

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Mihaela Galaš



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

DJELOVANJE NANOČESTICA TiO_2 NA FUNKCIONALNA SVOJSTVA SPECIJALNIH BOJA U TEHNICI FLEKSOTISKA

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:

Mihaela Galaš

Zagreb, 2021

Rješenje

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Sanja Mahović Poljaček na utrošenom vremenu, velikoj pomoći i trudu tijekom izrade ovoga završnog rada.

Zahvaljujem se Tari Vagner, Luciji Pavlović, Marini Ramljak i Barbari Bošnjak na tri godine divnog studentskog života i podrške koju su mi pružale.

Zahvaljujem se svojim cimericama Ireni Črnec i Katarini Pofuk na podršci i provedenom vremenu u SD Stjepan Radić. Također zahvaljujem se cijeloj našoj animatorskoj skupini i Krunoslavu Detiću.

Zahvaljujem se Marku na ogromnom strpljenju, podršci i vjeri u mene.

Zahvaljujem se mami Slađani i tati Josipu na svemu jer bez njih sada ne bi bila ovdje. Zahvaljujem svojoj braći Dominiku i Matiji.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Grafičkog fakulteta koji su u bilo kojoj mjeri utjecali na moj daljnji razvoj kao studenta i osobe.

Sažetak

Fleksotisak je najzastupljenija tehnika tiska u ambalažnoj industriji te zadržava najveći dio tržišta vezan uz ambalažnu industriju. Glavna karakteristika je mogućnost tiska na različitim upojnim i neupojnim podlogama te na neravnim površinama. Fleksotisak kao tehnika tiska može koristiti različite vrste tiskarskih boja za otiskivanje među kojima su i luminiscentne boje. Iz tog razloga fleksotisak je izabran za tehniku tiska u ovom istraživanju. UV luminiscentne boje mogu se koristiti u industriji ambalaže za ispis kontrolnih oznaka, za nanošenje funkcionalnih premaza, premaza za sigurnosne uređaje, UV senzore itd. Kako bi se poboljšala svojstva UV premaza luminiscentnoj boji dodane su nanočestice. Nanočestice postaju sastavom mnogih boja jer poboljšavaju njihovu učinkovitost.

Cilj ovoga istraživanja je poboljšati mehanička i površinska svojstva UV luminiscentnog premaza za tehniku fleksotiska dodavanjem promjenjivih koncentracija nanočestica titanijevog dioksida u UV luminiscentni premaz. Otiskivanje se vršilo na bijelom ofsetnom i recikliranom papiru. U istraživanju su mjerena mehanička svojstva, otpornost na kidanje i otiranje uzorka. Također određivana su površinska svojstva uzorka i spektralna refleksija.

Ključne riječi: luminiscencija, nanočestice, fleksotisak

SADRŽAJ

1. UVODNI DIO.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1 Tiskovne forme za fleksotisak.....	3
2.1.1. Konvencionalni postupak izrade tiskovnih formi	3
2.1.2. „Computer to Plate“ postupak izrade tiskovnih formi	4
2.1.3. Fotopolimerna tiskovna forma	5
2.1.4. Gumene tiskovne forme	8
2.1.5. Tiskovne forme za fleksotisak izrađene CtP postupkom	9
2.2. Tiskovne podloge za fleksotisak	13
2.3. Tiskarske boje za fleksotisak.....	14
2.3.1. Tiskarske boje na bazi organskih otapala i bojila na bazi vode	14
2.3.2. UV tiskarske boje.....	15
2.3.3. Luminiscentne tiskarske boje	16
2.4. Nanočestice.....	17
2.4.1. Nanočestice titanijevog dioksida (TiO ₂)	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Plan rada	19
3.2. Materijali	20
3.2.1. Luminiscentna boja	20
3.2.2. Nanočestice titanijevog dioksida.....	21
3.2.3. Tiskovne podloge	21
3.2.4. Tiskovna forma	22
3.3. Korišteni uređaji	22
3.4. Metode mjerenja	26
3.4.1. Određivanje mehaničkih svojstava uzoraka.....	26
3.4.1.1. Otpornost prema kidanju	26
3.4.1.2. Otpornost na otiranje	27
3.4.2. Određivanje površinskih svojstava	29
3.4.2.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije	29
3.4.2.2. Spektralna refleksija	31
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. Rezultati mjerenja otpornosti premaza prema kidanju	32
4.2. Rezultati mjerenja otpornosti premaza na otiranje.....	34

4.3. Rezultati kontaktnog kuta i slobodne površinske energije	35
4.4. Rezultati spektralne refleksije	42
4.5. Vizualna analiza uzoraka.....	44
5. ZAKLJUČAK.....	49
6. LITERATURA	50

1. UVODNI DIO

Fleksotisak je direktna tehnika visokog tiska koja je prije bila nazivana anilinski tisak zbog tiskarskih boja koje su bile na bazi anilina. Tiskovne forme koje se koriste za otiskivanje u fleksotisku imaju tiskovne površine koje su izbočene i nalaze se u ravnini materijala udubljene slobodne površine. Tijekom postupka reprodukcije tiskovne površine primaju boju s aniloks valjka koja se potom pritiskom cilindra otiskuje na tiskovnu podlogu. [1] [2]



Slika 1. Jana ledeni čaj, etiketa izrađena fleksotiskom [3]

Zbog svoje mekane i fleksibilne tiskovne forme koje se mogu prilagoditi različitim tiskovnim podlogama, fleksotisak se upotrebljava za otiskivanje na valovitom kartonu, papiru, plastičnim i metalnim folijama (slika 1.), a svakako je najzastupljenija tehnika tiska u ambalažnoj industriji. [2]

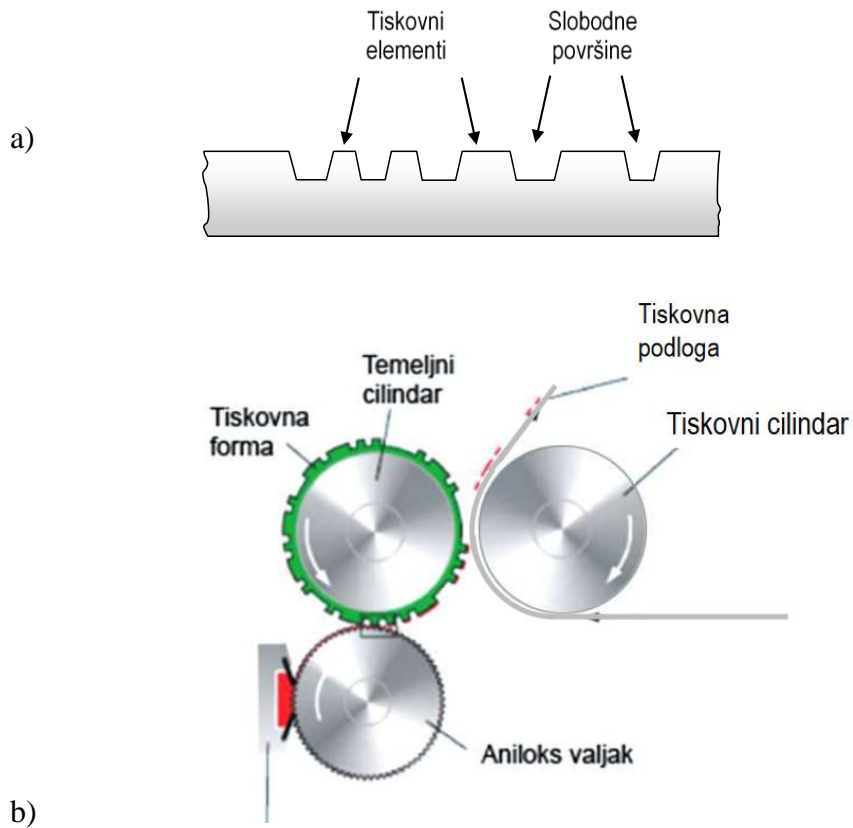
Fleksotisak se prema vrsti i karakteristikama grafičkog proizvoda može podijeliti:

1. Tisak ambalaže
2. Etiketni tisak
3. Tisak valovitog kartona. [4]

Fleksotisak radi na principu otiskivanja cilindar-cilindar te se tiskovna jedinica za fleksotisak sastoji od temeljnog cilindra, tiskovnog cilindra i uređaja za bojenje koji se sastoje od mekanog valjka duktora i aniloks valjka koji je rastriran. Na temeljnom cilindru se nalazi tiskovna forma dok tiskovni cilindar pritišće tiskovnu podlogu na temeljni cilindar.

Sustav obojenja funkcioniše tako da duktor, koji je djelomično uronjen u bojanik, prenosi boju na aniloks valjak. Rakel uklanja višak boje s aniloks valjka koji prenosi tiskarsku boju na izbočene tiskovne elemente na tiskovnoj formi. U slijedećem koraku, tiskovna forma prenosi tiskarsku boju na tiskovnu podlogu.

Presjek tiskovne forme je prikazan na slici 2.a, a princip otiskivanja u fleksotisku na slici 2.b.



Slika 2. Princip otiskivanja u fleksotisku [5]

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Tiskovne forme za fleksotisak

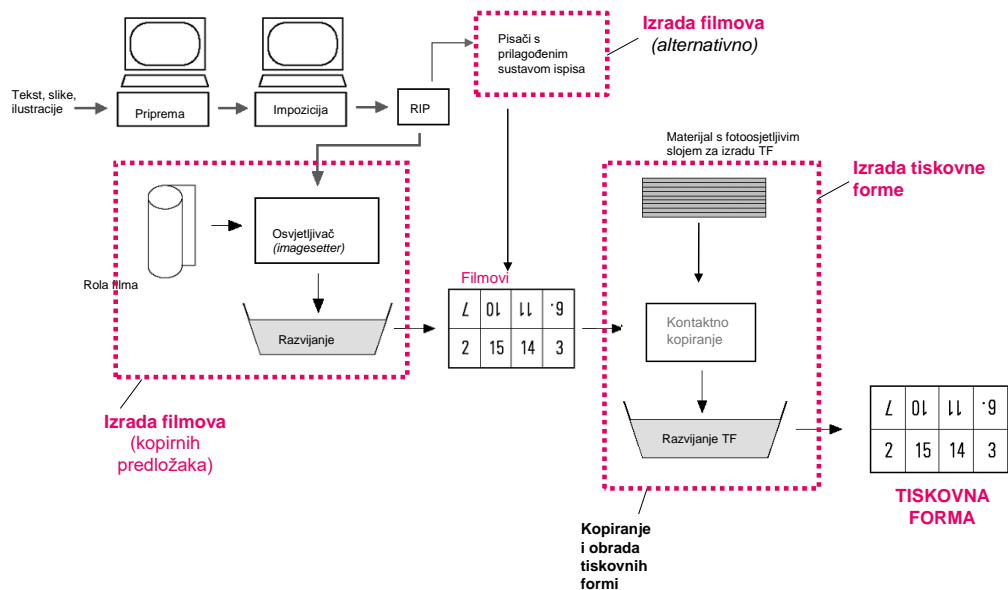
Tiskovna forma se može definirati kao materijal s kojeg se vrši otiskivanje kako bi se dobio otisak. [6] Tiskovna forma za fleksotisak se izrađuje od prirodne ili sintetske gume i fotopolimera. Fotopolimeri su fotoosjetljivi materijali što omogućava da pri izradi tiskovne forme i ekspoziciji, tiskovni elementi očvrstnu polimerizacijom dok slobodne površine ostaju nepolimerizirane. [7]

Važan parametar tiskovne forme je njezina visina jer utječe na tvrdoću tiskovne forme i deformaciju tiskovnih elemenata tijekom otiskivanja. Tiskovne forme veće visine su ujedno i mekše te se s takvim tiskovnim formama tiska na manje glatke površine, npr. tisak na valovite ljepenke. [2] Obzirom na manju tvrdoću takvih tiskovnih formi, kod njih je tijekom otiskivanja više izražena deformacija tiskovnih elemenata, te se iz tog razloga većinom koriste za tisak manje zahtjevnih motiva. Da bi se smanjile deformacije i svele na najmanju moguću veličinu, danas su trendovi na primjeni tiskovnih formi čija je visina manja od 1,5 mm. Nekadašnje tiskovne forme imale su visinu koja je iznosila od 1,70 mm do 6,35 mm. Primjena tiskovnih formi manje visine, omogućila je i otiskivanje na različite glatke tiskovne podloge i širenja mogućnosti otiskivanja zahtjevnijih motiva.

2.1.1. Konvencionalni postupak izrade tiskovnih formi

Shematski prikaz konvencionalnog postupka izrade tiskovnih formi prikazan je na slici 3. Nakon unosa podataka u računalo radi se priprema tiskovnog arka i postupak obrade podataka u *Raster Image Processor-u*. Nakon toga filmovi se osvjetljavaju u uređajima za ispis na filmove (tzv. laserski osvjetljavači). Razvijanjem i fiksiranjem u otopinama razvijача i fiksira dobiva se stabilna slika na filmu. Negativ predložak se vakuumom, u kopirnoj rami, dovodi u kontakt s površinom neosvijetljenog polimera. Dijelovi koji su na predlošku transparentni omogućavaju prolazak UV zračenja do površine polimera, UV zračenje pokreće polimerizaciju u sloju pri čemu nastaju tiskovne površine. Predložak mora imati vrijednost optičke gustoće od 4,5 jer manja optička gustoća bi mogla dovesti do prolaska zračenja kroz

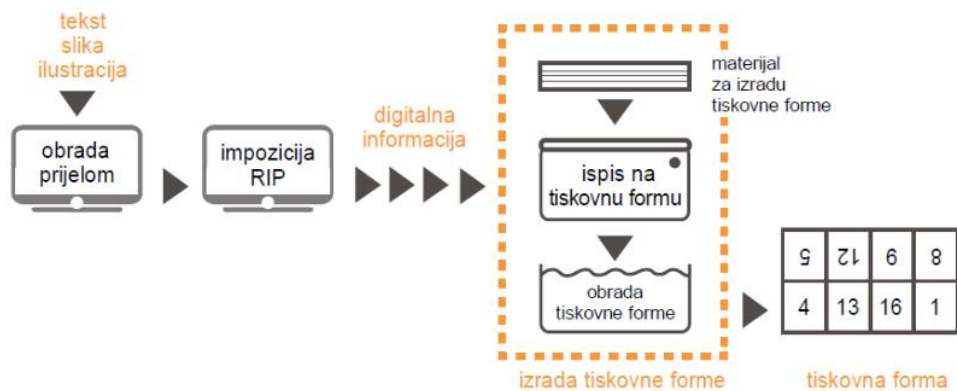
zacrtnjenja. Razvijanjem nastaje zapis na tiskovnoj formi koji se tiskarskom bojom prenosi na tiskovnu podlogu. [6]



