

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

Paula Yadranka Žitinski Elías, Tamara Tomašegović

DJELOVANJE RAZVIJAČA NA VLAŽENJE
SLOBODNIH POVRŠINA OFSETNIH TISKOVNIH
FORMI

Zagreb, 2009.

Ovaj rad izrađen je na Katedri za tiskovne forme pod vodstvom prof.dr.sc. Miroslava Goje, red. prof. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2008./2009.

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI	2
3. TEORIJSKI DIO	3
3.1. Konvencionalni postupak	3
3.1.1. <i>Kopiranje</i>	3
3.1.2. <i>Razvijanje</i>	6
3.2. Konvencionalne tiskovne forme	6
3.2.1. <i>Diazo kopirni slojevi</i>	7
3.3. Površinske pojave	8
3.3.1. <i>Adsorpcija</i>	9
3.3.2. <i>Močenje</i>	11
4. MATERIJAL I METODE	15
4.1. Priprema uzoraka	15
4.2. Priprema otopine za vlaženje	16
4.3. Korišteni mjerni uređaji	16
4.4. Mjerenje kontaktnog kuta	17
5. REZULTATI	20
5.1. Rezultati mjerenja s razvijanjem KOH	20
5.1. Rezultati mjerenja s razvijanjem NaOH	21

6. RASPRAVA	23
7. ZAKLJUČCI	25
8. ZAHVALE	26
9. LITERATURA	27
SAŽETAK	28
SUMMARY	29

1. UVOD

Plošni tisak je danas najzastupljenija metoda otiskivanja. Kako se svakim danom povećavaju zahtjevi za kvalitetom reprodukcije, u ovom znanstvenom radu promatran je utjecaj parametara osvjetljavanja i razvijanja na kvalitetu tiskovne forme. Sama kvaliteta tiskovne forme je preduvjet za dobivanje zadovoljavajuće reprodukcije. Na tiskovnoj formi praćeno je ponašanje slobodnih površina s obzirom da je za kvalitetnu reprodukciju nužna dobra adsorpcija otopine za vlaženje i na taj način sprečavanje adsorpcije bojila. Adsorpcija otopine za vlaženje promatrala se praćenjem promjene kontaktnog kuta kao mjere uspješnog vlaženja. Naime, kontaktni kut močenja je mjera za ponašanje dvaju različitih tvari na granici faza. Kako sve tvari u prirodi nastoje smanjiti svoju površinsku energiju, tako se hidrofilna tekućina nastoji razliti po polarnoj tvari, a hidrofobna što više odmaknuti od nje. Reagiranje tekućine za vlaženje na tiskovnoj formi određuje parametre za dobar otisak, pri čemu vrijeme osvjetljavanja, razvijanja, te koncentracija otopine razvijaa trebaju biti jasno definirane.

Kako bi se utvrdilo koliko je optimalno vrijeme osvjetljavanja i razvijanja, potrebno je, po točno definiranim uvjetima, osvjetliti i razviti tiskovne forme [1]. Za očekivati je da će kontaktni kut močenja biti manji ako osvjetljavanje traje dulje. Za ova ispitivanja korišten je pozitivski diazo kopirni sloj, koji osvjetljavanjem prelazi iz netopivog u topivo stanje. Ako je vrijeme osvjetljavanja kratko, neće doći do potpune fotokemijske reakcije, te on neće u potpunosti preći u topivo stanje, tako da se neće u potpunosti razviti. Nadalje, u takvim uvjetima tekućina za vlaženje se neće dobro adsorbirati na slobodne površine, budući da se ona inače prima na hidrofilni sloj aluminijevog oksida. Bez potpunog razvijanja diazo sloja, svojstva tog sloja neće u potpunosti doći do izražaja, zadržavat će se na slobodnim površinama, pa se tekućina za vlaženje neće u potpunosti adsorbirati. U takvim uvjetima kontaktni kut je veći.

S druge strane, ukoliko se produži vrijeme osvjetljavanja, doći će do potpune fotokemijske reakcije diazo sloja, koji će u potpunosti prijeći u topivo stanje [3]. Tada se prilikom razvijanja on sasvim uklanja, pri čemu se u potpunosti otkriva monometalna površina aluminijska prethodno anodno oksidirana slojem Al_2O_3 . Njegova hidrofilnost privlači tekućinu za vlaženje, čineći kontaktni kut manjim.

Ipak, ukoliko se predugo osvjetljava, dolazi do mogućnosti da drugi dijelovi tiskovne forme koji za to nisu predviđeni također prijeđu u topivo stanje. Zato je bitna optimalizacija procesa i točno definiranje vremena osvjetljavanja i razvijanja, koja će biti utvrđena ovim radom.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI

Proces plošnog tiska je baziran na razlici u fizikalno-kemijskim svojstvima tiskovnih i slobodnih površina na tiskovnoj formi [14]. O njihovoj oleofilnosti i hidrofilnosti ovisi kvaliteta tiskovne forme, što je izravno povezano s kvalitetom otiska.

Tijekom procesa izrade tiskovna forma je podvrgnuta djelovanju elektromagnetskog zračenja te razvijanju u agresivnom kemijskom sredstvu (razvijaju). U radu je za ispitivanje korištena konvencionalna diazo pozitivna ploča koja se najčešće koristi u konvencionalnim postupcima, a zastupljena je i u digitalnim postupcima „computer to conventional plate“. Diazo pozitivski kopirni slojevi se razvijaju jakim lužinama, najčešće kalijevom ili natrijevom . Budući da su slobodne površine izrađene od sloja aluminijevog oksida koji je amfoterman, topiv i u lužinama i kiselinama, proces razvijanja sa jakom lužinom znatno utječe na njegova površinska svojstva [5, 9, 10].

Kako bi se postigao još kvalitetniji rezultat, korištene su obje otopine razvijajuča, natrijeva i kalijeva lužina. Oba razvijajuča su u širokoj upotrebi, a ovo istraživanje će pokazati koja od njih daje najbolje rezultate.

