

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

MERI HULJEV

**Ispitivanje efekta luminiscencije i funkcionalnih svojstava slojeva  
fluorescentne boje modificirane nanočesticama silicijevog i  
titanijevog dioksida**

Zagreb, 2021.

*Ovaj rad je izrađen na Grafičkom fakultetu na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme pod vodstvom dr. sc. Sanje Mahović Poljaček, izv. prof. i predan je na Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.*

## POPIS KRATICA I SIMBOLA

### Kratice

<b>CB+UV_FB</b>	crna boja sa ultraljubičastom fluorescentnom bojom
<b>CtFlex</b>	eng. <i>Computer to Flex</i>
<b>CtP</b>	eng. <i>Computer to Plate</i>
<b>EPDM</b>	etilen-propilen-dien-monomer
<b>IFP</b>	anorganski fluorescentni pigmenti (eng. <i>Inorganic Fluorescent Pigments</i> )
<b>IR</b>	infracrveno zračenje (eng. <i>infrared</i> )
<b>LAMS</b>	eng. <i>Laser Ablated Mask</i>
<b>OWRK</b>	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda
<b>RIP</b>	eng. <i>Raster Image Processor</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	silicijev dioksid
<b>SPE</b>	slobodna površinska energija
<b>TiO<sub>2</sub></b>	titanijev dioksid
<b>UV</b>	ultraljubičasto zračenje (eng. <i>ultraviolet</i> )
<b>UV_FB</b>	ultraljubičasta fluorescentna boja

## Simboli

$\gamma$	slobodna površinska energija
$\gamma^d$	disperzna komponenta slobodne površinske energije
$\gamma^p$	polarna komponenta slobodne površinske energije
$\gamma_{12}$	slobodna međupovršinska energija
$S_{12}$	koeficijent razlijevanja
$W_{12}$	termodinamički rad adhezije
$\Theta$	kontaktni kut

# Sadržaj:

1. Uvod .....	1
2. Hipoteze i ciljevi rada .....	2
3. Teorijski dio .....	3
3.1 Fleksotisak .....	3
3.2 Tiskovne forme za fleksotisak .....	4
3.3 Postupci izrade tiskovne forme .....	5
3.4 Materijali za izradu tiskovnih formi .....	7
3.4.1 Prirodna ili sintetska guma .....	7
3.4.2 Fotopolimerne tiskovne forme .....	8
3.4.2.1 Fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera .....	8
3.4.2.2 Fotopolimerne tiskovne forme od krutog fotopolimera .....	10
3.4.2.3 Fotopolimerne tiskovne forme za CtP postupke .....	11
3.4.2.5 Gumene tiskovne forme za CtP postupke .....	16
3.5 Tiskovne podloge za fleksotisak .....	18
3.6 Tiskarske boje za fleksotisak .....	19
3.6.1 Luminiscentne tiskarske boje .....	21
3.6.1.1 Fluorescentne boje .....	23
3.6.1.2 Vrste fluorescentnih pigmenata .....	24
3.6.1.3 UV fluorescentni pigmenti .....	25
3.6.1.4 Fosforescentni pigmenti .....	27
3.7. Nanočestice .....	27
3.7.1 Nanočestice u tiskarskim bojama .....	30
3.7.1.1. Silicijev dioksid (SiO <sub>2</sub> ) .....	31
3.7.1.2. Titanijev dioksid (TiO <sub>2</sub> ) .....	32
4. Eksperimentalni dio .....	34
4.1. Korišteni materijali i uređaji .....	35
4.1.1 Tiskovne forme .....	35
4.1.2 Tiskarske boje .....	36
4.1.3 Tiskovna podloga .....	37
4.2. Uređaji i metode karakterizacije .....	38
4.2.1. Proces otiskivanja .....	38

4.2.2. Određivanje slobodne površinske energije i parametara adhezije .....	39
4.2.3. Ispitivanje krutosti uzoraka pri savijanju .....	42
4.2.4. Ispitivanju otpornosti otisaka na otiranje .....	42
4.2.5. Određivanje spektralne refleksije .....	43
4.2.6. Mikroskopska analiza površine.....	44
5. Rezultati i rasprava.....	45
5.1. Određivanje slobodne površinske energije.....	45
5.2. Određivanje parametara adhezije .....	56
5.3. Rezultati mjerenja krutosti uzoraka pri savijanju .....	57
5.4. Rezultati mjerenja otpornosti otisaka na otiranje .....	60
5.5. Rezultati mjerenja spektralne refleksije .....	62
5.6. Mikroskopske snimke uzoraka .....	66
6. Zaključak.....	69
7. Zahvale .....	72
8. Popis literature.....	73
9. Sažetak .....	76
10. Summary .....	77
11. Životopis.....	78

# 1. Uvod

Zahvaljujući primjeni nanočestica u različitim istraživačkim područjima, osnovni materijal ili sustav poprima nova, poboljšana svojstva. U današnje vrijeme nanočestice se dodaju različitim tintama i bojama kako bi im se poboljšala učinkovitost i pružila nova funkcionalna svojstva. Trenutno najčešće korištene nanočestice u industriji boja su titanijev dioksid i silicijev dioksid. U ovom radu su upravo čestice titanijevog dioksida i silicijevog dioksida korištene u svrhu poboljšanja svojstava otiska luminiscentnom bojom u tehnici fleksotiska. Luminiscentna boja je korištena iz razloga što pripada skupini tiskarskih boja za specijalne efekte, a njena je primjena danas sve šira. Njeno je osnovno svojstvo fluorescencija, odnosno, fizikalno – kemijska pojava kod koje tijela zrače vidljivim svjetlom nakon što je obasjano UV zračenjem visoke energije. Osim primarne namjene koja je vezana uz zaštitu dokumenata i vrijednosnica česta je primjena boja sa specijalnim efektima i u dekorativne i određene funkcionalne svrhe. U okviru funkcionalne svrhe danas je moguća primjena luminiscentnih boja u industriji senzora. Otisnuta boja koja svijetli isključivo izlaganjem UV zračenju može se koristiti u mnogim aplikacijama kao i fotoelektrični senzori. U nekim primjerima UV senzori mogu čak biti i u prednosti od fotoelektričnih jer u slučaju preklapanja informacije koju treba prepoznati senzor na predotisnutoj podlozi fotoelektrični senzori mogu pogrešno iščitati prikazanu informaciju. Uzrok tome leži u činjenici da će UV luminiscentna boja emitirati odaziv samo u slučaju kada je izložena UV zračenju te će svaka informacija koju treba detektirati senzor biti jednostavno očitana isključivo djelovanjem UV zračenja. Ostale informacije na proizvodu u ovakvom sustavu neće biti očitane jer neće biti pobuđene. Prednost takvim bojama je, pogotovo u slučaju detekcije različitih oznaka, da omogućuju nanošenje potrebnih elemenata na proizvode bez obzira na dizajn proizvoda jer su pod dnevnim svjetlom takve UV oznake nevidljive.

## 2. Hipoteze i ciljevi rada

Opći cilj ovog rada je analizirati i utvrditi u kojoj mjeri dodatak nanočestica utječe na funkcionalna svojstva UV luminiscentnih boja koje se koriste u tehnici fleksotisak.

Specifični ciljevi su:

- izraditi otiske koristeći UV luminiscentnu boju bez i s dodatkom nanočestica titanijevog i silicijevog dioksida u različitim udjelima;
- analizirati površinska, mehanička i spektroskopska svojstva dobivenih otisaka sa i bez predotisnute crne boje;
- utvrditi u kojoj mjeri dodatak različitog udjela nanočestica utječe na promjene funkcionalnih svojstva UV luminiscentnih boja.

Pretpostavljeno je dodatak nanočestica titanijevog dioksida i silicijevog dioksida u različitim udjelima pozitivno utječe na funkcionalna svojstva luminiscentnih boja. Obzirom da je poznato da se navedene nanočestice mogu koristiti u svrhu promjene svojstava različitih materijala, pretpostavlja se da će njihov dodatak u luminiscentnu boju utjecati na poboljšanje određenih površinskih, mehaničkih i spektralnih svojstava dobivenih otisaka. Takva istraživanja do sada, koliko je poznato nisu provedena te će ovaj rad doprinijeti širenju saznanja o utjecaju nanočestica na svojstva tiskarskih boja koje se koriste za otiskivanje specijalnih efekata.



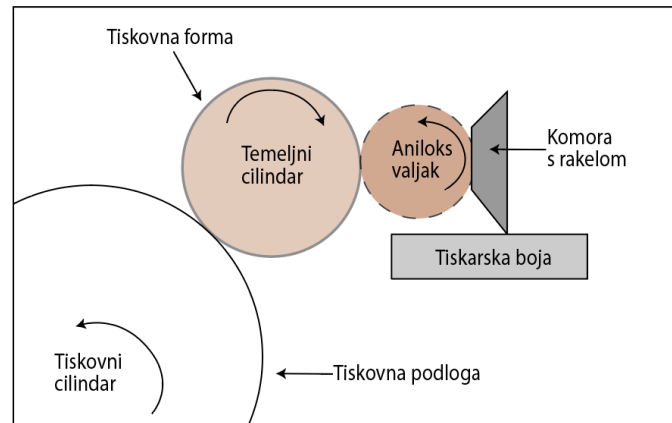
## 3. Teorijski dio

### 3.1 Fleksotisak

Fleksotisak je tehnika visokog tiska. Johannes Gutenberg je u 15. stoljeću izumio princip visokog tiska, odnosno suvremenog knjigotiska i fleksotiska. U početku su se za otiskivanje koristile olovne tiskovne ploče koje su radile pomoću posebnih matrica, a s vremenom su se materijali mijenjali, ali je princip otiskivanja ostao isti [1]. Da bi se mogla prenijeti tiskarska boja na tiskovnu podlogu koristila se reljefna tiskovna forma čija je građa ista onoj koju je razvio Gutenberg. U visokom tisku tiskovni elementi su izbočeni, u ravnini tiskovne forme, a slobodne površine su udubljene. Fleksotisak se razvio iz knjigotiska, a izvorno ime mu je anilinski tisak zbog korištenja anilinskih boja koje su nepovoljne za okolinu i otrovne, pa su zabranjene za uporabu. Jedan od naziva za ovu tehniku tiska je i ambalažni tisak zbog mogućnosti otiskivanja na različitim vrstama tiskovnih podloga koje se koriste u tisku ambalaže (folije, papir, karton, polimerni materijali) [2]. Fleksotisak je metoda izravnog rotacionog tiska koji koristi fleksibilne tiskovne forme građene od gume ili fotopolimernog materijala pa je glavna karakteristika fleksotiska fleksibilnost tiskovne forme koja omogućuje otiskivanje na raznolike podloge [3]. Još jedna prednost fleksotiska je brzina od 400m/min i jednostavna priprema stroja je isplativa za male naklade [2]. Također, u prednosti ubrajamo i brzo sušenje tiskarske boje pa je vrijeme otiskivanja skraćeno. Tiskarske boje koje se koriste su male viskoznosti, a to su boje na bazi vode, boje na bazi otapala, bojila koja se suše pomoću elektronskog snopa i bojila koja se suše pomoću UV zračenja (UV bojila) i sve daju reprodukciju visoke kvalitete[1]. Tiskovne forme se izrađuju od fotoosjetljivog polimernog materijala i imaju dug vijek trajanja zbog velike izdržljivosti na trošenje i malog pritiska na tiskovnu podlogu. Iako je fleksotisak jedan od najbrže rastućih područja u tiskarskoj industriji, postoje i neki nedostaci. Među nedostatke se ubraja osjetljivost na promjenu pritiska tijekom otiskivanja i veliki prirast rasterskih elemenata pa je ograničena finoća rastera. Zbog toga je za reprodukciju finih detalja, tonskih prijelaza i tamnih tonova potrebno na poseban način prilagoditi izradu tiskovne forme jer je veličina formiranih tiskovnih elemenata ograničena kao i razlika u pritisku između tamnih i svijetlih tonova tijekom otiskivanja [2].

Tiskarski strojevi koji se koriste u fleksotisaku se sastoje od aniloks valjka, temeljnog i tiskovnog cilindra. Tiskarska boja, koja je smještena u komori s rakelom, se preko dukatora nanosi na aniloks valjak [3]. Aniloks valjak je kromirani metalni ili gravirani keramički valjak

na kojem se nalazi gusta rasterska mrežica koja omogućuje bolje i preciznije nanošenje tiskarske boje na tiskovnu formu. Tiskarska boja se s tiskovne forme, koja je smještena na temeljnom cilindru, izravno prenosi na tiskovnu podlogu koja se nalazi na tiskovnom cilindru (slika 1) [1].

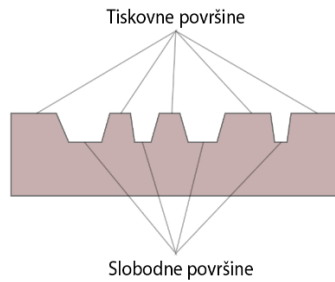


**Slika 1:** Princip rada fleksotiska

Početak fleksotiska veže se uz 1890. godinu u Liverpoolu gdje je pronađen prvi stroj s gumenom tiskovnom formom. Zbog lošeg doziranja tiskarske boje iz bojanika i poteškoća koje su se javljale uslijed nanosa tiskarske boje na tiskovnu podlogu, 1938. godine Douglas Tuttle i Col. Joe Viner su izmislili aniloks valjak, „srce“ fleksotiska. Fleksotisak se počeo uvelike koristiti za otiskivanje na sintetičkim materijalima koji su se koristili u ambalažnoj industriji, od kojih se najviše istaknuo celofan izumljen 1930. godine, pa je zbog toga nazvan i ambalažni tisak [1]. Naziv anilinski tisak je zadržan do 1951. godine kada je Franklin Moss pokrenuo kampanju promjene naziva i od preko 200 predloženih naziva izabrana su samo tri: Roto-pak postupak, Permaton-postupak i Fleksotisak. 1952. godine izglasan je iz prve naziv fleksotisak koji se koristi i dan danas. Do 21. stoljeća tiskovne forme su bile rađene konvencionalnim postupcima, a od 21. stoljeća rade se postupkom CtP (Computer to Plate) [3].

### **3.2 Tiskovne forme za fleksotisak**

Tiskovne forme za fleksotisak imaju izbočene tiskovne elemente, a slobodne površine su udubljene (slika 2). Materijali koji se koriste za izradu tiskovnih formi su prirodna ili sintetska guma i fotopolimeri koji omogućuju savitljivost tiskovne forme. Fotopolimeri se pojavljuju u krutom i tekućem stanju, a zbog svojih boljih svojstava i mogućnosti otiskivanja češće se koriste u krutom stanju.

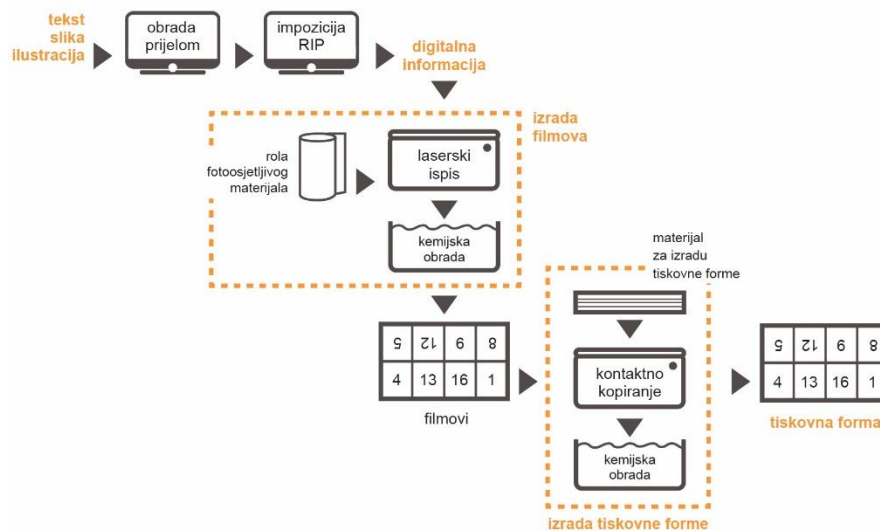


**Slika 2:** Presjek tiskovne forme za visoki tisak

U neobrađenom stanju fotopolimeri koji se koriste kao materijali za izradu tiskovnih formi su fotoosjetljivi. To svojstvo iznimno je značajno kod izrade tiskovnih formi kako bi se postigla geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Kod selektivne ekspozicije dio osvijetljenog materijala očvrstne (polimerizira) uslijed čega nastaju tiskovni elementi, a dio neosvijetljenog materijala ostaje nepolimeriziran i uklanja se s površine kemijskim ili mehaničkim putem pri čemu nastaju slobodne površine [1].

### 3.3 Postupci izrade tiskovne forme

Konvencionalni postupak izrade tiskovne forme zahtjeva primjenu niza radnih faza u reprodukcijском procesu koje uključuju računalnu obradu podataka uz primjenu konvencionalnih procesa obrade materijala koji će graditi tiskovnu formu. Prvi korak u izradi tiskovne forme je unos i obrada podataka na računalu, potom priprema tiskovnog arka i postupak obrade digitalnih podataka u RIP-u (*Raster Image Processor*). Potom slijedi osvijetljavanje filmova u uređaju za ispis na filmove, eng. *imagesetter*. U otopinama razvijача i fiksira se provode procesi razvijanja i fiksiranja, a nastala slika će se s predloška, u kopirnoj rami, procesom kopiranja prenijeti na materijal koji će graditi tiskovnu formu (slika 3). Razvijanjem nastaje zapis na tiskovnoj formi koji se putem tiskarske boje prenosi na tiskovnu podlogu [1].



**Slika 3:** Konvencionalni postupak izrade tiskovne forme

CtP (eng. *Computer to Plate*) tehnologija izrade tiskovne forme predstavlja postupak direktnog, računalno kontroliranog, postupka izrade tiskovne forme. „Slika“ se prenosi kao digitalna informacija putem ispisa na površinu materijala tiskovne forme. Za takve procese se koriste uređaji za ispis na tiskovne forme – eng. *platesetteri*, izvori odgovarajuće energije zračenja, te postojeći i novi materijali za izradu i obradu tiskovnih formi [5].

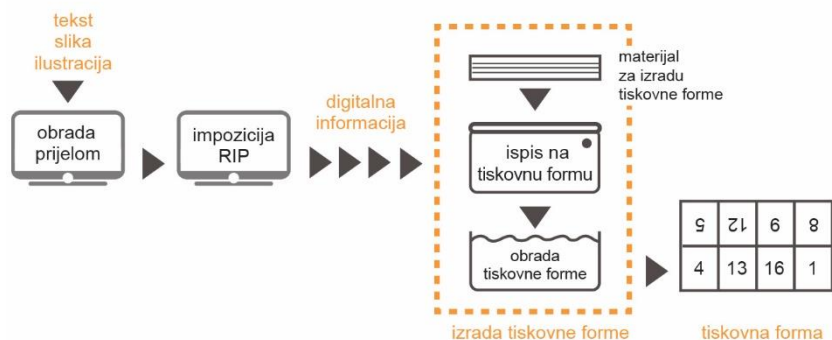
- „*Computer*“ – digitalno vođenje procesa

- „*to*“ – CtP uređaji za ispis (izlazne jedinice)

- „*Plate*“ – ploča, materijal za izradu tiskovne forme

Proces izrade tiskovne forme započinje obradom i pripremom podataka, te slijedi kontrola digitalnih podataka. Ukoliko je dokumenti ispravno pripremljeni izrađuje se *PostScript* datoteka podataka u RIP-u i slijedi ispis na tiskovnu formu pomoću *platesettera* te obrada tiskovne forme (slika 4) [1].

Digitalni (CtP) postupci izrade tiskovnih formi za fleksotisak pojavili su se na tržištu posljednjih dvadesetak godina i značajno su unaprijedili segment grafičke pripreme i reprodukcijškog procesa uopće. Najveća im je prednost eliminacija primjene grafičkog predloška, kao medija za prijenos informacije, te brža izrada tiskovne forme. Izrađena CtP tiskovna forma je zbog manje radnih faza više kvalitete od konvencionalne, a s ekološkog stanovišta značajno doprinosi i očuvanju okoliša [5].



**Slika 4:** CtP postupak izrade tiskovne forme

*Prednosti CtP postupka:*

- Jednostavnije planiranje reprodukcijuskog procesa
- Veća brzina izrade grafičkog proizvoda
- Ekološki povoljniji postupak
- Ušteda materijala
- Manja mogućnost pogrešaka

*Nedostaci CtP postupka:*

- Značajna financijska ulaganja
- Prilagodba cijelog sustava proizvodnje
- Smanjenje broja zaposlenih

## 3.4 Materijali za izradu tiskovnih formi

### 3.4.1 Prirodna ili sintetska guma

Konvencionalni postupak izrade tiskovne forme od gume je izuzetno složen. Prvo se metalna ploča (cink, magnezij, bakar) koja je oslojena negativskim fotoosjetljivim slojem osvjetljavala kroz negativ predložak. Tada dolazi do fotokemijske reakcije polimerizacije u kopirnoj rami na mjestima gdje se svjetlo apsorbiralo u fotoosjetljivi sloj i na tim mjestima se mijenjaju kemijska svojstva, odnosno fotoosjetljivi sloj postaje netopiv u otopini razvijaača. Neosvijetljeni dio fotoosjetljivog sloja ostaje topiv i uklanja se procesom razvijanja u nekom otapalu. Zatim se metalna pločica jetka u otopini dušične kiseline i na mjestima gdje je fotoosjetljivi sloj uklonjen

kiselina otapa cink, a na ostalim mjestima kiselina djeluje kao izolator i cink se ne otapa. Tim postupkom dobivaju se tiskovni elementi i slobodne površine na tiskovnoj formi. Tako dobivena jetkana reljefna pločica pritišće se na vrući prijenosni materijal (najčešće bakelit) u kojem nakon stvrdnjavanja ostaje reljef. U reljef se izlije guma koja se nakon procesa vulkanizacije vadi iz kalupa dok je topla i time je završen postupak izrade tiskovne forme [2].

Zbog upotrebe dušične kiseline, gumene tiskovne forme nisu ekološki prihvatljive. Imaju slabu dimenzionalnu stabilnost što uzrokuje prirast rasterskog elementa u tisku. Rijetko se koriste, uglavnom kod CtP postupka gdje laser izravno gravira i oblikuje zapis na tiskovnoj formi [1].

### **3.4.2 Fotopolimerne tiskovne forme**

Polimeri su tvari građene od makromolekula, a makromolekule su građene od jednostavnijih molekula zvanih monomeri. Monomeri u svojoj strukturi imaju nezasićene kovalentne veze između ugljikovih atoma i spajanjem više monomera reakcijom polimerizacije nastaju makromolekule. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom od monomera (malih molekula) pucanjem nezasićenih veza nastaju makromeri (velike molekule). Fotopolimeri su visokomolekularni spojevi koji nastaju polimerizacijom monomera, ali se za reakciju polimerizacije kao energija aktivacije koristi elektromagnetsko zračenje [11].

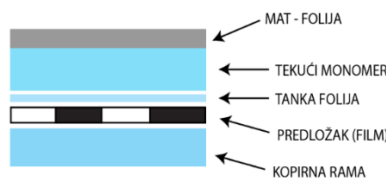
Uporaba fotopolimernih materijala u izradi tiskovnih formi započinje sedamdesetih godina 20. stoljeća. Fotopolimernom materijalu se pod utjecajem ultraljubičastog (UV) zračenja povećava tvrdoća pa su prednosti korištenja ovog materijala pri izradi tiskovnih formi: brza izrada, reproduciranje velike linijature rastera, dvodimenzionalna stabilnost i jednolična debljina. Razlikujemo tiskovne forme na bazi krutog fotopolimera i na bazi tekućeg fotopolimera [2]. Najpoznatiji proizvođači fotopolimernih tiskovnih formi su: Kodak, DuPont<sup>TM</sup> Cyrel, Flint Group Flexographic Products i Nyloprint [5].

#### **3.4.2.1 Fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera**

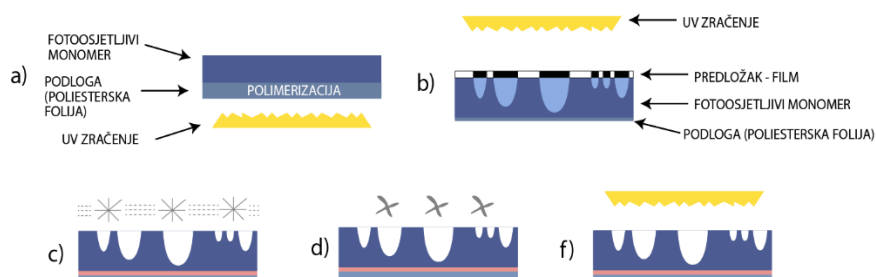
Ovakve tiskovne forme se izrađuju u posebnom uređaju za osvjetljavanje gdje je volumen tiskovne forme određen pomoću samoljepljivih graničnika. Prije izlivanja tekućeg fotomonomera postavlja se poliesterska folija koja sprječava doticanje monomera sa staklom kopirnog uređaja, a druga poliesterska folija se postavlja na izliveni monomer koji sprječava doticanje s predloškom (slika 5). Osvjetljavanje se provodi pomoću UV fluorescentnih cijevi

kroz negativski predložak, a ekspozicijom dolazi do fotopolimerizacije sloja [1]. Faze izrade su (slika 6):

- a) Preekspozicija (stražnja ekspozicija) – podrazumijeva osvjetljavanje sa donje, stražnje, strane UV zračenjem na maloj udaljenosti. Takvim osvjetljavanjem dolazi do postupne polimerizacije i što je dulje vrijeme osvjetljavanja veća je dubinska polimerizacija. Optimalno bi bilo da zračenje prodire do 1/3 ukupne debljine tiskovne forme. Ovim osvjetljavanjem dobivena je podloga koja nosi tiskovne elemente;
- b) Glavna ekspozicija – ovim osvjetljavanjem odvajaju se tiskovni elementi od slobodnih površina. Osvjetljavanje se provodi kroz predložak gdje se ispod transparentnih dijelova filma formiraju tiskovni elementi, a ostatak predstavlja slobodne površine;
- c) Razvijanje – provodi se u odgovarajućem otapalu gdje se uz primjenu četki fizički odstranjuju topivi monomeri;
- d) Sušenje (toplinsko zračenje);
- e) Postekspozicija – ovo osvjetljavanje spada u naknadnu ekspoziciju kojim se učvršćuje reljef tiskovne forme, te se poboljšavaju njena mehanička svojstva. Osvjetljavanje se provodi pod vakuumom pri čemu dolazi do polimerizacije preostalih monomera u sloju [1].



