksotisak, nanočestice, mehanička i optička svojstva

## **ABSTRACT**

Flexographic printing is a direct letterpress printing technique used in packaging industry for printing on different types of materials. With the development of the latest printing technologies, flexographic printing is taking its place as one of the prominent printing techniques that is taking over the market. With a higher degree of standardization, new technical solutions for machine constructions and faster work process, the quality of the print increases, as well as the economic efficiency.

In this thesis, the aim is to research the possibilities of improving the optical and mechanical properties of prints with the addition of nanoparticles in the technique of flexographic printing. For this paper the commercial printing ink was used to which nanoparticles were added in different concentrations. In order to research the influence of accelerated aging on the observed properties of the prints, the obtained samples were subjected to accelerated aging for 12 and 24 hours, and measurements of optical and mechanical properties were additionally performed on them. It was assumed that the addition of nanoparticles, in different concentrations, to the basic printing ink would enable the production of printing ink and prints with new, improved properties.

**Keywords:** flexographic printing, nanoparticles, mechanical and optical properties

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Fleksotisak.....	2
2.2. Tiskovna forma za visoki tisak.....	3
2.2.1. Gumene tiskovne forme.....	4
2.2.2. Polimerne tiskovne forme.....	5
2.3. CtP postupak izrade tiskovne forme.....	6
2.4. CtP tiskovne forme za fleksotisak .....	8
2.5. Tiskarske boje za fleksotisak.....	13
2.5.1. Boje na bazi vode i na bazi organskih otapala.....	14
2.5.2. UV tiskarske boje.....	15
2.6. Tiskovne podloge u tehnici fleksotisak.....	16
2.7. Nanomaterijali.....	18
2.7.1. Svojstva nanočestica.....	19
2.7.2. Titanov dioksid (TiO <sub>2</sub> ) .....	20
2.7.3. Cinkov oksid (ZnO) .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. Materijali.....	22
3.1.1. Tiskarska boja.....	22
3.1.2. Nanočestice.....	22
3.1.3. Tiskovne forme.....	22
3.1.4. Tiskovne podloge.....	23
3.2. Uređaji i metode karakterizacije.....	23
3.2.1. Proces otiskivanja.....	23
3.2.2. Proces sušenja.....	24
3.2.3. Starenje otisaka.....	25
3.2.4. Mjerenje slobodne površinske energije i parametara adhezije.....	26
3.2.4.1. Mjerenje kontaktnih kutova.....	26
3.2.4.2. Owens-Wendt-Rabel-Kaeble metoda.....	27

3.2.4.3. Parametri adhezije.....	28
3.2.5. Ispitivanje krutosti uzoraka pri savijanju.....	29
3.2.6. Ispitivanje otpornosti otisaka na otiranje.....	30
3.2.7. Mjerenje optičkih karakteristika uzoraka.....	32
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	36
4.1. Rezultati mjerenja površinskih svojstava tiskovnih podloga.....	36
4.2. Rezultati mjerenja površinskih svojstava otisnutih uzoraka.....	38
4.3. Rezultati mjerenja slobodne površinske energije.....	42
4.4. Rezultati izračuna parametara adhezije.....	44
4.5. Rezultati mjerenja otpornosti otisaka na otiranje.....	45
4.6. Rezultati mjerenja krutosti otisaka pri savijanju.....	47
4.7. Rezultati spektrofotometrijskih mjerenja.....	49
4.8. Rezultati mjerenja uzoraka izloženih ubrzanom starenju.....	53
5. ZAKLJUČAK.....	61
6. LITERATURA.....	64
7. POPIS SLIKA.....	66
8. POPIS TABLICA.....	68

# 1. UVOD

U današnjem ubrzanom svijetu, prodati proizvod se čini jednostavno s obzirom na tehnološka dostignuća koja smo kao čovječanstvo postigli. Iako su izgled, dizajn i promocija jako bitni u prezentaciji proizvoda, kvaliteta je i dalje najbitniji čimbenik koji potrošača zanima. U grafičkoj industriji koja se svakim danom sve više širi, mnoge tehnike tiska ispoljavaju kao najkvalitetnije. Ovisno o proizvodu koji želimo tiskati, odabir tehnike se nameće sam, ali u slučaju otiskivanja na ambalažne materijale i druge tiskovne podloge, tehnika fleksotiska i njena široka primjena dominira na tržištu.

Tehnika fleksotiska omogućava tisak na velik broj materijala, a najčešće se koristi za tisak na različitim vrstama ambalažnih materijala. Iako je ova tehnika danas preuzima sve veći dio tržišta, ne prestaju se tražiti načini kako se unaprijediti i popraviti. Dodatkom nanočestica u boju se postiže upravo to, unaprijeđenje kvalitete otiska zajedno s proizvodom. Nanočestice se dodaju u svrhu poboljšanja različitih svojstava boje koja na taj način može oplameniti svojstva otisaka. Također, dodatak nanočestica može utjecati na razliku u mehaničkim svojstvima otiska, poput poboljšanja otpora prema otiranju ali i u optičkim svojstvima poput refleksije.

Najčešće korišteni nanomaterijali u industriji boja su titanijev dioksid i silicijev dioksid. Osim njih se koriste i cinkov oksid, aluminijev oksid, srebro, cerijev dioksid te bakrov oksid. Na kvalitetu otiska, osim nanočestica koje ju dovode na novu razinu, utječu i drugi parametri poput boje, vrste materijala i tiskovne podloge. U ovom radu su korištene različite podloge kako bi se istražila interakcija boje i papira s ciljem unapređenja dobivenog otiska.

Cilj rada je istražiti mogućnosti poboljšanja optičkih, površinskih i mehaničkih svojstava otisaka s dodatkom nanočestica u uvjetima ubrzanog starenja u tehnici fleksotisak.

Hipoteze:

1. Dodatkom nanočestica u tiskarsku boju za fleksotisak moguće je dobiti funkcionalni otisak.
2. Dodatak nanočestica pozitivno utječe na optička, površinska i mehanička svojstva dobivenih otisaka.
3. Dodatak nanočestica pozitivno utječe na svjetlostalnost otisaka.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Fleksotisak

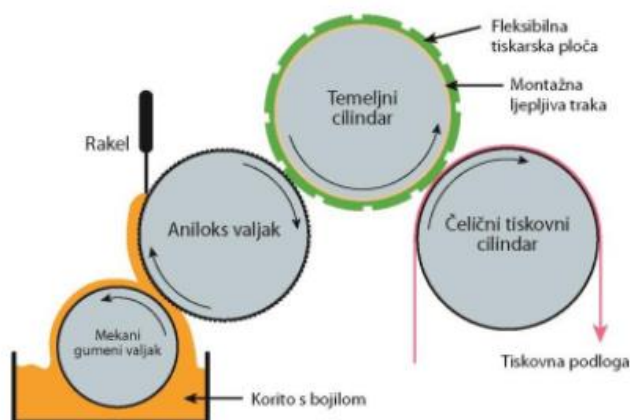
Fleksotisak je direktna tehnika visokog tiska slična knjigotisku, uz osnovnu razliku u vrsti tiskovne forme. Kod fleksotiska je forma elastična, te je potreban manji pritisak da bi se tiskarska boja prenijela na podlogu.

U početku zvan anilinski tisak, naziv koji je nastao zbog upotrebe tiskarskih boja koje su se uglavnom dobivale iz anilina, destilacijom kamenog ugljena. Zbog toksičnosti ovakvih boja, njihova upotreba u tisku prehrambene industrije je zabranjena te su se počele proizvoditi nove boje iako se naziv zadržao sve do 1951 [1].

Tehnika fleksotiska je jedna od najbrže rastućih tehnika u grafičkoj industriji. Razvoj fleksotiska se odvija usporedno s razvojem digitalnih postupaka izrade tiskovnih formi (CtP tehnologije, engl. *Computer to Plate*) te razvojem ekološki povoljnijih boja na bazi vode, koje mogu zamijeniti boje temeljene na hlapivim organskim otapalima, te primjenom UV (ultraljubičasto područje spektra) sušućih boja koje izlaganjem UV zračenju trenutno suše. Vi navedeni čimbenici utječu na znatno poboljšanje kvalitetae fleksotiska te se samim time i proširuje primjena ove tehnike otiskivanja [2].

Kod tiskovne jedinice stroja za fleksotisak, razlikujemo dvije vrste sustava za obojenje:

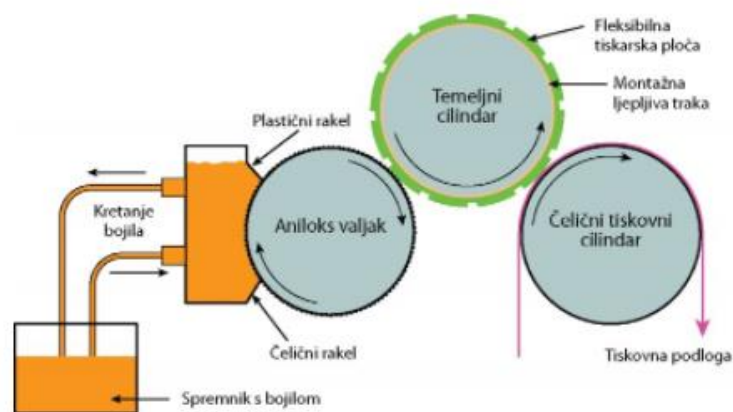
- sustav za obojenje sa klasičnim rakelom,
- sustav za obojenje s komornim rakelom [3].



Slika 1. Sustav za obojenje s klasičnim rakelom [3]



Sustav sa komornim rakelom omogućava bolju kontrolu korištenja tiskarske boje i veću dosljednost boje te se koristi na najvećim i najbržim strojevima. Također povećava kvalitetu tiska i ima prednosti glede očuvanja okoliša jer sprečava emisiju štetnih tvari iz boje u atmosferu [3]. Sastoji se od dva rakel: plastičnog rakel koji je postavljen suprotno smjeru vrtnje aniloks valjka i koji služi za skidanje viška boje, te čeličnog rakel postavljenog u smjeru vrtnje aniloks valjka koji zatvara komoru (slika 2).



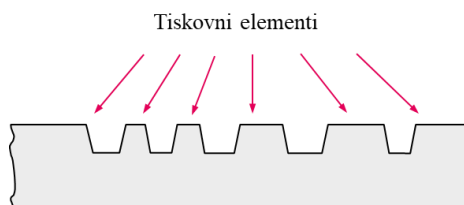
Slika 2. Sustav za obojenje s komornim rakelom[3]

Aniloks valjak je valjak na kojem se nalazi gusta rasterska mrežica (ćelije) koja omogućava bolje i preciznije nanošenje i doziranje tiskarske boje na tiskovnu formu, što je proces koji znatno utječe na kvalitetu otiska. Tiskarska boja se zatim s temeljnog cilindra na kojem je tiskovna forma, izravno prenosi na tiskovni cilindar preko kojeg prelazi materijal na koji se otiskuje (tiskovna podloga) [3].

## 2.2. Tiskovna forma za visoki tisak

Tiskovne forme za visoki tisak imaju geometrijsku razliku između tiskovnih elemenata i slobodnih površina, odnosno tiskovni elementi su izbočeni, a slobodne površine su udubljene (slika 3) [4]. Tiskovne forme za fleksotisak mogu biti izrađene od gume, metala ili polimernih materijala. Klasične forme za fleksotisak bile su one gumene koje su se izrađivale utiskivanjem vrućega kalupa u prirodni ili umjetni kaučuk [3]. Danas se, međutim, pretežito koriste tiskovne forme od polimernog materijala, kako u fleksotisku, tako i u indirektnom tisku poput suhog ofseta.

Tiskovne forme za visoki tisak mogu se izrađivati konvencionalnim postupkom (računalo – film – tiskovna forma) ili digitalnim CtP postupkom (računalo – tiskovna forma). Digitalni postupak izrade je nastao kao posljedica nastojanja da se do gotove tiskovne forme stigne u što manje radnih faza, da izrađena tiskovna forma bude visoke kvalitete i kako bi se pogreške koje se dešavaju u konvencionalnom procesu izrade svele na minimum [4].



Slika 3. Presjek tiskovne forme za visoki tisak [3]

### 2.2.1. Gumene tiskovne forme

Postoje tri tipa fleksografskih tiskovnih formi od gume:

- gumene tiskovne forme izrađene iz kalupa,
- laserski izdubljene/gravirane gumene tiskovne forme,
- kalup tiskovne forme proizvedene od prirodne ili sintetske gume na matrici [1].

Gumena tiskovna forma izrađena iz kalupa je jedna od najranijih formi koja se izrađivala utiskivanjem vrućeg kalupa u prirodni ili umjetni kaučuk te bi se zatim ohlađena forma mehanički dotjerivala do zadanih dimenzija. Takve tiskovne forme bi u procesu lijevanja i prelaska u kruto stanje imale dosta neželjenih neravnina i udubljenja i u procesu tiska bi se vidjeli ti nedostaci, posebno na punim tonovima što bi često rezultiralo s dobivanjem otisaka niske kvalitete [3].

Danas se u industriji češće koriste gumene CtP tiskovne forme koje se izrađuju graviranjem uz pomoć lasera (slika 4). Laserska tehnologija za izradu tiskovne forme se može upotrijebiti na dva načina, prvi od njih se koristi za direktnu termalnu ablaciju, gdje laser visoke energije uklanja slobodne površine. Drugom metodom se uklanja laserski ablacijski sloj ili LAMS maska.

Prvi način koristi direktnu termalnu ablaciju gdje laser može ukloniti 0,4 do 0,7 mm s polvršine gumenog materijala bez naknadnih procesa koji uključuju štetne kemikalije. Ovim se načinom postižu se niske rezolucije do 50 lin/cm zbog velikih valnih duljina koje emitira CO<sub>2</sub> laser. Osim toga, tiskovna forma se može načiniti direktno na temeljnom cilindru i time

pružiti jednostavnost kod otiskivanja “beskonačnog” motiva na tisak iz role [1]. Drugom metodom uklanjanja ablacijskog sloja ima prednost zbog veće razlučivosti i manjeg utroška energije [1]. Iako su tiskovne forme građene od gumenih materijala jeftinije od fotopolimernih, potonje se češće koriste i smatraju nešto boljim nego gumene tiskovne forme zbog mogućnosti dobivanja otisaka više kvalitete.



Slika 4. Gumena tiskovna forma [3]

### **2.2.2. Polimerne tiskovne forme**

Tiskovne forme od građene od polimernih materijala se mogu podijeliti na forme na bazi tekućih fotopolimera te na forme na bazi čvrstih fotopolimera.

Iako su se tiskovne forme na bazi tekućih fotopolimera upotrebljavale za otiskivanje na valovitu ljepenu ili za izradu pečata zbog lošije kvalitete, razvojem tehnologija se kvaliteta otisaka ovakvih tiskovnih formi znatno poboljšala [1].

Tiskovne forme od čvrstog fotopolimera su široko primjenjive tiskovne forme koje se izrađuju u obliku araka. Zahvaljujući izuzetnim svojstvima, daju vrlo kvalitetne otiske, oštre i čiste višetonske reprodukcije. Karakterizira ih, ovisno o primjeni, mogućnost izbora tiskovnih formi različite debljine ali i različite tvrdoće. Iz tog razloga se mogu koristiti kod otiskivanja različitih ambalažnih proizvoda te na kartone ili plastične folije [3].



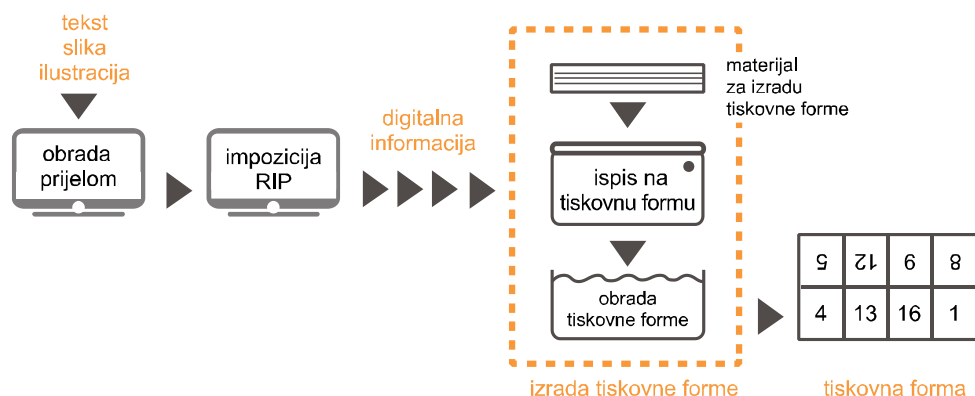
Slika 5. Polimerna tiskovna forma [3]

Prema osnovnoj građi konvencionalna tiskovna forma se sastoji o fotoosjetljivog polimernog materijala koji se nalazi na dimenzionalno stabilnoj podlozi od poliestera (PET) (slika 5). Na polimernom se materijalu nalazi i zaštitna folija kako bi se spriječila oksipolimerizacija fotopolimernog sloja. Zaštitna folija na svojoj površini ima silikonski sloj koji je u kontaktu s fotopolimerom i ujedno osigurava lakše odvajanje zaštitnog sloja te štiti površinu od mogućeg lijepljenja za fotopolimer tijekom ekspozicije [3].

### 2.3. CtP postupak izrade tiskovne forme

U sustavima s digitalno vođenim upravljanjem podacima, dokumenti pripremljeni u PDF formatu (engl. *Portable Document Format*) kreiranom u Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, Adobe Indesign i/ili drugim aplikacijama, usmjeravaju se na izravni ispis na površinu tiskovnih formi. Takav sustav, koji objedinjuje elemente grafičke pripreme, digitalno vođenje podataka i postupak izrade tiskovnih formi se naziva CTP sustav (engl. *Computer to Plate*). CTP sustavi predstavljaju složene tehnologije koje omogućavaju da se tiskovna forma izradi izravno iz računala te da se iz sustava izostave radne faze koje zahtijevaju izradu kopirnih predložaka (filmova) kao u konvencionalnim tehnologijama. Na taj način tiskovna forma je izrađena pomoću manjeg broja radnih faza, manja je mogućnost pojave pogrešaka u izradi tiskovne forme a dobivene tiskovne forme imaju znatno višu kvalitetu od konvencionalnih što se očituje u dobivanju otisaka više kvalitete. CtP postupak predstavlja računalno kontrolirani, digitalno vođeni postupak prijenosa zapisa iz računala na površinu tiskovne forme. To je postupak formiranja zapisa na tiskovnoj formi koji podrazumijeva prijenos „slike” kao digitalne informacije koja sadrži sve elemente grafičkog proizvoda i prenosi ih na materijal koji će graditi tiskovnu formu. Za izradu tiskovnih formi izravno iz računala koriste se novi i konvencionalni materijali za izradu tiskovnih formi, CtP uređaji za ispis (engl. *platesetter*),

novi izvori zračenja i različiti uređaji za obradu tiskovnih formi. Na slici 6. prikazan je radni tok u sustavu s digitalnim postupkom izrade tiskovnih formi.



Slika 6. Shematski prikaz CtP postupka izrade tiskovnih formi [3]

U CtP uređajima za ispis laseri su dio izuzetno složenog optoelektroničkog sustava koji omogućava usmjeravanje laserske zrake iz izvora zračenja na površinu tiskovne forme velikom brzinom. Ispis se može raditi s prekidima ili kontinuiranom zrakom podijeljenom pomoću posebnih optičkih modulatora u više manjih dijelova koji mogu istodobno formirati zapis na površini tiskovne forme. Tri su različite vrste CtP uređaja:

- uređaj za ispis s unutarnjim bubnjem,
- uređaj za ispis s vanjskim bubnjem i
- uređaj za ispis s plošnim sustavom osvjetljavanja.

Princip rada uređaja za ispis s unutarnjim bubnjem je takav da je tiskovna forma položena s unutarnje strane bubnja i nije pomična. Laserska zraka se pomoću rotirajućeg zrcala pomiče po osi bubnja i osvjetljava tiskovnu formu [5].

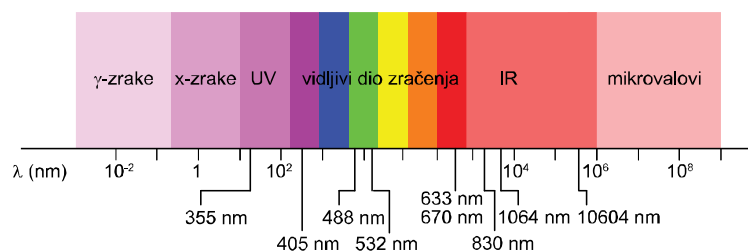
Kod uređaja za ispis s vanjskim bubnjem način osvjetljavanja se svodi na korištenje jedne ili više laserskih zraka koje ispisuju područja na tiskovnu formu koja se nalazi s vanjske strane bubnja. U ovom slučaju forma nije statična već se okreće u radijalnom smjeru dok se zraka pomiče aksijalno. Prvi CtP uređaji su sadržavali jedinicu za ispis s vanjskim bubnjem i optički sustav s Nd:YAG laserom od 1064 nm [5].

Kod uređaja za ispis s plošnim sustavom osvjetljavanja laserska zraka usmjerava se na tiskovnu formu s pomoću poligonalnog zrcala koje linijski osvjetljava formu po cijeloj površini [5].

Za razliku od konvencionalnih postupaka izrade tiskovnih formi, kao izvori optičkog zračenja u CtP postupcima najčešće se primjenjuju laseri, izvori koherentnog monokromatskog

zračenja s velikim rasponima izlazne snage. Isto tako, za razliku od konvencionalnih materijala, koji zahtijevaju zračenje velike snage i ekspoziciju dužeg vremenskog perioda, CtP uređaji koriste lasere, čija je relativno mala snaga dovoljna za potrebnu fotokemijsku promjenu u fotoosjetljivom materijalu na površini tiskovne forme. Vrijeme ispisa tiskovnog elementa u tim je sustavima reda veličine milisekunde ( $1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$ ) i u tom vremenu emitirana laserska zraka postiže željeni efekt u fotoosjetljivom materijalu. Ipak, u nekim postupcima, zbog karakteristika materijala od kojeg je građena određena tiskovna forma a i zbog njene namjene, koriste se visoko energetske laseri.

