

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Mateja Puhalo, Ana Slugić

Prirodno starenje TiO_2 premaza nanesenih tehnikom Inkjeta

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Katedri za tisak pod vodstvom doc. dr. sc. Igora Majnarića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

ΔE	Razlika u obojenju
ΔL	Razlika u svjetlini
ΔC	Razlika u kromatičnosti
ΔH	Razlika u tonu
CMYK	eng. <i>Cyan Magenta Yellow Key</i> , suptraktivna sinteza boja koja se koristi u tisku (četiri procesne boje – cijan, magenta, žuta i crna)
DOD	eng. <i>Drop on Demand</i> ; kapljica na zahtjev
FM	Frekventno modulirano rastiranje
LED	eng. <i>Light emitting Diode</i> ; svjetleća dioda
RIP	eng. <i>Raster image processing</i>
RTV	Rastertonska vrijednost
UV	Ultraljubičasto područje elektromagnetskog spektra
UVA	Ultraljubičasto područje elektromagnetskog spektra, valne dužine 400 – 315 nm

Sadržaj rada

1. Uvod	1
2. Hipoteza i opći i specifični ciljevi rada	4
3. Materijali i metode rada	5
3.1. Korišteni materijali, tiskarski stroj i mjerni uređaj.....	5
3.1.1. Tiskovna podloga	5
3.1.2. Tiskarski stroj	5
3.1.3. Korišteno UV Inkjet bojilo	6
3.1.4. Spektrofotometar X-Rite DTP20 „Pulse“.....	7
3.2. Metodologija rada.....	7
3.2.1. Izlaganje uzoraka i klimatski uvjeti tijekom eksperimenta	7
3.2.2. Kolorimetrijsko mjerenje i određivanje razlika u obojenju.....	11
4. Rezultati	13
4.1. Kolorne promjene nastale tijekom ljetnog perioda.....	13
4.2. RTV vrijednosti bijelih otisaka nastalih tijekom ljetnog perioda.....	14
5. Rasprava	17
5.1. Promjene po slojevima	17
5.2. Promjena s obzirom na RTV vrijednosti	17
6. Zaključci	20
7. Zahvale	21
8. Popis literature	22
Sažetak	24
Summary	25

1. Uvod

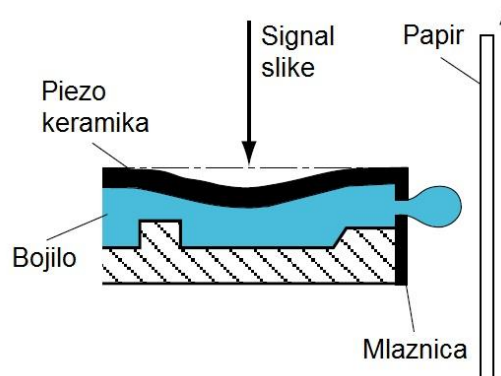
U dizajnu mnogih grafičkih proizvoda sve se češće koristi tisak bijele boje na crnu tiskovnu podlogu ili crno otisnutu površinu. Za takve je izvedbe potreban veliki nanos bojila, te se pojavljuju problemi s ujednačenim prekrivanjem i točnošću pasera kod sitnijih tiskovnih elemenata. Novi Inkjet tiskarski strojevi mogu tiskati na sve tipove tiskovnih podloga, te mogu otiskivati i bijela bojila.

Poslije elektrofotografije, Inkjet je najrazvijenija tehnika digitalnog tiska. To je u potpunosti beskontaktna tehnika tiska jer se bojilo nanosi direktno iz mlaznica na tiskovnu podlogu. Druga su važna karakteristika Inkjeta tekuća bojila, koja moraju biti takva da bi mogla formirati kapljicu. Promjer kapljice je približno $30\mu\text{m}$, a volumen 14pL .

Dva osnovna principa Inkjeta su:

- 1) **Kontinuirani Inkjet** - kontinuirani mlaz bojila stalno fluktuiraju, te se formirane kapljice selektivno usmjeravaju do same podloge, dok se ostatak bojila vraća natrag u sustav.
- 2) **Kapljica na zahtjev** (DOD – Drop on demand) – pojedinačna se kapljica formira i propušta kroz mlaznice samo ukoliko je potrebno formirati tiskovni element. Postoje tri vrste DOD tehnologije:
 - a) Termalni Inkjet (Bubble jet)
 - b) Piezo Inkjet
 - c) Elektrostatski Inkjet.

Danas se u većini slučajeva koriste DOD tehnologije, od kojih najveću primjenu ima piezo Inkjet. Kod piezo Inkjeta kapljica se formira i izbacuje iz mlaznice deformacijom mikrokomore (slika 1). Do ovakve deformacije dolazi dolaskom električnih signala do mikroelemenata, koji su napravljeni od piezokeramike, koja ima distorzijska svojstva dolaskom električnog naboja.

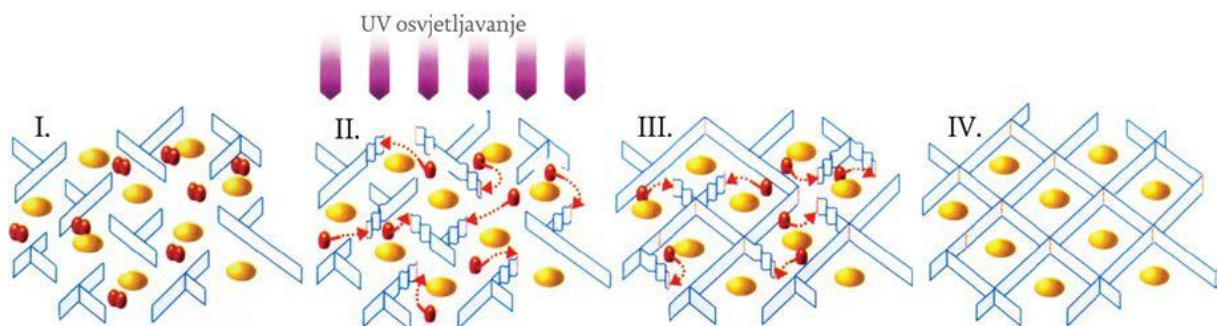


Slika 1: Princip piezo Inkjeta

Ovakvom tehnologijom mogu se koristiti različita bojila. Općenito se bojila dijele u dvije glavne kategorije: tekuća i hot-melt bojila. Ovisno o tekućoj komponenti, tekuća se pak bojila dijele na standardna bojila, koja mogu biti na bazi vode ili na bazi otapala, te UV bojila. [1]

U posljednje se vrijeme sve češće koriste UV bojila. Ona se sastoje od reaktivnih monomera, fotoinicijatora, oligomera, pigmentata i dodataka. [2]

Nakon nanašanja na tiskovnu podlogu, UV bojila se osvjetljavaju UV svjetlom (slika 2). Tu svjetlost apsorbiraju fotoinicijatori u bojilu, koji pobuđuju radikale, te tako dolazi do procesa polimerizacije. Rezultat toga je trenutno stvrdnuti film bojila, koji više nije mokar već suh.



Slika 2: Faze polimerizacije UV bojila sušenjem UV izvorom svjetla

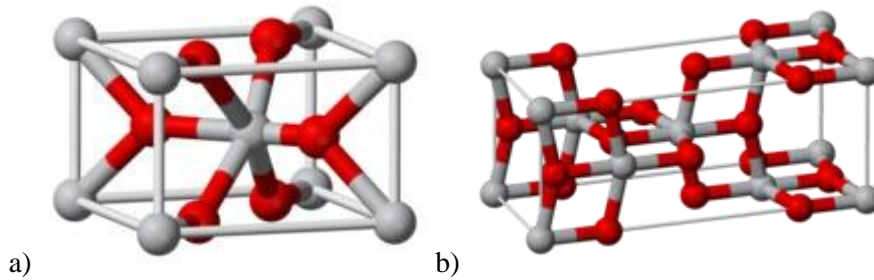
U grafičkoj je industriji otiskivanje bijele boje u velikoj primjeni. Time je omogućeno tiskanje na transparentnim materijalima, ali i na onim koji su u boji, gdje bijela boja služi kao pozadina (slika 3).



Slika 3: Primjer otiskivanja bijele boje

Trenutno najčešće upotrebljavan bijeli pigment je titan dioksid (TiO_2), koji se koristi u 80% bijelih boja. [3] Ovaj pigment je zamijenio gotovo sve druge bijele pigmente. Otisnuti sloj titan dioksida posjeduje izvrsna mehanička svojstva (otporan je na habanje), vrlo je svjetlostalan (pod utjecajem svjetla ne mijenja se ton), te je termostabilan (otporan na visoke temperature). Titan dioksid je, također, neproziran pigment, čime je veliku primjenu pronašao u tisku ambalaže.

Strukturalno, postoje dvije vrste titan dioksida: anatasa i rutil (slika 4). Rutil pigment ima veći indeks loma, veću neprozirnost i grublju strukturu. Anatase pigment je stabilniji i zbog svoje se mekše strukture više koristi u tekućim bojilima. [4] Rutil se koristi više kao otvrđivač, koji će svojim faktorom refleksije (2.71) biti više neproziran od anatase (2.55). Takav titan dioksid u spoju s ostalim bojilima može proizvesti i do 400 tonskih nijansi. [5]



*Slika 4. Strukturalni prikaz molekula:
a) rutil pigmenta i b) anatase pigmenta*

U proizvodnji titan dioksida primjenjuju se dva procesa izbjeljivanja (klorni i sulfatni). Titan dioksid nastao klornim procesom posjeduje veću abrazivnost, što može stvoriti probleme pri nanašanju na tiskovnu podlogu.