Slika 3. Konvencionalni postupak izrade tiskovnih formi [6]

2.1.2. „Computer to Plate“ postupak izrade tiskovnih formi

Ovim postupkom je eliminiran veliki broj međuprocasa koji su se koristili u konvencionalnom postupku te se smanjila mogućnost pogreške u tim međuprocесima. Kod CtP postupka računalno generirana slika gotovog proizvoda se prenosi kao digitalna informacija izravno na tiskovnu formu (slika 4.). Nakon provedene obrade podataka i impozicije digitalna informacija se usmjerava prema CtP uređaju. U CtP uređaju aktivira se optički sustav koji pomoću laserske zrake formira zapis na tiskovnoj formi. Korak nakon je kemijska i mehanička obrada materijala kako bi se na površini formirali tiskovni elementi i slobodne površine. U CtP sustavima je eliminirana izrada grafičkim filmova kao i svi popratni procesi i materijali korišteni tijekom izrade. [8]



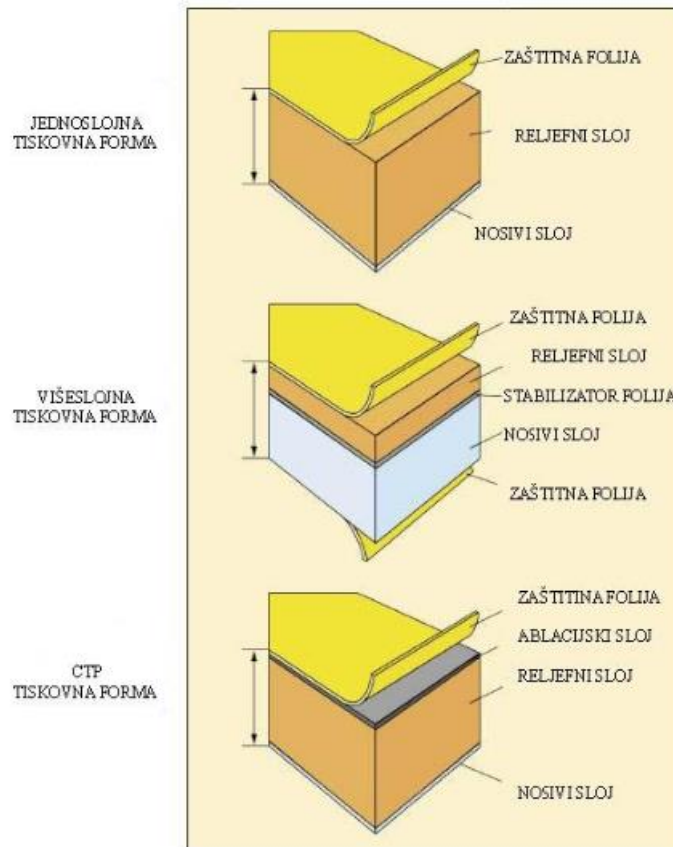
Slika 4. CtP postupak [9]

2.1.3. Fotopolimerna tiskovna forma

Fotopolimerni materijal, koji je vrlo osjetljiv na UV zračenje, isporučuje se u obliku ploča ili u tekućem agregacijskom stanju. Tiskovna forma na koju je nanesen sloj fotopolimera se osvjetljava kroz negativ film. Nakon UV osvjetljavanja fotopolimer se stvrdne na svim osvjetljenim površinama. Nakon osvjetljavanja slijedi ispiranje vodom svih neosvijetljenih površina te nakon toga na tiskovnoj formi ostaju samo tiskovni elementi. [4]

Fotopolimernu tiskovnu formu možemo podijeliti na tiskovne forme od čvrstog fotopolimera i tiskovnu formu od tekućeg fotopolimera.

Tiskovne forme od čvrstog fotopolimera su najkorišteniji tip fotopolimernih tiskovnih formi u fleksotisku, a mogu biti jednoslojne i višeslojne (slika 5.). Postupak izrade je isti za jednoslojne tiskovne forme kao i za višeslojne. Višeslojne tiskovne forme koristimo kod tiska visoke kvalitete. [2]



Slika 5. Presjek fotopolimernih tiskovnih formi

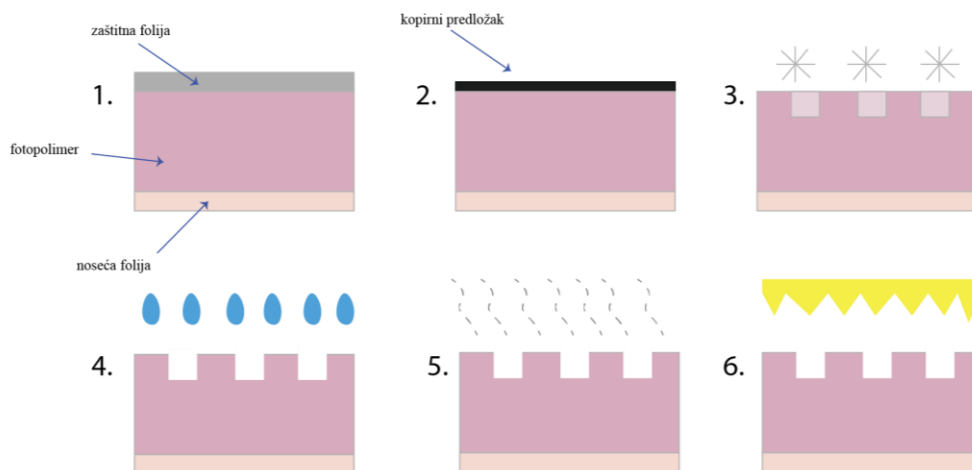
[10]

Podloga (baza) tiskovne forme može biti od poliestera (u obliku tanke folije) ili od metala (najčešće aluminij). U slučaju kada je baza tiskovne forme od poliesterske folije, tijekom izrade, potrebno je provesti fazu preekspozicije (stražnje ekspozicije), odnosno, provodi se osvjetljavanje tiskovne forme sa stražnje strane, kroz poliestersku foliju, radi formiranja čvrste opne u polimeru koja će nositi tiskovne elemente. Ukoliko je baza tiskovne forme od metala, preekspozicija se ne provodi. Isto tako, danas su dostupne na tržištu i tiskovne forme s poliesterskom bazom, koje su već tvornički preeksponirane kako bi se ubrzao postupak izrade tiskovne forme u industriji.

Faze izrade tiskovne forme građene od čvrstog fotopolimera su sljedeće (slika 6.):

1. Uklanjanje zaštitne folije;

2. Kontaktno kopiranje (glavna ekspozicija) - odvija se kroz stranično ispravni negativski kopirni predložak. Dijelovi koji su osvijetljeni polimeriziraju i postaju netopivi. Dolazi do formiranja tiskovnih površina;
3. Kemijsko i mehaničko razvijanje - uklanjaju se neosvijetljeni dijelovi fotopolimera pomoću otapala ili suhim postupkom ispuhivanja;
4. Ispiranje;
5. Sušenje;
6. Postekspozicija - cijela površina tiskovne forme se osvijetli kako bi se dovršila polimerizacija te se smanjila ljepljivost tiskovne forme kako bi joj se povećala izdržljivost. [8]

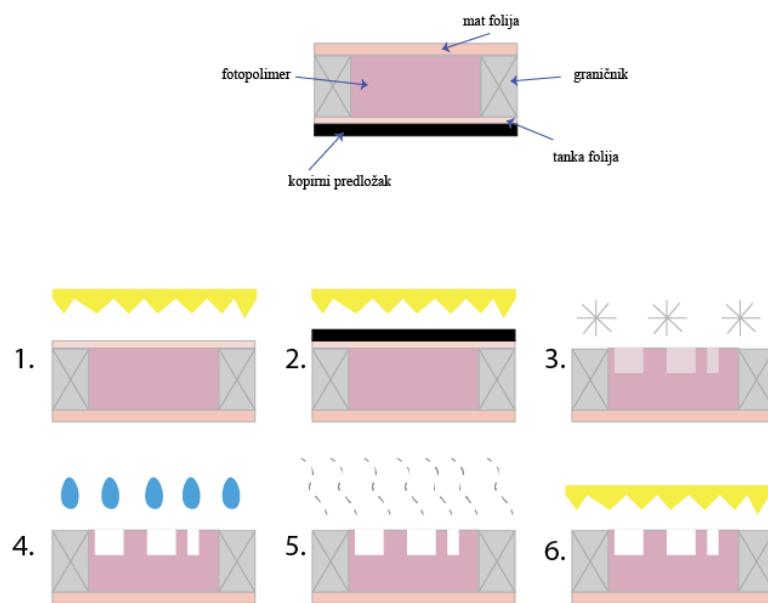


Slika 6. Postupak izrade tiskovne forme za čvrste fotopolimerne tiskovne forme

Tiskovne forme od tekućeg polimera sastavljene su od polipropilena digomera, poliester, poliuretana i akrilata te izgledom imaju teksturu meda. Tiskovna forma nastaje tako da se tekući fotopolimer izlijeva na dimenzionalnu stabilnu podlogu koja je ograničena graničnicima da se spriječi izlijevanje polimera. Nedostatak tekućeg fotopolimera je nejednolika debljina tiskovne forme, mogućnost zadržavanja mjehurića zraka unutar forme i kreći vijek uporabe. Izrada je jeftina a ovu tiskovnu formu koristimo obično kod novinskog tiska, tiska na kartonima i valovitim ljepljenkama. [2] Postupak je skoro pa isti kao i kod čvrstog polimera samo što ovdje postoji stražnja ekspozicija. Stražnja ekspozicija služi kako bi stvorili opnu koja nosi tiskovne elemente i dodatno ojačali dimenzionalnu stabilnost između podloge i fotopolimera. [8]

Faze izrade tiskovne forme građene od tekućeg polimera su sljedeće (slika 7.):

1. Preekspozicija (stražnja ekspozicija) – formiranje opne koja nosi tiskovne elemente;
2. Kontaktno kopiranje (glavna ekspozicija) - odvija se kroz stranično ispravni negativski kopirni predložak. Dijelovi koji su osvijetljeni polimeriziraju i postaju netopivi. Dolazi do formiranja tiskovnih površina;
3. Kemijsko i mehaničko razvijanje - uklanjaju se neosvijetljeni dijelovi fotopolimera pomoću otapala ili suhim postupkom ispuhivanja;
4. Ispiranje;
5. Sušenje;
6. Postekspozicija - cijela površina tiskovne forme se osvijetli kako bi se dovršila polimerizacija te se smanjila ljepljivost tiskovne forme kako bi joj se povećala izdržljivost. [11]



Slika 7. Postupak izrade tiskovne forme od tekućeg fotopolimera

2.1.4. Gumene tiskovne forme

Gumene tiskovne forme se izrađuju u višefaznom postupku a prva faza je da se metalna (cinkova) pločica osloji fotoosjetljivim slojem te se na nju stavi negativ predložak. Nakon osvijetljavanja u kopirnoj rami dolazi do fotokemijske reakcije polimerizacije. Mjesta koja su osvijetljena postaju netopiva u otopini razvijачa.

Fotoosjetljivi sloj koji nije osvijetljen ostaje topiv i uklanja se procesom razvijanja u otapalima. Nakon procesa razvijanja slijedi jetkanje metalne pločice određenom koncentracijom dušične kiseline. Na mjestima gdje je fotoosjetljiv sloj uklonjen otopina dušične kiseline kemijski otapa cink, a na mjestima tiskovnih površina cink se ne otapa. Dobivena ploča se pritišće na vrući materijal u kojem nakon stvrdnjavanja ostaje reljef. Gotova tiskovna forma se dobiva da se u dobiveni reljef izlije guma koja se nakon vulkanizacije vadi iz kalupa.

Nedostatak ove vrste tiskovnih formi je to što ima slabu dimenzionalnu stabilnost te iz toga razloga daje veliki prirast rasterskog elementa. Također iz ekoloških razloga nisu prihvatljive zbog uporabe dušične kiseline. Danas se gumene tiskovne forme izrađuju isključivo CtP postupcima.

2.1.5. Tiskovne forme za fleksotisak izrađene CtP postupkom

Dostupna su tri različita sustava kojima je moguće CtP postupkom izraditi tiskovne forme za visoki tisak:

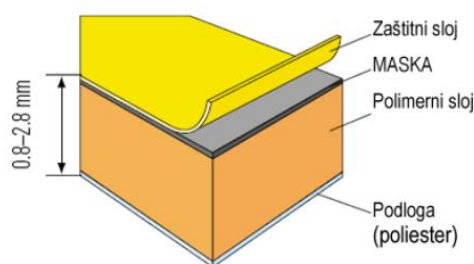
1. Laserski ispis primjenom maske
2. Lasersko i mehaničko graviranje materijala
3. Izravna izrada ovojnih tiskovnih formi

U CtP postupcima film je eliminiran kao nositelj informacije o proizvodu pa su se pojavili postupci koji koriste tzv. masku kako bi se osigurala geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Maska ima ulogu grafičkog filma, tijekom osvijetljavanja tiskovne forme maska omogućuje da jedan dio polimernog materijala bude osvijetljen dok drugi ostaje neosvijetljen. Maska je građena na bazi grafita i visoke je gustoće zacrnenja kako bi što bolje simulirala ulogu grafičkog filma.

Danas se koriste dva postupka izrade tiskovnih formi kod kojih se primjenjuje maska: LAMS i TIL postupci.

1. LAMS („Laser ablated mask“) postupak

LAMS postupak je postupak kod kojeg se koristi LAMS maska te je jedan od najčešće korištenih postupaka u izradi tiskovnih formi. LAMS maska omogućava prijenos informacija na površinu tiskovne forme te je predložena na polimernom materijalu. Na površini LAMS maske se nalazi zaštitna folija koja samu masku štiti od mehaničkih oštećenja i uklanja se pred sami postupak izrade. Osnovu tiskovne forme čini polietilenska folija koja daje dimenzionalnu stabilnost formi (slika 8.).