Nadalje, budući da je kvaliteta otiska, odnosno tiskovne forme, direktno povezana sa kontaktnim kutem močenja između hidrofilnih slobodnih površina i otopine za vlaženje [13], cilj je otkriti alternativu metodi sivog klina, uobičajenu metodu za otkrivanje optimalnog vremena osvjetljavanja i razvijanja. Naime, točka na krivulji gdje će kontaktni kut močenja biti najmanji će pokazivati najoptimalnije rezultate, budući da manji kut označava veću hidrofilnost slobodnih površina, a time i najveću kvalitetu otiska.

Time cilj istraživanja nadilazi granice određivanja optimalne izrade specifične tiskovne forme, već postaje i utvrđivanje nove, poboljšane metode ispitivanja raznovrsnih parametara za izradu različitih tiskovnih formi za plošni tisak koje daju najoptimalnije rezultate.

3. TEORIJSKI DIO

3.1. Konvencionalni postupak

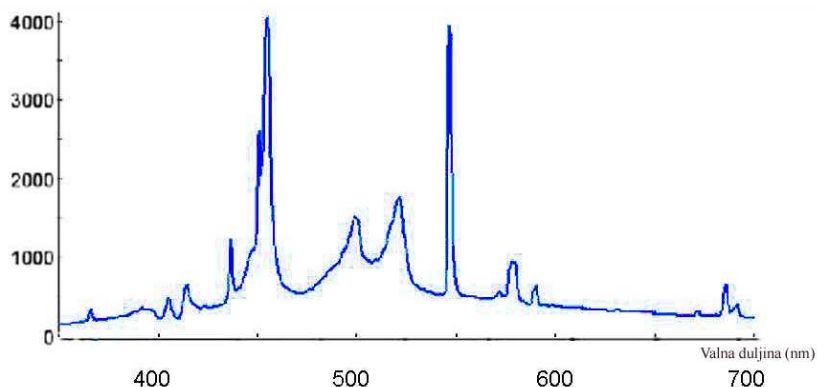
Konvencionalni postupak za izradu tiskovnih formi obuhvaća procese obrade informacija u računalu, osvjetljavanja i obrade filmova, procesa kopiranja zapisa s filmova na tiskovne forme i razvijanja, te realizacije reprodukcija. Osim njega, posljednjih nekoliko desetljeća se razvija CtP tehnologija (Computer to Plate), koja omogućava postupak izrade tiskovnih formi izravno, bez filmova, samo pomoću računala i uređaja za ispis.

Iako je danas upotreba konvencionalnog postka u starenju, on još uvijek ima bitnu ulogu u procesima tiskanja. CtP tehnologija je skupa, te se male tiskare, pogotovo u Hrvatskoj, i dalje oslanjaju na ovu tehnologiju.

3.1.1. Kopiranje

Proces kopiranja, tj. osvjetljavanja tiskovne forme s ciljem promjene fizikalno – kemijskih svojstava željenih dijelova kopirnog sloja, kompleksniji je nego što se čini. Na njega utječu brojni parametri:

- fotoreceptori
- izvori zračenja
- spektralna osjetljivost i sastav elektromagnetnog zračenja
- debljina sloja fotoreceptora
- mikroklimatski uvjeti
- snaga izvora zračenja
- udaljenost izvora zračenja
- raspodjela zračenja (slika 1)

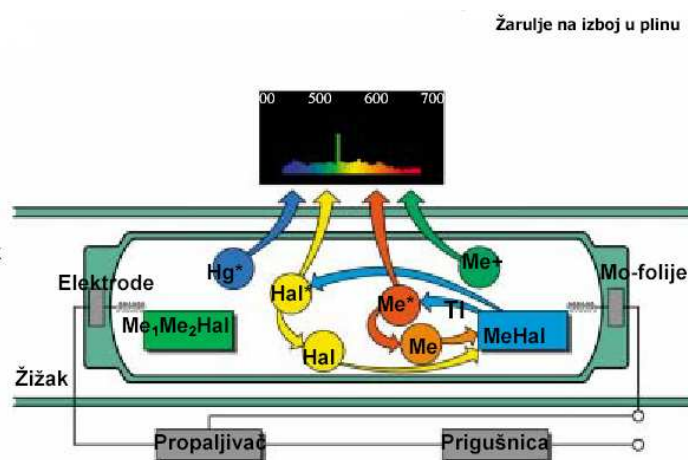


Slika 1: Spektar zračenja metal halogenidne lampe

Pri tome treba obratiti pažnju na kompatibilnost fotoreceptora i izvora svjetla kako bi se postigao zadovoljavajući rezultat. U ovisnosti o njihovoj spektralnoj osjetljivosti, odabire se izvor svjetla koji će izazvati zadovoljavajuću fotokemijsku reakciju. Od izvora zračenja u uporabi su živine svjetiljke, ksenonske UV, svjetiljke, ugljene lučnice, natrijeve svjetiljke, ali najzadovoljavajući učinak daju metalhalogenidne svjetiljke.

Živine žarulje su najstarije žarulje na izboj. Žarulje na izboj generiraju svjetlost pomoću izboja u plinu koji se dešava u žišku, između elektroda. Žižak sadrži neki startni plin koji se ionizira i neki element koji isparava pri izboju i stvara karakteristično svjetlo. Kod živinih žarulja to je dakako živa. Problem je njen toksicitet. Živa jest zatvorena u cijevi, ali njeni atomi dobivaju veliku energiju i penetriraju kroz staklo.

Alternativa živinim svjetiljkama su metalhalogenidne (slika 2). To je najčešći izvor osvjetljavanja, djeluje na pozitivske i negativske diazo kopirne slojeve, te i fotopolimerne (iako ne za posebnu tehniku tiska-fleksotisak). Ove svjetiljke koriste sličan princip kao i živine, ali kao dodatak živinom punjenju koriste različite metalhalogenide. Oni se raspadaju pri višim temperaturama, nakon čega metali generiraju vidljivo zračenje kompletnog spektra. Približavanjem hladnijoj stijenci balona, ponovo se rekombiniraju i ciklus se ponavlja. Kombiniranjem različitih metala moguće je dobiti i različite temperature boja: od 3000 – 6500 K. Balon je od čvrstog kvarcnog stakla kako bi propustio UV zračenje. Primjeri ovakvih izvora zračenja su lampe na bazi FeI, te GaI₃.