Ovakvi se pigmenti proizvode u različitim stupnjevima bjeline, pri čemu se miješaju s elementima kao što su: cink, aluminij, cirkonij ili silicijev oksid (silica). Samim time, pigment se sastoji od dvije komponente. To su titan dioksid (TiO_2) (oko 80% do 99.9%) te dodani specifičan oksid (AlO, SiO, ZrO ili ZnO). Ponekad se u veoma malom postotku dodaje i neki organski premaz. Ovakav bijeli pigment mnogo je kvalitetniji, teže je njegovo manipuliranje, te posjeduje veći sjaj.

Osim titan dioksida, postoje i drugi bijeli pigmenti. To su cink sulfid (ZnS), kalcij karbonat (CaCO_3), litofon (spoj BaSO_4 i ZnS) i drugi. Međutim, zbog njihovih svojstava rjeđe se upotrebljavaju kao pigmenti u grafičkim bojilima.

2. Hipoteza i opći i specifični ciljevi rada

Tehnikom Inkjeta moguće je izvoditi otiskivanja na različitim tiskovnim podlogama. Primjenom bijele boje moguće je otiskivati i na crne tiskovne podloge. Postavlja se pitanje kojom se uspješnošću mogu otisnuti bijeli tonovi i kolika je optimalna debljina nanosa bojila. Budući da se tijekom korištenja otisci izlažu različitim klimatskim uvjetima, postavlja se pitanje kako će se ponašati otisci koji se izlažu realnoj atmosferi u duljem vremenskom periodu. Konkretno, u ovom se radu govori o ljetnom periodu u trajanju od tri mjeseca.

Ovom je radu cilj uviđanje postojanosti Inkjet otisaka otisnutih bijelom bojom koja suši uz pomoć LED izvora (UVA područje zračenja). Želja je utvrditi hoće li se bijeli tonovi mijenjati, kako bi se utvrdila mogućnost dugotrajnijeg korištenje grafičkih proizvoda otisnutih bijelom bojom na crnom papiru.

Prije provođenja eksperimenta postavili smo dvije hipoteze. Prva je pretpostavka da će deblji nanosi bojila biti postojaniji na vanjske atmosferske prilike od tanjih nanosa. Druga hipoteza pretpostavlja da će otisnuto bijelo bojilo uslijed prirodnog starenja promijeniti kolorne karakteristike.

Istraživanje postojanosti otisaka metodom prirodnog starenja izvršeno je u ljetnom vremenskom periodu (od 18. lipnja do 10. rujna 2012. godine), kojeg karakteriziraju više temperature zraka, manja relativna vlažnost zraka i visok UV indeks sunčevog zračenja.

3. Materijali i metode rada

3.1. Korišteni materijali, tiskarski stroj i mjerni uređaj

Kako bi se mogao realizirati eksperiment prirodnog starenja TiO_2 premaza, bilo je potrebno otisnuti uzorke na kojima će se provesti proces prirodnog starenja, te izvršiti mjerenja ostarjelih uzoraka i analizirati dobiveni podaci. Kako bi se osigurala ponovljivost eksperimenta, potrebno je pobliže opisati korištenu tiskovnu podlogu, tiskarski stroj, tiskarsko bojilo, mjerne uređaje za analizu kolornih vrijednosti i vremenske uvjete koji su vladali tijekom eksperimenta.

3.1.1. Tiskovna podloga

Kao tiskovna podloga korišten je papir Splendorlux Color Intenso Nero, čija je gramatura 250 g/m^2 (prema podjeli po Klemmu ova tiskovna podloga spada u skupinu kartona). Riječ je o višeslojnom kartonu izrađenom iz ekološke pulpe bez klora. [6] Karton je jednostrano premazan, takozvanom cast-coated tehnikom, kod koje se visoka sjajnost premazane strane postiže vrućim kromiranim cilindrom. [7] Premaz je na bazi vode, a karton je potpuno biorazgradiv, čime je moguća njegova uspješna reciklacija. [6] Specifikacije tiskovne podloge vidljive su u tablici 1.

Tablica 1: Tehničke karakteristike papira Splendorlux Color Intenso Nero 250 g/m^2

Gramatura	$250 \text{ g/m}^2 \pm 5\%$
Debljina	$300 \mu\text{m}$
Specifični volumen (prostorna masa)	$1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$
Elastičnost vlakana i otpornost na savijanje - uzdužno	160 mN
Elastičnost vlakana i otpornost na savijanje - poprečno	81 mN
Prekidna dužina – uzdužni smjer	7000 m
Prekidna dužina – poprečni smjer	3000 m
Sjaj	$92\% \pm 3$
Glatkoća (sitova strana)	$260 \text{ ml/min} \pm 50$
Relativna vlažnost unutar kupa	$50\% \pm 5$

3.1.2. Tiskarski stroj

Za otiskivanje uzoraka koristio se Inkjet tiskarski stroj Roland VersaUV LEC-300 (slika 5), koji radi principom piezo Inkjeta. Osim tiska, Roland VersaUV LEC-300 stroj ima i mogućnost rezanja. Printer koristi ECO-UV bojila, dostupna u pet boja (cijan, magenta, žuta, crna i bijela), plus dodatni lak. Shodno potrebama našeg eksperimenta, za otiskivanje je korištena samo bijela boja. Sušenje bojila UV zračenjem momentalno je, a u tu se svrhu koriste dvije UV LED lampe. [8] Specifikacije korištenog tiskarskog stroja vidljive su u tablici 2.

Tablica 2: Tehničke karakteristike stroja Roland VersaUV LEC-300

Tehnologija otiskivanja		Piezo Inkjet
Tiskovne podloge	Širina	182-762 mm
	Debljina	Max. 1 mm
Bojilo	Vrsta	ECO-UV 220-cc
	Boje	Šest boja – CMYK + bijela + lak
Sušenje bojila		dvije UV LED lampe
Rezolucija tiska		Max. 1440x720 dpi



Slika 5: Roland VersaUV LEC-300

Konekcija DTP računala i Rolanda VersaUV LEC-300 izvršena je preko RIP softvera VersaWorks, koji je prilagođen Rolandovim strojevima. VersaWorks dolazi zajedno s printerom, te omogućuje pretvaranje slike u rasterski oblik, koristeći PostScript 3. Podaci se u tom obliku šalju direktno na printer. To je omogućeno primjenom precizno reguliranog sistema za kretanje tiskovne podloge, koje se prati foto ćelijama.

Postavke RIP-a bile su određene za tisak tri tipa otisaka:

- a) Tisak bijele boje s jednim nanosom
- b) Tisak bijele boje s dva nanosa
- c) Tisak bijele boje s tri nanosa.

Forma s bijelim tiskovnim elementima generirana je u Adobe Illustratoru CS3, gdje su formirana polja od 20%, 40%, 60%, 80% i 100% RTV.

3.1.3. Korišteno UV Inkjet bojilo

Kod otiskivanja je korišteno bijelo Roland ECO-UV bojilo, čiji je spremnik kapaciteta 220ml. Namijenjeno je isključivo printerima serije VersaUV. Komponente bojila izražene u težinskim postocima su: akrilni esteri 30-40%, titan dioksid 10-20%, heksametilen diakrilat 10-20%, tripropilen glikol diakrilat 10-20%, derivati fosfin oksida 5-15%, ostali fotoosjetljivi monomeri 0-5% i sintetičke smole 0.5-5%. Bojilo je bijela tekućina viskoznosti od 6 do 8 mPa·s, specifičnog je mirisa i hlapišta, koje se odvija na temperaturi od 66°C. Tekuće bojilo je nestabilno pod utjecajem topline i/ili svjetla, budući da u uvjetima visoke temperature i UV svjetla ubrzano polimerizira. [9]

3.1.4. Spektrofotometar X-Rite DTP20 „Pulse“

Svi su uzorci mjereni spektrofotometrom X-Rite DTP20 „Pulse“. Uređaj je prije mjerenja kalibriran na standardnoj bijeloj podlozi. Spektrofotometar mjeri refleksiju obojenog uzorka, a kao rezultat mjerenja dobivaju se $L^*a^*b^*$, LCH i spektralne vrijednosti. Specifikacije spektrofotometra prikazane su u tablici 3.

Tablica 3: Specifikacije spektrofotometra X-Rite DTP20 „Pulse“

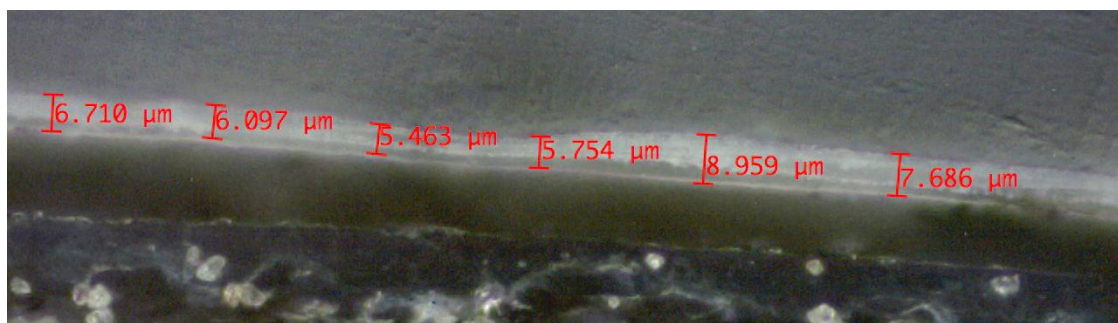
Spektralni senzor	LIST tehnologija
Mjerna geometrija	0°/45° ANSI/ISO 5.4
Mjerni zaslon	promjer 3.2 mm
Izvor svjetla	2850 K
Spektralni raspon	400 – 700 nm
Raspon refleksije	0-160% R
Ponovljivost na bijelom	0.2 ΔE_{94} max; ± 0.01 D max
Interno instrumentsko slaganje	Prosječno $<0.3 \Delta E_{94}$; $<0.6 \Delta E_{94}$ max
Dimenzije uređaja	6.1 cm x 6.1 cm x 13.2 cm
Težina uređaja	258 g