**Slika 5:** Presjek pripreme izrade fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera



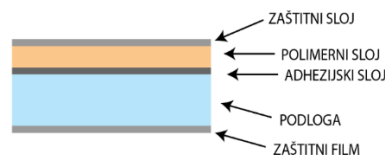
**Slika 6:** Postupak izrade fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera (faze izrade: a) preekspozicija, b) glavna ekspozicija, c) razvijanje, d) sušenje, f) postekspozicija)

Tekući fotopolimer je jeftiniji od krutog, ali zato ima veće nedostatke kao što su nejednolika debljina tiskovne forme i ograničen vijek trajanja. Zato se najčešće koristi kod niže linijature rastera, kao kod novinskog tiska i tiska na ljepenke i valovite kartone [1].

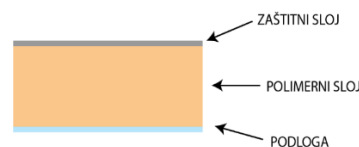
### 3.4.2.2 Fotopolimerne tiskovne forme od krutog fotopolimera

Kod fotopolimernih tiskovnih formi od krutog fotopolimera razlikujemo jednoslojne i višeslojne tiskovne forme koje mogu biti podlozi od poliesterske folije ili nekog metala (aluminij ili čelik). Višeslojna tiskovna forma se sastoji od: zaštitnog sloja, polimernog sloja, adhezijskog sloja, podloge i zaštitnog sloja, a debljina forme je između 1.7 i 2.8 mm (slika 7). Jednoslojna tiskovna forma se sastoji od : zaštitnog sloja, polimernog sloja i podloge, te je njena debljina između 0.7 i 6.4 mm (slika 8). [5]. Razlika u fazi izrade između krutih i tekućih fotopolimera je da kod krutih fotopolimera nema predekspozicije. Faze izrade su (slika 9):

- a) Ekspozicija – UV zračenjem se osvjetljava fotoosjetljivi polimer kroz negativ predloška;
- b) Razvijanje - provodi se u odgovarajućem otapalu gdje se uz primjenu četki fizički odstranjuju topivi monomeri (mogu se ukloniti i ispuhivanjem „*blow-out*“ postupkom);
- c) Sušenje (toplinsko zračenje);
- d) Postekspozicija – provodi se kako bi se polimerizirali preostali monomeri, te kako bi se smanjila ljepljivost polimera [5].



**Slika 7:** Presjek višeslojne tiskovne forme od krutog fotopolimera

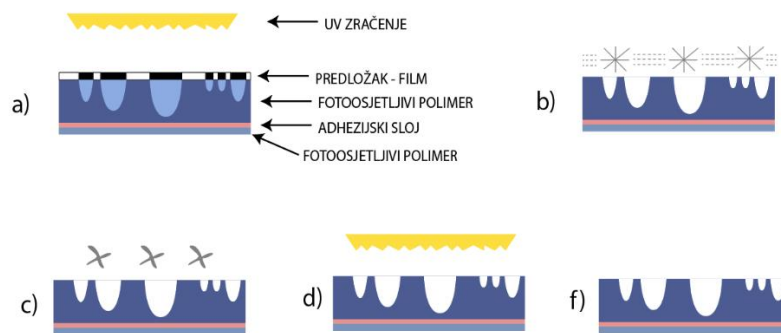


**Slika 8:** Presjek jednoslojne tiskovne forme od krutog fotopolimera

Pod utjecajem svjetla nezasićene veze između ugljikovih atoma u lancima polimera pucaju, a slobodne valencije povezuju lance stvarajući novi polimer čije molekule imaju mrežastu strukturu i dok je polimer prije osvjetljavanja bio topljiv u određenom otapalu, novi spoj



dobiven fotopolimerizacijom je netopiv. Fotopolimeri se mogu koristiti za izradu kopirnih slojeva i za izradu kompletne tiskovne forme. Takvih kopirni slojevi su vrlo trajni pa su pogodni za izradu predoslojenih ploča. Također, otporni su na djelovanje dušične kiseline pa se mogu upotrebljavati u izradi tiskovne forme bez naknadne termičke obrade. Uz to su izrazito hidrofobni. U slučaju da se izrađuje kompletna tiskovna forma ona mora biti dobro zaštićena od svjetla jer prodiranjem svijetla u dubinu kopirnog sloja dolazi do fotopolimerizacije [11].

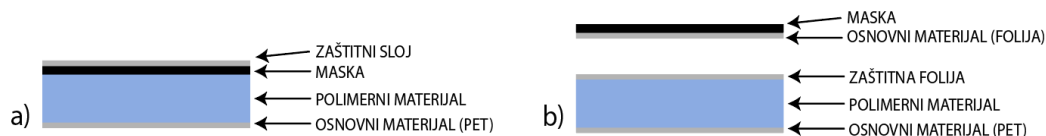


**Slika 9:** Postupak izrade fotopolimerne tiskovne forme od krutog fotopolimera (faze izrade: a)ekspozicija, b) razvijanje, c) sušenje, d) postekspozicija, f) završena tiskovna forma )

### 3.4.2.3 Fotopolimerne tiskovne forme za CtP postupke

Glavne značajke CtP postupka izrade tiskovne forme jesu primjena novog materijala, tzv. maske (LAMS – *Laser Ablated Mask* ili TIL-film), ablacija laserom u CtP uređaju (odstranjivanje maske na mjestima tiskovnih elemenata) i višestruka ekspozicija UV zračenjem. Uloga maske je simulacija grafičkog filma (kopirnog predloška), to jest omogućava da tijekom izrade tiskovne forme jedan dio površine materijala bude osvjetljen a da drugi dio ostane neosvjetljen. Sastav maske je grafitni sloj određene gustoće zacrnjenja.

LAMS maska nalazi se predoslojena na polimernom materijalu i uloga joj je jednaka ulozi filma u konvencionalnom postupku. TIL film (*Thermal Imaging Layer*) ima istu ulogu kao i LAMS maska, ali različite su faze izrade tiskovne forme i način na koji se sloj maske koristi. TIL film se nanosi na polimerni materijal laminiranjem (nanosi se u tiskari nakon ablacije maske) [4]. Presjek tiskovnih formi koje se izrađuju LAMS i TIL postupcima se nalazi na slici 10.



**Slika 10:** Presjek tiskovnih formi za a) LAMS i b) TIL postupak izrade tiskovne forme

- **CtFlex - LAMS postupak izrade tiskovne forme:**

LAMS postupak izrade tiskovne forme je jedan od najčešće korištenih postupaka čija maska omogućava prijenos informacije o proizvodu koji će biti reproducirani na površinu tiskovne forme, a nalazi se predoslojena na polimernom materijalu. Na maski se nalazi zaštitna folija koja ju štiti od mehaničkih oštećenja i ostalih utjecaja iz okoline, a skida se neposredno prije ispisa [5]. Radne faze su (slika 11):

a) predekspozicija – izlaganje stražnjeg dijela tiskovne forme UV zračenju; dolazi do polimerizacije u fotopolimernom materijalu i učvršćivanja polimernog sloja za podlogu (duže vrijeme eksponiranja rezultirat će smanjenom geometrijskom razlikom između tiskovnih elemenata i slobodnih površina);

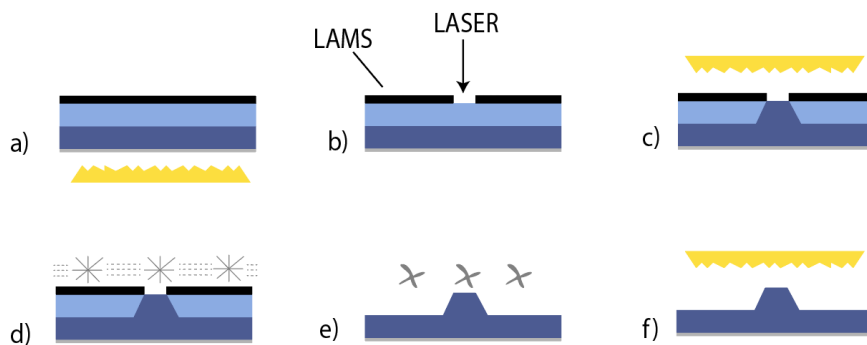
b) ispis u CtP uređaju – ablacija LAMS maske. Tim postupkom se uklanjaju dijelovi termoaktivnog sloja (LAMS maske) laserom visoke snage na mjestima budućih tiskovnih elemenata;

c) glavna ekspozicija – dolazi do polimerizacije u dijelu polimernog sloja na mjestima s kojih je uklonjena LAMS maska i do formiranja tiskovnih elemenata pod UV zračenjem;

d) kemijsko i mehaničko uklanjanje LAMS maske i topljivih dijelova polimernog sloja;

e) sušenje – dolazi do hlapljenja preostalih čestica razvijaača i vode iz polimernog sloja;

f) postekspozicija – tiskovna forma se izlaže UV zračenju (UV-A) kako bi se trajno polimerizirale molekule polimera unutar polimernog sloja [5]



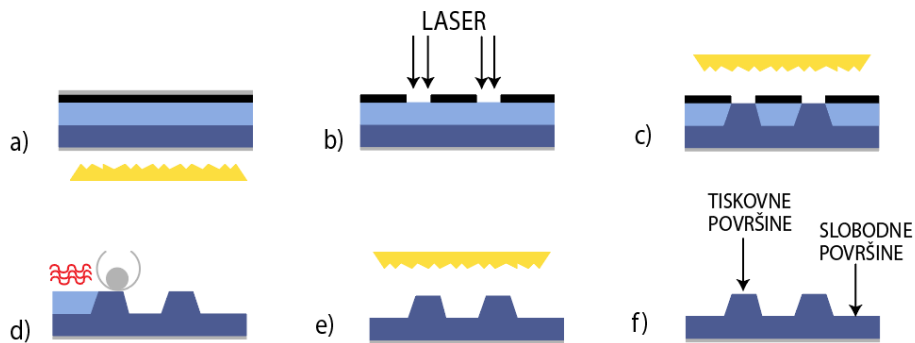
**Slika 11:** CtFlex - LAMS postupak izrade tiskovne forme (faze izrade: a) predekspozicija, b) ablacija LAMS maske, c) glavna ekspozicija, d) razvijanje, e) sušenje, f) postekspozicija )

S obzirom da polimerni materijali prolaze kroz proces kemijskog razvijanja u tekućinama na bazi organskih otapala, s ekološkog aspekta to je izuzetno nepovoljno za okoliš. U posljednje vrijeme se koriste vodotopljivi polimerni materijali kod kojih se razvijanje provodi u vodi i tim postupkom je unapređena izrada tiskovnih formi za fleksotisak. Osim novih materijala postoji i novi postupak obrade tiskovnih formi, a jedan od njih je tzv. termalno razvijanje. On se temelji na toplinskoj i mehaničkoj obradi polimernog materijala bez primjene kemijskog razvijanja. Također, postupkom termalnog razvijanja osigurana je bolja stabilnost procesa obrade tiskovne forme. Radne faze su (slika 12):

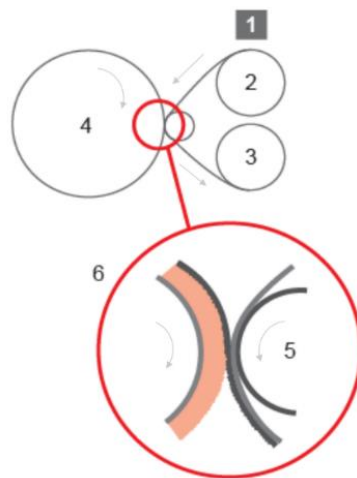
- a) predekspozicija – izlaganje stražnjeg dijela tiskovne forme UV zračenju, dolazi do polimerizacije u fotopolimernom materijalu i učvršćivanja polimernog sloja za podlogu (duže vrijeme eksponiranje rezultirat će smanjenom geometrijskom razlikom između tiskovnih elemenata i slobodnih površina);
- b) ispis u CtP uređaju – ablacija LAMS maske. Tim postupkom se uklanjaju dijelovi termoaktivnog sloja laserom visoke snage na mjestima budućih tiskovnih elemenata;
- c) glavna ekspozicija – dolazi do polimerizacije u dijelu polimernog sloja koji je osvjetljen i do formiranja tiskovnih elemenata pod UV zračenjem;
- d) termalno razvijanje – provodi se u uređaju čija je shema prikazana na slici 13. Sastoji se od: infracrvenog (IR) lasera (1), bubnja s adhezijskim materijalom(2), bubnja s uklonjenim polimerom (3), cilindra na kojem je tiskovna forma (4) i pritisknog cilindra (5). Povećani segment sa slike (6) prikazuje uklanjanje neosvijetljenog polimera gdje se tiskovna forma zagrijava pod djelovanjem IR zračenja te polimerni materijal omekšava. Potom, rotacijom i pritiskom između tiskovne forme i adhezijskog materijala

neosvijetljeni dijelovi polimera se uklanjaju s tiskovne forme i prelaze na adhezijski sloj (primjena *peel of* postupka);

- e) postekspozicija – tiskovna forma se izlaže UV zračenju (UV-A). Na taj način se smanjuje ljepljivost površine polimera i povećava trajnost tiskovne forme [5].



**Slika 12:** CtFlex – termalno razvijanje (faze izrade: a) predekspozicija, b) ablacija LAMS maske, c) glavna ekspozicija, d) termalno razvijanje, e) postekspozicija, f) izrađena tiskovna forma)



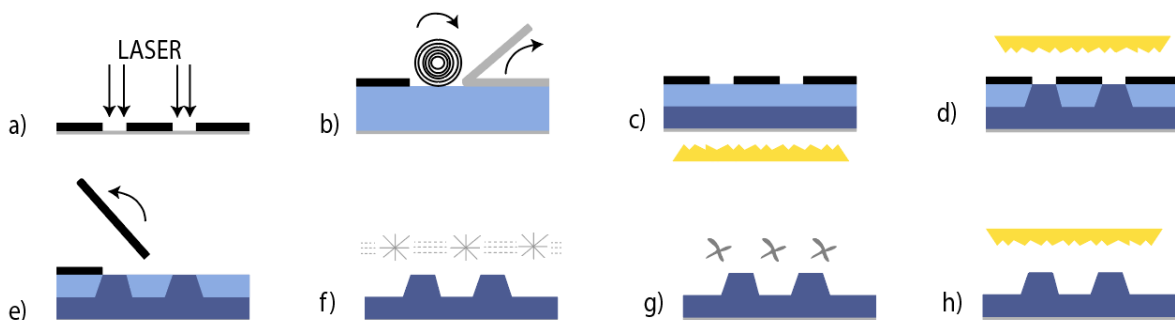
**Slika 13:** Uređaj za termalno razvijanje (1-IR laser, 2-bubanj s adhezijskim materijalom, 3-bubanj s uklonjenim polimerom, 4-cilindar s tiskovnom formom, 5-pritisni cilindar, 6-uklanjanje neosvijetljenog polimera)

- **CtFlex - TIL postupak izrade tiskovne forme:**

TIL postupak omogućava reprodukciju visokokvalitetnih otisaka visoke rezolucije, a u odnosu na LAMS masku razlikuje se po tome što TIL film nije predoslojen na površinu polimernog

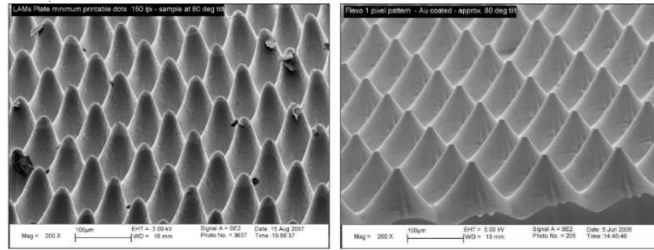
materijala, već se koristi kao zaseban materijal. TIL film se sastoji od poliesterske ili polietilenske baze i sloja maske na bazi ugljika [5]. Radne faze su (slika 14):

- a) ablacija TIL filma laserom gdje se uklanja dio maske na mjestima budućih tiskovnih površina;
- b) laminiranje filma na polimer, uz to se uklanja i zaštitna folija s površine polimera. Ovaj proces osigurava prijanjanje termalnog filma i fotopolimernog materijala;
- c) predekspozicija – provodi se sa stražnje strane tiskovne forme kako bi se formirala opna koja osigurava stabilnost tiskovnih elemenata i kako bi se polimerni materijal učvrstio za podlogu;
- d) glavna ekspozicija – izlaganje materijala UVA zračenju gdje dolazi do polimerizacije u osvijetljenim dijelovima polimernog sloja i formiranja tiskovnih elemenata;
- e) mehaničko uklanjanje TIL filma;
- f) razvijanje (kemijsko i mehaničko ili termalno) – uklanjaju se neosvijetljeni dijelovi s površine tiskovne forme;
- g) sušenje;
- h) postekspozicija – omogućava bolja mehanička svojstva tiskovne forme i smanjenu ljepljivost površine [5].



**Slika 14:** CtFlex - TIL postupak izrade tiskovne forme (faze izrade: a) ablacija TIL filma, b) laminiranje, c) predekspozicija, d) glavna ekspozicija, e) uklanjanje TIL filma, f) razvijanje, g) sušenje, h) postekspozicija )

Različiti postupci izrade tiskovnih formi uzrokuju i različiti oblik tiskovnih elemenata dobivenih na površini tiskovnih formi. Kao što je vidljivo na slici 15. LAMS postupak utječe na formiranje vrha tiskovnog elementa u obliku „metka“, a TIL postupak na formiranje ravnog vrha tiskovnog elementa.



a)

b)

**Slika 15:** Usporedba tiskovne forme izrađene a) LAMS i b) TIL postupkom [5]

### 3.4.2.5 Gumene tiskovne forme za CtP postupke

- **CtP postupak – lasersko graviranje tiskovne forme**

Postupak laserskog graviranja se većinom koristi za izradu tiskovnih formi koje su jednoslojne i građene od gumenih materijala. Prilikom izrade tiskovne forme laser prelazi preko površine materijala i formira slobodne površine, a višak uklonjenog materijala odvodi se sustavom za usisavanja (slika 16).



**Slika 16:** Postupak izrade tiskovne forme laserskim graviranjem;  
a) graviranje i b) ispiranje tiskovne forme

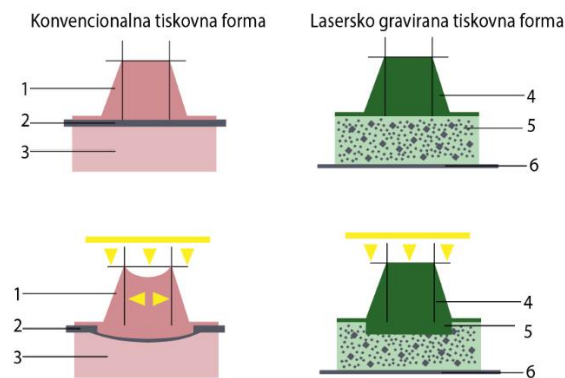
Danas većina sustava koristi CO<sub>2</sub> lasere velike snage, valne duljine od 10 640 nm koji mogu gravirati gumeni materijal i formirati pravilne tiskovne elemente [4]. Faze izrade tiskovne forme laserskim graviranjem su:

- graviranje;
- ispiranje (u vodi).

Usporedba konvencionalne i tiskovne forme koja se izrađuje graviranjem prikazana je na slici 17. Konvencionalna tiskovna forma se sastoji od polimernog sloja (1), adhezijskog sloja (2) i nosive podloge (3), a lasersko gravirana tiskovna forma od elastomera (4), kompresijskog sloja (5) i baze (6).

U novije vrijeme koristi se materijal na bazi EPDM (etilen-propilen-dien-monomer) elastomera koji sintetičkim putem je dobiven iz etilena, propilena i malog dijela diena.

S ekološkog aspekta, postupak laserskog graviranja je povoljniji od ostalih postupaka izrade tiskovnih formi jer se ne koriste ekološki nepovoljne otopine. U prednosti ovog postupka ubraja se potrebno vrijeme izrade koje je skraćeno zbog manjeg broja radnih faza. Češće se koristi kod reprodukcije manje zahtjevnih motiv i zbog materijala koji gradi tiskovnu formu u određenoj mjeri je ograničena reprodukcija svijetlih tonova i tonskih prijelaza [5].



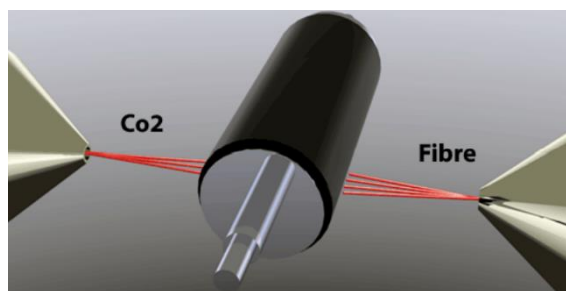
**Slika 17:** Lasersko graviranje tiskovne forme (1-polimerni sloj, 2-adhezijski sloj, 3-nosiva podloga, 4-elastomer, 5-kompresijski sloj, 6-baza)

- **CtP postupak – ovojne (*sleeve*) tiskovne forme**

Specifičnost ovojnih tiskovnih formi je u načinu na koji se tiskovna forma izrađuje ali i u načinu postavljanja tiskovne forme u tiskarski stroj. Naime, ovojna tiskovna forma se ne deformira kod postavljanja na temeljni cilindar, već se oslikava u uređaju za ispis koji je istog promjera kao i temeljni cilindar, te se zapis generira u obliku rukavca na tiskovnoj formi (slika 18). Dolazi do uštede vremena radi bržeg postavljanja i demontiranja tiskovne forme, ali je kvaliteta otiska niže razine [5].

Faze izrade ovojnih tiskovnih formi su:

- a) Postupak se bazira na laserskom graviranju gumenih tiskovnih formi;
- b) Višak materijala se uklanja sustavom za usisavanje;
- c) Koriste se CO<sub>2</sub> laseri velike snage (2,5 kW), a kod graviranja složenijih motiva moguća je kombinacija sa vlaknastim laserom [5].



**Slika 18:** Postupak izrade ovojne tiskovne forme [5]

### 3.5 Tiskovne podloge za fleksotisak

Postoji stotine različitih tiskovnih podloga koje se koriste za otiskivanje u fleksotisku. Najčešće su različite vrste papira, koju mogu biti premazani i nepremazani, zatim, kartoni, valovite ljepenke, filmovi, folije, laminati i metali [12]. Najčešće tiskovne podloge koje svakodnevno susrećemo su: papirnate vrećice, plastične vrećice, tetrapaci u kojima se nalaze mlijeko i sokovi, novine, čepovi i razne etikete, valovite ljepenke s papirnatom presvlakom, ukrasne salvete, ubrusi i maramice, ambalaža za hermetičko pakiranje (povrće, voće, meso, higijenske i kozmetičke potrepštine), ambalaža za proizvode s dužim rokom trajanja, *sleeve* etikete (jogurti, boce) i ambalažne limenke (slika 19) [13].



**Slika 19:** Ambalaža tiskana u fleksotisku [12]

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 prijanjanje. 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 gladih površina papira kako na taj način osigurali visoki standard u kvaliteti reprodukcije [12].

Isto tako se smatra da što je površina tiskovne podloge svjetlija i bjelija, to je bolja reprodukcije 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 [12].

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 [12].

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). Papirne 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].

### **3.6 Tiskarske boje za fleksotisak**

Tiskarske boje koje se koriste u procesima otiskivanja moraju imati određena svojstva kako bi proces tiska bio moguć na različite vrste tiskovnih podloga. Potrebno je obratiti pažnju na sastav

i kvalitetu tiskarske boje, koja ne bi trebala sadržavati nepovoljne spojeve koje štete čovjekovu zdravlju i okolišu, naročito u slučaju ukoliko se koriste za otiskivanje prehrambeve ambalaže. Fleksografske boje su rijetke i male viskoznosti i mogu se temeljiti na tekućim bojilima ili pigmentima, vezivima (smola ili polimer), otapalima (voda ili organsko otapalo) i različitim dodacima [2]. Otapalo se može sastojati od denaturiranog alkohola ili smjese alkohola i glikol etera ili glikola. Razlog korištenja ovih otapala jest taj što ona nisu agresivna, brzo isparavaju s obzirom na brzinu rada te otapaju dobro bojilo i vezivo. Kakva će biti kvaliteta otisnutog motiva ovisi, pored ostalog i o optimalnoj kombinaciji smole i veziva. Optimalna kombinacija u sastavu tiskarske boje za fleksotisak utječe i na brzinu njenog sušenja. Boja se ne smije početi sušiti prije nego što se prenese na podlogu, ali u trenutku kada je prenesena, sušenje se mora odviti u što kraćem vremenskom periodu [3].

Danas se najčešće koriste tri vrste tiskarskih boja, ovisno o mehanizmu sušenja:

- a) UV tiskarske boje;
- b) Tiskarske boje na bazi otapala;
- c) Tiskarske boje na bazi vode.