Slika 2: Princip rada metalhalogenidne svjetiljke

Izvori zračenja na bazi željezo-jodida zrače dosta i u UV području, pa se njima može vršiti i kopiranje tankih fotopolimernih slojeva. Lampe na bazi galij-jodida mogu imati radioaktivne izotope. Nemaju značajne emisije u UV području, ali se mogu koristiti za sušenje UV boja, te za kopiranje pozitivskih i negativskih ofsetnih ploča.

Svjetiljke imaju svoj vijek trajanja koji se odnosi na određen broj sati i određen broj paljenja i gašenja. Nakon nekog vremena dolazi do promjene spektralnog saastava i intenziteta zračenja. Naime, mala količina

metala kondenzira se s unutarnje strane stakla zbog visoke temperature unutar balona i niže temperature stakla. Tada se stvori monoatomarni sloj molekula na stijenci stakla, što utječe na sastav svjetla.

Idući faktor na koji treba obratiti pažnju jest debljina sloja fotoreceptora. Treba biti što tanji, ali vrhovi aluminij oksida ne smiju proviriti kroz sloj. Optimalna debljina je 3-5 μm . Također, ploča mora biti jednolično oslojena. Zbog točkastog izvora svjetlosti koji rezultira različitim kutovima upada, dolazi do pozitivne ili negativne deformacije, što još više naglašava važnost upravo spomenutih parametara – kod beskrajno tankih i ravno oslojenih slojeva, ta deformacija bila bi zanemariva.

Zatim, ako je temperatura previsoka, postoji opasnost da dođe do termokemijske reakcije prije fotokemijske, što znači da ploča gubi fotokemijska svojstva i postaje neupotrebljiva. Dakle, potrebni su sustavi za hlađenje i toplinski filtri. Temperatura se održava na 18-22 stupnja, a relativna vlažnost zraka na 50-60 %.

Uređaj za kopiranje mora zadovoljavati uvjete standardizirane reprodukcije. To znači da između gumene podloge i staklenog poklopca mora postojati vakuum kako bi film i ploča bili priljubljeni. U tu svrhu gumena podloga je često nahrapavljena kako bi sav zrak bio isisan. Staklo mora biti tanko, no dovoljno debelo da podnese snažan pritisak uslijed vakuuma. Staklo je optički medij, te će apsorbirati dio zračenja na što treba obratiti dodatnu pažnju, pa tako primjerice kod FeI lampi mora biti kvarcno kako ne bi apsorbiralo UV dio zračenja. Važno je i da bude planparalelno i homogeno da ne bi došlo do rasipanja i loma zraka svjetlosti.

Iduća važna komponenta su fotointegratori. To su male fotoćelije koje računaju količinu svjetla koje padne na površinu. Naime, lampa emitira više ili manje svjetla, ovisno o uvjetima. Fotointegratori prema tome određuju taktove po kojima se regulira količina svjetla koja padne na ploču.

Prilikom samog osvjetljavanja na konačni rezultat utječu snaga i udaljenost izvora zračenja, te raspodjela zračenja. Snaga mora biti usklađena sa spektralnim sastavom izvora zračenja. Također, je potrebna određena količina svjetlosti koja može izazvati fotokemijsku reakciju, a čim je površina ploče veća, potrebna je i veća snaga. Nadalje, kao što je već spomenuto, zračenje ulazi u sloj pod različitim kutovima, što dovodi do pozitivne i negativne deformacije budućih tiskovnih elemenata. Deformacija je najmanja na mjestu na ploči koje je točno ispod izvora zračenja, što je uglavnom centar. Tamo dolazi do minimalne deformacije rasterskog elementa jer je kut upada najoštrije. Prema rubovima je ta deformacija sve izraženija.

Intenzitet osvjetljenja pada s kvadratom udaljenosti. To je još jedna negativna činjenica čija je posljedica nejednak intenzitet osvjetljenosti u centru i na rubovima ploče. I ovaj i prethodni problem ne mogu se potpuno riješiti, mogu se samo djelomično smanjiti posljedice povećanjem udaljenosti između ploče i izvora svjetla. (Naravno, tada se intenzitet mora povećati). Tada je razlika u kutovima upada manja, a također i u udaljenosti od izvora osvjetljenja u centru i na rubovima forme.

3.1.2. Razvijanje

Razvijanje je fizikalno-kemijski proces otapanja osvijetljenog kopirnog sloja u odgovarajućem otapalu. Postoji pozitivski i negativski postupak koji se upotrebljava zavisno o repro materijalu koji se koristi, pri čemu se za pozitivski uglavnom koriste lužnate otopine, a za negativski organska otapala. Na proces razvijanja utječu značajke otapala, vrijeme razvijanja i mehanički faktori.

U idealnom slučaju svi bi parametri otapala trebali biti konstantni, no zasićenost otapala i vrijeme se ipak mijenjaju. Tijekom razvijanja, otapalo se mora regenerirati, budući da se otapanjem stvara sve veća zasićenost nastalim produktima, koja smanjuje djelovanje otapala ili ga čak potpuno sprečava. Predugo ili prekratko izlaganje otapalu rezultira premalim ili prevelikim rastertonskim vrijednostima [7], te različitim svojstvima slobodnih površina, tako da se uvijek regulira vrijeme razvijanja, a otapalo se uvijek održava svježim.

Razvijanje i topivost pak ovise o temperaturi otapala. Optimalna temperatura razvijanja je 20-22 °C. Porastom temperature čestice se brže gibaju, tako da raste brzina reakcije, otapalo se brže zasićuje, a ukoliko se na to ne pazi, proces može postati preagresivan, te se gube sitni detalji, pa je u tom slučaju potrebno smanjiti vrijeme otapanja. Isto tako, ukoliko je temperatura preniska, proces se usporava i do 2 do 3 puta. Rezultat su veće rastertonske vrijednosti.