Među laserima koji se u CtP sustavima najčešće koriste jesu plinski laseri, kao na primjer, helij-neonski laser (He-Ne) i argon-ionski laser ( $\text{Ar}^+$ ) koji emitiraju zračenje u vidljivom području spektra; od čvrstih lasera koriste se neodimijev itrij-aluminij-granat laseri (Nd:YAG) kod kojih je laserirajući medij kristal itrij-aluminij-granata dopiran neodimijem i koji emitiraju zračenje u IR području te laserske diode koji su najekonomičniji i najuspješniji izvori zračenja u CtP postupcima danas. Laserske diode se dijele u više različitih skupina ovisno o spektralnom području emisije, a u grafičkoj reprodukciji, u procesima izrade tiskovnih formi, u uporabi su najčešće crvene, ljubičasto-plave (LjP) i infracrvene (IR) diode (slika 7).



Slika 7. Spektar zračenja s glavnim linijama izvora zračenja koji se koriste u CtP sustavima

## 2.4. CtP tiskovne forme za fleksotisak

Postoje tri sustava izrade tiskovnih formi za visoki tisak izravno iz računala:

- laserski ispis primjenom maske,
- lasersko i mehaničko graviranje materijala,
- izravna izrada ovojnih tiskovnih formi.

Za razliku od konvencionalnog načina izrade, u CtP postupku izrade tiskovne forme za visoki tisak nema filma kao nositelja informacije o gotovom proizvodu. Međutim, kako tiskovne forme koje se koriste u visokom tisku imaju geometrijsku razliku između

tiskovnih elemenata i slobodnih površina, potrebno je odvojiti jedne površine od drugih tijekom procesa izrade. Iz tog razloga su razvijene nove metode izrade tiskovnih formi, korištenjem tzv. „maske“. Maska služi kao zamjena za grafički predložak koji omogućuje da se dio polimerne površine ne osvjetli dok se drugi dio osvjetljava. Maska, simulirajući ulogu grafičkog filma, zbog svoje visoke gustoće zacrnljenja odlično utječe na formiranje tiskovnih elemenata i slobodnih površina [4].

Danas su na tržištu dostupna dva CtP postupka izrade tiskovnih formi uz koje se primjenjuje maska:

- LAMS postupak izrade tiskovne forme i
- TIL postupak [4].

LAMS (engl. *Laser Ablated Mask System*) je postupak koji za izradu tiskovne forme koristi masku čija je uloga ista kao i uloga filma kod konvencionalnog postupka izrade tiskovne forme. Na dnu tiskovne forme se nalazi folija od polietilena koja joj daje stabilnost dok se LAMS maska nalazi predložena na površini fotoosjetljivog polimera (slika 8). Na njoj se nalazi i zaštitna folija koja ima funkciju zaštite od mehaničkih oštećenja [6].

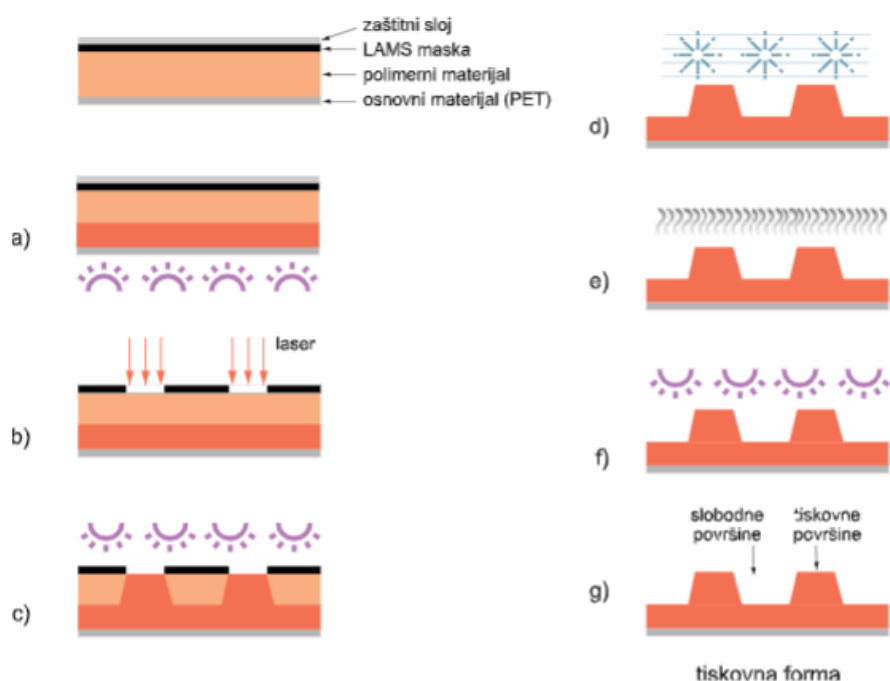


Slika 8. Presjek tiskovne forme s LAMS slojem [3]

LAMS postupak izrade tiskovne forme po fazama (slika 9):

- a) predekspozicija – zračenju se izlaže stražnji dio tiskovne forme. Dolazi do polimerizacije u fotopolimernom materijalu i učvršćivanje sloja za podlogu,
- b) ablacija LAMS maske – termalnom ablacijom uklanjaju se dijelovi termoaktivnog sloja laserom visoke snage. Na temelju informacija iz računala laserska zraka uklanja dijelove LAMS maske na mjestima budućih tiskovnih elemenata. Laserskom ablacijom dobiva se simulirani predložak na površini, nositelj zapisa o proizvodu koji će se reproducirati,

- c) glavna ekspozicija – osvjetljavanjem dolazi do polimerizacije u dijelu polimernog sloja koji je osvjetljen (postaje netopljiv) te se formiraju tiskovni elementi. Zacrtnjenje na LAMS maski sprječava osvjetljavanje drugih dijelova polimerne tiskovne forme kako bi kasnije postale slobodne površine,
- d) razvijanje – u određenom otapalu uklanjaju se dijelovi LAMS maske i neosvijetljeni dijelovi polimernog sloja, kemijskim i mehaničkim postupcima,
- e) izlaganje toplinskom zračenju – tiskovna forma se izlaže toplinskom zračenju kako bi se uklonile preostale čestice razvijачa i vode iz polimernog sloja,
- f) postekspozicija – tiskovna forma se još jednom izlaže UV zračenju kako bi trajno polimerizirale molekule polimera unutar polimernog sloja. Postekspozicijom se dobivaju bolja mehanička svojstva, smanjuje ljepljivost površine tiskovne forme te se dobiva stabilnost u procesu otiskivanja [6].



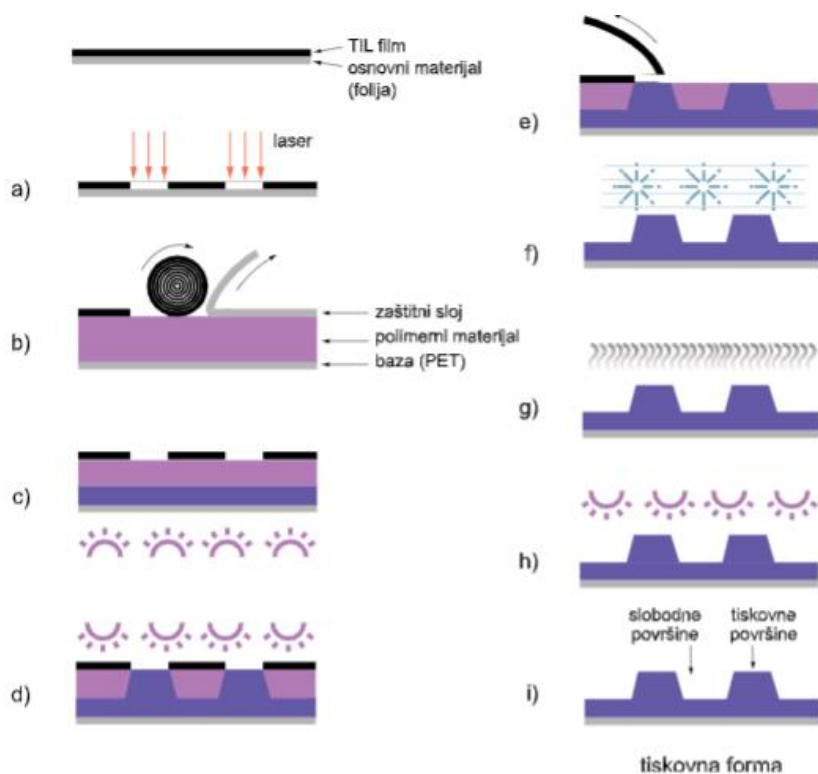
Slika 9. LAMS postupak izrade tiskovne forme po fazama

TIL (engl. *Thermal image layer*) film je termalni ablacijski film koji, za razliku od LAMS filma, nije unaprijed predložen na površinu materijala već djeluje kao zaseban dio. Tiskovna forma sastoji se od polietilenske podloge, polimernog materijala i zaštitnog sloja, a TIL film od polietilenske ili poliesterske baze i sloja maske na bazi ugljika [6].



TIL postupak izrade tiskovne forme po fazama (slika 10):

- a) ablacija filma – ablacija TIL filma provodi se laserom ( $\lambda = 830 \text{ nm}$ ) u CtP uređaju za ispis gdje se uklanja dio maske na mjestima tiskovnih površina,
- b) laminiranje – proces povezivanja TIL filma i polimernog materijala u uređaju za laminiranje. Glava uređaja za laminiranje suhim kemijskim procesom prenosi TIL film na fotopolimerni materijal te se istodobno uklanja zaštitna folija s površine polimernog materijala,
- c) predekspozicija – provodi se sa stražnje strane tiskovne forme kako bi se osigurala stabilnost tiskovnih elemenata i kako bi se polimerni materijal učvrstio uz podlogu,
- d) glavna ekspozicija – izlaže se polimerni materijal UVA zračenju kroz TIL film gdje dolazi do polimerizacije osvijetljenih dijelova te se formiraju tiskovni elementi,
- e) uklanjanje TIL filma – mehanički se uklanja i pohranjuje,
- f) razvijanje – provodi se razvijanje kemijsko i mehaničko ili termalno. Uklanjaju se neekspozirani dijelovi s površine tiskovne forme,
- g) izlaganje toplinskom zračenju – sušenje,
- h) postekspozicija – poboljšavaju se mehanička svojstva tiskovne forme i smanjuje ljepljivost površine [6].



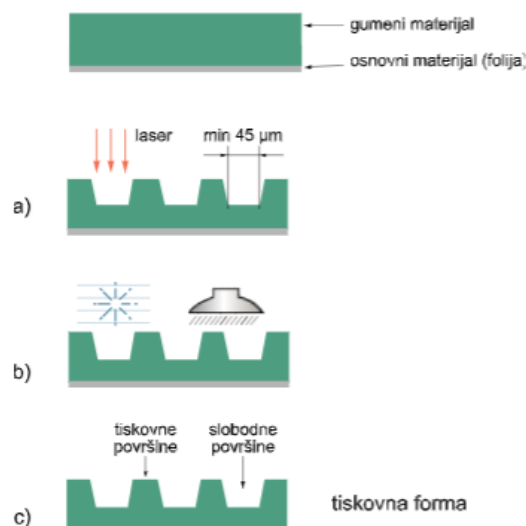
Slika 10. TIL postupak izrade tiskovne forme po fazama

Lasersko graviranje je postupak izrade tiskovne forme uz pomoć lasera visoke energije. Pri postupku graviranja slobodne površine se uklanjaju laserom te se stvara geometrijska razlika između slobodnih površina i tiskovnih elemenata. Materijali koji se koriste za graviranje su najčešće gumeni i jednoslojni iako se u novije vrijeme koristi materijal na bazi EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) elastomera. Ovakva vrsta tiskovnih formi najčešće je višeslojna [4].

Postupak izrade tiskovne forme se bazira na laserskom uklanjanju materijala sa slobodnih površina pri čemu se višak materijala, gravirne čestice, uklanjaju iz sustava pomoću usisavanja (slika 11). Sastojeći se od samo dvije faze, ovaj postupak izrade stvara tiskovnu formu koja je neposredno nakon graviranja spremna za otiskivanje.

Faze izrade tiskovne forme laserskim graviranjem su:

- a) lasersko graviranje,
- b) usisavanje / ispiranje.

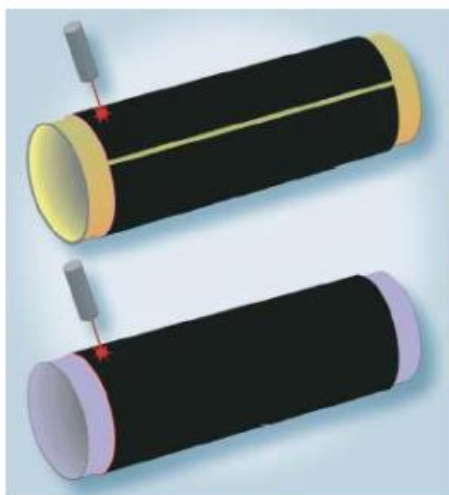


Slika 11. Postupak graviranja tiskovne forme po fazama

Treći sustav izrade tiskovnih formi je izrada ovojnih tiskovnih formi (engl. *Sleeve*) koji je specifičan zbog ovojnog nosača koji se ugrađuje u stroj na mjesto temeljnog cilindra (slika 12).

Tiskovna forma se nalazi na ovojnom nosaču i ispočetka je bila građena od gumenih materijala na EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) bazi, što znači da se postupkom laserskog graviranja gotova tiskovna forma dobivala u jednom koraku, a višak materijala se usisavao dok su kasnije predstavljene tiskovne forme s polimernim materijalom tvornički

pričvršćenim na cilindar , predeksponiran sa stražnje strane radi stabilnosti tiskovnih elemenata i oslojen s LAMS maskom. Za graviranje su se koristili CO<sub>2</sub> laseri velike snage a danas sustavi koji kombiniraju lasere s optičkim vlaknima, CO<sub>2</sub> lasere i visoko energetske diode [4].



Slika 12. Prikaz ovojne tiskovne forme [2]

Postupak izrade ovojne tiskovne s LAMS maskom:

- a) ispis laserom – na mjestima budućih tiskovnih elemenata laserskom ablacijom se uklanja dio LAMS maske,
- b) ekspozicija – provodi se u uređaju specifične arhitekture kako bi se moglo provesti osvjetljavanje cijele površine tiskovne forme,
- c) kemijsko razvijanje – uklanja se topljivi dio materijala i ostatak sloja maske,
- d) izlaganje toplinskom zračenju – sušenje,
- e) postekspozicija – poboljšavaju se mehanička svojstva tiskovne forme i smanjuje ljepljivost površine [6].

## 2.5. Tiskarske boje za fleksotisak

Tiskarske boje u fleksotisku moraju imati određena svojstva kako bi otisak bio stabilan kvalitetan. Zbog raznolike primjene fleksotiska i raznovrsnih podloga, tiskarske boje mogu imati različita svojstva kako bi odgovarale odabranoj tiskovnoj podlozi. S obzirom da se fleksotisak u velikoj mjeri koristi u tisku ambalaže za prehrambene proizvode, sastav tiskarskih boja ne smije imati nikakve štetne spojeve. Zbog cjelokupnog sustava otiskivanja fleksografske boje su rijetke, male viskoznosti (0.05-0.5 Pa·s), temeljene na bojilima i/ili

pigmentima, smolama (vezivima) te organskim otapalima i vodi. Tiskarske boje, osim što su male viskoznosti, visokog su sjaja, dobre topivosti, te se moraju dobro sušiti na podlozi i biti stabilne tijekom otiskivanja.

Najčešći koloranti, materijali koji daju obojenje tiskarskim bojama, su pigmenti. Konstantna je potraga za pigmentima boljih svojstava iz razloga što su upravo oni odgovorni za dobro zadržavanje otiska na zahtjevnoj fleksibilnoj ambalaži. Optimalna kombinacija veziva i smole također direktno utječe na kvalitetu fleksografske boje.

Ispravan izbor kombinacije otapala ovisi o smoli/smolama, specifikacijama tiskovne podloge, karakteristikama tiskarskog stroja (aniloks, sušna jedinica, uređaj za bojanje), vrsti fotopolimerne ploče. Važno je da je ujednačen sadržaj otapala u boji osiguran tijekom cijelog procesa otiskivanja. Neujednačene boje dat će neispravan otisak, stvarat će kontra otiske ili može doći do nakupljanja boje u ćelijama aniloks valjka [8].

Dodaci se dodaju boji kako bi poboljšali svojstva boje. Tako plastifikatori (omekšivači) povećavaju fleksibilnost smole tiskarske boje, voskovi povećavaju otpornost prema struganju, tvari protiv pjenjenja dodaju se bojama na osnovi vode [8].

Na tržištu su dostupna tri tipa boja za fleksotisak:

- boje na bazi organskih otapala,
- boje na bazi vode,
- UV fleksografske boje.

### **2.5.1. Boje na bazi vode i na bazi organskih otapala**

U fleksotisku su se prvotno koristile boje na bazi organskih otapala. Jedno od važih svojstava tiskarske boje je brzina sušenja i zbog toga su boje na bazi organskih otapala imale prednost zbog svog sastava koji je sadržavao hlapljive kemikalije. Problem kod takvih boja je bio što su te hlapljive kemikalije imale otrovna svojstva za čovjeka pa su se počele koristiti boje na bazi vode.

Tiskarske boje na bazi vode su uvedene kako bi se smanjilo zagađenje okoliša, međutim, to nije donijelo značajan napredak zbog sastava tih boja koje su sadržavale sastojke koji narušavaju čistoću okoliša. Akrilna smola, akrilna emulzija, voda, sastojci za neutralizaciju, male količine organskih otapala, voda, pigmenti i aditivi su uobičajeni sastav boje na bazi vode [9].

Kod boje na bazi organskih otapala brzina sušenja se lako podešava, veća je brzina tiska, zbog sastava boje hlapljenje se odvija brzo, niske su površinske sile odnosno dobra adhezija i prijanjanje boje na podlogu te ove boje imaju dobru topljivost i otpornost na vodu. Uz sve prednosti boje na bazi organskih otapala, mane vezane za ljudsko zdravlje i zaštitu okoliša nisu zanemarive i stoga se poseže za bojom na bazi vode.

Boja na bazi vode (slika 13), iako ima slabu otpornost na abraziju i probleme u sušenju kod većih brzina, ni ona nije idealna za održavanje čistoće okoliša, ali ima smanjen rizik od požara, bolju stabilnost tisku, lakšu redukcija upotrebe vode i bolje karakteristike transfera boje. Tim bojama se otiskuje znatna količina kraft papira, koji se rabe za višeslojne vreće, rabe se za tisak kutija od valovitog kartona, naljepnica i ostalih papirnatih proizvoda [8].



Slika 13. Fleksografska boja na bazi vode [13]

### **2.5.2. UV tiskarske boje**

Ove fleksografske boje ne sadrže otapala te se sastoje od veziva, pigmenata, fotoinicijatora i aditiva. Upravo pomoću fotoinicijatora, koji su izloženi UV zračenju, započinje proces sušenja polimerizacijom. Najčešća konfiguracija opreme za sušenje UV boje je lampa sa živinom parom.

Takvim se bojama postižu visoko kvalitetni otisci s dobrim mehaničkim i kemijskim svojstvima, a svoju primjenu pronašli su na podlogama tipa: papir, PVC, aluminijske folije, laminati [8]. Iako je UV fleksografska boja zamijenila je boju na bazi organskih otapala, ona je i do tri puta skuplja od iste (slika 14).



Slika 14. UV fleksografska boja [4]

## 2.6. Tiskovne podloge u tehnici fleksotiska

S obzirom da se fleksotisak pretežno koristi u ambalažnoj industriji, znamo da je prikladan za otiskivanje na razne ambalažne materijale. Najčešći parametri koje je potrebno uskladiti prije početka otiskivanja uključuju svojstva vizualnih elemenata za tisak i reprodukciju boja, sjaj i glatkoću te prijenos tiskarske boje i njeno prianjanje. Prema određenim načelima smatra se da što je površina tiskovne podloge glađa, to je bolja razlučivost slike. Glatke površine zahtijevaju manju količinu tiskarske boje kako bi postigle potrebnu gustoću i čvrstoću, te jednoliku pokrivenost. Minimalne količine boje uvijek su najbolje za dobivanje otisaka odgovarajuće kvalitete. Proizvođači papira učestalo rade na postizanju što glađih površina papira kako na taj način osigurali visoki standard u kvaliteti reprodukcije.

Isto tako se smatra da što je površina tiskovne podloge svjetlija i bjelija, to je bolja reprodukcija boja. Bjelina i svjetlina su povezane, ali nisu iste karakteristike neke podloge. Bjelina predstavlja stupanj difuzne refleksije svjetlosti (svih valnih duljina) s površine uzorka kroz cijeli spektar vidljive svjetlosti. Svjetina predstavlja refleksiju svih boja svjetlosnog spektra podjednako, odnosno pokazuje u kojoj mjeri papir reflektira vidljivo svjetlo. Općenito, podloge koje su vrlo svijetle također su i vrlo bijele.

Površinu podloge možemo opisati i njenim sjajem. Mogu biti sjajne, mutne ili mat i ovisno o vrsti sjaja to će utjecati na kvalitetu otiskivanja. Glatkoća i sjaj se stvaraju kalandriranjem ili poliranjem. Premazi su najčešće sastavljeni od gline ili titanijevog dioksida i koriste se za popunjavanje porozne, vlaknaste površine papira i kartona. Ako se dalje poliraju dobivaju visoki sjaj. Što je površina papira sjajnije, veća je prividna gustoća i veći je raspon tonova od crne do bijele. Nedostatak sjaja je što je on veći, više su vidljive mrlje i otisci prstiju.

Što je veći afinitet tiskovne podloge prema tiskarskoj boji, to je prijenos jednostavniji i bolje je prijanjanje boje za tiskovnu podlogu. Iz tog se razloga smatra da je vrsta tiskovne podloge ključna smjernica u tiskarstvu.

Tiskovne podloge mogu biti kategorizirane i kao porozne (upijajuće) ili neporozne (neupijajuće). Papirnate i kartonske podloge su porozne te imaju dobra upojna svojstva i visok afinitet za tekućine. Taj afinitet predstavlja površinsku napetost koja što je veća, to je veća mogućnost otiskivanja. Sintetički filmovi i folije nisu porozne podloge i imaju nizak afinitet za tekućine te im je mogućnost otiskivanja nešto niža. Materijali koji imaju malu površinsku napetost mogu se modificirati kako bi im se površinska napetost povećala. Najčešća metoda je predobrada električnim pražnjenjem ili plazmom koja povećava površinsku napetost materijala koji je izložen ioniziranom plinu (plazmi) što dovodi do oksidacije površine polimera te se mijenja struktura površine [12].