UV tiskarske boje nemaju u svom sastavu otapalo jer UV zračenje aktivira polimerizaciju zbog koje se boja stvrdnjava i suši na otisku. UV boje sadrže vezivo (55-80%), pigment (10-20%), fotoinicijator (5-15%) i aditive (5-10%). Prilikom UV zračenja otisak se odmah suši jer osvijetljeni fotoinicijatori započinju polimerizaciju. Ovim bojama se postižu visoko kvalitetni otisci s dobrim kemijskim i mehaničkim svojstvima. Podloge na kojima se koriste su različite vrste papira, PVC, aluminijske folije i razni laminati. Nedostatak UV boja je njihova cijena, a prednost je što ne sadrže hlapljiva organska otapala i daju dobru gustoća obojenja [2].

Tiskarske boje na bazi otapala se koriste kod tiska na neupojnim materijalima, folijama, laminatima, kartonima, papirima i ljepenjkama. Sastav tiskarske boje na bazi otapala je: vodeno ili alkoholno otapalo (40-60%), veziva (15-25%), pigmenti (10-25%) i aditivi (5-10%). Pigmenti (ili tekuća bojila) daju obojenje boji, a aditivi specifična svojstva. Otapala su najčešće na bazi organskih otapala etil-acetatu ili etanolu. Ovisno o podlozi na koju se vrši otiskivanje potrebno je odabrati odgovarajuću tiskarsku boju. Na primjer, za tisak na papirima i kartonima koriste se tiskarske boje koje sadrže bazična bojila otopljena u alkoholu, sredstvo za taloženje i smolni firnis kako bi prijelaz boja bio što bolji, a otpornost otiska što veća [2].

Tiskarske boje na bazi vode ekološki su najprihvatljivije, a glavna karakteristika ovih boja je trenutno sušenje na upojnim podlogama dok je sušenje kod neupojnih podloga produženo. Zbog toga je potrebno više energije za sušenje otisaka pa je brzina otiskivanja sporija. U odnosu na tiskarske boje na bazi otapala, boje na bazi vode sadrže i do 30% pigmenata pa se s manjom količinom boje može dobiti otisak dobre gustoće obojenja [2].

Svojstva tiskovnih podloga na koje se vrši otiskivanje mogu biti različita tako da je, ovisno o podlozi, potrebno osigurati odgovarajuću tiskarsku boju. Zbog velikog broja različitih tiskovnih podloga u fleksotisku ne postoji jedna vrsta tiskarske boje koja bi omogućila otiskivanje motiva na sve tiskovne podloge i zadovoljila svojstva svih tiskovnih podloga. Osnovni zahtjevi za tiskarske boje koje će omogućiti visoko kvalitetne reprodukcije su:

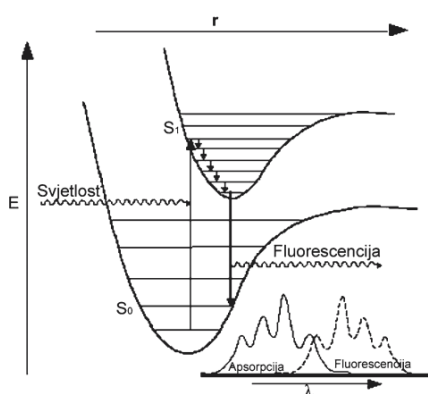
- Visoki sjaj;
- Niska viskoznost;
- Svojstva dobrog tečenja;
- Brzo sušenje na tiskovnoj podlozi;
- Velika izdašnost boje;
- Dobra topljivost;
- Maksimalna stabilnost tijekom otiskivanja.

### **3.6.1 Luminiscentne tiskarske boje**

Luminiscencija (lat. *lumen* - svjetlo) je naziv za pojave emisije elektromagnetskog zračenja (UV, vidljivog ili IR) atoma ili molekula kao posljedica prijelaza elektrona iz pobuđenog u niže energetske stanje (najčešće u osnovno stanje). Ova pojava se naziva i hladno svjetlo jer se odvija bez zračenja topline te nije vezana samo za niske ili sobne temperature, već se pojavljuje i kod visokih temperatura kao posljedica toplinskog zračenja. Za luminiscenciju je karakteristično da nema povećanja srednje kinetičke energije u objektima koji emitiraju svjetlo, a objekt koji luminiscira energiju uzima iz nekog drugog izvora, najčešće u obliku kemijske i mehaničke te električne energije i energije svjetla. Luminiscencija može biti izazvana različitim procesima kao što su kemijski (kemoluminiscencija), biološki (bioluminiscencija), djelovanjem svjetlosti (fotoluminiscencija),  $\alpha$ - i  $\beta$ - zračka (radioluminiscencija), mrvljenjem (triboluminiscencija) i topline (termoluminiscencija).

Luminiscencija, nastala izlaganjem luminiscentne tvari određenom zračenju, naziva se fotoluminiscencija, a dijeli se na fluorescenciju i fosforescenciju [6].

Fluorescencija je fizikalno – kemijska pojava gdje tijela zrače vidljivim svjetlom nakon što je obasjano UV svjetlom visoke energije. Dolazi do apsorpcije svjetla ili elektromagnestkog zračenja veće energije nego što je vidljivo svjetlo zbog prisutnosti konjugiranih dvostrukih veza u optičkim bjelilima. Za fluorescenciju su odgovorni  $\pi$ -elektroni koji se nalaze unutar dvostrukih veza. Oni su u osnovnom stanju ( $S_0$ ) nestabilni, odnosno titraju, vibriraju i rotiraju oko svoje osi, a nakon djelovanja zračenja više energije pokreti im ostaju isti, ali se gibaju jačim intezitetom što rezultira udaljavanjem od početnog položaja. Za  $\pi$ -elektrone neke molekule se kaže da su pobuđeni, to jest ekscitirani, onda kada skoče na višu energetsku razinu ( $S_1$ ) (slika 20). Energija koja je potrebna za skok na višu razinu  $\pi$ -elektroni ju troše isijavanjem. Fluorescencija nastaje u trenutku apsorpcije svjetlosti i traje oko  $10^{-8}$  sekundi dok djeluje primarno zračenje. Fosforescencija može trajati puno duže nakon prekida djelovanja primarnog zračenja i to od nekoliko sekundi pa do nekoliko sati [6]. Materijali koji „svijetle u mraku“ su fosforescentni [7]. Do pojave „gašenje fluorescencije“, odnosno smanjenja iskorištenja fluorescencije, dolazi zbog pojave različitih procesa i spojeva koje je otkrio Stokes 1852. godine. Tijekom tog procesa dio energije pobuđene molekule se troši na unutarnju pretvorbu energije, na prijenos energije drugom akceptoru i na kemijske reakcije. Mehanizam „gašenje fluorescencije“ može biti statički i dinamički. Statičko gašenje je neovisno o vremenu trajanja pobuđenog stanja molekule jer su molekule gasila uvijek prisutne dok dinamičko gašenje nastaje samo kad su molekule gasila u blizini pobuđene molekule u trenu pobuđivanja [6].



**Slika 20:** Mehanizam fluorescencije

Luminiscentne boje su materijali koji istodobno mogu biti bojilo ili pigmenti, ali i luminiscentni izvor zračenja. Bojilo i pigmenti selektivnim zračenjem, odnosno reflektiranjem upadnoga zračenja proizvode određeni vizualni učinak. Takve luminiscentne boje pod utjecajem UV zračenja daju zanimljive efekte (slika 21) [8].



**Slika 21:** Luminiscentne boje

Fluorescencija također nije rijetka u prirodi. Mnoge organske i anorganske vrste u određenoj fluoresciraju. Većina tla koja sadrže humus fluoresciraju, kao i mnoge bakterije. Fluorescencija je česta i u mineralima. Neki znanstveni muzeji obično prikazuju minerale na način da su osvijetljeni volframovim žaruljama i UV lampama kako bi se demonstrirao fenomen fluorescencije. Gotovo svi uranovi spojevi, koji se obično nalaze u granitu, fluoresciraju kao i mnogo ruda cinka, kadmija i bakra.

### **3.6.1.1 Fluorescentne boje**

Fluorescentne boje mogu emitirati različiti spektar boja a na dnevnom svjetlu mogu biti vidljive i transparentne. Najčešće su takve boje, gledane na dnevnom svjetlu nježno, pastelno obojene, a dok ih promatramo pod UV svjetlom vidljive su iste nijanse boja, ali blještavije, daju dojam kao da svijetle. Transparentne boje se na dnevnom svijetlu teško ili uopće ne vide, a pod UV svjetlom su vidljive, ali u limitiranom rasponu boja [9].

Fluorescentne pigmente koji su vidljivi na dnevnom svjetlu (eng. *daylight fluorescent pigments*) su otkrili Bob i Joe Switzer 1930-ih godina. Eksperimentirajući s različitim načinima kombiniranja određenih boja i smola dobili su boje puno svijetlije od normalnih boja koje su dodatno imale efekt svijetljenja pod UV svjetlom. U početku su se ovakve boje koristile u mađioničarskim i scenskim predstavama, a 1936. počinju se upotrebljavati i na filmskim plakatima. Tijekom Drugog svjetskog rata su se koristili za proizvodnju svjetlosnih signalnih ploča za vojsku, a nakon rata počinje masovno korištenje na vanjskim reklamnim panoima [10]. Fluorescentne boje u svom osnovnom stanju nisu fluorescentne. Nastaju na način da se fluorescentni pigment usitni u fini prah i dispergira u termoplastičnom vezivu (smoli) (slika 22). Fluorescentni pigment je kruta, kemijski čista tvar koji pomiješan s prikladnim vezivom

tiskarskoj boji daje obojenje. Jedan od najznačajnijih fluorescentnih pigmenata od kojih nastaju fluorescentne tiskarske boje je organski spoj Rhodaminu B. Koristi se i u druge svrhe, npr. kao pokazno obojenje u vodi za određivanje brzine i smjera protoka i prijenosa tekućina.



**Slika 22:** Fluorescentni pigment

### 3.6.1.2 Vrste fluorescentnih pigmenata

Komercijalni fluorescentni pigmenti mogu se podijeliti u tri glavne skupine: anorganski fluori, optički izbjeljivači i fluorescentni pigmenti koji su vidljivi na dnevnom svjetlu. Svi oni značajno su različiti u svojoj kemijskoj strukturi i prema tome imaju vlastite primjene zbog svojih kemijskih i optičkih svojstava [22].

*Anorganski fluorescentni materijali* se većinom temelje na cinkovom sulfidu ili kadmij sulfidu dopiranom malim količinama prijelaznih ili rijetkih zemljanih elemenata, Vrlo su stabilni ali imaju niz negativnih svojstava zbog kojih im je primjena djelomično ograničena. Blago su otrovni zbog prisutnosti teških metala te im je pravi vizualni efekt vidljiv osvjetljavanjem isključivo UV zračenjem. Postoje spojevi koji mogu biti pobuđeni u području srednje vidljivog zračenja i IR zračenjem. Također, imaju nisku kvantnu učinkovitost, što znači da im je vidljivi efekt značajno nizak imajući u vidu broj emitiranih fotona u odnosu na broj fotona na valnoj duljini pobude. Mnogi od tih fluora imaju tendenciju da su djelomično fosforescentni, što im može biti neželjena nuspojava.

Najčešća primjena anorganskih fluorescentnih pigmenata je kod sigurnosnih oznaka na dokumentima (nevidljive oznake na poštanskim markama i novčanicama), kod fluorescentnih

svjetiljki i CRT cijevi (katodne cijevi). Novija primjena temeljena na njihovoj stabilnosti, su standardi fluorescencije u kombinaciji s fluorokarbonskim smolama na visokoj temperaturi [22].

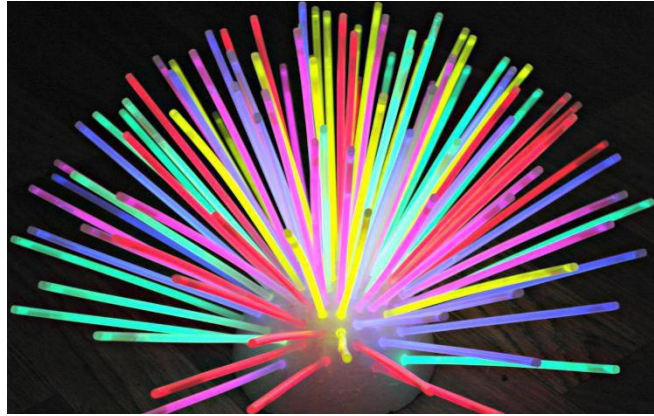
*Optički izbjeljivači* posebna su vrsta organskih spojeva koji imaju vrlo specifična fluorescentna svojstva. Najčešće se koriste u tekstilu i industriji papira i plastike za izbjeljivanje materijala. Maksimalna pobuda im je u području 340-400 nm valnih duljina, a emitiraju u 430-460 nm. Optički izbjeljivači djeluju dodavanjem plave komponente za suzbijanje žutosti u papiru i tekstilu pri čemu preuzimaju UV zračenje i pretvaraju ga u plavo. Ovaj efekt se primjenjuje i kod uljepšavanja izgleda pastelnih boja. Mogu imati različite oblike i tipično su funkcionalne skupine s visoko nezasićenim organskim spojevima modificirani kako bi se poboljšala topljivost i apsorpcija ovisno o podlozi na kojoj se koriste. Proizvodnja i upotreba optičkih izbjeljivača je višemilijunska industrija u cijelom svijetu [22].

*Fluorescentni pigmenti vidljivi na dnevnom svjetlu* prilično su nova i vrlo često korištena klasa organskih spojeva. Imaju maksimalnu pobudu i emisiju u vidljivom dijelu spektra tako da bilo koje svjetlo može prouzročiti njihovu pobudu. Važna upotreba ovih pigmenata je kod sigurnosnih oznaka kao što je zaštita na odjeći ili prometni znakovi. Kod navedenih primjena fluorescentni pigment se često kombinira s reflektirajućim materijalom za noćno korištenje koje dodatno povećava vidljivost u mraku [22].

### **3.6.1.3 UV fluorescentni pigmenti**

Anorganski fluorescentni pigmenti (eng. *Inorganic Fluorescent Pigments*, IFP) se razlikuju od organskih po tome što je su na dnevnom svjetlu bezbojni ili nježne pastelne boje, a kad se osvijetle UV zračenjem, vide se u relativno svijetlim bojama, kao da svijetle u mraku (slika 23). Vidljiva boja anorganskih pigmenata je u potpunosti posljedica emitiranog zračenja i pripadaju aditivnim bojama. Na primjer, jednakom mješavinom zelenog i crvenog pigmenta dobije se žuti pigment [10].

Kod anorganskih spojeva luminiscencija je određena njihovom rešetkastom strukturom i zbog toga je luminiscencija promijenjena ili u potpunosti nestaje kada se njihova kristalna struktura mijenja na bilo koji način (topljenjem, lomljenjem ili razgradnjom).



**Slika 23:** UV fluorescentni pigment u mraku

Klasični IPF-ovi su se temeljili na cinkovom sulfidu i cinkovom kadmij-sulfidu, a danas se ne koriste jer se smatraju otrovnima zbog sadržaja kadmija. Vrsta i količina aktivatora određuje boju fluorescencije pa ako se koristi bakar kao aktivator, boja se može mijenjati od zelene do tamnocrvene, a ako se koristi srebro kao aktivator, boja fluorescencije ide od tamnoplave do tamnocrvene. Još jedan od nedostataka bila je veličina čestica te su se zbog toga koristile isključivo kao tiskarske boje za propusni tisak i a rijetko za duboki tisak.

Postoji posebna paleta anorganskih luminiscentnih pigmenata koja je obrađena na način da zadovolji potrebe tiskarske industrije. Takvi pigmenti se sastoje od mikrokristalne matrice na bazi rijetkih zemljanih elemenata i aktivatora, odnosno male količine namjerno dodanih atoma nečistoće raspoređenih u matrici kristala. Ovi pigmenti se najčešće koriste u industriji sigurnosnog tiska prilikom zaštite različitih dokumenata. Kako bi se smanjilo krivotvorenje, krajnji proizvod treba zadovoljiti navedene zahtjeve:

- Pigment mora imati izvrsnu svjetlosnu postojanost;
- Mora imati dobru postojanost na trošenje;
- Mora imati dobru postojanost na utjecaj različitih otapala i kemikalije (etanol, aceton, otopina za izbjeljivanje, octena i solna kiselina, znoj, sapun...):
- Mora imati česticu dovoljno male veličine da se može koristiti u svim vrstama otiskivanja.

Međutim, većina pigmenata ove zahtjeve ne može ispuniti i stoga su zahtjevi svedeni na sljedeće:

- Veličina čestica – prosječna veličina čestice je veća od čestice organskih pigmenata, te ne smije biti presitna jer njihov sjaj ovisi o kristalnoj strukturi (jednom kad se slome, više ne svijetle);



- Abrazivnost – s obzirom da se temelje na anorganskim molekulama mogu biti vrlo abrazivni pa treba biti oprezan sa oštećenjima na tiskovnim formama;
- Jačina boje – kako bi se postigla dovoljno svijetla boje potrebna je veća količina fluorescentne komponente;
- Koncept aditivnih boja – ove boje su aditivne i miješanjem crvene, plave i zelene se dobije bijela, a ne crna, pa kako bi dobile željene boje potrebno je koristiti različite filtere [10].

#### 3.6.1.4 Fosforescentni pigmenti

Kod fosforescentnih boja luminiscencija se pojavljuje za vrijeme pobude, ali traje određeno vrijeme i nakon uklanjanja sredstva pobude. Kad se za neku boju kaže da svijetli u mraku, misli se na ovu vrstu boja. Mogu svijetliti i do 12 sati uz postupno slabljenje, najčešće zelenom bojom [9].

Fosforescentni pigmenti pojavljuju se 1930. ih kad je otkriveno da cinkov sulfid pobuđen bakrom postaje fosforescentan. Fosforescentni pigmenti se počinju koristiti kod vojničke opreme gdje su osvjetljavali brojeve raznih instrumenata i satova. Ali zbog nedovoljne snage za naknadni sjaj nisu se puno koristile. Kroz vrijeme poboljšani su njihov proizvodni proces pa su postigla dovoljno jak naknadni sjaj i s tim započimje njihova sve veća upotreba. Danas se ti pigmenti koriste u igračkama i kod tiska na tekstil. Među nedostacima se ubrajala velika veličina čestica i kako bi se dobio naknadni sjaj bio je potreban debeli sloj boje. 1993. godine u Japanu je otkrivena nova vrsta fosforescentnih pigmenta temeljenih na zemljoalkalijskim metalima (eng. *alkali earth metals*, AEA). Novootkriveni pigmenti su imali 10 puta veći naknadni sjaj i 10 puta veću svjetlinu od klasičnih fosforescentnih pigmenta. Novi pigmenti su proizvedeni i u plavozelenoj i ljubičastoj boji. Imali su nekoliko nedostataka kao što su: velika veličina čestica, velika tvrdoća i abrazivnost, gubljenje sjaja prilikom vlaženja. Ali ti nedostaci su riješeni i usavršeni kroz vrijeme te se danas koriste u tisku različitih specijalnih efekata [10].

### 3.7. Nanočestice

Prefiks *nano* dolazi od grčke riječi *nanos* što znači *patuljak* i označava faktor  $10^{-9}$  i može se primjenjivati na vrijeme (nanosekunde), masu (nanogram), duljinu (nanometar) ili volumen

(nanolitra). Nanoskala prikazuje duljinu od atomske razine od oko 0,1 nm do 100 nm. Materijali koji sadržavaju čestice u nano području nazivaju se nanostrukture ili nanomaterijali [14].

Nanomaterijali pronalaze svoju primjenu u području nanotehnologije, odnosno kreiranju funkcionalnih materijala, uređaja i sustava kontroliranjem oblika i veličina na nanometarskoj razini. Uslijed primjene nanomaterijala moguće je ciljano podesiti određena svojstva materijala kako bi se njihova funkcionalnost unaprijedila ili kako bi im se promijenila određena svojstva.

Znanost o nanostrukturama bavi se materijalima u fizici čvrstog stanja čija je veličina u rasponu od 1 do 100nm. Povijest nanomaterijala započinje sredinom osamdesetih godina 20. stoljeća, ali postojala je njihova nesvjesna primjena još u doba antičkog Egipta gdje su se stakla bojala pomoću koloidnih nanočestica metala ili obojenog pigmenta. Kao pravi početak primjene nanomaterijala smatra se 1981. godina kad je H. Gleiter u Danskoj prvi konkretno spomenuo pripremu i potencijalnu važnost „*jednofaznih ili višefaznih polikristala s veličinom kristalita od 1 do 100 nm* “. Metoda pripreme nanomaterijala se izvodila štrcanjem taljevine kroz usku sapnicu u evakuirani cilindar pri čemu su se dobile sitne čestice pomoću kojih su prešanjem izrađene tablete (nanomaterijali) koji su bili upotrebljivi za razna fizikalna mjerenja. Ubrzo nakon toga počinje se koristiti naziv nanomaterijali. Prva ispitivanja su pokazala da nanomaterijali imaju dosta različita i bolja svojstva od mikrokristalnih materijala što se dokazano na primjeru mjerenja tvrdoće bakra koja je bila veća što su kristali bili manji.

Nanomaterijali se smatraju posebnima jer se u njima pojavljuje brojčano veliki udio atoma koji čine granična područja između pojedinih kristalnih ili amorfnih zrna. Slika 23 prikazuje dvodimenzionalni model nanokristalnog jednoatomske materijala gdje svi atomi pripadaju istom elementu, ali se razlikuju po tom pripadaju li nanokristalu (puni krug) ili čine granično područje (prazni krug). Dok nanokristali čine pravilnu kristalnu rešetkastu strukturu, graničnim područjima teško je pridružiti simetrična svojstva kristala i zbog toga struktura graničnog područja je drugačija od amorfne i kristalne strukture pa se ono naziva treće stanje strukture materijala [17].

Mjesto spajanja tri kristala predstavlja tzv. trojni spoj i takvih spojeva u nanokristalnom materijalu ima značajan broj što ukazuje na velik udio atoma oko trojnog spoja. Obzirom

na činjenicu da različita svojstva materijala (adsorpcija, čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, plastičnost i ostala) ovise o nizu faktora ali i o međusobnom slaganju atoma u strukturi, iz navedenog je jasno da nanomaterijali imaju različita svojstva u usporedbi s uobičajenim polikristalnim materijalima istog kemijskog sastava. Istraživanja su upravo to i pokazala što je i utjecalo na izuzetno veliku promjenu nanomaterijala u istraživačke i različite tehnološke svrhe.

S obzirom na veličinu, nanomaterijali se mogu podijeliti u četiri osnovne skupine:

1. Nuldimenzijske strukture (0D) – ni jedna dimenzija nije veća od 100 nm i ovoj skupini pripadaju samo nanočestice;
2. Jednodimezijske strukture (1D) – imaju barem jednu dimenziju veću od 100 nm zbog čega materijali imaju oblik nanovlakna, nanotraka, nanošipki, nanožica i nanocijevi;
3. Dvodimenzijske strukture (2D) – imaju dvije dimenzije veće od 100 nm zbog čega imaju oblik ploče i obuhvaćaju nanoprevlake, nanofilmove i nanoslojeve;
4. Trodimenzijske strukture (3D) – sve dimenzije prelaze 100 nm, imaju nanokristalnu strukturu te mogu sadržavati mnogo nanokristalnih grupacija koje su različito orijentirane; pojavljuju se u obliku disperzija nanočestica (prahova), nanoslojeva, snopova nanožica ili nanocijevi [19].

Nanočestice su kuglaste trodimenzijske čestice promjera između 0,1 i 100 nm a drugi naziv im je ultrafine čestice. Što je veličina čestice manja to je veći omjer između broja atoma na površini i onih u masi pa zbog toga nanočestice mogu biti reaktivnije i djelotvornije [14]. Čestice iz skupine nanomaterijala predstavljaju čvrstu tvar koja se sastoji od velikog broja finih čestica koje se mogu slobodno kretati prilikom nagnjanja ili protresanja. Karakteriziraju ih čestice koje imaju tendenciju stvaranja aglomerata prilikom pomicanja. Van der Waalove sile su jače što su čestice praha sitnije i manje mase što utječe na njihovo međusobno čvrsto prijanjanje [19]. Imaju veliku dodirnu površinu i zato se primjenjuju u inženjerskoj katalizi kao učinkoviti katalizator ili inhibitor, a zbog svoje relativno male mase izraženija su im elektromagnetska od gravitacijski svojstva [21].

Nanočestice plemenitih metala su agregati plemenitih metala čija jedna od tri prostornih dimenzija ne prelazi red veličine od 100 nm. Kod njih dolazi do pojave rezonancije površinskih plazmon-polaritona, a to je efekt kod kojeg elektroni površinskih atome koloidne otopine nekog

metala imaju manju širinu zabranjene zone između vrpca. Posljedica tog efekta je crveni pomak, odnosno pomicanje emisijskog spektra atoma prema većim valnim duljinama [21].

Magnetske nanočestice su čestice koje posjeduju izrazito magnetska svojstva čija veličina u barem jednoj dimenziji ne prelazi vrijednost od 100 nm. Ako je čestica dovoljno mala u njoj neće doći do razdvajanja momenata što dovodi do superferomagnetičnosti. Ovakve nanočestice se primjenjuju u medicini, kod magnetskih rezonanci [21].

Kvantne točke su klasteri atoma kod kojih barem jedna od tri dimenzija ne prelazi veličinu od 100 nm. Ovisno o njihovoj veličini mogu mijenjati valnu duljinu emisijskog spektra. Sastoje se od jezgre (sastavljena od poluvodičkog metala) i ljuske (neki od metala). Kvantne točke imaju veliku i dugu fotostabilnost, uski emisijski spektar i jak intenzitet emisijskog spektra što ih čini pogodnim za primjenu u optičkim sensorima [21].

Silika nanočestice su kondenzati metasilikatnih skupina reda veličine klastera od 100 nm.