Na razvijanje utječu i mehanički faktori, pa se vrijeme razvijanja ubrzava razvijanjem valjcima s filcom i mekanim četkama, koji nabubreni, topivi dio kopirnog sloja, mehanički otklanjaju. Ipak, tu može doći do abrazije i erozije. Ako je pritisak preveliki, a temperatura previsoka, dolazi do grebanja i uništavanja tiskovne forme. Često se upravo erozijom regulira prirast rasterske točke. Ako se nepoželjna korona uslijed pritiska i temperature odstrani, dobit će se rasterski element kakav se na početku zamišljao, pa će rezultat otiskivanja biti zadovoljavajući. Ipak, mehanički pritisak je nešto na što se treba paziti, budući da nehotice može rezultirati ogrebanim tiskovnim elementima, tako da se ispravnije i češće provodi reguliranjem krivulje zacrnjenja. Pozitivski su razvijajući, osim toga, nezgodni za mehaničko djelovanje, jer nastali produkti lako kristaliziraju ukoliko se temperatura spusti, pa mogu oštetiti tiskovne elemente mehaničkim djelovanjem.

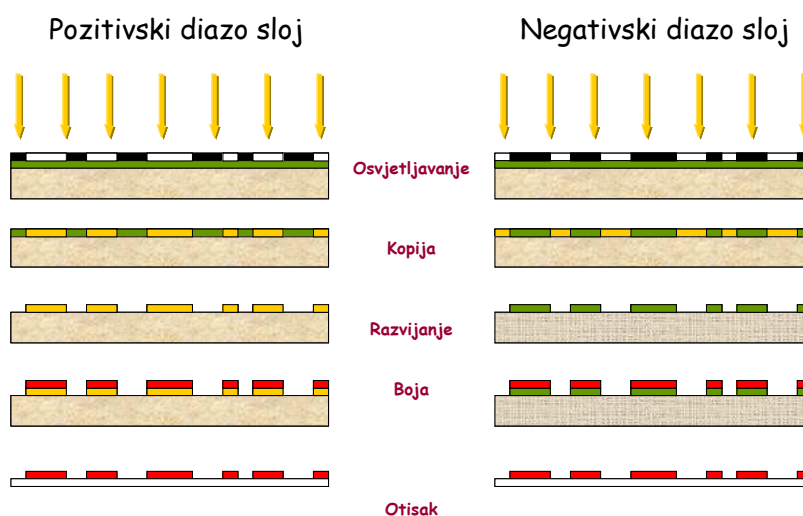
3.2. Konvencionalne tiskovne forme

Kopirni postupak je fotomehanički proces pomoću kojeg se slika ili tekst s kopirnog predloška (obično je to film) prenosi pomoću fotokemijskih reakcija na materijal od kojeg se izrađuje tiskovna forma. Osnova svih kopirnih postupaka su fotokemijske reakcije koje se odvijaju u samom sloju pod utjecajem svjetla. Ovim postupkom kopija se može izraditi samo ako se na površini materijala buduće tiskovne forme nalazi sloj osjetljiv na svjetlo.

S obzirom na vrstu predloška, kopirni postupci mogu biti negativski i pozitivski, a kopirni slojevi se dijele po svom kemijskom sastavu na koloidne, diazo i fotopolimerne slojeve [4]. Budući da su diazo pozitivski kopirni slojevi korišteni u ovom radu, njima je posvećeno posebno potpoglavlje.

3.2.1. Diazo kopirni slojevi

Primjena diazo spojeva za kopiranje u području fotomehaničke reprodukcije novijeg je datuma, a bazira se na svojstvu nekih diazo spojeva da se pod utjecajem svjetla kemijski mijenjaju. U obzir dolazi niz različitih spojeva iz te grupe, a kemijske promjene izazvane djelovanjem odgovarajućih zračenja mogu imati različite efekte - neki diazo spojevi djelovanjem svjetla prelaze u spojeve koji mogu otvrđivati koloide, dok drugi utjecajem svjetla mijenjaju topivost, te oni služe kao kopirni slojevi (slika 3).



Slika 3: Izrada tiskovne forme od diazo sloja

Diazo spojevi su organski spojevi u kojima su dva dušikova atoma (jedan peterovalentni, a drugi trovalentni) vezani jedan za drugog, što nazivamo diazo skupinom. Fotokemijska reakcija odvija se isključivo na mjestu diazo skupine i dolazi do njezina raspada uz izdvajanje plinovitog dušika.

Diazo smole koje se koriste kao kopirni slojevi sastavljene su od fotoosjetljivog diazo spoja i vodotopive polimerne osnove. U kopirnoj otopini i u kopirnom sloju, ako su zaštićeni od svjetla, ovakvi diazo spojevi su stabilni, pa je trajnost kopirnih otopina i kopirnih slojeva značajno veća nego kod ostalih. Zato se ovakve smjese mogu pripremati mnogo prije upotrebe i dolaze na tržište kao gotovi kopirni preparati ili čak u obliku predoslojenih ploča. Trajnost im je oko godinu dana.

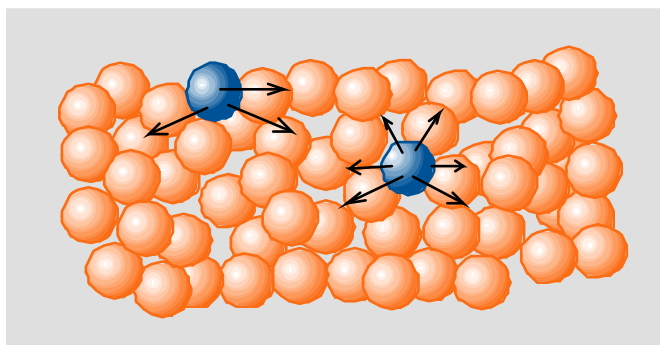
Za izradu kopirnih slojeva isključivo od diazo spojeva, dolaze u obzir složeniji diazo spojevi, koji se zovu i diazo smole. Ove fotoosjetljive diazo smole dijele se u dvije grupe: one koje su topive u nekom otapalu, te koje pod utjecajem svjetla prelaze u netopivu formu, i one netopive diazo smole koje pod utjecajem svjetla prelaze u topive produkte.