Materijali koji se koriste kao tiskovna podloga su:

- Kartonske valovite ljepenke – valovite ljepenke, zbog toga što su nepogodne za savijanje, se još uvijek tiskaju na strojevima za tisak arka. Koriste se brzosušće tiskarske boje na bazi vode, fleksibilne tiskovne forme ili ploče uz slabiji pritisak. Nijedna druga tehnika tiska ne može ponuditi te uvjete za otiskivanje.
- Mekani omoti – najčešće se sastoje iz ne upijajućih polimernih folija, koriste se kao vrećice za voće, povrće i kruh, *fast food* vrećice, omoti za slatkiše i drugi.
- Papiri za omatanje poklona i tapeta – Pomoću *rapport* spojeva omogućeno je tiskanje proizvoda poput tapeta i papira za omatanje poklona.
- Tvrdi kartoni – kartoni se koriste za izradu kutija za cipele, kravate, pekarske proizvode, odjeću.
- Omotnice za CD pakiranja i pisma – U tehnici fleksotisk otiskuju se razne omotnice, ali i razne reklamne pošiljke i poštanske pošiljke. Na unutrašnjim i vanjskim stranama omota u fleksotisku se često radi tisak zaštitnih elemenata.
- Papirne vrećice za namirnice biljnog i životinjskog podrijetla
- Plastične vrećice za različite upotrebe – S fleksotiskom se tiskaju različite grafike i reklamni tekstovi na plastične vrećice, koje trgovci prodaju, drže i poklanjaju u mnogim trgovinama.
- Kartoni za pakovanje mlijeka i voćnih sokova – Otprilike 90% svih kartonskih kutija za pakovanje mlijeka i voćnih sokova otiskuje se u fleksotisku.

- Novine – Novine se proizvode u tehnici fleksotisak, također i različiti reklamni materijali i stripovi za posebna novinska izdanja.
- Čepovi i etikete – U fleksotisku se koriste brzосуšeće boje, tako da se dobiveni otisci odmah u liniji mogu izrezivati pomoću štance. Kvaliteta mnogih etiketa je bolja ili jednaka kvaliteti etiketa tiskanoj u tehnici ofset.
- Tisak valovitih ljepenki s papirnom presvlakom – Na valovite ljepenke mogu s papirnom presvlakom mogu se unaprijed u fleksotisku otiskati visoko vrijedne grafike. Iz tako otisnutih ljepenki izrađuju se različiti proizvodi za držanje različitih sadržaja [15]

## 2.7. Nanomaterijali

Nanomaterijali se sve više koriste u suvrmenoj tehnologiji zbog svoje veličina i načina na koji utječu na svojstva materijala u koji se dodaju. Nano znači faktor  $10^{-9}$ , a može se primijeniti na masu, duljinu, vrijeme i volumen. Nanoskala je u pravilu od atomske razine (0,1 nm) do 100 nm [16]. Nanomaterijalima nazivamo materijali kod kojih je jedna ili više dimenzija kristalnog poluvodičkog materijala smanjena na nanometarske veličine [17].

Nanotehnika (nanotehnologija), je skup disciplina koje se bave istraživanjem, razvojem i primjenom struktura, uređaja i sustava kojima su izmjere reda veličine atoma, molekula i makromolekula, dakle u području do 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), a koji zahvaljujući svojim malim izmjerama imaju posebna svojstva. To brzo napredujuće područje isprepleće se s nizom drugih područja, npr. s elektronikom, medicinom, znanosti o materijalima, kemijskom katalizom, a zasniva se na istraživanju osnovnih pojava i materijala u nanopodručju (nanoznanosti) [18].

Nanotehnika kao područje može se dijeliti na tri dijela:

- nanomaterijali,
- nanoalati,
- nanouređaji.

Skupini nanomaterijala pripadaju nanočestice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine, nanovlakna i nanocjevčice.

Pojavu nanotehnike omogućio je razvoj eksperimentalnih alata i teorijskih modela koji su pak omogućili manipulaciju pojedinačnim atomima, nakupinama atoma i molekulama. Pritom je



osobitu ulogu imao izum skenirajuće tunelirajuće mikroskopije (STM) i metoda koje su se razvile iz nje i uz nju, kao i značajno povećanje razlučivosti elektronske mikroskopije, koje je danas ispod 0,1 nm. STM omogućuje oslikavanje položaja atoma u realnom prostoru i njihovo preslagivanje u nove strukture. Takav pristup stvaranju nanostrukture omogućuje istraživanja, ali ne i proizvodnju velikoga broja struktura u kratkom vremenu. Alternativni je pristup fenomen samoorganiziranja, npr. molekula u otopinama i metalnih atoma koji se samoorganiziraju u pravilno raspoređene gomilice atoma jednakih veličina na površini poluvodiča i oksida [18].

U računarstvu je nanotehnika najveći tržišni uspjeh postigla u području pohrane podataka, omogućujući povećanje gustoće zapisa na komercijalnim čvrstim diskovima do iznad 100 GB [18].

Nanocjevčice su najčvršći poznati materijal, Youngov modul elastičnosti veći im je od 1 TPa (1012 Pa), a struktura i svojstva čine ih idealnima za ojačane kompozitne materijale i nanomehaničke sustave. Osim toga, imaju odlična električna svojstva; jednodimenzionalni su vodiči, a pojedinačne se molekule mogu modificirati tako da pokazuju tranzistorska svojstva. Pod utjecajem električnog polja mogu emitirati svjetlost, pa su već proizvedeni prvi zasloni u boji koji se zasnivaju na tom efektu [18].

Nanotehnika ima primjenu i u biologiji, gdje se kontroliraju funkcije pojedinačnih bakterija upotrebom radiosignala, pri čemu nanočestica zlata umetnuta u bakteriju služi kao radijska antena [18].

### **2.5.1. Svojstva nanočestica**

Nanočestice se dodaju tiskarskoj boji kako bi se zbog njihovih specifičnih strukturnih karakteristika poboljšala već postojeća svojstva boja poput veličine, oblika i veće površine, ali i mehanička i funkcionalna svojstva otiska te otpornost na vodu, UV-zaštitu, antimikrobnu otpornost, otpornost na ogrebotine ili produljenje vijeka trajanja boja [19].

Najčešće korišteni nanomaterijali u industriji boja su titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) i silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), a još su tu cinkov oksid, aluminijev oksid, srebro, cerijev dioksid, bakrov oksid [19].

Tablica 1. Potencijalne funkcionalne prednosti nanočestica u bojama [19].

Funkcije	Vrsta nanočestica		
	TiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub>
	Anatas	Rutil	
<b>Baktericidnost</b>	x	x	
<b>Lagan za čišćenje</b>	x		<b>x</b>
<b>Otpornost na vatru</b>	x	x	<b>x</b>
<b>Samočišćenje</b>	x	x	
<b>Otpornost na ogrebotine</b>			<b>x</b>
<b>Toplinska izolacija</b>	x	x	<b>x</b>
<b>UV zaštita</b>		x	
<b>Vodootpornost</b>			<b>x</b>

### 2.5.2. Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>)

Titanijev dioksid se može smatrati neotrovnim, jer sam titanij je inertan, ali kako se sve više smanjujemo, postaje aktivniji. Može razgraditi gotovo svaku organsku tvar kada je izložen sunčevoj svjetlosti ili nekom drugom izvoru svjetlosti. Iz tog razloga ga mnoge tvrtke danas koriste zbog njegove reaktivnosti, razvijajući širok spektar ekološki prihvatljivih proizvoda, uključujući samočišćeće tkanine, politure za automobile, premaze za stakla koji onemogućuju zadržavanje nečistoće i vode i još mnoge druge proizvode za kućanstvo, automobile i industriju. koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima (kremama za sunčanje, ruževima za usta, sapunima, pastama za zube), a sve je prisutniji i u farmaciji [20].

Nano titanov dioksid koristi se u bojama kako bi se iskoristila dva njegova izvrsna svojstva: fotokatalitička aktivnost i UV-zaštita [19].

Titanijev dioksid javlja se u tri kristalne modifikacije:

- tetragonskoj (mineral rutil),
- romboedarskoj (mineral brukit),
- drugoj tetragonskoj (mineral anatas)

Rutil ima veliki indeks loma, a optičku disperzivnost veću od dijamanta. Ima i veliku moć pokrivanja, te se upotrebljava kao bijela boja (titanijevo bjelilo). TiO<sub>2</sub> također ima amfoterna svojstva. Taljenjem s metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima daje titanate [20].

### 2.5.3. Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid je najznačajniji spoj cinka i amfoteran je. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih šesterokutnih ili heksagonskih kristala. Pri sobnoj temperaturi je bijel amorfni prah koji zagrijavanjem povratno (reverzibilno) postaje žut [21].

Cinkov oksid se dobiva izgaranjem cinkovih para u struji zraka ili prženjem cinkova karbonata, a služi kao bijeli pokrivni pigment (cinkovo bjelilo), te za izradu flastera, sapuna, pudera, krema za sunčanje i masti. Otapa se u kiselinama i lužinama pa se koristi i za proizvodnju raznih cinkovih soli. Koristi se i u automobilskoj industriji u procesu vulkanizacije, za poboljšanje mehaničkih svojstava, povećanje toplinske vodljivosti gume i za zaštitu od djelovanja ultraljubičastog zračenja [21].

U industriji boja se koristi kao bijela boja (bijeli pigment; takozvano cinkovo bjelilo), s kalijevim bikromatom daje cinkovo žutilo, a žaren s kobaltovim(II) oksidom daje Rinmanovo zelenilo.

Nanočestice cinkovog oksida imaju energetski raspon od od 3,37 eV i vezu energije od 60 meV, koja pruža izvrsne kemijske, električne i toplinske stabilnosti. Također ima optička, električna i fotokatalitička svojstva. Zbog toga se primjenjuje u solarnim ćelijama, fotokatalizom i kemijskim senzorom [22].

Cink i njegovi spojevi su otrovni, no nanočestice cinkovog oksida su odobrene kao sigurni materijal te se koriste i u biomedicinskom polju kao površinski materijal [22].

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Tiskarska boja

Tiskarska boja korištena u ovom radu je komercijalna, UV sušeća, crna tiskarska boja Sun Chemical Black Process, Solarflex SINT 46, u koju su u različitim koncentracijama dodane nanočestice TiO<sub>2</sub>, anatas i rutil te nanočestice ZnO.

#### 3.1.2. Nanočestice

Nanočestice korištene u ekperimentalnom dijelu su nanočestice titanijevog dioksida (rutil i anatas) te nanočestice cinkovog oksida, koje se danas najčešće koriste u industriji boja. U komercijalnu boju su dodane u različitim koncentracijama. Za miješanje i homogeniziranje dobivene tekuće suspenzije korišten je homogenizator kako bi se nanočestice ravnomjerno i pravilno rasporedile u boji. Za homogeniziranje nanočestica i tiskarske boje korišten je ultrazvučni homogenizator (UP100H Hielscher), miješanje je trajalo 2 minute pri 100% amplitudi uređaja. U tablici 2 je prikazan sastav korištenih uzoraka boje.

Tablica 2. Sastav korištenih uzoraka boje

Uzorak	Tiskarska boja	Nanočestice (%)
1.	TB	0,5% TiO <sub>2</sub> anatas
2.	TB	1,0% TiO <sub>2</sub> anatas
3.	TB	1,5% TiO <sub>2</sub> anatas
4.	TB	0,5% TiO <sub>2</sub> rutil
5.	TB	1,0% TiO <sub>2</sub> rutil
6.	TB	1,5% TiO <sub>2</sub> rutil
7.	TB	0,5% ZnO
8.	TB	1,0% ZnO
9.	TB	1,5% ZnO

#### 3.1.3. Tiskovne forme

U radu su korištene CtP tiskovne forme za fleksotisak izrađene CtP LAMS postupkom. LAMS tiskovne forme imaju na sebi LAMS masku koja ima ulogu grafičkog filma. Maska se nalazi predoslojena na polimernom materijalu i omogućava prijenos informacija koje će biti reproducirane na površinu tiskovne forme. U postupku izrade, tiskovna forma prolazi kroz

proces termalne ablacije gdje se uklanjaju dijelovi termoaktivnog sloja laserom visoke snage, odnosno uklanja se maska na mjestima budućih tiskovnih elemenata. U ovom radu, tiskovna forma je korištena za otiskivanje punog tona.

### 3.1.4. Tiskovne podloge

U ovom diplomskom radu smo za otiskivanje koristili dvije tiskovne podloge, premazani i nepremazani papir. Tablice 3 prikazuje svojstva korištenih podloga, debljinu i gramaturu uzoraka. Prije provedbe mjerenja uzorci su klimatizirani na standardne klimatske uvjete koji podrazumijevaju 50% relativne vlažnosti zraka i temperaturu od 23°C (ISO 187). Mjerenja su također provedena u klimatiziranoj prostoriji. U tablici su prikazane srednje vrijednosti za dvadeset (20) mjerenja provedenih za debljinu uzoraka i šest (6) mjerenja za gramaturu.

Mjerenja su provedena prema standardima:

- ISO 534:2011 - *Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume*;
- ISO 536 - *Paper and board - Determination of grammage*.

Tablica 3. Debljina i gramatura tiskovnih podloga

Tiskovne podloge	Debljina (mm) ISO 534:2011	Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) ISO 536
Nepremazani papir	0,4418	113,797
SD	0,0029	0,0476
Premazani papir	0,3595	147,35
SD	0,0038	0,0295

## 3.2. Uređaji i metode karakterizacije

### 3.2.1. Proces otiskivanja

Proces otiskivanja je proveden korištenjem IGT F1 uređaja, uređaja za laboratorijsko otiskivanje u tehnici fleksotisak (slika 15). Prilikom otiskivanja korišten je aniloks valjak od 140 l/cm<sup>2</sup> i 7,5 ml/m<sup>2</sup>. Tijekom procesa otiskivanja crne boje pritisak je bio podešen na 200 N. Za svaki uzorak s različitim udjelima nanočestica su izrađena po tri otiska te su izrađena po tri otiska za uzorak boje bez udjela nanočestica.

### Karakteristike IGT F1 uređaja

Sustav za obojenje i tisak:

- Elektronička kontrola snage i brzina ispisa: 0,3 m/s; 0,6 m/s; 0,9 m/s
- Sila Aniloks valjka/ sila otiskivanja: 100/150; 200/300; 300/450 N
- Maksimalna debljina podloge: 4 mm
- Širina ispisa na podlozi: 40 mm
- Duljina ispisa: 500 mm.

Rakel:

- Kut rakela na aniloks valjak: 60°
- Sila rakela na aniloks valjak: 6-7 N.



Slika 15. IGT F1 uređaj

### 3.2.2. Proces sušenja

Svaki uzorak je direktno nakon otiskivanja, prošao kroz uređaj za sušenje dva puta. Obzirom da je korištena boja UV sušeća, uređaj suši uzorke pomoću UV lampi. Uređaj koji je korišten za sušenje naziva se Technigraf Aktiprint L 10-1 (Slika 16).

**Karakteristike Technigraf Aktiprint L 10-1 uređaja:**

- Duljina cijevi lampe: 10 cm
- Vrsta lampe: merkurska, UV-A, UV-B, UV-C
- Spektar zračenja: 200 – 400 nm

- Maksimalna snaga: 120 W/cm
- Hlađenje: zrak
- Podešavanje rada lampe: varijabilno 40 – 100 %
- Brzina transportne trake: 3 – 20 m/min
- Širina sušenja: 100 mm
- Visina tunela: 10 – 60 mm
- Voltaža: 230 / 50 Hz
- Masa: 28 kg.



Slika 16. Technigraf Aktiprint L 10-1

### 3.2.3. Starenje otisaka

Radi istraživanja utjecaja ubrzanog starenja na promatrana svojstva otisaka, dobiveni uzorci su bili podvrgnuti ubrzanom starenju u trajanju od 12 i 24 sata te su na njima dodatno provedena mjerenja optičkih i mehaničkih svojstava. Uzorci su bili izloženi ubrzanom starenju u simulacijskoj komori Solarbox 1500E, pri zračenju lampe snage od 550 W/m<sup>2</sup>, temperaturi od 55°C i relativnoj vlažnosti zraka od 65%.

Uređaj je opremljen s ksenonskom lampom koja emitira zračenje u području od 290 do 800 nm. Snaga zračenja može se kretati od 250 do 1100 W/m<sup>2</sup> a uređaj daje mogućnost korištenja različitih filtera koji simuliraju izlaganje uzoraka sunčevoj energiji, dnevnom svjetlu, infracrvenom svjetlu i dr. Temperaturu i vlažnost zraka u komori je također moguće kontrolirati. Za ovo istraživanje korišten je filter koji simulira dnevno svjetlo (Soda-lime glass UV filter, indoor exposure).

### 3.2.4. Mjerenje slobodne površinske energije i parametara adhezije

Za mjerenje površinskih svojstava tiskovne podloge i dobivenih otisaka korišten je goniometar Dataphysics OCA 30 (DataPhysics Instruments GmbH) i programska podrška SCA 20 (slika 17).

#### Karakteristike Goniometar Dataphysics OCA 30:

- Mjerni raspon: Kontaktni kut:  $0^\circ - 180^\circ$ ;  $\pm 0.1^\circ$
- Napetost površine:  $10^{-2} - 2 \times 10^3$  mN/m
- Rezolucija:  $\pm 0.01$  mN/m
- USB-CCIR kamera: 768 x 576 piksela
- FOV: 1,32 x 0,99 – 8,50 x 6,38 mm
- Integrirani termometar:  $-60 - 700^\circ\text{C}$
- Dimenzije: 660 x 230 x 365 mm
- Masa: 18 kg.



Slika 17. Goniometar Dataphysics OCA 30 [4]

#### 3.2.4.1. Mjerenje kontaktnih kutova

Do pojave močenja dolazi kada tekućina dolazi u kontakt s krutim tijelom. Ukoliko je površinska napetost tekućine manja od površinske napetosti krute tvari, doći će do močenja. Pri kontaktu s krutom tvari, tekućina formira oblik kapi i s obzirom na izgled kapi, odnosno njen kut, možemo procijeniti stupanj močenja površine tom tekućinom.



Kontaktim kutom zovemo kut između dviju faza koji nastaje pri dodiru triju različitih faza: tekuće, krute i plinovite. On je mjera privlačnih ili odbojnih interakcija između molekula dviju faza, najčešće tekuće i čvrste faze. Mjerenjem kontaktnoga kuta između vodene kapi i čvrste faze može se odrediti relativna hidrofobnost čvrste faze.

Dobro močenje je kada je kontaktni kut manji od  $90^\circ$  odnosno njegov kosinus je veći od nule ( $\cos \theta > 0$ ), a slabo močenje je kada je kontaktni kut veći od  $90^\circ$  to jest njegov je kosinus manji od nule ( $\cos \theta < 0$ ). U slučaju kada je kontaktni kut  $0^\circ$  to se naziva potpuno močenje ( $\cos \theta = 1$ ), a suprotno tome, kada je kut močenja  $180^\circ$  nema močenja ( $\cos \theta = -1$ ).

U eksperimentalnom radu su se koristile referentne tekućine kojima su poznate površinske površinske napetosti disperzne ( $\gamma^d$ ) i polarne faze ( $\gamma^p$ ) (Tablica 4). Za određivanje slobodne površinske energije uzoraka, bilo je potrebno izmjeriti kontaktne kuteve referentnih tekućina: vode, glicerola i dijodometana.

Tablica 4. Površinska napetost referentnih kapljevine

Kapljevina	Autori	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{uk}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Redestilirana voda $\gamma = 2,0 \mu\text{S/cm}$	Störm et al.	21,80	51,00	72,80
Glicerol	Van Oss et al.	34,00	30,00	64,00
Dijodometan čistoće 99,0%	Störm et al.	50,80	0,00	50,80

Kontaktim kut je mjeran metodom Sessile drop, tako što je na svaki uzorak nanoseno 10 kapljica volumena 1  $\mu\text{L}$  svake tekućine na različitim mjestima na uzorku. Kontaktim kut u trenutku kontakta s uzorkom sniman je pomoću CCD kamere i mjeran je 1-3 sekunde nakon što se kapljica formira na površini. Izračunata je srednja vrijednost kontaktnog kuta svih kapljica za svaku tekućinu, a zatim se pomoću tih rezultata odredila slobodna površinska napetost za svaki uzorak Owens-Wendt-Rabel-Kaeble (OWRK) metodom.

### 3.2.4.2. Owens-Wendt-Rabel-Kaeble metoda

OWRK metoda se bazira na pretpostavki aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, pri čemu se slobodna površinska energija sastoji od dviju komponenti – disperzne ( $\gamma^d$ ) i polarne ( $\gamma^p$ ) komponente:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1)$$

Kontaktni kut ( $\theta$ ) unosi se u Youngovu jednadžbu kako bi se izračunala slobodna površinska energija, koja je integrirana u programskoj podršci DataPhysics SCA20:

$$\frac{(1 - \cos \theta) \gamma_s}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2)$$

Pri čemu su:

- $\gamma_s$  - slobodna površinska energija krutine,
- $\gamma_l^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_l^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_s^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije krutine,
- $\gamma_s^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije krutine,
- $\theta$  - kontakti kut.

### 3.2.4.3. Parametri adhezije

Adhezija (lat. *adhaesio*, prijanjanje, lijepljenje) je pojava međusobnog privlačenja dviju površina zbog djelovanja elektromagnetskih sila među molekulama. Ona je izražajnije ako je jedna od dvije tvari tekućina. Iz slobodnih površinskih energija računaju se adhezijski parametri. Parametri adhezije omogućavaju procjenu interakcija, odnosno adhezije između dviju faza koje su u kontaktu. U sustavu tiskarska boja – tiskovna podloga parametri adhezije upućuju na mjere privlačenja raznovrsnih molekula u sastavu boja i podloga a u takvom binarnom sustavu kao parametri adhezije definirani su: slobodna međupovršinska energija  $\gamma_{sl}$ , termodinamički rad adhezije  $W_{sl}$  i koeficijent razlijevanja  $S_{sl}$ .

Slobodna energija međupovršine  $\gamma_{sl}$  jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (3)$$

Pri čemu su:

- $\gamma_{sl}$  - površinska energija međupovršine,
- $\gamma_l^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_l^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_s^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije krutine,
- $\gamma_s^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije krutine.