Najčešći su silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) i oksidi titana i aluminijski koji se koriste kao nanomaterijali više od pola stoljeća. Najčešća im je primjena u pigmentima i kozmetici [17].

Nanočestice mogu negativno utjecati na zdravlje i okoliš jer je veličina nanočestica slična veličini ljudskih stanica i bjelančevina. U tijelo mogu dospjeti udisanjem, gutanjem, preko kože, ali najštetnije se smatra udisanje nanočestica tijekom njihove proizvodnje i korištenja. Dokazano je da je udisanje kvarca ili azbestnih vlakna vrlo štetno za zdravlje kao i udisanje nanočestica nastalih izgaranjem tijekom požara ili kod industrijskog onečišćenja [16].

### **3.7.1 Nanočestice u tiskarskim bojama**

Tiskarske boje su složeni koloidni, odnosno, molekularni disperzni sustavi sastavljeni od pigmenta (bojila), punila, veziva (smola, ulja, otapala), sušila (sikativa) i različitih aditiva. Ovisno o tipu podloge na koju se nanose razvijene tiskarske boje imaju različita svojstva kako bi zadovoljile određene funkcionalne zahtjeve. Osnovne komponente tiskarskih boja su pigmenti u čvrstoj fazi, koji su najčešće dispergirani u određenoj tekućoj fazi (vezivu).

Kako bi se poboljšala svojstva i učinkovitost tiskarskih boja u njih se dodaju i različite nanočestice. Istraživanja su pokazala niz prednosti i razlike u tiskarskim bojama koje sadrže nanomaterijale kao dodatne sastojke. Trenutno su najznačajniji nanomaterijali koji se koriste u industriju boja titanijski dioksid i silicijev dioksid; a srebro, cinkov oksid, aluminijski oksid,

cerijev dioksid, bakreni oksid i magnezijev oksid također su u fazi istraživanja [15]. Tablica 1. daje pregled potencijalnih funkcionalnih koristi integriranjem nanomaterijala u tiskarske boje [15].

**Tablica 1.** Prikaz utjecaja nanomaterijala na svojstva različitih boja

Svojstva	Vrsta nanomaterijala			
	Titanijev dioksid		Silicijev dioksid	Srebro
	Anatas	Rutil		
Antibakterijsko djelovanje	×	×		×
Lako za čišćenje	×		×	
Otpornost na vatru	×	×	×	
Samočišćenje	×	×		
Otpornost na otiranje			×	
Toplinska izolacija	×	×	×	
UV zaštita		×		
Vodonepropusnost			×	

Ovisno o vrsti tiskarske boje i potrebnoj njihovoj funkcionalnosti, nanomaterijali se mogu integrirati u sastav boja kao prašci, kao stabilizirane čestice u disperziji ili ugraditi u osnovnu matricu tiskarske boje.

### 3.7.1.1. Silicijev dioksid (SiO<sub>2</sub>)

Silicijev dioksid (silika) je prirodni mineral kremen, visokoga tališta i velike čvrstoće.

SiO<sub>2</sub> pripada skupini najistraživanijih anorganskih čestica koje imaju industrijsku primjenu u farmaceutskim proizvodima, kozmetici, hrani, keramici, elektronicima i mnogim drugima. Koristi se kao punilo u proizvodnji različitih materijala i kao sredstvo protiv pjenjenja u proizvodnji papira, boja i tekstila. Zbog mogućnosti električne izolacije i niske toplinske provodljivosti često se upotrebljava u proizvodnji elektroničkih uređaja i akumulatora. Primjenjuje se u kozmetici zbog mogućnosti raspršivanja svjetla i kao univerzalno sredstvo za zgušnjavanje i protiv zgrušavanja (eng. *anticakeing agent*) [25].

U prirodi javlja u tri alotropska kristalna oblika: kvarc, tridimit i kristobalit koji se mogu nalaziti u dvije modifikacije od kojih je najčešći kristalni oblik kremen. Danas najčešće korišten oblik silicijevog dioksida je kvarc koji služi za dobivanje kvarcnog stakla.

Mikrostruktura koloidnog silicijevog dioksida se može promatrati na tri različite ljestvice duljina te se sastoji od primarnih čestica (veličine 5 do 50 nm) spojenih u stabilne fraktalne

agregate (veličine  $\frac{1}{4}$  100 do 500 nm) koji dalje rastu u mikron veličine aglomerate koji su stabilizirani vodikovom vezom i elektrostatičkom interakcijom. Ovakva jedinstvena razgranata struktura s velikom specifičnom površinom i površinskom hidrofilnosti razlog je opsežne upotrebe koloidnog silicijevog dioksida kao sredstvo za zgušnjavanje i želiranje vodene otopine te kod ionskih i organskih otapala. Uz sva odlična svojstva koje imaju ove čestice također imaju i GRAS status (općenito prepoznat kao siguran) te su odobrene za izravno i neizravno korištenje u hrani (E 551) [20].

Silicijev dioksid u obliku koloida je disperzija amorfnog silicijevog dioksida u tekućini, najčešće vodi. Kada se koristi u obliku nanočestica, SiO<sub>2</sub> se javlja u obliku poroznog silika gela a klasificira se po načinu proizvodnje. Postoje silikati i silika gelovi koji se dobivaju „mokrim“ procesom proizvodnje (eng. *wet process*) i pirogena silika (eng. *fumed silica*) koja se dobiva obradom na visokim temperaturama. Može imati hidrofilna ili hidrofobna svojstva.

Dodavanje nanočestica silicijevog dioksida u tiskarsku boju može poboljšati čvrstoću otisnute boje, dati veću otpornost na abraziju i otiranje te na promjene u vremenskim prilikama. Dodavanjem silicijevog dioksida polimernim smolama stvara se sloj boje koji ima jako dobru čvrstoću, ali i manju elastičnost koja je u određenoj mjeri potrebna radi mogućih oscilacija povezanih s promjenama temperature i vlage. U određenoj mjeri, dodavanje silike u tiskarsku boju može utjecati na poboljšanu otpornost prema vatri, temperaturnim promjenama, samočišćenju i promjenu vlage. Dodavanjem SiO<sub>2</sub> bojama može poboljšati makro i mikro tvrdoću, otpornost na abraziju, ogrebotine i vremenske uvjete, ali smanjuje elastičnost boja koja je potrebna da bi se oduprijela bubrenju i skupljanju koje je povezano s promjenom temperature i vlage [15].

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

Titanij je jedan od najzastupljenijih elemenata u prirodi i maseni udio u Zemljinoj kori iznosi 0,41%, ali unatoč tomu titana i njegove spojeve je teško pronaći u prirodi jer je uglavnom koncentriran u manjim količinama. Glavne titanijeve rude su titanijev (IV) oksid (TiO<sub>2</sub>) i željezo metatitanat (FeTiO<sub>3</sub>). Vrlo je tvrd materijal i ima veliku korozivnu otpornost.

Titanijev dioksid je prirodni mineral koji se koristi u kozmetici, bojama i lakovima, papirima, plastikama i mnogim drugima, ali najčešća upotreba je kao pigment bijelog obojenja zbog visokog difrakcijskog indeksa i sposobnosti reflektiranja svjetlosti. Pojavljuje se u nekoliko amorfnih kristaličnih oblika od kojih su najznačajniji anatas, brukit i rutil. Od navedenih oblika anatas je najkorišteniji zbog svojih jedinstvenih svojstava, te se primjenjuje kao pigment u bojama za fasade, kao aditiv u kremi za sunčanje, u lijekovima i mnogim drugim proizvodima. Anatas je najkorisniji i najučinkovitiji fotokatalizator pod UV zračenjem [18]. Zbog svog kristalnog oblika anatas je bolji u razgradnji organskih tvari u vodi [19].

Postoji nekoliko metoda za dobivanje praškastog  $\text{TiO}_2$  od kojih su najvažnije: sol-gel metoda, sinteza metodom micela i inverznih micela, hidrotermalna (solvotermalna) sinteza, elektrokemijska i ultrazvučna metoda [19].

Sol-gel metodom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava, a proces omogućuje stvaranje organsko – anorganskih hibrida u obliku prahova, membrana, slojeva, vlakana i drugi oblika materijala za raznolika područja primjene [19].

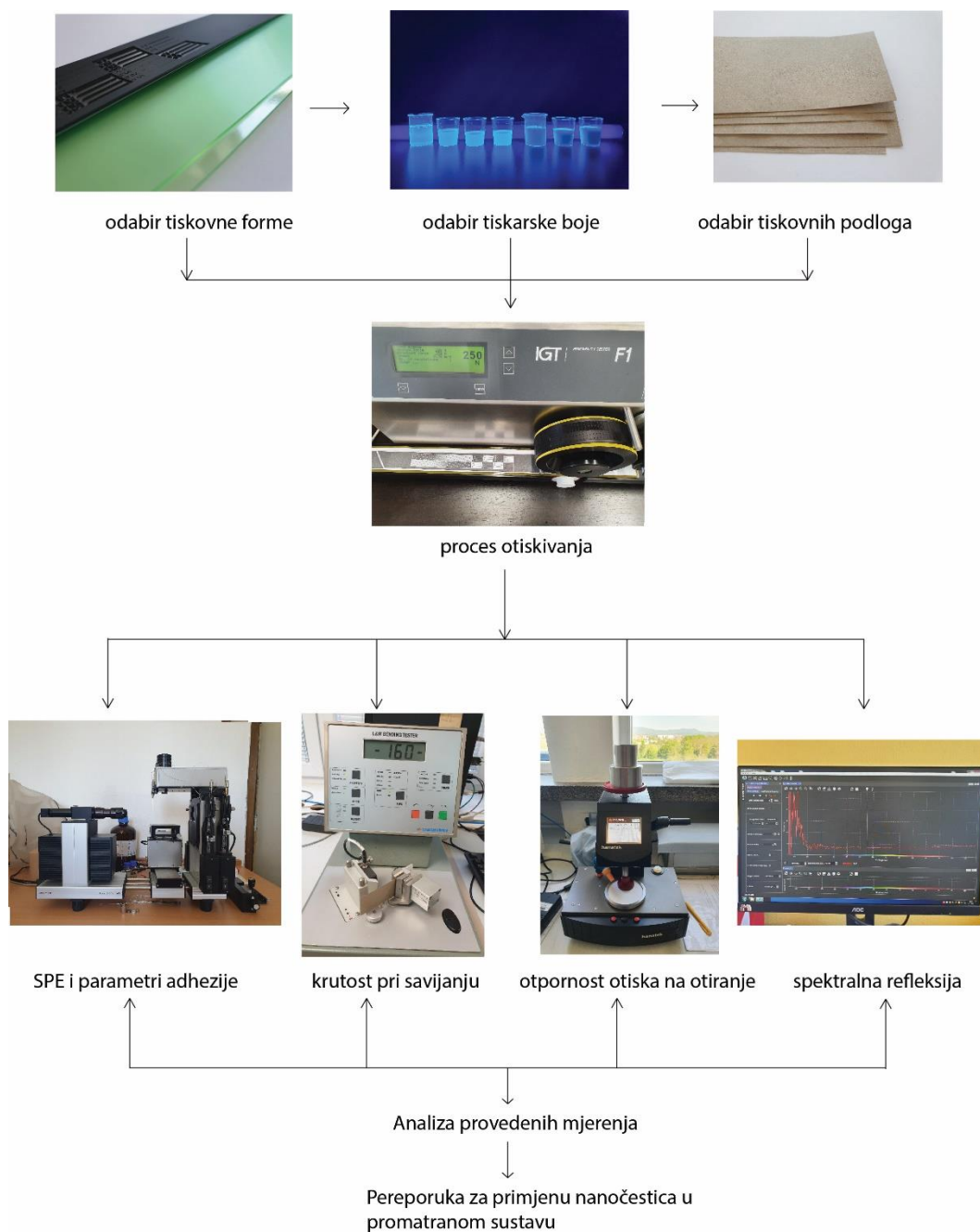
Hidrotermalni (solvotermalni) procesi odnose se na formiranje rasta kristala kemijskim reakcijama, promjenom topljivosti supstanci u otapalu iznad sobne temperature, na tlaku višem od atmosferskom u zatvorenom sustavu gdje je kontrola parametra ključna za uspješno pripremanje anorganskih nanostrukture [19].

$\text{TiO}_2$  je bijele boje koja se nalazi u svim vrstama boja, tiskarskim bojama, plastici, papiru, sintetičkim vlaknima, gumi, keramici, elektroničkim komponentama te u hrani i kozmetici. Kad se koristi kao pigment, naziva se *titan bijeli*, *bijeli pigment 6* ili *CI 77891* [23].

Titanijev dioksid se kao fotokatalizator koristi kod pročišćavanja voda, antibakterijskog djelovanja, obrade otpadnih plinova, samočišćenja površine, dezodoransa i sredstva protiv zamagljivanja [24].  $\text{TiO}_2$  se koristi u bojama kako bi se iskoristila njegova dva izuzetno značajna svojstva: fotokatalitična aktivnost i UV zaštita. Kombinacija fotokatalitičkog učinka i hidrofobnih svojstava rezultira efektom samo-čišćenja boje, a to znači da površini neće trebati redovito čišćenje jer se voda i prljavština na nju neće lijepiti. Međutim, ograničena je upotreba fotokatalitičkog  $\text{TiO}_2$  jer u organskim bojama dovodi do razgradnje veziva UV zračenjem što nije poželjno.

## 4. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada je proveden na način kako je prikazano na Slici 24. Prema planu istraživanja, u prvom koraku su odabrani svi korišteni materijali, odnosno, tiskovne forme, tiskarske boje, nanočestice i tiskovne podloge. Nakon pripreme materijala provedeno je otiskivanje na laboratorijskom uređaju za otiskivanje u fleksotisku, te su provedena različita mjerenja površinskih, strukturalnih i mehaničkih svojstava na dobivenim otiscima.



Slika 24: Plan istraživanja



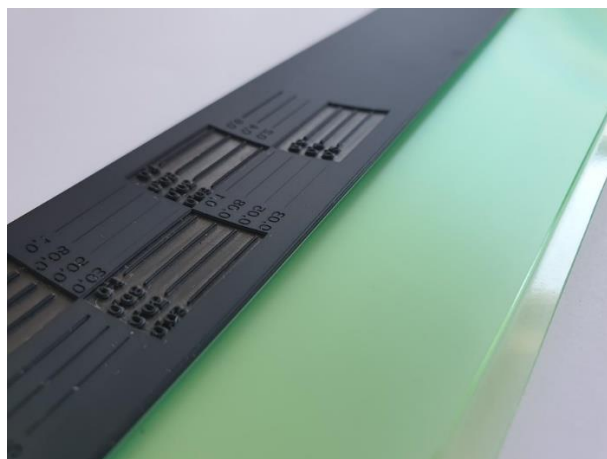
## 4.1. Korišteni materijali i uređaji

### 4.1.1 Tiskovne forme

U radu su korištene CtP tiskovne forme za fleksotisak izrađene CtP LAMS postupkom i etilen-propilen-dien-monomera (EPDM) tiskovne forme izrađene laserskim graviranjem. EPDM tiskovne forme su korištene za prijenos motiva na tiskovnu podlogu crnom bojom, a LAMS tiskovne forme su korištene za prijenos luminiscentne boje (slika 25).

EPDM tiskovne forme proizvedena je u jednom koraku procesom laserskog graviranja gdje se višak materijala uklanja sustavom za usisavanje. Zbog manjeg broja radnih faza, vrijeme izrade je skraćeno. Zbog materijala, u određenoj mjeri je ograničena reprodukcija svijetlih i tamnih tonova i tonskih prijelaza te se koristi za reprodukciju manje zahtjevnih motiva. U ovom radu, tiskovna forma je manje zahtjevna, prikazane su linije različitih debljina i ne vidi se nedostatak u tonskim prijelazima jer se otiskuje samo crna boja.

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, LAMS tiskovna forma nije imala nikakav motiv na sebi, već je bila ravna, te se na nju nanosila luminiscentna boja koja se otiskivala preko crnog otiska koji je bio otisnut sa EPDM tiskovnom formom.



**Slika 25:** Izrađene tiskovne forme

### 4.1.2 Tiskarske boje

U radu je korištena komercijalno dostupna UV sušuća luminiscentna boja, Radior France SAS, Metallic ink, Vernis UV VFB740 Luminescent. U uzorak tiskarske boje dodane su u različitim udjelima nanočestice silicijevog i titanijevog dioksida (slika 26). Luminiscentna boja, koja je korištena u radu ima svojstvo fotoluminiscencije, odnosno, fluorescencije. Osnovno svojstvo fluorescentnih boja je mogućnost emisije zračenja određene valne duljine nakon što su obasjane UV zračenjem visoke energije. Boje koje emitiraju zračenje pod UV svjetlom, nazivaju se UV fluorescentne boje (UV-FP) te su na dnevnom svjetlu praktični nevidljive, transparentne. Boja koja je korištena u ovom radu izlaganjem UV zračenju emitira svijetlo-plavu boju.

Za crnu boju, koja je korištena kao podloga za UV fluorescentnu boju je korištena komercijalno dostupna Sun Chemical crna process, Solarflex SINT 46 boja. Crna je korištena kao predotisnuta boja jer se često, zbog različitih mogućnosti primjena fluorescentnih boja, efekt fluorescencije koristi u primjeni i s drugim bojama.

U prvom koraku izrađen je set uzoraka s crnom bojom na izabranoj tiskovnoj podlozi, zatim su, u drugom koraku, izrađeni otisci s luminiscentnom bojom bez dodatka nanočestica izravno na tiskovnu podlogu te su u trećem koraku, izrađeni otisci otiskivanjem luminiscentne boje na tiskovnu podlogu s predotisnutom crnom bojom.

Za pripremu UV luminiscentnih (fluorescentnih) boja s nanočesticama su, u komercijalno dostupnu boju, dodane nanočestice u određenom omjeru. 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. Tablica 2. prikazuje sastav pripremljenih tiskarskih boja.

**Tablica 2.** Uzorci tiskarskih boja

Uzorak	UV fluorescentna boja	Nanočestice (%)
1.	UV_FB	0,5% SiO <sub>2</sub>
2.	UV_FB	1,0% SiO <sub>2</sub>
3.	UV_FB	1,5% SiO <sub>2</sub>
4.	UV_FB	0,5% TiO <sub>2</sub>
5.	UV_FB	1,0% TiO <sub>2</sub>
6.	UV_FB	1,5% TiO <sub>2</sub>

Osnovna svojstva korištenih nanočestica prikazana su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Osnovna svojstva TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> nanočestica

	Naziv	CAS No.	Prosječna veličina čestica [nm]	Težina (%)
SiO <sub>2</sub>	Aerosil 200	112945-52-5	12	> 99.8
TiO <sub>2</sub>	Titanij (IV) oksid, anatase	1317-70-0	15	99.7

Na Slici 26. prikazane su pripravljene tiskarske boje s dodatkom nanočestica izložene UV zračenju. Prikazane su boje: UV fluorescentna boja (UV\_FB), UV fluorescentna boja s dodatkom 0,5% SiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 0,5% SiO<sub>2</sub>), UV fluorescentna boja s dodatkom 1% SiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 1% SiO<sub>2</sub>), UV fluorescentna boja s dodatkom 1,5% SiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 1,5% SiO<sub>2</sub>), UV fluorescentna boja s dodatkom 0,5% TiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 0,5% TiO<sub>2</sub>), UV fluorescentna boja s dodatkom 1% TiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 1% TiO<sub>2</sub>), UV fluorescentna boja s dodatkom 1,5% TiO<sub>2</sub> (UV\_FB + 1,5% TiO<sub>2</sub>).



**Slika 26:** Tiskarska boja s dodatkom nanočestica (s lijeva na desno: UV\_FB, UV\_FB + 0,5% SiO<sub>2</sub>, UV\_FB + 1% SiO<sub>2</sub>, UV\_FB + 1,5% SiO<sub>2</sub>, UV\_FB + 0,5% TiO<sub>2</sub>, UV\_FB + 1% TiO<sub>2</sub>, UV\_FB + 1,5% TiO<sub>2</sub>)

### 4.1.3 Tiskovna podloga

U radu je korišten ambalažni reciklirani papir proizvođača NIPS Ordnungssysteme GmbH koji se primarno koristi u postupku pakiranja proizvoda (slika 27.). Gramatura papira je 100 g/m<sup>2</sup> a izrađen je od 100% recikliranog materijala. Papiri su izrezani na uzorke veličine 5 x 70 cm i kondicionirani 24 sata prije procesa otiskivanja.



**Slika 27:** Reciklirana tiskovna podloga

## **4.2. Uređaji i metode karakterizacije**

### **4.2.1. Proces otiskivanja**

Za otiskivanje korišten je IGT F1 (IGT *testing systems*) uređaj za laboratorijsko testiranje materijala u tehnici fleksotisak (slika 28). Pri otiskivanju je korišten aniloks valjak od 140 l/cm i 7,5 ml/m<sup>2</sup>. Pritisak aniloksa postavljen je na 300 N, a brzina otiskivanja na 0,3 m/s. Tijekom procesa tiska pritisak je bio podešen na 200 N za otiskivanje crne boje i prijenos motiva s linijama, a 300 N za prijenos luminiscentne boje. Za svaki uzorak tiskarske boje izrađena su tri otiska. Obzirom da su korištene boje UV sušeće, svaki je otisak nakon otiskivanja postavljen u uređaj za sušenje i otvrdnjavanje UV osjetljivih materijala (Technigraf Aktiprint L 10-1).



**Slika 28:** IGT F1 uređaj

## 4.2.2. Određivanje slobodne površinske energije i parametara adhezije

Pojave na granici faza i njihovo međudjelovanje, naročito promatrano iz aspekta grafičke tehnologije, imaju ključan utjecaj na reprodukcijski proces. Najčešće se javljaju na površinama koje su u međusobnom kontaktu, poput površine čvrstih tijela (npr. tiskovna forma ili tiskovna podloga) i tekućine (npr. otopina za vlaženje, tiskarska boja). Neki od primjera površinskih fenomena značajnih za reprodukcijski proces su močenje (kvašenje), adsorpcija, kemisorpcija, adhezija, upojnost, kapilarno prodiranje i slično [11].

Slobodna površinska energija (SPE) sustava predstavlja direktnu mjeru međumolekulnih sila i što su one jače to je napetost površine veća. Višak energije na površini u korelaciji je sa slobodnom površinskom energijom i čvrstoćom prisutnih veza (disperzijske, vodikove, itd.) pa slobodna površinska energija ujedno predstavlja i potreban rad za prekid veza koje su prisutne između molekula na površini i u unutrašnjosti [28]. Što neki materijal ima veću slobodnu površinsku energiju to će njegove molekule na površini imati veću težnju da stupe u interakciju s molekulama druge faze i na taj način smanje površinsku energiju. Za izračun slobodne površinske energije potrebno je izračunati kontaktni kut između tekućine, koja ima definiranu polarnu i disperznu komponentu, i podloge. Kontaktni kut će biti veći što je slobodna površinska energija manja i obrnuto.

Za mjerenje površinskih svojstava tiskovne podloge i dobivenih otisaka korišten je goniometar Dataphysics OCA 30 (DataPhysics Instruments GmbH) (slika 29) i programska podrška SCA20.



**Slika 29:** Goniometar Dataphysics OCA 30

Kako bi se optimizirala adsorpcija otopine za vlaženje u reprodukcijском sustavu potrebno je poznavanje veličine slobodne površinske energije tiskovne forme. Da bi odredili slobodnu površinsku energiju ispitivanih uzoraka prvo je potrebno odrediti kontaktni kut tekućina kojima je definirana polarna i disperzna komponenta. Prema smjernicama proizvođača DataPhysics Instruments GmbH za definiranje slobodne površinske energije 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 [37,39]. U ovom istraživanju za određivanje slobodne površinske energije uzoraka korištene su tri referentne tekućine voda, dijudmetan i glicerol. Za izračun je potrebno odrediti srednje vrijednosti kontaktnih kutova najmanje pet kapljica na različitim mjestima istog uzorka [26]. Kod Owens-Wendt-Rabel-Kaeble modela osnovna pretpostavka je aditivnost komponenata slobode površinske energije, a komponente su disperzna i polarna:

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

Pri čemu su:

- $\gamma$  - slobodna površinska energija,
- $\gamma^d$  - disperzna komponenta slobodne površinske energije (površinske napetosti),
- $\gamma^p$  - polarna komponenta slobodne površinske energije (površinske napetosti).

Slobodna površinska energija je izračunom pomoću slijedeće jednakosti, 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,
- $\Theta$  - kontaktni kut.

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  $\gamma_{12}$ , termodinamički rad adhezije  $W_{12}$  i koeficijent razlijevanja  $S_{12}$  [28, 38, 40].

Slobodna površinska 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:

$$W_{12} = \gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (4)$$

Pri čemu su:

- $W_{12}$  - 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.

Koeficijent razlijevanja ( $S_{12}$ ) 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:

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5)$$

Pri čemu su:

- $S_{12}$  - koeficijent razlijevanja,
- $\gamma_1$  - slobodna površinska energija između čvrste površine i pare,
- $\gamma_2$  - slobodna površinska energija između tekućine i pare,
- $\gamma_{12}$  - slobodna površinska energija između čvrste površine i tekućine.

### 4.2.3. Ispitivanje krutosti uzoraka pri savijanju

Krutost uzorka pri savijanju je 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 njenoj manipulaciji. Krutost različito utječe na mogućnost sklapanja kutije, izrezivanje, pregibanje i slično i veća je u uzdužnom smjeru vlaknaca papira (kartona ili ljepenke).

Za određivanje krutosti papira, kartona ili ljepenke prema savijanju odnosno otporu koji materijal pruža pri pruža pri odabranom kutu savijanja korišten je L&W Bending Tester (Lorentzen & Wettre Bending Tester) (slika 30) .



