

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

IVONA JURIŠIĆ

**Dualna uloga nanočestica u fleksotiskarskim bojama za
konvencionalne otiske i zaštitne UV luminiscentne elemente**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad je izrađen na Grafičkom fakultetu na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme pod vodstvom doc. dr. sc. Tamare Tomašegović i predan je na Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

CP	crna procesna boja
CtP	Computer to Plate
FTIR-ATR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
IR	infracrveno zračenje (eng. <i>Infrared</i>)
LAMS	eng. <i>Laser Ablative Mask System</i>
NIR	eng. <i>Near Infrared</i>
OVI	optički promjenjive boje
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda
SiO₂	silicijev dioksid
SPE	slobodna površinska energija
TiO₂	titanijev dioksid
TIL	Thermal Imaging Layer
UV	ultraljubičasto zračenje (eng. <i>ultraviolet</i>)
UVL	UV luminiscentna boja
ZnO	cinkov oksid

Simboli

γ	slobodna površinska energija (ukupna)
γ^d	dispersionna komponenta slobodne površinske energije
γ^p	polarna komponenta slobodne površinske energije
γ_{12}	međupovršinska energija
S_{12}	koeficijent razlijevanja
W_{12}	termodinamički rad adhezije
Θ	kontaktni kut

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. CILJEVI I HIPOTEZE RADA	3
3. TEORIJSKI DIO.....	4
3.1. KRIVOTOVRENJE I ZAŠTITNI ELEMENTI U TISKU	4
3.1.1. POVIJEST, PROIZVODNJA I OTKRIVANJE KRIVOTVORENJA.....	5
3.1.2. POGOĐENI INDUSTRIJSKI SEKTORI.....	6
3.1.3. TISKOVNA PODLOGA KAO ZAŠTITNI ELEMENT OTISKA	7
3.1.4. TISKARSKA BOJA KAO ZAŠTITNI ELEMENT OTISKA	7
3.1.5. TEHNIKA TISKA KAO ZAŠTITA OTISKA	8
3.2. FLEKSOTISAK.....	10
3.2.1. TISKARSKE BOJE U FLEKSOTISKU	13
3.2.2. TISKOVNE PODLOGE U FLEKSOTISKU	14
3.2.3. UNAPREĐENJE KVALITETE FLEKSOTISKARSKOG OTISKA	15
3.3. PRIMJENA NANOČESTICA U GRAFIČKOJ TEHNOLOGIJI	16
3.3.1. SVOJSTVA I ULOGA NANOČESTICA	16
3.3.2. PRIMJENA NANOČESTICA U PODRUČJU PREMAZA I BOJA	18
4. EKSPERIMENTALNI DIO	20
4.1. KORIŠTENI MATERIJALI I PRIPREMA UZORAKA	20
4.2. METODE MJERENJA I ANALIZE	21
4.2.1. MJERENJE DEBLJINE NANOSA BOJE	21
4.2.2. ODREĐIVANJE SPEKTRALNE REFLEKSIJE UVL SLOJEVA	22
4.2.3. MJERENJE KOLORIMETRIJSKIH VRIJEDNOSTI I GUSTOĆE OBOJENJA CP SLOJEVA	23
4.2.4. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA	24
4.2.5. POVRŠINSKA I MEĐUPOVRŠINSKA SVOJSTVA CP I UVL SLOJEVA.....	24
4.2.6. MIKROSKOPIJA UVL SLOJEVA I ELEMENATA OTISNUTE CP BOJE	27
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	28
5.1. DEBLJINA NANOSA UVL I CP SLOJEVA NA TISKOVNOJ PODLOZI	28
5.2. OPTIČKA I KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA OTISNUTIH SLOJEVA UVL I CP BOJA	29
5.2.1. SPEKTRALNA REFLEKSIJA UVL SLOJEVA	29
5.2.2. KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA I GUSTOĆA OBOJENJA CP OTISAKA	31

5.3.	REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE UVL i CP SLOJEVA	34
5.4.	SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA UVL i CP SLOJEVA	37
5.5.	OPTIMIZACIJA KVALITETE OTISAKA DOBIVENIH MODIFICIRANIM UVL I CP BOJAMA	39
5.5.1.	PARAMETRI ADHEZIJE U SUSTAVU “TISKOVNA PODLOGA – TISKARSKA BOJA”	39
5.5.2.	DEFINICIJA I ŠIRINA LINIJA OTISNUTIH MODIFICIRANOM CP BOJOM	42
6.	ZAKLJUČAK	46
7.	ZAHVALE.....	48
8.	LITERATURA	49
9.	POPIS SLIKA I TABLICA	54
10.	SAŽETAK	57
11.	SUMMARY	58
12.	ŽIVOTOPIS.....	59

1. UVOD

Razvojem tehnologije, ali i društva, krivotvorenje je postalo svakodnevnica koja utječe na gotovo sve grane gospodarstva. Dani kada su se krivotvorili samo luksuzni proizvodi ostaju u prošlosti. Danas se može krivotvoriti sve – od dječje hrane, lijekova pa sve do dijelova za automobile ili strojeve. Najčešće se pokušavaju krivotvoriti vrijednosni dokumenti. Novčanice su jedan od najčešćih oblika krivotvorenja vrijednosnica.

Kako bi se onemogućilo krivotvorenje ili ga barem učinilo neisplativim, proizvodi se dodatno zaštićuju zaštitnim elementima poput posebno proizvedene tiskovne podloge (najčešće papira), tiska različitim zaštitnim bojama, dodavanje zaštitne grafike ili holograma. Zaštitni tisak spada u jednu od najzahtjevnijih grana grafičke tehnologije te kao takav mora pratiti razvoj novih tehnologija i uvijek mora biti korak ispred krivotvoritelja.

Zaštitne boje poput UV luminiscentne boje često se koriste u zaštitnom tisku. Osim što imaju svrhu zaštite one mogu dodavati i specijalne efekte otisku. One su nevidljive pod dnevnim svjetlom dok pod ultraljubičastim osvjetljenjem daju refleksiju u vidljivom dijelu spektra. U ovom radu, osim zaštitne UV luminiscentne boje, korištena je i boja za konvencionalni tisak – crna procesna boja. Korištena tehnika tiska bio je fleksotisak. Fleksotisak je zbog svoje široke namjene i zastupljenosti u tisku te mogućnosti tiskanja na široki spektar tiskovnih podloga uz mogućnosti korištenja širokog raspona tiskarskih boja jedna od najrazvijenijih tehnika tiska na tržištu. Najčešće se koristi za tisak ambalaže, no i ambalažni proizvodi su na udaru krivotvorenja. U ovom istraživanju istražiti će se mogućnosti modifikacije konvencionalnih i zaštitnih fleksotiskarskih boja nanočesticama s ciljem dodatne zaštite otiska od krivotvorenja uz istovremeno unaprjeđenje kvalitete otiska.

Iako je korištenje zaštitne boje idejno dovoljna zaštita od krivotvorenja, uz pretpostavku da potencijalni krivotvoritelj zna da je takva boja nanosena na otisak, krivotvorenje postaje moguće. Zbog dodatne zaštite u konvencionalnu i UV luminiscentnu boju dodane su različite koncentracije nanočestica silicijevog dioksida (SiO_2), rutilnog i anataznog titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO). Odabrane nanočestice izuzetno su zanimljive za industriju boja i različite srodne primjene. Neke od njih daju premazu bolja antibakterijska, vodootporna svojstva i otpornost na ogrebotine, mogu osigurati bolju zaštitu i hidrofobnost/hidrofilnost premaza, kao i pružiti antikorozivna svojstva i druge funkcionalnosti. Brojne primjene navedenih nanočestica u istraživanjima srodnima području grafičke tehnologije uključuju

kontrolu reologije boja, mehaničku zaštitu sloja boje, poboljšanja kolorimetrijskih svojstava nakon starenja, itd.

U ovom istraživanju nanočestice TiO_2 , SiO_2 i ZnO dodane su u specifičnim koncentracijama u konvencionalnu i UV luminiscentnu boju za fleksotisak. Svrha istraživanja bila je ciljana modifikacija površinskih svojstava otisnutog konvencionalnog i zaštitnog UV luminiscentnog otiska, uz istovremeno ostvarivanje dodatne zaštite od krivotvorenja konvencionalne i UV luminiscentne boje.

2. CILJEVI I HIPOTEZE RADA

Cilj ovog rada bio je osigurati zaštitu crne procesne i UV luminiscentne boje od krivotvorenja dodatkom različitih koncentracija nanočestica silicijevog dioksida (SiO_2), titanijevih dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO) te različitim metodama mjerenja i analize utvrditi u kojoj mjeri dodatak nanočestica utječe na funkcionalna svojstva boje za prilagodbu tisku na različite tiskovne podloge u svrhu optimizacije fleksotiskarskog otiska.

Hipoteza br. 1: Dodatak nanočestica u konvencionalnu i UV luminiscentnu boju neće značajno utjecati na optička svojstva otisnutih slojeva boja.

Hipoteza br. 2: Pojednim metodama analize bit će moguće posredno detektirati prisustvo nanočestica u boji i time omogućiti njihovu detekciju u boji u svrhu zaštite otiska od krivotvorenja.

Hipoteza br. 3: Odabirom vrste i koncentracije nanočestica bit će moguće modificirati površinska svojstva otisnutog sloja boja i prilagoditi ih otiskivanju na različite tiskovne podloge u smislu poboljšanja kvalitete otiska.

Specifično, očekuje se da će dodatak nanočestica u crnu/UV luminiscentnu boju omogućiti optimizaciju adhezije otisnutih slojeva boje na tiskovnoj podlozi i formiranja tankih otisnutih elemenata te pridonijeti dodatnoj zaštiti otisaka, ali bez negativnog utjecaja na spektralnu refleksiju i kolorimetrijske vrijednosti otisnutih slojeva boje.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. KRIVOTOVRENJE I ZAŠTITNI ELEMENTI U TISKU

Krivotvorenjem se naziva proces izrade određenog proizvoda koji imitira originalni proizvod koji je označen svojim zaštitnim elementom. Na taj način krivotvoreni proizvod stvara dojam da se radi o originalnom proizvodu, a pod takav proizvod može se svrstati svaki proizvod i ambalaža koji nema odobrenje ovlaštene osobe koja ima pravo na zaštitni znak (engl. *trademark* – brend, robna marka, zaštitni znak) ¹.

Krivotvorenje se provodi sa ciljem prevare. Krivotvoreni proizvodi prosljeđuju se kao originali. Krivotvoreni proizvodi najčešće su slabije ili neprovjerene kvalitete u odnosu na originalni proizvod. Takvi proizvodi narušavaju ugled tvrtke i stabilnost originalnih proizvoda na tržištu. Krivotvorenje dokumenata je pokušaj obmane, krađa tuđeg identiteta.

Uz krivotvorenje postoji i piratstvo koje se odnosi na neovlašteno korištenje zaštićenih djela. Ta dva pojma su usko vezana jer se i jedan i drugi odnose na neovlašteno upravljanje zaštitnim elementima proizvoda, a mogu se i preklapati ¹.

Krivotvorenje novčanica i dokumenata spada u najčešći oblik krivotvorenja vrijednosnica. Ubrzanim razvojem tehnologije, digitalizacije i zbog širokih izvora informacija danas, rizik krivotvorenja proizvoda je sve veći. Tehnologija koja se koristi danas omogućuje jeftine, brze i kvalitetne kopije grafičkih proizvoda. Zbog toga se vrijednosnice i ostali grafički proizvodi, čije krivotvorenje dovodi do značajnih posljedica, zaštićuju različitim zaštitnim obilježjima ².

3.1.1. POVIJEST, PROIZVODNJA I OTKRIVANJE KRIVOTVORENJA

Zaštitni tisak može se svrstati u najzahtjevniju granu grafičke tehnologije. Kao takav uvijek je u koraku s razvojem novih tehnologija te zbog toga mora biti i ispred samog krivotvoritelja i otkrivati sve mogućnosti krivotvorenja. U Hrvatskoj se zaštitni tisak javlja razvojem tiskarstva. Prije nego su Isusovci 1663. godine doveli mogućnost otiskivanja u Zagreb, autori su sva svoja djela morali slati u Ljubljanu, Beč ili Veneciju. Nakon toga počinje se razvijati i Sveučilište u Zagrebu. 1694. godine Isusovci su tiskaru ustupili Pavlu Ritteru Vitezoviću. On je izdao i prve novine u Hrvatskoj, no niti jedan primjerak nije sačuvan. Između 18. i 20. stoljeća većina vrijednosnica otisnute su tehnikom knjigotiska. Njihova grafička priprema slagala se ručno te se sastojala od pojedinačnih znakova i elemenata. To je bilo prilično nepraktično jer se na njima moglo uočiti preklapanje linija i naglašenih razmaka. No, to nije bila jedina mana. Tiskanjem tehnikom knjigotiska dolazi i do slučajnih zadebljanja u rubovima tipografskih znakova prilikom prijenosa tiskarske boje na podlogu. Problemi tiskanja vrijednosnica pokušavali su se riješiti kombiniranjem različitih tehnika tiskanja i kombiniranjem različitih vrsta boja budući da se time otežava i samo krivotvorenje. Offsetni tisak uspio je uvelike doprinijeti bržem i kvalitetnijem tisku novčanica i ostalih vrijednosnica. Nakon drugog svjetskog rata pojavom offseta i kombinacijom sa knjigotiskom tiskali su se serijski brojevi na vrijednosnicama ³.

U prvoj polovici 20. stoljeća na vrijednosnicama se pojavljivao zaštitni znak u obliku linija preko kojih su se ispisivale određene vrijednosti poput datuma rođenja ili nominalne vrijednosti. Takva vrsta zaštite koristila se na većini vrijednosnica poput domovnice, različitih dokumenata, svjedodžbi i slično. Danas se koristi kada se traži potpis preko linije u svrhu dokaza identiteta, poput poleđine kreditne kartice ³.

Razvojem tehnologije javlja se računalna grafika. Pomoću nje dizajnirani su svi novi dokumenti prema novim i starim postupcima izrade vrijednosnica. Prva serija tiskanja Hrvatske kune tiskana je u Njemačkoj u tiskari Giesecke & Devrient (G&D) u Münchenu. Druga serija tiska se u dvije tiskare. Niže nominalne vrijednosti (5,10 i 20 kuna) tiska se u tiskari G&D, a novčanice većih vrijednosti (50, 100 i 200) tiskaju se u Austriji u tiskari Oesterreichische Banknoten und Sicherheitsdruck GmbH (OeBS) u Beču ⁴.

Spojem konvencionalne grafičke umjetnosti sa računalnom grafikom nastao je novi sustav zaštite u obliku matematičkog stohastičkog algoritma. Iz toga su nastali originalni filmovi za novčanice pomoću kojih se izrađuje tiskovna forma. Takve novčanice prihvaćene su i tiskane na potpuno novi način u svijetu. U Hrvatskoj se od 1991. specifično rastriranje počelo

primjenjivati kao zaštita na poštanskim markama, autobusnim kartama i službenim dokumentima. Stvaranjem hrvatske države osnovao se i Hrvatski tiskarski zavod (HTZ) u Zagrebu (danas se naziva Agencija za komercijalnu djelatnost). Svi hrvatski dokumenti poput putovnica, osobnih iskaznica, vozačkih i drugih dozvola počeli su se tiskati u HTZ-u ⁴.

Krivotvorenje različitih grafičkih proizvoda sprječava se originalnim grafičkim rješenjima. Daljnjim inovativnim metodama pokušava se stvoriti što bolja zaštita tiska kako bi krivotvoriteljima bilo što teže i skuplje krivotvoriti otisnute proizvode. Koriste se papiri sa ugrađenim nitima, različite boje koje imaju promjenjiva svojstva prilikom apsorpcije i refleksije svjetla na različitim valnim duljinama, različiti dodaci papiru i bojama poput nanočestica i slično. Tiskarski strojevi koji se koriste u suvremenom vremenu mogu postići otiskivanje boja različitim tehnikama prilikom jednog prolaska tiskovne podloge. Dodatno, razvojem grafičke tehnologije, u svrhu zaštite otiska postalo je moguće koristiti različite tehnike tiska. Neke od njih, poput visokog tiska – tehnike fleksotisak, značajno su napredovale u smislu omjera cijene i kvalitete otiska. Korištenjem novih, naprednih materijala za izradu tiskovnih formi i dodataka za boje, postalo je moguće postići visoku razinu zaštite otiska uz zadržavanje kvalitete otisnutog motiva.

3.1.2. POGOĐENI INDUSTRIJSKI SEKTORI

Razvoj tehnologije uvelike je pridonio i sve većoj pojavi krivotvorina na tržištu. Razvojem interneta, tj. lako dostupnih svih materijala i informacija, jako veliki broj industrijskih sektora je pogođen krivotvorenjem. Potrošači su krajnje žrtve samog krivotvorenja. Najčešće se krivotvoreni proizvodi prodaju po istoj cijeni kao i originalni, ali sa znatno manjom kvalitetom. Pored potrošača nositeljima prava intelektualnog vlasništva nanosi se velika šteta kako u poslovanju, tako i u smislu narušavanja društvenog ugleda. Država je oštećena zbog neplaćenih poreza i carina, narušena je gospodarska stabilnost te se može očitovati i u zatvaranju poduzeća ili u neotvaranju novih radnih mjesta. Prema istraživanjima na globalnoj razini šteta nastala krivotvorenjem može iznositi između 455 i 650 milijardi dolara godišnje ¹. Osim vrijednosnica, posebno pogođena područja su farmaceutska industrija, kao i ostali proizvodi poput parfema, prehrambenih proizvoda i različitih vrsta kozmetike. Svim ovim proizvodima zajedničko je da se distribuiraju u različitim ambalažnim grafičkim proizvodima. Dakle, prepoznavanje i zaštita ambalaže postali su ključni u borbi protiv krivotvorenja proizvoda u različitim industrijskim granama.

3.1.3. TISKOVNA PODLOGA KAO ZAŠTITNI ELEMENT OTISKA

Odabir tiskovne podloge za tiskanje vrijednosnica i ostalih proizvoda poput ambalaže bira se prema sirovinama koje se svojim svojstvima detektabilnima pomoću različitih analitičkih metodama razlikuju od običnih tiskovnih podloga dostupnih u široj upotrebi. Postoje dva načina zaštite tiskovne podloge. Prvi način je „pasivan“ te se odnosi na svojstva podloge, najčešće papirne, kao zaštitnog elementa. Drugi način se odnosi na nanošenje zaštite na samu podlogu te se naziva „aktivna“ zaštita papira.

Vrste zaštite tiskovne podloge tako se dijele na vanjsku zaštitu i zaštitu unutar podloge. Vanjska zaštita nalazi se na površini papira ili druge vrste podloge, a nastaje tiskom posebnim bojama. Zaštita koja se nalazi unutar (papirne) podloge u sebi sadrži veliki broj reagensa koji reagiraju prilikom dodira sa različitim materijalima. Prilikom nanošenja kemijskog sredstva, papir reagira te se stvori mrlja koju je nemoguće ukloniti. Drugi primjer zaštite unutar podloge jest vodeni žig ⁵.