U kombinaciji s Youngovom jednadžbom dobije se jednadžba modela:

$$W_{sl} = \gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (4)$$

Pri čemu su:

- $W_{sl}$  - rad adhezije,
- $\gamma_l$  - slobodna površinska energija kapljevine,
- $\gamma_l^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_l^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije kapljevine,
- $\gamma_s^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije krutine,
- $\gamma_s^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije krutine,
- $\Theta$  - kontaktni kut.

Termodinamički rad adhezije ( $W_{sl}$ ) između dvije faze računa se prema jednadžbi:

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (5)$$

$W_{sl}$  – termodinamički rad adhezije između krutine i tekućine

$\gamma_s$  – slobodna površinska energija krutine;

$\gamma_l$  – slobodna površinska energija tekućine;

$\gamma_{sl}$  – slobodna međupovršinska energija krutine i tekućine.

Koeficijent razlijevanja ( $S_{sl}$ ) parametar je koji predstavlja mjeru razlijevanja tekućine po površini krutine. Koeficijent razlijevanja jednak je razlici SFE između prazne krutine, u izravnom kontaktu s parom, i krutine prekrivene tankim slojem tekućine, prema jednadžbi:

$$S_{sl} = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (6)$$

$S_{sl}$  – moćenje između krutine i tekućine.

Optimalna adhezija postiže se kada su ispunjena sljedeća tri uvjeta: termodinamički rad adhezije  $W_{sl}$  mora biti maksimalan [ $W_{sl} = \max$ ], međupovršinska napetost mora biti minimalna [ $\gamma_{sl} = 0$ ], što bliže nuli i moćenje mora biti veće ili jednako nula [ $S_{sl} \geq 0$ ].

### 3.2.5. Ispitivanje krutosti uzoraka pri savijanju

Krutost uzorka pri savijanju je mehaničko svojstvo nekog materijala da se odupre sili savijanja koja se na njega primjenjuje. Ono se očituje prilikom višekratnog savijanja materijala na istom mjestu, bez da se prelomi. Ovim ispitivanjem se određuje krutost materijala koja je bitna za izradu ambalaže i pri njejoj manipulaciji. Krutost različito utječe na mogućnost sklapanja kutije, izrezivanje, pregibanje i slično i veća je u uzdužnom smjeru

vlakana papira (kartona ili ljepenke). Najveći utjecaj na krutost imaju debljina i površinska masa (gramatura). U teoriji krutost se mijenja s trećom potencijom debljine.

Otisnuti uzorci se izrezuju na manje dimenzije i zatim postavljaju u hvataljke na uređaj za određivanje krutosti papira prema savijanju. Korišteni uređaj se zove Lorentzen & Wettre Bending Tester (slika 18).



Slika 18. Lorentzen & Wettre Bending Tester [25]

#### **Karakteristike Lorentzen & Wettre Bending Testera:**

- Mjerni raspon: 0 – 5000 mN
- Kut savijanja: 5°, 7,5°, 15° i 30°
- Duljina savijanja: 5, 10, 15, 20, 25 i 50 mm
- Brzina savijanja: 5°/s
- Dimenzije uzorka: Širina 38 mm; Debljina do 3 mm
- RS232
- Standardi: APPITA/AS 1301.453s, ISO 2493, NF Q 03048, SCAN P 29, TAPPI T 556, DIN 53121

#### **3.2.6. Ispitivanje otpornosti otisaka na otiranje**

Ispitivanjem otpornosti otisaka na otiranje određuje se otpornost gotovog (suhog) otiska na skidanje (razmazivanje) sloja boje uslijed trenja prilikom trljanja dvaju otisaka ili prilikom

trljanja ispitivanog otiska i nekog drugog materijala. Ispitivanje je moguće provesti na otiscima otisnutim na različitim materijalima. Ovo ispitivanje je naročito bitno za ambalažu s tiskom jer je kod takvih proizvoda otisak izložen trljanju pri izradi, punjenju ambalaže i transportu.

Na otiranje utječu sastav i svojstva tiskarske boje te ostali čimbenici vezani uz tiskarske boje kao što su sušenje boje te dodavanje voska za povećanje stupnja glatkoće ili dodavanje pudera za sprječavanje prijenosa boje među otisnutim arcima.

Uređaj koji se koristio u eksperimentalnom djelu zove se Hanatek Rub and Abrasion Tester (slika 19). Uređaj je namijenjen ispitivanju otpornosti otisaka (boja, premaza) na otiranje i struganje (abraziju).

Za pripremu uzoraka rezani su kružni uzorci bijelog nepremazanog papira promjera 115 mm i kružni uzorci otisnutog uzorka promjera 50 mm. Temeljni dio uređaja čine dva diska različitih polumjera, koji su cijelom površinom u dodiru. Pogonjeni elektromotorom, diskovi rotiraju istim kutnim brzinama. Tijekom ispitivanja se ispitivani uzorak (otisak) i bijeli nepremazani papir nalaze na diskovima, a tlak među njima regulira se postavljanjem utega različitih masa na gornji disk. Boja koja se uslijed trljanja skida s površine otiska prenosi se na bijeli nepremazani papir (podlogu za otiranje).

#### **Karakteristike Hanatek Rub and Abrasion Testera:**

- Standard: BS 3110
- Utezi: 0.5, 1.0 i 2.0 psi
- Brzina: 60 rpm
- Težina: 10kg



Slika 19. Hanatek Rub and Abrasion Tester

Tlak kojim smo djelovali na uzorke iznosi 2psi (engl. pound per square inch) što u SI sustavu iznosi 13.8 kPa. Nakon 50 okretaja uređaj se zaustavlja. Uzorci se nakon toga vizualno procjenjuju i dodjeljuju im se ocjene od 1 do 5. Uzorak najveće otpornosti na otiranje (neprimjetno otiranje) ocjenjujemo sa 1, a uzorak najmanje otpornosti (vrlo izraženo otiranje) ocjenjujemo sa 5.

Test ispitivanja otpornosti otisaka prema otiranju izvodi se sukladno standardu BS 3110, Method 2 '*Methods for measuring the rub resistance of print- rotary method*'.

Izuzev opisanog standarda za ispitivanje (engl. *traditional rub test*), tijekom kojeg se otisnuti uzorak otire o referentnu bijelu tiskovnu podlogu odnosno bijeli nepremazani papir, u sklopu istog standarda, moguće su još dvije varijante ispitivanja:

- Otiranje 'licem o lice' (engl. *face to face*)- uzorci koji se otiru su pripremljeni iz otisnutog materijala i okrenuti s otisnutim stranama jedan prema drugom,
- Otiranje otisnutog materijala o istovrsni, neotisnuti materijal (tiskovnu podlogu).

### **3.2.7. Mjerenje optičkih karakteristika otisaka**

Optičke karakteristike otiska koje određene u eksperimentalnom dijelu rada se odnose na mjerenje spektralne refleksije i određivanje CIE  $L^*a^*b^*$  vrijednosti otiska kao i na određivanje vrijednosti optičke gustoće (D).

Spektralna refleksija je mjerena spektralnim fotometrom, uređajem koji mjeri promjene u refleksiji, ali i transmisiji ili zračenju, u intervalima, duž valnih duljina cijelog vidljivog dijela spektra. Kao rezultat mjerenja faktora refleksije ili transmisije u pojedinim valnim područjima (intervalima) dobiva se spektrofotometrijska krivulja. U grafičkoj industriji najčešće se koriste spektrofotometrijske krivulje u valnom području od 350 nm do 750 nm.

CIE Lab ili CIE L\*a\*b\* je prostor boja definiran od strane CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) međunarodne komisije za rasvjetu, utemeljitelja znanosti o boji, razumijevanju nastanka boje, njenog mjerenja i brojčanog vrednovanja. CIE L\*a\*b\* prostor boja je temeljen na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji. Izražava boju kao tri vrijednosti: L\* za svjetlinu (u rasponu od 0 do 100), te a\* vrijednosti (crveno-zeleno) i b\* vrijednosti (žuto-plavo). CIE L\*a\*b\* je bio zamišljen kao perceptivno ujednačen prostor, gdje zadana brojčana promjena odgovara sličnoj percipiranoj promjeni boje. Iako prostor L\*a\*b\* nije uistinu perceptivno ujednačen, ipak je koristan u industriji za otkrivanje malih razlika u boji. CIE L\*a\*b\* prostor je trodimenzionalan i pokriva cijeli raspon ljudske percepcije boja, odnosno gamut.

Za mjerenje spektralne refleksije uzoraka je korišten spektralni fotometar X-Rite Gretag Machbeth Eye One Pro (slika 20). Podržava mjerenje otisnutih uzoraka, koristi se za izradu profila monitora, projektora i printera. Korišteni program pomoću kojeg smo očitavali vrijednosti spektralnih refleksija otisaka je ColorShop X.

#### **Karakteristike X-Rite Gretag Machbeth Eye One Pro:**

- Raspon valnih duljina: 380-730 nm
- Raspon intenziteta: 0.2 - 1200 cd/m<sup>2</sup>
- Optička razlučivost: 10 nm
- Geometrija 45°/0°: ISO 13655:2009
- DIN 5033
- UV filter
- USB 2.0



Slika 20. X-Rite Gretag Machbeth Eye One Pro

Za određivanje optičke gustoće otisaka je korišten spektralni denzitometar TECHKON SpectroDens. On omogućava vizualnu analizu rasterskih elemenata na različitim tiskovnim formama, filmovima i papiru. Mjeri optičku gustoću (D), CIE L\*a\*b\* vrijednosti, pokrivenost površine, linijaturu i kut rastera. Korišteni program za očitavanje vrijednosti optičke gustoće je TECHKON Spectro Connect. Uređajem je moguće odrediti faktor refleksije ili transmisije, odnosno omjer između upadnog svjetla usmjerenog na uzorak i reflektiranog ili propuštenog svjetla koji dođe do fotoćelije u uređaju. Na osnovi dobivenih informacija, denzitometar izračunava optičku gustoću izraženu u obliku logaritamskih vrijednosti. Optička gustoća je matematički definirana kao logaritamska vrijednost opaciteta (neprozirnosti). Dakle, optička gustoća je stupanj do kojeg materijali apsorbiraju svjetlo. Što je više svjetla apsorbirano, tj. što je manja refleksija ili transparentija površine, optička gustoća je veća.

#### **Karakteristike TECHKON SpectroDens denzitometra:**

- Mjerni raspon linijatura: AM: 30 – 150 l/cm, (75 – 380 lpi); FM: 10 – 70  $\mu$ m
- Mjerni raspon RTV: 0,0 – 100,0 %
- Mjerna površina:  $\varnothing$ 1 mm
- Senzor: 1024 x 1024 piksela, 16 milijuna boja
- Tiskovne forme: Standard offset, CtP, Processless, Printed Paper CMYK
- Vrijeme mjerenja: 1 s
- Ponovljivost:  $\pm$  0.5 %
- USB



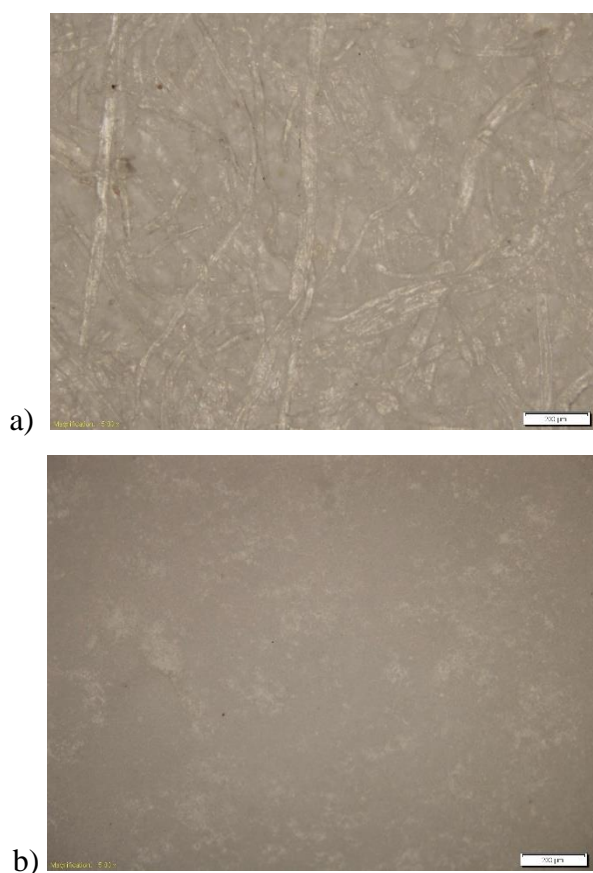


Slika 21. Spektralni denzitometar TECHKON SpectroDens

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati mjerenja površinskih svojstava tiskovnih podloga

Na slici 22 prikazane su mikroskopske snimke tiskovnih podloga, nepremazanog i premazanog papira. Kao što se vidi, površinska struktura nepremazanog papira je prožeta vlakancima celuloze koja su isprepletana u različitim smjerovima. Površina je nehomogena i raznoliko strukturirana. Slika 22b prikazuje površinsku strukturu premazanog papira. Površina je ravna, homogena, nema nepravilnosti niti neujednačenosti u površinskoj strukturi.



Slika 22. Mikroskopske snimke površine tiskovnih podloga: a) nepremazani, b) premazani papir (povećanje 5x)

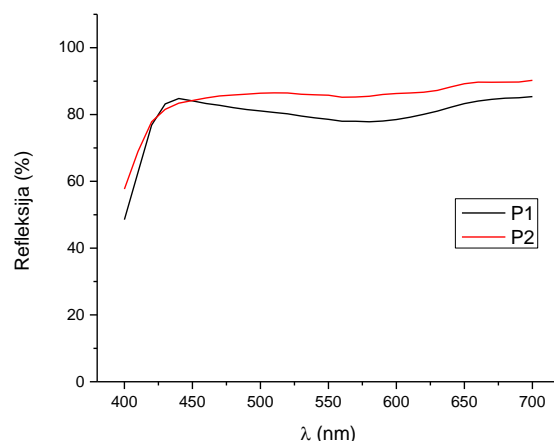
Mjerenja kontaktnih kutova s referentnim kapljevinama provedena su na način da je svaka kapljevina aplicirana na površinu uzoraka po deset (10) puta, na različita mjesta, te je određen kontaktni kut za svaku kap. Period od odvajanja kapi od igle do točke mjerenja je postavljen za svaku kapljevinu na isti trenutak. Primjenom OWRK metode izračunata je slobodna površinska energija uzoraka. OWRK metoda integrirana je u aplikaciju SCA20 (Verzija 2.01) i provodi se unosom vrijednosti kontaktnih kutova za referentne kapljevine. U tablici su prikazani rezultati izračuna disperzne ( $\gamma^d$ ) i polarne ( $\gamma^p$ ) faze slobodne površinske energije i

ukupna slobodna površinska energija ( $\gamma_{uk.}$ ) promatranih podloga. Prema rezultatima, može se vidjeti da obje tiskovne podloge imaju više izraženu disperznu fazu SPE. Polarna faza je više izražena kod premazanog papira a veću vrijednost ukupne SPE ima nepremazani papir. Može se pretpostaviti da je premaz (sloj) na premazanom papiru primarno na bazi vode, što pokazuju i vrijednosti kontaktnog kuta vode čije su vrijednosti niže na premazanom papiru nego na nepremazanom. Prema tome se može reći da površinska struktura premazanog papira pokazuje više izražena polarna svojstva od nepremazanog te bolje močenje vodom. Nepremazani papir ima više izražena disperzna svojstva što se vidi i na izračunu kontaktnog kuta dijodometana, čija je vrijednost manja na nepremazanom papiru u odnosu na premazani, odnosno, pokazuje bolje močenje s primarno disperznom kapljevinom.

Tablica 5. Kontaktni kutovi i slobodna površinska energija tiskovnih podloga

Tiskovne podloge	Kontaktni kut (°)			SPE (mN/m)		
	Voda	Glicerol	Dijodometan	$\gamma^D$	$\gamma^P$	$\gamma_{uk.}$
<b>Nepremazani papir</b>	101,694	108,143	59,3	28,39	0,32	28,71
SD	4,620	4,859	2,4	1,38	0,02	1,42
<b>Premazani papir</b>	72,577	105,393	65,613	19,56	4,00	23,56
SD	2,622	2,967	3,555	1,23	0,34	0,89

Rezultati mjerenja optičkih svojstava pokazali su određene razlike u krivuljama spektralne refleksije tiskovnih podloga. Na slici 23 je vidljivo da tiskovne podloge imaju relativno ujednačen spektar refleksije. Nepremazani papir (P1) ima, dužinom cijelog spektra zračenja, manje vijednosti postotka refleksije (oko 78%) u odnosu na premazani papir (P2) (oko 90%). Jedino preklapanje postotka refleksije obje podloge je vidljivo oko 430 nm. Obzirom da papiri sadrže optička bjelila kako bi mu povećala svjetlinu, pretpostavlja se da ona uzrokuju jače izraženu refleksiju tiskovnih podloga u ljubičasto-plavom dijelu spektra. Optička bjelila apsorbiraju zračenje u području UV dijela spektra i ponovno emitiraju zračenje u ljubičasto-plavom dijelu spektra što može uzrokovati određenu fluorescenciju tiskovne podloge koja je ovdje izražena.



Slika 23. Spektralna refleksija tiskovnih podloga (P1 – nepremazani papir, P2 – premazani papir)

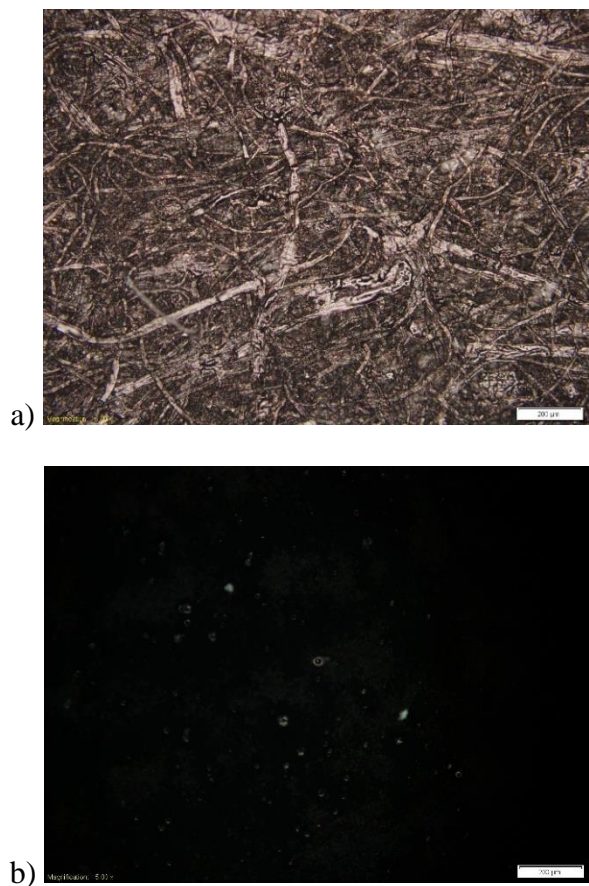
Rezultati mjerenja CIE  $L^*a^*b^*$  vrijednosti pokazuju određene razlike u kromatskim koordinatama. Tablica 6. pokazuje da tiskovna podloga P1 (nepremazani papir) ima nešto manju vrijednost  $L^*$  koordinate (svjetline) u odnosu na premazani papir (P2) te veću negativnu vrijednost koordinate  $b^*$  u smjeru plave boje.

Tablica 6. CIE  $L^*a^*b^*$  vrijednosti tiskovnih podloga.

Tiskovne podloge	$L^*$	$a^*$	$b^*$
P1	93.844	2.718	-9.73
P2	95.166	1.454	-4.72

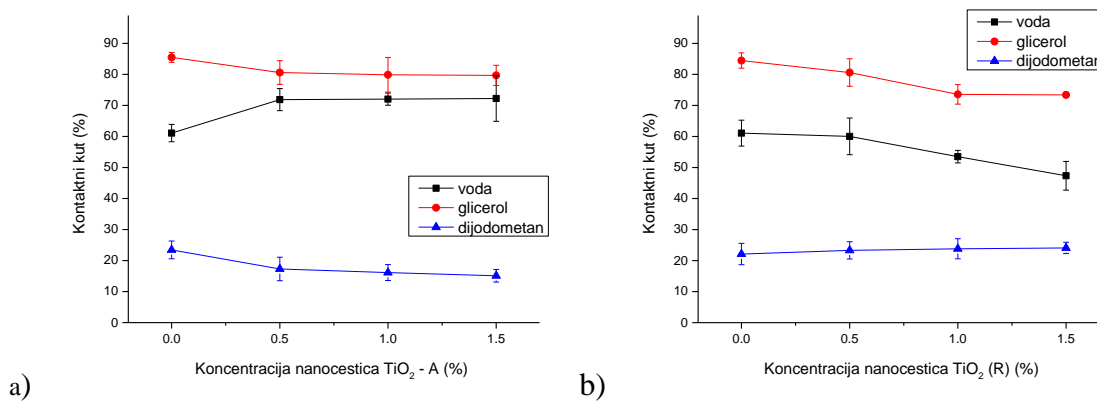
#### 4.2. Rezultati mjerenja površinskih svojstava otisnutih uzoraka

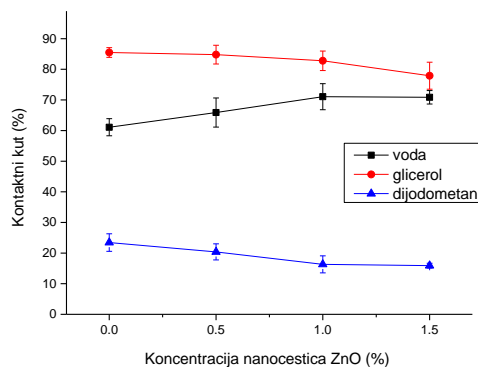
Na slici 24 prikazane su mikroskopske snimke otisaka uzoraka na nepremazanom i premazanom papira bez dodatka nanočestica. Na snimkama se lijepo vidi kako površinska struktura tiskovne podloge utječe na prijenos tiskarske boje. Na nepremazanom papiru, uslijed procesa sušenja, boja prodire u površinsku strukturu podloge i zauzima prostore na površini vlakana celuloze ali se i pozicionira između celuloznih vlakana zadržavajući jednu nehomogenu i neujednačenu površinsku strukturu tiskovne podloge. Na slici 24.b. tiskovna podloga nije vidljiva, površinu u potpunosti prekriva sloj tiskarske boje koji se nalazi na sloju premaza papira. Sloj boje je homogen, ravan i ujednačen.