Slika 30: L&W Bending Tester

### 4.2.4. Ispitivanju otpornosti otisaka na otiranje

Otpornost otiska na otiranje je svojstvo kojem se određuje otpornost gotovog (suhog) otiska na skidanje (razmazivanje) sloja boje uslijed trenja prilikom trljanja ispitivanog otiska i nekog drugog materijala. Ovo ispitivanje je naročito bitno za ambalažu koja je izložena različitim trljanjima i zato otisnuti materijal mora imati određenu otpornost prema otiranju, a tiskarska boja mora biti pripremljena na način da se otpornost prema otiranju poveća [27].



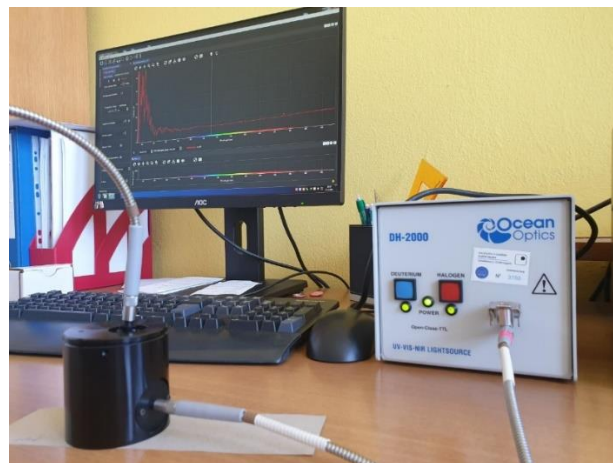
Otpornost otisaka na otiranje provedeno je korištenjem uređaja namijenjenog ispitivanju otpornosti otisaka (boja, premaza) na otiranje i struganje (abraziju) (Hanatek Rub and Abrasion Tester) po standardu BS 3110 (slika 31).



**Slika 31:** Hanatek Rub and Abrasion Tester

#### 4.2.5. Određivanje spektralne refleksije

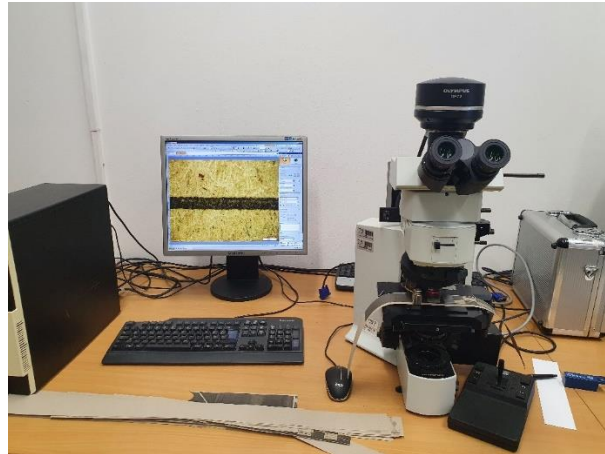
Spektralna refleksija otisnutih uzoraka izmjerena je pomoću spektrometra Ocean Optics USB 2000+ (Ocean Optics, SAD) i izvora UV zračenja DH-2000 (deuterij-volfram halogena lampa) (slika 32). Refleksija UV luminiscentnih otisaka mjerena je u području između 525 nm i 625 nm. Zbog izvora UV zračenja, optički izbjeljivači u tiskovnoj podlozi su uzrokovali ukupnu refleksiju > 160% na nekim valnim duljinama što načelno nije ometalo područje emisije UV luminiscentne boje.



**Slika 32:** Spektralni fotometar Ocean Optics USB 2000+

#### 4.2.6. Mikroskopska analiza površine

Mikroskopske snimke površine uzoraka dobivene su korištenjem mikroskopa Olympus BX 5, koji omogućava snimanje uzoraka na povećanju od 10× do 100× (Slika 33).



**Slika 33:** Mikroskop Olympus BX 5

## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1. Određivanje slobodne površinske energije

Za određivanje slobodne površinske energije i parametra adhezije potrebno je odrediti kontaktni kut koji se mjeri metodom „*Sessile Drop*“, a naziva se još i metodom ležeće kapi. Kap neke polarne tekućine na hidrofilnim površinama će imati kut manji od  $90^\circ$  a nepolarne veći od  $90^\circ$  te će formirati oblik kapi ovisiti o slobodnim površinskim energijama triju faza koje su u kontaktu. Za mjerenje kontaktnog kuta korišten je goniometar Dataphysics OCA 30 koji je sastoji od stolića za uzorke, optičkog mjernog sustava s CCD kamerom i stalka s jedinicom za automatsko doziranje kapi. Prilikom mjerenja treba paziti da su površina uzorka i tekućina što manje onečišćena kako bi se dobili što točniji rezultati. Temperatura treba biti između  $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , a volumen kapi iznosi  $0,1 \mu\text{L}$ . Kontaktni kut je određen Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) metodom [37]. Za potrebe ovog rada određivane su vrijednosti statičkog kontaktnog kuta i definirano je vrijeme mjerenja u trenutku od odvajanja kapi od igle za doziranje do 150 ms močenja uzorka kapljevnom [26]. Slobodna površinska energija računa se iz kontaktnog kuta koji čine kapljevine definirane polarne i disperzne faze s pormatranom površinom. U ovim mjerenjima korištene su sljedeće tekućine: voda, dijodometan i glicerol te su njihove vrijednosti napetosti površina te polarna i disperzna faza prikazani u Tablici 4. Apliciranjem deset kapi na površinu, određene su srednje vrijednosti kontaktnih kutova za svaku tekućinu na svakoj površini.

**Tablica 4.** Površinska napetost referentnih kapljevina

Kapljevina	Autori	Površinska napetost disperzne faze ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	Površinska napetost polarne faze ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )	Površinska napetost (uk.) ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )
Redestilirana voda $\gamma = 2,0 \mu\text{S}/\text{cm}$	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 5. prikazane su vrijednosti kontaktnih kutova ( $\Theta$ ) s referentnim kapljevina i vrijednosti slobodne površinske energije ( $\gamma$ ), s izraženim polarnim ( $\gamma^p$ ) i disperznim ( $\gamma^d$ ) komponentama, izmjerene na tiskovnoj podlozi (papir), UV fluorescentnoj boji (UV\_FB) i na predotisnutoj crnoj boji (CB).

**Tablica 5.** Vrijednosti kontaktnih kutova i slobodne površinske energije tiskovne podloge, UV fluorescentne boje i predotisnute crne boje

Uzorak	Kontaktни kut $\Theta$ (°)			Slobodna površinska energija		
	Voda	Dijodometan	Glicerol	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Papir	69,17	52,21	101,48	31,22	5,04	36,27
UV_FB	102,05	58,34	113,80	27,49	0,27	27,76
CB	91,58	37,30	94,55	40,66	0,23	40,90

Kao što je vidljivo u Tablici 5. viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom na otisnutoj fluorescentnoj boji ( $\Theta = 102,05^\circ$ ) ukazuje na slabo vlaženje i hidrofobnu prirodu boje, dok nešto niža vrijednost kontaktnog kuta izmjerena na crnoj boji ( $\Theta = 91,58^\circ$ ) ukazuje na nešto hidrofiličniju površinu crne boje u odnosu na fluorescentnu boju. Kako su UV tiskarske boje za fleksotisak najčešće fluidne, male viskoznosti (100-500 mPas) temeljene na smolama (vezivima) pigmentima, fotoinicijatorima (radi mogućnosti sušenja UV zračenjem) i aditivima, očito sadržaj smola utječe na manje izraženu hidrofiličnost boja, što je i očekivano. Na papiru je izmjeren kontaktni kut vode u iznosu od  $\Theta = 69,17^\circ$  što nam ukazuje na hidrofiličniju površinu, ali s više izraženom disperznom fazom slobodne površinske energije ( $\gamma^d = 31,21$  mJ/m<sup>2</sup>). Kako se radi o 100% recikliranom papiru [29], koji u svom sastavu sadrži 80% recikliranog materijala i najviše 20% baze sirovog papira kojeg dolazi izravno iz šuma, ostali dodaci u papirnu masu, otpadni papir, punila, a naročito keljiva utječu na vodootpornost promatranog papira [30,31].

Najviša slobodna površinska energija je izmjerena na otisnutoj crnoj boji ( $\gamma = 40,90$  mJ/m<sup>2</sup>) a najniža na površini otisnute fluorescentne boje ( $\gamma = 36,27$  mJ/m<sup>2</sup>). Tiskovna podloga, koja je po sastavu 100% reciklirani papir ima slobodnu površinsku energiju  $\gamma = 27,76$  mJ/m<sup>2</sup>. Zanimljivo je da svi promatrani uzorci imaju više izraženu disperznu fazu slobodne površinske energije što ukazuje na njihovu primarno nepolarnu površinsku strukturu.

Vrijednosti kontaktnih kutova ( $\Theta$ ) testnih kapljevina izmjerenih na otisnutoj UV fluorescentnoj boji (UV\_FB) s dodatkom različitih udjela nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> prikazani su u Tablici 6. Iz dobivenih rezultata vidi se da je dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> (0,5%) u UV fluorescentnu boju raste kontaktni kut vode (s 102,05° na 106,671°) što ukazuje na slabije močenje površine vodom. Daljnjim povećanjem koncentracije nanočestica dolazi do smanjenja kontaktnog kuta vode, odnosno, voda bolje moči površinu podloge (s dodatkom 1,5% nanočestica, kontaktni kut vode se smanjuje na 104,302°). Kada promatramo kontaktni kut dijodometana, koji je u potpunosti nepolaran i ima površinsku napetost disperzne faze u istom iznosu kao i ukupnu

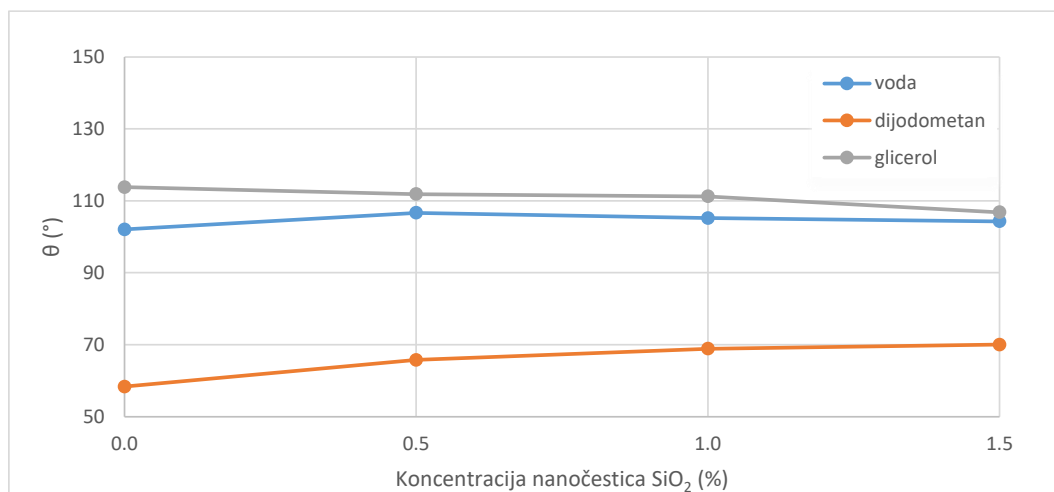
površinsku napetost, vidimo da dodatak nanočestica SiO<sub>2</sub> uzrokuje povećanje vrijednosti kontaktnog kuta dijodometana, odnosno, s 0,5% SiO<sub>2</sub> iznosi 65,769° a s 1,5% SiO<sub>2</sub> iznosi 70,014° što govori o smanjenom moćenju radi povećanja hidrofilnosti površine. Takav je rezultat očekivan, imajući u vidu su korištene čestice Aerosila 200 po svom sastavu hidrofilni silicijev dioksid [32] koji očito utječe na promjenu u polarnosti otisnute boje.

**Tablica 6.** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na UV\_FB uzorcima s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

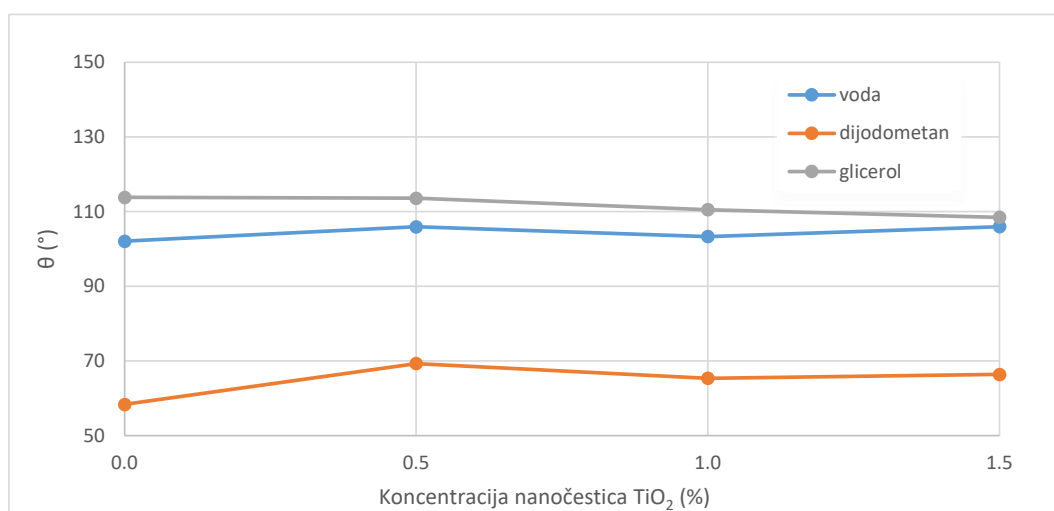
Uzorak	Kontaktni kut ( $\Theta / ^\circ$ )					
	Voda	SD	Dijodometan	SD	Glicerol	SD
UV_FB	102,045	2,759	58,341	3,014	113,802	3,146
UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	106,671	1,734	65,769	1,672	111,857	3,244
UV_FB + 1,0% SiO <sub>2</sub>	105,178	3,015	68,897	3,803	111,245	3,291
UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	104,302	2,653	70,014	2,376	106,817	3,528
UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	105,924	2,414	69,292	1,938	113,553	1,814
UV_FB + 1,0% TiO <sub>2</sub>	103,284	3,574	65,34	1,626	110,495	3,345
UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	105,957	2,601	66,376	1,655	108,451	4,108

Na uzorcima fluorescentne boje s dodatkom 0,5% nanočestica TiO<sub>2</sub> je vidljivo da je kontaktni kut vode povećan (s 102,05° na 105,924°) što ukazuje na slabije moćenje površine vodom. Daljnji dodatak nanočestica ne mijenja značajno kontaktni kut vode. Kontaktni kut dijodometana se povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> nanočestica smanjuje što ukazuje na bolje moćenje površine, odnosno, očito dodatak TiO<sub>2</sub> ima utjecaj na površinu na način da joj smanjuje hidrofilnost.

Dijagrami na slikama 34. i 35. pokazuju vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina izmjerenih na površini fluorescentne boje (UV\_FB) s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica. Kao što je vidljivo na slici 34. vrijednosti kontaktnih kutova vode i glicerola se povećanjem udjela SiO<sub>2</sub> smanjuju, što ukazuje na bolje moćenje površine i veću hidrofilnost otisnute boje, a povećanje kontaktnog kuta dijodometana, potvrđuje navedenu tvrdnju (površina postaje u određenoj mjeri hidrofilnija). Na slici 35. prikazane su vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na fluorescentnoj boji s dodatkom TiO<sub>2</sub> nanočestica. Moguće je vidjeti smanjenje vrijednosti kontaktnih kutova glicerola i dijodomatana na podlozi s većim udjelom nanočestica TiO<sub>2</sub> što ukazuje na bolje moćenje površine i povećanu hidrofobnost uzoraka.



**Slika 34:** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na UV\_FB s dodatkom SiO<sub>2</sub> nanočestica



**Slika 35:** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na UV\_FB s dodatkom TiO<sub>2</sub> nanočestica

Tablica 7. prikazuje vrijednosti slobodne površinske energije ( $\gamma$ ) s izraženim polarnim ( $\gamma^p$ ) i disperznim ( $\gamma^d$ ) komponentama izmjerenih na UV fluorescentnom sloju s dodatkom različitih udjela nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>. Iz tablice se može zaključiti da svi uzorci imaju minimalno, ili uopće nemaju izraženu polarnu komponentu slobodne površinske energije, neovisno o dodatku nanočestica. Disperzna komponenta se mijenja dodatnom nanočestica na svim uzorcima ali različiti udjeli nanočestica imaju drugačije djelovanje što je vidljivo na slikama 36 do 38.

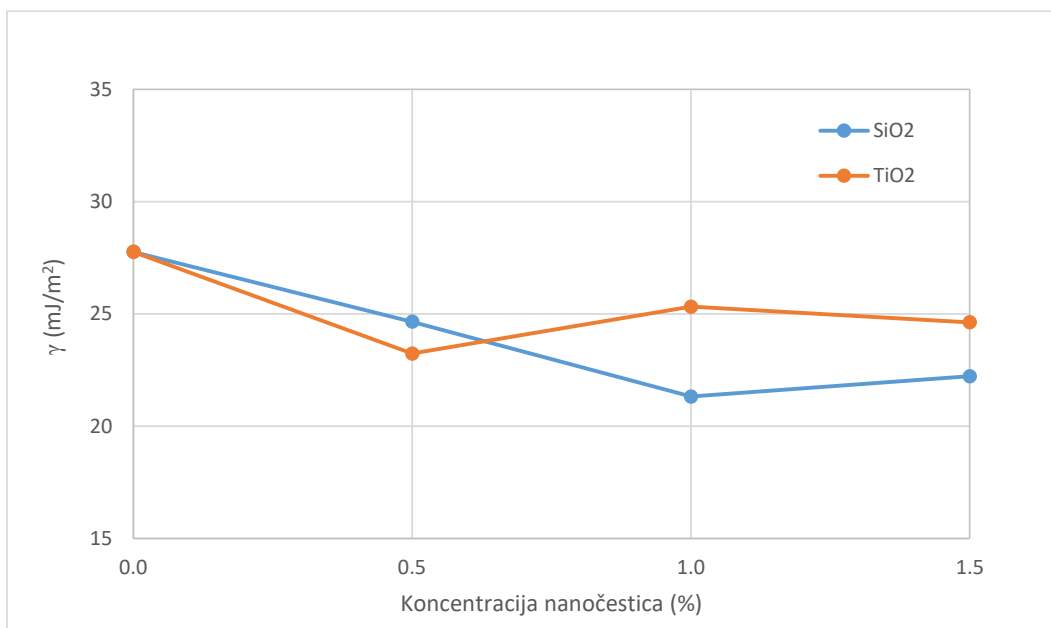
**Tablica 7.** Vrijednosti slobodne površinske energije s izraženim polarnim i disperznim komponentama na UV fluorescentnoj boji

Uzorak	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD
UV_FB	27,49	1,65	0,27	0,24	27,76	1,67
UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	24,64	0,94	0,01	0,01	24,65	0,94
UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	21,32	1,99	0,00	0,04	21,32	1,99
UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	22,17	1,30	0,06	0,11	22,22	1,30
UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	23,08	1,08	0,15	0,17	23,23	1,09
UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	25,13	0,92	0,19	0,21	25,32	0,94
UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	24,62	0,93	0,00	0,01	24,62	0,93

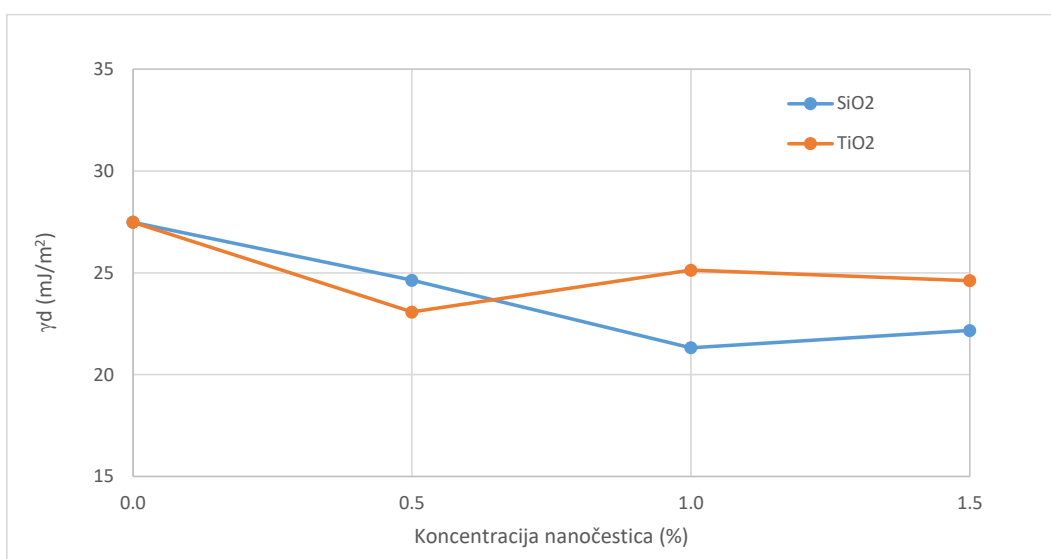
Na slikama 36. do 38. prikazane su vrijednosti ukupne slobodne površinske energije na uzorcima fluorescentnog sloja s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica, te su posebno izražene vrijednosti disperzne i polarne komponente uzoraka. Na slici 36. je vidljivo da nanočestice SiO<sub>2</sub> imaju primjetan utjecaj na slobodnu površinsku energiju. Povećana koncentracija SiO<sub>2</sub> u UV fluorescentnom sloju uzrokuje smanjenje ukupne slobodne površinske energije za 6,44 mJ/m<sup>2</sup>.

Budući da je SiO<sub>2</sub> u obliku silicijevog dioksida hidrofilan, očito dolazi do interakcije s hidrofilnim vlaknima u papiru, uzrokujući punjenje pora između vlaknaca u papiru i posljedično utječe na zaglađivanje površine papira. Budući da hrapavost utječe na slobodnu površinsku energiju površine [33], povećana koncentracija SiO<sub>2</sub> rezultirat će smanjenjem slobodne površine kod ove vrste papira. Štoviše, moguća je i interakcija čestica SiO<sub>2</sub> s UV fluorescentnom bojom tijekom postupka UV sušenja što može također utjecati na vrijednosti ukupne slobodne površinske energije otisnutog sloja.

Rezultati dodataka TiO<sub>2</sub> nanočestica ukazuju na određeno smanjenje vrijednosti ukupne slobodne površinske energije na uzorcima fluorescentnog sloja uslijed dodatka nanočestica. Dodatak TiO<sub>2</sub> u UV fluorescentnom sloju uzrokuje smanjenje ukupne slobodne površinske energije za 4,53 mJ/m<sup>2</sup>. Daljnje povećanje koncentracije nanočestica ipak uzrokuje povećanje slobodne površinske energije, što može biti često u slojevima s dodatkom nanočestica gdje uslijed veće koncentracije čestica dolazi do povezivanja nanočestica i stvaranja aglomerata i na taj način uzrokujući promjene u fluorescentnom sloju. TiO<sub>2</sub> takođe ima više izražena hidrofilna svojstva te na taj način može utjecati i na povećanje hidrofilnosti UV fluorescentnog sloja [15].



**Slika 36:** Ukupna slobodna površinska energija na UV\_FB uzorcima s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

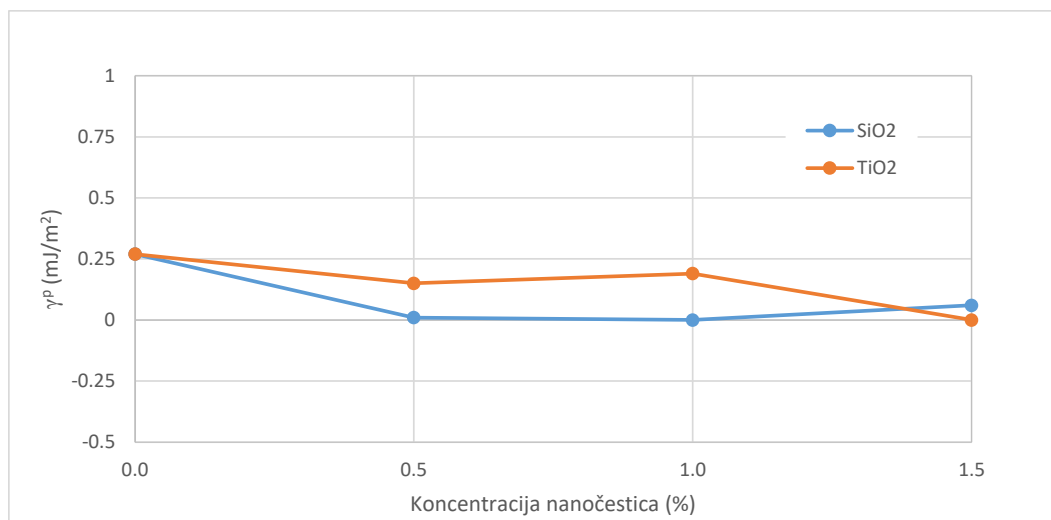


**Slika 37:** Vrijednost disperzijske komponente slobodne površinske energije na UV\_FB uzorcima s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

Kao što je vidljivo na slikama 37. i 38. dodatak nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> uzrokuje ukupno smanjenje polarne i disperzijske komponente u fluorescentnom sloju. Disperzna komponenta se mijenja na način da dodatak nanočestica smanjuje vrijednosti disperzne komponente ali njihovo djelovanje je različito. Dodatkom različitih udjela SiO<sub>2</sub> nanočestica općenito se smanjuje disperzna komponenta u UV fluorescentnom sloju a dodatkom TiO<sub>2</sub> disperzna komponenta se, dodatkom različitih udjela, povećava. Prema Tablici 7. i prema dijagramu na



slici 38. se vidi da svi uzorci imaju minimalnu, ili uopće nemaju izraženu polarnu komponentu slobodne površinske energije, neovisno o dodatku nanočestica.