3.2. Metodologija rada

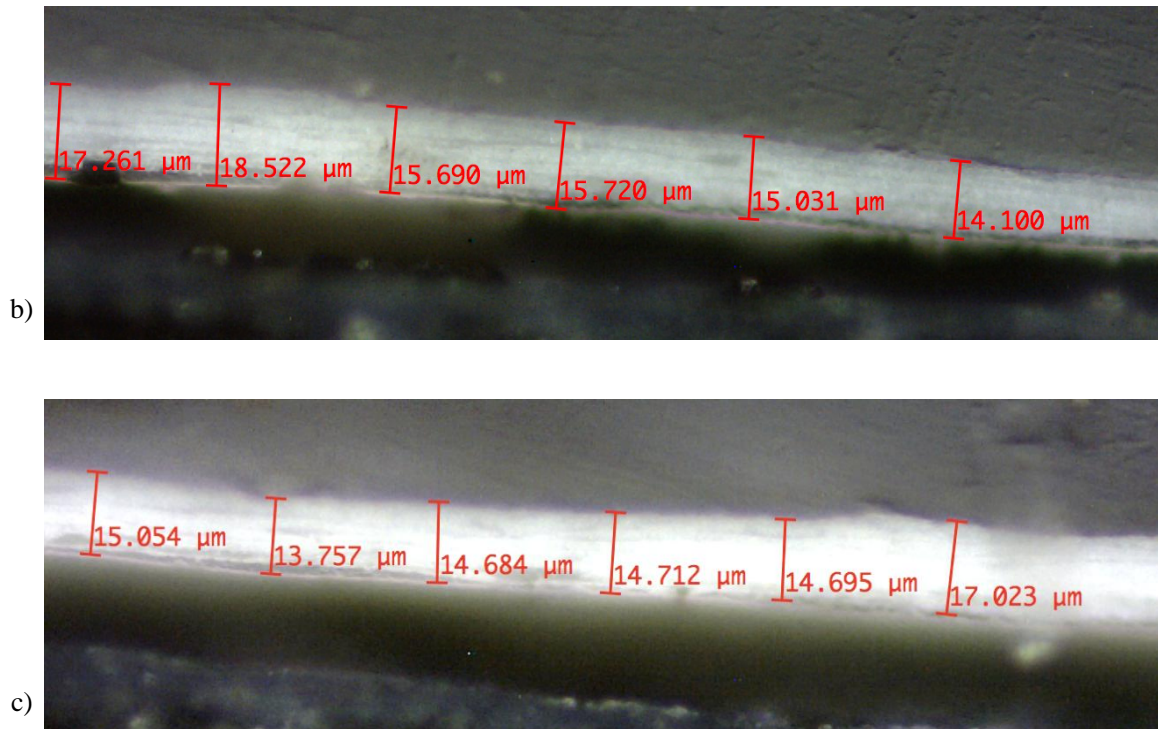
3.2.1. Izlaganje uzoraka i klimatski uvjeti tijekom eksperimenta

Shodno postavkama RIP-a, dobili smo otiske s jednim, dva i tri nanosa bijele boje. Set uzoraka koji su sačinjavali po jedan uzorak s jednim, dva i tri nanosa bijele boje izmjeren je odmah nakon tiska spektrofotometrom X-Rite DTP20 „Pulse“. To je mjerenje definirano kao nulto mjerenje.

Kako bi se odredio nanos bojila, potrebno je napraviti presjek otiska. To je moguće stavljanjem uzorka u dvokomponentnu epoksi smolu, koju je moguće rezati. Slike poprečnog presjeka i izmjerena debljina sloja prikazani su na slici 6. Uzorci su slikani mikroskopom Leica DM 2500, povećanjem 400 puta. Prilikom slikanja korišten je polarizacijski filter, koji se koristi za uklanjanje refleksije. Nanosi bojila nisu ujednačeni na čitavoj površini uzoraka, zbog mnogobrojnih uvjeta kojima su izloženi. Prosječna debljina nanosa jednog sloja TiO_2 je $6.18 \mu\text{m}$. Kod dva nanosa prosječna debljina iznosi $14.27 \mu\text{m}$, dok je prosječna debljina tri nanosa TiO_2 $16.45 \mu\text{m}$. Debljina nanosa mjerena je programom ImageJ na dvanaest mjesta, te je prosječna debljina dobivena izračunom njihove aritmetičke sredine.



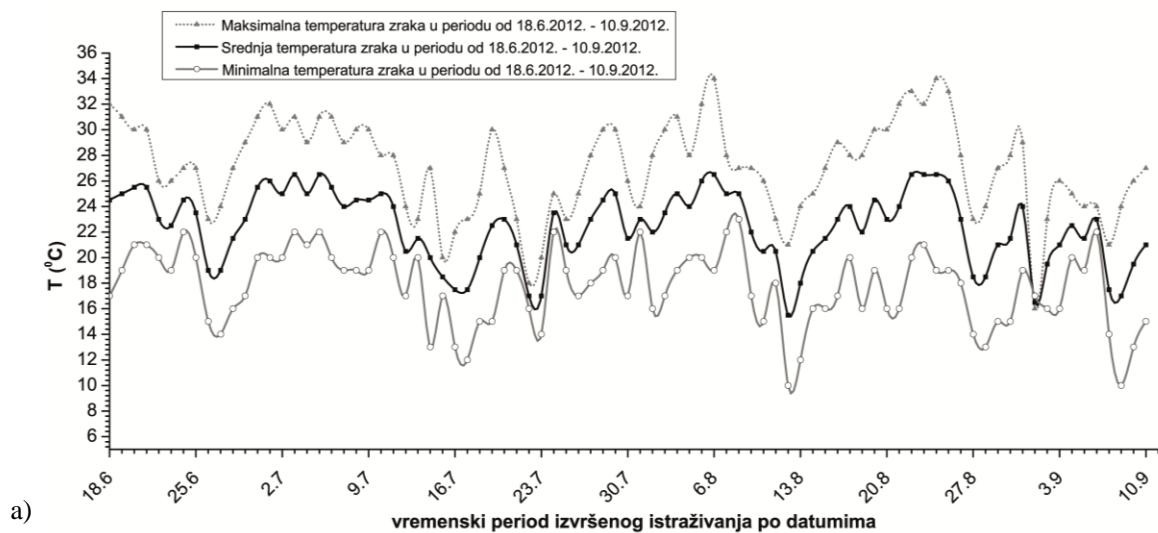
a)

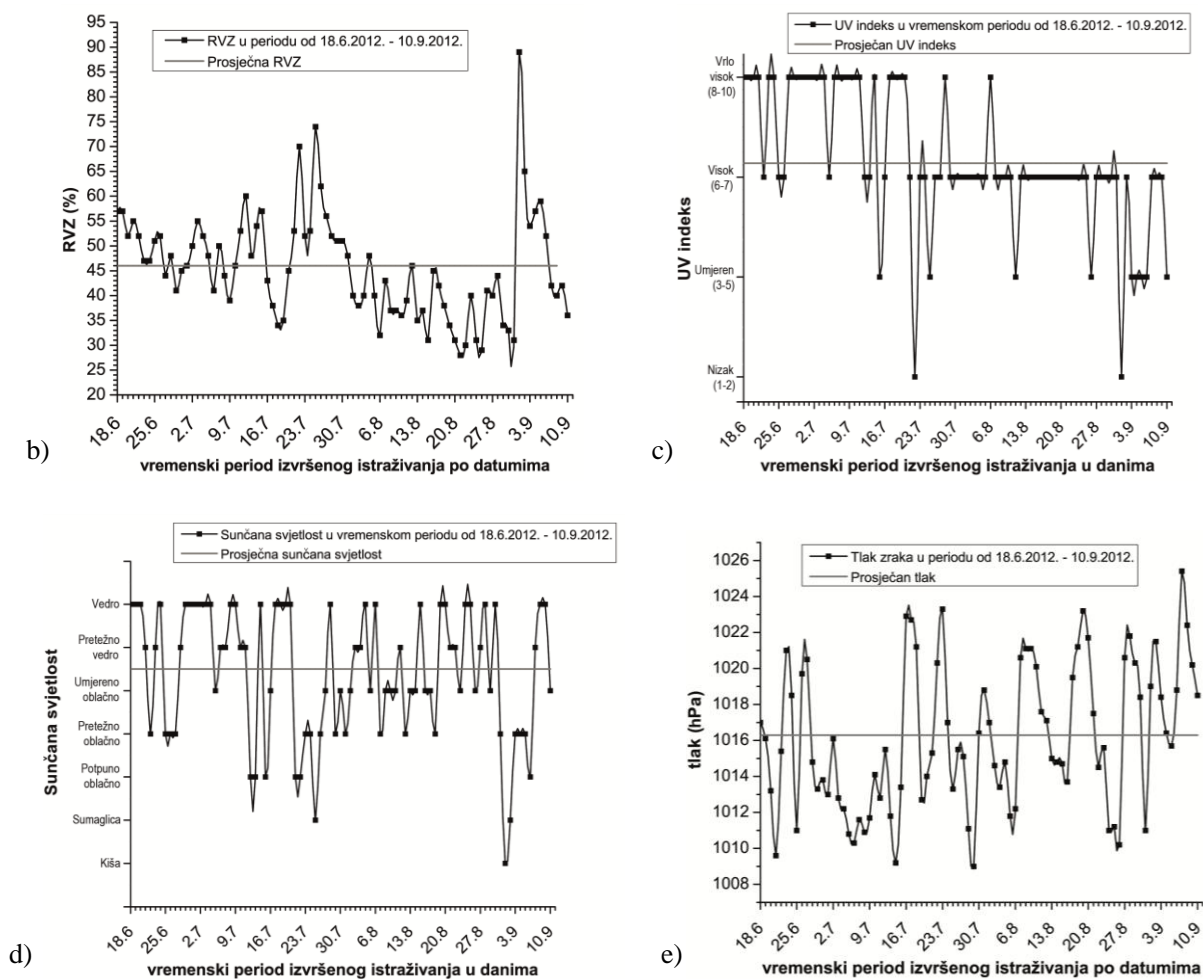


Slika 6: Poprečni presjek otisaka s jednim, dva i tri nanosa bojila

a) Jedan sloj TiO_2 , b) Dva sloja TiO_2 , c) Tri sloja TiO_2

Ostatak otisaka potom se izlagao sunčevoj svjetlosti u periodu od dvanaest tjedana (18. lipanj – 10. rujanj 2012. godine). Nakon svakog tjedna jedan se set otisaka uklanjao sa sunčeve svjetlosti i pohranjivao u zatvorenu kutiju, čime je onemogućen naknadni utjecaj svjetla na uzorke.