Slika 24. Mikroskopske snimke površine tiskovnih podloga: a) nepremazani, b) premazani papir (povećanje 5x)

U nastavku su prikazani rezultati mjerenja kontaktnih kutova testnih kapljevine na otiscima slojeva bez i s dodatkom nanočestica na nepremazanom i premazanom papiru (slike 25 i 26).

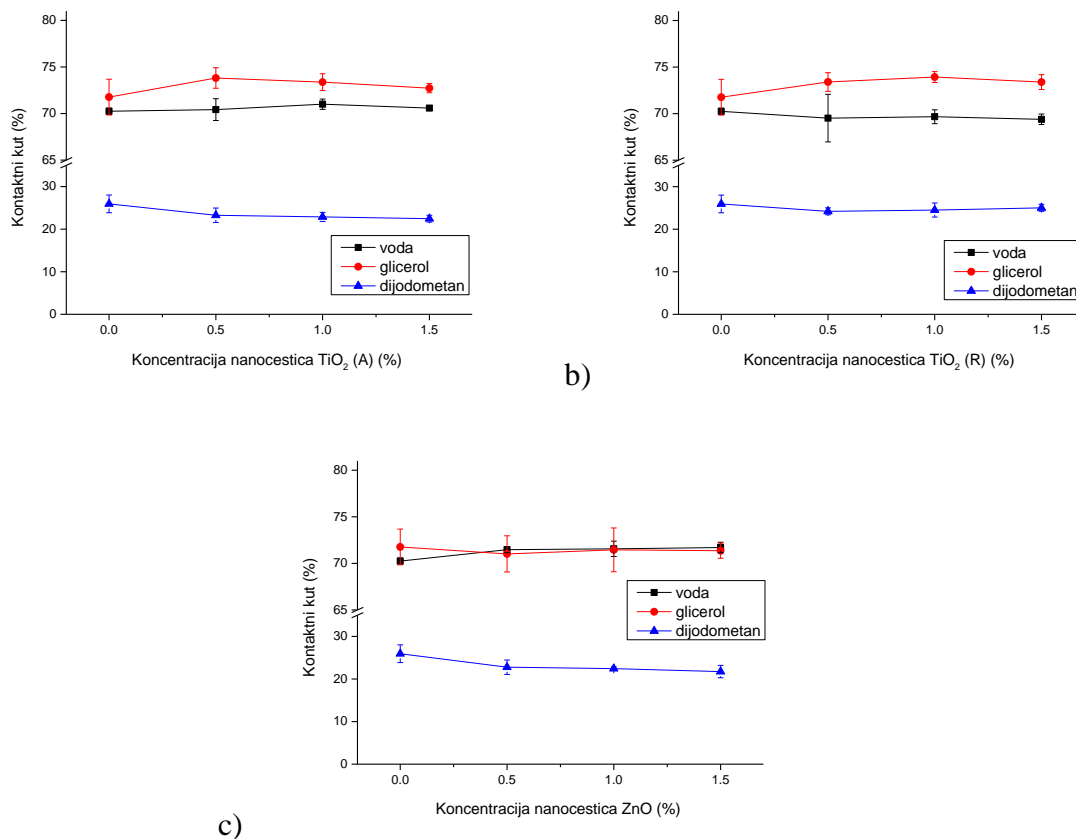




c)

Slika 25. Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na uzorcima s dodatkom nanočestica, nepremazani papir: a) TiO<sub>2</sub> (anatas), b) TiO<sub>2</sub> (rutil), c) ZnO

Na temelju analize rezultata mjerenja referentnih kaljevina može se utvrditi da dodatak različitih nanočestica u tiskarsku boju različito utječe na površinska svojstva slojeva na nepremazanom papiru (slika 25). Može se vidjeti da kontaktni kut vode raste na slojevima s dodatkom TiO<sub>2</sub> (anatas) što znači da nanočestice uzrokuju smanjenje polarnih svojstava otisnutog sloja (slika 25.a). Dodatno, dijodometan, koji ima primarno izražena disperzna svojstva, tvori manji kontaktni kut na istim površinama čime se potvrđuje činjenica da dodatkom TiO<sub>2</sub> (anatas) površina ima manje izražena polarna svojstva. Ono što se može još vidjeti da zapravo dodatak od samo 0,5% nanočestica uzrokuje tu promjenu, a veća koncentracija ne utječe na znatnije promjene polarnosti u sloju. Nadalje, na slici 25.b se može vidjeti da povećanje udjela nanočestica TiO<sub>2</sub> (rutil) ima drugačiji utjecaj na polarna svojstva slojeva. Naime, veća koncentracija nanočestica uzrokuje smanjenje kontaktnog kuta vode na promatranim slojevima što ukazuje na to da površina ima više izražena polarna svojstva. U skladu s time, kontaktni kut dijodometana se povećava, tj. dijodometan slabije moći površinu otisnutog sloja, što potvrđuje rezultat da dodatak nano TiO<sub>2</sub> (rutil) utječe na više izražena polarna svojstva slojeva. Rezultati kontaktnog kuta vode, izmjerenog na slojevima s dodatkom ZnO nanočestica, pokazuju sličan trend promjene površine kao i dodatak TiO<sub>2</sub> (anatas) (slika 25.c). Naime, slojevi u kojima su umiješane čestice ZnO imaju više izražena nepolarna svojstva jer voda, koja je polarna kapljevina, ima veće vrijednosti kontaktnog kuta s povećanjem udjela nanočestica. Sukladno tome, dijodometan tvori manje vrijednosti što znači da površina ima manje izražena polarna svojstva.

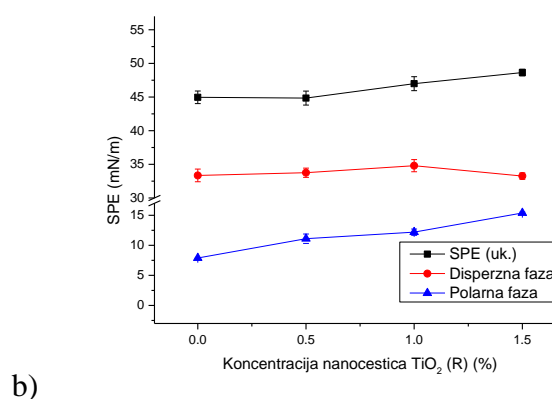
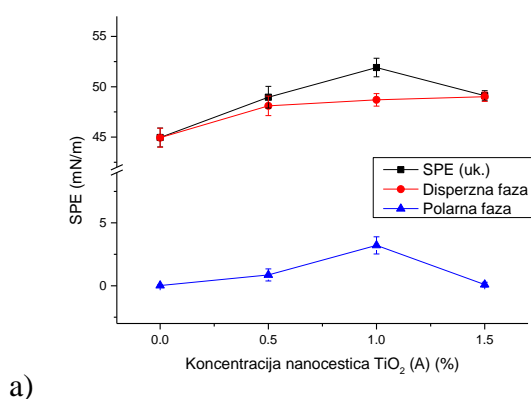


Slika 26. Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na uzorcima s dodatkom nanočestica, premazani papir: a) TiO<sub>2</sub> (anatas), b) TiO<sub>2</sub> (rutil), c) ZnO

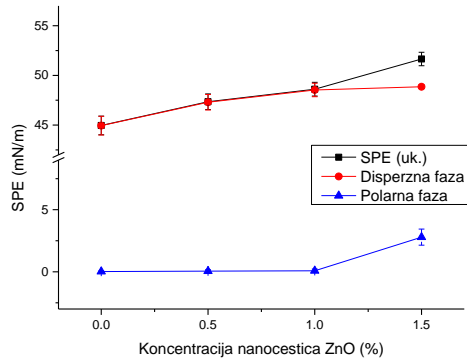
Na slici 26 prikazani su rezultati mjerenja kontaktnih kutova referentnih kaljevina izmjerenih na slojevima u koje su dodane nanočestice TiO<sub>2</sub> (anatas), TiO<sub>2</sub> (rutil) i ZnO na premazanom papiru (Slika 26). Na temelju mjerenja možemo vidjeti da dodatkom TiO<sub>2</sub> (anatas), kontaktni kut vode neprimjetno raste, dok se kontaktni kutovi glicerola i dijodometana smanjuju. Nanočestice TiO<sub>2</sub> (anatas) uzrokuju smanjenje polarnih svojstava vode dok kod dijodometana i glicerola površina ima manje izražena polarna svojstva zbog disperznih svojstava dijodometana. Dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub> (rutil) se kontaktni kut glicerola povećava dok je kontaktni kut vode i dijodometana tek neznatno manji povećanjem koncentracije nanočestica. Dodatkom veće koncentracije čestica ZnO kontaktni kut vode se povećava te se i kontaktni kut glicerola vrlo malo povećava. To bi značilo da površina ima manje izražena polarna svojstva te se sukladno tome kontaktni kut dijodometana, koji ima izražena disperzivna svojstva, smanjuje.

### 4.3. Rezultati mjerenja slobodne površinske energije

Na slikama 27 i 28 prikazani su rezultati izračuna slobodne površinske energije na slojevima bez i s dodatkom nanočestica na nepremazanom i premazanom papiru. Kada promotrimo rezultate prikazane na slici 27 za nepremazani papir, možemo vidjeti da različite nanočestice uzrokuju istu promjenu slobodne površinske energije. Lijepo se vidi da uslijed dodatka nanočestica SPE uzoraka se povećava. Ukupna SPE za sve uzorke bez nanočestica iznosi 44,94 mN/m te se dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub> (A) povećava do maksimalne vrijednosti od 51,91 mN/m (s 1% TiO<sub>2</sub>) a s dodatkom od 1,5% TiO<sub>2</sub> se malo smanjuje, na 49,11 mN/m, što je i dalje veća vrijednost od početne SPE, bez nanočestica. Dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub> (R) slobodna se površinska energija povećava postepeno s udjelom nanočestica a najviša joj je vrijednost zabilježena s 1,5% na 48,64 mN/m. Nanočestice ZnO također uzrokuju postepeno povećanje SPE na 51,65 mN/m. Ovakav raspon vrijednosti SPE dobiven isključivo dodatkom različitih nanočestica u različitim koncentracijama u osnovnu boju što je korisno za optimizaciju i prilagođavanje kvalitete otiska. SPE tiskarske boje na taj način se može prilagoditi za SPE pojedine podloge s ciljem stvaranja bolje adhezije između tiskarske boje i podloga kod kojih se ne provodi modifikacija površinskih svojstava (corona tretman i slično). Na dijagramima se može isto tako vidjeti da je polarna komponenta SPE za sve korištene boje niska, te da ju je moguće povisiti dodatkom nanočestica određenih koncentracija, ukoliko je to potrebno za također bolju adheziju tiskarske boje (ukoliko se npr. otiskuje na polarnije tiskovne podloge).

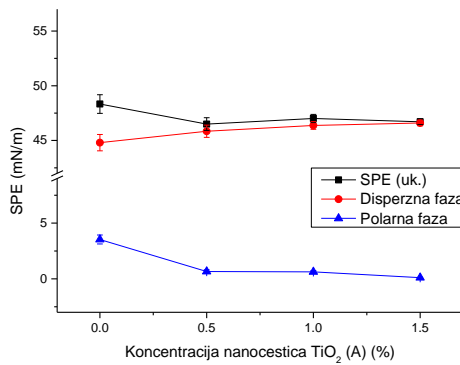




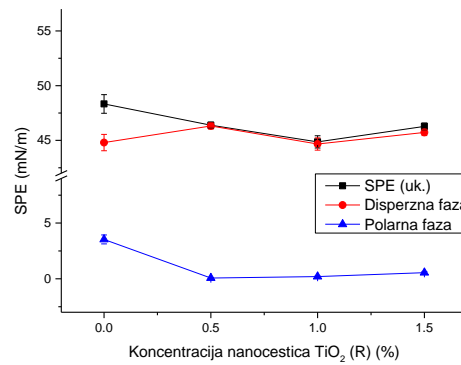


c)

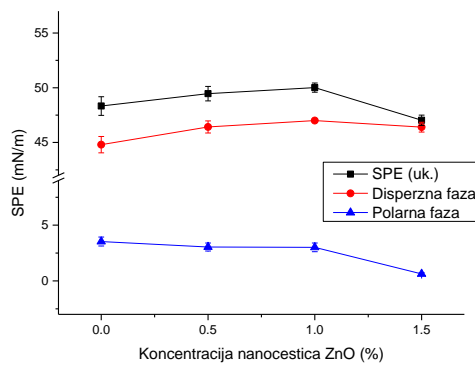
Slika 27. Slobodna površinska energija na uzorcima s dodatkom nanočestica, nepremazani papir: a) TiO<sub>2</sub> (anatas), b) TiO<sub>2</sub> (rutil), c) ZnO



a)



b)



c)

Slika 28. Slobodna površinska energija na uzorcima s dodatkom nanočestica, premazani papir: a) TiO<sub>2</sub> (anatas), b) TiO<sub>2</sub> (rutil), c) ZnO

Na slici 28 prikazani su rezultati slobodne površinske energije izmjerene na uzorcima premazanog papira. Na slici 28.a vidimo da se SPE smanjuje dodatkom većih koncentracija nanočestica TiO<sub>2</sub> (anatas) te TiO<sub>2</sub> (rutil). Na uzorcima od 1% TiO<sub>2</sub> (A) i 1,5% TiO<sub>2</sub> (R) je SPE

na svom maksimumu ali je i dalje manja od SPE uzorka bez nanočestica. Dodatkom ZnO se SPE povećava, iako vidimo da se dodatkom 1% ZnO poveća na svoj maksimum te se dodatkom 1,5% ZnO ponovno smanji na 47 mN/m, što je manja vrijednost od SPE uzorka bez nanočestica. Znači da povećana koncentracija nanočestica ZnO (do 1%) utječe na povećanje slobodne površinske energije. Slijedi zaključak da se dodatkom nanočestica u komercijalnu boju može u manjoj mjeri utjecati na svojstva slobodne površinske energije na premazanom papiru.

#### 4.4. Rezultati izračuna parametara adhezije

Tablica 7 i 8 prikazuju rezultate izračuna parametara adhezije na uzorcima nepremazanog i premazanog papira. Uvjeti optimalne adhezije navode se vrijednošću maksimalnog termodinamičkog rada adhezije ( $W_{sl} = \max$ ), zatim pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja ( $S_{sl}$ ) i minimalnom vrijednosti slobodne međupovršinske energije ( $\gamma_{sl}$ ). Odnosno, kako bi se ostvarila optimalna adhezija, slobodna međupovršinska energija bi trebala biti minimalna (teži k nuli), a optimalni koeficijent razlijevanja trebao bi biti što bliži nuli ili pozitivnoj vrijednosti. Prema rezultatima je vidljivo da slobodna međupovršinska energija ima najniže vrijednosti u sustavima bez dodatka nanočestica na obje tiskovne podloge. Približne su vrijednosti slobodne međupovršinske energije izračunate u sustavima s dodatkom nano-ZnO, dok su ostale vrijednosti slobodne međupovršinske energije povećane što govori o slabijoj adheziji. Što se tiče vrijednosti rada adhezije, vidi se povećanje vrijednosti (bolja adhezija) u sustavima s dodatkom ZnO također. Vrijednosti koeficijenta razlijevanja pozitivne su za sve promatrane sustave, što ukazuje na dobro močenje promatranih komponenata.

Tablica 7. Parametri adhezije na nepremazanom papiru.

Uzorc	$\gamma_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$S_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
P1/TB/0%	2,01	71,57	14,33
P1/TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (A)	2,78	74,80	17,56
P1/TB/1% TiO <sub>2</sub> (A)	4,45	76,08	18,84
P1/TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (A)	2,84	74,89	17,65
P1/TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (R)	8,37	65,10	7,86
P1/TB/1% TiO <sub>2</sub> (R)	9,40	66,21	8,97
P1/TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (R)	12,05	65,21	7,97
P1/TB/0,5% ZnO	2,47	73,50	16,26
P1/TB/1% ZnO	2,72	74,51	17,27
P1/TB/1,5% ZnO	4,18	76,09	18,85

Tablica 8. Parametri adhezije na premazanom papiru.

Uzorci	$\gamma_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$S_{sl}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
P2/TB/0%	5,17	66,72	19,60
P2/TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (A)	6,92	63,14	16,02
P2/TB/1% TiO <sub>2</sub> (A)	7,16	63,41	16,29
P2/TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (A)	8,56	61,71	14,59
P2/TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (R)	8,69	61,26	14,14
P2/TB/1% TiO <sub>2</sub> (R)	7,51	60,91	13,79
P2/TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (R)	7,06	62,78	15,66
P2/TB/0,5% ZnO	5,78	67,24	20,12
P2/TB/1% ZnO	5,99	67,58	20,46
P2/TB/1,5% ZnO	7,16	63,43	16,31

#### 4.5. Rezultati mjerenja otpornosti otisaka na otiranje

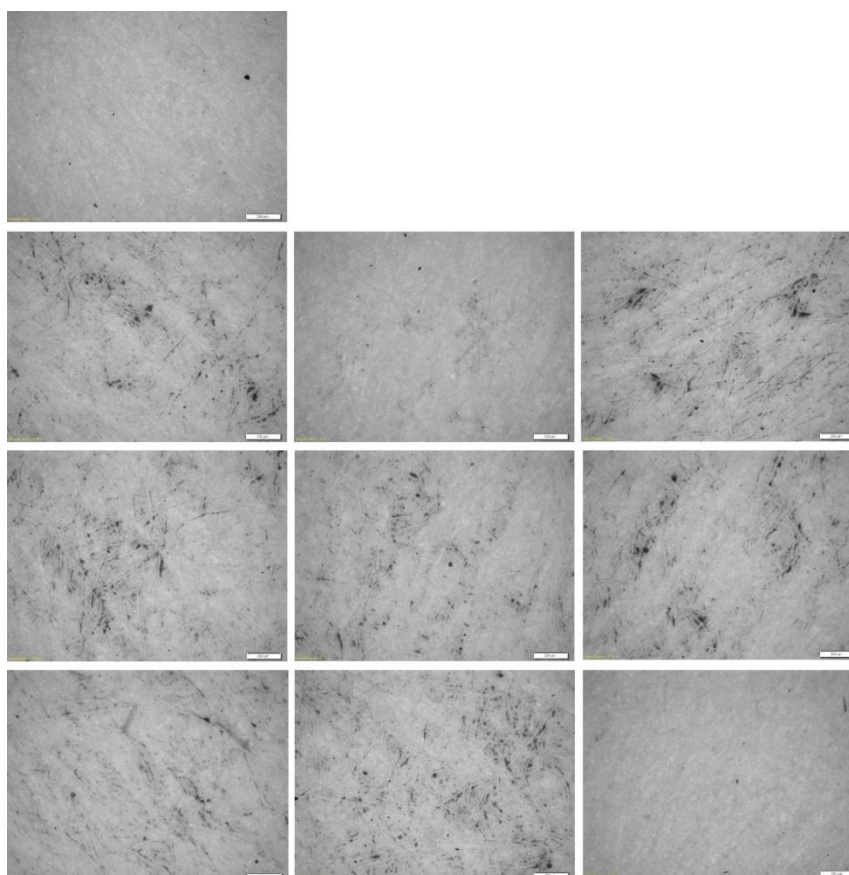
Mjerenje otpornosti otisaka na otiranje provedeno je kako bi se utvrdila stabilnost sloja na tiskovnoj podlozi, odnosno, u svrhu pokazatelja ponašanja otisaka u različitim uvjetima i okolnostima rukovanja. Mjerenje se provodi utvrđivanjem prijenosa tiskarske boje s otiska na papir za otiranje. Za provedbu testa otiranja pripremljeni su uzorci papira s otisnutim bojama s i bez nanočestica i ofsetni papir kao podloga za procjenu rezultata otiranja. Obzirom da osnovu uređaja čine dva diska različitih polumjera uzorci za testiranje su pripremljeni na veličinu prema polumjeru diskova. Uzorci s otisnutim bojama su izrezani u krug prema polumjeru polumjera  $r = 23$  mm a ofsetni papir je izrezan u krug polumjera  $r = 60$  mm. Tijekom ispitivanja ispitivani uzorak i ofsetni papir se nalaze na diskovima na način da je otisak s bojom okrenut prema ofsetnom papiru. Uslijed rotacije i pritiska, koji je u ovom slučaju iznosio 13.8 kPa te broja otiranja (50), tiskarska boja se prenosi na ofsetni papir a rezultati se određuju na temelju vizualne procjene.

U tablici 9. prikazani su rezultati vizualne procjene otiranja otisaka koji su ocjenjeni prema sljedećim kriterijima: 1 - neprimjetno otiranje otisaka, 2 - male naznake otiranja otisaka, 3 - vidljivo otiranje otisaka, 4 - izraženo otiranje otisaka, 5 - vrlo izraženo otiranje otisaka. Kao što je vidljivo u tablici dodatak nanočestica većinom nepovoljno utječe na otiranje jer su vrijednosti vizualne procjene na obje tiskovne podloge između 3 i 4 (vidljivo i izraženo otiranje otisaka), jedino uzorci bez nanočestica imaju ocjenu 1 (neprimjetno otiranje otisaka). Jedino uzorci slojeva na nepremazanom i premazanom papiru s dodatkom 1% TiO<sub>2</sub> (A) i 1,5% ZnO pokazuju kriterij 1 i 2, neprimjetno otiranje i male naznake otiranja, te 1,5% TiO<sub>2</sub> (R) na premazanom papiru.