**Slika 38:** Vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije na UV\_FB uzorcima s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

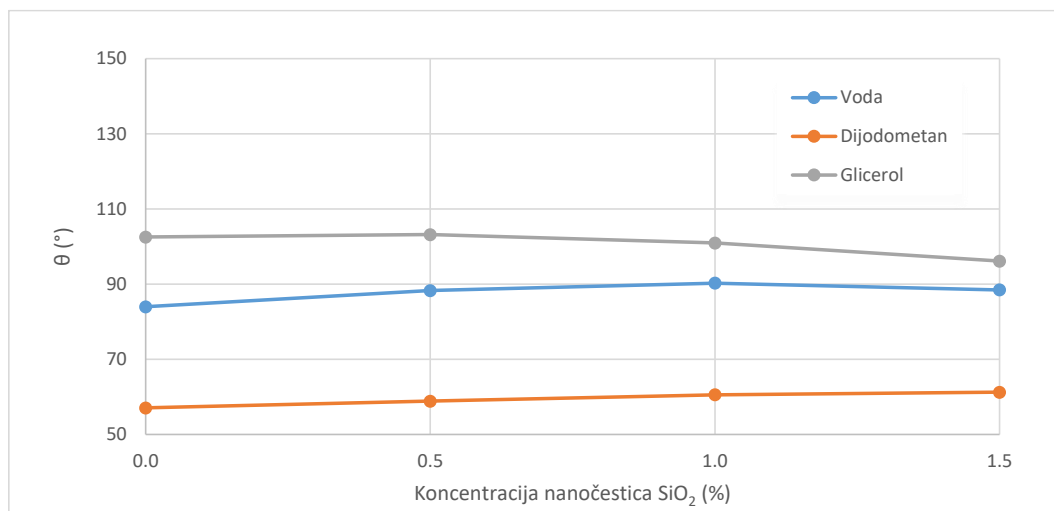
Tablica 8 i slike 39. i 40. prikazuju vrijednosti kontaktnih kutova ( $\Theta$ ) testnih kapljevina izmjerenih na UV fluorescentnom sloju (UV\_FB) s dodatkom različitih udjela nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> na predotisnutoj crnoj boji. Kao što je vidljivo na slici 39. vrijednost kontaktnih kutova, na predotisnutoj crnoj boji, vode i glicerola se povećava, a povećanjem udjela SiO<sub>2</sub>, kontaktni kut se smanjuje što dovodi do boljeg močenja površine i veće hidrofilitnosti otisnute boje. Kontaktni kut dijodometana raste uz povećanje udjela SiO<sub>2</sub>.

**Tablica 8.** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na predotisnutoj crnoj boji s UV\_FB i dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

Uzorak	Kontaktni kut ( $\Theta$ / °)					
	Voda	SD	Dijodometan	SD	Glicerol	SD
CB + UV_FB	83,993	3,711	57,07	3,273	102,529	3,161
CB + UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	88,291	3,286	58,89	1,278	103,197	2,398
CB + UV_FB + 1,0% SiO <sub>2</sub>	90,274	2,908	60,589	2,087	100,972	2,439
CB + UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	88,476	3,257	61,27	3,58	96,123	2,447
CB + UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	90,813	3,17	58,448	2,688	103,845	4,597
CB + UV_FB + 1,0% TiO <sub>2</sub>	91,704	3,23	59,524	3,604	100,101	2,147
CB + UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	88,414	3,383	58,388	1,907	100,973	2,851

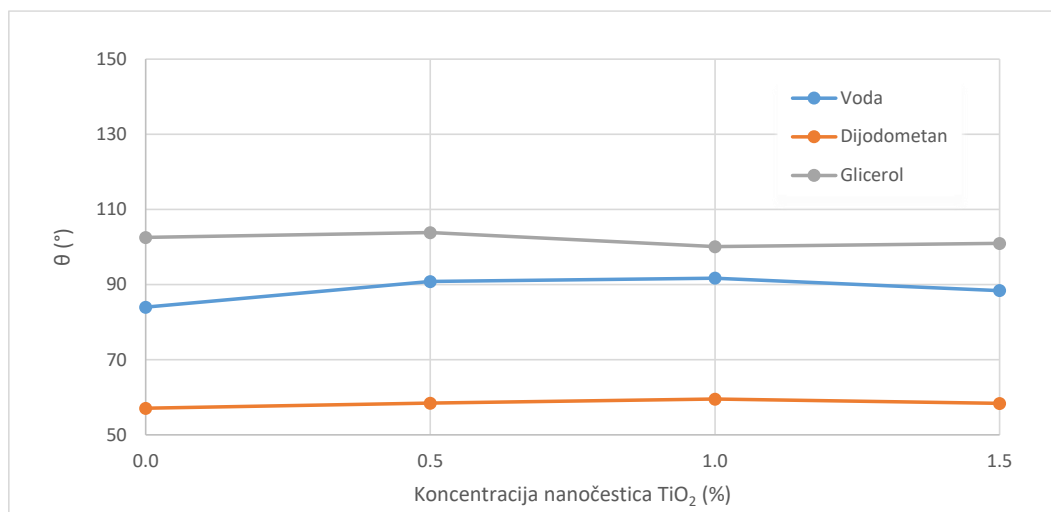
Na slici 40. prikazane su vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na predotisnutoj crnoj boji (CB) i UV\_FB s dodatkom  $\text{TiO}_2$  nanočestica. Za svaki udio nanočestica za svaku testnu kapljevinu, kontaktni kut se ponaša drugačije. Pri povećanje udjela  $\text{TiO}_2$  kod dijodometana i vode kontaktni kut se smanjuje za male vrijednosti, a kod glicerola kontaktni kut se malo povećava.

Kao što je vidljivo na slici 39. dodatak  $\text{SiO}_2$  nanočestica u UV fluorescentnu boju uzrokuje blago povećanje hidrofobnosti sloja na predotisnutoj crnoj boji jer se kontaktni kut vode, dodatkom 0,5% i 1,0%  $\text{SiO}_2$  povećava, ali daljnjim povećanjem udjela  $\text{SiO}_2$  (1,5%) dolazi do smanjenje vrijednosti i povećanja hidrofilnosti površine. Glicerol, koji ima jednako zastupljenu polarnu i disperznu komponentu se uglavnom promjenom udjela nanočestica ne mijenja, a dijodometan, na sloju s većim udjelom  $\text{SiO}_2$  tvori veći kontaktni kut ukazujući na to da površina ima više izražena hidrofilna svojstva.



**Slika 39:** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na predotisnutoj crnoj boji (CB) i UV\_FB s dodatkom  $\text{SiO}_2$  nanočestica

Slika 40. pokazuje kontaktne kutove testnih kapljevina izmjerenih na fluorescentnom sloju s različitim udjelima  $\text{TiO}_2$  na predotisnutoj crnoj boji. Iz slike je vidljivo da dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2$  uzrokuje smanjenje hidrofilnosti površine (kontaktni kut vode se povećava) što potvrđuje i vrijednost kontaktnog kuta s dijodometanom, čija vrijednost se uslijed dodatka nanočestica u određenoj mjeri malo povećava.



**Slika 40:** Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevin na predotisnutoj crnoj boji (CB) i UV\_FB s dodatkom TiO<sub>2</sub> nanočestica

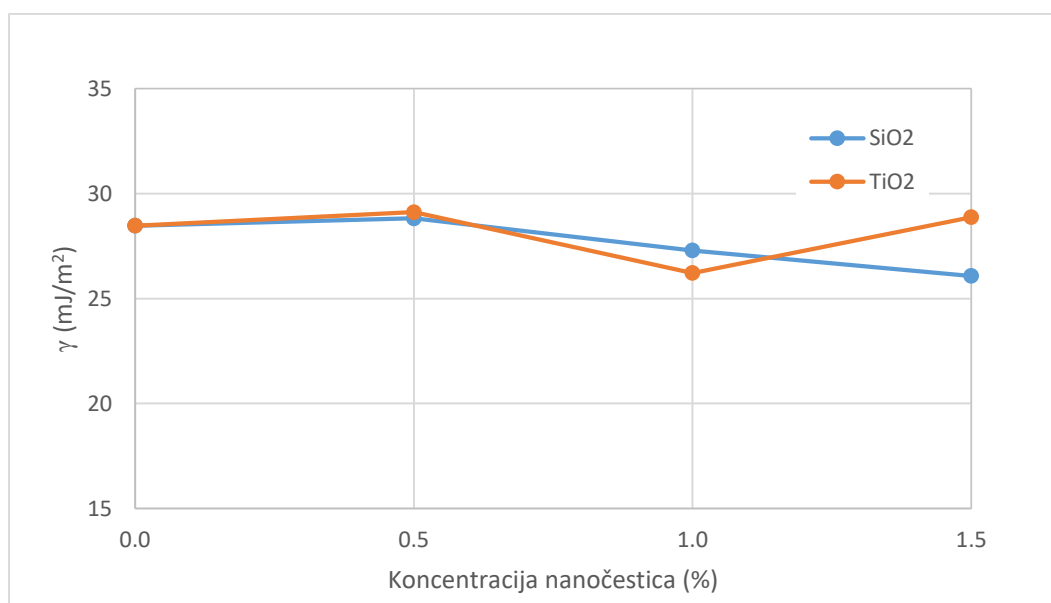
Vrijednosti slobodne površinske energije ( $\gamma$ ) s izraženim polarnim ( $\gamma^p$ ) i disperznim ( $\gamma^d$ ) komponentama izmjerenih na UV fluorescentnoj boji s dodatkom različitih udjela nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> izmjerenih na predotisnutoj crnoj boji prikazane su u Tablici 9. i na slikama 41. do 43.

**Tablica 9.** Vrijednosti slobodne površinske energije s izraženim polarnim i disperznim komponentama na UV fluorescentnoj boji s dodatkom nanočestica i predotisnutoj crnoj boji

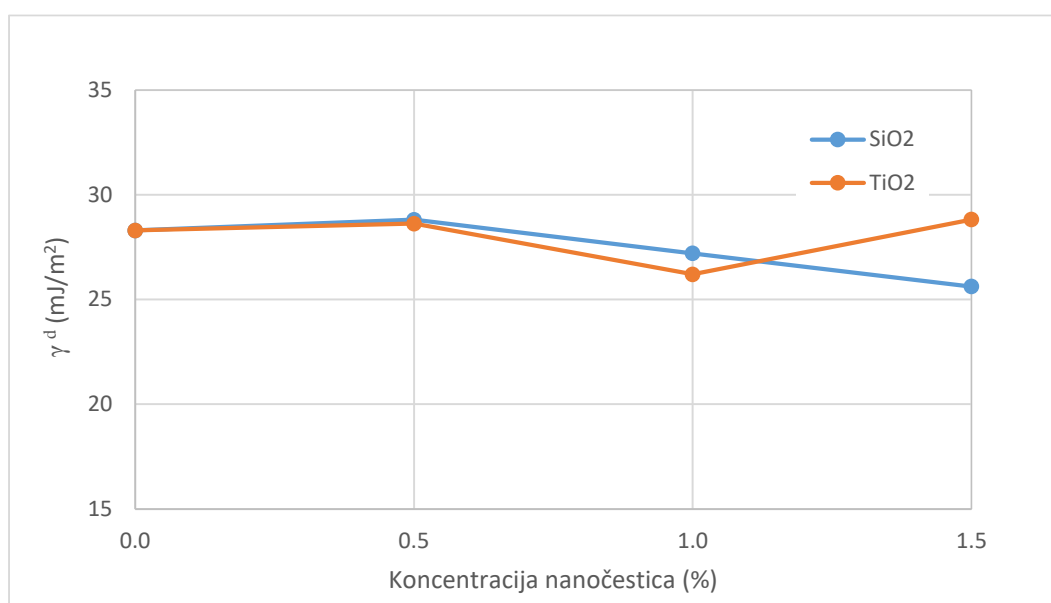
Uzorci	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	SD
CB + UV_FB	28,30	1,80	0,16	0,22	28,47	1,81
CB + UV_FB + 0.5% SiO <sub>2</sub>	28,81	0,73	0,01	0,03	28,82	0,73
CB + UV_FB + 1.0% SiO <sub>2</sub>	27,20	1,17	0,08	0,12	27,29	1,18
CB + UV_FB + 1.5% SiO <sub>2</sub>	25,62	1,94	0,46	0,35	26,08	1,97
CB + UV_FB + 0.5% TiO <sub>2</sub>	28,62	1,51	0,51	0,38	29,12	1,56
CB + UV_FB + 1.0% TiO <sub>2</sub>	26,20	1,93	0,02	0,07	26,22	1,93
CB + UV_FB + 1.5% TiO <sub>2</sub>	28,82	1,08	0,06	0,11	28,88	1,08

Kao što je vidljivo na slici 41. nema značajne razlike u slobodnoj površinskoj energiji, osim kad koncentracija nanočestica iznosi 1,5% i tad veću slobodnu površinsku energiju ima TiO<sub>2</sub>. Kao što je bio slučaj u prošlom primjer, tako i ovdje SiO<sub>2</sub> je hidrofilan on očito reagira s hidrofilnim vlaknima u papiru te dolazi do zaglađivanja površine papira. Dodatkom nanočestica u UV\_FB na predotisnutoj crnoj boji ne dovodi do velikih promjena u slobodnoj površinskoj energiji osim u slučaju CB + UV\_FB + 1.5% SiO<sub>2</sub> gdje je SPE u odnosu na CB + UV\_FB (bez

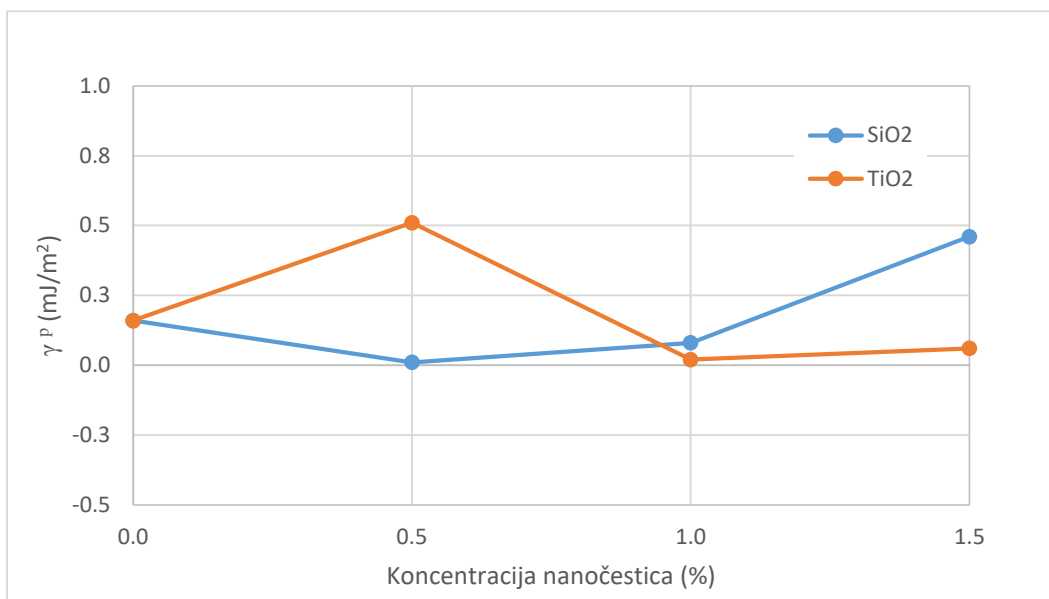
nanočestica) smanjena za  $2,39 \text{ mJ/m}^2$ . Najveća SPE izmjerena je za CB + UV\_FB + 0.5%  $\text{TiO}_2$  i iznosi  $29,12 \text{ mJ/m}^2$ . kao što je vidljivo na slici 43. postoji velika razlika u polarnim komponentama nanočestica. Prilikom manjeg udjela nanočestica (0,5%)  $\text{TiO}_2$  ima već polarnu komponentu, a  $\text{SiO}_2$  manju. Kod 1,5% udjela nanočestica, situacija je obrnuta,  $\text{SiO}_2$  ima veću, a  $\text{TiO}_2$  manju polarnu komponentu, kad je udio nanočestica 1% polarne komponente imaju malu, neznačajnu razliku.



**Slika 41:** Ukupna slobodna površinska energija na predotisnutoj crnoj boji s UV\_FB i dodatkom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  nanočestica



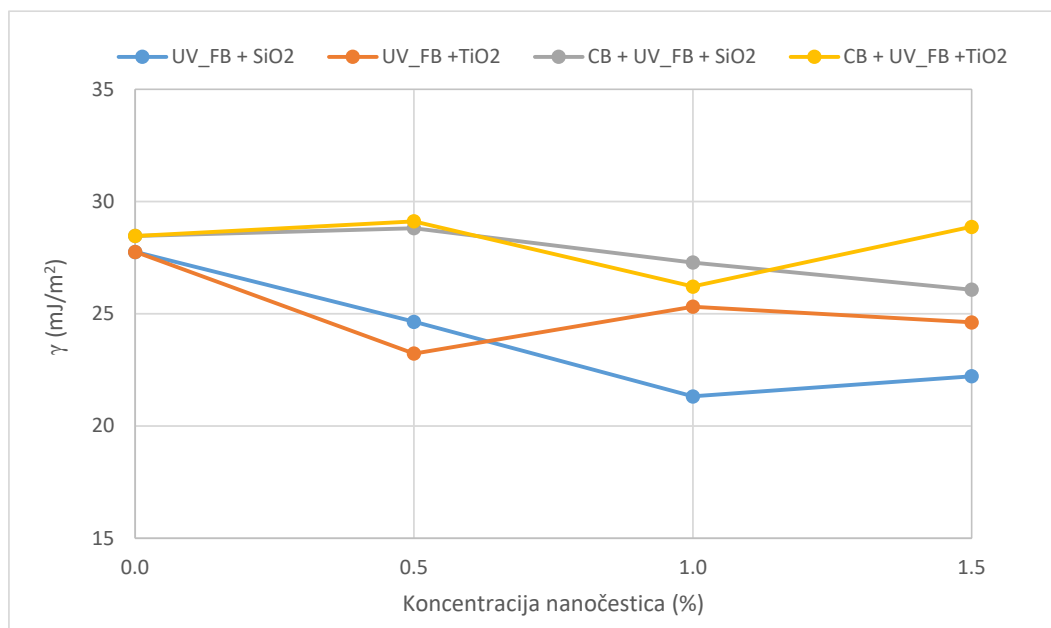
**Slika 42:** Vrijednost disperzijske komponente slobodne površinske energije na predotisnutoj crnoj boji s UV\_FB i dodatkom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  nanočestica



**Slika 43:** Vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije na predotisnutoj crnoj boji s UV\_FB i dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

Za zaključak provedenih mjerenja, dan je prikaz ukupne slobodne površinske energije u promatranim sustavima sa i bez predotisnute crne boje. Time se željelo pokazati u kojoj mjeri predotisnuta crna boja može utjecati na promjenu slobodne površinske energije UV fluorescentnog sloja.

Rezultati su prikazani na slici 44. Kao što je vidljivo na slici, predotisnuta crna boja ima određen utjecaj na slobodnu površinsku energiju fluorescentnog sloja. Neovisno o udjelu nanočestica manja je slobodna površinska energija izmjerena na uzorcima bez predotisnute crne. Iz tih rezultata se može zaključiti da vjerojatno, uslijed otiskivanja i sušenja slojeva, dolazi do određene interakcije između sloja predotisnute crne boje koji se nalazi ispod sloja UV fluorescentne. Interakcija između otisnutih slojeva je značajna, jer utječe na navedene promjene unatoč činjenici da su otisci crne boje bili suhi i kondicionirani 24h prije otiskivanja UV fluorescentnom bojom.



**Slika 44:** Ukupna slobodna površinska energija UV\_FB s dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica na predotisnutoj crnoj i bez predotisnute crne boje

## 5.2. Određivanje parametara adhezije

Jedan od značajnijih parametara koji utječu na konačna svojstva dobivenih otisaka je adhezija, odnosno jakost interakcija na međupovršini faza koje su u kontaktu. Adhezija između faza na međupovršinama su sustavu podloga – crna boja, podloga – UV fluorescentna boja s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>, crna boja – UV fluorescentna boja s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> procijenjena je na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije pojedinih parova komponenata: termodinamički rad adhezije ( $W_{12}$ ), slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{12}$ ) i koeficijent razlijevanja ( $S_{12}$ ). Parametri adhezije binarnih sustava izračunati su iz vrijednosti površinskih energija uzoraka dobivenih prema Owens Wendt modelu. Rezultati su prikazani u Tablici 10.

Uvjeti optimalne adhezije navode se vrijednošću maksimalnog termodinamičkog rada adhezije ( $W_{12} = \max$ ), zatim pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja ( $S_{12}$ ) i minimalnom vrijednosti slobodne međupovršinske energije ( $\gamma_{12}$ ). Odnosno, prema literaturi [34,35], 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 s predotisnutom crnom bojom, odnosno, u sustavima s dodanim nanočesticama u fluorescentnu boju što ukazuje na prisutnost značajnih interakcija istraživanih komponenata. Najniža vrijednost je izmjerena na uzorcima predotisnute crne i fluorescentne boje s dodatkom 0,5% SiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{12} = 1,172 \text{ mJ/m}^2$ ) i na uzorcima predotisnute crne i fluorescentne boje s dodatkom 1,5% TiO<sub>2</sub> ( $\gamma_{12} = 1,081 \text{ mJ/m}^2$ ). Najviša vrijednost termodinamičkog rada adhezije je izračunata u sustavu crna boja – papir, te u sustavima s dodanim nanočesticama. Takvi rezultati ukazuju na značajnu interakciju i međudjelovanje u sustavima s predotisnutom crnom gdje je izračunata vrijednost rada adhezije veća nego u sustavu bez otisnute crne boje. Vrijednosti koeficijenta razlijevanja negativne su za sve promatrane sustave, što ukazuje na slabije moćenje promatranih komponenata. Jedino je pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja izmjerena u sustavu crna boja – papir.

**Tablica 10.** Parametri adhezije izračunati iz vrijednosti slobodnih površinskih energija uzoraka

Sustav	Parametri adhezije (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_{12}$	W <sub>12</sub>	S <sub>12</sub>
Papir / CB	3,759	73,411	0,871
Papir / UV_FB	3,106	60,925	-11,616
Papir / UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	4,999	55,920	-16,62
Papir / UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	5,991	51,599	-20,941
Papir / UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	4,772	53,717	-18,823
Papir / UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	4,075	55,425	-17,115
Papir / UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	3,613	57,977	-14,563
Papir / UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	5,441	55,449	-17,091
Papir / CB + UV FB	1,143	68,227	-13,573
Papir / CB + UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	1,172	68,548	-13,252
Papir / CB + UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	1,407	66,783	-15,017
Papir / CB + UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	1,778	65,205	-16,598
Papir / CB + UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	1,109	68,911	-12,889
Papir / CB + UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	1,707	65,413	-16,387
Papir / CB + UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	1,081	68,699	-13,101

### 5.3. Rezultati mjerenja krutosti uzoraka pri savijanju

Mjerenje krutosti uzorka pri savijanju provodi se kako bi se odredila krutost ispitivanog uzorka koja utječe na mogućnost sklapanja, izrezivanja, pregibanja i slično. Ovo je vrlo važno mehaničko svojstvo materijala (papir, karton, ljepenka) koji se prerađuju u strojevima za pakiranje i za papire koji se svakodnevno koriste, kao što su novčanice. Prije ispitivanja koje se provodi na L&W Bending Tester, potrebno je uzorke izrezati na format dimenzija 40 × 25

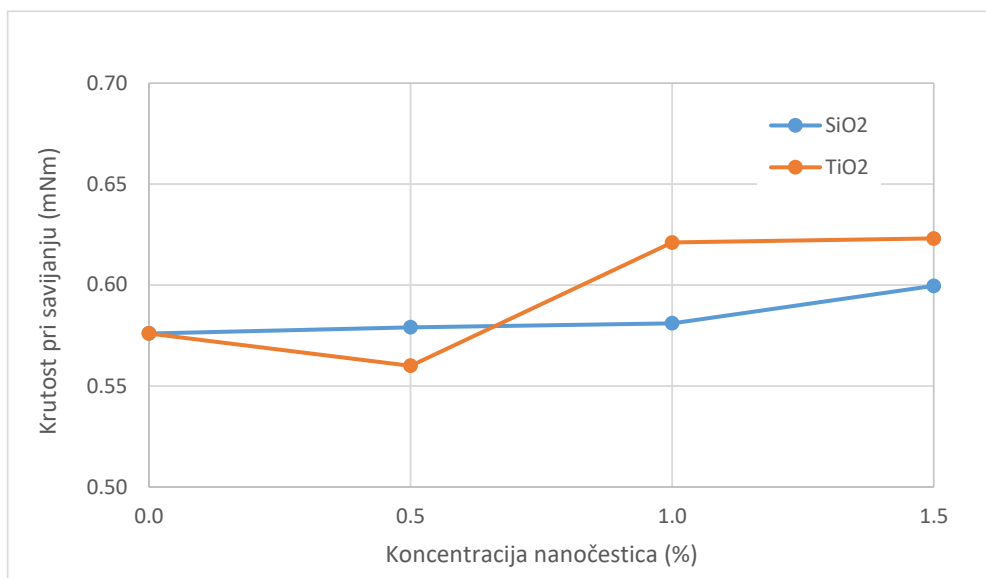
mm. Potom se uzorak postavlja između „hvataljki“ uređaja koje ga pridržavaju prilikom zakretanja. Uređaj ima vrlo osjetljiv senzor koji mjeri krutost pri savijanju, odnosno krutost materijala, dok se uzorak zakreće za 7,5°. Rezultat se može očitati na zaslonu uređaja i u programu na računalo. Rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti tri provedena mjerenja u Tablici 11. i na slikama 45. i 46.