Papir koji se koristiti za izradu novčanica uglavnom se sastoji od pamuka te različitih dodataka koja služe za održavanje specifičnih svojstava koje mora imati. Europske novčanice izrađene su od 100%-tnog pamuka dok su američki dolari izrađeni od 75% pamuka i 25% biljnih vlakana. Hrvatska narodna banka zadužena je za određivanje specifikacija novčanica kune u Hrvatskoj ².

Polimerne tiskovne podloge moguće je učiniti specifičnima i različitima od ostalih dodavanjem punila i ostalih dodataka koje je moguće detektirati različitim analitičkim metodama. Važno je da dodaci ne utječu negativno na važna fizička, kemijska, mehanička i ostala svojstva polimerne mješavine, već da po mogućnosti optimiziraju svojstva takvog materijala za različite primjene ⁶. Kao i proizvode sa papirnim tiskovnim podlogama, i proizvode otisnute na polimerima moguće zaštititi od krivotvorenja različitim vrstama premaza i posebnih boja.

3.1.4. TISKARSKA BOJA KAO ZAŠTITNI ELEMENT OTISKA

Zaštita vrijednosnica postiže se i različitim bojama, tonerima ili tintama koje imaju različite sastave. Mogu biti fluorescentne kojima se najčešće tiskaju numerički dijelovi različitih dokumenata. Česta je i upotreba magnetskih boja zbog njenih specifičnih svojstava. Magnetske boje mogu se mnogo lakše kontrolirati i ispitivati različitim osjetljivim mehanizmima i elektroničkim čitačima. Te boje izrađene su pomoću nikla, kobalta i oksida željeza. Offsetne boje često su se koristile prilikom izrade svih zaštitnih dokumenata. „Nevidljive boje“ u

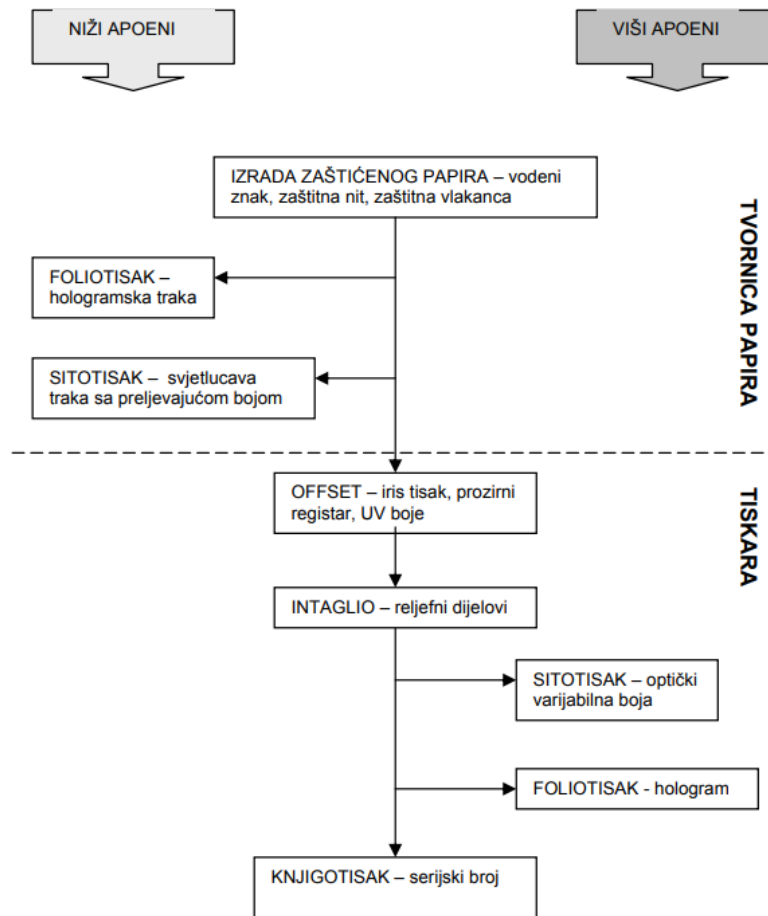
zaštitnom tisku se odnose na one boje koje se ne mogu vidjeti na dnevnom svjetlu, već pod ultraljubičastim ili infracrvenim zračenjem. Brišuće boje su boje kojima se tiskaju jednostavne tanke linije ili crno-bijeli uzorak na dokumentima za jednokratnu upotrebu poput avionskih karata ili novčanih naloga. Takve boje se lagano skidaju te onemogućuju prepravljavanje i krivotvorenje. Što je papir glađi, to je i brisanje takve boje uspješnije. Boje koje se koriste u knjigotisku služe za numeriranje novčanica, avionskih karata, putovnica i različitih vrijednosnih dokumenata. Takve boje bile su primjer na kojima se testiralo otpornost prema kemikalijama i mehaničkom brisanju, no svojstvo fluorescencije je ostalo unutar tiskovne podloge - papira i nakon jakog mehaničkog struganja papira ².

Pojavom fotokopirnih strojeva povećala se mogućnost jednostavnijeg krivotvorenja vrijednosnica. Boje koje se koriste u zaštitnom tisku su spotne boje koje su: svijetle pastelne, metalne, magnetske ili UV, near infrared (NIR) i optički promjenjive (OVI) boje. Takve boje pripremljene za digitalni tisak s tonerom i tintom najčešće je moguće nabaviti samo za poznatog krajnjeg kupca ³.

Razvojem materijala u grafičkoj tehnologiji, pa tako i boja, zaštitne boje danas se proizvode za sve važne komercijalne tehnike tiska (offsetni tisak, fleksotisak, bakrotisak, sitotisak). Njihovim kombiniranjem moguće je stvoriti visoku razinu zaštite otisnutog proizvoda na više razina, primjerice u vidljivom i UV dijelu spektra ^{7,8}.

3.1.5. TEHNIKA TISKA KAO ZAŠTITA OTISKA

U samim počecima tiskanja vrijednosnica, dokumenti su se tiskali tehnikom knjigotiska. Danas je knjigotisak zamijenjen offsetnim tiskom, kao i ostalim tehnikama kao što su bakrotisak, fleksotisak, intaglio, itd. Ambalaža se najčešće otiskuje tehnikom fleksotiska ili bakrotiska. Za razliku od ostalih vrijednosnica, novčanice se tiskaju kombinacijom više tehnika tiska. Prilikom tiska novčanica koristi se uvijek isti redoslijed tiskanja svake valute određene serije, bez obzira na apoe. Najčešće veći apoeni imaju više zaštitnih elemenata koji se prilikom tiska manjih apoeni preskaču. [4] Ambalažni proizvodi također se mogu otiskivati pomoću više tehnika tiska, kao što su primjerice kombinacija fleksotiska i sitotiska s ciljem primjene specijalnih efekata ili zaštite proizvoda (Slika 1).



Slika 1: Redosljed tiska nižih i viših nominalnih vrijednosti eura ²

Čelični tisak kao tehnika reljefnog tiska ima čestu i značajnu ulogu prilikom izrade vrijednosnica. Otisak nastao čeličnim tiskom se osjeti pod rukom ili prilikom otiranja papira.

Foliotisak se koristi prilikom apliciranja difraktivnih elemenata sa optičkim varijabilnim slikama (DOVID). Hologrami i kinegrami se ne tiskaju na vrijednosnom papiru nego se utiskuju sa velikih rola direktno na papir ⁹.

U ovom radu korištena tehnika tiska za modificirane konvencionalne i zaštitne UV luminiscentne tiskarske boje bio je fleksotisak. Ova tehnika široko je zastupljena u tisku ambalaže, a omogućuje masovnu i brzu reprodukciju na različite vrste tiskovnih podloga uz korištenje širokog raspona tiskarskih boja različitih svojstava (viskoznost, površinska svojstva, specijalni efekti). Budući da su ambalažni proizvodi na udaru krivotvorenja kao i ostale vrste grafičkih proizvoda, a udio fleksotiska raste na tržištu, ovo istraživanje predložit će metodu

modifikacije konvencionalnih i posebnih fleksotiskarskih boja s ciljem dodatne zaštite otiska od krivotvorenja uz istovremeno unapređenje kvalitete otiska.

3.2. FLEKSOTISAK

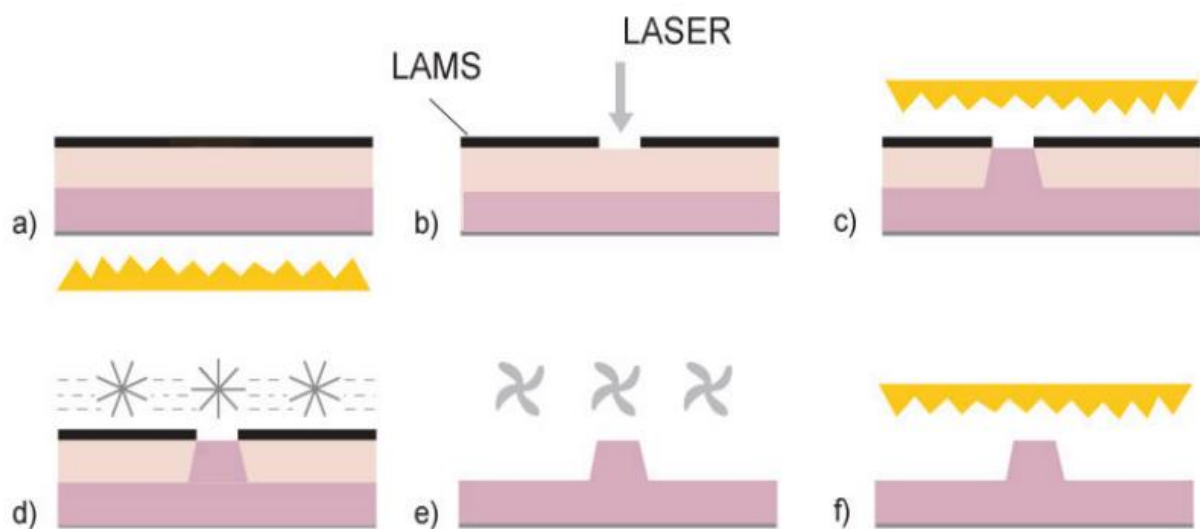
Anilinski tisak, u današnje vrijeme poznatiji pod nazivom fleksotisak, je tehnika direktnog visokog tiska koja spada u jednu od najmlađih tehnika visokog tiska. Na početku se primjenjivao samo prilikom tiskanja na valoviti karton i papire koji su služili za izradu vrećica za razliku od danas, kada se prvenstveno koristi kao tisak na ambalažu. Karakteristika fleksotiska je da zahtjeva mali pritisak između tiskovne forme i tiskovne podloge te se mogu koristiti boje širokog raspona viskoznosti. Na tiskovnoj formi tiskovne površine su izbočene i nalaze se u istoj ravnini (Slika 2). Slobodne površine tiskovne forme su udubljene ¹⁰.



Slika 2: Tiskovna forma za fleksotisak
Izvor: <https://www.wikiwand.com/hr/Fleksotisak>

Tiskovne forme najčešće su izrađene od gume i tekućih ili čvrstih fotopolimera. Zbog karakteristične gumene ili savitljive forme (materijal tiskovne forme se elastično deformira prilikom pritiska u tisku), fleksotisak se može koristiti na velikom broju različitih tiskovnih podloga poput plastičnih i metalnih folija, laminata ili papira i kartona. Kada se govori o

kvaliteti otiska, najkvalitetniji i najzastupljeniji otisci otisnuti su tiskovnim formama od čvrstih fotopolimera. Otisci dobiveni tiskovnom formom od tekućih fotopolimera koriste se za tiskanje na valovitu ljepenku ili kod izrade pečata. Debljina tiskovne forme ovisi o namjeni, a može varirati od 1.6 do 6 mm. Početkom 21. stoljeća proizvode se i CtP metodom (*Computer to Plate*). Takve tiskovne forme izrađuju se pomoću lasera, a postoje i načini izrade bez osvjetljavanja i razvijanja. Time se može postići odlična kvaliteta motiva na tiskovnoj formi uz smanjeno vrijeme izrade tiskovne forme. Najznačajnija CtP tehnologija je izrada tiskovne forme s LAMS (*Laser Ablative Mask System*) maskom (Slika 3).

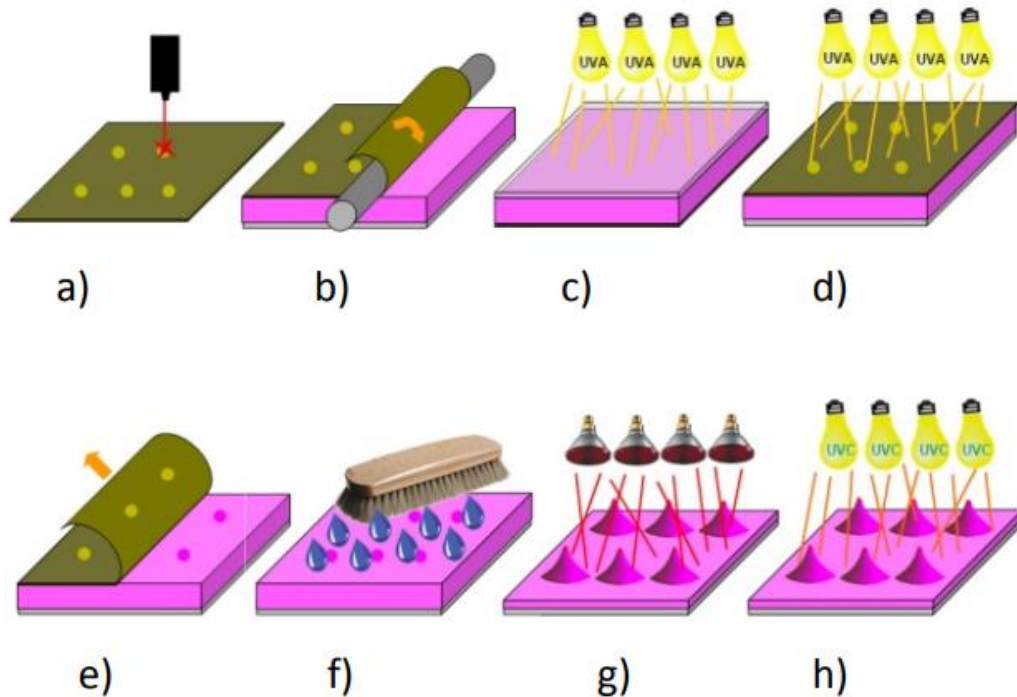


Slika 3: LAMS postupak izrade tiskovne forme a) Preeksposicija – izlaganje stražnjeg dijela tiskovne forme UV zračenju (UV-A), b) Ispis u CtP uređaju – ablacija LAMS maske, c) Glavna ekspozicija – UV zračenje-formiranje TE (UV-A), d) Razvijanje – najčešće kemijsko razvijanje, e) Sušenje, f) Posteksposicija - UV zračenje (UV-A, UV-C)

Izvor:

https://moodle.srce.hr/20192020/pluginfile.php/3768402/mod_resource/content/1/Pre-davanje6-CtFlex.pdf

Konfiguracija tiskovne forme s LAMS maskom sastoji se od crne maske koja je predoslojena na fotopolimernom materijalu. Laserska slika na fotopolimeru stvara se uklaňanjem maske laserom pri čemu maska ima ulogu negativa prilikom osvjetljavanja.

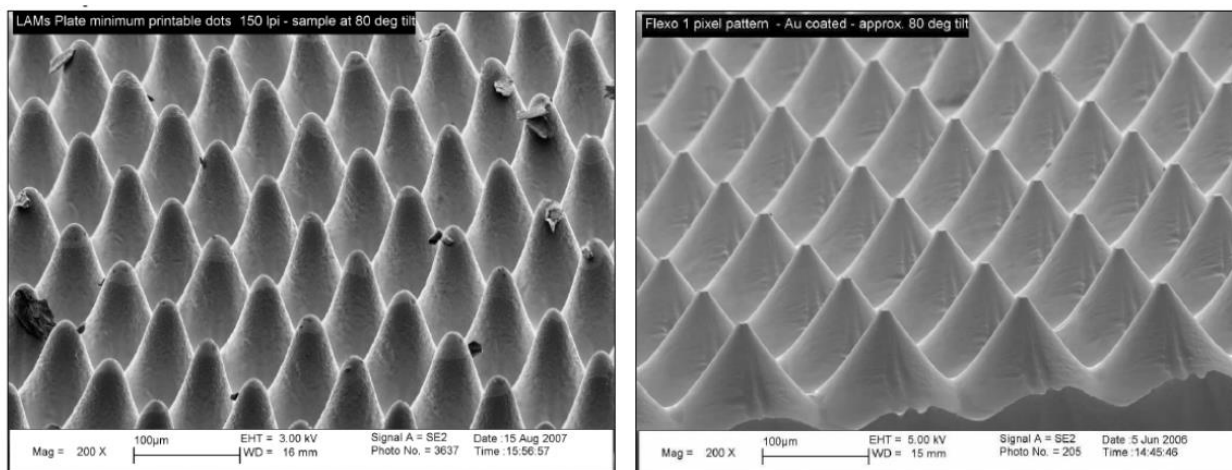


Slika 4: TIL postupak izrade tiskovne forme: a) Ablacija TIL filma laserom (Thermal Imaging Layer), b) Laminiranje filma na polimer, c) Predekspozicija, d) Glavna ekspozicija, e) Uklanjanje TIL filma, f) Razvijanje, g) Sušenje, h) Postekspozicija

Izvor:

https://moodle.srce.hr/20192020/pluginfile.php/3768402/mod_resource/content/1/Pre-davanje6-CtFlex.pdf

TIL (*Thermal Imaging Layer*) je postupak izrade tiskovnih formi kod kojeg TIL-film ima ulogu grafičkog predloška (Slika 4). TIL-film je specifično formuliran termalni ablacijski film koji omogućava visoku rezoluciju, brzo oslikavanje te kvalitetan kontakt s fotopolimernim slojem za vrijeme trajanja glavne ekspozicije. Ispis na TIL-film vrši se u uređaju za ispis. Nakon toga se zapis na TIL-u prenosi laminiranjem na fotopolimernu tiskovnu formu. Ostale faze izrade tiskovne forme su iste kao i kod LAMS metode. Prikaz tiskovnih elemenata dobivenih LAMS i TIL postupkom vidljiv je na Slici 5. Zbog smanjenog utjecaja kisika tijekom osvjetljavanja, tiskovni elementi dobiveni TIL postupkom u pravilu su ravnijih vrhova.



Slika 5: Usporedba LAMS (lijevo) i TIL (desno) tiskovnih formi ¹¹

Lasersko graviranje, kao postupak izrade digitalne tiskovne forme, bazira se na laserskom graviraju elastomera. Pomoću ove metode gumena tiskovna forma gravira se kontinuirano i nastaje vrlo precizna gravura. Fleksotisak karakterizira i raster (aniloks) valjak. Tiskarska boja se sustavom za obojenje prenosi na aniloks valjak koji ima ulogu jednolično prenijeti tanki sloj boje na tiskovnu formu. Aniloks valjak na sebi ima ugravirana udubljena (čšaice). O dimenzijama i frekvenciji čšaica na aniloks valjku ovisi i nanos boje. Aniloks valjak prenosi boju na temeljni cilindar na kojem se nalazi tiskovna forma. Izbočeni dijelovi tiskovne forme preuzimaju boju koju prenose na tiskovnu podlogu na koju se otiskuje. Fleksotisak je vrlo isplativa tehnika tiska kada postoje velike naklade ¹¹.