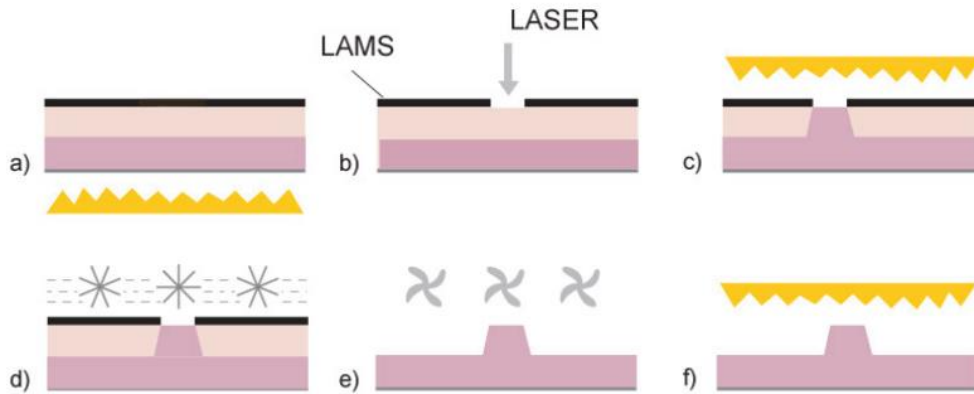
Slika 8. CtP tiskovna forma

[13]

Faze izrade tiskovne forme LAMS postupkom (slika 9.):

- a) Predekspozicija, izlaganje donjeg dijela tiskovne forme UV zračenju. Predekspozicijom dolazi do polimerizacije u fotopolimernom materijalu i učvršćivanja samog polimernog sloja za podlogu. Trajanja predekspozicije određuje geometrijsku razliku između tiskovnih i slobodnih površina.
- b) Uklanjanje zaštitnog filma s LAMS maske.
- c) Ablacija maske u CtP uređaju za ispis. LAMS maska je građena od materijala osjetljivog na toplinsko zračenje, laserska zraka na temelju informacija iz računala uklanja dijelove LAMS maske postupkom termalne ablacije na mjestima budućih tiskovnih elemenata.
- d) Glavna ekspozicija – izlaganje tiskovne forme UV zračenju pri čemu dolazi do polimerizacije u dijelu polimernog sloja koji je osvijetljen i do formiranja tiskovnih elemenata.
- e) Slijedi mehaničko i kemijsko uklanjanje LAMS maske i topljivih dijelova polimernog sloja.

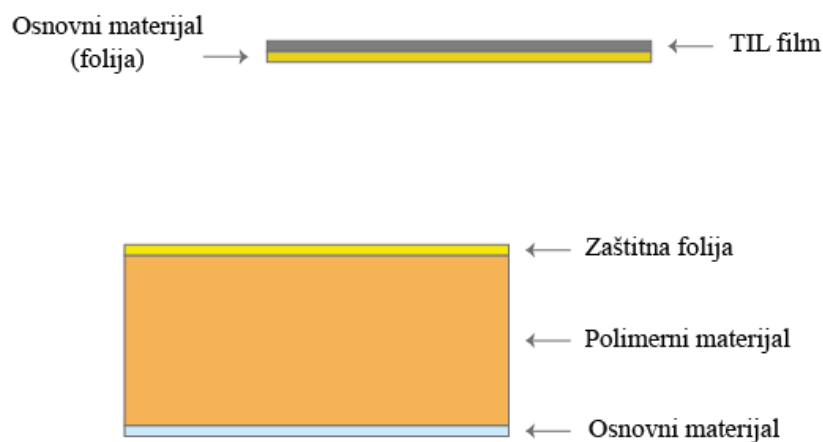
- f) Sušenjem u sušioniku dolazi do hlapljenja preostalih čestica razvijачa i vode.
- g) Postekspozicija je zadnji korak izlaganja UV zračenju kako bi tiskovna forma imala bolja mehanička svojstva i manju ljepljivost površine.



Slika 9. LAMS postupak izrade tiskovnih formi
[13]

2. TIL („Thermal imaging layer“) postupak (slika 10.)

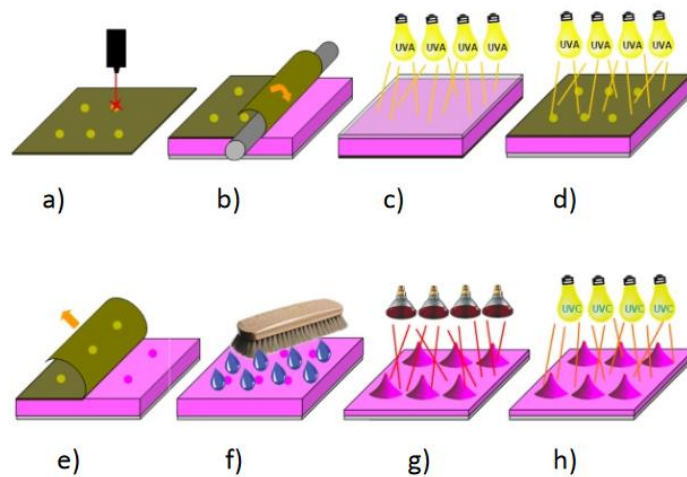
TIL postupak se razlikuje od LAMS postupka zbog korištenja TIL filma. TIL film ima ulogu grafičkog filma i omogućava prijenos informacija na površinu tiskovne forme. TIL film se koristi kao zasebni medij te nije predložen kao LAMS maska. TIL film se sastoji od poliesterske baze i sloja maske na bazi ugljika. Tiskovna forma sadrži polietilensku podlogu, polimerni materijal i zaštitni sloj.



Slika 10. TIL film i tiskovna forma za TIL postupak

Faze izrade tiskovne forme TIL postupkom (slika 11.):

- a) Ablacija TIL filma laserom u CtP uređaju za ispis kako bi se uklonio dio maske na mjestima budućih tiskovnih površina.
- b) Laminiranjem se povezuju TIL film i polimerni materijal te se istovremeno uklanja zaštitna folija kako bi došlo do što manjeg doticaja kisika i polimera.
- c) Predekspozicija se provodi sa stražnje strane tiskovne forme kako bi se polimerni materijal što bolje pričvrstio uz podlogu i kako bi se formirala opna koja osigurava stabilnost tiskovnih elemenata.
- d) Glavna ekspozicija, tiskovnu formu izlažemo UV zračenju kroz TIL film pri čemu dolazi do polimerizacije u osvjetljenim dijelovima polimernog sloja i formiranju tiskovnih elemenata.
- e) Mehanički uklanjamo TIL film s površine polimera.
- f) Slijedi faza razvijanja pri čemu se uklanjaju neosvijetljeni dijelovi s površine tiskovne forme.
- g) Sušenje.
- h) Postekspozicija tiskovne forme provodi se radi poboljšanja mehaničkih svojstva tiskovne forme i smanjenja ljepljivosti površine. [12]

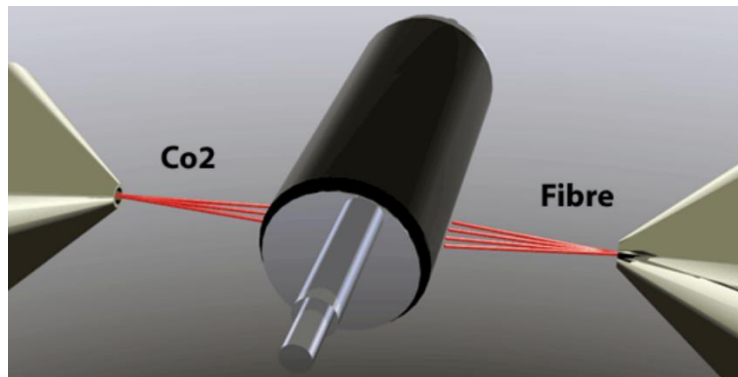


Slika 11. TIL postupak izrade tiskovnih formi

[13]

U proteklih desetak godina na tržištu su se pojavili CtP sustavi koji omogućavaju izradu tiskovnih formi u samo dvije procesne faze. Radi se o postupku laserskog graviranja a najčešće se danas koristi za izradu tiskovnih formi od gumenih

materijala. U prvoj fazi izrade materijal za izradu tiskovne forme se postavlja u CtP uređaj gdje se, na temelju informacije iz računala laserom uklanjaju mjesta lobodnih površina. Višak materijala se nakon graviranja uklanja sustavom za usisavanje ili procesom ispiranja. Za graviranje se koriste CO₂ laseri velike snage (2,5kW), a i moguća je kombinacija vlaknastim laserom kako bi se dobili složeniji motivi (Slika 12.). [6]



Slika 12. Graviranje gumene tiskovne forme kombinacijom CO₂ i vlaknastog lasera [13]

2.2. Tiskovne podloge za fleksotisak

Tehnikom fleksotiska se tiska na velik broj različitih materijala, a ti materijali mogu biti različito obrađeni. Površine na koje se tiska ovom tehnikom tiska mogu biti hrapave i glatke tiskovne podloge, premazane ili nepremazane, papir, karton, ljepenka, laminati, plastika i metal.

Tiskovne podloge na koje se otiskuje fleksotiskom:

- a) Fleksibilna ambalaža, folija, plastika
- b) Papirnate i plastične vrećice
- c) Etikete, omotni materijali, kutije od valovite ljepenke, složive kutije
- d) Metalne konzerve i kutije, blister ambalaža
- e) Plastične boce, tube i plastični poklopci [14]

2.3. Tiskarske boje za fleksotisak

Uloga tiskarske boje je prenos informacije pomoću tiskovne forme na tiskovnu podlogu što je više moguće realističnije. Osnovne komponente tiskarskih boja su pigmenti, veziva, otapala, smole, punila, sikativi i radni ostali dodaci. Nanos tiskarske boje se može kretati od 2 do 60 μm , a debljina nanosa ovisi o tehnici tiska. [14] Tiskarska boja se tijekom otiskivanja u fleksotisku pomoću duktora ili komornog rakela prenosi na aniloks valjak, a s aniloks valjka na tiskovnu formu. Uloga aniloks valjka je doziranje tankog i jednoličnog nanosa tiskarske boje na tiskovnu formu. Sustav za obojenje je jednostavne građe te ne sadrži valjka za razribavanje zbog niske viskoznosti boje.

Prijenos boje na tiskovnu formu se može odvijati na dva načina:

- a) Putem sustava za obojenje s gumenim valjkom, aniloks valjak dobiva boju od gumenog valjka tzv. duktora koji je uronjen u bojanik. Brzina okretanja duktora je manja u odnosu na aniloks valjak.
- b) Sustav obojenja putem komornog rakela se danas često primjenjuje jer je kod njega bojanik zamijenjen komorom koja je u direktnom kontaktu s aniloks valjkom. Komora je ograđena s dva rakela. Jedan rakel je smješten pod kutem suprotnim od rotacije aniloksa i za ulogu odstranjuje boju sa slobodnih površina. Drugi rakel drži boju unutar komore.

Fleksografske boje su rijetke, tekuće i male viskoznosti (0,05-0,5 Pas) te proizvođači u pravilu isporučuju boje manje viskoznosti, pa ih u tiskari prije početka tiskanja razrjeđuju.

U tehnici fleksotiska postoje tri tipa tiskarskih boja a to su:

- a) Tiskarske boje bazirane na organskim otapalima
- b) Tiskarske boje bazirane na vodi
- c) UV tiskarske boje. [15]

2.3.1. Tiskarske boje na bazi organskih otapala i bojila na bazi vode

Tiskarske boje na bazi organskih otapala suše se hlapljenjem te je sustav tiska zbog toga zatvoren, kako ne bi došlo do preranog sušenja boje. Poslije otiskivanja

potrebno je da se boja što prije osuši pa se iz toga razloga otisak snažno zagrijava kako bi se pospješilo hlapljenje. Ishlapljeni dio tiskarske boje su najčešće otrovne kemikalije koje štete okolišu pa su iz toga razloga razvijene i dostupne tiskarske boje na bazi vode. Sastav tiskarske boje na bazi vode su akrilne smole, akrilne emulzije, voda, male količine organskih otapala, sastojci za neutralizaciju, pigmenti i aditivi. [14]

S bojama na bazi otapala tiskamo na ambalaže za tekućine, materijale za omatanje i etikete. Odlikuje ih jak miris i viskoznost od 20 do 50 mPas. Boje na bazi vode su bez mirisa te imaju istu viskoznost kao i boje na bazi otapala. Bojama na bazi vode tiskamo na papirnatu ambalažu, tapete, časopise, novine i ambalažu od valovitog kartona. [15]

Boje na bazi vode	Boje na bazi otapala
Prednosti	
<ul style="list-style-type: none"> • smanjen rizik od požara, • bolja stabilnost u tisku, • poboljšana radna sredina, • bolje karakteristike transfera boje 	<ul style="list-style-type: none"> • brzina sušenja lako se podešava, • veća brzina tiska, • brzo obilno hlapljenje, • niske površinske sile, dobra adhezija, • dobra otpornost na vodu, • dobra topljivost
Nedostaci	
<ul style="list-style-type: none"> • slaba otpornost na abraziju na folijama, • smanjena otpornost na vodu, • problemi u kontaktu s vodom, • lakše se pjene, • problemi sušenja pri većim brzinama tiska 	<ul style="list-style-type: none"> • restrikcije uvjetovane zaštitom okoliša • potencijalni rizik za zdravlje, • rizik od požara, • relativno niska točka zapaljenja

Slika 13. Usporedba bojila na bazi vode i na bazi organskih otapala

[15]

2.3.2. UV tiskarske boje

UV tiskarske boje ne sadrže otapala te se sastoje od veziva, pigmenata, fotoinicijatora i aditiva. Izlaganjem otiska UV zračenju dolazi do momentalnog sušenja jer osvijetljeni fotoinicijatori započinju polimerizaciju što rezultira sušenjem. UV tiskarske boje omogućavaju dobivanje visoko kvalitetnih otisaka s dobrim mehaničkim i kemijskim svojstvima. Tiskovne podloge na koje se tiska

ovim tiskarskim bojama su papir, PVC, aluminijske folije i laminati. Viskoznost im je 100-500 mPas te imaju specifičan miris. [15]

2.3.3. Luminiscentne tiskarske boje

Luminiscencija je naziv za pojave emisije elektromagnetskog zračenja atoma ili molekula kao posljedica prijelaza elektrona iz pobuđenog stanja u niže energentsko stanje, najčešće u osnovno stanje. Luminiscencija se ne mora nužno pojavljivati samo kod niskih ili sobnih temperatura već se može pojaviti i kod visokih temperatura. Karakteristično je da objekt koji luminiscira uzima energiju iz drugog izvora u obliku električne energije, energije svjetla, kemijske i mehaničke energije. Luminiscencija može biti izazvana biološkim procesima (bioluminiscencija), svjetlosti (fotoluminiscencija), topline (termoluminiscencija), kemijskim procesom (kemoluminiscencija) i drugo.