Za takve kopirne slojeve je karakteristično da su u svom netopivom obliku rezistentni prema mnogim agresivnim otopinama. Drugo njihovo zanimljivo svojstvo s grafičkog stajališta je da su oleofilni, te u tehnici plošnog tiska mogu predstavljati tiskovne elemente.

3.3. Površinske pojave

Površinske pojave su one pojave koje se događaju na granici faza, primjerice čvrsto-tekuće, ili tekuće-plinovito. Mogu se događati i na granicama dviju tekućina koje se međusobno ne miješaju. U površinske pojave ubrajamo močenje ili kvašenje, adsorpciju, razlijevanje, kapilarno prodiranje i slično. One se događaju zato što čestice jedne faze imaju drugačija svojstva od čestica druge faze.

Na molekule u unutrašnjosti neke faze sa svih strana djeluju sile drugih molekula, pa se kompenziraju. One su okružene drugim istovrsnim molekulama, te je rezultantna sila jednaka nuli. Ipak, one molekule koje nisu okružene česticama iste faze nemaju kompenzirane sve sile (slika 4). Postoje istovrsne molekule na lijevoj i desnoj strani, te su te strane kompenzirane, no s gornje strane je duga tvar te ne djeluje jednaka privlačna sila pa na te molekule djeluju različite sile, odnosno postoji slobodna površinska energije. Ako je rezultantna sila manja od nule, molekule su usmjerene prema unutrašnjosti npr. tekućine, a ako je veća od nule, sila djeluje u smjeru obrnutom od unutrašnjosti faze.



Slika 4: Sile molekule u unutrašnjosti faze i na njenoj površini

Kao posljedica slobodne površinske energije na površini faze se javlja napetost površine. To je sila koja djeluje paralelno s površinom tekućine i nastoji je smanjiti da bi se postiglo stanje što manjeg sadržaja energije. Što su veće kohezijske sile unutar tekućine ili plina, to je površinska napetost veća.

Smanjenje slobodne površinske energije se može postići stvaranjem geometrijskih tijela s najmanjom površinom, tj. kugle ili geometrijskog tijela što sličnijeg kugli.

Površinska napetost se obilježava simbolima σ , γ ili T . To je sila po jedinici dužine okomite na površinu, jedinica joj je Nm^{-1} , dok je jedinica slobodne površinske energije Jm^{-2} . One su brojčano jednake. Energija tvari E površine A je jednaka:

$$E = \sigma \cdot A$$

Napetost površine ovisi o njezinim karakteristikama, ali i o karakteristikama tvari s kojom je u kontaktu - njihovim međusobnim adhezijskim silama, te o temperaturi. Povećanjem temperature povećava se kinetička energija čestica, one se brže gibaju, oslabljuju se veze među molekulama, te se površinska napetost smanjuje. Obrnuto, ukoliko smanjimo temperaturu, bit će manje sile djelovanja, te više nekompensirane energije, čime će se površinska napetost povećati.

Površinska napetost može varirati i ovisno o tome s kojom je tvari ista tvar u doticaju. Primjerice, voda u kontaktu sa zrakom ima određenu vrijednost površinske napetosti, dok u je u kontaktu s etanolom površinska napetost jednaka nuli, jer se obje tekućine miješaju, pa granica između tekućina nestaje.

Zbog neravnomjerne raspodjele naboja unutar molekule nastaje polarnost molekule, odnosno jedan dio molekule ima suvišak negativnog, a drugi dio suvišak pozitivnog naboja. Takve molekule se usmjereno orijentiraju prema površini, te se kaže da imaju polarni karakter. Najveću polarnost imaju taline metala, te nakon toga voda i različita polarna otapala. Tekući ugljikovodici imaju najmanju polarnost, a time i površinsku napetost, jer njihove molekule imaju simetričnu građu, te su time i nepolarne, pa među njima djeluju slabe Van der Waalsove privlačne sile.

Površinska napetost čvrstih tijela obično je puno veća od tekućina zbog toga što su veze među njihovim česticama puno snažnije u odnosu na one unutar tekućina. Također doprinose privlačne sile među ionima, koje su veće od privlačnih sila među molekulama. Zbog toga ionski kristali imaju najveću površinsku napetost.

Sva tijela u prirodi teže smanjenju slobodne energije sistema. Zato se raspršenje tekućine u kapljice može dogoditi samo prisilno, dovodenjem energije, jer se tako povećava površinska napetost. Kako molekule na površini imaju veću potencijalnu energiju od onih u unutrašnjosti, tekućina teži smanjenju svoje slobodne površine.

Primjer djelovanja površinske napetosti primjećujemo kad ona sprečava kišu da prodiere kroz tkaninu kišobrana. Ipak, ako se noktom zagrebe površina kišobrana, površinska napetost tkanine će se razbiti, te će on promočiti.

3.3.1. Adsorpcija

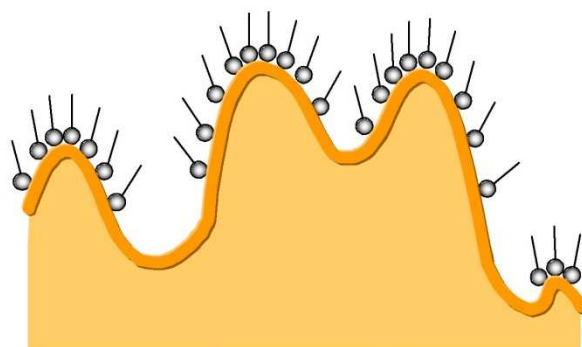
Adsorpcija je pojava nagomilavanja čestica na graničnoj površini između dviju faza u koncentraciji većoj nego koncentracije čestica u unutrašnjosti susjednih faza. Tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se

adsorbens, a tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv. Dobri adsorbensi imaju obično veliku specifičnu površinu.