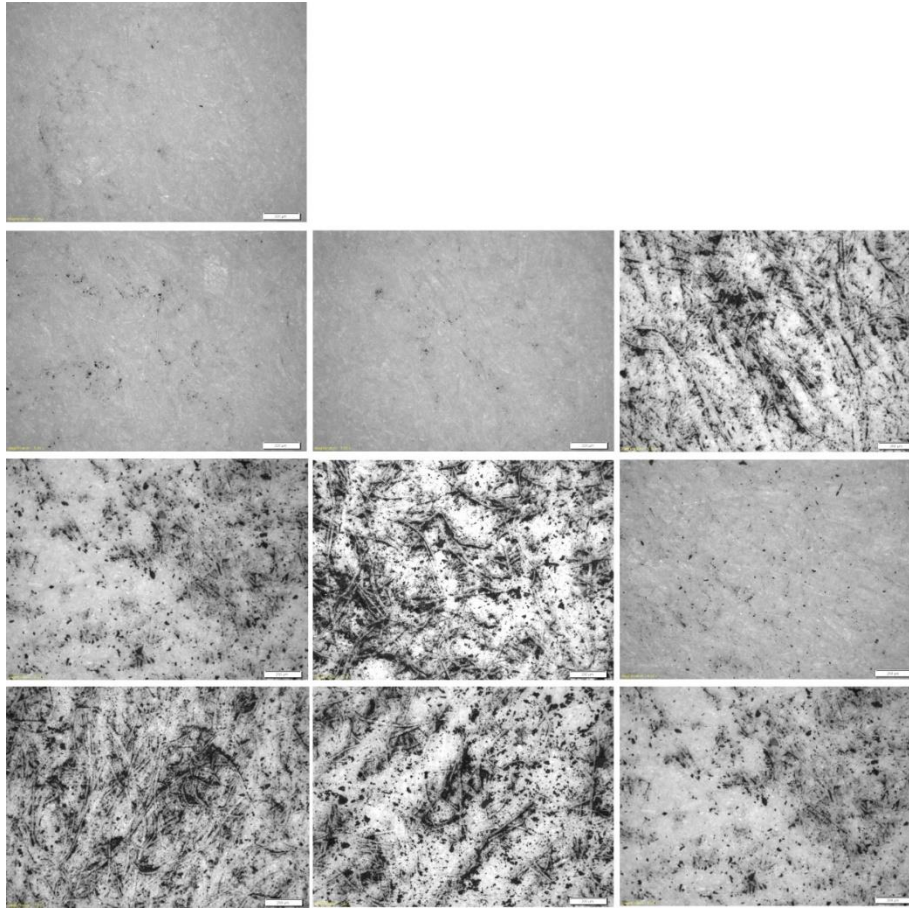
Tablica 9. Rezultati ispitivanja otpornosti otisaka na otiranje.

Uzorak/Tiskovna podloga	P1	P2
TB/0%	1	1
TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (A)	4	2
TB/1% TiO <sub>2</sub> (A)	1	1
TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (A)	4	4
TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (R)	4	3
TB/1% TiO <sub>2</sub> (R)	4	4
TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (R)	4	2
TB/0,5% ZnO	4	4
TB/1% ZnO	4	4
TB/1,5% ZnO	1	2

Na slikama 29 i 30 prikazane su mikroskopske snimke površina ofsetnog papira koji je korišten kao podloga za procjenu rezultata otiranja s nepremazanog i premazanog papira. Kao što je vidljivo, snimke potvrđuju vizualnu procjenu rezultata otiranja.



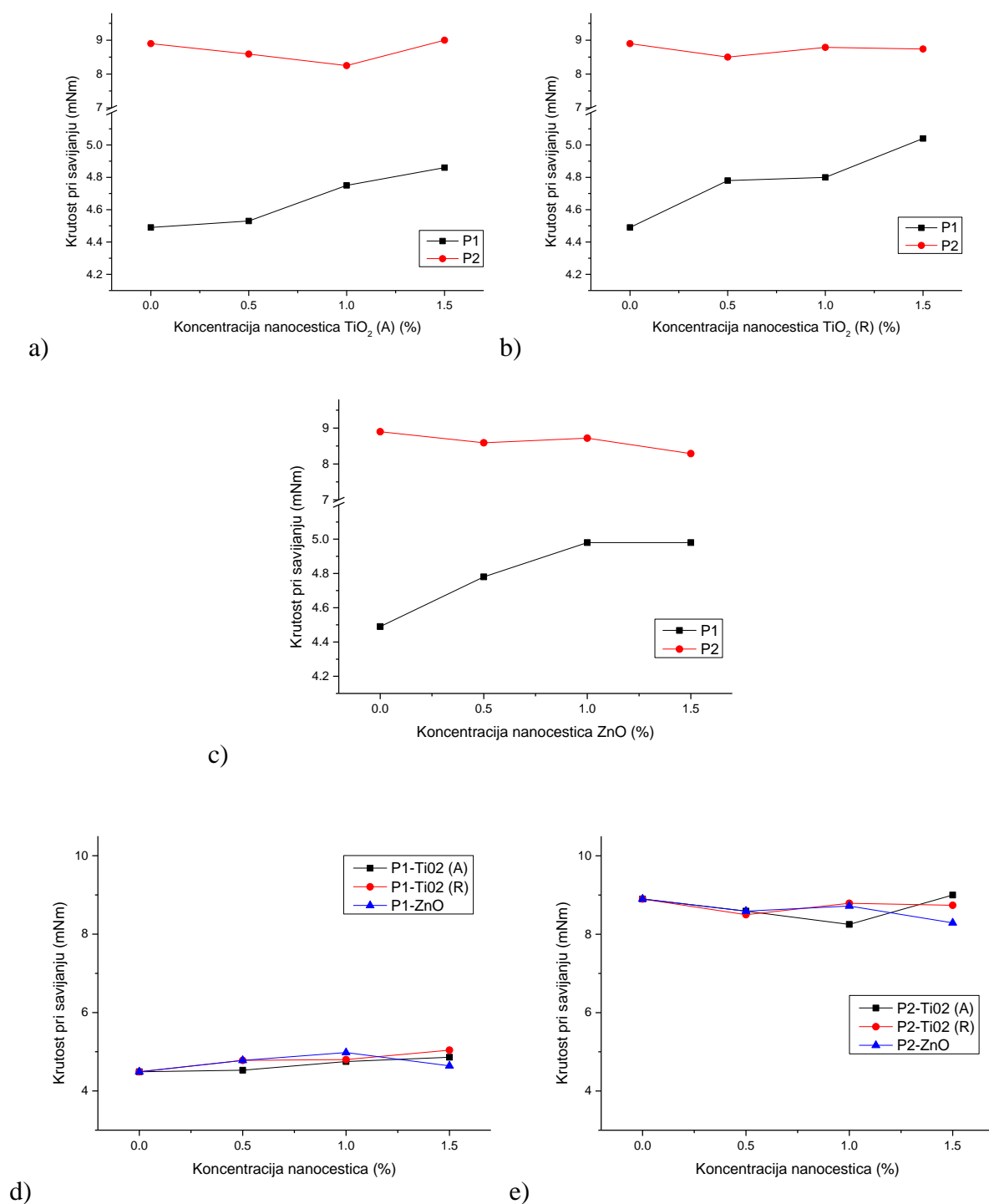
Slika 29. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za nepremazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 0, 1 i 1,5% TiO<sub>2</sub> (anatas), c) 0, 1 i 1,5% TiO<sub>2</sub> (rutil), d) 0, 1 i 1,5% ZnO



Slika 30. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za premazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 0, 1 i 1,5% TiO<sub>2</sub> (anatasa), c) 0, 1 i 1,5% TiO<sub>2</sub> (rutil), d) 0, 1 i 1,5% ZnO

#### 4.6. Rezultati mjerenja krutosti otisaka pri savijanju

Određivanje mehaničkih svojstava uzoraka može imati značajan utjecaj na mogućnosti manipuliranja dobivenih otisaka kako bi se osigurala stabilnost korištenih materijala u slučaju da postoji potreba da se savijaju, pregibaju ili izrezuju, te koriste u druge sekundarne svrhe (ambalaža i slično). Krutost promatranih uzorka pri savijanju je mjerena na uređaju L&W Bending Tester. Prije ispitivanja potrebno je uzorke izrezati na format dimenzija 40 × 25 mm. Potom se uzorak postavlja između „hvataljki“ uređaja koje ga pridržavaju prilikom zakretanja. Uređaj ima vrlo osjetljiv senzor koji mjeri krutost pri savijanju, odnosno krutost materijala, dok se uzorak zakreće za 7,5°. Rezultat se može očitati na zaslonu uređaja i u programu na računalo. Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti tri provedena mjerenja na slici 31. P1 predstavlja rezultate mjerenja na nepremazanom papiru a P2 na premazanom. P1 bez otisnutog sloja ima krutost pri savijanju u iznosu od 2,19 mNm, a na tiskovnoj podlozi P2 iznosi 3,67 mNm.



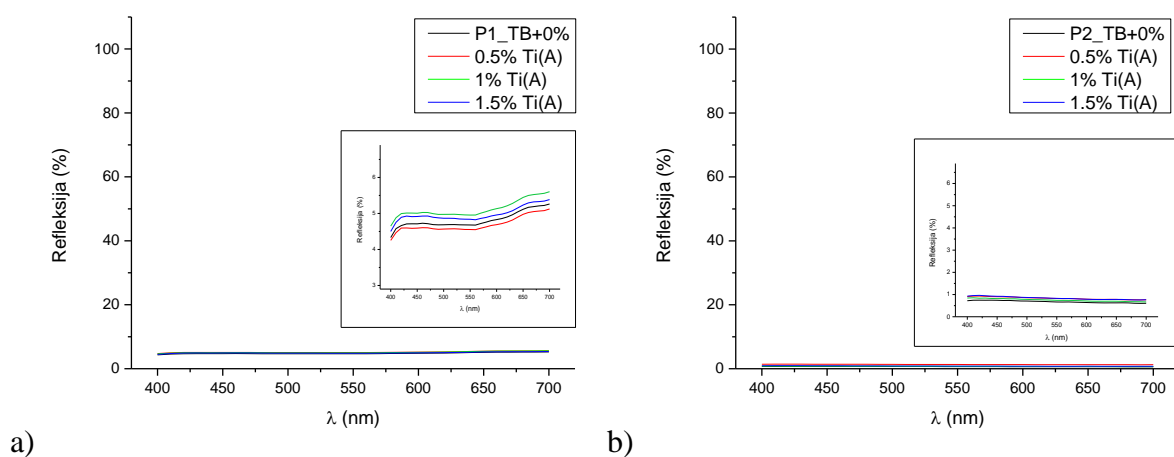
Slika 31. Krutost uzoraka pri savijanju na uzorcima s dodatkom nanočestica:  
 a) TiO<sub>2</sub> (anatas), b) TiO<sub>2</sub> (rutil), c) ZnO, d) nepremazani papir, e) premazani papir

Kao što je vidljivo na slici 31. nepremazani papir sa slojem boje bez nanočestica ima krutost pri savijanju u iznosu od 4,49 mNm, što je dvostruko više nego sam papir bez otiska (2,19 mNm). Papir P2 (premazani) sa slojem boje ima također značajno višu vrijednost krutosti

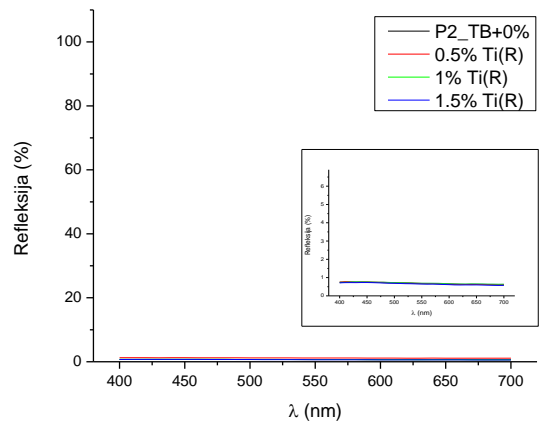
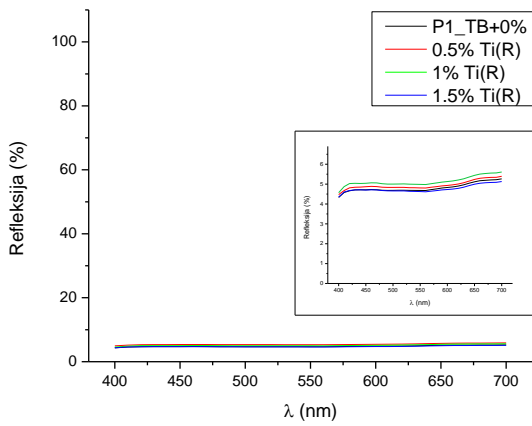
(8,90 mNm) što znači da sloj otisnute boje ima značajan utjecaj na krutost obje promatrane tiskovne podloge. Ovdje se još može spomenuti, kao što je vidljivo na dijagramima, da dodatak nanočestica značajno utječe na krutost pri savijanju kod nepremazanog papira (vrijednosti su povišene uslijed dodatka nanočestica), a manji je utjecaj nanočestica na krutost slojeva kod premazanog papira. Može se pretpostaviti da kod nepremazanog papira boja i nanočestice zapunjavaju pore papira, pa povećani udio nanočestica tako zapravo zapunjavanjem neravnina na papiru uzrokuje porast otpornosti na savijanje u odnosu na papir sa slojem boje bez nanočestica. Kod premazanog papira, dodatak nanočestica smanjuje krutost materijala što se može pojasniti pojavom aglomerata nanočestica pri većim koncentracijama koje utječu lokalno na samu strukturu UV boje (polimernu mrežu) i uzrokuju određeno smanjenje otpornosti na savijanje.

#### 4.7. Rezultati spektrofotometrijskih mjerenja

Na slikama 32 do 34 prikazani su rezultati spektrofotometrijskih mjerenja provedenih na svim promatranim uzorcima. Obzirom da su nanočestice dodavane u crnu tiskarsku boju, postotak refleksije promatranih uzoraka je nizak, ispod 10% refleksije za sve uzorke. Prema rezultatima se može vidjeti da nanočestice ne utječu na promjenu spektra refleksije za sve promatrane uzorke. Jedino se može primjetiti da je vrijednost postotka refleksije otisaka boja s i bez nanočestica viša na nepremazanom papiru u odnosu na refleksiju otisaka na premazanom papiru.



Slika 32. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom  $\text{TiO}_2(\text{A})$  nanočestica:  
a) nepremazani, b) premazani papir

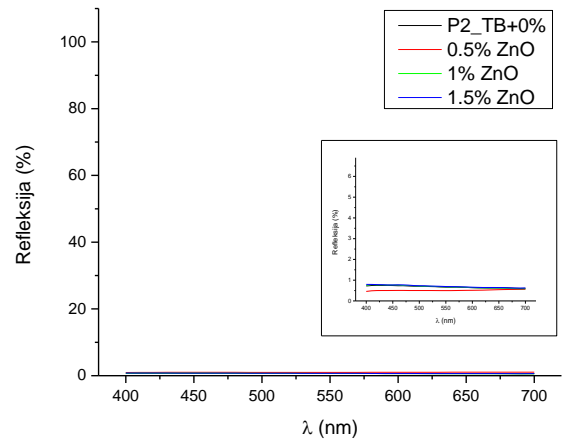
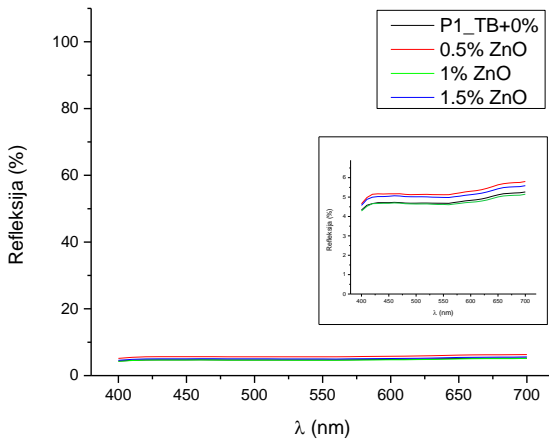


a)

b)

Slika 33. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom  $\text{TiO}_2(\text{R})$  nanočestica:

a) nepremazani, b) premazani papir



a)

b)

Slika 34. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom  $\text{ZnO}$  nanočestica:

a) nepremazani, b) premazani papir

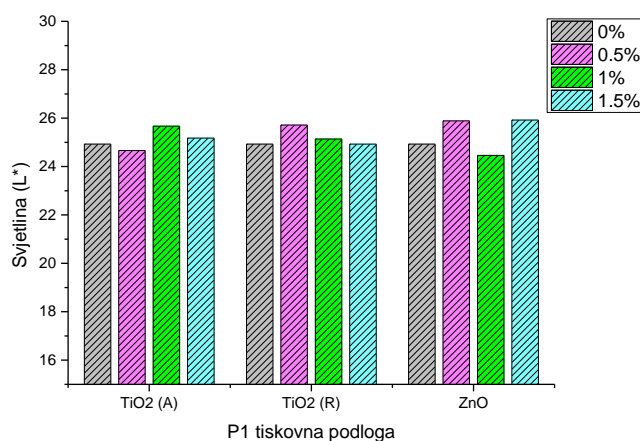
Za usporedbu rezultata optičkih svojstava uzoraka u tablici 10 su prikazani rezultati CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata otisaka i rezultati optičke gustoće. Kao što se može vidjeti, dodatak nanočestica nema značajan utjecaj na CIE  $L^*a^*b^*$  koordinate otisnutih uzoraka. Takav rezultat je i očekivan, obzirom da krivulje spektralne refleksije također nisu pokazale značajnije promjene. Kako bi se pokazalo u kojoj mjeri tiskovne podloge i dodatak nanočestica utječe na svjetlinu uzoraka (CIE  $L^*$ ) u dijagramu na Slici 35 prikazani su rezultati svjetline uzoraka.



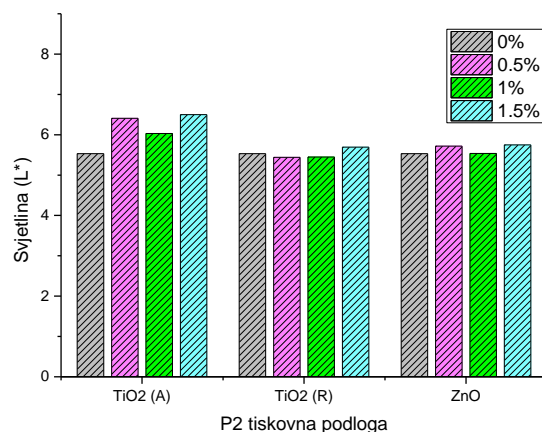
Tablica 10. Rezultati CIE L\*a\*b\* koordinata i optičke gustoće (D) uzoraka.

Tiskovna podloga	P1				P2			
	L*	a*	b*	D	L*	a*	b*	D
TB/0%	24,929	1,216	-0,284	1,836	5,533	-0,222	-0,966	2,919
TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (A)	24,663	1,053	-0,662	1,825	6,408	-0,083	-1,086	2,916
TB/1% TiO <sub>2</sub> (A)	25,67	1,344	-0,236	1,827	6,031	-0,141	-1,156	2,901
TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (A)	25,175	1,071	-0,638	1,769	6,5	-0,119	-1,165	2,872
TB/0,5% TiO <sub>2</sub> (R)	25,715	1,084	-0,324	1,734	5,44	-0,25	-0,962	2,926
TB/1% TiO <sub>2</sub> (R)	25,139	1,119	-0,499	1,785	5,448	-0,215	-1,054	2,913
TB/1,5% TiO <sub>2</sub> (R)	24,928	1,072	-0,504	1,801	5,693	-0,246	-1,059	2,9
TB/0,5% ZnO	25,887	1,275	-0,272	1,808	5,72	-0,202	-1,046	2,942
TB/1% ZnO	24,458	1,008	-0,622	1,823	5,537	-0,21	-1,158	2,972
ZnO 1.5%	25,92	1,222	-0,236	1,783	5,75	-0,158	-1,224	2,925

Kao što se može vidjeti, dodatak nanočestica nema značajnijeg utjecaja na svjetlinu otisaka. Može se primjetiti da je svjetlina uzoraka otisnutih na P2 (premazanom) papiru u određenoj mjeri manja od svjetline izmjerene na nepremazanom papiru. Ti su rezultati u korelaciji s rezultatima spektralne refleksije uzoraka, obzirom da je vrijednost refleksije također manja na uzorcima otisnutim na premazanom papiru. Takvi se rezultati mogu pojasniti različitom površinskom strukturom tiskovnih podloga koja očito utječe na optička svojstva otisaka. Na nepremazanom papiru spektralna refleksija i svjetlina imaju veće vrijednosti jer je kod otisnutih uzoraka više izražena upojnost papira zbog koje tiskarska boja u većoj mjeri prodire tijekom sušenja u strukturu vlakancima celuloze. Time površinska struktura otisaka na nepremazanom papiru nije homogena već prožeta vlakancima celuloze koji su vidljivi u strukturi papira. Na površini premazanog papira nema takvih struktura, na površini podloge se nalazi sloj premaza koji čini da je površina homogena i glatka te tiskarska boja u potpunosti prekriva površinu papira.



a)



b)

Slika 35. Svjetlina ( $L^*$ ) uzoraka: a) nepremazani, b) premazani papir

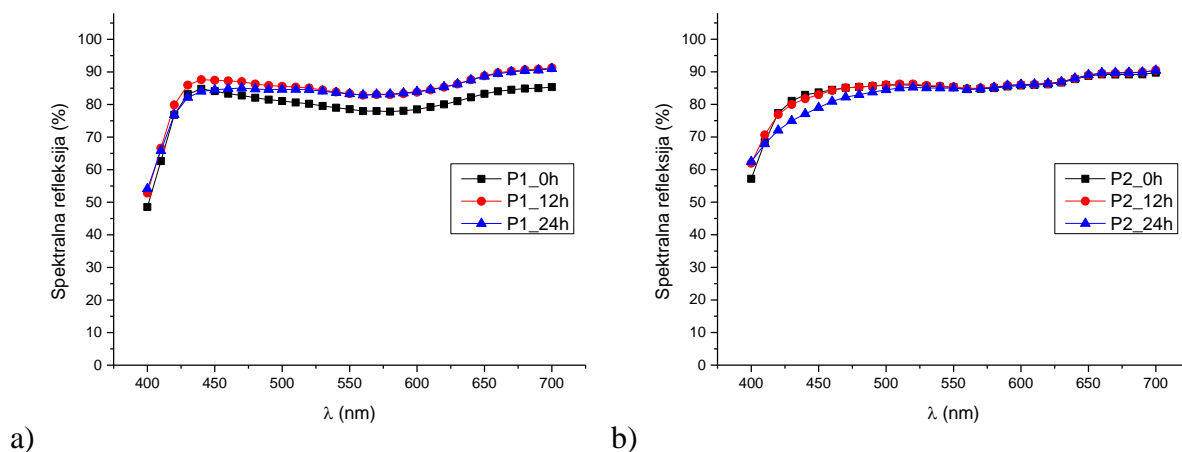
Spektrofotometrijska mjerenja ukazuju i na različite vrijednosti optičke gustoće otisaka. Iz tablice 10 je vidljivo da dodatak nanočestica u tiskarsku boju ima mali, gotovo beznačajan, utjecaj na optičku gustoću otisaka, ali da tiskovne podloge imaju značajan utjecaj. Rezultati D izmjereni na nepremazanom papiru (P1) iznose između 1,734 i 1,836 a vrijednosti D izmjerne na premazanom papiru (P2) iznose između 2,9 i 2,972. Takvi rezultati su posljedica upojnosti papira, interakcije površinskih struktura papira i tiskarske boje, kao i posljedice načina sušenja tiskarske boje. Na nepremazanom papiru tiskarska boja suši kombinacijom fizikalnog i kemijskog procesa, odnosno upijanjem (prodiranje) i polimerizacijom. Upijanjem dio veziva ulazi u pore vlaknaca celuloze a drugi dio zaostaje na površini gdje se veže uz pigment. Izlaganjem otisaka UV zračenju dolazi do trenutne reakcije polimerizacije koja čvrsto veže boju uz tiskarsku podlogu. UV boje sadrže fotoinicijatore koji su osjetljivi na UV zračenje, polimerne smole u obliku viskoznih oligomera koji sadrže reaktivne akrilatne grupe i koje osiguravaju osnovu boje i njena svojstva. Sadrže monomere (reaktivna otapala) koji se koriste za razrjeđivanje oligomera, različite additive i pigmente koji daju obojenje boji. UV zračenjem dolazi do međusobnog povezivanja komponenata u tiskarskoj boji i trenutnog učvršćivanja sloja boje na tiskovnoj podlozi. Kod premazanog papira tiskarska boja suši isključivo polimerizacijom. Reakcija fotopolimerizacije se odvija trenutno, a boja ne ulazi u pore vlaknaca već formira tanki fini flim na premazu papira. Iz tog je razloga i optička gustoća dobivenih otisaka različita.