Fotoluminiscencija je najvažniji oblik luminiscencije te se dijeli na fosforescenciju i fluorescenciju. Fluorescencija je fizikalno-kemijska pojava zračenja tijela vidljivim svjetlom nakon što se obasja UV svjetlom visoke energije. Za fluorescenciju su zaduženi π -elektroni koji su u osnovnom stanju nestabilni i titraju, ali djelovanjem zračenja više energije na njih pokreti im ostanu isti ali s jačim intenzitetom i time se više udaljavaju od svojeg položaja. Energiju koja je potrebna kako bi π -elektron skočio na višu razinu nastoji potrošiti, a to se događa u obliku isijavanja. Fluorescencija nastaje odmah po apsorpciji svjetlosti i traje kratko dok fosforescencija traje od nekoliko sekundi do nekoliko sati. [16]

U industriji ambalaže UV luminiscentne tiskarske boje mogu se koristiti za ispis kontrolnih oznaka, za nanošenje funkcionalnih premaza, premaza na sigurnosne uređaje, UV senzore i slično. Za otiskivanje u fleksotisku tiskarske boje koje emitiraju fluorescentnu boju kada su obasjane UV zračenju pripadaju grupi boja za specijalne efekte. Mogu biti dostupne u obliku tiskarske boje ali često ih nalazim i u obliku različitih lakova.

2.4. Nanočestice

Nanotehnika uključuje kreiranje funkcionalnih materijala, uređaja i sustava kontroliranjem oblika i veličina na nanometarskoj razini te pojavu novih svojstava i fenomena dobivenih na toj razini. Nanotehnika se može podijeliti na tri dijela. Nanomaterijali, prva skupina, su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je bar jedna dimenzija komponente u rasponu od 0,1 i 100 nm. U tu skupinu spadaju nanočestice, nanovlakna, nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Nanoalati, druga skupina, su alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje. Također se mogu koristiti i za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali. Nanouređaji, treća skupina, su naprave na nanoskali i važne su u mikroelektronici i optoelektronici. [17] Nanočestice imaju veliku primjenu u elektronici, fizici, dizajnu materijala te se upotrebljavaju kao senzori i katalizatori. [18]

Nanomaterijali u boji mogu poboljšati postojeća svojstva zbog njihovih specifičnih strukturnih karakteristika kao što su veličina nanočestica, oblik i veća specifična površina. Najznačajniji nanomaterijali za industriju boja su titanijev dioksid i silicijev dioksid ali i srebro, cinkov, aluminijski i cerijev dioksid. Nanomaterijali se mogu integrirati kao prašci, kao stabilizirane čestice u suspenziji/disperziji ili umetnuti u glavnu seriju ili granulat što rezultira u nanomaterijalu čvrsto ugrađenom u matricu boje. [19]

2.4.1. Nanočestice titanijevog dioksida (TiO₂)

Titanijev oksid (slika 14.) se u prirodi pojavljuje u tri polimorfne modifikacije, a to su rutil, anatas i brokit. Rutil je najčešći oblik titanijevog dioksida u prirodi i termodinamički najstabilniji. Industrijski se titanijev dioksid dobiva obradom rutilne sirovine solnom kiselinom. Nastaje titanijev tetra klorid te se on spaljuje i nastaje oksid. [20]



Slika 14. Titanijev dioksid

[22]

Titanijev oksid ne pokazuje nestabilnost u formi nanočestica i zbog toga se upotrebljava u industriji proizvodnje hrane. Možemo ga naći i u bojama za zidove, kremama i pastama za zube. Također pokazuje bolja adsorpcijska svojstva bez smanjenja specifične površine. U uvjetima prisutnosti zraka ili vlage pokazuje izvanrednu stabilnost. U slučaju koagulacije TiO_2 nanocijevi ne dolazi do gubitka aktivne površine te je time brzina adsorpcije veća. [21] Titanijev oksid se koristi u boji kako bi se iskoristila dva njegova izvrsna svojstva fotokatalitička aktivnost i UV zaštita. Kombinacija fotokatalitičkog učinka i hidrofilnih svojstva daje efekt samočišćenja boja. Površina više neće trebati redovito čišćenje jer se voda i prljavština više neće lijepiti na boju. Studije su pokazale da upotrebom fotokatalitičkog titanijevog oksida u organskim bojama dolazi do razgradnje veziva UV zračenjem. Zbog toga rutil, kristalna struktura titanijevog oksida, se koristi u organskom premazu za UV zaštitu.[19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prema planu rada u komercijalnu fluorescentnu boju koja emitira plavu boju kada je obasjana UV zračenjem dodane su nanočestice titanijevog oksida u određenim postotcima. Nakon toga dobivene tiskarske boje su otisnute tehnikom fleksotiska na dvije različite tiskovne podloge (ofsetni i reciklirani papiri). Na dobivenim otiscima su provedena mjerenja površinskih i mehaničkih svojstava, odnosno spektralna refleksija otisnutih UV fluorescentnih boja bez i s dodatkom nanočestica, određena je slobodna površinska energija na podlogama i otiscima te je provedeno ispitivanje otpornosti prema kidanju i otpornost na otiranje dobivenih otisaka. Radi vizualne procjene izabrani uzoci su snmljeni mikroskopom.

3.1. Plan rada

U prvom su koraku nanočestice titanijevog dioksida dodane u UV luminiscentnu tiskarsku boju kako bi se istražio utjecaj dodatka nanočestica na mehanička i površinska svojstva premaza dobivenih u tehnici fleksotiska. Pripremljeni UV luminiscentni premazi sastojali su se od luminiscentne tiskarske boje s dodatkom različite količine nanočestica titanijevog dioksida. Masena koncentracija nanočestica titanijevog dioksida dodanih u UV luminiscentnu boju je bila 0,5%, 1% i 1,5%. Nanočestice su umiješane u UV luminiscentnu boju pomoću raspršivača (UP100H Hielscher homogenizator). Pripremljene su četiri varijacije premaza uključujući UV luminiscentnu boju bez nanočestica (Slika 15.).



Slika 15. Tiskarska boja s dodatkom nanočestica (s lijeva na desno: UV_FB, UV_FB + 0,5% TiO₂, UV_FB + 1% TiO₂, UV_FB + 1,5% TiO₂)

Za tisak su korišteni bijeli ofsetni papir koji se obično koristi u tehnici fleksotiska i reciklirani papir koji se koristi za pakiranje. Za potrebe tiska ovi papiri su izrezani na uzorke veličine 5x70 cm. Postupak tiska je proveden pomoću IGT F1 laboratorijskog uređaja za otiskivanje u fleksotisku, pri relativnoj vlažnosti zraka od 55% i 23 °C. Korišten je aniloks valjak od 90 l/cm i 18 ml/ m². Pritisak aniloks valjka postavljen je na 300N, a brzina ispisa na 0,3 m/s (slika 16.).



Slika 16. Namještanje sustava

Za svaku varijaciju UV luminiscentnog premaza rađena su četiri otiska, ali prvi otisak je odbačen zbog početne interakcije suhe fleksografske tiskovne forme i premaza. Nakon tiskanja uzorci su bili sušeni UV zračenjem u uređaju Technigraf Aktiprint L 10-1, brzinom od 4 m/s u dva prolaza. Nakon stabilizacije otiska tijekom 24 sata provedene su sve metode mjerenja i analize.

3.2. Materijali

3.2.1. Luminiscentna boja

Korištena je komercijalno dostupna UV sušeća luminiscentna boja, Radior France SAS Metallic ink, Vernis UV VFB740 Luminescent. U tiskarsku boju su dodani različiti udjeli nanočestica titanijevog dioksida (Tablica 1.)

Tablica 1. Uzorci tiskarskih boja

Uzorak	UV vidljiva fluorescentna boja	Nanočestice (%)
1.	UV_FB	0% TiO ₂
2.	UV_FB	0,5% TiO ₂
3.	UV_FB	1,0% TiO ₂
4.	UV_FB	1,5% TiO ₂

3.2.2. Nanočestice titanijevog dioksida

Za miješanje i homogeniziranje dobivene tekuće suspenzije, nanočestica i tiskarske boje, korišten je homogenizator kako bi se čestice ravnomjerno i pravilno rasporedile u tiskarskoj boji. Za homogeniziranje je korišten ultrazvučni homogenizator UP100H Hielscher. Miješanje smjese je trajalo dvije minuta pri 100% amplitudi uređaja. Osnovna svojstva nanočestica titanijevog dioksida prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Osnovna svojstva titanijevog dioksida

	Naziv	CAS No.	Prosječna veličina čestica [nm]	Težina (%)
TiO ₂	Titanij (IV) oksid, anatase	1317-70-0	15	99.7

3.2.3. Tiskovne podloge

Za tisak su korišteni bijeli ofsetni papir i reciklirani papir. Korišten je ambalažni reciklirani papir proizvođača NIPS Ordnungssysteme GmbH koji se koristi u postupku pakiranja proizvoda. Gramatura papira je 100 g/m², a izrađen je od 100% recikliranog materijala. Papiri korišteni za otiskivanje su izrezani na uzorke veličine 5 x 70 cm i kondicionirani 24 sata prije procesa otiskivanja.

3.2.4. Tiskovna forma

Za izradu otiska korištene su CtP tiskovne forme za fleksotisak izrađene CtP LAMS postupkom. To je ujedno i jedan od najčešće korištenih postupaka u izradi tiskovnih formi za fleksotisak. Za LAMS postupak je karakteristična LAMS maska koja zamjenjuje ulogu grafičkog filma. LAMS maska omogućava prijenos informacija na tiskovnu formu, a nalazi se predložena na polimernom materijalu. Laserska zraka prenosi informaciju iz računala te uklanja dijelove LAMS maske postupkom termalne ablacije na mjestima budućih tiskovnih elemenata.

3.3. Korišteni uređaji

Za homogeniziranje nanočestica i tiskarske boje korišten je ultrazvučni homogenizator UP100H Hielscher (Slika 17.).



Slika 17. Ultrazvučni homogenizator

Za otiskivanje je korišten IGT F1 (IGT testing systems), uređaj za laboratorijsko testiranje materijala u tehnici fleksotiska (Slika 18.).



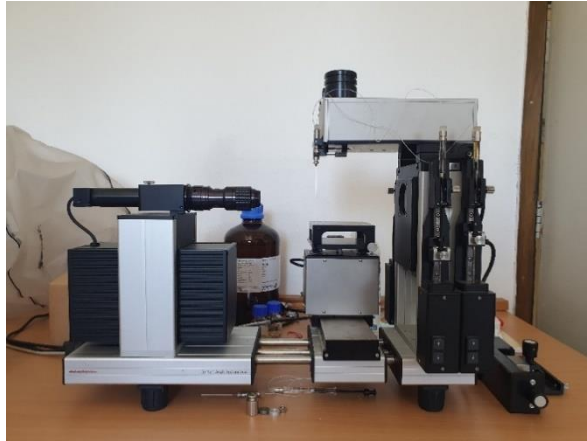
Slika 18. IGT F1 uređaj

Tiskarske boje odabrane za otiskivanje su UV sušeće pa je svaki otisak nakon otiskivanja postavljen u uređaj za sušenje i otvrdnjavanje UV osjetljivih materijala. Uređaj je Technigraf Aktiprint L 10-1 (Slika 19.).



Slika 19. Technigraf Aktiprint L 10-1

Za mjerenje površinskih svojstava tiskovne podloge i dobivenih otisaka korišten je goniometar Dataphysics OCA 30 (DataPhysics Instruments GmbH) i programska podrška SCA20 (Slika 20.).



Slika 20. Goniometar Dataphysics OCA 30

Otpornost otisaka na otiranje provedeno je korištenjem uređaja namijenjenog ispitivanju otpornosti otisaka na otiranje i abraziju, a uređaj je Hanatek Rub and Abrasion Tester po standardu BS 3110 (Slika 21.).



Slika 21. Hanatek Rub and Abrasion Tester

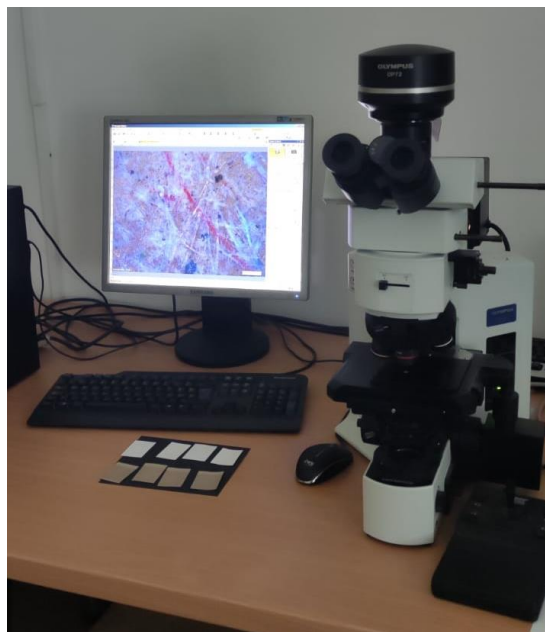
Mjerenje otpornosti prema kidanju se provedeno na uređaju, kidalici Frank.

Spektralna refleksija otisnutih uzoraka izmjerena je pomoću spektrometra Ocean Optics USB 2000+ (Ocean Optics, SAD) i izvora UV zračenja DH-2000 (deuterij-volfram halogena lampa) (Slika 22.).



Slika 22. Ocean Optics USB 2000+

Mikroskopske snimke površine uzoraka dobivene su korištenjem mikroskopa Olympus BX 5, koji omogućava snimanje uzoraka na povećanju od $10\times$ do $100\times$ (Slika 23.).



Slika 23. Mikroskop Olympus BX 5

3.4. Metode mjerenja

3.4.1. Određivanje mehaničkih svojstava uzoraka

3.4.1.1. Otpornost prema kidanju

Prije izvođenja testa kidanja uzorci se klimatiziraju na normalne uvjete ($50\pm 2\%$ RVZ i $23\pm 1^\circ\text{C}$) dok se ne postigne ravnotežno stanje. Najmanje 12 sati prije samog postupka je potrebno klimatizirati papire, a kartone i ljepenke 24 sata prije. Uzorci na kojima se ispituje otpornost prema kidanju režu se iz arka u uzdužnom i poprečnom smjeru, a za rezanje uzoraka je najbolje upotrijebiti giljotinu. Veličina uzoraka mora biti 15 mm x 180 mm. Traka mora biti duža jer se krajevi uzorka pričvršćuju u hvataljke. Pokus kidanja služi nam za određivanje otpornosti prema kidanju i prekidnog rastezanja. Te vrijednosti se očitavaju na samom uređaju dok se prekidna jakost papira i indeks kidanja dobivaju računskim putem. Uređaj na kojem su provedena mjerenja je kidalica Frank.