Slika 7: Grafički prikaz vremenskih uvjeta u periodu od 18. lipnja – 10. rujna 2012.

- a) Maksimalna, minimalna i srednja dnevna temperatura, b) Relativna vlažnost zraka, c) UV indeks, d) Meteorološki uvjeti (sunčeva svjetlost), e) Tlak zraka

Uzorcima su izlagani svjetlu u periodu od 18. lipnja do 10. rujna 2012. godine. U tom su se periodu bilježili temperatura, relativna vlažnost zraka, tlak zraka, atmosferske prilike i UV indeks. Svi su podaci preuzeti sa stranice Državnog hidrometeorološkog zavoda, mjerna postaja Maksimir, čija je zračna udaljenost od lokacije na kojoj su izlagani otisci oko jednog kilometra.

3.2.1.1. Temperatura

Za maksimalne dnevne temperature uzete su vrijednosti mjerene točno u podne, dok su za minimalne korištene jutarnje temperature mjerene u 5 sati. Osim maksimalne i minimalne dnevne temperature, prikazana je i srednja dnevna temperatura, izračunata kao aritmetička sredina maksimalne i minimalne temperature. Ona je u danom vremenskom periodu iznosila je 27°C. Temperatura zraka ponašala se relativno stabilno, te se srednja dnevna temperatura većinom kretala u rasponu od 20°C do 26°C. Veća odstupanja srednje temperature u negativnom smjeru uočljiva su na samo dva dana.

Maksimalna dnevna temperatura većinom se kretala u rasponu od 24°C do 32°C. Maksimalno odstupanje dnevne temperature iznosilo je 34°C (6. i 24. kolovoza), a minimalni ekstrem maksimalne dnevne temperature iznosio je 16°C (1. rujna). Minimalne dnevne temperature najčešće su se kretale u rasponu od 15°C do 21°C. Ekstremi po minimalnoj dnevnoj temperaturi zabilježeni su 8. kolovoza (23°C), te 12. kolovoza i 2. rujna (10°C).

3.2.1.2. Relativna vlažnost zraka (RVZ)

Prosječna relativna vlažnost zraka u periodu izlaganja uzoraka iznosila je 46%. U prvih mjesec dana izlaganja otisaka vidljiva je tendencija većih vrijednosti RVZ od prosječne, uz samo nekoliko negativnih odstupanja. U kolovoza je RVZ bila ispod prosječne vrijednosti, te se spustila do 22.8% (22. kolovoza). Nakon toga uslijedio je nagli rast RVZ do 89% (2. rujna). Nakon toga, RVZ se postupno smanjuje, sve do završetka predviđenog vremenskog perioda našeg eksperimenta.

3.2.1.3. Atmosferske prilike i UV indeks

UV indeks očitavan je s grafičkih prikaza UV indeksa na internetskoj stranici Državnog hidrometeorološkog zavoda. Vrijednost UV indeksa određuje se pomoću regresijskih jednadžbi, na temelju satelitskih podataka o količini ozona i temperaturi. Jačina UV indeksa podijeljena je u pet kategorija: nizak (UV indeks 1-2), umjeren (3-5), visok (6-7), vrlo visok (8-10), ekstrem (veći od 11). [10] Na slici 7c vidljivo je da je UV indeks najviše dana bio visok (između 6 i 7). Čak 25 dana, UV indeks je bio vrlo visok (između 8 i 10). UV indeks rijetko se spuštao u umjerenu kategoriju (između 3 i 5), te je takvih dana bilo devet. Najveća odstupanja vrijednosti UV indeksa zabilježena su 22. srpnja i 1. rujna, kada je UV indeks bio nizak (između 1 i 2).

Atmosferske prilike nisu mjerene, već su definirane na temelju opisnih promatranja vremena, koja su također preuzeta s internetske stranice Državnog hidrometeorološkog zavoda, mjerna postaja Maksimir. Na taj smo način dobili sedam kategorija: kiša, sumaglica, potpuno oblačno, pretežno oblačno, umjereno oblačno, pretežno vedro, vedro. Meteorološki su uvjeti grafički prikazani na slici 7d. Bilježenjem smo utvrdili da je vedrih dana, s maksimalnom količinom sunčane svjetlosti bilo 28, a pretežno vedrih dana 14. Oblačnih dana u periodu provođenja eksperimenta bilo je 39, od čega je 17 dana zabilježeno kao umjereno oblačno, 16 dana pretežno oblačno i šest dana potpuno oblačno. Dva su dana bila okarakterizirana kao sumaglica, dok je samo jedan dan (1. rujna) padala kiša. Prosječni meteorološki uvjeti bili su kategorija između pretežno vedrog i umjereno oblačnog vremena.

3.2.1.4. Tlak zraka

Tlak zraka u periodu provođenja eksperimenta iznosio je prosječno 1016.3 hPa. Ekstremi tlaka zraka zabilježeni su 14. srpnja (minimalnih 1009 hPa) i 8. rujna (maksimalnih 1025.4 hPa). Iz slike 7e vidljivo je da je tlak zraka većinu dana bio manji od prosjeka, međutim zamijećen je i niz ekstremnih skokova, koji su značajno veći od prosjeka.

3.2.2. Kolorimetrijsko mjerenje i određivanje razlika u obojenju

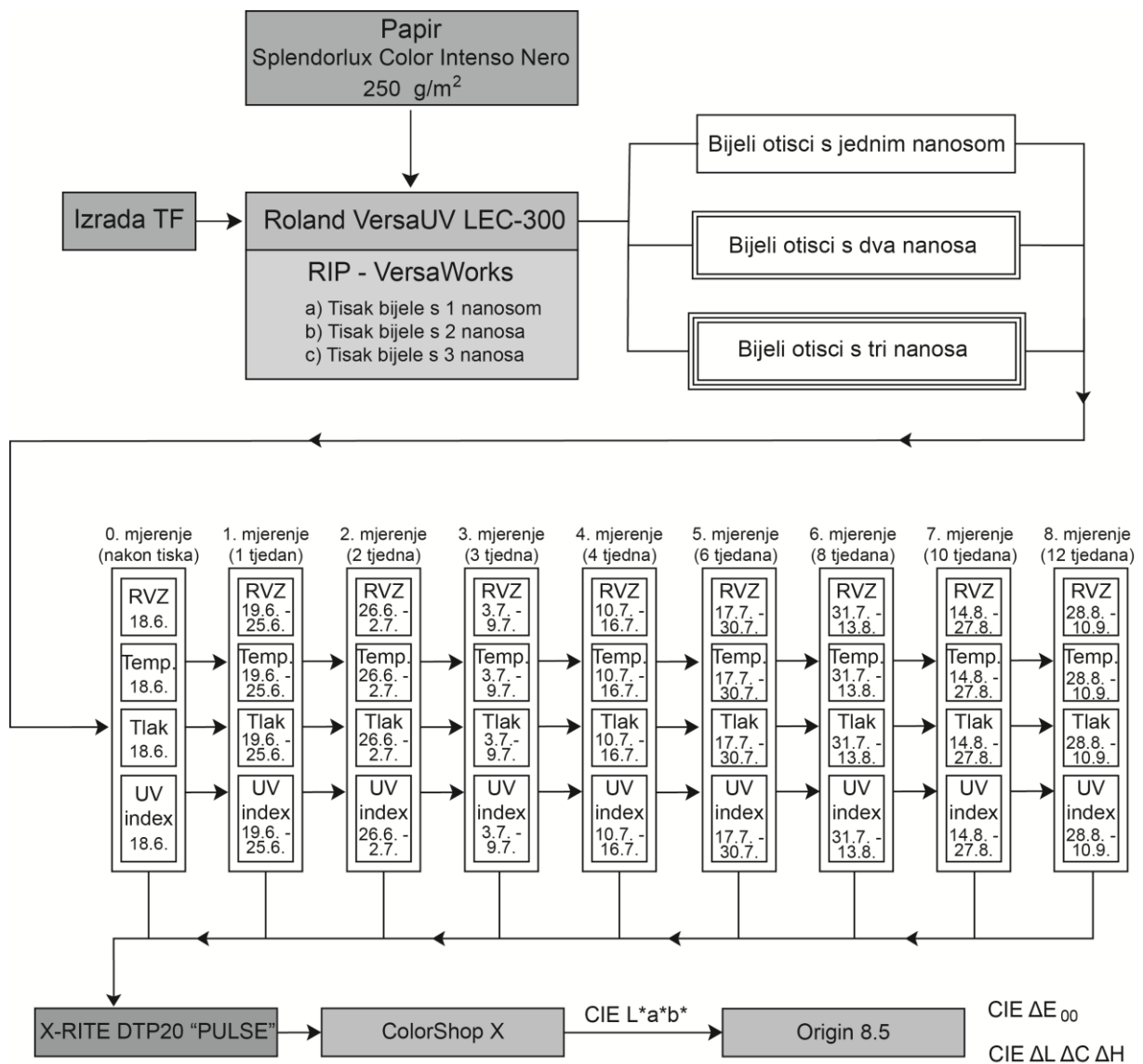
Svi izloženi uzorci izmjereni su spektrofotometrom X-Rite DTP20 „Pulse“. Svaki uzorak mjeren je šest puta. Budući da je spektrofotometar bio spojen na računalo, rezultati mjerenja automatski su prikazivani u softveru ColorShopX. Podaci iz ColorShopX-a spremali su se u obliku tekstualne (.txt) datoteke, koja je sadržavala $L*a*b*$ vrijednosti.