## 4.7. Rezultati mjerenja uzoraka izloženih ubrzanom starenju

Na uzorcima koji su izloženi procesu ubrzanog starenja provedena su mjerenja mehaničkih i optičkih svojstava kako bi se utvrdilo u kojoj mjeri dodatak od 1% nanočestica TiO<sub>2</sub> (anantas), TiO<sub>2</sub> (rutil) i ZnO utječe na promjene promatranih svojstava.

### *Rezultati mjerenja spektralne refleksije tiskovnih podloga*

Na slici 36 prikazani su rezultati mjerenja spektralne refleksije tiskovnih podloga (bez boje) koje su podvrgnute ubrzanom starenju u trajanju od 12 i 24 sati. Starenjem se željelo utvrditi u kojoj mjeri nanočestice mogu utjecati na svjetlostalnost uzoraka. Na slici 36.a su prikazane spektralne refleksije nestarenih tiskovnih podloga i podloga starenih 12 i 24h, nepremazanog papira a na slici 36.b premazanog papira. Kao što je vidljivo, ubrzano starenje različito utječe na optička svojstva promatranih podloga. Na nepremazanom papiru uslijed starenja od 12 i 24 sata dolazi do povećanja spektralne refleksije promatrane podloge duž cijelog dijela spektra s manjom promjenom u području ljubičastog plavog dijela spektra (od 400 do 450 nm). Na premazanom papiru, promjena je drugačija, starenje od 24 sata uzrokuje veću promjenu nego 12 sati i ta je promjena primarno vidljiva u području ljubičastog plavog dijela spektra (od 400 do 500 nm). U ostalim dijelovima spektra nije vidljiva veća promjena u spektralnoj refleksiji.



Slika 36. Spektralna refleksija nestarenih tiskovnih podloga i starenih 12h i 24h:  
a) nepremazani, b) premazani papir

Prema vidljivim rezultatima, može se reći da veću svjetlostalnost ima premazani papir u odnosu na nepremazani. Očito je da starenjem dolazi do fotokemijske reakcije u površini tiskovnih podloga koja uzrokuje razgradnju lignina, glavnog sastojka iz drva (od 15 do 35%).

Drvo se sastoji od celuloze i lignina. Celuloza je najrasprostranjeniji organski spoj u prirodi, bijele boje, bez okusa i mirisa. Netopljiva je u vodi i u organskim otapalima, glavni je sastojak staničnih stijenki biljaka. To je polisaharid formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sastavljen od dugih nizova međusobno povezanih molekula disaharida celobioze, a kemijski se razlikuje od škroba i ostalih polisaharida. U gotovo čistom stanju nalazi se u pamuku (98 %), a u drvu je ima od 40 % do 50 %, uz lignin i druge primjese. Starenjem papira celuloza je podložna oksidaciji koja uzrokuje gubitak elektrona i oslabljuje njena mehanička svojstva što dovodi do apsorpcije svjetla ali taj proces oksidacije nije zaslužan za bojenje papira u žuto. Lignin je visokomolekularni polimer složene građe, kojim su obložena celulozna vlakanca u drvetu. Lignin je također podložan oksidaciji koja mijenja njegovu molekulsku strukturu i utječe na način na koji lignin apsorbira i reflektira svjetlost. Iz tog je razloga lignin, sa stanovišta proizvodnje papira, nepoželjan pratilac celuloze jer oksidacijom lignina papir postaje žućkast te ga se nastoji iz papirne mase u što većoj mjeri ukloniti. Prema dobivenim rezultatima veća je promjena nastala na površini nepremazanog papira, a kod površine premazanog, očito sloj premaza djelomično smanjuje oksidaciju lignina i sprječava jednaku strukturnu promjenu u podlozi. U nastavku su prikazani rezultati mjerenja CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata na tiskovnim podlogama (tablica 11) koje su izložene ubrzanom starenju (bez otiska boje). Prema rezultatima je vidljivo da se na obje tiskovne podloge svjetlina starenjem smanjuje te da dolazi i do promjena u položaju CIE  $a^*b^*$  koordinata. Tiskovna podloga P1 ima pomak  $a^*$  koordinate prema zelenom području (prema negativnom  $a^*$ ) a  $b^*$  koordinate prema pozitivnom području (žuti dio spektra). Na tiskovnoj podlozi P2 (premazani papir)  $a^*$  i  $b^*$  koordinate bilježe isti pomak, kao i kod podloge P1, prema zelenom i žutom području.

Tablica 11. Rezultati CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata nestarenih i starenih tiskovnih podloga.

Tiskovna podloga	$L^*$	$a^*$	$b^*$
P1-0h	93,684	1,039	-2,491
P1-12h	93,546	0,970	-1,426
P1-24h	93,460	0,696	0,292
P2-0h	94,093	-0,069	1,649
P2-12h	94,202	-0,206	2,026
P2-24h	93,988	-0,394	4,320

#### *Rezultati mjerenja otpornosti otisaka na otiranje*

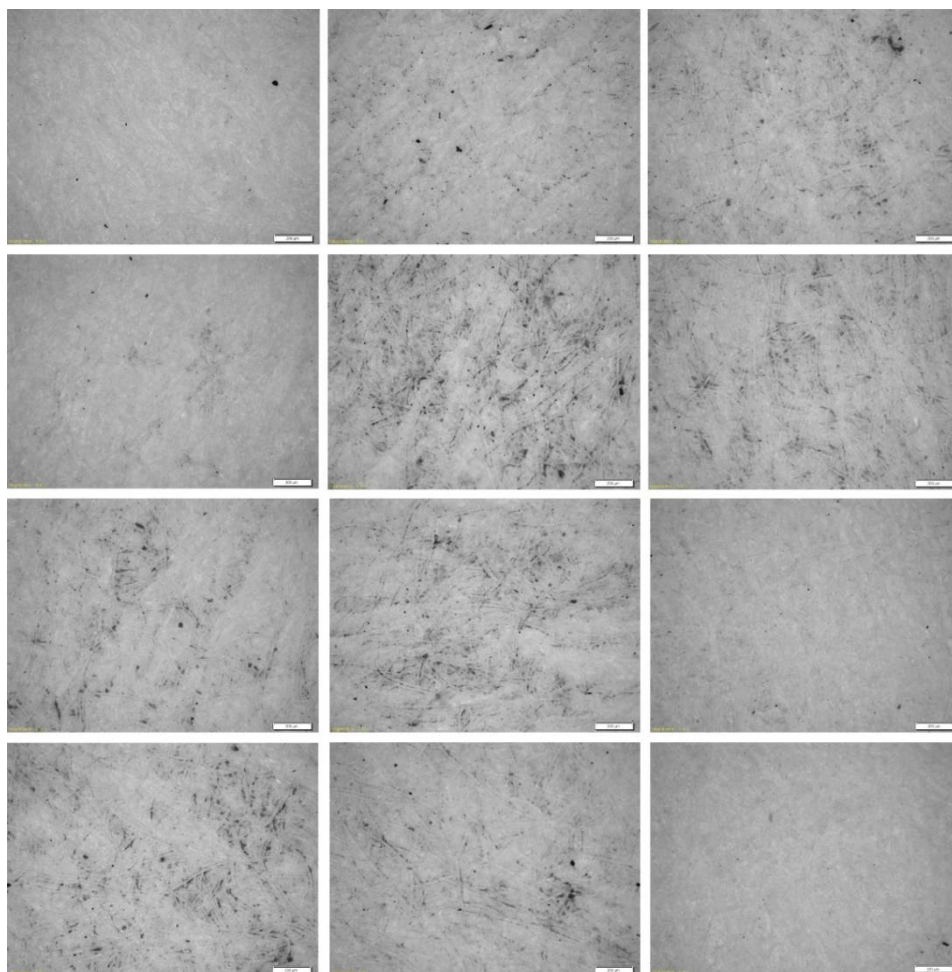
Mjerenje otpornosti otisaka na otiranje provedeno je na isti način i u istim uvjerima kao što je navedeno kod rezultata mjerenja nestarenih otisaka. Za provedbu testa otiranja pripremljeni su stareni uzorci papira s otisnutim bojama i dodatkom od 1% nanočestica te ofsetni papir

kao podloga za procjenu rezultata otiranja. U tablici 12. navedeni su rezultati vizualne procjene otiranja uzoraka prema sljedećim kriterijima: 1 - neprimjetno otiranje otisaka, 2 - male naznake otiranja otisaka, 3 - vidljivo otiranje otisaka, 4 - izraženo otiranje otisaka, 5 - vrlo izraženo otiranje otisaka. Za usporedbu su prikazani rezultati otiranja istih nestarenih uzoraka.

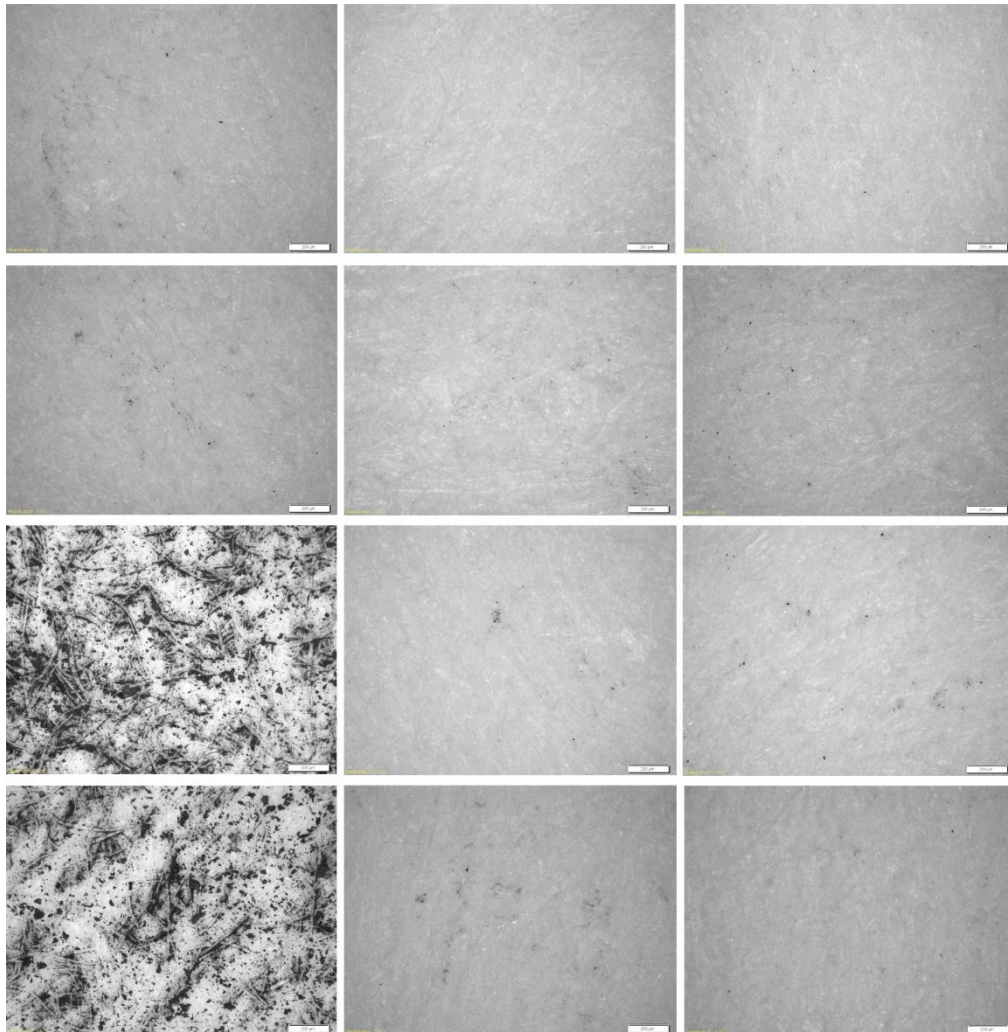
Tablica 12. Rezultati ispitivanja otpornosti starenih otisaka na otiranje.

Uzorak/Tiskovna podloga	P1-0h	P1-12h	P1-24h	P2-0h	P2-12h	P2-24h
TB/0%	1	2	3	1	1	1
TB/1% TiO <sub>2</sub> (A)	1	3	3	1	1	1
TB/1% TiO <sub>2</sub> (R)	3	4	1	5	1	1
TB/1% ZnO	4	4	1	4	1	1

Na temelju vizualne procjene i dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće: ubrzano starenje uzoraka je uzrokovalo određeno otiranje otisaka boje bez dodatka nanočestica na nepremazanom papiru (P1) za 12 (P1-12h) i 24 (P1-24h) sata starenja. Uzorci otisaka na nepremazanom papiru s dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub> (A) pokazuju da se otisci više otiru ukoliko su izloženi ubrzanom starenju. Zanimljivo je da dodatak TiO<sub>2</sub> (R) i ZnO nanočestica u boju uzrokuju smanjenje otiranja otisaka nakon 24 sata izlaganja otisaka ubrzanom starenju (ocjena 1, neprimjetno otiranje otisaka). U tablici se vidi da ubrzano starenje ne utječe na promjenu u otiranju otisaka bez dodatka nanočestica na premezanom papiru (P2), te da dodatak TiO<sub>2</sub> (A) osigurava svjetlostalnost otisaka također. Iz tablice se još mogu izdvojiti i rezultati otiranja otisaka s dodatkom TiO<sub>2</sub> (R) i ZnO dobiveni na premazanom papiru prema kojima se vidi da dodatak od 1% nanočestica smanjuje otiranje s ocjene 5 i 4 (izraženo i vrlo izraženo otiranje otisaka) na ocjenu 1. Na temelju provedenih vizualnih procjena može se zaključiti slijedeće: kod obje tiskovne podloge dodatak 1% nanočestica TiO<sub>2</sub> (R) i ZnO pozitivno djeluje na otiranje otisaka, natočito kod procjene otiranja nakon 24 sata izlaganja otisaka ubrzanom starenju. Na slikama 37 i 38 prikazane su mikroskopske snimke otiranih površina uzoraka nepremazanog i premazanog papira. Kao što je vidljivo, snimke potvrđuju vizualnu procjenu rezultata otiranja.



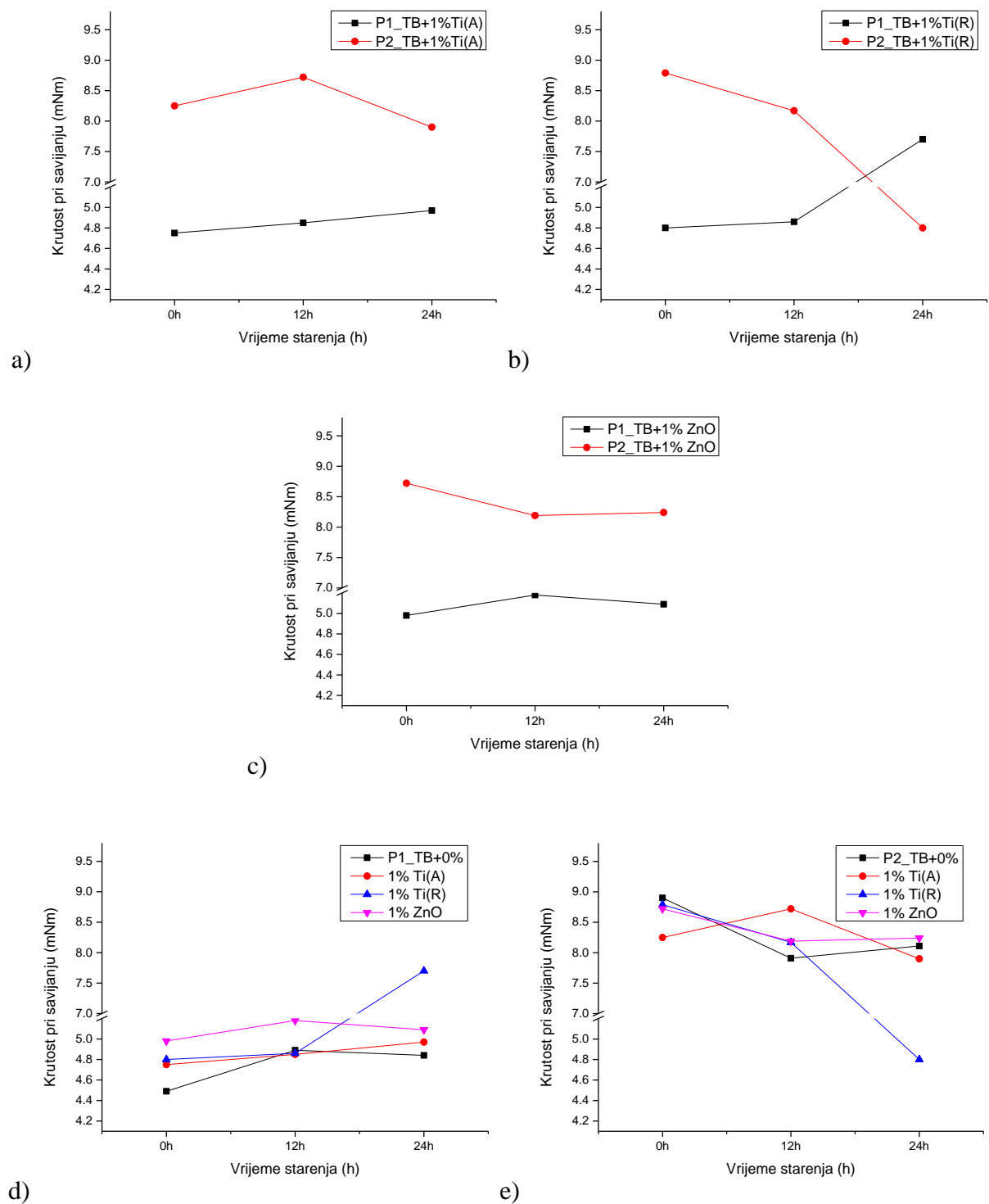
Slika 37. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za za uzorke starene 0, 12 i 24h (s lijeva), nepremazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 1% TiO<sub>2</sub> (anatas), c) 1% TiO<sub>2</sub> (rutil), d) 1% ZnO



Slika 38. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za za uzorke starene 0, 12 i 24h (s lijeva), premazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 1% TiO<sub>2</sub> (anatas), c) 1% TiO<sub>2</sub> (rutil), d) 1% ZnO

#### *Rezultati mjerenja krutosti starenih otisaka pri savijanju*

Određivanje mehaničkih svojstava uzoraka, osim što može imati značajan utjecaj na mogućnosti manipuliranja nestarenih otisaka, značajna je i mehanička analiza krutosti otisaka koji su izloženi ubrzanom starenju. Kao što se vidi na slici 39., dodatak nanočestica pozitivno djeluje na krutost starenih otisaka na nepremazanom papiru. Na premazanom papiru vidljivo je samo pozitivno djelovanje nano-TiO<sub>2</sub> (A) nakon 12 sati izlaganja otisaka starenju. Na ostale uzorke premazanog papira dodatak nanočestica nema pozitivan učinak.



Slika 39. Krutost uzoraka pri savijanju na starenim uzorcima s dodatkom 1% nanočestica: a) TiO<sub>2</sub> (A), b) TiO<sub>2</sub> (R), c) ZnO, d) nepremazani papir, d) premazani papir

### Rezultati mjerenja spektralne refleksije otisaka

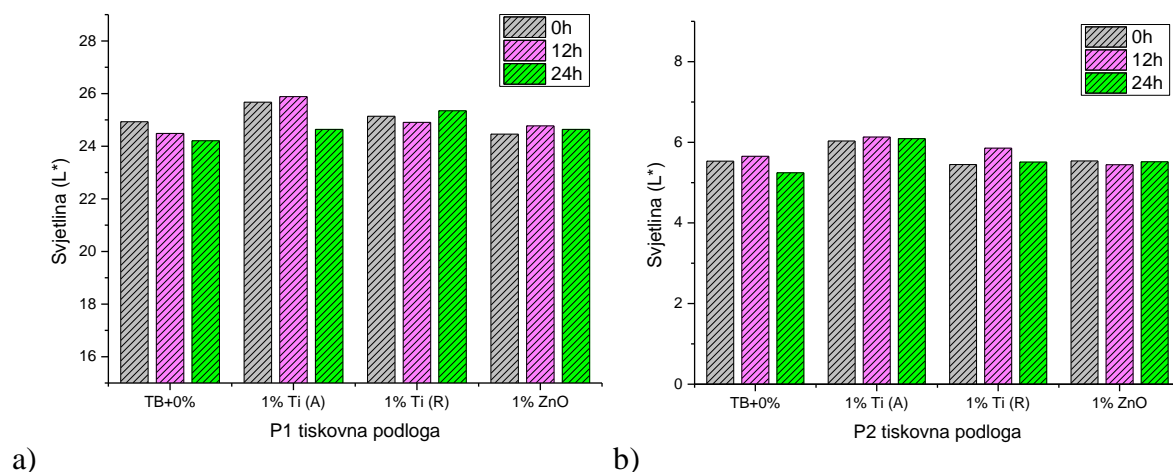
Za analizu optičkih promjena otisaka koje nastaju zbog izlaganja uzoraka ubrzanom starenju promatrane su CIE L\*a\*b\* vrijednosti. Vrijednosti spektralne refleksije nisu pokazale



značajnije promjene u slojevima. Kao što je vidljivo u tablici 13. i na slici 40, ubrzano starenje utječe na smanjenje svjetline otisaka boje bez dodatka nanočestica, na obje tiskovne podloge. Zasigurno je uzrok tome fotokemijska promjena koja se odvija u površini tiskovnih podloga, ali i promjena koje se događaju u sloju otisnute boje kada su izložene procesu ubrzanog starenja. Dodatkom nanočestica najveća je promjena zabilježena dodatkom  $\text{TiO}_2(\text{A})$  u boju otisnutu na nepremazanom papiru i to nakon 24h starenja, gdje se vidi da je svjetlina smanjena. Dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2(\text{R})$  i  $\text{ZnO}$  u tiskarsku boju i starenjem uzoraka nema značajnijih promjena u svjetlini slojeva. Slični su rezultati vidljivi na premazanom papiru. Dodatak  $\text{TiO}_2(\text{A})$  u određenoj mjeri se povećava svjetlinu otisaka, ali se starenjem svjetlina ne mijenja. Nadalje, proces ubrzanog starenja ne utječe značajno na promjene u slojevima u koje su dodane nanočestice  $\text{TiO}_2(\text{R})$  i  $\text{ZnO}$ .