Uzorci koji se ispituju se pričvršćuju na dvije hvataljke koje se uključivanjem uređaja počinju udaljavati jedna od druge sve dok se uzorak ne pokida. Kidalica registrira silu na vlak potrebnu da dođe do kidanja ispitivanog uzorka. Ta sila se naziva prekidna sila i izražava se u kilopondima ili N. Na kidalici se može izmjeriti i prekidni istežanje papira. Prekidno istežanje papira je postotno povećanje dimenzije papira od početne do one u trenutku kidanja trake. Prekidna dužina je zamišljena dužina trake ispitivanog papira koja bi obješena za jedan kraj, pukla u objesištu pod vlastitom težinom. Određuje se kao omjer prekidne sile i umnoška širine trake i gramature. Izražava se u kilometrima i moguće ih je međusobno uspoređivati.

Kao što je već navedeno iz dobivenih rezultata može se izračunati prekidna jakost i indeks kidanja. Prekidna jakost papira je maksimalna prekidna sila po jedinici širine ispitivanog uzorka koju papir izdrži do trenutka kidanja, prema jednadžbi:

$$S = \frac{F}{w} \quad (1)$$

Gdje je:

S-prekidna jakost, [kN/m]

F-prekidna sila, [N]

w- širina trake, [mm]

Indeks kidanja se određuje kao omjer prekidne jakosti i gramature te se izražava u Nm/g. Indeks kidanja omogućuje međusobno uspoređivanje izmjerenih rezultata na uzorcima papira koji imaju različite gramature. Računa se prema jednadžbi:

$$I = \frac{S}{g} * 1000 \quad (2)$$

Gdje je:

I-indeks kidanja, [Nm/g]

S-prekidna jakost, [kN/m]

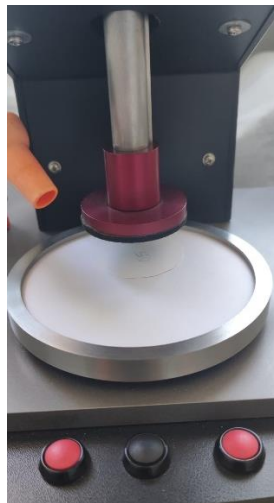
g- gramatura, [g/m²]

3.4.1.2. Otpornost na otiranje

Ispitivanjem otpornosti otiska na otiranje se određuje otpornost suhog otiska uslijed trenja prilikom trljanja dva otiska ili prilikom trljanja otiska i nekog drugog materijala. Ovo ispitivanje je osobito značajno za ambalažu jer su takvi otisci izloženi trljanju s metalom pri izradi i punjenju ambalaže, a i trljanje među otiscima je izrazito pri transportu ambalaže. Iz tih razloga otisnuti materijal mora posjedovati određenu otpornost prema otiranju, a i tiskarska boja mora biti pripremljena na takav način da se otpornost prema otiranju poveća. Dodatkom voskova ili sušivih ulja može se povećati otpornost otisaka prema otiranju.

Otiranje je problem koji se često javlja kod mat premazanih papira jer im je površina znatno abrazivnija u usporedbi s površinom glatko premazanih papira. Za sprečavanje otiranja otiska ključno je naći određenu kombinaciju tiskarske boje i papira. Kako bi otisci imali dobru otpornost prema otiranju, boja se mora do kraja osušiti. Za premazane papire vrijeme sušenja iznosi najmanje 24 sata, dok se ta nepremazane papire to vrijeme udvostručuje. Obzirom da osnovu uređaja za procjenu otpornosti materijala na otiranje čine dva diska različitih polumjera uzorci

za testiranje su pripremljeni na veličine prema polumjeru diskova. Za provedbu testa otiranja pripremljeni su uzorci papira s otisnutim premazima u obliku kružnice polumjera $r = 23$ mm za promatrane podloge i uzorci ofsetnog papira polumjera $r = 60$ mm za vizualnu procjenu rezultata. Tijekom ispitivanja ispitivani uzorak i ofsetni papir se nalaze na diskovima na način da je otisak s premazom okrenut prema ofsetnom papiru (Slika 24.). Uslijed rotacije i pritiska, koji je u ovom slučaju iznosio 13.8 kPa te broja otiranja (50), premaz se prenosi na ofsetni papir a rezultati se određuju na temelju vizualne procjene.



Slika 24. Pripremljeni uzorci za ispitivanje otiranja

Uzorci se nakon otiranja vizualno procjenjuju kako bi odredili je li otpornost na otiranje zadovoljavajuća ili ne. Uzorcima dajemo ocjene od 1 do 5. Uzorak kojemu je dodijeljena ocjena 1 ima najveću otpornost prema otiranju, dok uzorku kojemu se dodijeli ocjena 5 ima najmanju otpornost na otiranje.

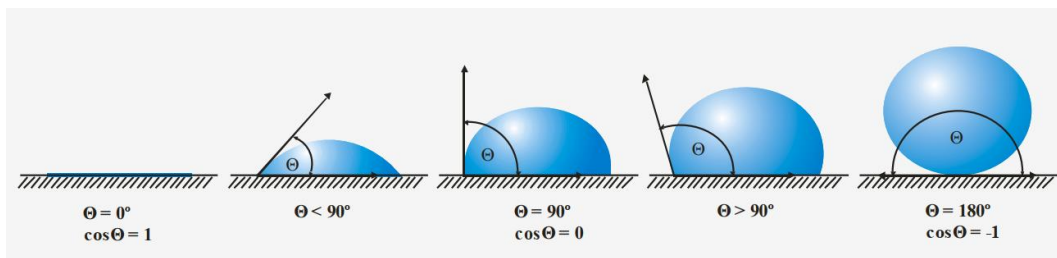
- 1 - neprimjetno otiranje otisaka
- 2 - male naznake otiranja otisaka
- 3 - vidljivo otiranje otisaka
- 4 - izraženo otiranje otisaka
- 5 - vrlo izraženo otiranje otisaka.

3.4.2. Određivanje površinskih svojstava

3.4.2.1. Određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Močenje ili kvašenje je površinska pojava do koje dolazi pri kontaktu tekućine s površinom čvrstog tijela. Što se površinska napetost više smanjuje tijelo će se bolje močiti tekućinom. Znači tekućina će močiti čvrsto tijelo samo u slučaju ako mu se smanjuje površinska napetost te postane manja od površinske napetosti površine u kontaktu. U gotovo svim slučajevima tekućina moči čvrsto tijelo jer je uglavnom površinska napetost tekućine manja. Iznimka je živa koja ima veliku površinsku napetost pa samim time ne moči nijednu čvrstu površinu. Na čvrstoj površini se formira u obliku kapljice. Voda ne moči nepolarne tvari kao što su parafin, stearin i masti jer je polarna tekućina.

Po obliku koji poprimaju kapljice tekućine na površini čvrstog tijela može se zaključiti stupanj močenja površine. Kontaktni kut ili kut močenja je kut koji se formira na kapljici u sjecištu triju graničnih površina (čvrste, tekuće i plinovite) te ga zatvara čvrsta površina i tangenta povučena na rub kapi tekućine.



Slika 25. Kontaktni kutovi za različiti stupanja močenja površine

Ako je kontaktni kut manji od 90° njegov kosinus je veći od nule te je to znak dobrog močenja. Ako je kut veći od 90° njegov kosinus je manji od 0 te je to znak slabog močenja. U nekim slučajevima, ako je kontaktni kut jednak 0 dolazi do potpunog močenja površine. S druge strane, ako je kut močenja jednak 180° do močenja neće doći (slika 25). Na veličinu kontaktnog kuta utjecat će slobodna površinska energija triju faza, a njihova međuzavisnost prikazuje se Youngovom jednačbom:

$$\sigma_s = \sigma_{s1} + \sigma_1 \cos \theta \quad (3)$$

Pri čemu su:

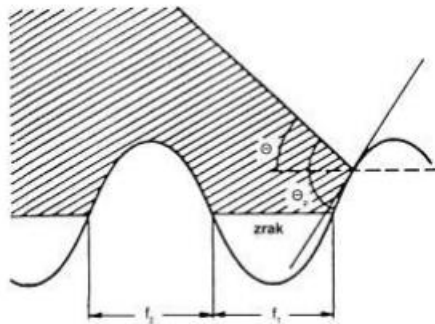
σ_s - površinska napetost čvrste tvari,

σ_{s1} - površinska energija između čvrste tvari i tekućine,

σ_1 - površinska napetost tekućine,

θ - kontaktni kut

Iz izraza $\cos \Theta = r \cos \theta$ možemo zaključiti da će močenje određene površine tekućinom biti jače kod povećanja hrapavosti. Ali može doći i do suprotne situacije pa na površinama koje su hrapave može doći do tzv. zračne zamke (Slika 26.).



Slika 26. Zračna zamka

U takvoj situaciji tekuća faza ne penetrira u pore na površini krute faze već se oslanja na mjehuriće zraka u udubljenim dijelovima profila površine. Takvom pojavom se dobiva veći kut močenja između krute faze i tekućine. U takvim slučajevima prividni kut močenja se određuje sljedećom formulom:

$$\cos \theta_p = r f_1 \cos \theta - f_2 \quad (4)$$

Kako bi se odredila slobodna površinska energija uzoraka tiskovnih formi potrebno je odrediti kontaktni kut kapljevina definirane polarne i disperzne faze. Prema definiranim smjernicama najčešće se koristi Owens-Wendt-Rabel i Kaelble metoda (OWRK), kod koje su za mjerenje potrebne najmanje dvije kapljevine definirane polarne i disperzne faze. Slobodna površinska energija je izračunata evaluacijom pomoću sljedeće jednakosti, koja je integrirana u programskoj podršci SCA20:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p} \quad (5)$$

Pri čemu su:

γ^d – disperzna komponenta slobodne površinske energije (površinske napetosti),

γ^p – polarna komponenta slobodne površinske energije (površinske napetosti),

γ_{lv} – slobodna površinska energija kapljevine,

γ_s – slobodna površinska energija površine,

θ – kontaktni kut.

3.4.2.2. Spektralna refleksija

Spektralna refleksija je refleksija elektromagnetskog zračenja u određenim valnim duljinama. Krivulje koje se dobivaju mjerenjem mogu se precizno izdvojiti multispektralnom analizom i ovisne su o broju interakcija između upadajućeg zračenja te mikro i makrostrukture snimanih objekata. [17]

Spektralna refleksija nastaje kao posljedica kontakta zrake elektromagnetskog zračenja s površinom materijala, uslijed čega dolazi do različitih interakcija. Jedna od njih je zrcalna refleksija s prve površine materijala (povezano sa sjajem), zatim raspršenje unutar materijala (difuzna refleksija/transmisija), apsorpcija unutar materijala (povezano s bojom materijala) te kontinuirana transmisija kroz objekt (povezana s prozirnošću). Kako bi se mogle razlikovati spektralne karakteristike različitih materijala, definirani su određeni parametri koji određuju refleksiju, transmisiju, faktor refleksije, idealnu refleksiju i difuznu refleksiju emitiranog zračenja.

U ovom radu je korišten spektralni koji sadrži izvor UV zračenja DH-2000 (deuterij-volfram halogena lampa). Na taj način dobili smo prikaz različitih spektralnih svojstava UV luminiscentnih premaza koji imaju svojstvo da su vidljivi tek kada su izloženi UV zračenju (na dnevnom svjetlu su potpuno transparentni).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mjerenja otpornosti premaza prema kidanju

Iz svakog otisnutog papira rezana su po tri uzorka, koji su služili za ispitivanje, na veličinu 15mm x 180mm. Mjerenja su se kao što je već navedeno provodila na kidalici Frank. Uzorci su bili klimatizirani 12 sati prije samoga ispitivanja.

Ispitivanje se provodilo prema standardima:

TAPPI: T 404 cm – 92 *Tensile breaking strength and elongation of paper and paperboard*,

HRN ISO 1924-1: Papir i karton – Određivanje vlačnih svojstava – 1. dio: Metoda stalnog opterećenja (ISO 1924-1:1992).

Rezultati mjerenja su prikazani u Tablicama 3. i 4.

Tablica 3. Rezultati otpornosti papira prema kidanju za bijeli ofsetni papir

Bijeli papir				
	UV_FB	UV_FB + 0,5% TiO₂	UV_FB + 1,0% TiO₂	UV_FB + 1,5% TiO₂
Otpornost prema kidanju (kp)	10,10	9,50	10,00	9,80
	8,90	10,0	10,20	9,80
	10,00	9,90	9,60	9,30
Srednja vrijednost	9,67	9,80	9,93	9,63
Pogreška	0,66	0,26	0,30	0,29

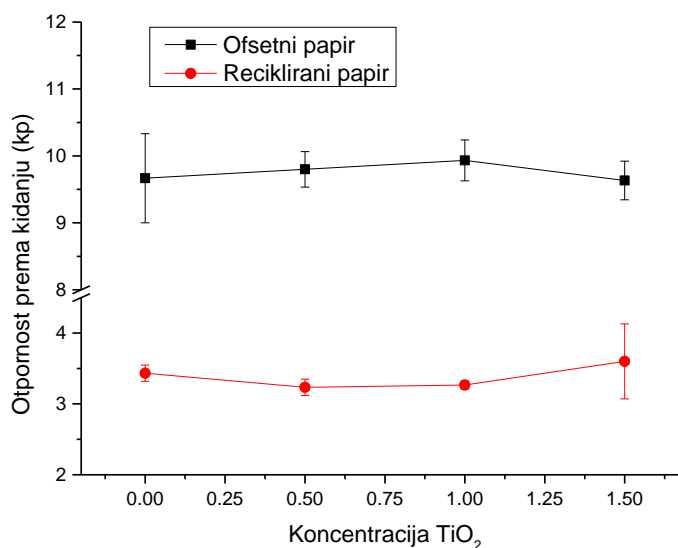
Tablica 4. Rezultati otpornosti papira prema kidanju za reciklirani papir

Reciklirani papir				
	UV_FB	UV_FB + 0,5% TiO₂	UV_FB + 1,0% TiO₂	UV_FB + 1,5% TiO₂
Otpornost prema kidanju (kp)	3,30	3,30	3,20	3,80
	3,50	3,10	3,30	4,00
	3,50	3,30	3,30	3,00
Srednja vrijednost	3,43	3,23	3,27	3,60
Pogreška	0,16	0,16	0,06	0,53

Prosječna otpornost na kidanje za papire bez UV premaza je bila 9,8 kp za bijeli ofsetni papir i 2,7 kp za reciklirani papir. Iz Tablice 3. je vidljivo da prema izračunatoj srednjoj vrijednosti premaz bez nanočestica ne utječe značajno na povećanje otpornosti bijelog papira prema kidanju. Pojedinačnim uvidom u rezultate mjerenja ipak je vidljivo određeno povećanje otpornosti za dva provedena mjerenja. Jedino mjerenje br. 2 ukazuje na određeno smanjenje, što je moguća i pogreška u mjerenjima. Iz tablice je vidljivo da se dodavanjem nanočestica TiO_2 povećala otpornost papira na kidanje. Dodatak od 1% TiO_2 utječe na povećanje otpornosti prema kidanju bijelog papira.