3.2.1. TISKARSKE BOJE U FLEKSOTISKU

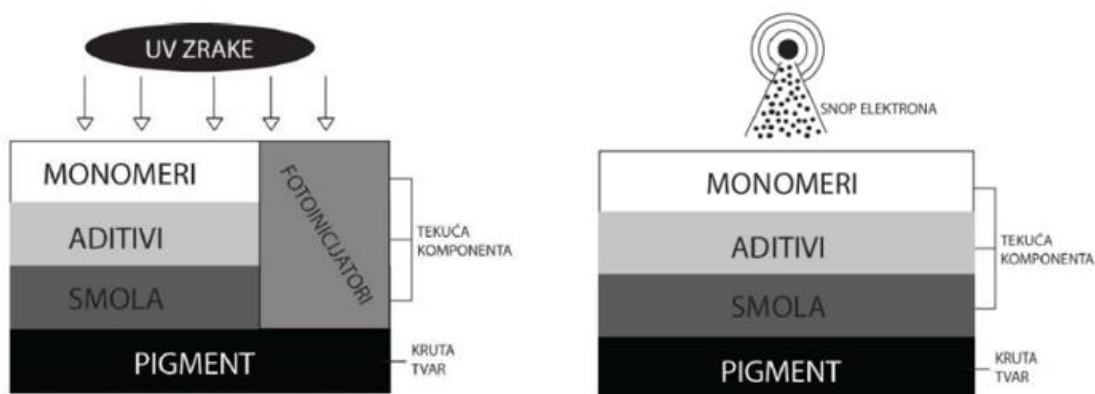
Tiskarske boje u fleksotisku niskog su viskoziteta. One se sastoje od pigmenta i/ili anilinske boje, otapala koji isparava te veziva. Danas se može pronaći veliki broj specijalnih fleksografskih boja koje se koriste za tisak na različite materijale. Boje koje se koriste u fleksotisku dijele se na tri vrste: boje na bazi otapala, boje na bazi vode i UV-sušeće boje ¹².

Boje na bazi otapala zbog sušenja isparavanjem uglavnom se primjenjuju na neupojnim aluminijskim i polimerinim podlogama. Otapala koja se koriste u fleksografskim bojama su denaturirani alkohol ili smjesa alkohola i glikol etera i glikola, kao i metoksipropanol.

Boje na bazi vode, zbog svojih ekološki povoljnijih karakteristika, pokušavaju zamijeniti hlapljive organske boje. Iako kao otapalo koriste vodu, u svojem sastavu uvijek sadrže i udio organskog otapala. Takve boje koriste se za tisak valovitog kartona, naljepnica i različitih vrlo upojnih podloga te zbog toga imaju kratko vrijeme sušenja. Korištenje tih boja na neupojnim

podlogama usporava vrijeme otiskivanja jer se velika količina energije troši za sušenje otiska. Boje na bazi vode jače su pigmentirane nego boje na bazi otapala te se zbog toga mogu postići otisci koji imaju zadovoljavajuću gustoću obojenja s manjim količinama boje ¹³.

Pod ekološki prihvatljivije boje u smislu prisustva agresivnih i lako hlapivih organskih spojeva u fleksotisku mogu se svrstati UV (eng. *ultraviolet*) i EB (boje koje se suše snopom elektrona) tiskarske boje (Slika 6). Zbog svojih svojstava i prihvatljive široke primjene moguće je i u potpunosti zamijeniti boje na bazi otapala njima. Njihova najvažnija karakteristika je izrazito brzo sušenje bez stvaranja hlapljivih organskih spojeva (VOC) na neupojnim podlogama. Suše se pomoću UV zračenja odgovarajućih valnih duljina, procesom polimerizacije i umrežavanja. UV tiskarske boje sastoje se od: pigmentata, akrilnih monomera i prepolimera, fotoinicijatora i dodataka ¹³.



Slika 6: lijevo - sastav UV boja, desno - sastav EB boja ¹⁴

3.2.2. TISKOVNE PODLOGE U FLEKSOTISKU

Danas fleksotisak ima jako široku primjenu. Zbog svojih svojstava, konkretno svojstava tiskovne forme i korištenih tiskarskih boja, dobro se prilagođava različitim tiskovnim podlogama. Zbog toga se tehnikom fleksotiska može otiskivati na veliki broj različitih materijala koji su različito obrađeni. Tiskovne podloge mogu biti hrapave ili glatke, mogu biti premazane ili nepremazane, može se tiskati na običan papir ali i na karton i ljepenku, laminate, različitu plastiku ili metale (upojne i neupojne podloge).

Ipak, fleksotisak se najčešće koristi za tisak na različite ambalažne materijale. Ovisno o složenosti i traženoj kvaliteti otiska, fleksotisak se može grupirati u različita područja svoje primjene. Može se koristiti za tisak na papirnate ili plastične vrećice, prilikom izrade fleksibilne ambalaže, folije plastike. Koristi se za izradu etiketa i omota, plastičnih boca, itd.

3.2.3. UNAPREĐENJE KVALITETE FLEKSOTISKARSKOG OTISKA

Fleksotisak, kao tehnika tiska, doživio je značajan napredak na nekoliko područja. Kromirani aniloks valjci zamijenili su keramičke valjke zbog kvalitetnijeg prijenosa bojila na tiskarsku ploču. Uz to poboljšani su i sustavi za obojenje kao i odstranjivači viška tiskarske boje. Koriste se boje koje suše pomoću energije zračenja koja im omogućuje veću gustoću obojenja i manji prirast rasterskog elementa u tisku. Poboljšanjem kontrole napetosti trake i sustava za otiskivanje unutar stroja omogućeno je korištenje većeg broja boja koje se mogu otiskivati u jednom prolazu trake materijala. Bolji prijenos boje postignut je i poboljšanjem karakteristika polimera za tiskovne forme. Poboljšavanjem fleksotiskarskog procesa omogućeno je povećanje kvalitete i korištenje optimalne linijature rastera. Pomoću keramičkih aniloks valjaka, proizvedenih pomoću laserske tehnologije, postižu se visoke linijature npr. od 200 lpi ili više zahvaljujući aniloks valjcima sa linijaturama od 1000 – 1200 cpi ¹⁵.

Standardizacijom svih faza tehnoloških procesa cilj je ostvariti vrhunski fleksotiskarski otisak. Veliki broj parametara utječe na konačan rezultat tiskanog proizvoda, neki više ili manje. Pravilno napravljena priprema za tisak, odabir tiskovne podloge, izrada tiskovnih formi, materijali i tisak dio su parametara koji se moraju međusobno uskladiti i nadopunjavati u radnom postupku s ciljem dobivanja što kvalitetnijeg otiska. Unaprjeđenjem tehnologije i fleksotiskarskog procesa, automatiziraju se tiskarski strojevi, primjenjuju se napredni grafički softveri. Pomoću toga omogućava se veći stupanj standardizacije. Fleksotisak je postao konkurentan ostalim tehnikama tiska. Najvažniji dio zauzima i proces upravljanja bojom tj. sposobnost dobivanja predvidljivog i ponovljivog otiska. Loše upravljanje bojama uzrok je stvaranja otpada najskupljeg potrošnog materijala, tj. materijala za tisak ¹⁶.

Također, površinska svojstva materijala uključenih u proces tiska imaju značajan utjecaj na reprodukcijski proces. Najčešće se javljaju na površinama koje su u međusobnom kontaktu, poput površine tiskovne forme i tiskovne podloge. Neki od primjera površinskih pojava značajnih za reprodukcijski proces su močenje, adsorpcija, adhezija, upojnost i slično ¹⁷. U ovom radu provode se istraživanja kako bi se optimizirala adhezija modificirane boje na podlozi koja može i ne mora biti predotisnuta. Teži se ka tome da se dodatkom nanočestica zadrži adekvatna gustoća obojenja na otisku.

3.3. PRIMJENA NANOČESTICA U GRAFIČKOJ TEHNOLOGIJI

3.3.1. SVOJSTVA I ULOGA NANOČESTICA

Prefiks nano odnosi se na veličinu čestica približno između 1 i 100 nanometara, a naziv tog raspona naziva se nanorazina. Zbog svoje male veličine mogu ulaziti dublje u mjesta gdje veće čestice ne mogu, a njihova velika specifična površina utječe na njihova ostala svojstva. Na taj način često povećavaju čvrstoću i izdržljivost strukture koju grade. Nanočestice se koriste za razvijanje novih primjena u komunikaciji, pohrani podataka, optici, zaštiti okoliša, kozmetici, medicini. Veličina nanočestice ovisi o strukturi unutar njene građe. Nanostrukture ili nanomaterijali su materijali kojima se barem jedna dimenzija nalazi na nanoskali. Razlikuju se nanostrukturirane površine koje su jednodimenzijske na nanoskali, nanocjevčice koje su dvodimenzijske na nanoskali te kuglaste nanočestice koje su trodimenzijske na nanoskali. Važnu ulogu u stvaranju nanokompozita ima omjer količine osnovnog materijala i nanočestica. Različiti omjeri nekada mogu postići potpuno drugačija fizikalno-kemijska svojstva materijala. Ako se smanjuje veličina čestica, onda raste omjer između broja atoma na površini kao i onih u masi pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao npr. katalizatori ili punila u kompozitnim materijalima. Primjeri gdje se koriste novi nanomaterijali su magnetni materijali za električne motore i generatore, pohranu podataka, elektrodni materijali za gorive ćelije kao i materijali s novim površinskim svojstvima za boje, prevlake, samočisteće prozore, tekstil i sl. Njihova primjena u ambalažnoj industriji je sve veća. Najčešće se koriste u prehrambenoj industriji. Kako bi se proizvod sačuvao prilikom skladištenja i transporta, unaprjeđuju se nova svojstva ambalaže. Nanočestice doprinose boljim mehaničkim i barijernim svojstvima materijala te omogućuju proizvodnju aktivne ambalaže koja osigurava antibakterijsku i UV zaštitu proizvoda. No, prilikom istraživanja dokazana je i štetnost nanočestica na žive organizme i okoliš. Zbog toga je potrebno provoditi česta ispitivanja i istraživanja o mehanizmu utjecaja na organizam. Toksičnost nanočestice ovisi o njenoj veličini i mehanizmu utjecaja na organizam, a dok se dodaje u nanokompozit ovisi o čvrstoći vezivanja u materijalu i njegovom načinu otpuštanja u okolinu ¹⁸.

U ovom istraživanju korištene su nanočestice hidrofilnog silicijevog dioksida (SiO_2), rutilnog i anataznog titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO).

Silicijev dioksid (SiO_2) može se pronaći u prirodi u njegovih dvadesetak kristalnih i amorfni modifikacija. Najpoznatiji i najrasprostranjeniji minerali od njih su kremen i kvarc. Ima visoku temperaturu taljenja koja doseže do $1713\text{ }^\circ\text{C}$. Može se opisati kao kristalna, tvrda tvar koja je netopljiva u vodi, kiselinama i lužinama, a kemijski je vrlo inertna. Silicijev dioksid ima tri temperaturno ovisne alotropske modifikacije. Pri nižim temperaturama postoji kao kvarc koji zagrijavanjem pri $537\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u tridimit koji nakon $1470\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u kristobalit. Spojevi silicija u plinovitom stanju nalaze se u međuzvezdanim plinovima dok se čvrsti silikati mogu pronaći na meteorima ili zvjezdanoj prašini. Silicij se može pronaći u stabljikama i lišću kao i dlakama, perju i zubima te u ljušturama algi kremenjašica. Kvarc, najpoznatiji i najrasprostranjeniji mineral, vrlo je tvrd, piezoelektričan i optički aktivan kristal. Zakreće ravninu polarizacije pa postoji lijevi i desni kvarc. Kristal kvarca je beskonačan niz tetraedarski vezanih atoma silicija i kisika kojima je veza ionskog karaktera. Primjenjuje se kao optički aktivan kristal u polarimetriji, u UV optičkim instrumentima (propušta ultraljubičasto zračenje). Silicijev dioksid (SiO_2) u obliku nanočestica može se primjenjivati u različitim područjima. Može se koristiti kao punilo za ojačavanje materijala ili kao sredstvo za smanjenje propusnosti na vodenu paru ¹⁹.

Titanijev dioksid (TiO_2) se javlja u tri kristalne modifikacije. Prva je tetragonska – mineral rutil, koji ima veliki indeks loma te optičku disperzivnost veću od dijamanta. Upotrebljava se kao titanijevo bjelilo tj. kao bijela boja zbog svoje velike moći pokrivanja. Anatazni kristalni oblik titanijevog dioksida ima veću aktivnost od ostalih oblika. On se najlakše proizvodi te je time i najprikladniji za fotoatalitičke reakcije. Treća kristalna modifikacija je brukit. Titanijev dioksid je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan materijal te se relativno lako proizvodi i koristi. Nema štetan utjecaj na ljude i okoliš. Ima široki spektar primjene te se koristi i za osiguravanje potpune mineralizacije gotovo svih organskih zagađivača te omogućuje uklanjanje toksičnih spojeva i štetnih metala. Kemijski je iznimno postojan. Njegova vidljivost aktivira se djelovanjem UV svjetla. Zahvaljujući razvoju nanotehnologije, nedavno je razvijen i nanostrukturirani titanijev dioksid koji ima veliku aktivnost i izvrsna svojstva. Takav sastav može dovesti do novih otkrića u zaštiti okoliša ²⁰.

Cinkov oksid (ZnO) pripada jednom od značajnijih spojeva cinka. To je amfoterna molekula i u prirodi se može pronaći kao mineral cinkit koji je u obliku bijelih heksagonalnih kristala. Ima visoku temperaturu taljenja i slabo je topljiv u vodi, no topljiv je u kiselinama i bazama tvoreći s njima soli. Zagrijavanjem mijenja bijelu boju u žutu, a hlađenjem ponovno prelazi u bijelu boju što znači da je luminiscentan. Nanočestice cinkovog oksida imaju široki spektar primjene.

Koristi se kod detektora plina ili kao kemijski i bio senzor, u kozmetici, optičkim i elektroničkim uređajima, u solarnim ćelijama. Prilikom razvoja lasera i u optoelektronici koristi se zbog svojstva stabilnosti u UV dijelu spektra ^{21,22}

3.3.2. PRIMJENA NANOČESTICA U PODRUČJU PREMAZA I BOJA

Prethodno objavljena istraživanja ukazala su na prednosti i nedostatke premaza i ostalih materijala kao što su boje, koji sadrže nanomaterijale. Nanočestice izuzetno zanimljive za industriju boja i različite srodne primjene su titanijev dioksid (TiO_2), silicijev dioksid (SiO_2) i cinkov oksid (ZnO). Potencijalne koristi za premaze proizvedene dodatkom nanočestica su različite. Neki od njih daju premazu bolja antibakterijska, vatrootporna svojstva i otpornost na ogrebotine, mogu osigurati bolju UV zaštitu i hidrofobnost, kao i pružiti antikorozivna svojstva i druge funkcionalnosti. Brojne primjene navedenih nanočestica u istraživanjima srodnima području grafičke tehnologije uključuju kontrolu reologije boja, mehaničku zaštitu sloja boje, poboljšanja kolorimetrijskih svojstava nakon starenja, itd.

Nanočestice TiO_2 iznimno su zanimljive u primjenama premaza zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti i UV-zaštite. Nguyen i suradnici ²³ istraživali su učinak nanočestica rutilnog TiO_2 na mehanička svojstva, toplinsku stabilnost, otpornost na vremenske utjecaje i antibakterijska svojstva premaza. Objavljeni rezultati su pokazali da je dodavanje nanočestica rutilnog TiO_2 poboljšalo udarnu čvrstoću i adhezijska svojstva premaza. Ubrzano starenje pokazalo je da nanočestice rutilnog TiO_2 ublažavaju kemijske promjene i mehaničku degradaciju premaza. Također, pokazalo se da TiO_2 pruža značajnu zaštitu od UV zračenja i degradacije temeljnih molekula smole ²⁴. Solano i suradnici ²⁵ sintetizirali su nanočestice TiO_2 i ZnO i ocijenili utjecaj tih nanočestica na antikorozivnu sposobnost, antibakterijsku sposobnost i učinkovitost samočišćenja boja. Zaključili su da modifikacija boja s niskom koncentracijom nanočestica TiO_2 nudi poboljšanje fizikalno-kemijskih svojstava boja ²⁶.

Hidrofilni silicijev dioksid (*fumed silica*, SiO_2) ima mnoge primjene u industriji boja i premaza. Koristi se kao sredstvo protiv taloženja ili suspenzije za punila i pigmente, a može se koristiti i kao električno vodljivi premaz koji sadrži metalne prahove. Također se koristi za kontrolu reologije boja te za poboljšanje sjaja i kolorimetrijskih svojstava, kao i za poboljšanu otpornost na ogrebotine različitih sustava premaza ²⁷⁻²⁹. Mizutani i suradnici ³⁰ pripremili su boju korištenjem nanokompozitne emulzije koja je sadržavala nanočestice silicijevog dioksida i poliakrilat. Zaključili su da je proizvedena boja pokazala značajnu otpornost na otapala, izvrsna svojstva protiv onečišćenja i visoku otpornost na plamen. Zhou i suradnici ³¹ objavili su

istraživanje premaza s različitim vrstama silicijevog dioksida i zaključili da premazi koji sadrže silicij imaju poboljšanu otpornost na abraziju i ogrebotine.

Objavljena istraživanja vezana uz proizvodnju premaza i boja za različite primjene pokazala su da dodavanje nanomaterijala u osnovni materijal može poboljšati različita svojstva materijala korištenih u grafičkoj tehnologiji ^{26,32,33}.

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. KORIŠTENI MATERIJALI I PRIPREMA UZORAKA

U ovom istraživanju korištena je Melinex tiskovna podloga – poliesterska (PE) folija debljine 105 μm . Pripremljene boje koje su se koristile bile su crna procesna boja proizvođača SunChemical (CP) i UV luminiscentna boja “Vernis UV VFB740” koja je na dnevnom svjetlu nevidljiva, a pod UV zračenjem reflektira svijetloplavu boju (UVL). U pripremljene boje dodane su različite koncentracije nanočestica hidrofilnog SiO_2 (Aerosil 200), anataznog TiO_2 , rutilnog TiO_2 i ZnO (Tablica 1 i Slika 7). Masene koncentracije dodanih nanočestica bile su 1% i 2%.