Tablica 13. Rezultati CIE  $L^*a^*b^*$  koordinata i optičke gustoće (D) nestarenih i starenih uzoraka.

Tiskovna podloga	P1				P2			
	L*	a*	b*	D	L*	a*	b*	D
Otisnuti slojevi								
TB/0%	24,929	1,216	-0,284	1,836	5,533	-0,222	-0,966	2,919
TB/0%-12h	24,486	1,058	-0,180	1,842	5,654	-0,238	-1,238	2,948
TB/0%-24h	24,206	1,043	-0,116	1,851	5,243	-0,269	-1,026	2,968
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{A})$	25,67	1,344	-0,236	1,827	6,031	-0,141	-1,156	2,901
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{A})$ -12h	25,883	1,236	-0,040	1,801	6,131	-0,173	-1,265	2,931
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{A})$ -24h	24,637	0,992	-0,320	1,814	6,090	-0,181	-1,182	2,928
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{R})$	25,139	1,119	-0,499	1,785	5,448	-0,215	-1,054	2,913
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{R})$ -12h	24,907	0,993	-0,371	1,797	5,856	-0,289	-1,144	2,908
TB/1% $\text{TiO}_2(\text{R})$ -24h	25,346	0,986	-0,335	1,774	5,508	-0,255	-1,091	2,941
TB/1% $\text{ZnO}$	24,458	1,008	-0,622	1,823	5,537	-0,21	-1,158	2,972
TB/1% $\text{ZnO}$ -12h	24,771	0,998	-0,377	1,802	5,444	-0,253	-1,146	2,946
TB/1% $\text{ZnO}$ -24h	24,637	0,992	-0,320	1,814	5,517	-0,256	-1,164	2,958



Slika 40. Svjetlina ( $L^*$ ) nestarenih i starenih uzoraka s dodatkom nanočestica: a) nepremazani, b) premazani papir

Prema rezultatima CIE  $a^*b^*$  koordinata je vidljivo da otisci na nepremazanom papiru bez i s dodatkom nanočestica imaju pomak  $a^*$  koordinate prema zelenom području (prema negativnom  $a^*$ ) a  $b^*$  koordinate prema pozitivnom području (žuti dio spektra). Na tiskovnoj podlozi P2 (premazani papir)  $a^*$  koordinata bilježi isti pomak, prema zelenom području a  $b^*$  koordinata ima pomak prema negativnoj vrijednosti (plavom području).

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju je promatran utjecaj nanočestica na optička, površinska i mehanička svojstva otisaka u uvjetima ubrzanog starenja u tehnici fleksotisak. Korištene su nanočestice titanijevog dioksida (anatas i rutilni) i cinkovog oksida koje su u različitim udjelima dodane u komercijalnu crnu tiskarsku boju. Za otiskivanje su pripravljene CtP tiskovne forme a kao tiskovna podloga su korištene dvije vrste papira, nepremezani i premazani.

Analizom rezultata mjerenja zaključeno je slijedeće:

- nepremazana tiskovna podloga ima više vrijednosti slobodne površinske energije premazane podloge s time da obje podloge imaju više izraženu disperznu od polarne faze SPE. Polarna faza je više izražena kod premazanog papira iz razloga što je vjerojatno premaz (sloj) primarno na bazi vode, što pokazuju i vrijednosti kontaktnog kuta vode čije su vrijednosti niže na premazanom papiru nego na nepremazanom. Nepremazani papir ima više izražena disperzna svojstva što se vidi i na izračunu kontaktnog kuta dijodometana, čija je vrijednost manja na nepremazanom papiru u odnosu na premazani, odnosno, pokazuje bolje močenje s primarno disperznom kapljevinom.
- mikroskopske snimke otisaka bez dodatka nanočestica na nepremazanom i premazanom papiru pokazuju razlike u površinskim strukturama izabranih tiskovnih podloga. Površinska struktura otisaka na nepremazanom papiru je nehomogena i neujednačena zbog celuloznih vlaknaca koja su vidljiva u strukturi tiskovne podloge. Kod otiska na premazanom papiru mikroskopske snimke pokazuju da tiskovna podloga nije vidljiva, površinu u potpunosti prekriva sloj tiskarske boje koji se nalazi na sloju premaza papira. Sloj boje je homogen, ravan i ujednačen.
- dodatak različitih nanočestica u tiskarsku boju različito utječe na površinska svojstva slojeva na nepremazanom papiru. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  (anatas) i  $\text{ZnO}$  u tiskarsku boju smanjuju se polarna svojstva otisnutog sloja a povećanje udjela nanočestica  $\text{TiO}_2$  (rutil) uzrokuje povećanje polarnih svojstava promatranog sloja. Nadalje, rezultati su pokazali da različite nanočestice uzrokuju povećanje slobodne površinske energije što se može pozitivno iskoristiti za fino podešavanje adhezije tiskarskih boja na promatranom tiskovnoj podlozi.
- rezultati površinskih svojstava slojeva otisnutih na premazanom papiru su slični kao i na nepremazanom, odnosno,  $\text{TiO}_2$  (anatas) i  $\text{ZnO}$  smanjuju polarna svojstva otisnutog sloja a povećanje udjela nanočestica  $\text{TiO}_2$  (rutil) uzrokuje povećanje polarnih svojstava promatranog sloja. Na svim promatranim slojevima se ukupna površinska energija smanjuje osim uslijed dodatka  $\text{ZnO}$  nanočestica gdje se površinska energija slojeva povećava.

- rezultati parametara adhezije su pokazali da slobodna međupovršinska energija ima najniže vrijednosti i dobru adheziju u sustavima bez dodatka nanočestica na obje tiskovne podloge. Približne su vrijednosti slobodne međupovršinske energije izračunate u sustavima s dodatkom nano-ZnO, dok su ostale vrijednosti slobodne međupovršinske energije povećane što govori o slabijoj adheziji. Što se tiče vrijednosti rada adhezije, vidi se povećanje vrijednosti (bolja adhezija) u sustavima s dodatkom ZnO također. Vrijednosti koeficijenta razlijevanja pozitivne su za sve promatrane sustave, što ukazuje na dobro močenje promatranih komponenata.

- dodatak nanočestica u tiskarsku boju različito utječu na otpornost otisaka na otiranje. Većinom dodatak nanočestica nepovoljno utječe na otiranje vrijednosti vizualne procjene na obje tiskovne podloge ukazuju na vidljivo i izraženo otiranje otisaka. Jedino uzorci slojeva na nepremazanom i premazanom papiru s dodatkom 1% TiO<sub>2</sub> (A) i 1,5% ZnO pokazuju neprimjetno otiranje i male naznake otiranja, te 1,5% TiO<sub>2</sub> (R) na premazanom papiru.

- dodatak nanočestica značajno utječe na krutost pri savijanju kod nepremazanog papira, a manji je utjecaj nanočestica na krutost slojeva kod premazanog papira. Može se pretpostaviti da kod nepremazanog papira boja i nanočestice zapunjavaju pore papira, pa povećani udio nanočestica tako zapravo zapunjavanjem neravnina na papiru uzrokuje porast otpornosti na savijanje u odnosu na papir sa slojem boje bez nanočestica. Kod premazanog papira, dodatak nanočestica smanjuje krutost materijala što se može pojasniti pojavom aglomerata nanočestica pri većim koncentracijama koje utječu lokalno na samu strukturu boje i uzrokuju određeno smanjenje otpornosti na savijanje.

- rezultati mjerenja optičkih svojstava su pokazali da nanočestice ne utječu na promjenu spektra refleksije za sve promatrane uzorke. Jedino se može primjetiti da je vrijednost postotka refleksije otisaka boja s i bez nanočestica viša na nepremazanom papiru u odnosu na refleksiju otisaka na premazanom papiru.

- rezultati mjerenja uzoraka izloženih ubrzanom starenju pokazali različitu svjetlostalnost promatranih podloga, odnosno da veću svjetlostalnost ima premazani papir u odnosu na nepremazani. Rezultati mjerenja CIE L\*a\*b\* koordinata su pokazali da se na obje tiskovne podloge starenjem svjetlina smanjuje te da dolazi i do sličnih promjena u položaju CIE a\*b\* koordinata. Uzorci obaju podloga imaju zabilježen pomak a\* koordinate prema zelenom području a b\* koordinate prema žutom dijelu spektra.

- rezultati mjerenja provedeni na starenim uzorcima pokazali su pozitivan utjecaj dodatka nanočestica na mehanička svojstva otisaka. Uzorci otisaka na nepremazanom papiru pokazali su da 1% dodatak TiO<sub>2</sub> (R) i ZnO nanočestica u boju pozitivno djeluje na smanjenje otiranja

otisaka nakon 24 sata izlaganja otisaka ubrzanom starenju. Na premazanom papiru se pokazalo da dodatak  $\text{TiO}_2$  (A) osigurava bolju svjetlostalnost otisaka te da dodatak 1%  $\text{TiO}_2$  (R) i  $\text{ZnO}$  dobiveni na premazanom papiru značajno smanjuje otiranje otisaka.

- rezultati mjerenja krutosti otisaka pri savijanju su pokazali da dodatak nanočestica pozitivno djeluje na krutost starenih otisaka na nepremazanom papiru. Na premazanom papiru vidljivo je samo pozitivno djelovanje nano- $\text{TiO}_2$  (A) nakon 12 sati izlaganja otisaka starenju. Na ostale uzorke premazanog papira dodatak nanočestica nema pozitivan učinak.

- analizom optičkih promjena otisaka koje nastaju zbog izlaganja uzoraka ubrzanom starenju i rezultatima CIEL\*a\*b\* koordinata je zaključeno da se na obje tiskovne podloge svjetlina otisaka starenjem smanjuje te da dolazi i do promjena u položaju CIE a\*b\* koordinata. Na nepremazanoj podlozi otisak ima pomak a\* koordinate prema zelenom području a b\* koordinata prema žutom dijelu spektra. NSloj boje na premazanom papiru pokazuje pomak a\* koordinate prema zelenom području a b\* koordinata prema plavom području.

Provedbom istraživanja potvrđene su postavljene hipoteze: dodatak nanočestica u tiskarsku boju za fleksotisak moguće je dobiti funkcionalni otisak jer nanočestice ne utječu na optička svojstva otisaka; određene nanočestice pozitivno utječu na mehanička svojstva dobivenih otisaka i dodatak nanočestica pozitivno utječe na svjetlostalnost otisaka.

## 6. LITERATURA

- [1] *Grafički tehničar tiska*, powerpoint prezentacija, dostupno na: <https://nastava.asoo.hr/graficka-tehnologija-i-audio-vizualno-oblikovanje/graficki-tehnicar-tiska/> 19.3.2022.
- [2] Bertić I., Mrvac N., Kičinbaći J., (2007.) *Trendovi razvoja fleksografskog tiska*, dostupno na: [https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=127964](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=127964), 19.3.2022.
- [3] Krušelj A., (2019.) *Grafička priprema i izrada fotopolimernih tiskovnih formi za fleksotisak*, diplomski rad, University North / Sveučilište Sjever Koprivnica
- [4] Slišković, A. (2021.) *Određivanje funkcionalnih svojstava premaza dobivenih UV fluorescentnom bojom s dodatkom nanočestica u tehnici fleksotisak*, diplomski rad, Grafički fakultet, Zagreb
- [5] *Computer to plate*, powerpoint prezentacija, dostupno na: [Computer to Plate - Presentation](#), 21.3.2022.
- [6] Mahović Poljaček S., (2021.) *CtP tehnologije – digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb.
- [7] Slika preuzeta sa: <https://www.mdpi.com/2079-6412/10/2/136/htm>, 21.3.2022.
- [8] Bolanča, S., (2013.), *Tisak ambalaže*, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
- [9] *Tiskarske boje za konvencionalne tiskarske tehnike*, powerpoint prezentacija, dostupno na: <http://materijali.grf.unizg.hr/media/>, 22.3.2022.
- [10] Sutlović A., Lukunić D., Tarbuk A., (2015) *Dizajn luminiscentnim efektima na platnu od lana i kudjelje*, dostupno na: [https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=245661](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=245661), 22.3.2022.
- [11] *Fluorescent pigment colors*, web stranica, dostupna na: [http://printwiki.org/Fluorescent\\_Pigment\\_Colors](http://printwiki.org/Fluorescent_Pigment_Colors) 23.3.2022.
- [12] *Phosphorescent pigments*, web stranica, dostupna na: <https://lifesciences.honeywell.com/us/en/products/authentication-technologies/phosphorescent-pigments> 23.3.2022.

- [13] Slika preuzeta sa: <https://lifesciences.honeywell.com/us/en/products/authentication-technologies/phosphorescent-pigments>, 23.3.2022.
- [14] Dobrić, E., Bates, I., Zjakić, I., (2013.) *Utjecaj nečistoća u tiskovnoj podlozi na deformaciju rasterskog elementa i prirast rastertonske vrijednosti u novinskom tisku*, članak, dostupan na: <https://hrcak.srce.hr/file/161793>, 1.4.2022.
- [15] Horvatić S., (2011). *Fleksotisak tisak ambalaže*, Markulin d.o.o., Zagreb
- [16] Ivanković M., (2011.) *Nanomaterijali i nanoproizvodi - Mogućnosti i rizici*, članak, dostupan na: <https://hrcak.srce.hr/68146>, 2.4.2022.
- [17] Kosović M., (2015.) *Nanostrukturalna svojstva visoko luminiscentnoga poroznoga silicija*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- [18] *Nanotehnika*, članak, dostupan na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42898> , 1.4.2022.
- [19] *Nanoparticles in paints*, web strannica, dostupno na: <https://nanopartikel.info/en/basics/cross-cutting/nanoparticles-in-paints/> , 1.4.2022.
- [20] *Titanijev dioksid*, web stranica, dostupno na: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev\\_dioksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid), 1.4.2022.
- [21] *Cinkov oksid*, web stranica, dostupno na: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Cinkov\\_oksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Cinkov_oksid), 1.4.2022.
- [22] Gopinath, S., (2020.), *Nanoparticles in Analytical and Medical Devices*, USA
- [23] Slika preuzeta sa: <https://tendringphysicaltesting.com/product/igt-f1-f1-basic-f1-uv-f1-corrugated-f1-100/> , 15.4.2022.
- [24] Slika preuzeta sa: <http://en.technigraf.de/portfolio/aktiprint-l/>, 15.4.2022.
- [25] Slika preuzeta sa: [https://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP\\_KatalogOpreme\\_FINAL-WEB\\_v2.pdf](https://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf) , 15.4.2022.

## 7. POPIS SLIKA

Slika 1. Sustav za obojenje s klasičnim rakelom [3] .....	2
Slika 2. Sustav za obojenje s komornim rakelom [3] .....	3
Slika 3. Presjek tiskovne forme za visoki tisak [3] .....	4
Slika 4. Gumena tiskovna forma [3] .....	5
Slika 5. Polimerna tiskovna forma [3] .....	6
Slika 6. Shematski prikaz CtP postupka izrade tiskovnih formi [3].....	7
Slika 7. Spektar zračenja s glavnim linijama izvora zračenja koji se koriste u CtP sustavima.....	8
Slika 8. Presjek tiskovne forme s LAMS slojem [3] .....	9
Slika 9. LAMS postupak izrade tiskovne forme po fazama.....	10
Slika 10. TIL postupak izrade tiskovne forme po fazama.....	11
Slika 11. Postupak graviranja tiskovne forme po fazama.....	12
Slika 12. Prikaz ovojne tiskovne forme [2] .....	13
Slika 13. Fleksografska boja na bazi vode [13] .....	15
Slika 14. UV fleksografska boja [4] .....	16
Slika 15. IGT F1 uređaj.....	24
Slika 16. Technigraf Aktiprint L 10-1.....	25
Slika 17. Goniometar Dataphysics OCA 30 [4] .....	26
Slika 18. Lorentzen & Wettre Bending Tester [25] .....	30
Slika 19. Hanatek Rub and Abrasion Tester.....	32
Slika 20. X-Rite Gretag Machbeth Eye One Pro.....	34
Slika 21. Spektralni denzitometar TECHKON SpectroDens.....	35
Slika 22. Mikroskopske snimke površine tiskovnih podloga: a) nepremazani, b) premazani papir (povećanje 5x) .....	36
Slika 23. Spektralna refleksija tiskovnih podloga (P1– nepremazani papir, P2 – premazani papir) .....	38
Slika 24. Mikroskopske snimke površine tiskovnih podloga: a) nepremazani, b) premazani papir (povećanje 5x) .....	39
Slika 25. Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na uzorcima s dodatkom nanočestica, nepremazani papir: a) TiO <sub>2</sub> (anatas), b) TiO <sub>2</sub> (rutil), c) ZnO.....	39



Slika 26. Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na uzorcima s dodatkom nanočestica, premazani papir: a) TiO <sub>2</sub> (anatas), b) TiO <sub>2</sub> (rutil), c) ZnO.....	41
Slika 27. Slobodna površinska energija na uzorcima s dodatkom nanočestica, nepremazani papir: a) TiO <sub>2</sub> (anatas), b) TiO <sub>2</sub> (rutil), c) ZnO.....	42
Slika 28. Slobodna površinska energija na uzorcima s dodatkom nanočestica, premazani papir: a) TiO <sub>2</sub> (anatas), b) TiO <sub>2</sub> (rutil), c) ZnO.....	43
Slika 29. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za nepremazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 0, 1 i 1,5% TiO <sub>2</sub> (anatas), c) 0, 1 i 1,5% TiO <sub>2</sub> (rutil), d) 0, 1 i 1,5% ZnO.....	46
Slika 30. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za premazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 0, 1 i 1,5% TiO <sub>2</sub> (anatas), c) 0, 1 i 1,5% TiO <sub>2</sub> (rutil), d) 0, 1 i 1,5% ZnO.....	47
Slika 31. Krutosti uzoraka pri savijanju na uzorcima s dodatkom nanočestica: a) TiO <sub>2</sub> (anatas), b) TiO <sub>2</sub> (rutil), c) ZnO, d) nepremazani papir, e) premazani papir.....	48
Slika 32. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom TiO <sub>2</sub> (A) nanočestica:a) nepremazani, b) premazani papir.....	49
Slika 33. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom TiO <sub>2</sub> (R) nanočestica:a) nepremazani, b) premazani papir.....	50
Slika 34. Spektralna refleksija uzoraka s dodatkom ZnO nanočestica:a) nepremazani, b) premazani papir.....	51
Slika 35. Svjetlina (L*) uzoraka: a) nepremazani, b) premazani papir.....	52
Slika 36. Slika 36. Spektralna refleksija nestarenih tiskovnih podloga i starenih 12h i 24h: a) nepremazani, b) premazani papir.....	53
Slika 37. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za uzorke starene 0, 12 i 24h (s lijeva), nepremazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 1% TiO <sub>2</sub> (anatas), c) 1% TiO <sub>2</sub> (rutil), d) 1% ZnO.....	56
Slika 38. Mikroskopski prikaz otiranih površina na ofsetnom papiru za za uzorke starene 0, 12 i 24h (s lijeva), premazani papir: a) boja bez dodatka nanočestica, b) 1% TiO <sub>2</sub> (anatas), c) 1% TiO <sub>2</sub> (rutil), d) 1% ZnO.....	57
Slika 39. Krutost uzoraka pri savijanju na starenim uzorcima s dodatkom 1% nanočestica: a)TiO <sub>2</sub> (A), b) TiO <sub>2</sub> (R), c) ZnO, d) nepremazani papir, d) premazani papir.....	58
Slika 40. Svjetlina (L*) nestarenih i starenih uzoraka s dodatkom nanočestica: a)nepremazani, b) premazani papir.....	60

## 9. POPIS TABLICA

Tablica 1. Potencijalne funkcionalne prednosti nanočestica u bojama [19] .....	21
Tablica 2. Sastav korištenih uzoraka boje.....	23
Tablica 3. Debljina i gramatura tiskovnih podloga.....	24
Tablica 4. Površinska napetost referentnih kapljevina.....	28
Tablica 5. Kontaktni kutovi i slobodna površinska energija tiskovnih podloga.....	38
Tablica 6. CIE L*a*b* vrijednosti tiskovnih podloga.....	39
Tablica 7. Parametri adhezije na nepremazanom papiru.....	45
Tablica 8. Parametri adhezije na premazanom papiru.....	46
Tablica 9. Rezultati ispitivanja otpornosti otisaka na otiranje.....	47
Tablica 10. Rezultati CIE L*a*b* koordinata i optičke gustoće (D) uzoraka. .....	52
Tablica 11. Rezultati CIE L*a*b* koordinata nestarenih i starenih tiskovnih podloga.....	54
Tablica 12. Rezultati ispitivanja otpornosti starenih otisaka na otiranje.....	56
Tablica 13. Rezultati CIE L*a*b* koordinata i optičke gustoće (D) nestarenih i starenih uzoraka.....	60