Prema rezultatima otpornosti papira prema kidanju mjerenih na recikliranom papiru je vidljivo da premaz i dodatak nanočestica utječe na povećanje vrijednosti. Za maksimalnu koncentraciju nanočestica od 1,5 % vidljivo je povećanje od 0,9 u odnosu na reciklirani papir bez premaza. Ovaj rezultat je pokazatelj da bi se veće koncentracije nanočestica TiO_2 mogle koristiti za povećanje otpornosti na kidanje te se može zaključiti da nanočestice poboljšavaju mehanička svojstva tiskanog proizvoda.

Rezultati otpornosti uzoraka prema kidanju prikazani su i na dijagramu na slici 27.



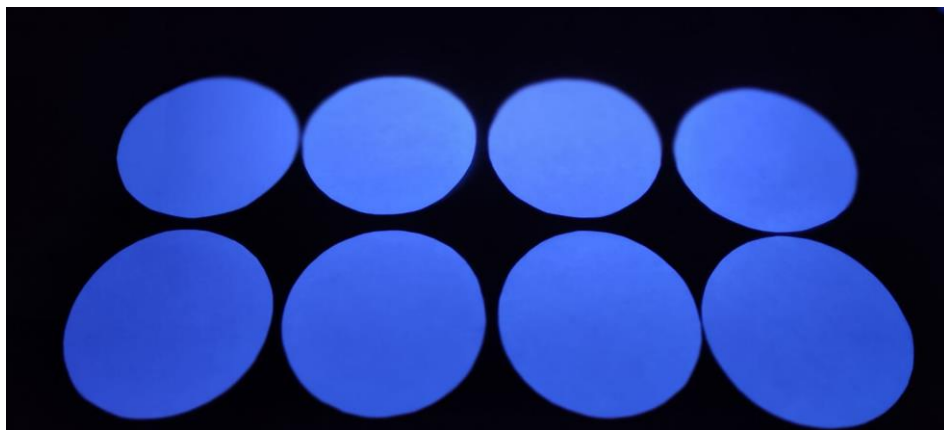
Slika 27. Otpornost prema kidanju na ofsetnom i recikliranom papiru.

Kao što je vidljivo na slici 27. dodatak nanočestica u tiskarsku boju uzrokuje određeno povećanje otpornosti prema kidanju na oba promatrana uzorka papira. Kod ofsetnog papira je vidljivo da dodatak od 0,5% i 1% TiO_2 utječe na povećanje

otpornosti prema kidanju s 9,67 kp na 9,93 kp. Prema rezultatima, daljnje povećanje udjela nanočestica -TiO₂ smanjuje vrijednost otpornosti prema kidanju. Moguće je da u smjesi nije došlo do dovoljnog raspršenja čestica TiO₂ što se onda pokazalo na rezultatima kao negativan trend. Kod recikliranog papira trend povećanja je vidljiv tek kod dodatka 1,5% TiO₂. Takav rezultat je vjerojatno posljedica smještanja i raspršenja nano-TiO₂ u strukturu recikliranog papira koje pokazuje bolju interakciju veće koncentracije nanočestica.

4.2. Rezultati mjerenja otpornosti premaza na otiranje

Za ispitivanje otpornosti na otiranje pripravljeno je šest uzoraka u obliku kružnica. Također pripravljeno je i šest krugova običnog bijelog papira o kojega se vršilo otiranje i na kojem se provodi vizualna kontrola stupnja otiranja. Provedeno je 50 okretaja pri određenom pritisku. Vrijednost otiranja se procjenjuje na temelju vizualne procjene otiranja otiska te se daje ocjena od 1 do 5. Na slici 28. je vidljivo da je ocjena u ovom slučaju 1. Nije došlo do otiranja otiska o pripravljenu podlogu. Radi se o tome da optička bjelila koja se nalaze u strukturi ofsetnog papira, a koji bi trebao poslužiti kao predložak za vizualnu procjenu, dominiraju izlaganjem UV zračenju, tako da vrijednost otiranja nije bilo moguće procijeniti vizualnom metodom.



Slika 28. Materijal o kojemu se vršilo otiranje otisnutih uzoraka pod UV lampom po redosljedu UV, 0,5% TiO₂, 1,0% TiO₂, 1,5% TiO₂

4.3. Rezultati kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

U istraživanju je korištena „Sessile Drop“ metoda za mjerenje kontaktnog kuta te je za mjerenje korišten optički instrument Data Physics SCA20. Uređaj je sastavljen od stolića za uzorke podesivog u svim smjerovima, stalka s jedinicom za automatsko doziranje kapljevina i optičkog mjernog sustava s CCD kamerom. Priprema uzorka i testnih kapljevina je iznimno bitno zbog dobivanja dobrih rezultata jer najmanje zagađenje u kapljevini ili onečišćenje uzorka može izazvati smanjenje slobodne površinske energije. Uzorci su rezani u obliku prikaznom na slici 29. te su mjereni kontaktni kutovi s tri tekućine (voda, glicerol i dijodometan). Za svaki uzorak je izmjereno 10 kontaktnih kutova.

Postupak mjerenja kontaktnih kutova se odvijao sljedećim redoslijedom:

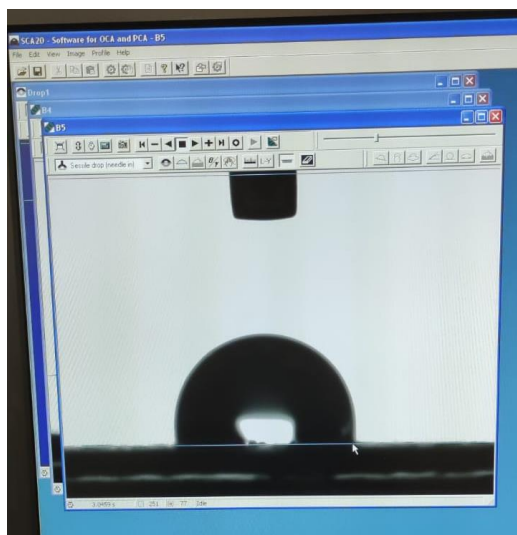
1. postavljanje referentnih kapljevina u odgovarajuće jedinice za doziranje,
2. postavljanje uzorka na podesivi stolić,
3. pozicioniranje igle za doziranje vertikalno i horizontalno prema polju promatranja,
4. pozicioniranje uzorka u smjerovima x , y , z ,
5. fokusiranje prema definiranom povećanju i radnoj udaljenosti,
6. podešavanje osvjetljenja i kontrasta na zaslonu,
7. određivanje volumena kapi,
8. određivanje metode mjerenja kontaktnog kuta,
9. određivanje vremena trajanja snimanja,
10. snimanje.



Slika 29. Prikaz postupka mjerenja kontaktnih kuteva

Za potrebe istraživanja korištene su četiri metode a to su:

1. Kružno podešavanje
2. Tangentna na kap
3. Podešavanje elipse
4. Young- Lapsova metoda



Slika 30. Mjerenje kontaktnog kuta unutar programa

Za svaki od uzoraka je dobivena srednja vrijednost kontaktnog kuta od najmanje 5 izmjerenih kontaktnih kutova po uzorku i njihova pogreška. Prema smjernicama proizvođača DataPhysics Instruments GmbH za definiranje slobodne površinske

energije (SPE) površina i slojeva najčešće se koristi Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda (OWRK), kod koje su za mjerenje potrebne najmanje dvije kapljevine definirane polarne i disperzne komponente. Za provedbu određivanja slobodne površinske energije ozoraka korištene su tri referentne kapljevine: redestilirana voda, glicerol i dijodometan. Svojstva kapljevina navedena su u Tablici 5.

Tablica 5. Površinska napetost referentnih kapljevina

Kapljevina	Autori	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ_l (mJ/m ²)
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

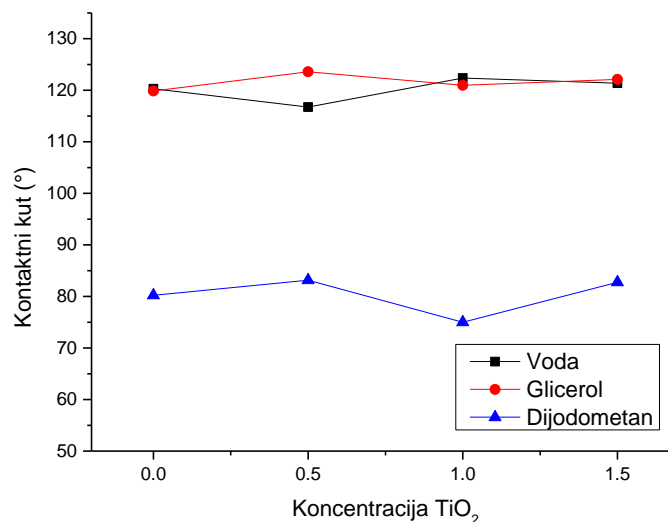
U Tablici 6. prikazani su rezultati mjerenja kontaktnih kutova izmjereni na tiskovnim podlogama i na promatranim uzorcima.

Tablica 6. Kontaktni kutovi navedenih uzoraka

Uzorci	Kontaktne kutovi (θ)		
	Voda	Glicerol	Dijodometan
Reciklirani papir	64,88 ± 3,97	106,24 ± 2,11	53,97 ± 3,07
Bijeli papir	104,41 ± 1,71	106,78 ± 1,72	50,73 ± 2,99
UV_R	106,37 ± 2,63	102,94 ± 2,77	67,44 ± 2,82
UV_B	120,3 ± 2,67	119,87 ± 1,79	80,22 ± 3,43
0,5% TiO₂_R	101,93 ± 3,76	106,34 ± 2,37	68,38 ± 1,97
0,5% TiO₂_B	116,74 ± 1,97	123,58 ± 2,09	83,15 ± 3,33
1,0% TiO₂_R	104,65 ± 3,04	110,64 ± 2,14	71,67 ± 3,93
1,0% TiO₂_B	122,38 ± 2,36	120,96 ± 1,76	75 ± 1,79
1,5% TiO₂_R	106,32 ± 1,92	108,53 ± 3,52	67,89 ± 2,32
1,5% TiO₂_B	121,37 ± 2,73	122,12 ± 2,57	82,76 ± 2,08

Iz rezultata se može vidjeti da reciklirani papir pokazuje nešto više izražena hidrofilna svojstva od ofsetnog papira, obzirom da redestilirana voda tvori manji kontaktni kut na površini recikliranog papira. Glicerol i dijodometan tvore

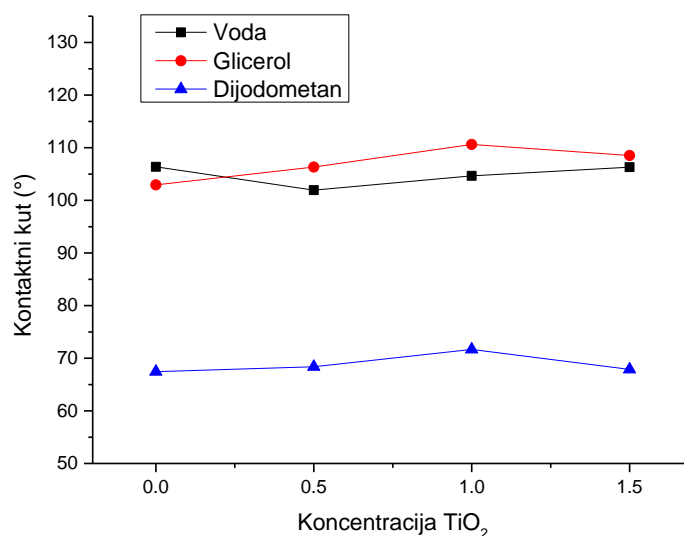
ujednačene vrijednosti kontaktnih kutova na oba promatrana papira. Otiskivanjem luminiscentne boje na oba papira mijenja se i kontaktni kut referentnih kapljevina. Sloj luminiscentne boje koja je istog sastava (bez nanočestica) daje različita površinska svojstva na različitim podlogama. Voda tvori manju kontaktni kut na sloju boje dobivenom na recikliranom papiru, odnosno bolje je močenje površine jer je površina polarnija, od sloja na ofsetnom papiru. Dijodometan, koji je primarno nepolaran, jednako kao i kap vode, bolje moči reciklirani papir. Obzirom da reciklirani papir ima više izraženu površinsku hrapavost od bijelog papira i sadrži raznolikija vlakanca u svom sastavu, uzrokuje bolje prianjanje tiskarske boje ali i bolje močenje površine općenito. Slike 31 i 32 prikazuju dijagrame vrijednosti kontaktnih kutova koje tvore referentne kapljevine na slojevima luminiscentne boje bez i sa dodatkom nanočestica.



Slika 31. Ovisnost kontaktnog kuta kapljevina o koncentraciji nanočestica na ofsetnom bijelom papiru

Kao što se može primijetiti na slikama dodatak koncentracije od 0,5% nanočestica uzrokuje smanjenje kontaktnog kuta vode na oba promatrana papira. To znači da će dodatkom male koncentracije nanočestica u luminiscentnu boju površina sloja postati polarnija. Suprotno tome, dijodometan, koji je izrazito nepolaran, tvori veći kontaktni kut na površini s istom koncentracijom nanočestica ukazujući na jednaku promjenu u polarnosti površine, odnosno, poprima više izražena polarna svojstva. Dodatkom veće koncentracije nanočestica u boju, površinska svojstva se mijenjaju,

na bijelom i recikliranom papiru, manje je močenje vodom što ukazuje na smanjenje polarnosti površina.



Slika 32. Ovisnost kontaktnog kuta kapljevina o koncentraciji nanočestica na recikliranom papiru

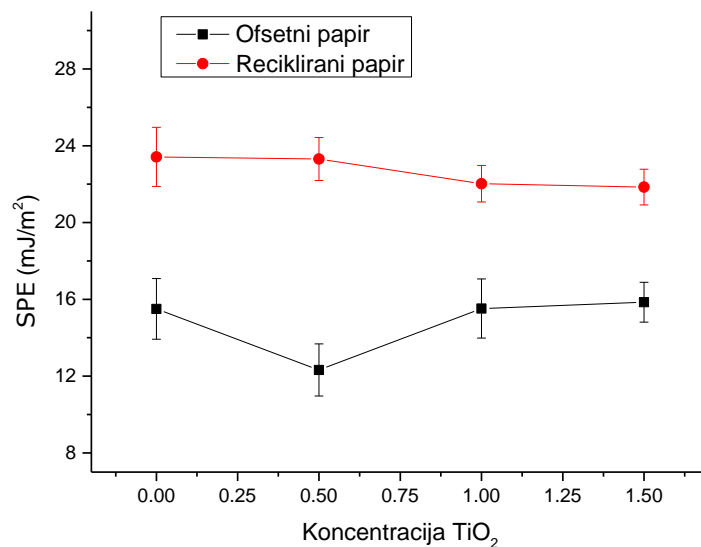
Tablica 7. prikazuje vrijednosti izračuna slobodne površinske energije i njene disperzne i polarne faze određene na tiskovnim podlogama i otisnutim uzorcima.