Tekstualna se datoteka potom otvorila u programu Microsoft Office Excel, pomoću kojeg su se izračunavale srednje vrijednosti šest mjerenja svakog polja. Dobivena srednja vrijednost nadalje se koristila za izračunavanje razlike u obojenju, ΔE . Pritom je korištena matematička formula ΔE_{2000} koja je definirana izrazom:

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'_{ab}}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'_{ab}}{k_H S_H}\right)} \quad (1),$$

pri čemu je ΔE_{00} razlika u obojenju, $\Delta L'$ razlika u svjetlini, $\Delta C'_{ab}$ razlika u kromatičnosti, $\Delta H'_{ab}$ razlika u tonu, S_H , S_L i S_C korekcijske funkcije tona, svjetline i kromatičnosti, k_H , k_L i k_C parametarski faktori tona, svjetline i kromatičnosti i R_T funkcija koja korigira kromatske razlike u plavom području. [11]

Dobiveni podaci potom su se grafički prikazali, dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim grafovima koji su generirani pomoću softvera Origin 8.5. Kronološki plan eksperimenta prikazan je na slici 8.

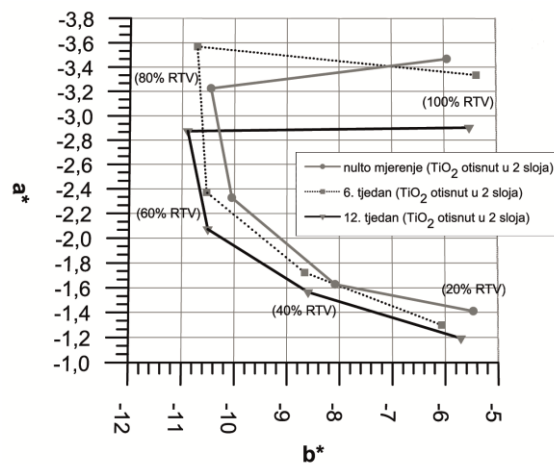
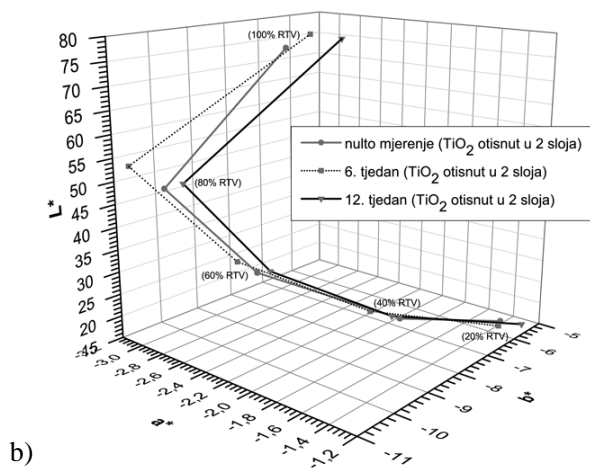
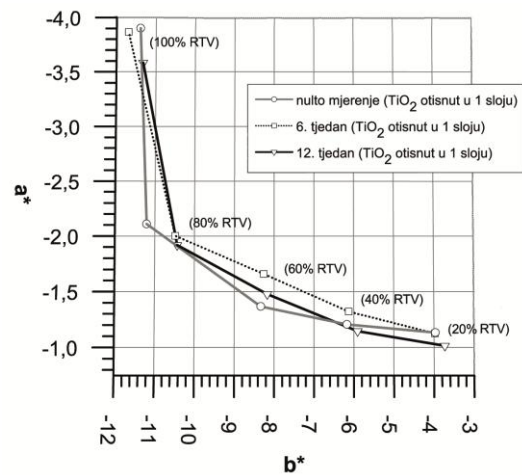
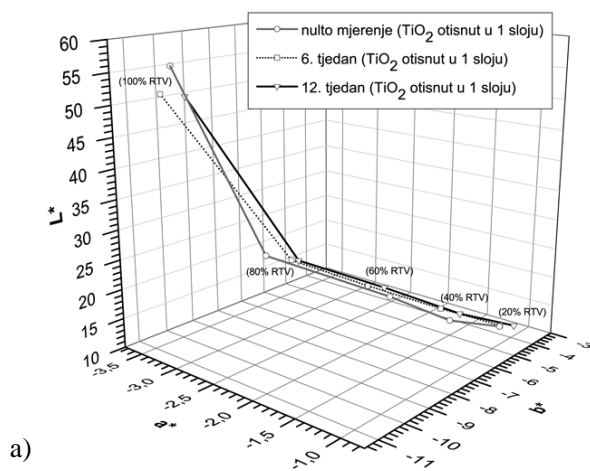


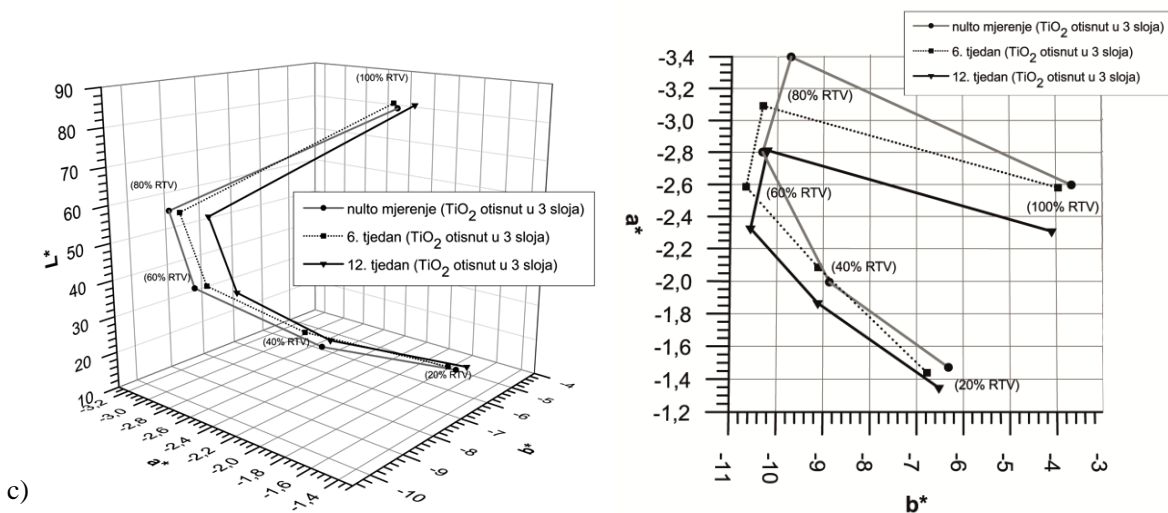
Slika 8: Kronološki plan izvođenja eksperimenta

4. Rezultati

4.1. Kolorne promjene nastale tijekom ljetnog perioda

Pomoću programa Origin 8.5, iz $L^*a^*b^*$ vrijednosti dobivenih spektrofotometrom, kreirani su trodimenzionalni dijagrami. Prvi set sastoji se od tri trodimenzionalna dijagrama – za jedan, dva i tri nanosa bijele boje na bazi TiO_2 pigmenata (slika 9). Unutar svakog od tih dijagrama prikazane su tri linije – za nulto mjerenje, otiske stare šest tjedana i otiske stare dvanaest tjedana. Točke na linijama predstavljaju vrijednosti od 20%, 40%, 60%, 80% i 100% RTV-a. Drugim riječima, posebno će se analizirati puni ton, a posebno karakteristične rastertonske vrijednosti, budući da se ti tonovi potpuno drugačije kolorno mijenjaju tijekom prirodnog starenja.