**Tablica 11.** Rezultati ispitivanja krutosti uzoraka pri savijanju

Uzorak	Krutost pri savijanju (mNm)	SD	Uzorak	Krutost pri savijanju (mNm)	SD
Papir	0,545	0,02	CB	0,569	0,03
UV_FB	0,576	0,00	CB + UV_FB	0,576	0,00
UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	0,579	0,02	CB + UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	0,602	0,01
UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	0,581	0,04	CB + UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	0,623	0,01
UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	0,600	0,03	CB + UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	0,620	0,00
UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	0,560	0,00	CB + UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	0,618	0,00
UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	0,621	0,01	CB + UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	0,586	0,02
UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	0,623	0,00	CB + UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	0,618	0,01

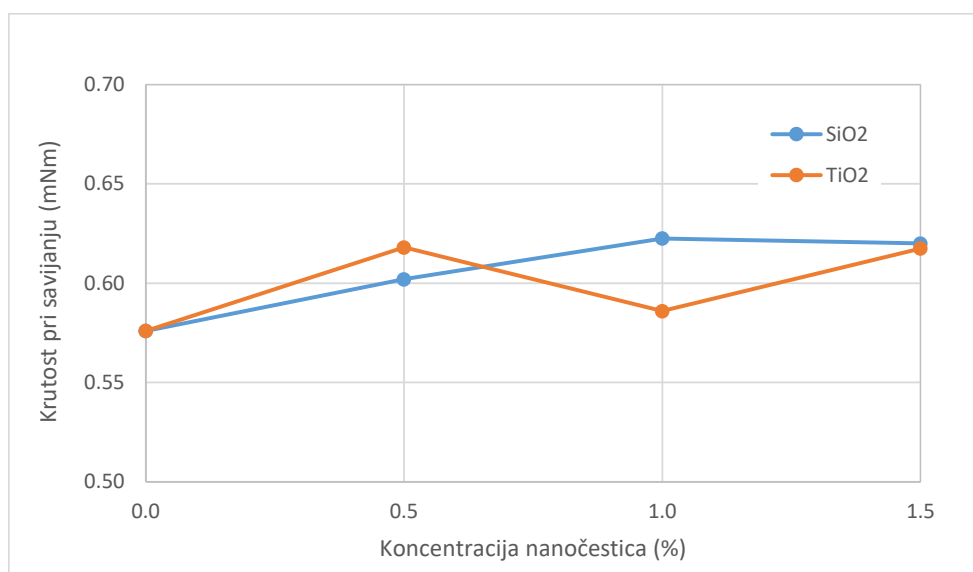
Kao što je vidljivo u Tablici 11. papir bez otisnutog sloja ima krutost pri savijanju u iznosu od 0,545 mNm. Sloj UV fluorescentne boje, kao što je i očekivano, u određenoj mjeri povećava vrijednost krutosti na 0,576 mNm. Dodatak od 0,5% nanočestica SiO<sub>2</sub> utječe na povećanje krutosti za 0,03 mNm i iznosi 0,579 mNm. Daljnje povećanje udjela SiO<sub>2</sub> nanočestica uzrokuje i daljnje, umjereno povećanje krutosti pri savijanju kao što je vidljivo na slici 45. Što se tiče utjecaja nanočestica TiO<sub>2</sub> vidljivo je da se, u prvom koraku, dodatkom 0,5% TiO<sub>2</sub> krutost u određenoj mjeri smanjuje (za 0,016 mNm) ali u odnosu na tiskovnu podlogu bez otiska se povećava i iznosi 0,560 mNm. Daljnje povećanje udjela nanočestica utječe i na veće vrijednosti krutosti pri savijanju. Može se zaključiti da UV fluorescentni sloj utječe na povećanje krutosti tiskovne podloge te da dodatak nanočestica također dodatno poboljšava krutost. Nanočestice SiO<sub>2</sub> u malom udjelu već utječu na povećanje vrijednosti krutosti materijala a TiO<sub>2</sub> u nešto većem udjelu.



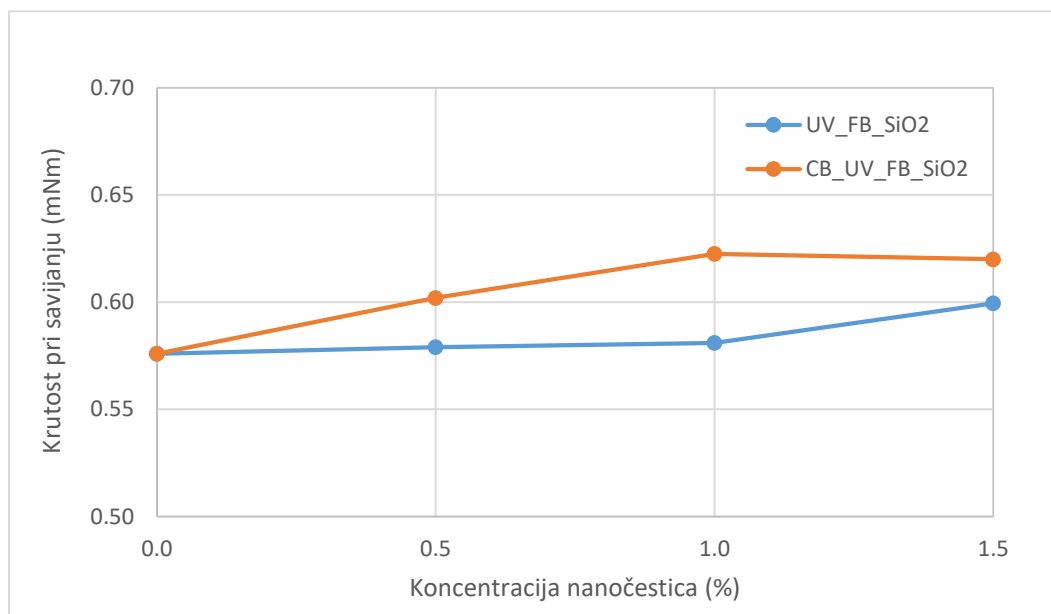


**Slika 45:** Krutost pri savijanju na uzorcima s UV\_FB i dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica

Slika 46. prikazuje rezultate krutosti pri savijanju uzoraka s predotisnutom crnom bojom. Kao što je vidljivo i iz Tablice 11. nanos crne boje povećava krutost pri savijanju tiskovne podloge i iznosi 0,569 mNm (povećanje je u iznosu od 0,024 mNm). Otisak s UV fluorescentnom bojom dodatno povećava krutost pri savijanju i iznosi 0,576 mNm. Dodatak nanočestica SiO<sub>2</sub> dodatno povećava vrijednost krutosti neovisno o udjelu nanočestica, a najveće je povećanje krutosti dodatkom 1,5% nanočestica. Što se tiče nanočestica TiO<sub>2</sub>, povećanje udjela također pozitivno djeluje na rezultate krutosti uzoraka, a najveća vrijednost je izmjerena s dodatkom 1,5%TiO<sub>2</sub>.



**Slika 46:** Krutost pri savijanju na uzorcima s predotisnutom crnom i UV\_FB i dodatkom SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> nanočestica



**Slika 47:** Krutost pri savijanju na uzorcima UV\_FB s i bez predotisnute crne i dodatkom SiO<sub>2</sub> nanočestica

Imajući u vidu pozitivan učinak dodataka nanočestica SiO<sub>2</sub> na krutost pri savijanju, za dodatnu analizu i diskusiju prikazane su vrijednosti krutosti pri savijanju na uzorcima UV fluorescentnog sloja s i bez predotisnute crne i dodatkom SiO<sub>2</sub> nanočestica. Kao što je vidljivo na slici 47. uzorci s predotisnutom crnom daju veće vrijednosti krutosti promatranih uzoraka što je i očekivano prema broju otisnutih slojeva i međusobnoj interakciji crne predotisnute boje i UV fluorescentne boje.

## 5.4. Rezultati mjerenja otpornosti otisaka na otiranje

Mjerenje otpornosti otisaka na otiranje provodi se kako bi se utvrdio prijenos tiskarske boje s otiska na papir za otiranje a provodi se u svrhu pokazatelja ponašanja otisaka u različitim uvjetima i okolnostima rukovanja. Obzirom da su u ovom radu korištene fluorescentne boje koje mogu imati primjenu i u ambalaži, korištena boja bi trebala imati značajnu određenu otpornost prema abrazivnom trošenju. Obzirom da će svojstvo izabrane tiskarske boje primarno ovisiti o svojstvima tiskovne podloge neophodno je provesti test otiranja kojim će se utvrditi otpornost pripravljene tiskarske boja na abraziju i druge mehaničke utjecaje iz okoline.

Za provedbu testa otiranja pripremljeni su uzorci papira s otisnutim bojama 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 12. prikazan su rezultati vizualne procjene otiranja otisaka te su ocjenjene 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.

Prema vizualnoj procjeni bilo je vidljivo da uzorci na kojima je bila otisnuta UV FB s dodatkom nanočestica nije ostavljala nikakav trag nakon otiranja. Kad su otisci bili predoslojeni s crnom bojom te je na nju bila otisnuta UV FB s nanočesticama, došlo je do ostavljanja slabog, ali ipak vidljivog traga od kojih su najizraženiji bili kod CB + UV\_FB + 1.5% SiO<sub>2</sub> i CB + UV\_FB + 1% TiO<sub>2</sub>.

**Tablica 12.** Rezultati ispitivanja otpornosti otisaka na otiranje

Uzorak	Vizualna procjena otiranja		Vizualna procjena otiranja
		CB	1
UV FB	2	CB + UV FB	2
UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 0,5% SiO <sub>2</sub>	2
UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 1% SiO <sub>2</sub>	2
UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 1,5% SiO <sub>2</sub>	3
UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 0,5% TiO <sub>2</sub>	2
UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 1% TiO <sub>2</sub>	3
UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	1	CB + UV_FB + 1,5% TiO <sub>2</sub>	2

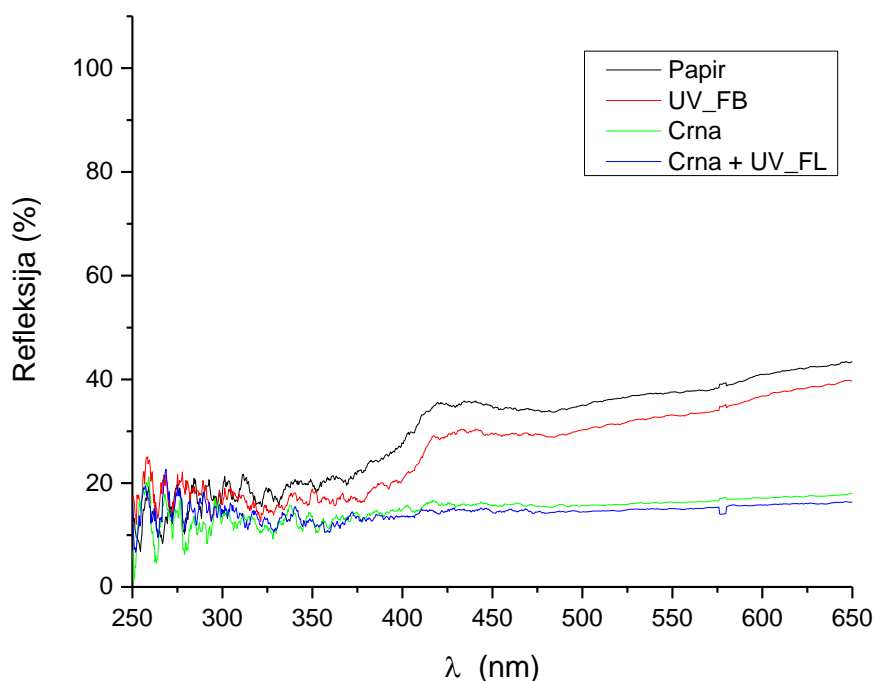
Rezultati u tablici dobiveni su na osnovi vizualne procjene. Uzorci na kojima je nanosena UV fluorescentni sloj ima veće otiranje od sloja UV fluorescentne boje s dodatkom nanočestica. Takve boje imaju najslabije otiranje. Predotisnuta crna boja s UV fluorescentnom i nanočesticama ostavila je vidljive tragove, od kojih su najizraženiji bili kod crne boje + UV FB + 1% TiO<sub>2</sub> i kod CB + UV\_FB + 1,5% SiO<sub>2</sub>.

Takvi rezultati potvrđuju rezultate izračuna slobodne površinske energije, parametara adhezije i krutosti uzoraka pri savijanju prema kojima uslijed otiskivanja crne boje kao podloge dolazi

do značajne interakcije u sustavu na granici crna boja – UV fluorescentna boja koja je očito više izražena dodatkom većeg udjela  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  nanočestica.

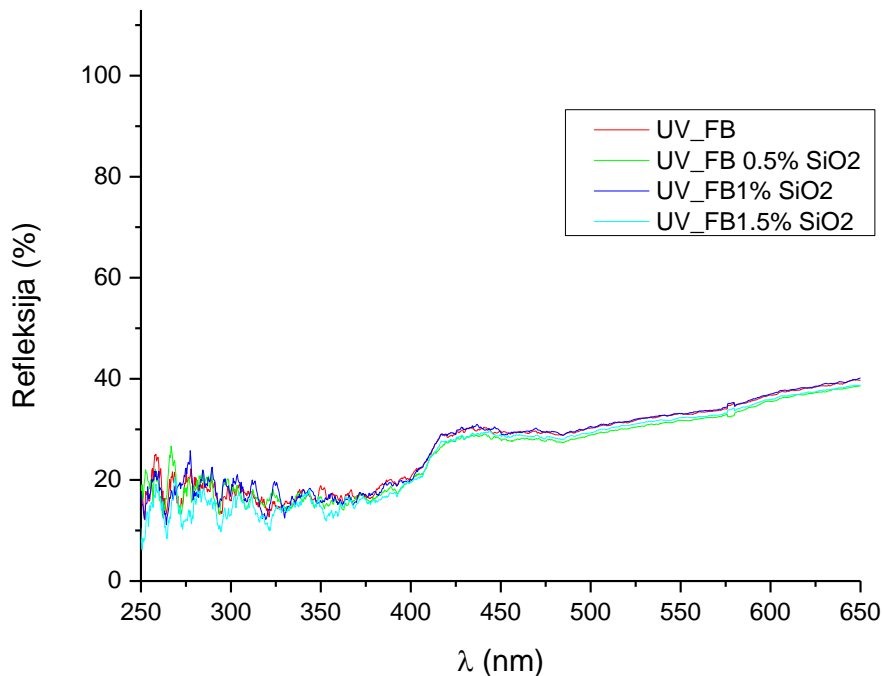
## 5.5. Rezultati mjerenja spektralne refleksije

Spektralna refleksija promatranih uzoraka izmjerena je pomoću Ocean Optics USB 2000+ spektrometra i deuterij-volframovog izvora UV zračenja. Spektri refleksije u području od 250 nm do 650 nm prikazani su na slikama 48. do 52. Na slici 48. prikazani su spektri refleksije tiskovne podloge (papira), UV fluorescentne boje, predotisnute crne boje i UV fluorescentne boje s predotisnutom crnom kako bi se uvidjelo međusobno djelovanje tih uzoraka na uzorke boja s dodatkom nanočestica. Najviše izražen spektar refleksije je vidljiv na tiskovnoj podlozi. Pretpostavlja se da zbog UV izvora zračenja, optička bjelila u papiru uzrokuju jače izraženu refleksiju u odnosu na ostale uzorke [36]. Nešto manje je izražena refleksija UV fluorescentne boje, a uzori crne boje i uzorci UV fluorescentne boje s predotisnutom crnom imaju ujednačenu smanjenu refleksiju duž čitavog promatranog spektra. Refleksija crne boje dominira nad uzorkom s UV fluorescentnom bojom i predotisnutom crnom zbog visokog stupnja transparentije UV fluorescentne boje.



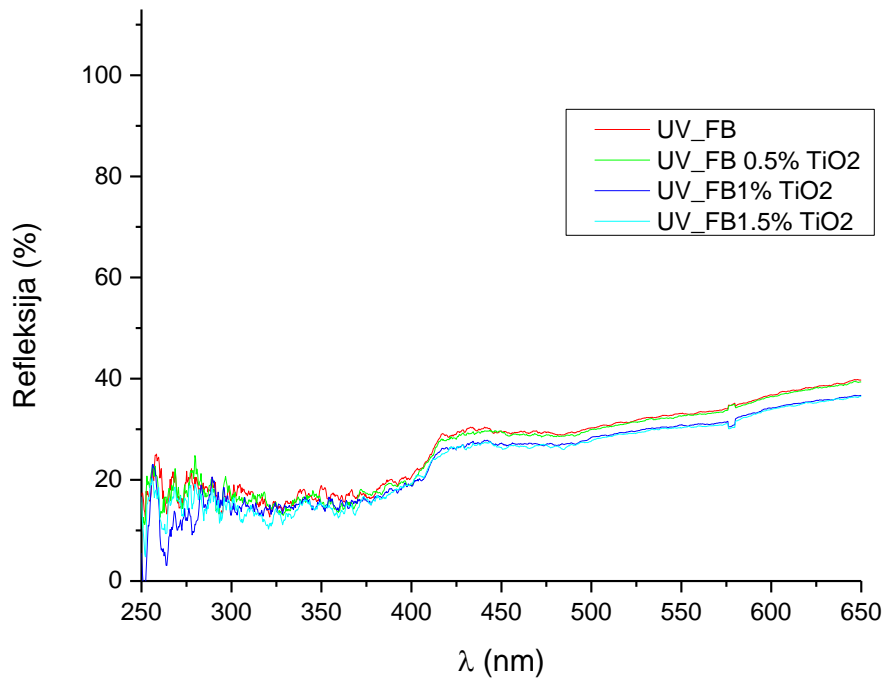
**Slika 48:** Spektralna refleksija tiskovne podloge (papira), UV fluorescentne boje, predotisnute crne boje i UV fluorescentne boje s predotisnutom crnom

Na slici 49. prikazana je spektralna refleksija UV fluorescentne boje s dodatkom nanočestica  $\text{SiO}_2$  u različitim udjelima. Kao što je vidljivo, udio nanočestica nema značajan utjecaj na refleksiju što je pozitivno jer njihov dodatak neće promijeniti ni umanjiti efekt fluorescence.



**Slika 49:** Spektralna refleksija UV\_FB s dodatkom nanočestica  $\text{SiO}_2$

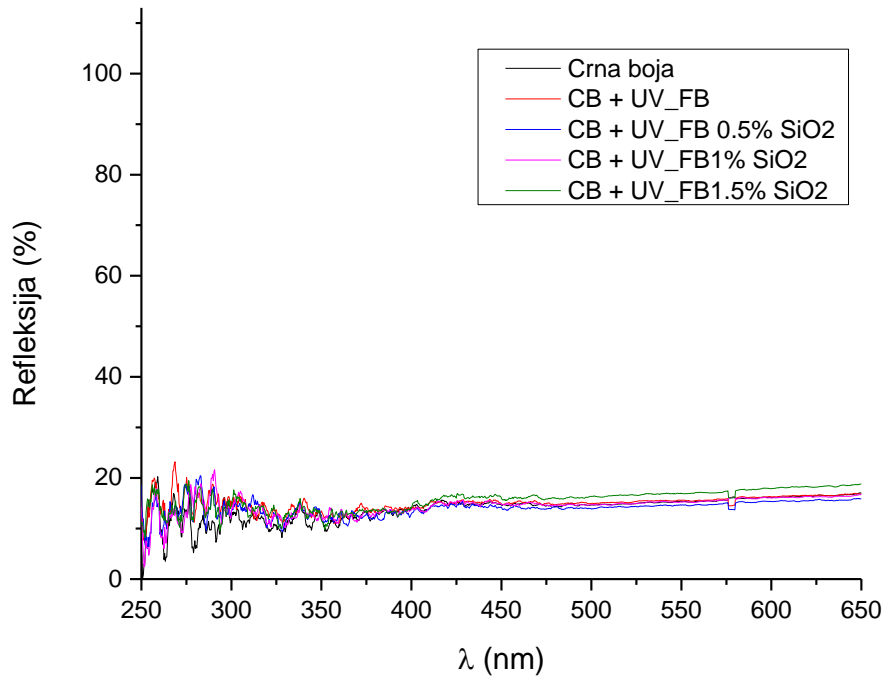
Slika 50. prikazuje spektralne refleksije UV fluorescentne boje s dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  u različitim udjelima. Na slici je vidljivo da dodatak od 0,5%  $\text{TiO}_2$  ne utječe na spektralnu refleksiju sloja jer se krivulja refleksije u potpunosti preklapa s krivuljom refleksije sloja bez dodatka nanočestica. Na slici je isto vidljivo da veći udio nanočestica (1% i 1,5%) ima mali ali ne toliko značajan utjecaj na refleksiju UV fluorescentne boje što je u velikoj mjeri pozitivno jer njihov dodatak neće promijeniti ni umanjiti efekt fluorescence.



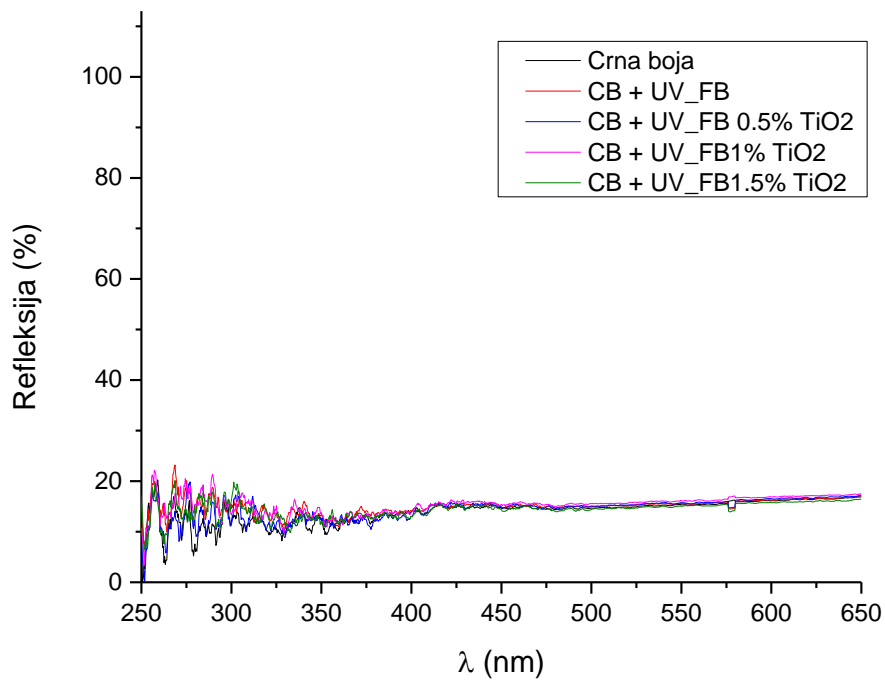
**Slika 50:** Spektralna refleksija UV\_FB s dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub>

Slijedeće dvije slike, 51. i 52. prikazuju spektralne refleksije UV fluorescentne boje s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> na predotisnutoj crnoj. Na obje slike je vidljivo da spektralna refleksija crne boje, koja je predotisnuta ispod UV fluorescentnih boja značajno utječe na refleksiju UV fluorescentnih boja i nanočestica. Naime, nije moguće izdvojiti razlike u refleksiji jer se skoro u potpunosti preklapaju. Jedino je vidljivo da na uzorku s dodatkom SiO<sub>2</sub> nanočestica ipak u određenoj mjeri dolazi do smanjenja spektralne refleksije uzoraka, ali je to smanjenje minimalno i nema značajan utjecaj na fluorescenciju.

U svakom slučaju, iz navedenih rezultata spektralne refleksije može se zaključiti da dodatak nanočestica ne utječe značajno na refleksiju uzoraka što je pozitivno, imajući u vidu funkcionalna svojstva luminiscentnih boja i pozitivne učinke dodatka nanočestica na mehanička svojstva promatranih uzoraka. Ono što je važno istaknuti, u sustavima s više otisnutih slojeva boja, kao na primjer u ovom istraživanju, potrebno je provesti analizu utjecaja predotisnute boje i luminiscentne boje, kako se efekt fluorescencije, neovisno o dodatku nanočestica ne bi izgubio zbog dominacije neke druge boje ili eventualno optičkih bjelila iz tiskovne podloge.



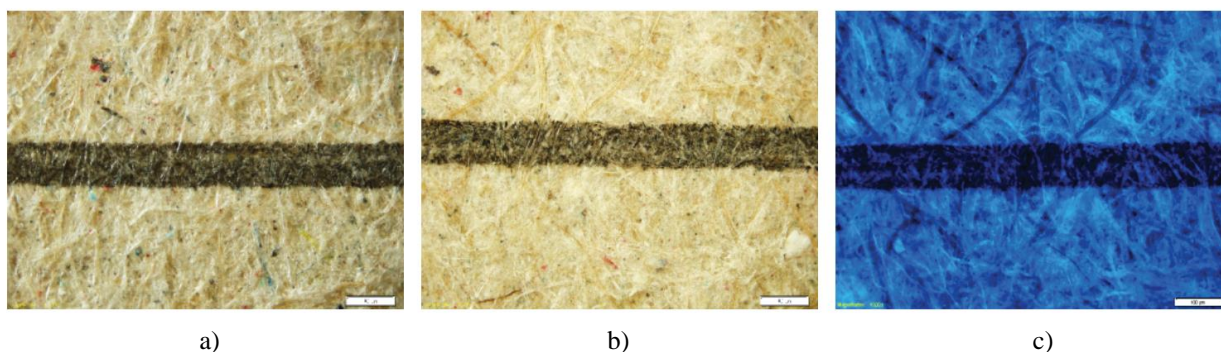
**Slika 51:** Spektralna refleksija UV\_FB s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> na predotisnutoj crnoj boji



**Slika 52:** Spektralna refleksija UV\_FB s dodatkom nanočestica TiO<sub>2</sub> na predotisnutoj crnoj boji

## 5.6. Mikroskopske snimke uzoraka

Radi vizualne procjene i analize promatranih uzoraka na slikama 53. do 55. prikazane su mikroskopske slike predotisnute crne boje u kombinaciji s UV fluorescentnim uzorcima boja. Za jednostavniju evaluaciju uzoraka prikazana je linija debljine 0,2 mm, a uzorci su snimljeni pod povećanjem od 20 $\times$ .