Tablica 1: Specifikacije korištenih nanočestica

	Naziv	CAS broj	Prosječna veličina čestica (nm)	Težina (%)
SiO_2	Aerosil 200	112945-52-5	12	> 99.8
TiO_2 (A)	Titanij (IV) oksid, anatazni	1317-70-0	15	99.7
TiO_2 (R)	Titanij (IV) oksid, rutilni	13463-67-7	< 100	99.5
ZnO	Cinkov oksid	1314-13-2	40 - 100	> 95



Slika 7: UV luminiscentne boje bez i sa dodatkom nanočestica pod UV izvorom zračenja, redom s lijeva na desno: boja bez nanočestica, 2% TiO_2 (A), 2% TiO_2 (R), 2% ZnO , 2% SiO_2

Melinex tiskovne podloge su prije tiska kondicionirane na 55 ± 5 % relativne vlažnosti zaraka i 23 ± 1 °C te rezane na veličine 5x70 cm za svaki uzorak. Boje su pripremljene dodatkom četiri vrste nanočestica u osnovnu CP ili UVL boju. Dodane su nanočestice silicijevog dioksida

(SiO₂), rutilnog i anataznog titanijevog dioksida (TiO₂) i cinkovog oksida (ZnO) u koncentracijama od 1% i 2%. Umješavanje nanočestica u navedenim koncentracijama provodilo se homogenizacijom uređajem UP100H Hielscher tijekom 2 minute pri djelovanju 100% amplitude uređaja.

Proces tiska proveden je pomoću IGT Printability Testera F1 (Slika 8) u laboratoriju, pri relativnoj vlažnosti od 55% i 23 °C. Korišten je anilox valjak od 90 l/cm i 18 ml/m². Pritisak između aniloxa i tiskovne forme postavljen je na 300 N, a brzina tiska na 0,3 m/s. Korištena tiskovna forma bila je Flintova NEXT tiskovna forma, s mikro teksturom na površini. Tijekom procesa tiska pritisak je bio podešen na 300 N za otiskivanje punog tona UV luminiscentne boje i CP boje, dok je za otiskivanje motiva s linijama pritisak bio podešen na 200 N. Svaki uzorak za svaku boju s određenom koncentracijom nanočestica tiskan je četiri puta, ali se prvi uzorak odbacivao zbog različite početne interakcije suhe fleksografske tiskovne forme i boje.

Otisnuti uzorci sušeni su UV zračenjem u Technigraf Aktiprint L 10-1 UV-sušaču, brzinom od 4 m/s, u dva prolaza. Nakon stabilizacije otisaka tijekom 24h, provedene su sve metode mjerenja i analize.



Slika 8: IGT F1 Basic
Izvor: <https://www.igt.nl/product/421-000-100/>

4.2. METODE MJERENJA I ANALIZE

4.2.1. MJERENJE DEBLJINE NANOSA BOJE

Pomoću uređaja SaluTron D4-Fe uređaja mjerena je debljina nanosa otisnute boje. SaluTron D4-Fe (Slika 9) radi na principu elektromagnetske indukcije te se koristi za raspon mjerenja

debljine slojeva od 0 do 5 mm. Mogu se mjeriti debljine slojeva svih nemagnetskih površina kao što su sitetici, lakovi, bakar, krom, cink i slično. U ovom istraživanju mjerenja su provedena na način da je na svim otisnutim uzorcima i neotisnutim podlogama napravljeno po 10 mjerenja na različitom položaju.



Slika 9: SaluTron D4-Fe

Izovr: <https://mashproject.ru/catalog/tolshhinomery/>

4.2.2. ODREĐIVANJE SPEKTRALNE REFLEKSIJE UVL SLOJEVA

Spektralna refleksija slojeva UVL boja otisnutih na podlozi mjerena je pomoću spektrometra Ocean Optics USB 2000+ (Slika 10) i deuterij-volfram halogenog UV izvora zračenja DH-2000. Spektri refleksije otisnutih UVL slojeva bez i sa dodatkom nanočestica promatrani su u području između 350 i 650 nm. Mjerenja su provedena po tri puta na svakom uzorku na različitom području.



Slika 10: Ocean Optics USB 2000+

4.2.3. MJERENJE KOLORIMETRIJSKIH VRIJEDNOSTI I GUSTOĆE OBOJENJA CP SLOJEVA

Kolorimetrijske vrijednosti i gustoća obojenja CP otiska mjerenja je spektrofotometrom Techkon SpectroDens B703902 (Slika 11). Mjerene su $L^*a^*b^*$ vrijednosti i gustoća obojenja crne procesne boje na otisku. Mjerenje je provedeno 10 puta na svakom uzorku na različitim pozicijama. Uvjeti mjerenja bili su slijedeći: izvor zračenja D50, standardni promatrač 2° , filter M1.



Slika 11: Techkon SpectroDens B703902 spektrofotometar

Izvor: <https://www.techkon.com/spectrodens-en.html>

4.2.4. FTIR – ATR SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra na temelju količine apsorpcije ili transmisije infracrvenog zračenja u uzorku. U ovom istraživanju korištena je kako bi se identificiralo prisutnost funkcionalnih skupina od interesa u slojevima otisnutih UVL i CP boja. Posebno je korištena kako bi se utvrdila promjena u slojevima boja nakon dodatka različitih nanočestica kako bi se osigurala dodatna zaštita boja od krivotvorenja. Boje poput korištene CP i UVL boja moguće je kupiti bez posebnih dozvola te u slučaju da potencijalni krivotvoritelj zna da je na otisku korištena zaštitna UVL boja, replikacija proizvoda postaje moguća. Korištene nanočestice, posebice u niskim koncentracijama, nisu direktno detektirane FTIR-ATR spektroskopijom, već posredno – upravo preko interakcije sa bojama nakon procesa sušenja UV zračenjem. Upravo na ovaj način omogućena je zaštita osnovne CP i UVL boje modifikacijom nanočesticama, koje je moguće detektirati forenzičkom analizom. Uređaj korišten za FTIR-ATR spektroskopiju bio je Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrofotometar (Slika 12).



Slika 12: Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrofotometar

Izvor: <https://www.shimadzu.hr/irtracer>

4.2.5. POVRŠINSKA I MEĐUPOVRŠINSKA SVOJSTVA CP I UVL SLOJEVA

Kontaktni kutovi na uzorcima mjereni su, a slobodna površinska energija (SPE) izračunata, pomoću goniometra Data Physics OCA 30 (Slika 13). Tri referentne tekućine sa poznatom površinskom napetošću aplicirane su na uzorke bez nanokompozitnih premaza kao i na obložene uzorke, a to su bili voda, dijadometan i glicerol. Mjereni su njihovi kontakti kutovi

na uzorcima neotisnute i otisnutih tiskovnih podloga metodom viseće kapi. Kontaktni kutovi izmjereni su osam puta na svakom uzorku, na različitim pozicijama. Kapljica je imala sferni oblik, a volumen kapljice bio je 1 μ l. Sva mjerenja kontaktnih kutova izvedena su 5 sekundi nakon što je kap dotaknula površinu podloge.



Slika 13: Goniometar Data Physics OCA 30

Izovr: <https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/>

Površinska napetost referentnih tekućina i njihovi kontaktni kutovi korišteni su za izračunavanje SPE (γ) i njegove disperzivne (γ^d) i polarne (γ^p) komponente na svim uzorcima korištenjem metode Owens, Wendt, Rabel i Kaeble (OWRK). Kod Owens-Wendt-Rabel-Kaeble modela osnovna pretpostavka je aditivnost komponenta slobode površinske energije (1), a komponente su disperzna i polarna:

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

Pri čemu su:

γ - slobodna površinska energija,

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

γ^p - polarna komponenta slobodne površinske energije (površinske napetosti).

Slobodno površinska energija izračunata je pomoću slijedeće formule (2):

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

Pri čemu je:

γ_s – površinska napetost krutine

γ_l – površinska napetost tekućine

γ_p – polarna faza površinske napetosti

γ_d – disperzivni dio površinske napetosti

θ - kontakti kut

Iz dobivenih SPE komponenti izračunati su parametri adhezije između tiskovne podloge i otisnutih slojeva CP i UVL boja. Termodinamički rad adhezije W_{12} između dvije faze izračunat je prema jednadžbi (3):

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

Pri čemu je:

γ_1 - slobodna površinska energija prve krutine,

γ_2 - slobodna površinska energija druge krutine,

γ_{12} - međufazna napetost između prve i druge krutine

Slobodna površinska energija međupovršine γ_{12} jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza γ_1 i γ_2 . Ona je određena pomoću formule prema Owens-Wendt metodi izračuna (4):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p}) \quad (4)$$

Zadnji parametar adhezije, koeficijent razlijevanja S_{12} , određen je jednadžbom (5):

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

Optimalna adhezija postiže se ako su ispunjeni sljedeći uvjeti parametara adhezije: termodinamički rad adhezije mora biti maksimalan, međufazna napetost mora biti minimalna i blizu nule, a koeficijent razlijevanja mora biti jednako ili veće od nule.

4.2.6. MIKROSKOPIJA UVL SLOJEVA I ELEMENATA OTISNUTE CP BOJE

Mikroskopske snimke površine uzoraka provedene su korištenjem mikroskopa Olympus BX 51 (Slika 14) za analizu otisnutih tankih linija modificiranom crnom bojom i izgleda UVL otisaka.



Slika 14: Mikroskop Olympus BX 51

Izvor: <https://microscopecentral.com/products/olympus-bx51-fluorescence-microscope>

Mikroskopske slike UVL otisaka dobivene su promatranjem uzoraka pod UV izvorom zračenja i služile su za vizualnu usporedbu efekta UV luminiscencije, a snimke otinutih linija CP bojom korištene su za mjerenje širine pojedinih linija pomoću programske podrške mikroskopa. Širina linija mjerena je 5 puta na svakoj promatranoj liniji.

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. DEBLJINA NANOSA UVL I CP SLOJEVA NA TISKOVNOJ PODLOZI

Rezultati mjerenja debljine nanosa svih uzoraka UVL i CP otisnutih slojeva boja u punom tonu na tiskovnoj podlozi prikazani su u Tablici 2. Debljina nanosa otisnutih slojeva UVL i CP boja mjeren je kako bi se utvrdile eventualne promjene debljine otisnutih slojeva boja uslijed dodatka nanočestica, a koje bi mogle utjecati na optička i kolorimetrijska svojstva otisaka dobivenih modificiranim bojama. Iz rezultata prikazanih u Tablici 2 moguće je zaključiti da je većina promjena debljine nanosa otisnutih modificiranih boja u odnosu na nemodificirane zanemariva i može se pripisati grešci samog mjerenja.

Tablica 2: Izmjerene debljine otisnutih slojeva UVL i CP boja

Uzorak	Debljina nanosa boje(μm)	Uzorak	Debljina nanosa boje(μm)
UVL boja	7.60 ± 1.65	CP boja	8.75 ± 1.48
UVL + 1% SiO ₂	7.10 ± 1.37	CP + 1% SiO ₂	8.00 ± 1.87
UVL + 2% SiO ₂	7.70 ± 1.42	CP + 2% SiO ₂	8.57 ± 1.27
UVL + 1% TiO ₂ (R)	7.30 ± 1.49	CP + 1% TiO ₂ (R)	7.60 ± 0.51
UVL + 2% TiO ₂ (R)	7.20 ± 1.81	CP + 2% TiO ₂ (R)	7.22 ± 1.92
UVL + 1% TiO ₂ (A)	7.00 ± 1.77	CP + 1% TiO ₂ (A)	7.00 ± 1.82
UVL + 1% TiO ₂ (A)	7.13 ± 1.64	CP + 1% TiO ₂ (A)	7.11 ± 1.96
UVL + 1% ZnO	5.90 ± 1.28	CP + 1% ZnO	6.30 ± 1.64
UVL + 2% ZnO	6.50 ± 1.72	CP + 2% ZnO	6.13 ± 1.35

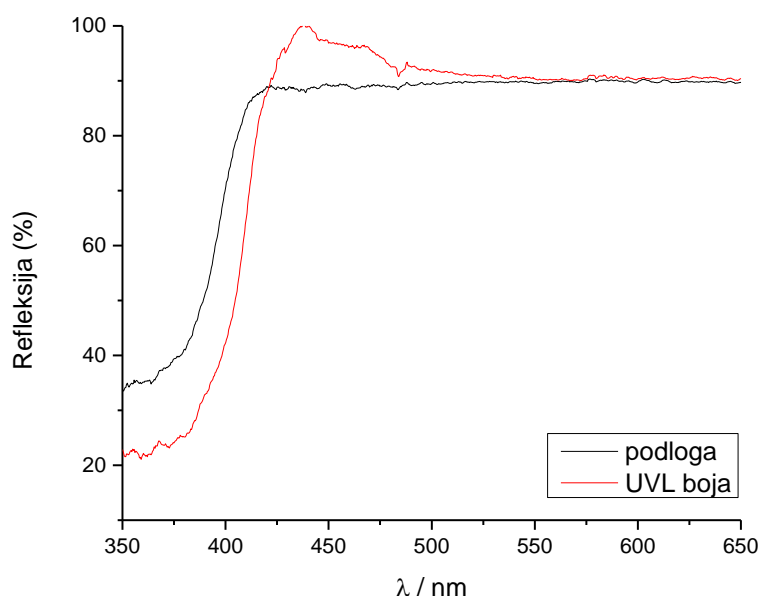
Specifično, kod izmjerenih vrijednosti debljina nanosa boja uočava se da je debljina nanosa boje modificirane nanočesticama cinkovog oksida ZnO manja u odnosu na većinu ostalih boja, što je moguće povezati utjecajem nanočestica ZnO na CP i UVL boje u smislu smanjenja viskoznosti boje. Iz prikazanih rezultata vidljivo je i da dodavanjem nanočestica SiO₂ u CP boju nanos boje ostaje približno jednak kao i kod osnovne boje. Nanočestice generalno malo smanjuju nanos boje u odnosu na osnovnu UVL i CP boju zbog interakcije s komponentama boje i malog smanjenja viskoznosti. Ipak, te promjene u nanosima nisu utjecale na gustoću

obojenja CP boja na otiscima (Tablica 3), a promjene u svjetlini su malene (Slika 18). Kod UVL boje je uslijed dodatka nanočestica došlo do nezatnog smanjenja postotka refleksije u području emisije plave UV luminiscentne boje, ali taj efekt nije vizualnom kontrolom uočljiv (Slika 17).

5.2. OPTIČKA I KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA OTISNUTIH SLOJEVA UVL I CP BOJA

5.2.1. SPEKTRALNA REFLEKSIJA UVL SLOJEVA

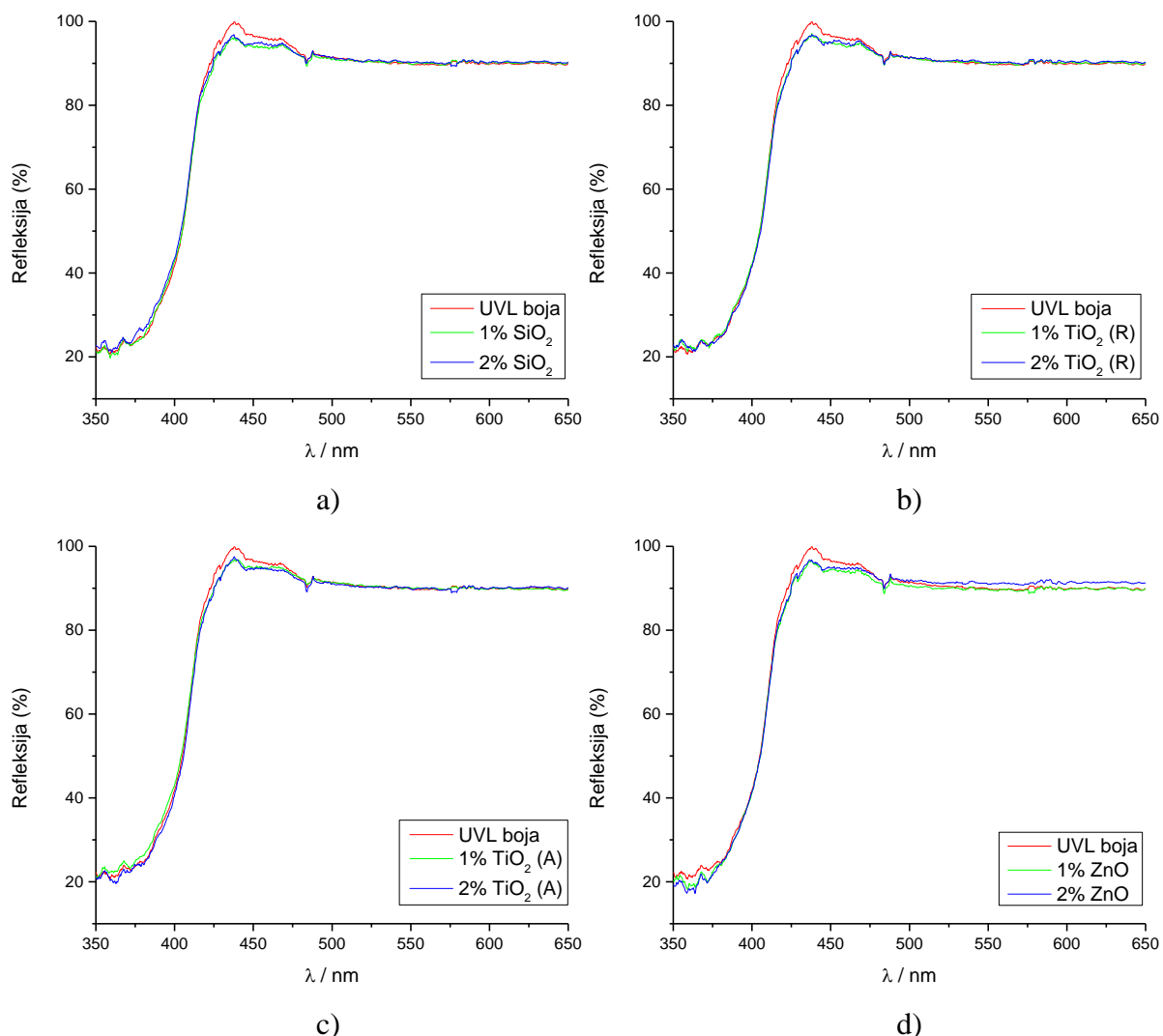
Slika 15. predstavlja dijagram spektralne refleksije Melinex podloge i UVL boje bez nanočestica. Iz dijagrama se uočava da je spektralna refleksija podloge različita od spektralne refleksije UVL otiska, specifično u području između 425 nm i 500 nm, karakterističnom za područje emisije plave boje. Takav otisak UVL bojom je prva linija zaštite otiska ako krivotvoritelj ne zna da je otisak zaštićen UVL bojom.