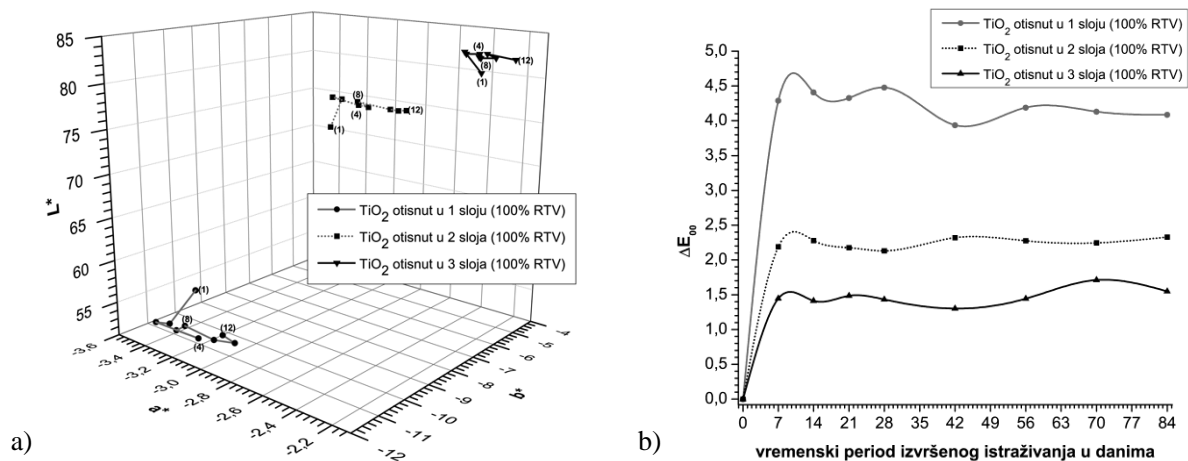


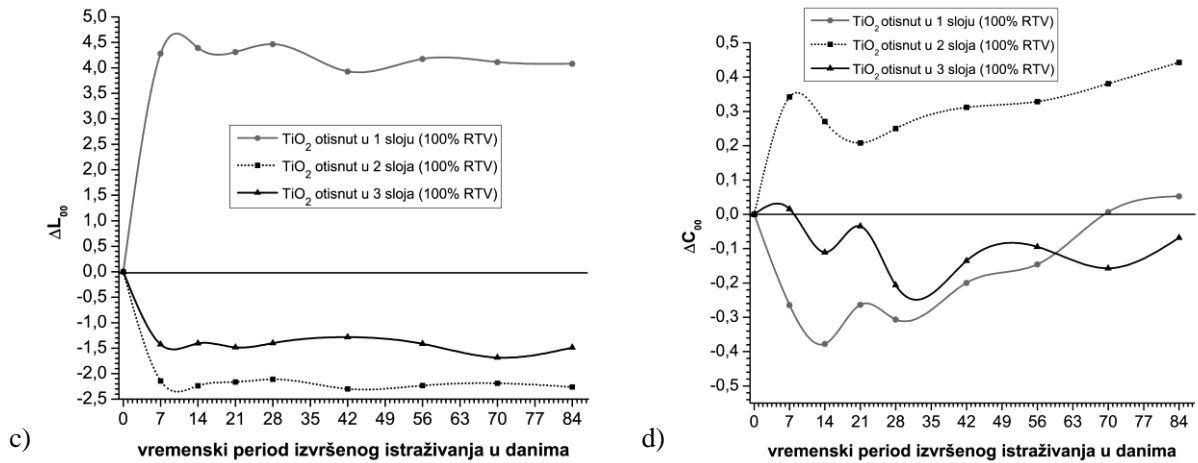
Slika 9: Promjena $L^*a^*b^*$ i a^*b^* vrijednosti otisaka za 3 vremenska perioda

a) jedan nanos bojila, b) dva nanosa bojila i c) tri nanosa bojila

4.2. RTV vrijednosti bijelih otisaka nastalih tijekom ljetnog perioda

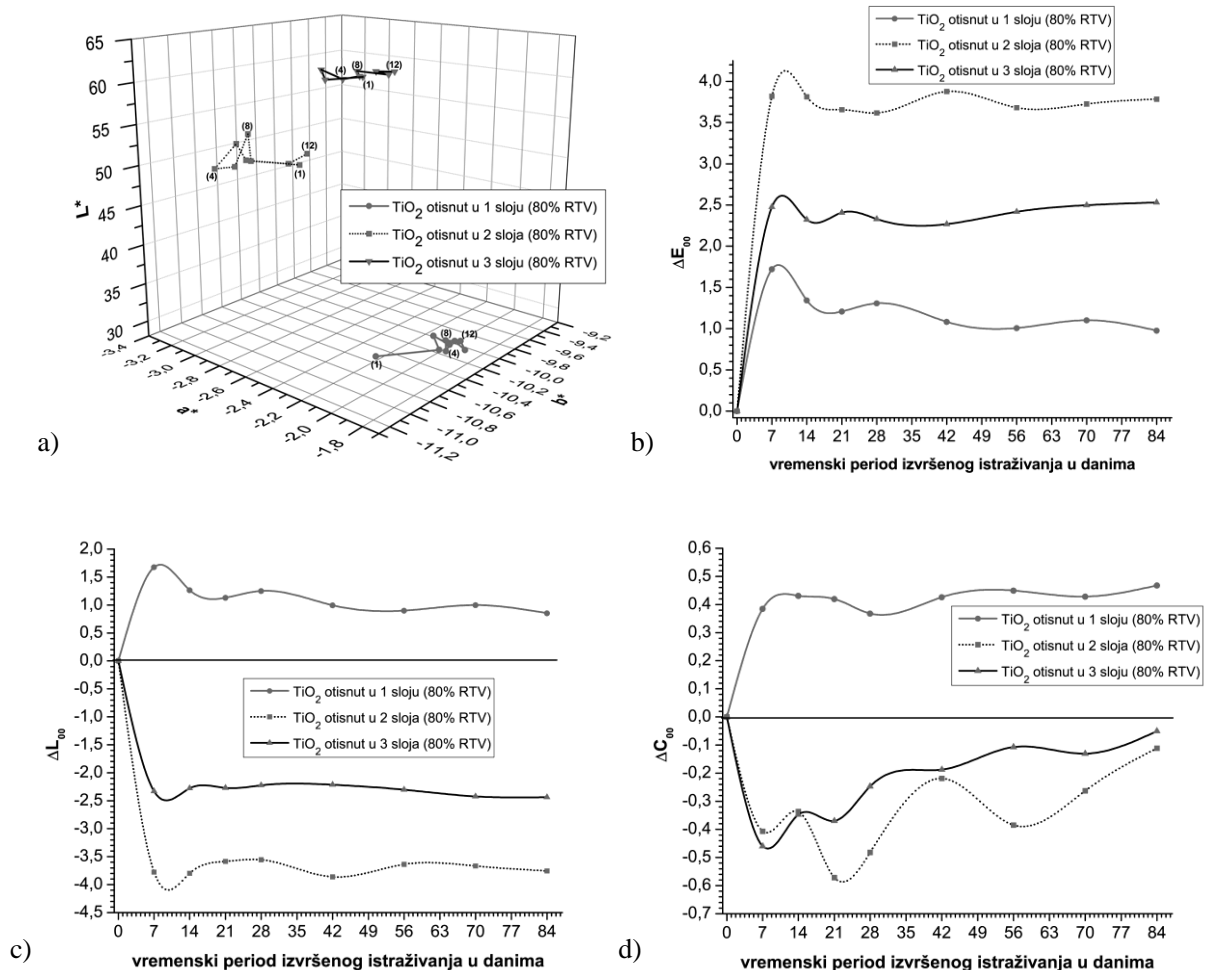
Od svih realiziranih rastertonskih vrijednosti, najzanimljivija po pokrivenosti su polja od 40%, 80% i 100% RTV-a. Upravo su ona idealna za dodatnu analizu. Na tri dijagrama prikazane su $L^*a^*b^*$ vrijednosti za jedan, dva i tri sloja (slike 10, 11, 12), koji su izloženi ljetnom atmosferskom vremenu. Kako bi se preciznije objasnile promjene nastale u određenim tonskim područjima, prikazat će se i 2D grafovi ΔE , ΔL i ΔC , koji su nastali preračunavanjem iz osnovnih $L^*a^*b^*$ vrijednosti.





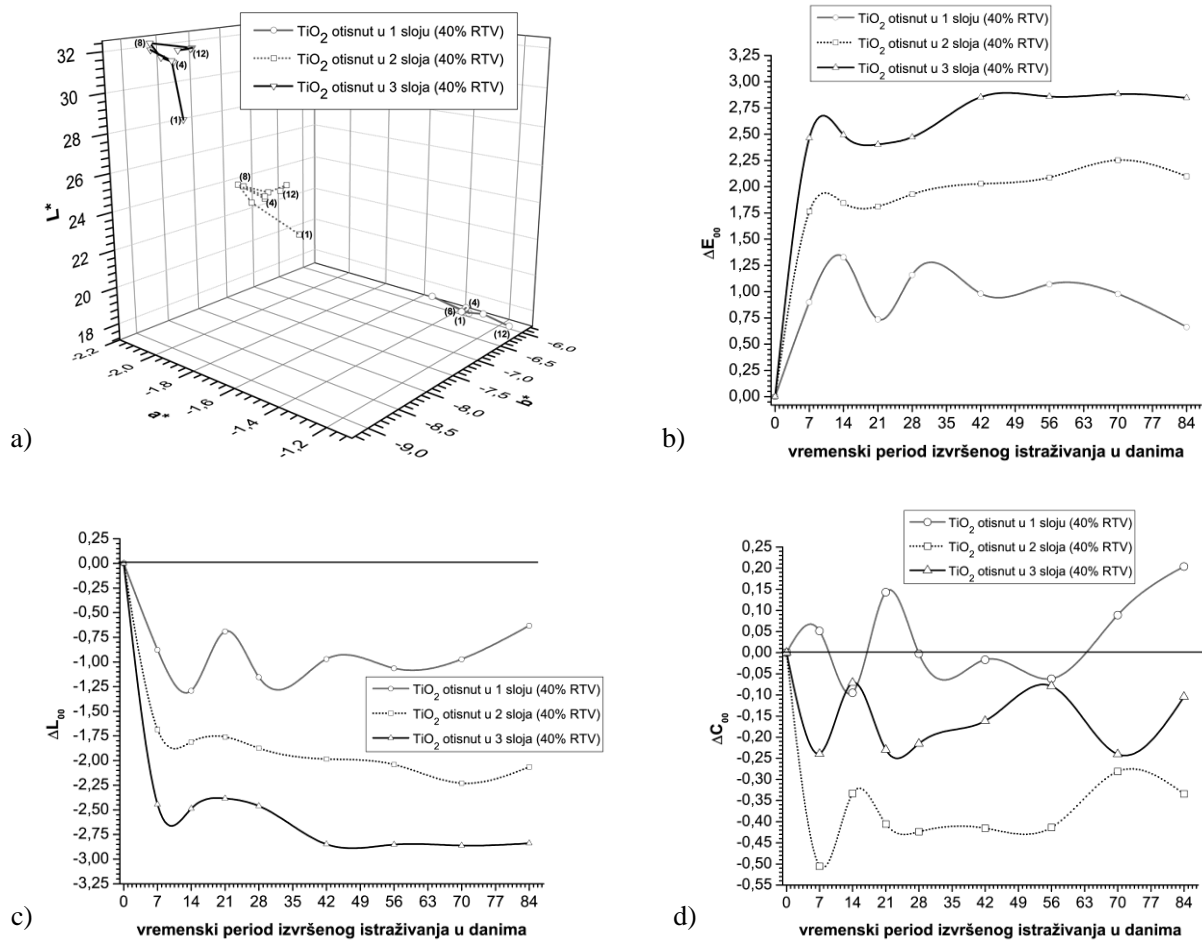
Slika 10: Promjena $L^*a^*b^*$ vrijednosti polja od 100% RTV s obzirom na broj nanosa bijele boje