Do adsorpcije dolazi zbog slobodne površinske energije. Čestice čvrste ili tekuće faze imaju na površini slobodnu površinsku energiju, dok se čestice iz susjedne faze gibaju kaotično. Kad se one dovoljno približe površini adsorbensa (na 10^{-7} m), čestice prve faze na njih djeluju Van der Waalsovima, elektrostatskim silama ili polarnim privlačenjem, te se čestice prestanu kaotično gibati i polako se prihvaćaju na površinu prve faze. Adsorbens zadržava čestice, odnosno kažemo da se one adsorbiraju na njegovoj površini.

Sile koje vežu čestice na površinu adsorbensa nazivaju se adsorpcijskim silama. One se povećavaju rastom slobodne površinske energije, pa su tako najjače na čvrstim ionskim kristalima. Adsorpcijska sposobnost adsorbensa izražava se količinom tvari koja se adsorbira na 1 cm^2 površine adsorbensa, ili količinu tvari koju adsorbira 1 gram praškastog adsorbensa.

Što je specifična površina adsorbensa veća, to je veća adsorpcija, pa zato hrapave površine adsorbiraju više čestica iz druge faze nego glatke površine (Slika 5). Točke kao što su šiljci i vrhovi neravnina nazivaju se aktivnim točkama, te je tamo adsorpcija izraženija zbog veće nekompenzirane energije površinskih čestica na tim mjestima. Primjer hrapavog i poroznog materijala je aktivni ugljen, te se on najčešće koristi za ispitivanja pojave adsorpcije.

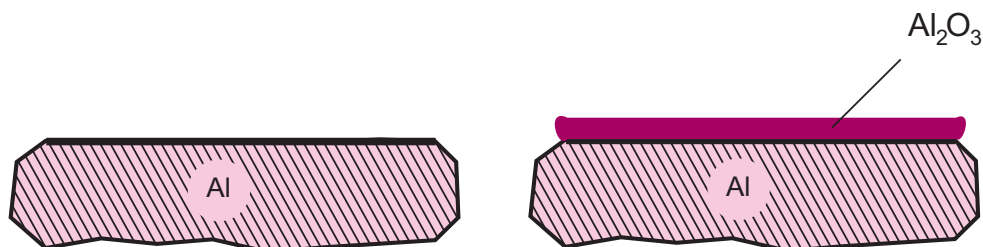


Slika 5: Adsorpcija je najizraženija na aktivnim točkama

Što je veća koncentracija adsorptiva i vrijeme djelovanja dulje, on se sve više adsorbira na površinu, sve dok je cijelu ne pokrije. Tako se formira zasićeni mono-molekularni adsorpcijski sloj, čime adsorpcija prestaje. Taj sloj može imati debljinu jedne ili više molekula adsorptiva.

Adsorpcija je reverzibilan proces. Adsorbirane molekule se mogu pod djelovanjem kinetičke energije odvojiti od površine adsorbensa. Ovaj proces naziva se desorpcijom. Adsorpcijska ravnoteža je pojava koja se događa kada je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije.

Adsorpcija kod koje dolazi do kemijske reakcije između adsorbensa i adsorbentiva naziva se kemisorpcijom (Slika 6). Na površini adsorbentiva nastaje monomolekularni ili višemolekularni sloj novog kemijskog spoja. Ova pojava je ireverzibilna, a svojstva tvari u adsorbiranom sloju se bitno razlikuju od svojstva iste tvari u masi.



Slika 6: Kemisorpcija - formiranje oksidne prevlake anodizacijom aluminija

Neke tvari se selektivno adsorbiraju na površini. Primjer toga je adsorbiranje na električki nabijenim površinama koje je usmjereno, onom stranom molekule koja ima suprotan naboj od površine. Selektivnu adsorpciju vrše i površinske aktivne tvari, tj. tvari građene od polarnog i nepolarnog dijela. Napolarni dio daje površinski aktivnoj tvari hidrofobna svojstva i smanjuje površinsku napetost adsorbenta, dok polarni dio daje hidrofilna svojstva i povećava površinsku napetost adsorbenta. Nastankom zasićenog monomolekularnog sloja mijenja se polarna narav adsorbenta - od hidrofilnog postaje hidrofoban, ili obrnuto.

3.3.2. Močenje

Močenje ili kvašenje je pojava koja se događa kada u kontakt dolaze tekuća i čvrsta faza. Vrstu močenja definiraju ponašanje tekućine na površini te fizikalno-kemijska svojstva čvrste tvari. Tekućina moči čvrsto tijelo samo ako se pri tome smanjuje napetost površine kako tekućine, tako i čvrstog tijela. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje moči tom tekućinom. Iste čvrste tvari se različito moče različitim tekućinama. Jedino živa, sa jako velikom površinskom napetosti ne moči gotovo niti jednu čvrstu površinu. Ona se ne razlijeva, nego se razbija u kapljice.

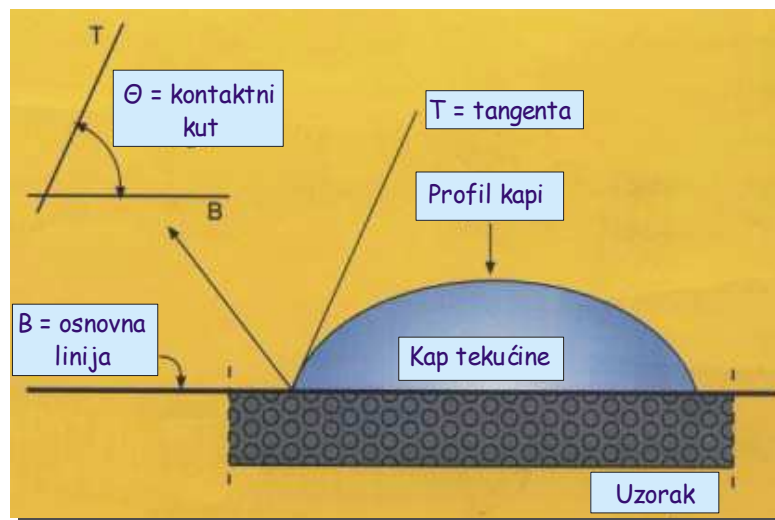
Hidrofobne (grč. *hidro* - voda i *fobos* - strah) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog močenja bolje moče nepolarnom tekućinom nego polarnom tekućinom. To su primjerice ulja i masti, pa tako i tiskovna bojila, te kemijski čisti metali. Ipak, oni na zraku oksidiraju, čime postaju hidrofilni. Tvar je hidrofobnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti -1. Hidrofobna tvar je ujedno i oleofilna, tj. privlači napolarne tvari.