Slika 15: Spektralna refleksija *Melinex* podloge i UVL boje bez nanočestica

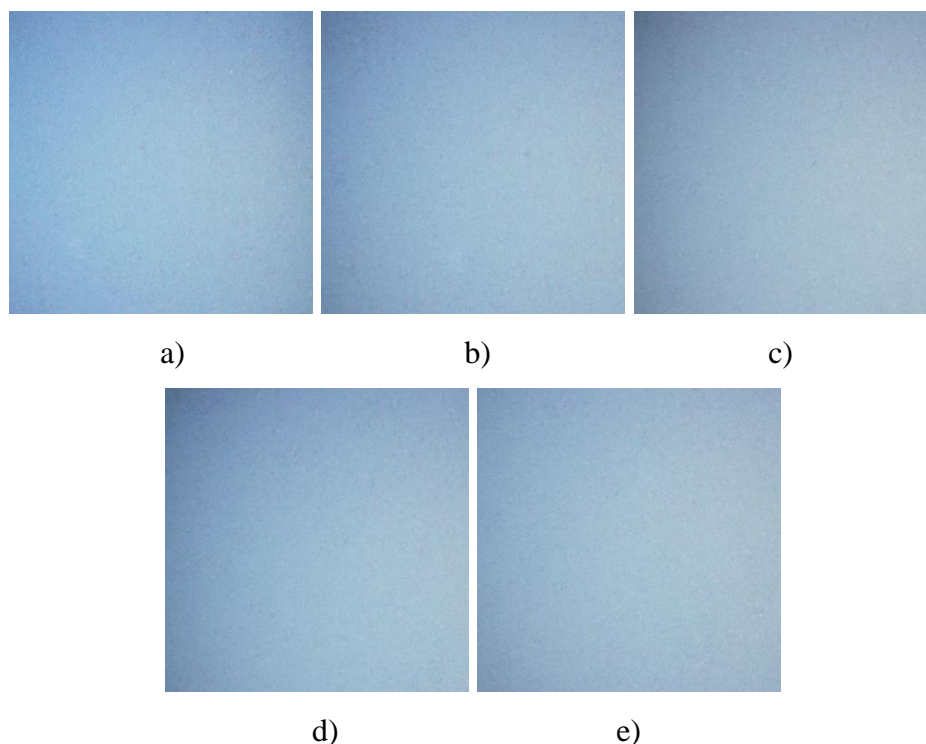
Na iduća četiri dijagrama (slika 16.a - d) prikazani su spektri refleksije UVL boja s dodatkom različitih nanočestica u usporedbi sa spektrom UVL boje bez nanočestica. Cilj mjerenja spektralne refleksije bio je pokazati utječe li dodatak nanočestica na promjenu u refleksiji

osnovne UVL boje u smislu smanjenja vidljivosti efekta luminiscencije pod UV izvorom zračenja ili pomaka na određenim valnim duljinama.



Slika 16: Usporedba spektralne refleksije UVL boje bez nanočestica i: a) boja s dodatkom SiO₂, b) boja s dodatkom rutilnog TiO₂, c) boja s dodatkom anataznog TiO₂, d) boja s dodatkom ZnO

Iz prikazanih dijagrama vidljivo je minimalno smanjenje refleksije UVL boje s dodatkom nanočestica SiO₂, TiO₂ – rutilnog, TiO₂ – anataznog i ZnO u području 420 – 470 nm u odnosu na osnovnu UVL boju. Upravo u tom području vidljiva je plava boja pod UV zračenjem. No, utjecaj nanočestica na spektralnu refleksiju UVL boje zaista je zanemariv, pa je moguće zaključiti da one ne narušavaju vizualni efekt UVL boje. Također, ovom metodom i promatranjem isključivo spektra refleksije, nije moguće utvrditi prisustvo nanočestica (u koncentracijama od 1% i 2%) u osnovnoj UVL boji.

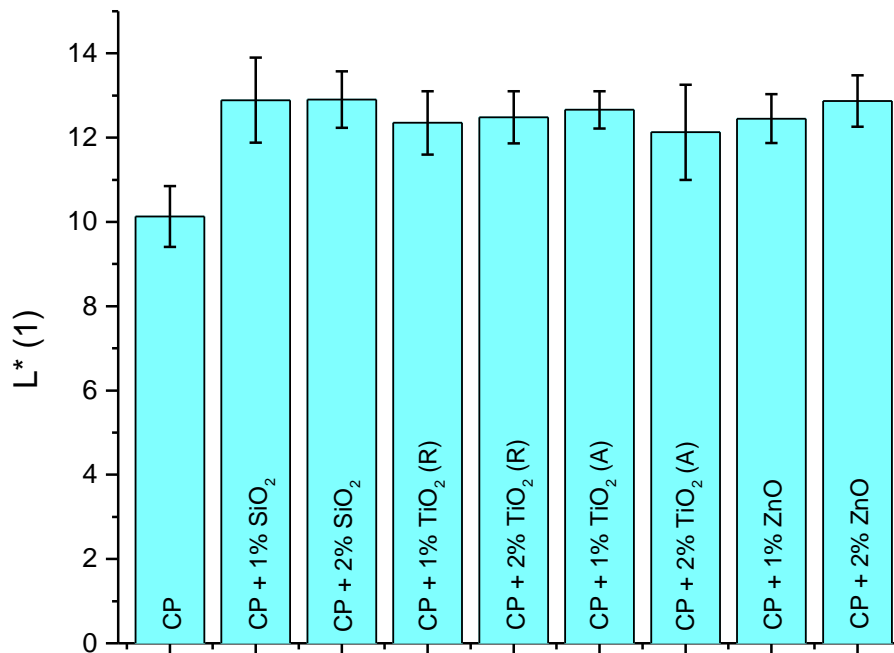


Slika 17: Mikroskopski prikaz otisnutih UVL boja na podlozi promatrano pod UV izvorom zračenja i povećanjem 50x: a) UVL bez nanočestica, b) UVL + 2% SiO₂, c) UVL + 2% TiO₂ (R), d) UVL + 2% TiO₂ (A), e) UVL + 2% ZnO

Na Slici 17 vidljivi su mikroskopski prikazi odabranih površina otisnutih UVL bojama, promatrani pod UV izvorom zračenja kako bi efekt luminiscencije bio vidljiv. Prikazi podupiru zaključak da nanočestice ne utječu na vizualni efekt UV luminiscencije jer promatranjem golim okom nije vidljiva nikakva značajna razlika efekta modificiranih UVL boja u odnosu na efekt luminiscencije osnovne UVL boje.

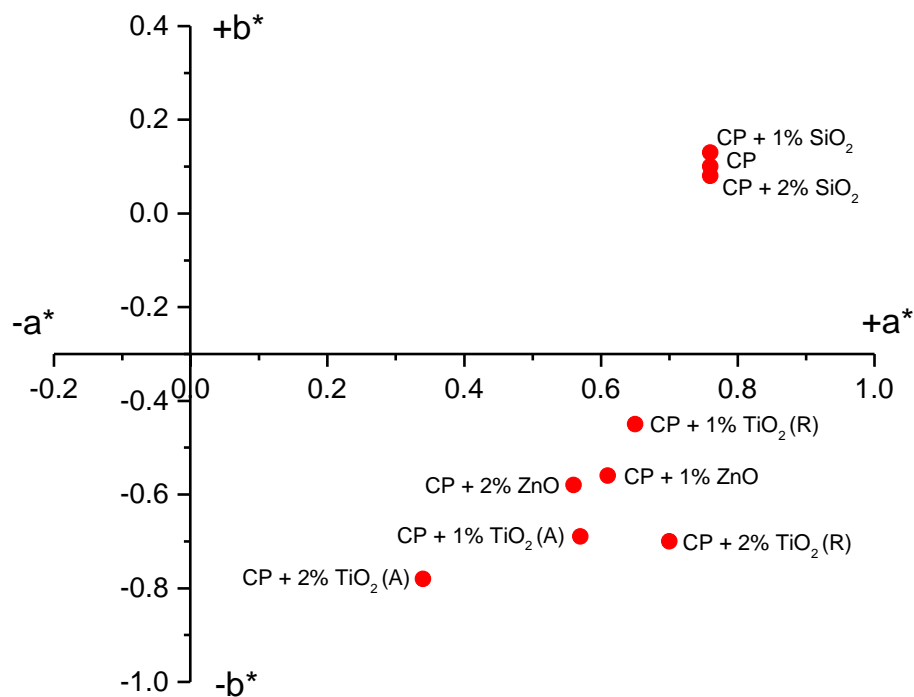
5.2.2. KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA I GUSTOĆA OBOJENJA CP OTISAKA

Slika 18 prikazuje dijagram promjene svjetline (L^*) modificiranih CP boja u odnosu na osnovnu CP boju. Prilikom mjerenja kolorimetrijskih vrijednosti ($L^*a^*b^*$), rezultati su pokazali porast svjetline na svim otiscima CP boje s dodatkom nanočestica u odnosu na otisak bez nanočestica. Najveća izmjerena svjetlina uočena je kod CP boje s dodatkom nanočestica SiO₂ u koncentraciji od 2%. Takve rezultate potrebno je uzeti u obzir prilikom uključivanja nanočestica u sustav boje.



Slika 18: Svjetlina otisnutih CP boja bez i sa dodatkom nanočestica

No, obzirom na raspon rezultata mjerenja L^* koordinate boje (svjetline) i standardnu devijaciju vrijednosti za konkretnu korištenu crnu procesnu boju, moguće je zaključiti da povećanje koncentracije nanočestica s 1% na 2% i vrsta dodanih nanočestica na utječu značajno na porast svjetline korištene CP boje.



Slika 19: a*/b* dijagram izmjerenih vrijednosti otisnutih CP boja bez i sa nanočesticama

Dodatak nanočestica SiO₂ u CP boju najmanje utječe na promjenu a* i b* koordinata iz L*a*b* prostora boja (Slika 19). Najveća odstupanja po a* i b* osima uočena su nakon dodatka 2% TiO₂ (A) u CP boju. Promjene primijećene na dijagramu na Slici 19 su malene, no generalno ipak najizraženije u slučaju dodavanja većih 2% nanočestica u boju, uz sličan efekt već prilikom dodavanja 1% TiO₂ (A) u osnovnu CP boju.

Prilikom modifikacije nekih drugih procesnih ili spotnih boja ipak je svakako preporučljivo provesti kolorimetrijska mjerenja i utvrditi imaju li nanočestice značajniji utjecaj na promjenu L*a*b* vrijednosti tih boja.

Vrijednosti gustoće obojenja izmjerene na svim otiscima dobivenim CP bojama prikazane su u Tablici 3. Iz izmjerenih vrijednosti se vidi da dodatak nanočestica ima nikakav ili zanemariv utjecaj na gustoću obojenja CP slojeva na otiscima. Najmanja gustoća obojenja izmjerena je na otiscima s dodatkom 2% TiO₂ (A), ali standardna devijacija je najveća upravo za taj uzorak.

Tablica 3: Izmjerena gustoća obojenja otisnutih CP slojeva boje

Uzorak	Gustoća obojenja (1)	SD
CP boja	2.77	0.03
CP + 1% SiO ₂	2.81	0.03
CP + 2% SiO ₂	2.82	0.02
CP + 1% TiO ₂ (R)	2.79	0.06
CP + 2% TiO ₂ (R)	2.78	0.01
CP + 1% TiO ₂ (A)	2.76	0.02
CP + 2% TiO ₂ (A)	2.71	0.10
CP + 1% ZnO	2.80	0.04
CP + 2% ZnO	2.80	0.05

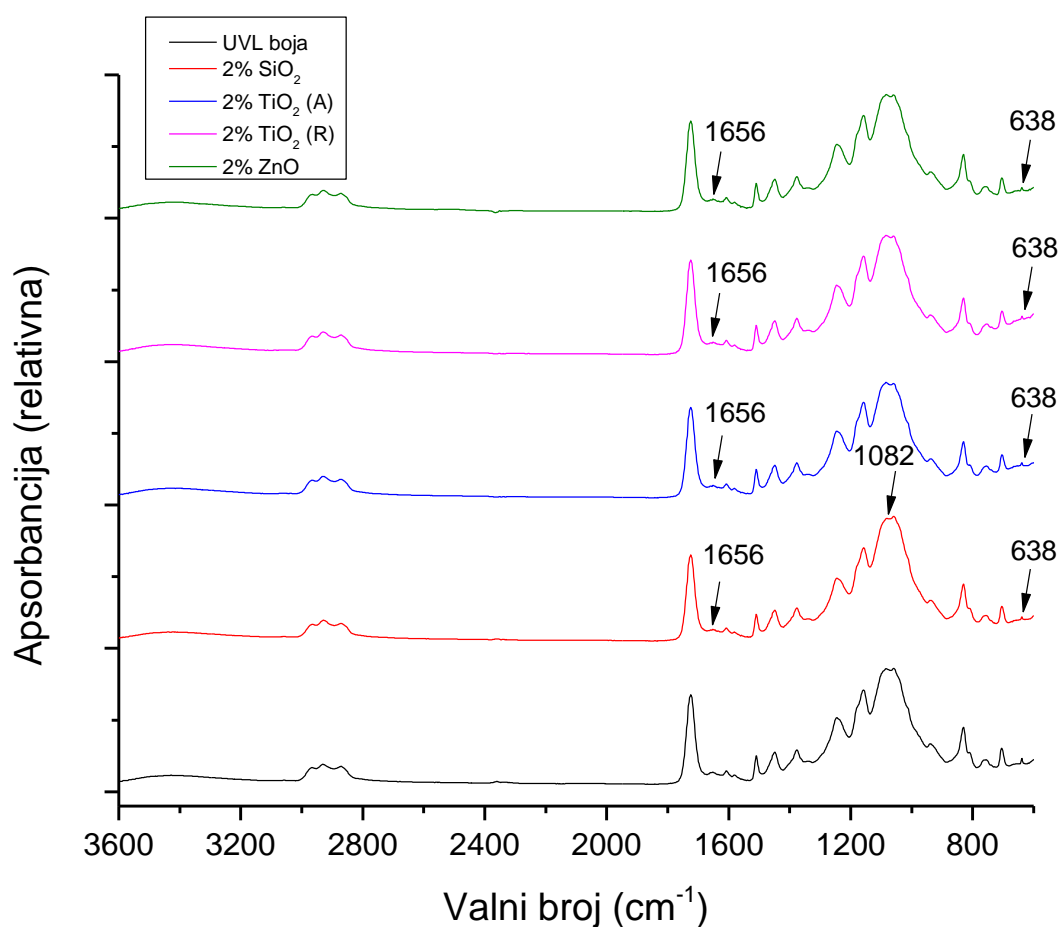
Svakako je moguće zaključiti da povećanje koncentracija pojedinih nanočestica s 1% na 2% nema utjecaj na promjenu gustoće obojenja. Osim toga, niti jedna od korištenih vrsta nanočestica ne utječe na smanjenje gustoće obojenja CP boje na otiscima, što je vrlo važno za održanje kvalitete otiska.

Zaključno, promatrajući sve izmjerene vrijednosti vezane uz optička i kolorimetrijska svojstva UVL i CP slojeva, moguće je utvrditi da nanočestice korištene u ovom radu i dodane u koncentracijama od 1% i 2% ne uzrokuju značajna odstupanja mjerenih

optičkih/kolorimetrijskih svojstava od osnovne UVL ili CP boje. Najznačajnija promjena uočena je u porastu svjetline modificiranih CP boja u odnosu na osnovnu te u nešto izraženijim udaljavanjima a^* i b^* koordinata modificiranih CP boja s 2% nanočestica od osnovne CP boje. No, te razlike su zanemarive. Stoga je moguće koristiti nanočestice iz ovog istraživanja u komercijalnoj UVL i CP tiskarskoj boji bez straha od narušavanja važnih optičkih/kolorimetrijskih značajki otiska.

5.3. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE UVL i CP SLOJEVA

Na FTIR-ATR spektrima UVL boja (Slika 20) označeni su vrhovi/pojasevi na svakom spektru UVL boje s nanočesticama, kojima se mijenja relativna apsorbancija ili oblik u odnosu na FTIR-ATR spektar UVL boje bez nanočestica.



Slika 20: FTIR-ATR spektri osnovne UVL boje i UVL boja s dodatkom nanočestica

Na označenim vrhovima i pojasevima vidljive su suptilne promjene nakon dodatka nanočestica. Stoga posredna detekcija nanočestica u UVL boji postaje detektibilna upravo FTIR-ATR spektroskopijom.

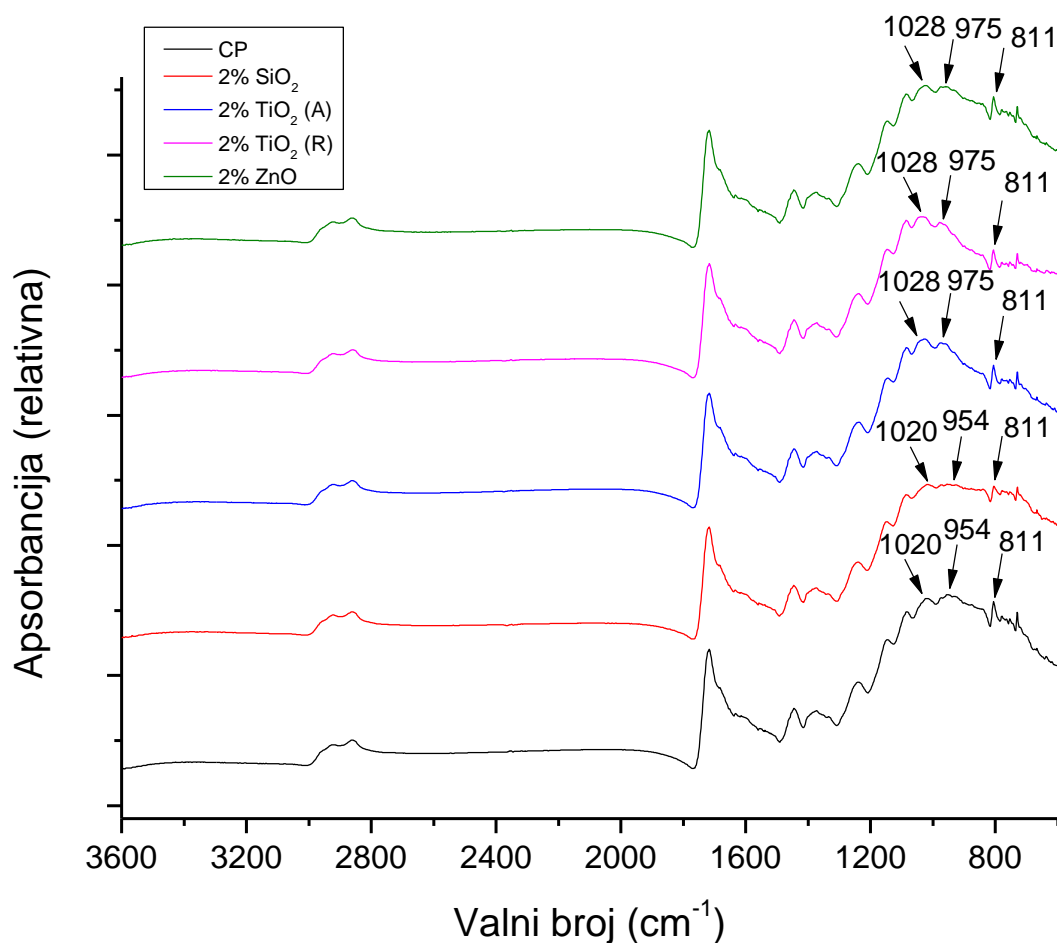
Slike 20 i 21 prikazuju FTIR-ATR spektre boja s 2% nanočestica jer su tamo promjene na FTIR-ATR spektru istaknutije u odnosu na promjene s dodatkom 1% nanočestica.