a) Polja od 100% RTV, b) ΔE za 100% RTV, c) ΔL za 100% RTV, d) ΔC za 100% RTV



Slika 11: Promjena $L^*a^*b^*$ vrijednosti polja od 80% RTV s obzirom na broj nanosa bijele boje

a) Polja od 80% RTV, b) ΔE za 80% RTV, c) ΔL za 80% RTV, d) ΔC za 80% RTV



Slika 12: Promjena $L^*a^*b^*$ vrijednosti polja od 40% RTV s obzirom na broj nanosa bijele boje

a) Polja od 40% RTV, b) ΔE za 40% RTV, c) ΔL za 40% RTV, d) ΔC za 40% RTV

5. Rasprava

5.1. Promjene po slojevima

Iz dijagrama na slici 9 vidljivo je da se oscilacije u obojenju bijele boje povećavaju s porastom RTV vrijednosti (manja RTV – manja kolorna promjena, veća RTV – veća kolorna promjena). S obzirom na istraživani vremenski period, ne dolazi do značajnih oscilacija, pa se linije za karakteristične vremenske periode (nula dana, 6 tjedana, 12 tjedana) poklapaju. Njihovo linearno kretanje ovisno je o nanosu bojila, tako će kod otisaka s jednim nanosom bijele boje do skretanja linije doći pri RTV-u od 80%. Veći nanosi imat će to skretanje na 60% RTV-a (dva nanosa), odnosno na 40% RTV-a (tri nanosa). To znači da će kod većih nanosa bijele boje oscilacije u rasterskim tonovima biti veće.

Kod viših tonskih vrijednosti, odnosno punog tona, različita debljina nanosa bojila imat će za posljedicu veće kolorne promjene (više po kromatičnosti, a manje po svjetlini). Kod jednog nanosa bojila jedino će se puni ton značajnije kromatski mijenjati (po b^* koordinati – postaje žući). Kod uzoraka s dva nanosa bojila karakteristično žućenje otisaka (promjena po b^* koordinati) posebno će biti vidljivo kod područja od 80% i 100% RTV-a. Otisci s tri nanosa bijele boje pokazuju najveće promjene. One su također intenzivne u žutom području, međutim vidljiva je i manja oscilacija po koordinati a^* (otisci postaju crvenkastiji).

Iz dobivenih grafikona vidljivo je da su najveće oscilacije tijekom starenja nastale na rasterskim poljima od 40% i 80% RTV-a, odnosno u području sa 100%-tnim nanosom bojila (puni ton). Na temelju tih promjena dodatno će se analizirati ta područja. To su ujedno i najosjetljivija područja, jer se povećanje nanosa bojila najviše manifestira.

5.2. Promjena s obzirom na RTV vrijednosti

Na slikama 10, 11 i 12 detaljno su prikazane razlike u obojenju (ΔE), zajedno s razlikama u svjetlini (ΔL) i kromatičnosti (ΔC). Kod svih uzoraka može se generalno zaključiti da su se najveće promjene dogodile tijekom prvih tjedan dana eksperimentalnog starenja otisaka. Nakon toga kolorne promjene više nisu značajne. Nadalje, uočeno je da se najveća kolorna promjena dogodila u otiscima s jednim nanosom bojila (80% i 100% RTV-a), gdje su se promjene dogodile u svjetlini (smjer $+L^*$). Kod istih otisaka (s dva i tri nanosa bijele boje), takva promjena nije uočena, te su se njihove kolorne promjene također dogodile u svjetlini, ali u smjeru $-L^*$ (otisci su postali tamniji). Pri tome su promjene po kromatičnosti ostale neznatne.

Na slici 10b koja prikazuje kolorne promjene (ΔE), vidljivo je da nakon prvih tjedan dana ne dolazi do značajnih kolornih promjena ($\Delta E_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.54$; $\Delta E_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.2$; $\Delta E_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.41$). One su vizualno neuočljive te ih je moguće detektirati samo mjernim uređajima. Njihovom dodatnom analizom uočeno je da je do promjena došlo i po svjetlini ($\Delta L_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.54$; $\Delta L_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.15$; $\Delta L_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.4$) i po kromatičnosti ($\Delta C_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.43$; $\Delta C_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.23$; $\Delta C_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.23$). Takvo kretanje rezultata potpuno je drugačije od radova znanstvenika koji su analizirali prirodno starenje kromatskih boja. [12] U njihovom radu za isti vremenski period zamijećena su mnogo veća odstupanja kolornih gamuta (nastalih s CMYK bojilima), pri čemu je došlo i do smanjenja od 50 do 90%. Razlog tome je što CMYK bojila posjeduju manje stabilne organske pigmente, dok naša bijela posjeduje anorganski vrlo postojan TiO_2 . To dokazuje i rad skupine autora s Instituta za kemijsku tehnologiju iz Praga, koji je pokazao da uslijed ubrzanog starenja ofsetnih uzoraka dolazi do kolornih promjena na svim korištenim bojama (CMYK). [13] Kod organskih pigmenta dolazi do većih promjena, nego kod anorganskih, što potvrđuje i naš rad.

Slika 11b pokazuje kolorne promjene (ΔE) za 80% RTV-a. Nakon prvih tjedan dana prirodnog starenja, kolorne promjene koje nastaju unutar slojeva su neznatne. Devijacijom unutar kolornih vrijednosti nešto više se ističu otisci s jednim slojem ($\Delta E_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.74$), dok se otisci s dva i tri nanosa ne mijenjaju ($\Delta E_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.26$; $\Delta E_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.26$). Njihovom dodatnom analizom uočeno je da je do promjena došlo i po svjetlini ($\Delta L_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.83$; $\Delta L_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.31$; $\Delta L_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.22$) i po kromatičnosti ($\Delta C_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.1$; $\Delta C_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.46$; $\Delta C_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.41$). Kod otisaka nastalih nanašanjem bojila na bojilo (dva i tri sloja), uočena je karakteristična oscilacija gdje su otisci s dva nanosa doživjeli veću kolornu promjenu od otisaka s tri nanosa. Razlog tome leži u rastriranju koje se primjenjuje kod Inkjet tehnologije (FM rastriranje). Takvo rastriranje generira male rasterske elemente koji će u visokim rastertonskim područjima (80%) imati veliku koncentraciju. Većim brojem nanašanja započet će i zatvaranje takvih površina (prelaze u puni ton), što je posljedica nesavršenog pasera.

Utjecaj starenja na površine koje su otisnute s rasterom obrađene su u radu „The influence of the accelerated ageing on the black screen element of the Electroink prints“. [14] U njemu je utvrđeno da se starenjem rasterski elementi smanjuju. Za ovu činjenicu mora se uzeti u obzir da elektrofotografija s tekućim tonerom, koja je korištena u dotičnom radu, primjenjuje mnogo manji nanos, a generira i značajno veće rasterske elemente. Nažalost, s FM rastriranjem koje se koristi kod Inkjeta, to nije slučaj, te je nemoguće zamijetiti takvo ponašanje bijelog bojila. Ubrzano starenje elektrofotografskih otisaka proučavano je i na Institutu za pulpu i papir u Ljubljani, gdje je utvrđena mala optička i kolorimetrijska stabilnost otisaka. [15]

Na slici 12b prikazane su kolorne promjene u obojenju za rastertonsku vrijednost 40%. Kao i kod svih analiziranih polja, u vremenskom periodu nakon prvog tjedna devijacija u obojenju je zanemariva

($\Delta E_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.67$, $\Delta E_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.49$ i $\Delta E_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.48$). Pritom je njihovom dodatnom analizom uočeno da je do promjena došlo i po svjetlini ($\Delta L_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.66$; $\Delta L_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.55$; $\Delta L_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.48$) i po kromatičnosti ($\Delta C_{\text{max-min, 1 sloj}} = 0.23$; $\Delta C_{\text{max-min, 2 sloja}} = 0.23$; $\Delta C_{\text{max-min, 3 sloja}} = 0.17$).

Većina radova koji se bave problematikom starenja generira promjene otisaka metodom ubrzanog starenja. Pri tom se istraživala postojanost kolornih otisaka otisnutih s različitim tiskarskim bojilima, na različitim tiskovnim podlogama i u različitim tehnikama tiska. [16][13]

Proces starenja različito će utjecati na različite tipove tiskovnih podloga. Kod Inkjet otisaka otisnutih na premazanim i nepremazanim papirima, te naknadno podvrgnutih umjetnom starenju (u klimatskoj komori), uočeno je da će veće promjene nastati kod premazanih papira. [16] Crno obojeni papir korišten u našem eksperimentu potpuno se drugačije ponaša. Iako je premazan (slika 6), djelovanjem ljetnih atmosferskih prilika neće doći do značajnijih promjena podloge.

Postojanost otisaka moguće je gledati i u drugačijim atmosferskim uvjetima i u duljem vremenskom periodu. Utvrđeno je da otisci pohranjeni u tamnim prostorima tamne, što se može pripisati različitim faktorima (ozonu, vlazi i prljavštini), koji se nakupljaju na otiscima tijekom duljeg vremenskog perioda. [17]

Odabirom tipa pigmenata također se može utjecati na postojanost otisaka. Kako se titan dioksid može koristiti i u drugim bojilima, grupa britanskih autora ispitala je utjecaj strukture titan dioksida (rutila i anatase) na postojanost otisaka. Rad je utvrdio da će titan dioksid u anatase obliku više izblijediti od rutila. Samim time rutilni titan dioksid imat će veću postojanost. [18]

Osim starenja otisaka, vrlo važna karakteristika je i njihova mehanička izdržljivost. Ona se mogu ostvariti većim brojem nanosa ili dodatkom određenih kemijskih supstanci. Dodavanjem polietilen glikola (PEG) površinski slojevi imat će bolja fizikalna i kemijska svojstva. [19]

6. Zaključci

U prvom tjednu izlaganja otisaka dogodile su se najveće kolorne promjene. Samim time, ukazana je potreba za detaljnijom analizom vremenskog perioda od prvih nekoliko dana starenja otisaka, kako bi se ustanovio kritičan trenutak nastajanja ovih kolornih promjena.