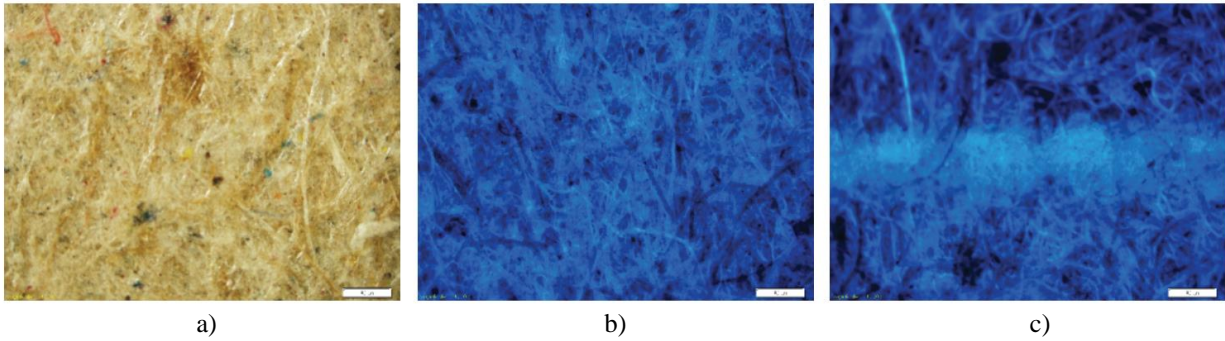


a) b) c)  
**Slika 53:** Mikroskopske snimke uzoraka: a) crna linija, b) crna linija + UV\_FB, c) crna linija + UV\_FB pod UV lampom (povećanje 20 $\times$ )

Kao što je vidljivo na slici 53. struktura recikliranog papira je hrapava i isprepletana različitim vlakancima. Linija crne boje pravilno je reproducirana, oštih rubova, imajući u vidu strukturu papira kao što se i vidi na slici 53.a. UV fluorescentna boja otisnuta je preko cijele površine tiskovne podloge i na dnevnom svjetlu ju nije moguće primijetiti (slika 53.b). Ono što je vidljivo na slici to je određena povećana glatkost površine što je posljedica nanosa UV fluorescentne boje koja je očito popunila prostor između vlakana smanjujući pritom hrapavost podloge. Slika 53.c. prikazuje isti motiv ali promatran po UV lampom. Ovdje se lijep vidi efekt fluorescencije koji je vidljiv zahvaljujući sloju UV fluorescentne boje. Ipak, na mjestima preklapanja efekta fluorescencije s crnom bojom efekt ne dolazi na jednaki način do izražaja.

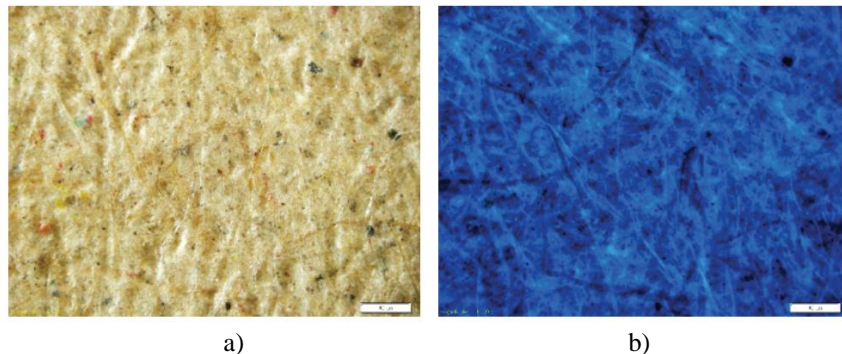
Slika 54. prikazuje uzorke sa slojem UV fluorescentne boje s dodatkom 1% SiO<sub>2</sub> na promatranoj tiskovnoj podlozi. UV fluorescentna boja nije vidljiva na dnevnom svjetlu, kao što je vidljivo na slici 54.a. Na slici 54.b isti motiv je snimljen na način da je osvijetljen UV lampom kako bi se prikazao učinak fluorescencije. Najizraženija snimljena fluorescencija prikazana je na slici 54.c koja prikazuje rub, odnosno prijelaz UV FB + 1% SiO<sub>2</sub> i čistog, neotisnutog, papira.





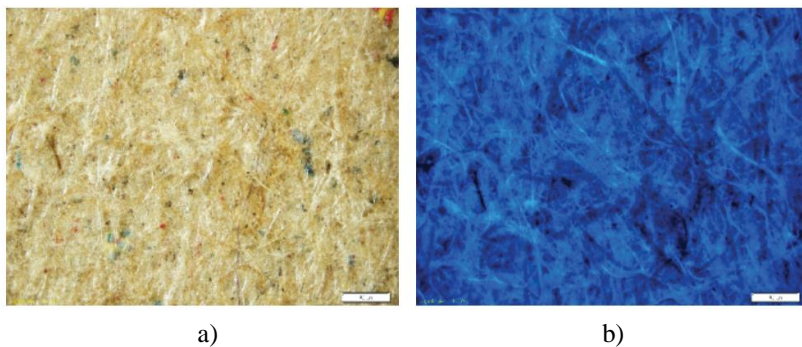
**Slika 54:** Mikroskopske snimke uzoraka: a) UV FB + 1% SiO<sub>2</sub>, b) UV FB + 1% SiO<sub>2</sub> pod UV lampom, c) prijelaz papira i UV FB + 1% SiO<sub>2</sub> (povećanje 20×)

Slika 55.a prikazuje sloj UV fluorescentne boje s dodatkom 1% nanočestica TiO<sub>2</sub>. Na slici koja je snimljena pod standardnim osvjetljenjem je vidljiva isključivo tiskovna podloga, bez sloja otisnute boje jer ukoliko uzorak ne osvjetlimo UV lampom otisak se ne vidi, odnosno, UV fluorescentna boja nije vidljiva. Na slici 55.b se vidi učinak fluorescencije, prikazan je isti motiv sa slojem UV\_FB i dodatkom 1% TiO<sub>2</sub> pod UV svjetlom. Uspoređujući sliku 54.b i 55.b, odnosno uzorke pod UV osvjetljenjem sloja s različitim nanočesticama, ne vidi se velika razlika u fluorescenciji, niti učinak nanočestica na fluorescenciju, što je u skladu s rezultatima spektralne refleksije.



**Slika 55:** Mikroskopske snimke uzoraka: a) UV FB + 1% TiO<sub>2</sub>, b) UV FB + 1% TiO<sub>2</sub> pod UV lampom (povećanje 20×)

Na slici 56. prikazane su mikroskopske snimke uzoraka UV sloja bez dodatka nanočestica. Kao što se može lijepo vidjeti snimke su slične prikazima na slikama 54. i 55., odnosno, na dnevnom svjetlu UV otisak nije vidljiv, ali prilikom osvjetljavanja UV lampom, otisak postaje vidljiv, odnosno sjaji. Također, vidljivo je da nema velike, skoro nikakve razlike u svjetlini između otisaka sa i bez nanočestica.



**Slika 56:** Mikroskopske snimke uzoraka: a) UV FB bez nanočestica, b) UV FB bez nanočestica pod UV lampom (povećanje 20×)

Prema mikroskopskim snimkama uzoraka tiskovne podloge sa slojem UV fluorescentne boje sa i bez dodataka nanočestica  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  gledane pod dnevnim rasvjetom i UV zračenjem možemo zaključiti slijedeće: tiskovna podloga je izuzetno velike hrapavosti s isprepletenim vlakancima što omogućava jako dobru upojnost i stabilnost predotisnute crne i UV fluorescentne boje. Na dnevnom svjetlu sloj UV fluorescentne boje je u potpunosti transparentan i djeluje kao otisnuti sloj laka. Unatoč navedenom, fluorescencija je lijepo izražena, gledajući otiske pod UV zračenjem. Također se može zaključiti da dodatak različitih nanočestica u UV fluorescentnu boju ne utječu na učinak fluorescencije, što je u skladu s rezultatima spektralne refleksije.

## 6. Zaključak

U ovom istraživanju je promatran utjecaj nanočestica na površinska, mehanička i funkcionalna svojstva luminiscentnih boja reprodukcijom u tehnici fleksotisak. Luminiscentna boja pripada skupini tiskarskih boja za specijalne efekte, a njena je primjena danas sve šira. Njeno je osnovno svojstvo fluorescencija, odnosno, fizikalno – kemijska pojava kod koje tijela zrače vidljivim svjetlom nakon što je obasjano UV zračenjem visoke energije. Osim primarne namjene koja je vezana uz zaštitu dokumenata i vrijednosnica česta je primjena boja sa specijalnim efektima i u dekorativne i određene funkcionalne svrhe. Danas je česta primjena luminiscentnih boja u industriji senzora, označavanju proizvoda i proizvodnih faza te u detekciji različitih oznaka što omogućava nanošenje potrebnih elemenata na proizvode bez obzira na dizajn proizvoda jer su pod dnevnim svjetlom takve oznake nevidljive.

U ovom su radu su korištene nanočestice titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) koje su u različitim udjelima dodane u UV fluorescentnu boju. Za otiskivanje su pripremljene CtP tiskovne forme a kao tiskovna podloga je korišten reciklirani papir koji se primarno koristi u svrhu pakiranja ambalažnih proizvoda. U procesu reprodukcije otisnuta je UV fluorescentna boja sa i bez predotisnute crne boje u tehnici fleksotisak, tehnici otiskivanja koja se danas najčešće koristi u tisku ambalažnih proizvoda.

Na dobivenim otiscima provedena su različita površinska, mehanička i spektroskopska mjerenja kako bi se utvrdilo u kojoj mjeri dodatak različitog udjela nanočestica utječe na funkcionalna svojstva UV luminiscentnih slojeva otisnutih na recikliranom papiru.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene analize površinskih svojstava otisnutih slojeva zaključeno je da se dodatkom nanočestica  $\text{SiO}_2$  u UV fluorescentnu povećava hidrofilnost sloja jer se kontaktni kut vode smanjuje povećanjem koncentracije  $\text{SiO}_2$ . Kontaktni kut dijodometana se povećava se na istim uzorcima što govori o smanjenom močenju radi povećanja hidrofilnosti površine. Takvi su rezultati očekivani, imajući u vidu su korištene nanočestice po svom sastavu hidrofilni silicijev dioksid koji očito utječe na promjenu u polarnosti otisnutog sloja. Rezultati su pokazali i da se dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  smanjuje hidrofilnost slojeva UV fluorescentne boje, odnosno, prema mjerenjima, kontaktni kut vode se povećava a dijodometana se, povećanjem udjela  $\text{TiO}_2$  nanočestica smanjuje. Rezultati određivanja slobodne površinske energije su pokazali da dodatak nanočestica  $\text{SiO}_2$  uzrokuje značajnu promjenu površinske energije. Povećana koncentracija  $\text{SiO}_2$  u UV fluorescentnom sloju uzrokuje smanjenje ukupne

slobodne površinske energije. Takav rezultat je posljedica određene promjene u polarnosti sloja uslijed dodataka nanočestica te interakcije boje s hidrofilnim vlaknima u papiru. Budući da hrapavost podloge utječe na slobodnu površinsku energiju površine, povećana koncentracija  $\text{SiO}_2$  rezultirala je smanjenjem slobodne površine otisnutog sloja. Rezultati dodataka  $\text{TiO}_2$  nanočestica pokazali su također na određeno smanjenje vrijednosti ukupne slobodne površinske energije na uzorcima fluorescentnog sloja.

U sustavima sa i bez predotisnute crne boje pokazalo se da predotisnuta crna boja ima određen utjecaj na slobodnu površinsku energiju fluorescentnog sloja, neovisno o udjelu nanočestica, na način da je manja je slobodna površinska energija izmjerena na uzorcima bez predotisnute crne boje. Time je potvrđeno da uslijed otiskivanja jednog sloja boje na drugi dolazi do jake interakcije na granici UV fluorescentna boja i predotisnuta crna koja utječe na ukupnu površinsku energiju sloja. Ti zaključci su i potvrđeni izračunom parametara adhezije prema kojima slobodna međupovršinska energija ima najniže vrijednosti u sustavima s predotisnutom crnom bojom, odnosno, u sustavima s dodanim nanočesticama u fluorescentnu boju što ukazuje na prisutnost značajnih interakcija u sustavima predotisnuta crna i fluorescentna boja. Isto tako, najviša vrijednost termodinamičkog rada adhezije je izračunata u sustavu crna boja – papir, te u sustavima s dodanim nanočesticama. Takvi rezultati ukazuju na značajnu interakciju i međudjelovanje komponenata u sustavima s predotisnutom crnom, gdje je izračunata vrijednost rada adhezije veća nego u sustavima bez otisnute crne boje.

Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazali su u kojoj mjeri dodatak i povećanje udjela nanočestica utječe na krutost uzoraka pri savijanju i na otpornost otisaka na otiranje. Rezultati su pokazali da UV fluorescentni sloj utječe na povećanje krutosti tiskovne podloge te da dodatak nanočestica također dodatno poboljšava krutost. Veću krutost pri savijanju dali su otisci s dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  a isto tako je određeno povećanje vrijednosti krutosti materijala izmjereno na uzorcima s dodatkom  $\text{SiO}_2$  nanočestica. Rezultati su također pokazali da uzorci s predotisnutom crnom daju veće vrijednosti krutosti promatranih uzoraka što je i očekivano prema broju otisnutih slojeva i međusobnoj interakciji crne predotisnute boje i UV fluorescentne boje. Rezultati vizualne procjene otpornosti otisaka na otiranje potvrdili su rezultate slobodne površinske energije, parametara adhezije i krutosti uzoraka pri savijanju prema kojima uslijed otiskivanja crne boje kao podloge dolazi do značajne interakcije u sustavu na granici crna boja – UV fluorescentna boja koja je očito više izražena dodatkom većeg udjela  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  nanočestica.

Na temelju provedenih mjerenja spektralne refleksije zaključeno je da dodatak nanočestica ne utječe značajno na refleksiju uzoraka. Taj je rezultat izuzetno povoljan, imajući u vidu funkcionalna svojstva luminiscentnih boja i pozitivne učinke dodatka nanočestica na mehanička svojstva promatranih uzoraka. Ono što je važno istaknuti, u sustavima s više otisnutih slojeva boja, kao na primjer u ovom istraživanju, potrebno je provesti analizu interakcije predotisnute boje i fluorescentne boje, te učinak tiskovne podloge i otisnutih slojeva na funkcionalna svojstva boja sa specijalnim efektima, zavisno o dodatku nanočestica, kako se efekt luminiscencije ne bi izgubio zbog dominacije predotisnute boje ili optičkih bjelila iz tiskovne podloge.

## **7. Zahvale**

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sanje Mahović Poljaček na stručnom vodstvu, svim savjetima te uloženom vremenu i pomoći pri izradi ovog rada. Također, zahvaljujem se i dr. sc. Tamari Tomašegović na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela.

## 8. Popis literature

- [1] Brajnović O. (2011). *Prilagodba izrade fotopolimerne tiskovne forme novim kvalitativnim zahtjevima*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [2] Hajrudinović S. (2016). *Granične vrijednosti fleksografskog tiska*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [3] Zubčić I. (2014). *Ovisnost kolorimetrijskih promjena i kvalitete tiska neupojnih tiskovnih podloga kroz nakladu*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [4] Pofek V., (2020). *Primjena procesa graviranja u izradi tiskovnih formi*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [5] Mahović Poljaček S. (2021). *CtP tehnologije – digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb
- [6] Sutlović A., Lukunić D., Tarbuk A. (2015). *Tekstil : časopis za tekstilnu i odjevnu tehnologiju*, 64 (5-6) 169-178.
- [7] EMX Industries, (2007). *UV Luminescence Sensor Application Handbook Sensormation*, Cleveland, OH
- [8] Kraljević M. (2020). *Utjecaj koncentracije UV-luminiscentnog pigmenta na reprodukciju u propusnom tisku*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [9] Kulundžić I. (2018). *Unaprjeđenje tehnoloških osobina igračih karata*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [10] Paint & Coatings Industry, (2003). *The Chemistry and Physics of Special-Effect Pigments and Colorants for Inks and Coatings*, dostupno na: [The Chemistry and Physics of Special-Effect Pigments and Colorants for Inks and Coatings \(pcimag.com\)](http://www.pcimag.com), 19.3.2021.
- [11] Gojo M., Mahović Poljaček S., (2013). *Osnove tiskovnih formi*, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb
- [12] Page Crouch J. (1998). *Flexography primer* (second edition), PIA/GATF Press, Pittsburgh
- [13] Horvatić S. (2011). *Fleksotisak tisak ambalaže*, Markulin d.o.o., Zagreb
- [14] Ivanković M. (2011). *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici*, *Polimeri* 32, 1:23-28.
- [15] DaNa - Information on the safety of new, innovative materials and nanomaterials (BMBF - 03XP0282): *Nanoparticles in paints*. dostupno na: [Nanoparticles in paints – Wissensplattform nanopartikel.info](http://www.wissensplattform-nanopartikel.info) 20.3.2021.

- [16] Ivanković M., (2007) Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* 28, 3: 156-167.
- [17] Tonejc A. (2011), *Fizika nanomaterijala*, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
- [18] Mišetić L.,(2019), *Kemijska analiza nanočestica titanovog dioksida u prevlaknama za tekstilne materijale*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
- [19] Sambolek A., (2017). *Sinteza i karakterizacija nanostrukturiranog TiO<sub>2</sub> dopiranog sa srebrom*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [20] RSC Advances, (2015). *Fumed silica-based organogels and 'aqueous-organic' bigels*, Issue 13, dostupno na: [Fumed silica-based organogels and 'aqueous-organic' bigels - RSC Advances \(RSC Publishing\)](https://doi.org/10.1039/C5AY01349A) 22.3.2021.
- [21] Galjer M., (2015), *Silika nanočestica dopirane organskim bojilima*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [22] Springsteen A.W., *Fluorescence & Color, An overview of the fundamentals of measuring fluorescent color*, Labsphere, Leadership in Reflectance Technology
- [23] Adawiyah J. Haider, Zainab N. Jameel, Imad H. M. Al-Hussaini, (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications, *Energy Procedia* 157, 17-29.
- [24] Kolenko M. (2019). *Solarna fotokataliza i okoliš*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet
- [25] Petković G., Vukoje M., Bota J., Pasanec Preprotić S., (2019). Enhancement of Polyvinyl Acetate (PVAc) Adhesion Performance by SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Coatings* 2019, 9, 707-724.
- [26] Mahović Poljaček S. (2007) *Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb
- [27] Perica E. (2016). *Otpornost termokomnih otisaka prema otiranju*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [28] Mužina K. (2016). *BW kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [29] Nips NIPS Ordnungssysteme GmbH, Dostupno na: <https://www.nips.de/en/about-us/> 18.3.2021.
- [30] Horvatić S. (2009), *Grafika : papiri i kartoni 1*, Grafička škola, Zagreb
- [31] Golubović A., (1973). Tehnologija izrade i svojstva papira, Viša grafička škola, Zagreb
- [32] AEROSIL® 200, Dostupno na: <https://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?productId=43489> 20.3.2021.



- [33] Shaker M., E. Salahinejad, (2018). A combined criterion of surface free energy and roughness to predict the wettability of non-ideal low-energy surfaces, *Progress in Organic Coatings*, 119, pp. 123–126.
- [34] Bota J., Kratožil Krehula L., Katančić Z., Brozović M., Hrnjak-Murgić Z., (2016). Surface characteristics and enhancement of water vapour properties of paperboard coated with polycaprolactone nanocomposites. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 31, pp. 466–486
- [35] Vrsaljko, D., Lučić Blagojević S., Leskovic M., Kovačević, V. (2008). Effect of calcium carbonate particle size and surface pretreatment on polyurethane composite Part I: Interface and mechanical properties. *Mater. Res. Innov.*, 12, pp. 40–46.
- [36] Mustalish R.A. (2000). Optical brighteners: history and technology, *Studies in Conservation*, 45, pp. 133–136,
- [37] Owens D.K., R.C. Wendt, (1969). Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, pp. 1741–1747
- [38] Israelachvili J. N., (2014), *Intermolecular and Surface Forces*, Third Edition, , Elsevier Inc.
- [39] DataPhysics Instruments GmbH, *Operating manual OCA*, 2006.
- [40] Ebnesajjad S., (2012). *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing*, William Andrew.

## 9. Sažetak

Meri Huljev

### **Ispitivanje efekta luminiscencije i funkcionalnih svojstava slojeva fluorescentne boje modificirane nanočesticama silicijevog i titanijevog dioksida**

Na funkcionalna svojstva nekog materijala možemo utjecati različitim načinima i postupcima. Jedan od načina kojim se može utjecati na površinska i mehanička svojstva koji mogu značajno utjecati na interakciju dvaju ili više materijala je djelovanjem nanočestica. U ovom radu nanočestice silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) i titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) su dodane u tiskarsku boju kako bi se istražilo njihovo djelovanje na funkcionalna svojstva otisnutog sloja. Za otiskivanje je korištena luminiscentna boja sa svojstvom fluorescencije, pojave kod koje tijela zrače vidljivim svjetlom nakon što su obasjana UV zračenjem visoke energije. UV fluorescentne boje na dnevnom svjetlu nisu vidljive.

Cilj ovog rada je bio na dobivenim otiscima provesti različita površinska, mehanička i spektroskopska mjerenja kako bi se utvrdilo na koji način i u kojoj mjeri različiti udio nanočestica utječe na funkcionalnost UV luminiscentnih slojeva. Za otiskivanje je korištena tehnika fleksotisak a otisci su izrađeni na recikliranom papiru. Provedena su mjerenja na sloju UV fluorescentne boje s dodatkom nanočestica, te mjerenja na predotisnutoj crnoj boji s UV fluorescentne bojom i nanočesticama.

Na temelju provedenih mjerenja ostvareni su opći i specifični ciljevi rada. Rezultati ispitivanja su pokazali da se dodatkom  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  u tiskarsku boju može utjecati slobodnu površinsku energiju otisnutih slojeva. Parametri adhezije pokazali su prisutnost značajnih interakcija istraživanih komponenata u sustavima s fluorescentnom bojom i nanočesticama, predotisnutom crnom i tiskovnom podlogom. Mehanička ispitivanja su pokazala da povećanje udjela nanočestica utječe na krutost uzoraka pri savijanju i otpornost otisaka na otiranje. Na temelju provedenih mjerenja spektralne refleksije zaključeno je da dodatak nanočestica ne utječe značajno na refleksiju uzoraka. Takvi su se rezultati pokazali kao izuzetno povoljni, imajući u vidu funkcionalna svojstva luminiscentnih slojeva i pozitivne učinke dodatka nanočestica na površinska i mehanička svojstva promatranih sustava.

**Ključne riječi:** luminiscencija, nanočestice, fluorescentna boja, površinska svojstva, mehanička svojstva

# 10. Summary

**Meri Huljev**

## **Investigation of the luminescence effect and functional properties of fluorescent coatings modified with silicon dioxide and titanium dioxide nanoparticles**

The functional properties of materials can be influenced by different methods and procedures. One of the methods that can be used for modification of surface and mechanical properties of materials and affect the interaction of two or more materials is by the action of nanoparticles. In this work, nanoparticles of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) were added to the printing ink to research their effect on the functional properties of the printed coatings. Luminescent ink with fluorescence effect was used for printing process. Fluorescence is the phenomenon in which bodies radiate visible light after being illuminated by high-energy UV radiation. UV fluorescent colours are not visible in daylight.

The aim of this work was to preform different surface, mechanical and spectroscopic measurements on the obtained prints in order to determine the influence of different proportion of nanoparticles added into a UV fluorescent ink on the functionality of coatings. The flexographic printing technique was used and the prints were made on recycled paper. Measurements were performed on coatings printed with UV fluorescent ink with the addition of nanoparticles, and on UV fluorescent coatings with nanoparticles on preprinted black ink.

Based on the preformed measurements, general and specific objectives were achieved. The test results showed that the addition of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  to the printing ink affect the surface free energy of the printed coatings. Adhesion parameters showed the presence of significant interactions of the researched components in systems with fluorescent ink and nanoparticles, preprinted black and printed substrate. Mechanical tests have shown that increasing the portion of nanoparticles affects the stiffness of the samples when bending and the resistance of the prints to abrasion. Based on the preformed spectral reflection measurements, it was concluded that addition of nanoparticles did not significantly affect the reflection of the samples. Such results proved to be extremely favourable, having in mind the functional properties of the luminescent coatings and the positive effects on the addition of nanoparticles on the surface and mechanical properties of the observed systems.

**Key words:** luminescence, nanoparticles, fluorescent ink, surface properties, mechanical properties

## 11. Životopis

Meri Huljev rođena je 3. kolovoza 2000. godine u Šibeniku. Nakon završene Tehničke škole u Šibeniku, smjera arhitektonski tehničar, 2019. upisuje preddiplomski studij na Grafičkom fakultetu, smjer tehničko-tehnološki. U slobodno vrijeme bavi se fotografiranjem, te je 2017. godine osvojila treće mjesto na državnom natjecanju na temu *Moja domovina*. Održala je dvije samostalne izložbe na temu *Moj grad Šibenik* te *Put u Svetu zemlju*.