Pojas na 1656 cm^{-1} prisutan kod modificiranih UVL boja se mijenja po relativnoj apsorbanciji (smanjuje se) za boje s nanočesticama u odnosu na boju bez nanočestica. On predstavlja vibraciju karbonilne (C=O) veze te je slabijeg intenziteta i uži za UVL boje s 2% nanočestica u odnosu na boju bez nanočestica. Promjena na ovom pojasu se događa obično uslijed supresije efekta UV zračenja koje se u ovom slučaju koristi za sušenje boje³⁴ - poznato je da mnoge nanočestice posjeduju zaštitna svojstva od UV zračenja.

Dakle, moguće je na posredan način detektirati nanočestice dodane u ovu UV luminiscentnu boju, upravo zbog drugačijeg djelovanja UV zračenja na otisnuti sloj modificirane UVL boje prilikom sušenja u odnosu na otisnuti sloj boje bez nanočestica. Dodatno, pojas na 1082 cm^{-1} se primjetno mijenja samo za boju s dodatkom SiO_2 . On predstavlja vibracije karbonilne grupe (C=O) iz uretana kao sastavnog dijela same UV luminiscentne boje^{35,36}, a smanjenje u njegovom relativnom intenzitetu bi ukazivalo na kemijske promjene u UVL boji uslijed dodatka SiO_2 nanočestica.

Vrh na 638 cm^{-1} ima smanjenu apsorbanciju za sve boje s dodatkom nanočestica u odnosu na boju bez nanočestica. On se nalazi u tzv. *fingerprint* području, prema kojem se sa potpunom sigurnošću može tvrditi radi li se o identičnoj molekuli ili ne, uspoređujući dva infracrvena spektra. Dakle, analizom FTIR-ATR spektara UVL boja dodatno zaštićenih nanočesticama moguće je detektirati razlike između spektara uzoraka i uočiti da spektri boja s nanočesticama nisu identični spektru bez nanočestica, što omogućuje novu razinu zaštite UVL boja.

Promjene u spektru nakon dodatka nanočestica za spektre CP boje vidljive su u pojasu između 811 cm^{-1} i 1028 cm^{-1} , kako je prikazano na Slici 21. Taj dio spektra se nalazi *fingerprint* području. Vrh na 811 cm^{-1} karakterističan je za akrilate³⁷, a promjene su vidljive na spektrima modificiranih CP boja u odnosu na osnovnu boju na područjima valnih brojeva 954 cm^{-1} i 1020 cm^{-1} .



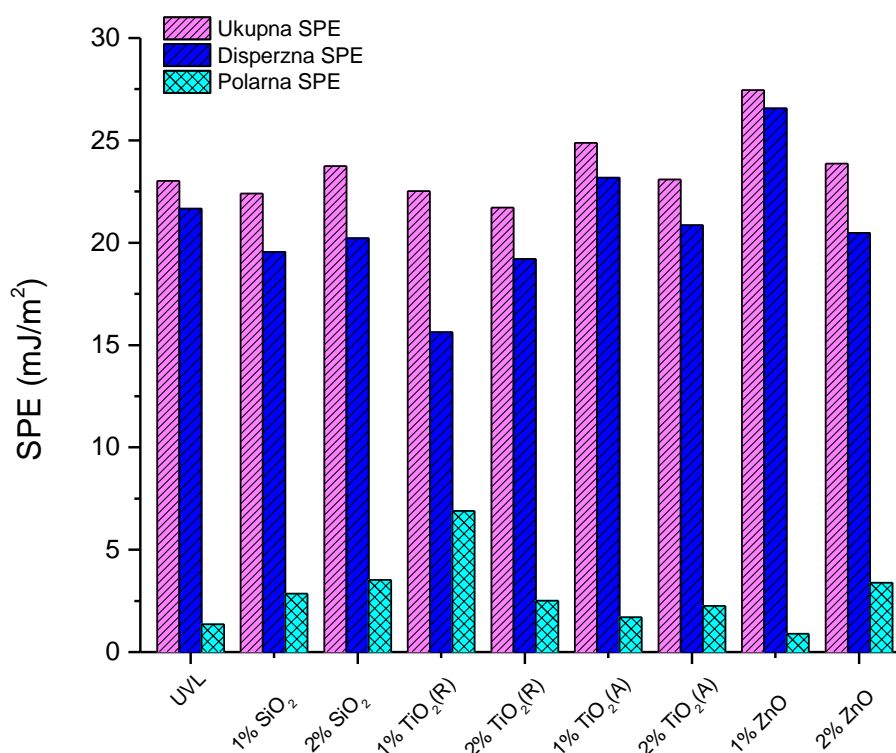
Slika 21: FTIR-ATR spektri osnovne CP boje i CP boja s dodatkom nanočestica

Specifično, dodatkom nanočestica rutilnog i anataznog titanijevog dioksida te ZnO, pojas u području 954 cm^{-1} pomiče se prema 975 cm^{-1} , dok mu se prilikom dodatka SiO_2 apsorbancija smanjuje u odnosu na isti pojas osnovne CP boje. Pojas na 1020 cm^{-1} prisutan kod osnovne CP boje te CP boje s dodatkom SiO_2 , pomiče se na 1028 cm^{-1} nakon dodatka obiju vrsta TiO_2 i ZnO nanočestica. Moguće je zaključiti da je točnim poznavanjem svih sastavnih komponenti boje moguće lako identificirati razlike u FTIR-ATR spektrima iz *fingerprint* područja te na taj način prepoznati da je boja modificirana nanočesticama.

FTIR-ATR spektroskopija stoga se može koristiti kao metoda za detekciju namjerno modificirane boje u svrhu zaštite od krivotvorenja. Iako bi nanočestice u bojama bilo moguće direktno detektirati i drugim analitičkim metodama, kao primjerice EDS spektroskopijom³⁸, skupoća i opsežna priprema prilikom primjene takve metode ustupa prednost primjeni FTIR-ATR spektroskopije.

5.4. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA UVL i CP SLOJEVA

Rezultati izračunate slobodne površinske energije (SPE) za CP i UVL boju, dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta metodom viseće kapi, prikazani su na dijagramima niže (Slike 22-23). Izračunate su ukupna, disperzna i polarna komponenta SPE. Vidljivo je da je disperzna komponenta SPE dominantna za sve korištene UVL i CP boje, dok polarna komponenta uvelike ovisi o vrsti i koncentraciji nanočestica – svaka od korištenih vrsta nanočestica ima različita površinska svojstva te različite interakcije sa osnovnim CP i UVL bojama. Polarna komponenta CP boje generalno je nešto izraženija je u odnosu na polarnu komponentu UVL boje. Također, ukupna SPE CP boja veća je od ukupne SPE UVL boja.

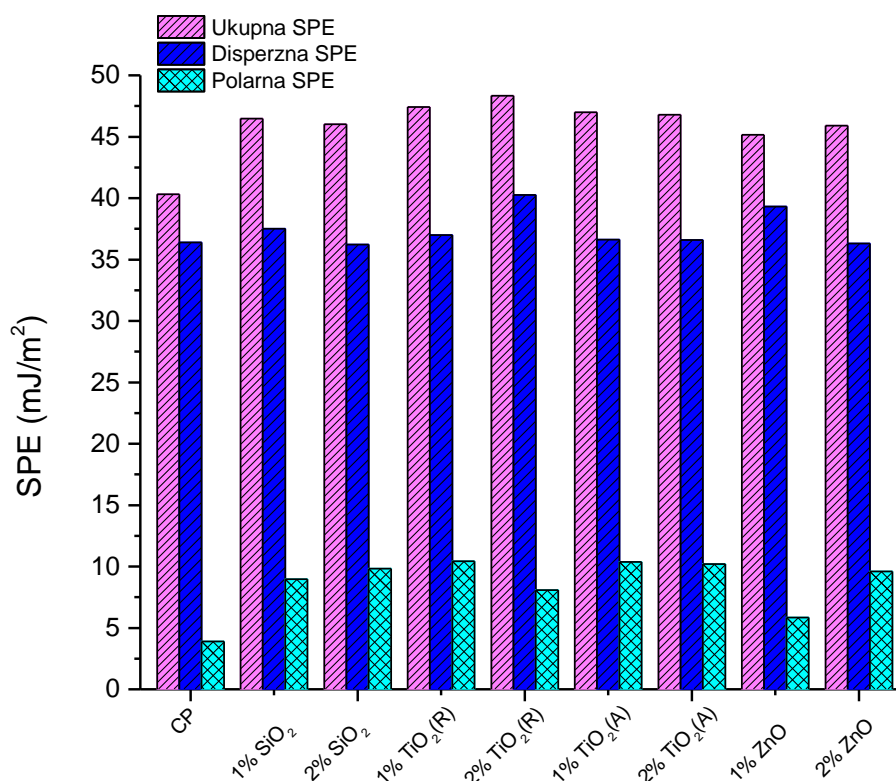


Slika 22: Komponente slobodne površinske energije osnovne UVL boje i UVL boja s dodatkom nanočestica

Iako je polarna komponenta SPE za većinu UVL boja niska ($< 3 \text{ mJ/m}^2$) i disperzna komponenta najviše pridonosi ukupnoj SPE, polarnu komponentu moguće je povisiti dodatkom rutilnog TiO₂, no ne u previsokim koncentracijama zbog potencijalne aglomeracije nanočestica i time gubitka njihovog efekta³⁸. Također, veća koncentracija SiO₂ ili ZnO utjecala je u nekoj mjeri na povećanje polarne komponente SPE. Najviša ukupna SPE izračunata je na

površini UVL boje s dodatkom 1% ZnO (27.46 mJ/m^2), što je veće za 4.44 mJ/m^2 od ukupne SPE osnovne UVL boje. Ovi rezultati imaju značaj zbog mogućnosti primjene nanočestica u bojama koje se otiskuju na polarnije (predotisnute) podloge. U budućim istraživanjima planirano je stoga proširiti eksperiment na više vrsta nanočestica i širi raspon njihovih koncentracija u UVL bojama.

Na Slici 23 prikazane su komponente SPE osnovne i modificiranih CP boja.



Slika 23: Komponente slobodne površinske energije osnovne CP boje i CP boja s dodatkom nanočestica

Promatrajući Sliku 23, moguće je zaključiti da ukupna SPE ima najvišu vrijednost za CP boju s dodatkom 2% rutilnog TiO_2 (48.35 mJ/m^2), a najnižu vrijednost za CP boju bez dodanih nanočestica (40.31 mJ/m^2).

Najniža vrijednost disperzne SPE uočena je za CP boju s dodatkom nanočestica 2% SiO_2 (36.21 mJ/m^2), a najviša vrijednost disperzne komponente SPE uočena je za CP s dodatkom nanočestica 2% rutilnog TiO_2 (40.27 mJ/m^2).

Uočljivo je da je za porast ukupne SPE zaslužna ponajviše polarna komponenta. Ovakav raspon vrijednosti SPE dobiven isključivo dodatkom različitih nanočestica u različitim koncentracijama u osnovnu boju moguće je iskoristiti za optimizaciju kvalitete otiska. SPE tiskarske boje na taj način, uz eventualni dodatak i većih koncentracija nanočestica, može se

prilagoditi otiskivanju na tiskovne podloge i tiskovnim formama različitih površinskih svojstava³⁹ s ciljem boljeg prijenosa boje s tiskovne forme na tiskovnu podlogu, kao i stvaranja bolje adhezije između tiskarske boje i podloga nešto većih SPE/izraženijih polarnosti.

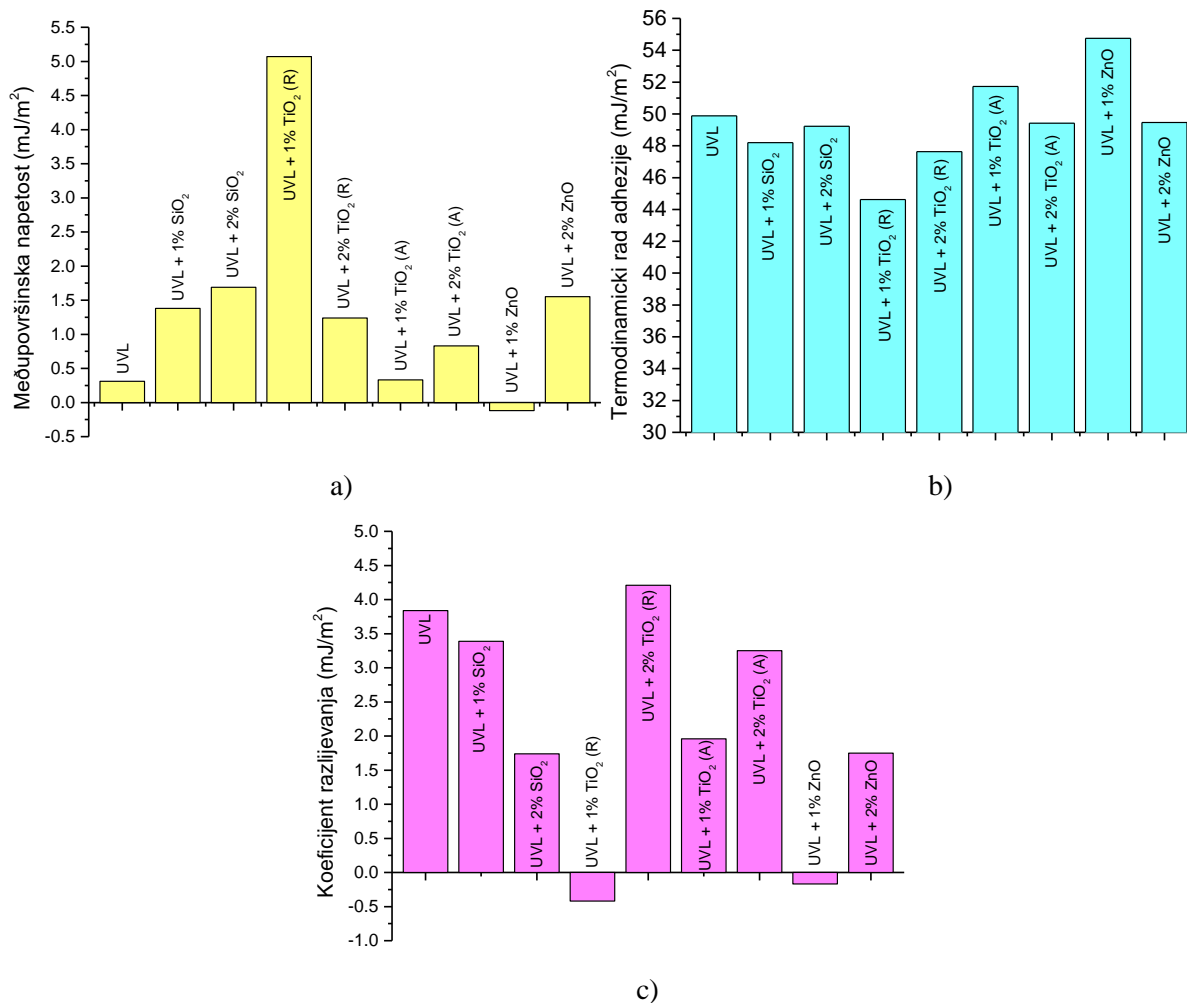
5.5. OPTIMIZACIJA KVALITETE OTISAKA DOBIVENIH MODIFICIRANIM UVL I CP BOJAMA

5.5.1. PARAMETRI ADHEZIJE U SUSTAVU “TISKOVNA PODLOGA – TISKARSKA BOJA”

Adhezija je jedan od značajnijih svojstava slojeva u kontaktu te utječe na konačna svojstva dobivenih otisaka, odnosno jakost interakcije na međupovršini faza koje su u kontaktu. Adhezija između faza na međupovršinama procijenjena je na osnovi izračunatih vrijednosti parametara adhezije pojedinih parova komponenata: termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}). Parametri adhezije binarnih sustava izračunati su iz vrijednosti površinskih energija uzoraka dobivenih prema Owens Wendt modelu. Optimalna adhezija postiže se ako su ispunjeni sljedeći uvjeti parametara adhezije: termodinamički rad adhezije mora biti maksimalan, međufazna napetost mora biti minimalna i blizu nule, a močenje mora biti jednako ili veće od nule⁴⁰. Za procjenu adhezije potrebno je uzeti u obzir sva tri parametra.

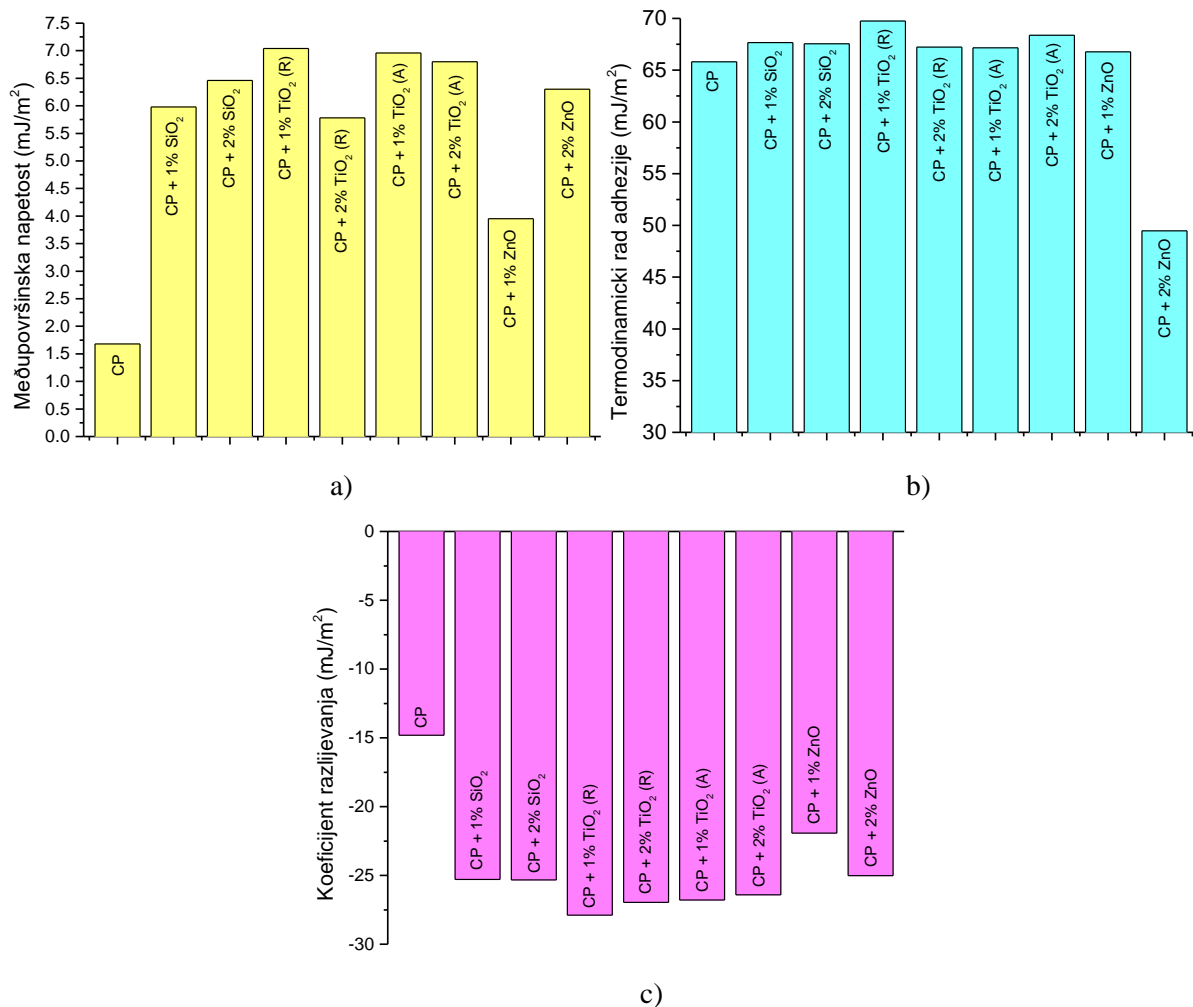
Rezultati adhezije UVL boje prikazani su na Slici 24. Najbolja adhezija se pokazala kod UVL boje s dodatkom nanočestica 1% ZnO iako joj je koeficijent razlijevanja zanemarivo ispod nule (Slika 24.c). Ima najveći termodinamički rad adhezije te joj je međupovršinska napetost minimalna (Slike 24 a-b). Drugi kandidat za najbolju adheziju među promatranim modificiranim UVL bojama jest UVL boja s dodatkom 1% anataznog TiO₂. Najlošija adhezija ponovno je uočena kod boje s dodatkom nanočestica 1% rutilnog TiO₂ koji ima visoku međufaznu napetost (Slika 24.a), najniži termodinamički rad adhezije (Slika 24.b) i negativan koeficijant razlijevanja (slika 24.c).