Hidrofilne (grč. *hidro* - voda i *filos* - volim) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog močenja bolje moče s polarnom tekućinom, primjerice vodom, nego nekom nepolarnom tekućinom. Hidrofilnost će posebno izazivati tvari koji imaju polarni karakter ili ionsku građu, kao što su metali s oksidnom prevlakom, ili one tvari koje sadrže primjerice hidroksilnu -OH skupinu ili amino -NH₂ skupinu. Tvar je

hidrofilnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti 1. Hidrofilna tvar je ujedno i oleofobna, tj. ne privlači nepolarne tvari.

Na ovim fizikalno-kemijskim svojstvima hidrofilnosti i hidrofobnosti zasnivaju se oblici plošnog tiska kao što su ofsetni tisak, svjetlotisak i litografija. Tiskovna forma se obrađuje tako da postoje mjesta koja su hidrofobna i mjesta koja su hidrofilna, ovisno o mjestima gdje se nalaze tiskovni elementi ili slobodne površine. Pri otiskivanju u plošnom tisku nanosi se prvo tekućina za vlaženje (najčešće voda sa dodacima kao što su 2-propanol za povećanje kuta kvašenja) na cijelu tiskovnu formu, čime se prihvaća na slobodne, hidrofilne površine. Potom se nanaša bojilo, a zbog njegove nepolarnosti, ono se prihvaća samo na mjesta gdje se nalaze oleofilne površine, koje su zapravo tiskovni elementi.

Oblik koji zauzimaju kapljice tekućine na površini određenog čvrstog tijela govori o stupnju močenja tvari tom tekućinom. Kut koji se dobije povlačenjem tangente na rub kapi iz trojne točke (tekuće-plinovito-čvrsto) naziva se kontaktni kut kvašenja (slika 7), te se označava s θ . Mjera za močenje je kosinus kontaktnog kuta, $\cos \theta$. Pri potpunom močenju θ teži 0° , tj. $\cos \theta$ se približava 1. Pri potpunom nemočenju kontaktni kut teži 180° , a $\cos \theta$ vrijednosti -1. Oba granična slučaja su teorijske naravi.

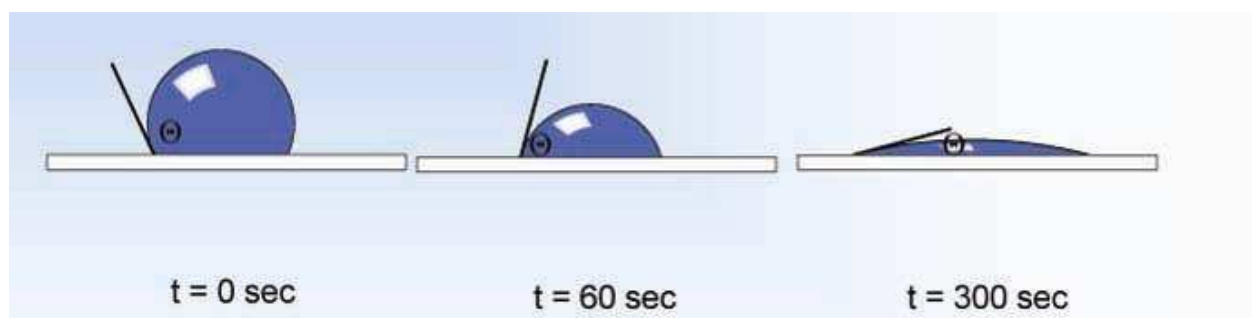


Slika 7: Kontaktni kut na granici dvaju faza

Selektivno močenje je pojava istovremenog djelovanja dviju tekućina različitih karaktera na čvrstu površinu, primjerice voda i ulje. Te dvije tekućine se ne miješaju, a čvrsto tijelo se moči jednom od njih, i to onom čija je polarnost bliža njegovoj vlastitoj polarnosti. Tako se po veličini kontaktnog kuta θ može zaključivati o molekularnoj prirodi te tvari.

Na zraku se čvrsta tijela skoro uvijek dobro moče s bilo kojom tekućinom. Kad je površinska napetost tekućine veća od čvrste tvari, tekućina ga ne moči. Tako se razlikuju hidrofilne i hidrofobne, tj. oleofilne i oleofobne tvari.

Za mjerenje kontaktnog kuta se najčešće primjenjuju tri različite metode: Sessile drop, Wihelmyova metoda i Washburn metoda. Bitan faktor pri mjerenju kontaktnog kuta je vrijeme. Kontaktni kut se smanjuje proporcionalno s proteklim vremenom, budući da na kapljicu djeluje sila teža privlačeći je prema središtu Zemlje, te tako smanjujući kontaktni kut (slika 8) [16].



Slika 8: Smanjenje kontaktnog kuta prolaskom vremena

Washburn metoda sorpcije koristi se za praškaste materijale.

Sessile drop metoda (metoda viseće kapi) korištena je u ovom istraživanju i bit će opisana pri mjerenju samog kontaktnog kuta.