Nakon sedam dana otisak se stabilizira. Budući da kolorne promjene nisu velike, može se zaključiti da su bijeli otisci koji sadrže titan dioksid vrlo stabilni, te se kao takvi i preporučuju za vanjsku primjenu. Pigment je, dakle, pogodan za otiskivanje proizvoda koji će dugotrajno biti izloženi atmosferskim prilikama. Za nastajanje značajnijih kolornih promjena, eksperiment bi se trebao izvoditi u duljem vremenskom periodu (više od godinu dana), kako bi došlo do degradacije titan dioksida.

S obzirom na debljinu nanosa bojila, preporuča se otiskivanje s dva nanosa bojila. Time će se ostvariti i maksimalna debljina nanosa, budući da dodatno nanašanje bojila neće rezultirati daljnjim povećanjem debljine nanosa (povećat će se samo koncentracija pigmenata). Iako se otisak s jednim nanosom bojila pokazao stabilan, on nije dovoljno kontrastan, te se zbog toga ne preporuča za korištenje.

Kod otiskivanja u više prolaza problematična je realizacija rastriranih polja. Sa svakim dodatnim nanašanjem bojila doći će do zatvaranja rastertonskih vrijednost, odnosno više rastertonske vrijednosti pretvarat će se u puni ton. Samim time, povećanjem nanosa (s jednog na dva sloja), ostvarit će se kolorna promjena od $\Delta E_{1 \text{ sloj} - 2 \text{ sloja}} = 1.76$, dok će se povećanjem s jednog na tri sloja ostvariti kolorna promjene od $\Delta E_{1 \text{ sloj} - 3 \text{ sloja}} = 2.44$.

7. Zahvale

Posebnu zahvalu upućujemo našem mentoru dr. sc. Igoru Majnariću na uloženom trudu i prenesenom znanju. Također se zahvaljujemo na slobodnom vremenu odvojenom za pomoć pri izradi ovog rada. Veoma cijenimo svaki savjet i iskazanu podršku tijekom zajedničke suradnje.

8. Popis literature

- [1] H. Kipphan, *Handbook of print media*. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [2] Photo Marketing Association International, "Digital Imaging: UV-Curable Inks and HSE," no. 517, pp. 5–6, 2004.
- [3] R. Leach, *The Printing Ink Manual*, 5th ed. Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, p. 993.
- [4] N. Eldred, *What the Printer Should Know About Ink*, 3rd ed. GATF, 2001, p. 350.
- [5] I. Majnarić, K. Golubović, S. Bolanča, and D. Modrić, "Analysis colour reproduction created with applying multilayer white ink on transparent PCV foil," in *Abstract Book MATRIB 2010*, 2010, pp. 268–279.
- [6] Fedrigoni, "Spendorlux Color Intenso." p. 2, 2005.
- [7] Torraspapel, "About Paper Cast coated paper." Barcelona, p. 12, 2008.
- [8] Roland DG Corporation, "Roland VersaUV LEC-300." p. 150.
- [9] Roland DG Corporation, "Material Safety Data Sheet," no. October 2009. 2009.
- [10] "Državni hidrometeorološki zavod." [Online]. Available: www.meteo.hr.
- [11] M. R. Luo, G. Cui, and B. Rigg, "The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000," *Color Research & Application*, vol. 26, pp. 340–350, 2001.
- [12] E. Dobric, I. Mirkovic Bolanca, and Z. Bolanca, "Durability of ink jet prints," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 231, Jun. 2010.
- [13] B. Havlínová, D. Babiaková, V. Brezová, M. Ďurovič, M. Novotná, and F. Belányi, "The stability of offset inks on paper upon ageing," *Dyes and Pigments*, vol. 54, pp. 173–188, 2002.
- [14] I. Majnarić, Z. Bolanca, and I. Mirkovic Bolanca, "The influence of the accelerated ageing on the black screen element of the Electroink prints," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 231, Jun. 2010.
- [15] M. Černič, J. Dolenc, and L. Scheicher, "Permanence and durability of digital prints on paper," *Applied Physics A*, vol. 83, no. 4, pp. 589–595, Mar. 2006.
- [16] I. Majnarić, Z. Bolanca, and I. Mirkovic Bolanca, "Optical Characteristic Of Ink Jet Prints Conditioned By Substrate Ageing," in *Proceedings of the Interim Meeting of the International Colour Association*, 2006.
- [17] C. Parraman, "Colour changes in prints during long-term dark storage of prints," in *The 4th International Conference on: Preservation and Conservation Issues in Digital Printing and Digital Photography*, 2010.
- [18] S. L. Pugh and J. T. Guthrie, "Some characteristics of pigments that affect the kinetics of fading of prints made from water-based liquid ink formulations," *Dyes and Pigments*, vol. 55, pp. 109–121, 2002.

- [19] M. Černá, M. Veselý, and P. Dzik, “Physical and chemical properties of titanium dioxide printed layers,” *Catalysis Today*, vol. 161, no. 1, pp. 97–104, Mar. 2011.

Sažetak

Prirodno starenje TiO₂ premaza nanosenih tehnikom Inkjeta

Mateja Puhalo, Ana Slugić

U dizajnu mnogih grafičkih proizvoda sve se češće koristi tisak bijele boje. Pritom se kao tiskovna podloga koristi crni papir ili crno otisnuta površina. Postavlja se pitanje kojom se uspješnošću mogu otisnuti bijeli tonovi i kolika je debljina nanosa bojila optimalna. Budući da se tijekom korištenja otisci izlažu različitim klimatskim uvjetima, postavlja se pitanje kako će se ponašati otisci koji se izlažu realnoj atmosferi u duljem vremenskom periodu.

Cilj je ovog rada uviđanje postojanosti Inkjet otisaka otisnutih bijelom bojom koja suši uz pomoć LED izvora (UVA područje zračenja) na crnom jednostrano premazanom papiru. Pigment korištenog bojila je titan dioksid. Otisci su potom prirodno starenjeni u vremenskom periodu od 18. lipnja do 10. rujna (tri mjeseca), pri čemu je prosječna temperatura zraka iznosila 27°C, RVZ 46% i UV indeks 3. Svaki tjedan sa sunčeve je svjetlosti uklonjen jedan set otisaka, čime smo osigurali mogućnost kontinuiranog praćenja kolornih promjena.

Kolorimetrijskim mjerenjima uzoraka utvrdili smo razlike u obojenju, te su najveće kolorne promjene zamijećene unutar prvog tjedna starenja. Nakon toga, otisak se stabilizira, te su nastale kolorne promjene relativno ujednačene ($\Delta E_{\text{max-min, 1 sloj, 100\% RTV}} = 0.54$; $\Delta E_{\text{max-min, 2 sloja, 100\% RTV}} = 0.2$; $\Delta E_{\text{max-min, 3 sloja, 100\% RTV}} = 0.41$). Otisci koji sadržavaju rasterske elemente također neznatno kolorno odstupaju ($\Delta E_{\text{max-min, 1 sloj, 40\% RTV}} = 0.67$, $\Delta E_{\text{max-min, 2 sloja, 40\% RTV}} = 0.49$ i $\Delta E_{\text{max-min, 3 sloja, 40\% RTV}} = 0.48$). Veći nanosi bojila pokazali su se stabilnijima, te se preporuča tisak u dva nanosa bojila.

Ključne riječi: prirodno starenje, titan dioksidni premazi, UV bijelo bojilo, piezo Inkjet

Summary

Natural ageing of Inkjet printed TiO₂ layers

Mateja Puhalo, Ana Slugić

When designing many graphic products nowadays, usage of white ink printed on black substrate or on black printed substrates is becoming more frequent. The question is, what is the successfulness of printing white colors and what is the optimal number of ink layers (i.e. the thickness of printed ink). Because, during the period in which the prints are being used, they are being exposed to various climate conditions, and the question here is, in which way will the prints react to real atmosphere conditions exposure during a longer period of time.

The goal of this research is to recognize the stability of Inkjet prints, using the white ink that dries with the application of LED sources (UVA electromagnetic radiation), on black one-side coated paper. The pigment used in the ink is titanium dioxide. The prints are then exposed to real atmosphere conditions during a three-month summer period (from 18th June to 10th September). Average temperature of taken period was 27°C, average relative humidity 46% and average UV index 3. Each week, a set of prints was removed from under the sunlight, so that the possibility of continuous color difference tracking was ensured.

Using colorimetric measurements, color differences between the prints were defined. It was concluded that the greatest color differences happened during the first week of natural ageing. After that, color differences were relatively balanced ($\Delta E_{\text{max-min, 1 layer, 100\% halftone}} = 0.54$; $\Delta E_{\text{max-min, 2 layers, 100\% halftone}} = 0.2$; $\Delta E_{\text{max-min, 3 layers, 100\% halftone}} = 0.41$). Prints with halftone elements also didn't show major color differences ($\Delta E_{\text{max-min, 1 layer, 40\% halftone}} = 0.67$, $\Delta E_{\text{max-min, 2 layers, 40\% halftone}} = 0.49$ i $\Delta E_{\text{max-min, 3 layers, 40\% halftone}} = 0.48$). Considering the thickness of the ink, the conclusion is, that thicker coats are more stable. Therefore, two layers of ink are preferable.

Key words: natural ageing, titanium dioxide layers, UV white ink, piezo Inkjet