Moguće je generalno zaključiti da su se dodatkom nanočestica u UVL boju poboljšali određeni parametri adhezije, posebno termodinamički rad koji je za većinu uzoraka modificirane UVL boje ostao sličan ili porastao u odnosu na osnovnu UVL boju. Također, koeficijent razlijevanja je za većinu uzoraka pozitivan.



Slika 24: Parametri adhezije između UVL boja i *Melinex* podloge: a) međupovršinska napetost, b) termodinamički rad adhezije, c) koeficijent razlijevanja

Iz prikazanih rezultata izračuna parametara adhezije za CP boje na Slici 25 adhezije moguće je zaključiti da adhezija ipak ostaje najbolja između nemođificirane CP boje i *Melinex* podloge. Kod CP boje s dodatkom nanočestica najbolja adhezija je između podloge i boje s 1% ZnO gdje je vrijednost međupovršinske napetosti najniža (Slika 25.a) i najmanja je negativna vrijednost koeficijenta razlijevanja (Slika 25.b) uz visok termodinamički rad adhezije (Slika 25.c). Kod svih CP boja s dodatkom nanočestica najviše je problematičan negativni koeficijent razlijevanja koji bi morao biti jednak ili veći od nule, a kod svih dobivenih rezultata je negativan. Zbog navedenog je moguće zaključiti da modifikacija CP boje nanočesticama nije donijela poboljšanje adhezije između boje i korištene *Melinex* podloge. No, važno je napomenuti da je izmjerena SPE *Melinex* podloge 35.5 mJ/m², uz gotovo nepostojeću polarnu komponentu. Stoga nepovoljne vrijednosti međupovršinskih napetosti i koeficijenta razlijevanja između CP boja i *Melinex* podloge, koje bi mogle utjecati na mehanička svojstva i postojanost otiska, ne iznenađuju.



Slika 25: Parametri adhezije između CP boja i *Melinex* podloge: a) međupovršinska napetost, b) termodinamički rad adhezije, c) koeficijent razlijevanja

Važno je to što se dodatkom nanočestica otvara mogućnost modifikacije površinskih svojstava boje kako bi se one lakše prilagodile različitim tiskovnim podlogama, što može proširiti primjenu fleksotiskarskih boja na različitim proizvodima te uz zaštitu boja detektabilnu forenzičkom analizom unaprijediti i kvalitetu samog otiska.

Primjerice, u primjeni na tržištu pojavila se biorazgradiva ambalaža za farmaceutске proizvode⁴¹, napravljena od biorazgradive polilaktične kiseline (PLA). U svrhu zaštite takvih proizvoda koji su svakako na meti krivotvorenja, moguće je koristiti, između ostalog, tisak UVL bojom. Komponente SPE za PLA materijal su slijedeće: γ : 34.8 mJ/m², γ^d : 17.5 mJ/m², γ^p : 17.3 mJ/m²⁴². Ukoliko se na takvu podlogu otiskuje modificiranom UVL bojom s 2% SiO₂ iz ovog istraživanja, međupovršinska napetost bi s 9.21 mJ/m² za sloj osnovne UVL boje pala na 2.40 mJ/m², dok bi termodinamički rad adhezije istovremeno porastao sa 48.61 mJ/m² na 53.24 mJ/m², uz zadržavanje pozitivnog koeficijenta razlijevanja.

Iz priloženog je stoga vidljivo da nanočestice, osim zaštitne svrhe u boji, mogu biti korištene i za optimizaciju adhezije na pojedinim tiskovnim podlogama.

5.5.2. DEFINICIJA I ŠIRINA LINIJA OTISNUTIH MODIFICIRANOM CP BOJOM

Pomoću programske podrške mikroskopa, na otiscima dobivenima CP bojama izmjerene su širine odabranih tankih linija u pozitivu i negativu (Tablica 4 i 5) s ciljem utvrđivanja utjecaja nanočestica na izgled njihovog ruba i na promjenu u širini zbog različitog razlijevanja boje na tiskovnoj podlozi, a i različite interakcije boje s tiskovnom formom. Odabrane su minimalne širine linija u pozitivu koje su bile korektno formirane na samoj tiskovnoj formi i posljedično korektno u smislu nominalne i izmjerene širine prenesene na tiskovnu podlogu. Također je odabrana po jedna šira linija u pozitivu i negativu radi detaljnije analize utjecaja nanočestica u CP boji na formiranje otisnutih elemenata.

Tablica 4: Izmjerene širine linija u pozitivu otisnutih CP bojama

Nominalna širina linije u pozitivu (μm)	200	400
	Izmjerena širina linije (μm)	Izmjerena širina linije (μm)
CP boja	200.36 \pm 4.79	413.91 \pm 3.75
CP + 1% SiO ₂	194.19 \pm 1.48	378.95 \pm 0.48
CP + 2% SiO ₂	193.64 \pm 2.18	376.31 \pm 4.49
CP + 1% TiO ₂ (A)	177.31 \pm 5.49	363.94 \pm 3.24
CP + 2% TiO ₂ (A)	180.99 \pm 2.49	368.52 \pm 2.16
CP + 1% TiO ₂ (R)	183.51 \pm 3.24	358.03 \pm 2.32
CP + 2% TiO ₂ (R)	195.34 \pm 2.64	381.30 \pm 7.06
CP + 1% ZnO	199.66 \pm 2.38	386.66 \pm 3.82
CP + 2% ZnO	185.23 \pm 3.95	365.71 \pm 2.99

Promatrajući rezultate izmjerenih širina linija u pozitivu (Tablica 4), vidljivo je da su izmjerene širine linija otisnutih osnovnom CP bojom malo veće od nominalnih širina linija, što je zbog prirasta rasterskog elementa u tisku uslijed pritiska i razlijevanja boje po neupojnoj podlozi sasvim očekivana i uobičajena pojava. No, sve linije otisnute modificiranim CP bojama

pokazuju manje širine linija od nominalne. Ova pojava događa se upravo zbog SPE modificiranih boja, koje su veće od SPE osnovne CP boje (Slika 23). Dakle, razlika između relativno niske SPE i *Melinex* podloge je izraženija, pa se modificirane CP boje ne razlijevaju na tiskovnoj podlozi jednako kao osnovna CP boja. Ova pojava nikako nije negativna, što pokazuje i izgled linija na Slici 26, ali ju treba uzeti u obzir prilikom prilagodbe tiskovne forme za reprodukciju modificiranom CP bojom (kompenzacijska krivulja) ⁴³. Širine linija najbliže vrijednostima dobivenih osnovnom CP bojom izmjerene su za otiske dobivene bojama s 2% rutilnog TiO₂ i 1% ZnO. Upravo ove modificirane CP boje imaju najniže polarne komponente i istovremeno najviše disperzne komponente SPE od svih modificiranih boja (Slika 23), što pokazuje koliko je čak i najmanja promjena ovih površinskih svojstava boja važna za formiranje elemenata na otisku.

Tablica 5 prikazuje izmjerene širine linija u negativu, otisnute CP bojama.

Tablica 5: Izmjerene širine linija u negativu otisnutih CP bojama

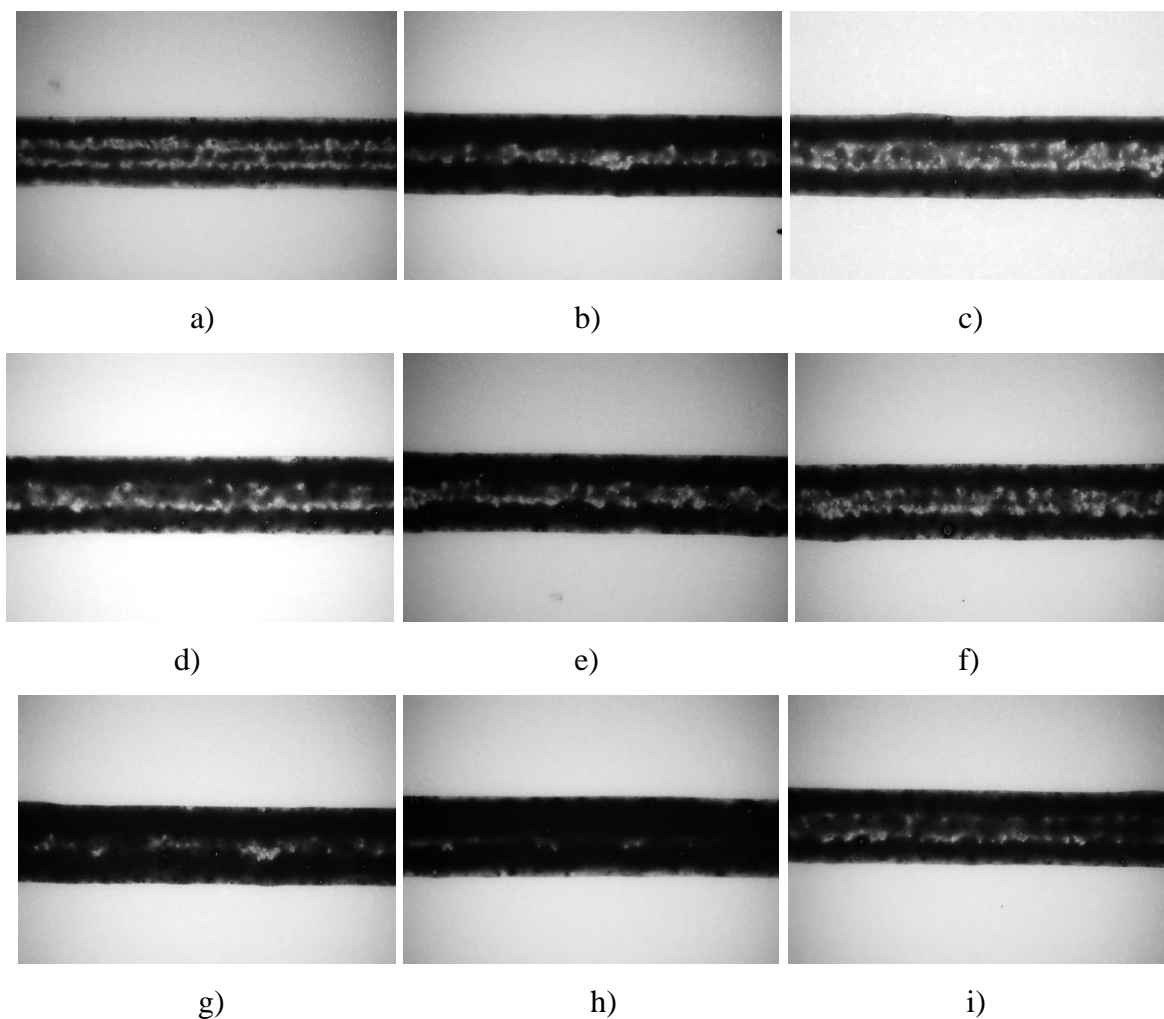
Nominalna širina linije u negativu (μm)	30	200
	Izmjerena širina linije (μm)	Izmjerena širina linije (μm)
CP boja	28.49 ± 1.72	191.33 ± 1.02
CP + 1% SiO ₂	31.28 ± 1.60	195.91 ± 2.10
CP + 2% SiO ₂	33.16 ± 0.68	197.61 ± 1.38
CP + 1% TiO ₂ (A)	31.82 ± 2.35	196.06 ± 2.53
CP + 2% TiO ₂ (A)	31.61 ± 1.43	195.95 ± 2.00
CP + 1% TiO ₂ (R)	31.97 ± 2.25	196.05 ± 1.21
CP + 2% TiO ₂ (R)	30.87 ± 1.24	193.56 ± 0.90
CP + 1% ZnO	30.78 ± 0.56	192.35 ± 1.03
CP + 2% ZnO	33.55 ± 1.70	195.57 ± 1.45

Tumačenje dobivenih vrijednosti potpuno je analogno tumačenju širina linija u pozitivu, samo što za linije u negativu postoji „negativska deformacija“, što znači da će linije uslijed slabijeg razlijevanja modificirane CP boje po podlozi biti šire od nominalnih vrijednosti, budući da liniju u negativu zapravo tvori neotisnuto područje na tiskovnoj podlozi. Rezultati mjerenja širina ovih linija u potpunosti su u skladu s rezultatima i tumačenjem širina linija u pozitivu:

širine linija najbliže vrijednostima dobivenih osnovnom CP bojom ponovo su izmjerene za otiske dobivene bojama s dodatkom 2% rutilnog TiO_2 i 1% ZnO .

Dakle, iako parametri adhezije između modificiranih CP boja i *Melinex* podloge nisu bili optimalni, pokazalo se da je skromnom manipulacijom komponentama SPE ovih boja moguće utjecati na dimenzije otisnutih elemenata u pozitivu i negativu, čime se površinskim svojstvima tiskarske boje pridaje izuzetan značaj prilikom optimizacije kvalitete otiska, posebno za otisnute elemente gdje je precizna širina nekog elementa od velike važnosti (različiti kodovi i sl.).

Promjene u komponentama SPE nisu utjecale samo na širine otisnutih linija, već su vidljivo pridonijele kvaliteti otisnute linije u smislu njenog izgleda i ruba za neke modificirane CP boje (Slika 26).



Slika 26: Linije nominalne širine 0.2 mm snimljene mikroskopom, povećanje 50x: a) CP, b) CP + 1% SiO_2 , c) CP + 2% SiO_2 , d) CP + 1% TiO_2 (A), e) CP + 2% TiO_2 (A), f) CP + 1% TiO_2 (R), g) CP + 2% TiO_2 (R), h) CP + 1% ZnO , i) CP + 2% ZnO

Slika 26 prikazuje linije nominalne širine 0.2 mm snimljene mikroskopom pod povećanjem od 50x, a dobivene otiskivanjem svim modifikacijama CP boje.

Na fleksotiskarskim otiscima uobičajeno se zbog deformacije tiskovnog elementa na tiskovnoj formi uslijed pritiska u tisku pojavljuje *outline* na linijama (Slika 26.a). Ova pojava često može onemogućavati očitavanje bar kodova koji su otisnuti na polimernim podlogama.

Dodatkom većine nanočestica u CP boju postignuto je smanjenje ili potpuna eliminacija *outlinea* na linijama. Prilikom korištenja CP boje s dodatkom 1% nanočestica ZnO (Slika 26.h) postignuta je potpuna eliminacija stvaranja *outlinea*, a sličan efekt postignut je i dodatkom 2% rutilnog TiO₂ (Slika 26.g). Poboljšanje izgleda otisnutih linija vidljivo je na otiscima dobivenima svim modificiranim CP bojama, osim za boje s dodatkom 2% SiO₂ (Slika 26.c) i 1% anataznog TiO₂ (Slika 26.d).

Dodavanjem nanočestica u CP boju povećana je ukupna SPE sloja boje promjenama u disperznoj i polarnoj komponenti SPE, pa je stoga svakako moguće zaključiti da je i interakcija modificiranih boja s tiskovnom formom bila promijenjena. Konkretno, povećanjem polarne i ukupne SPE boje moglo se smanjiti slijevanje boje niz brid tiskovnog elementa na tiskovnoj formi i omogućiti zadržavanje boje na vrhu tiskovnog elementa. Adekvatnim pritiskom u tisku tako je došlo do uspješnog prijenosa boje na podlogu gotovo potpuno bez *outlinea*, čime se svakako značajno doprinijelo kvaliteti fleksotiskarskog otiska.

6. ZAKLJUČAK

Razvojem grafičke tehnologije omogućena je dodana vrijednost i zaštita otisnutog proizvoda. U ovom istraživanju dodatak različitih vrsta i koncentracija nanočestica u konvencionalnu UV-sušeću procesnu crnu (CP) i zaštitnu UV luminiscentnu (UVL) boju imao je dvostruku svrhu: dodatno zaštititi CP i UVL boje od krivotvorenja pomoću posredne detekcije prisustva nanočestica u boji FTIR-ATR spektroskopijom i ciljanu modifikaciju komponenti slobodne površinske energije za prilagodbu otiskivanju na tiskovne podloge različitih površinskih svojstava i optimizaciju kvalitete otisnutih motiva.

Korištene su nanočestice hidrofilnog SiO₂, anataznog i rutilnog TiO₂, i ZnO, u koncentracijama od 1% i 2%. Rezultati istraživanja pokazali su da nanočestice, s izuzetkom ZnO, ne utječu značajno na debljinu nanosa CP i UVL boje. Nešto manji nanos boje postignut dodatkom ZnO nanočestica moguće je pripisati utjecaju nanočestica na viskoznost UVL boje.

Ipak, navedena promjena, kao ni samo prisustvo bilo koje od korištenih nanočestica, nisu značajno utjecali na smanjenje postotka spektralne refleksije u području vidljivosti UVL boja pod UV zračenjem, niti na vizualni efekt UV luminiscencije. Utjecaj nanočestica tako nije bilo moguće detektirati vizualno. Također, nanočestice su zanemarivo utjecale na optička i kolorimetrijska svojstva CP boje kroz neznatno povećanje svjetline boja s dodatkom nanočestica.

Posredna detekcija nanočestica kroz njihov utjecaj na kemijske veze i skupine u otisnutim slojevima boje bila je moguća FTIR-ATR spektroskopijom koja je pokazala promjene u spektrima CP i UVL boja s nanočesticama u odnosu na boje bez nanočestica u *fingerprint* području, kao i na pojasevima vezanima uz druge kemijske skupine iz sastava UVL boje.

Rezultati izračuna slobodne površinske energije pokazali su da je moguće koristiti nanočestice kao modifikatore polarne i/ili disperzne komponente SPE u svrhu prilagodbe CP i UVL boje za otiskivanje na podloge različitih površinskih svojstava. Prilagodbom je moguće optimizirati parametre adhezije između boje i specifične podloge te utjecati na dimenzije i izgled ruba otisnutog motiva, poboljšavajući tako kvalitetu otiska. Za tiskovnu podlogu iz ovog istraživanja, dodaci 2% rutilnog TiO₂ i 1% ZnO najviše su utjecali na unapređenje kvalitete otisnutih liijskih motiva.