Tablica 7. Slobodna površinska energija

Uzorci	Slobodna površinska energija (mJ/m ²)					
	γ_s	Pogr.	γ_s^d	Pogr.	γ_s^p	Pogr.
Reciklirani p.	28,66	1,6	28,66	1,6	0,01	0,04
Bijeli papir	30,88	1,55	30,44	1,54	0,49	0,23
UV_R	23,42	1,54	23,42	1,54	0	0,02
UV_B	15,5	1,58	14,93	1,54	0,57	0,34
0,5% TiO ₂ _R	23,31	1,12	23,2	1,11	0,11	0,15
0,5% TiO ₂ _B	12,32	1,36	12,27	1,5	0,05	0,09
1,0% TiO ₂ _R	22,02	0,95	21,72	0,93	0,3	0,19
1,0% TiO ₂ _B	15,52	1,54	14,88	1,5	0,65	0,34
1,5% TiO ₂ _R	21,85	0,93	21,77	0,93	0,08	0,1
1,5% TiO ₂ _B	15,85	1,04	15,32	1	0,53	0,27

Kao što je vidljivo u tablici ukupna slobodna površinska energija (γ_s) je ujednačena na recikliranom i ofsetnom papiru i iznosi 28,66 mJ/m² na recikliranom i 30,88 mJ/m² na ofsetnom papiru. Otiskivanje luminiscentne boje na tiskovne podloge mijenja se SPE i to na način da im se smanjuje vrijednost disperzne faze a na ofsetnom papiru u manjoj mjeri povećava udio polarne faze.

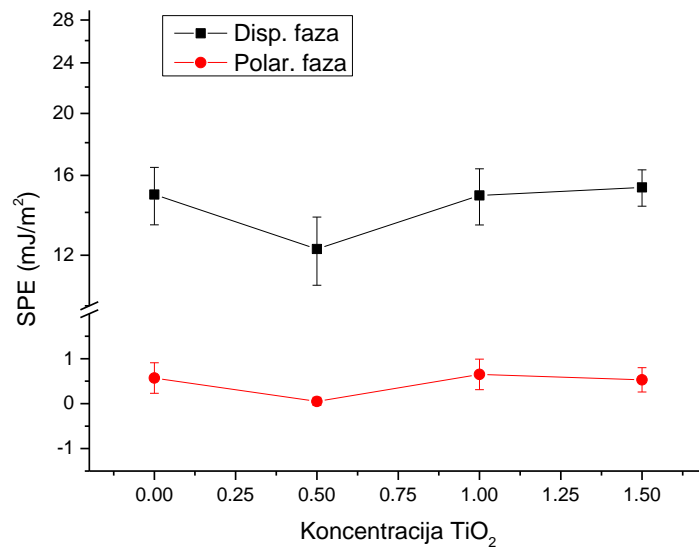
Na slikama 33. do 35. prikazani su rezultati ukupne slobodne površinske energije te polarne i disperzne faze na promatranim slojevima. Kao što se može vidjeti, ukupna SPE se na recikliranom papiru, uslijed dodataka nanočestica TiO₂ u luminiscentnu boju smanjuje a na ofsetnom papiru se, dodatkom 0,5% TiO₂ smanjuje na nakon toga, povećanjem koncentracije TiO₂ povećava. U odnosu na početni iznos SPE kod recikliranog papira bez nanočestica, SPE se smanjio za 6,81 mJ/m². Najveće smanjenje SPE se očituje kod koncentracije od 1,5% TiO₂. Kod bijelog ofsetnog papira se SPE u odnosu na početni iznos smanjio za 15,03 mJ/m². Najveće smanjenje se očituje kod koncentracije nanočestica od 0,5% TiO₂.



Slika 33. Ovisnost SPE o koncentraciji nanočestica

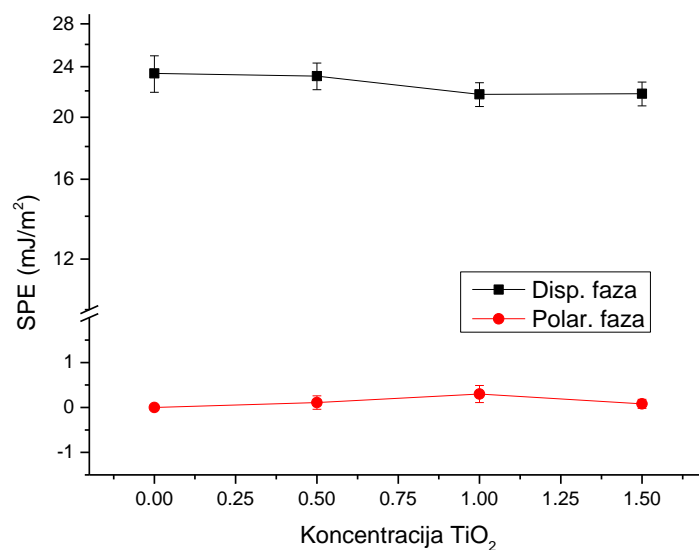
Smanjenje SPE je izraženije na recikliranom papiru zbog više izražene hrapavosti površine, ali vjerojatno i veće poroznosti zbog nedostatka punila. Nanočestice TiO₂ mogu stupiti u interakciju s hidrofilnim vlaknima u papirima, uzrokujući punjenje pora i posljedično zaglađivanje površine. Budući da hrapavost utječe na SFE površine, povećana koncentracija TiO₂ rezultirat će smanjenjem SFE na recikliranom papiru. Isto tako, moguća je i interakcija nanočestica TiO₂ s UV

luminiscentnim slojem tijekom procesa umješavanja, a naročito tijekom procesa sušenja otiska UV zračenjem što također može uzrokovati promjene u SPE otisnutih slojeva.



Slika 34. Ovisnost SPE disperzne i polarne faze o koncentraciji nanočestica na ofsetnom papiru

Kod bijelog papira disperzna komponenta se smanjila za 15,12 mJ/m². Polarna faza se povećala za 0,04 mJ/m² (Slika 34).

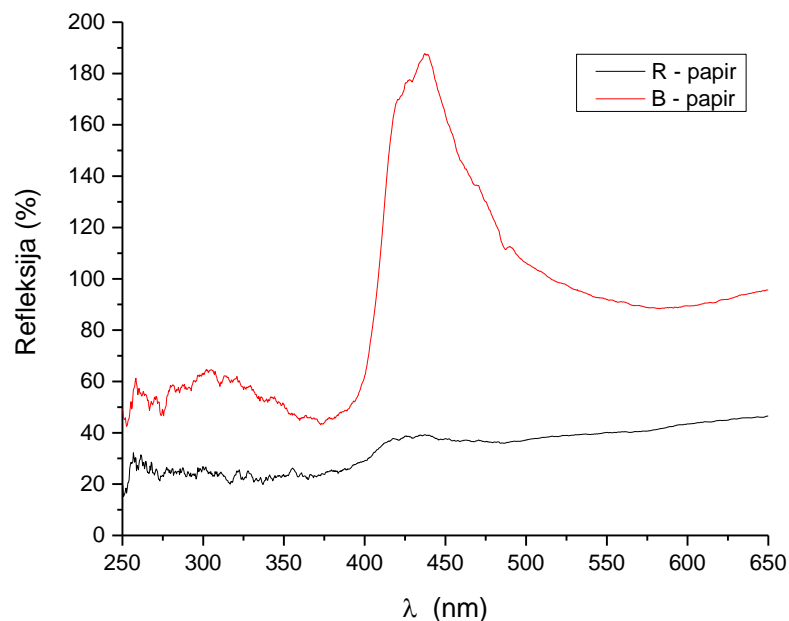


Slika 35. Ovisnost SPE disperzne i polarne faze o koncentraciji nanočestica na recikliranom papiru

Disperzna komponenta SPE se kod recikliranog papira u odnosu na početni iznos smanjila za $6,89 \text{ mJ/m}^2$. Dok se polarna faza povećala za $0,07 \text{ mJ/m}^2$ što je više u odnosu na bijeli ofsetni papir (Slika 35).

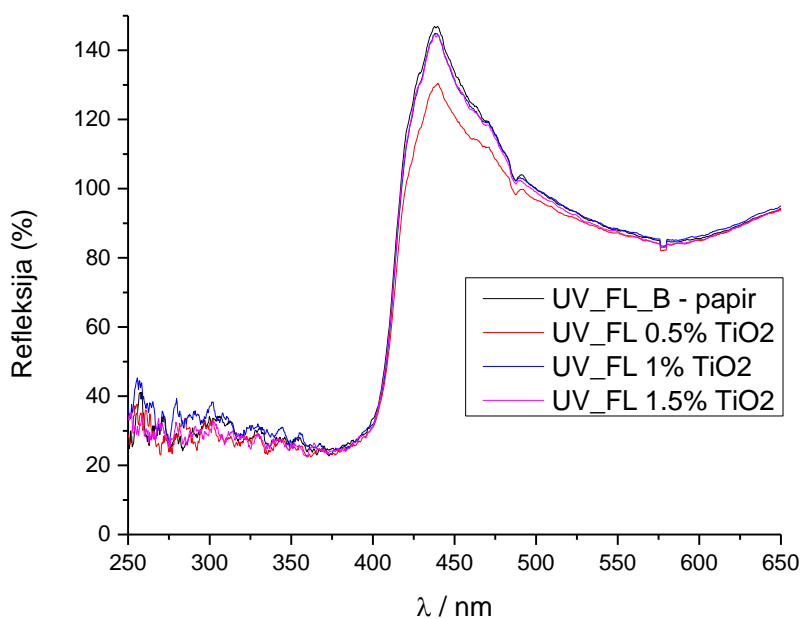
4.4. Rezultati spektralne refleksije

Spektralna refleksija izmjerenih uzoraka izmjerena je pomoću spektrometra Ocean Optics USB 2000+ i izvora zračenja DH-2000 (deuterij-volfram halogena lampa). Od svakog otiska pripremljen je po jedan uzorak te je također izmjerena i spektralna refleksija papira na kojima se otiskivalo, recikliranog i bijelog ofsetnog papira. Refleksija je mjerena u području između 525 nm i 625 nm. Zbog izvora UV zračenja, optička bjelila u tiskovnoj podlozi su uzrokovali ukupnu refleksiju $>160\%$ na nekim valnim duljinama. Spektralna refleksija je mjerena kako bi se utvrdilo utječu li nanočestice na luminiscentna svojstva premaza. Kao što je vidljivo na slici 36. različita je spektralna refleksija ofsetnog i recikliranog papira. Veće vrijednosti refleksije izmjerene na bijelom ofsetnom papiru je posljedica veće koncentracije optičkih bjelila u strukturi tiskovne podloge.



Slika 36. Spektralna refleksija recikliranog i bijelog papira

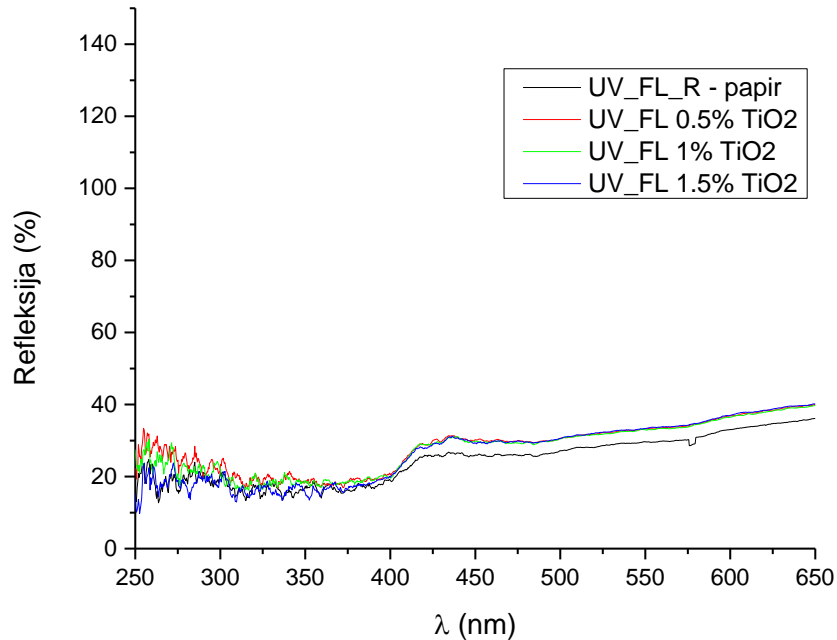
Na slici 37. je prikazana spektralna refleksija UV luminiscentnih premaza bez nanočestica i UV luminiscentnih premaza s dodatkom nanočestica TiO_2 na bijelom ofsetnom papiru. Promatrajući sliku može se zaključiti da je refleksija veća od 100% u rasponu valnih duljina između 400 i 500 nm. Razlog tome su optička bjelila u bijelom ofsetnom papiru. Tako se može zaključiti da nanočestice TiO_2 smanjuju refleksiju UV luminiscentne boje, ali ne značajno. Nanočestice TiO_2 možemo dodavati u UV luminiscentne premaze i tiskati na bijelom ofsetnom papiru, bez smanjenja kvalitete otiska u smislu luminiscentnih svojstava.