Sve postavljene hipoteze su potvrđene. Primjena fleksotiskarskih boja modificiranih nanočesticama bila bi iznimno prikladna za tisak na širok spektar polimernih podloga različitih površinskih svojstava, uključujući one biorazgradive. Također, primjena boja zaštićenih nanočesticama pogodna je u području zaštite ambalažnih proizvoda, npr. iz domene farmacije; kao i za sve ostale zaštite od krivotvorenja proizvoda i očuvanja integriteta brendova. Istovremena zaštita i poboljšanje kvalitete otisnutih tankih linija značajna je za motive kao što su bar kodovi i ostali slični elementi.

Najveći doprinos ovog istraživanja je mogućnost zaštite otiska uz istovremeno poboljšanje njegove kvalitete. Zaključno, ovo istraživanje otvorilo je mogućnost proširenja korištenja nanočestica u vidu različitih vrsta i koncentracija u procesnim, spotnim, luminiscentnim i ostalim posebnim bojama u području grafičke tehnologije.

7. ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Tamari Tomašegović na stručnom vodstvu, na podršci pri odabiru teme i stručnim savjetima te uloženom vremenu i pomoći pri izradi ovog rada. Također, zahvaljujem se i izv. prof. dr. sc. Sanji Mahović Poljaček na pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela.

8. LITERATURA

1. Što je krivotvorenje? | Stop krivotvorinama. Dostupno na: <http://www.stop-krivotvorinama-i-piratstvu.hr/hr/krivotvorenje-i-piratstvo/sto-je-krivotvorenje/>. 4.6.2022.
2. Poldrugač, P. Unapređenje metode otkrivanja krivotvorenih grafika iz područja vrijednosnica, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, (2011).
3. Pap, K., Agić, D., Gršić Žiljak, J., Modrić, D. & Žiljak, V. Razvoj sigurnosnog tiska vrijednosnica u Hrvatskoj. *Godišnjak 2019. Akad. Teh. Znan. Hrvat.* 311–322 (2019).
4. Lozo, B. Razvoj tiskarstva. Dostupno na: <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Nastavni%20materijali%20kolegij%20Razvoj%20tiskarstva.pdf>. 4.6.2022.
5. Ražov, L. Mikrotisak u digitalnom tisku. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, (2015).
6. Poljaček, S. M., Priselac, D., Elesini, U. S., Leskovšek, M. & Leskovac, M. Preparation, properties, and laser processing of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with addition of natural fibers as a potential for printing plates application. *Polym. Eng. Sci.* **61**, 2295–2310 (2021).
7. Tomašegović, T. T. *et al.* Properties and Colorimetric Performance of Screen-Printed Thermochromic/UV-Visible Fluorescent Hybrid Ink Systems. *Appl. Sci.* 2021, Vol. 11, Page 11414 **11**, 11414 (2021).
8. Marošević Dolovski, A., Stržić Jakovljević, M., Mahović Poljaček, S. & Tomašegović, T. Thermochromic effect and adhesion parameters of liquid crystal-based printing ink on recycled printing substrates. in *Proceedings of the 2nd International Conference on Circular Packaging* 305–310 (2021).
9. Filatelija Hunjak - Raspoznavanje vrsta tiska. Dostupno na: <https://filatelija-hunjak.hr/10-filatelija/71-raspoznavanje-vrsta-tiska>. 4.6.2022.
10. Poljaček, S. M., Cigula, T., Tomašegović, T. & Brajnović, O. Meeting the Quality Requirements in the Flexographic Plate Making Process. (2014). Dostupno na:

- https://www.internationalcircle.net/circular/issues/13_01/ICJ_06_2013_06_072.pdf.
4.6.2022.
11. Mahović Poljaček, S. CtP tehnologije - digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi. Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, (2021).
 12. Opća svojstva tiskarskih boja. Dostupno na:
http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_%20opca%20svojstva%20i%20reologija.pdf.
4.6.2022.
 13. Baksa, P. Utjecaj linijature i volumena aniloks valjaka na boju u fleksotisku. Diplomski rad, Sveučilište Sjever, (2021). Dostupno na:
<https://zir.nsk.hr/islandora/object/unin:4285/datastream/PDF/view>. 4.6.2022.
 14. Jambrošić, N. Utjecaj ponovnog korištenja boja na kvalitetu fleksotiska. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, (2010).
 15. Valdec, D. Utjecaj promjenjivih parametara fleksotiska na geometriju rasterskog elementa predotisnute tiskovne podloge. *Tahnički Vjesn.* **20**, 659–667 (2013).
 16. Miljković, P., Valdec, D. & Matijević, M. The impact of printing substrate on dot deformation in flexography. *Teh. Vjesn.* **25**, 509–515 (2018).
 17. Gojo, M. & Poljaček, S. M. *Osnove tiskovnih formi*. (Grafički fakultet, 2013).
 18. Ivanković, M. Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici. Dostupno na:
<https://hrcak.srce.hr/68146>. 4.6.2022.
 19. Bota, J., Vukoje, M., Brozović, M. & Hrnjak-Murgić, Z. Reduced water permeability of biodegradable PCL nanocomposite coated paperboard packaging. in *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* vol. 31 417–424 (Assoc. of Chemists and Chemical Engineers of Croatia, 2018).
 20. Watkins, C. C. Surface modification of titanium dioxide nanoparticles. (2016).
Dostupno na:
https://ir.ua.edu/bitstream/handle/123456789/2640/file_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y. 4.6.2022.
 21. Bota, J., Kratofil Krehula, L., Katančić, Z., Brozović, M. & Hrnjak-Murgić, Z. Surface

- characteristics and enhancement of water vapour properties of paperboard coated with polycaprolactone nanocomposites. *J. Adhes. Sci. Technol.* **31**, 466–486 (2017).
22. Bota, J. Optimizacija svojstava premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje. Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, (2017).
 23. Nguyen, T. V. *et al.* Effect of rutile titania dioxide nanoparticles on the mechanical property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 45015 (2016).
 24. TiO₂ Impact On Paint Weather Resistance - Coatings World. https://www.coatingsworld.com/issues/2017-09-01/view_features/tio2-impact-on-paint-weather-resistance/.
 25. Solano, R., Patiño-Ruiz, D. & Herrera, A. Preparation of modified paints with nano-structured additives and its potential applications. *Nanomater. Nanotechnol.* **10**, (2020).
 26. Poljaček, S. M., Tomašegović, T., Leskovšek, M. & Elesini, U. S. Effect of SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles on the Performance of UV Visible Fluorescent Coatings. *Coatings 2021, Vol. 11, Page 928* **11**, 928 (2021).
 27. Ferch, H. Amorphous synthetic silica products in powder form. Part 2. Applications [1]. *Prog. Org. Coatings* **10**, 91–118 (1982).
 28. Product Fact Sheets - Evonik Industries. Dostupno na: <https://www.coating-additives.com/en/downloads-and-videos/product-fact-sheets>. 4.6.2022.
 29. Al-Kattan, A. *et al.* Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO₂. *Chemosphere* **119**, 1314–1321 (2015).
 30. Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M. & Kimura, Y. Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance. *Prog. Org. Coatings* **55**, 276–283 (2006).
 31. Zhou, S., Wu, L., Sun, J. & Shen, W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Prog. Org. Coatings* **45**, 33–42 (2002).
 32. Hudika, T., Tomašegović, T., Cigula, T. & Prša, M. Polycaprolactone primers with zinc oxide and silicon dioxide nanoparticles for paper substrates: Influence on the properties

- of cyan and magenta offset prints. *Color. Technol.* **136**, 435–449 (2020).
33. Petković, G., Vukoje, M., Bota, J. & Pasanec Preprotić, S. Enhancement of Polyvinyl Acetate (PVAc) Adhesion Performance by SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles. *Coatings* **9**, 707 (2019).
 34. Wang, Z. *et al.* Effect of ultraviolet absorber on photo-degradation of epoxy coating studied by slow positron beam. *Acta Phys. Pol. A* **132**, 1523–1526 (2017).
 35. Park, J., Kim, S. Y., An, S., Lee, Y. & Kim, H. UV-Curable Fluorinated Crosslinkable Polyurethane-Acrylates for Marine Antifouling Coatings. **23**, 148–157 (2017).
 36. US20150225597A1 - UV cured varnish and process for preparing the same - Google Patents. Dostupno na: <https://patents.google.com/patent/US20150225597A1/en>. 4.6.2022.
 37. Nguyen, T. V. *et al.* The role of organic and inorganic UV-absorbents on photopolymerization and mechanical properties of acrylate-urethane coating. *Mater. Today Commun.* **22**, 100780 (2020).
 38. Cigula, T., Hudika, T. & Tomašegović, T. Lightfastness, surface and interfacial properties of colour-printed paper substrates coated with PCL/ZnO and PCL/TiO₂ nanocomposites. *Surfaces and Interfaces* **27**, 101522 (2021).
 39. Tomašegović, T., Poljaček, S. M. & Leskovac, M. UVA and UVC modification of photo polymeric surface and application for flexographic deposition of thin coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, (2016).
 40. Tomašegović, T., Poljaček, S. M., Jakovljević, M. S. & Dolovski, A. M. Properties and colorimetric performance of screen-printed thermochromic/uv-visible fluorescent hybrid ink systems. *Appl. Sci.* **11**, 11414 (2021).
 41. Biodegradable pharmaceutical packaging is now possible - heisglobal. Dostupno na: <https://heisglobal.com/en/biodegradable-pharmaceutical-packaging-is-now-possible/>. 4.6.2022.
 42. Fenouillot, F., Cassagnau, P. & Majesté, J. C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer (Guildf)*. **50**, 1333–1350 (2009).

43. Mahovic Poljaček, S., Tomašegović, T., Cigula, T., Gojo, M. & Milčić, D. Formation of the Printing Elements in the Photopolymer Material Used in Flexography. *Key Eng. Mater.* **611–612**, 883–891 (2014).

9. POPIS SLIKA I TABLICA

SLIKE

Slika 1: Redosljed tiska nižih i viših nominalnih vrijednosti eura

Slika 2: Tiskovna forma za fleksotisak

Slika 3: LAMS postupak izrade tiskovne forme a) Predekspozicija – izlaganje stražnjeg dijela tiskovne forme UV zračenju (UV-A), b) Ispis u CtP uređaju – ablacija LAMS maske, c) Glavna ekspozicija – UV zračenje-formiranje TE (UV-A), d) Razvijanje – najčešće kemijsko razvijanje, e) Sušenje, f) Postekspozicija - UV zračenje (UV-A, UV-C)

Slika 4: TIL postupak izrade tiskovne forme: a) Ablacija TIL filma laserom (Thermal Imaging Layer), b) Laminiranje filma na polimer, c) Predekspozicija, d) Glavna ekspozicija, e) Uklanjanje TIL filma, f) Razvijanje, g) Sušenje, h) Postekspozicija

Slika 5: Usporedba LAMS (lijevo) i TIL (desno) tiskovnih formi

Slika 6: lijevo - sastav UV boja, desno - sastav EB boja

Slika 7: UV luminiscentne boje bez i sa dodatkom nanočestica pod UV izvorom zračenja, redom s lijeva na desno: boja bez nanočestica, 2% TiO₂ (A), 2% TiO₂ (R), 2% ZnO, 2% SiO₂

Slika 8: IGT F1 Basic

Slika 9: SaluTron D4-Fe

Slika 10: Ocean Optics USB 2000+

Slika 11: Techkon SpectroDens B703902 spektrofotometar

Slika 12: Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrofotometar

Slika 13: Goniometar Data Physics OCA 30

Slika 14: Mikroskop Olympus BX 51

Slika 15: Spektralna refleksija *Melinex* podloge i UVL boje bez nanočestica

Slika 16: Usporedba spektralne refleksije UVL boje bez nanočestica i: a) boja s dodatkom SiO₂, b) boja s dodatkom rutilnog TiO₂, c) boja s dodatkom anataznog TiO₂, d) boja s dodatkom ZnO

Slika 17: Mikrokopski prikaz otisnutih UVL boja na podlozi promatrano pod UV izvorom zračenja i povećanjem 50x: a) UVL bez nanočestica, b) UVL + 2% SiO₂, c) UVL + 2% TiO₂ (R), d) UVL + 2% TiO₂ (A), e) UVL + 2% ZnO

Slika 18: Svjetlina otisnutih CP boja bez i sa dodatkom nanočestica

Slika 19: a*/b* dijagram izmjerenih vrijednosti otisnutih CP boja bez i sa nanočesticama

Slika 20: FTIR-ATR spektri osnovne UVL boje i UVL boja s dodatkom nanočestica

Slika 21: FTIR-ATR spektri osnovne CP boje i CP boja s dodatkom nanočestica

Slika 22: Komponente slobodne površinske energije osnovne UVL boje i UVL boja s dodatkom nanočestica

Slika 23: Komponente slobodne površinske energije osnovne CP boje i CP boja s dodatkom nanočestica

Slika 24: Parametri adhezije između UVL boja i *Melinex* podloge: a) međupovršinska napetost, b) termodinamički rad adhezije, c) koeficijent razlijevanja

Slika 25: Parametri adhezije između CP boja i *Melinex* podloge: a) međupovršinska napetost, b) termodinamički rad adhezije, c) koeficijent razlijevanja

Slika 26: Linije nominalne širine 0.2 mm snimljene mikroskopom, povećanje 50x: a) CP, b) CP + 1% SiO₂, c) CP + 2% SiO₂, d) CP + 1% TiO₂ (A), e) CP + 2% TiO₂ (A), f) CP + 1% TiO₂ (R), g) CP + 2% TiO₂ (R), h) CP + 1% ZnO, i) CP + 2% ZnO

TABLICE

Tablica 1: Specifikacije korištenih nanočestica

Tablica 2: Izmjerene debljine otisnutih slojeva UVL i CP boja

Tablica 3: Izmjerena gustoća obojenja otisnutih CP slojeva boje

Tablica 4: Izmjerene širine linija u pozitivu otisnutih CP bojama

Tablica 5: Izmjerene širine linija u negativu otisnutih CP bojama

10. SAŽETAK

Ivona Jurišić

Dualna uloga nanočestica u fleksotiskarskim bojama za konvencionalne otiske i zaštitne UV luminiscentne elemente

Razvojem grafičke tehnologije i uslijed sve većih potreba tržišta, zaštita otisnutog proizvoda od krivotvorenja postaje sve sofisticiranija i sve češće korištena, uz zahtjev za održanom kvalitetom otiska. U ovom istraživanju korištene su konvencionalna procesna (CP) i UV luminiscentna (UVL) boja za fleksotisak u koje su dodane različite koncentracije nanočestica silicijevog dioksida (SiO_2), rutilnog i anataznog titanijevog dioksida (TiO_2) te cinkovog oksida (ZnO). Dodatak nanočestica u navedene boje imao je dvojaku svrhu: zaštititi CP i UVL boje od krivotvorenja te ciljano modificirati površinska svojstva boja za prilagodbu otiskivanju na različite tiskovne podloge i optimizaciju kvalitete otisnutih motiva.

Rezultati istraživanja pokazali su da nanočestice ne utječu na smanjenje postotka spektralne refleksije u području vidljivosti UVL boja pod UV zračenjem, niti na vizualni efekt UV luminiscencije. Također, nanočestice su zanemarivo utjecale na optička i kolorimetrijska svojstva CP boja kroz neznatno povećanje svjetline boja s dodatkom nanočestica. Posredna detekcija nanočestica kroz njihovu interakciju s bojama bila je moguća FTIR-ATR spektroskopijom koja je pokazala promjene u spektrima CP i UVL boja s nanočesticama u odnosu na boje bez nanočestica u *fingerprint* području, kao i u karakterističnim pojasevima kemijskih skupina viših valnih brojeva iz sastava UVL boje. Rezultati izračuna slobodne površinske energije pokazali su da je moguće koristiti nanočestice kao modifikatore polarne i/ili disperzne komponente slobodne površinske energije u svrhu prilagodbe CP i UVL boje za otiskivanje na podloge različitih površinskih svojstava. Dodatkom nanočestica moguće je optimizirati parametre adhezije između boje i specifične podloge te utjecati na dimenzije i izgled ruba otisnutog motiva, poboljšavajući tako kvalitetu otiska. Ovo istraživanje otvorilo je mogućnost proširenja korištenja nanočestica u vidu različitih vrsta i koncentracija u procesnim, spotnim, luminiscentnim i ostalim posebnim bojama u području grafičke tehnologije.

Ključne riječi: UV luminiscencija, nanočestice, FTIR-ATR spektroskopija, adhezija, kvaliteta otiska.

11. SUMMARY

Ivona Jurišić

Dual function of nanoparticles in flexographic inks for conventional prints and protective UV luminescent elements

With the development of the graphic technology and growing needs of the market, the protection of the printed product from counterfeiting has become more sophisticated and increasingly used, with the demand for maintained print quality. Conventional process (CP) and UV luminescent (UVL) flexographic inks modified by addition of different concentrations of nanoparticles of silicon dioxide (SiO_2), rutile and anatase titanium dioxide (TiO_2), and zinc oxide (ZnO) were used in this research. The addition of nanoparticles to these inks had a dual purpose: to protect CP and UVL inks from counterfeiting, and to purposefully modify the surface properties of inks to adapt them to printing on different printing substrates and optimize the quality of printed motives.

The results of the research have showed that nanoparticles do not affect the spectral reflection of UVL inks observed under UV radiation significantly, nor the visual effect of UV luminescence. Also, nanoparticles had a negligible effect on the optical and colorimetric properties of CP inks observable through a slight increase in color lightness after the addition of nanoparticles. Indirect detection of nanoparticles through their interaction with CP and UVL inks was possible by FTIR-ATR spectroscopy which showed changes in the spectra of CP and UVL inks with nanoparticles compared to nanoparticle-free inks in the fingerprint range, as well as in the characteristic bands at higher wavenumbers for UVL ink. The results of surface free energy calculations showed that it is possible to use nanoparticles as modifiers of polar and/or dispersive components of surface free energy to adapt CP and UVL inks for printing on substrates of different surface properties. By adding nanoparticles, it is possible to optimize the adhesion parameters between the inks and the specific substrate, and to influence the dimensions and appearance of the edge of the printed motives, thus improving the print quality. This research opened the possibility of expanding the use of nanoparticles of different types and concentrations for process, spot, luminescent and other special inks in the field of graphic technology.

Keywords: UV luminescence, nanoparticles, FTIR-ATR spectroscopy, adhesion, print quality.

12. ŽIVOTOPIS

Ivona Jurišić, univ.bacc.ing.techn.graph., studentica je prve godine Diplomskog sveučilišnog studija grafičke tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu Grafičkom fakultetu. Za vrijeme studija uz redovne obveze bavi se znanstvenim radom te je sudjelovala na skupu *Matrib 2021.* i prezentirala rezultate svojih istraživanja na Tehnologijadi 2022 i skupu *Tiskarstvo i dizajn 2022.* Njeni interesi iz područja grafičke tehnologije uključuju zaštitu dokumenata i vrijednosnica, holografiju i boje za tisak sa posebnim efektima.