Slika 37. Spektralna refleksija otisnutih uzoraka s različitim udjelom nanočestica na bijelom papiru

Na slici 38. je prikazana spektralna refleksija UV luminiscentnih premaza bez nanočestica i UV luminiscentnih premaza s dodatkom nanočestica TiO_2 recikliranom papiru. U usporedbi na refleksiju UV luminiscentnog premaza na bijelom papiru, refleksija na recikliranom papiru je znatno niža. Reciklirani papir korišten u ovom istraživanju ima smeđu nijansu i hrapavije je strukture te je iz toga razloga učinak luminiscencije smanjen u odnosu na bijeli papir. Dodatkom nanočestica TiO_2 luminiscentni učinak je pojačan. Razlog tome je što zapravo reciklirani papir nema u svom sastavu zastupljena optička bjelila, ali kada se u luminiscentnu boju umiješaju nanočestice, očito dolazi do pojačanog efekta

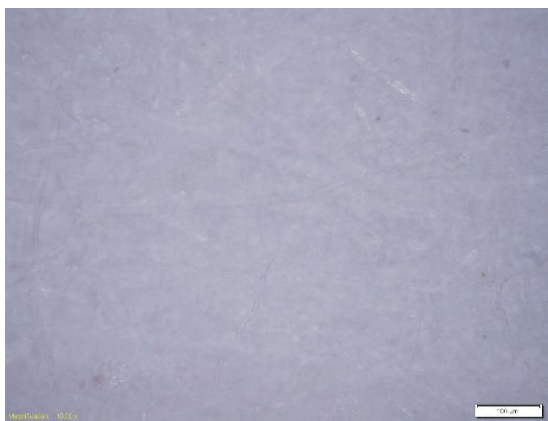
luminiscencije. Razlog tome je i općepoznato svojstvo titanijevog dioksida, da se zbog svojih svojstava u kombinaciji s drugim mineralima koristi kao pigment vrlo intenzivne bjeline. Ima značajnu mogućnost pokrivanja pa se koristi u svim slikarskim tehnikama.



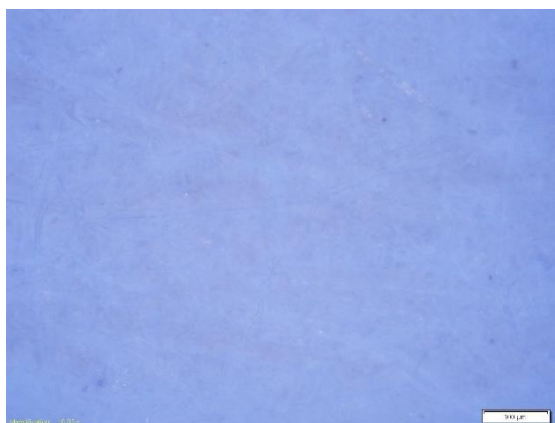
Slika 38. Spektralna refleksija otisnutih uzoraka s različitim udjelom nanočestica na recikliranom papiru

4.5. Vizualna analiza uzoraka

Na slijedećim slikama su prikazane i pojašnjene mikroskopske snimke promatranih uzoraka. Mikroskopske snimke na slikama 39. i 40. prikazuju bijeli ofsetni papir sa slojem UV luminiscentne boje na dnevnom svjetlu i snimka snimljena na način da je papir s premazom izložen UV zračenju. Na slici je vidljivo da je sloj luminiscentne boje zapravo transparentan, u obliku laka na površini papira i nije vidljiv na dnevnom svjetlu niti kod izloženosti UV zračenju.

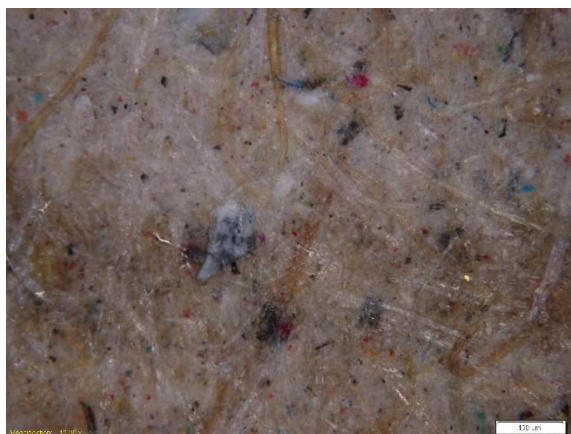


Slika 39. Mikroskopska snimka bijelog ofsetnog papira na kojeg je tiskano UV luminiscentnim lakom (bez dodatka nanočestica)

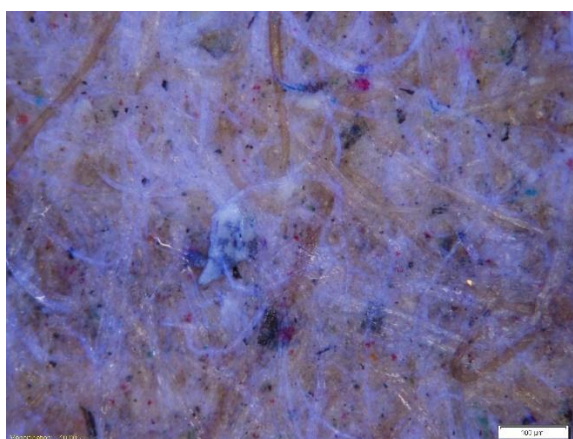


40. Mikroskopska snimka bijelog ofsetnog papira na kojeg je tiskano UV luminiscentnim lakom (bez dodatka nanočestica) pod UV zračenjem

Mikroskopske snimke na slikama 41. i 42. prikazuju reciklirani papir sa slojem UV luminiscentne boje na dnevnom svjetlu i snimka snimljena na način da je papir s premazom izložen UV zračenju. Na slici 41. vidi se lijepo struktura papira, isprepletana vlakanca u različitim smjerovima te zaostale čestice boje. Luminiscentna boja nije vidljiva, transparentna je, i zapravo u formi laka na površini. Isti motiv, ali izložen UV zračenju, prikazan je na slici 42. Ovdje se lijepo može vidjeti kako je površinska struktura papira prekrivena luminiscentnom bojom koja nije vidljiva na dnevnom svijetu ali je izražajna i lijepo se vidi pod UV lampom.

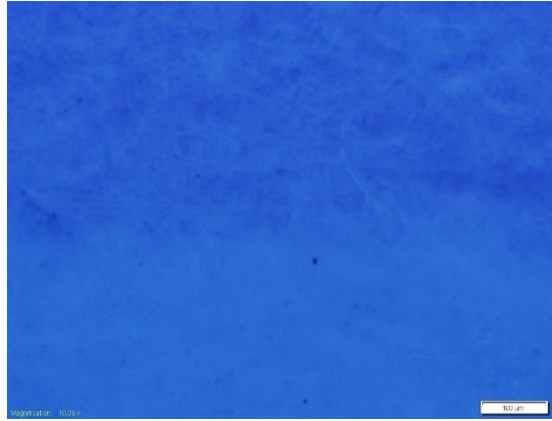


Slika 41. Mikroskopska snimka recikliranog papira na kojem je tiskano UV luminescentnim lakom (bez dodatka nanočestica)



Slika 42. Mikroskopska snimka recikliranog papira na kojem je tiskano UV luminescentnim lakom (bez dodatka nanočestica) pod UV zračenjem

Mikroskopska snimka koju prikazuje slika 43. prikazuje segment otiska, odnosno liniju prijelaza između bijelog ofsetnog papira i UV luminescentnog premaza s dodatkom nanočestica. UV luminescentni premaz u kojeg su dodane nanočestice TiO_2 je na snimci smješten u donjem dijelu te je luminescentniji od gornjeg dijela. Možemo zaključiti da se s povećanjem koncentracija nanočestica povećala i luminescencija što je u skladu i s rezultatima spektralne refleksije.



Slika 43. Mikroskopska snimka bijelog ofsetnog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnim lakom (s dodatkom 1,0% TiO₂ nanočestica), snimka je snimljena dok je uzorak bio izložen UV zračenju

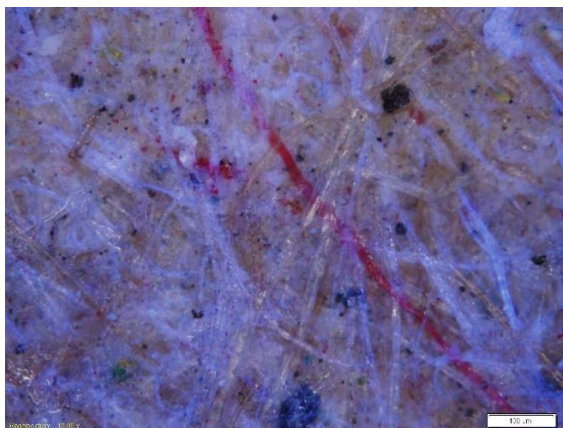
Mikroskopske snimke na slikama 44. i 45. prikazuju segment otiska, odnosno liniju prijelaza između recikliranog papira i UV luminescentnog premaza s dodatkom nanočestica na dnevnom svjetlu i kada je isti segment izložen UV zračenju.

Na slici 44., koja prikazuje mikroskopsku snimku recikliranog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnom bojom (s dodatkom 1,0% TiO₂ nanočestica), nije vidljiva linija prijelaza recikliranog papira i UV luminescentnog premaza. UV luminescentni premaz u kojeg su dodane nanočestice TiO₂ je na snimci smješten u donjem dijelu snimke.

Slika 45. prikazuje mikroskopsku snimku recikliranog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnim lakom (s dodatkom 1,0% TiO₂ nanočestica) pod UV zračenjem. U odnosu na prikaz sa slike 42., gdje je prikazana snimka recikliranog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnim lakom (bez dodatka nanočestica) pod UV zračenjem, može se uvidjeti da je motiv izražajni i svjetliji te da je luminiscencija pojačana. Takvi rezultati su u skladu i s rezultatima spektralne refleksije.



Slika 44. Mikroskopska snimka recikliranog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnim lakom (s dodatkom 1,0% TiO₂ nanočestica)



Slika 45. Mikroskopska snimka recikliranog papira na kojeg je tiskano UV luminescentnim lakom (s dodatkom 1,0% TiO₂ nanočestica) pod UV zračenjem

5. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu su ispitivana svojstva UV luminiscentnih premaza s dodatkom različitih koncentracija nanočestica TiO_2 na bijelom ofsetnom i recikliranom papiru. Otiskivanje je provedeno u tehnici fleksotisak s CtP polimernom tiskovnom formom. Na dobivenim uzorcima provedena su mjerenja mehaničkih, optičkih i površinskih svojstava.

Na temelju provedenih istraživanja, može se zaključiti slijedeće:

- dodavanje nanočestica TiO_2 u luminiscentni premaz utječe na veću otpornost papira na kidanje; otpornost je više izražena na recikliranom papiru.
- dodavanje nanočestica u koncentraciji od 0,5% utječe na povećanje hidrofилnosti luminiscentnog premaza; veća koncentracija nanočestica uzrokuje smanjenje hidrofилnosti površine;
- nanočestice TiO_2 utječu na površinska svojstva luminiscentnog premaza, odnosno na smanjenje slobodne površinske energije; veća promjena je zabilježena na recikliranom papiru;
- nanočestice TiO_2 ne utječu na promjenu spektralne refleksije luminiscentnog premaza na bijelom papiru. Uzrok tome je postojanje optičkih bjelila u promatranom uzorku koji značajno utječu na fenomen luminiscencije na način da korištenim premazima sa i bez dodatka nanočestica umanjuju funkciju;
- na recikliranom papiru spektralna refleksija je povećana uslijed dodatka nanočestica u luminiscentni premaz.

Rezultati istraživanja su ukazali na pozitivan učinak pri primjeni luminiscentnih boja s dodatkom nanočestica TiO_2 pri otiskivanju na reciklirani papir. Dodatak nanočestica se pokazao kao poželjan način da se boji koja se koristi za specijalne efekte poboljšanju optička svojstva luminiscencije. Rezultati su pokazali da su tiskovnoj podlozi, uslijed dodataka nanočestica, poboljšana mehanička svojstva. Rezultati su također pokazali da primjena luminiscentne boje sa i bez dodatka nanočestica za tisak na bijeli ofsetni papir nije poželjna jer optička bjelila iz papira poništavaju efekt luminiscencije i luminiscentna boja (lak) gubi svoju primarnu funkciju.

6. LITERATURA

1. Novaković D., Dedijer S. i Mahović Poljaček S. (2010). *Tehnički vjesnik*, A model for improving the flexographic printing plate making process. 17 (4), 403-410. Preuzeto s <https://hrcak.srce.hr/62914>
2. Čerina P. (2016). *Utjecaj UV bojila na volumen aniloks valjka u tehnici fleksotiska*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
3. Tokić S. (2015). *Proces izrade etikete za brand Jana ledeni čaj*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
4. Horvatić S. (2011). *Fleksotisak tisak ambalaže*, Markulin, Zagreb
5. Mahović Poljaček S. (2020). *Tiskovna forma za visoki tisak*, predavanja Tiskovne forme 1, ak. god. 2019/2020, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
6. Gojo M., Mahović Poljaček S. (2013). *Osnove tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
7. Valdec D. (2013), *Utjecaj promjenjivih parametra fleksotiska na geometriju rasterskoga elementa predotisnute tiskovne podloge*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
8. Brajnović O. (2011). *Prilagodba izrade fotopolimerne tiskovne forme novim kvalitativnim zahtjevima*, magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
9. Mahović Poljaček S. (2020). *Pojam CtP i impozicija*, Tiskovne forme 2, ak. god. 2019/2020, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
10. Drvarić D. (2019). *Problemi i deformacije otiska na fleksibilnoj ambalaži*, Diplomski rad, Sveučilište Sjever
11. Mahović Poljaček S. (2019). *Tiskovne forme za fleksotisak (vježbe)*, Tiskovne forme 1, ak. god. 2019/2020, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
12. Mahović Poljaček S. (2021). *CtP tehnologije – digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
13. Mahović Poljaček S. (2020). *CtFlex*, predavanja Tiskovne forme 2, ak. god. 2019/2020, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
14. Krušelj A. (2021). *Grafička priprema i izrada fotopolimernih tiskovnih formi za fleksotisak*, diplomski rad, Sveučilište Sjever

15. Jamnicki Hanzer S. (2020). *Boje po tehnikama tiska*, nastavni tekst, ak. god. 2019/2020, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
16. Sutlović S. i sur. (2015). *Dizajn luminiscentnim efektima na platnu od lana i kudelje*, znanstveni rad, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu
17. Ivanković M. (2011). *Polimeri, Nanomaterijali i nanoproizvodi- mogućnosti i rizici*, 32,1:23-28.
18. Jurkin T., Gotić M. (2013). *Kem. Ind*, Mikroemulzijska sinteza nanočestica, 62 (11-12) 401–415.
19. *Nanoparticles in paint* (2020), Available from:
<https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/2021-nanoparticles-in-paints>
20. Tomljanović V. (2015). *Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog oksida*, završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
21. Tušek D., Cetina I., Pehar, V. (2020). *Kemija u industriji*, Suvremena sredstva za dekontaminaciju bojnih otrova: II. dio – metalni oksidi, 69 (1-2), 25-34. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.021b>
22. Titanijev dioksid, izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid
23. Perković D. (2010). *Osnove geoinformatike*, skripta za vježbe, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko geološko naftni fakultet.