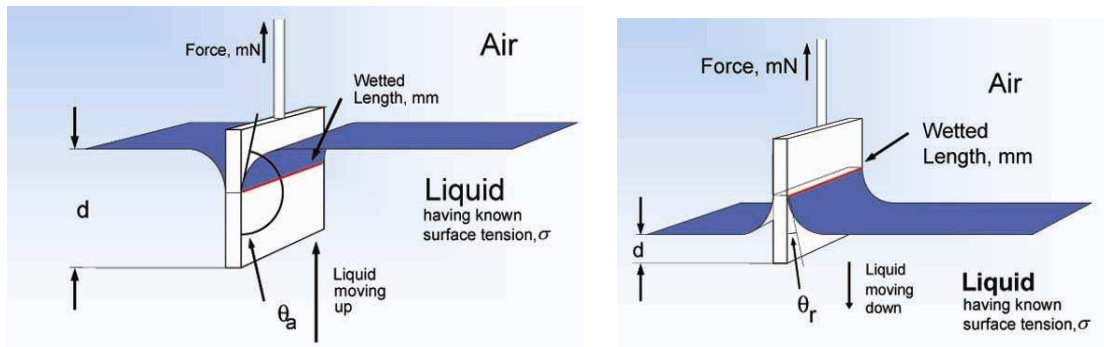
Wilhelmy metoda koristi goniometrijsku i tenziometrijsku metodu. Tenziometrijska metoda mjeri sile koje su prisutne kada se uzorak čvrste tvari dovede u kontakt sa tekućinom koja se ispituje. Ako su sile interakcije, veličina čvrstog tijela i površinske napetosti tekućine poznate, onda se može izračunati kontaktni kut. Postupak započinje mjerenjem površinske napetosti tekućine Wilhelmy pločom ili DuNouy prstenom. Uzorak krutog tijela se objesi na vagu i obilježi, te se kapne kapljica tekućine na čvrstu tvar. Kad tekućina dođe u kontakt sa čvrstom tvari, detektira se promjena sile i uređaj bilježi ovu visinu kao nultu dubinu uronuća. Kako se čvrsto tijelo uranja u tekućinu sile na vazi se snimaju:

$$F_{\text{močenja}} = \sigma \cdot P \cdot \cos \theta ,$$

gdje je P parametar sonde (površina koja se moči). Ukupna sila se dobiva pomoću jednadžbe:

$$F_{\text{ukupno}} = F_{\text{močenja}} + \text{težina sonde} - \text{istisnina tekućine}$$

Kontaktni kut θ , dobiven iz generiranih podataka kao uranjanje sonde u tekućinu, naziva se kontaktnim kutom uranjanja. Kod kontaktnog kuta izranjanja proces je obrnut (slika 9).



Slika 9: Procesi uranjanja (lijevo) i izranjanja (desno)

Mjereni kontaktni kutovi na ovaj način nazivaju se dinamički kontaktni kutovi. Razlika između njih i statičkih kontaktnih kutova je ta što je u statičkoj varijanti kretanja početna, dok je u dinamičkom slučaju kretanja stvarna. Oni mogu biti ispitivani kod različitih brzina, a oni mjereni pri malim brzinama trebali bi biti isti kao kod onih mjenjenih statičkih kutova.

Mane ove tehnike nisu previše brojne, ali postoje. Potrebno je imati dovoljno tekućine za mjerenje kako bi dio čvrste tvari mogao biti uronjen. Uzorak tvari mora biti formiran ili odrezan u pravilnom obliku, kako bi imao konstantan opseg kroz cijelu dužinu. Mora imati istu površinu sa strana koje dolaze u dodir s tekućinom, a pritom mora biti i dovoljno malen da se može objesiti na mikrovalu denzitometra.

Pojava močenja susreće se u procesima grafičke industrije, primjerice u procesu tiskanja, kada bojilo prelazi s jedne površine na drugu, ili pri nanošenju kopirnih slojeva na tiskovnu formu.

4. MATERIJAL I METODE

4.1. Priprema uzoraka

U ovom istraživanju korišteni su uzorci konvencionalne tiskovne forme sa pozitivskim diazo kopirnim slojem. Pripremljena su dva seta uzoraka, jedan set sa svrhom promatranja ponašanja slobodnih površina uz optimalno vrijeme razvijanja i varijabilno vrijeme osvjetljavanja, a drugi s konstantnim vremenom osvjetljavanja i vremenom razvijanja kao varijablom. Osvjetljavanje svih uzoraka učinjeno je na Plural EXPO 74 kopirnoj rami, opremljenoj metalhalogenidnim izvorom zračenja.

Prvi korak bio je odrediti optimalno vrijeme osvjetljavanja klasičnim načinom, što je obavljeno pomoću Agfa-Gevaert kontrolnog klina (Metoda sivog klina) [1]. Nakon toga je definirano ukupno sedam vremena osjetljavanja: optimalno vrijeme, te odstupanja od +/- 1/15, 1/5 i 1/3 od tog vremena.

Nakon osvjetljavanja, svi uzorci su razvijeni u lužnatom razvijaju, KOH i NaOH molarne koncentracije od 0.2 moldm⁻³. Optimalno vrijeme razvijanja utvrđeno je eksperimentalno. Više uzoraka se osvjetljava, s tim da se varira vrijeme otapanja. Dobiveni rezultati su analizirani, te prema sivom klinu odabrani oni optimalni. Postupak se provodi tako da se promatra mjesto prvog vidljivog zacrnjenja na sivom klinu - ono mora biti na pola do trećine skale klina.

Slika 10 prikazuje odnos vremena razvijanja i jačine ekspozicije. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ su vremena razvijanja, pri čemu je T_4 najdulje, a $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ označavaju jačine ekspozicije, pri čemu je E_4 je najjača ekspozicija. Tablica prati situacije u kojima su se reakcije događale, odnosno nisu. Znak ✕ označava mjesta gdje reakcije nije bilo, dok ✓ označava situacije gdje se reakcija događala. Znak ✕/✓ označava djelomičnu reakciju. Ipak, savjet je ne uzimati ekstremni slučaj (T_4, E_4), radi agresivnosti reakcije koja se ne može lako kontrolirati.

	E_1	E_2	E_3	E_4
T_1	✕	✕	✕	✕
T_2	✕	✕	✕/✓	✕/✓
T_3	✕	✕/✓	✕/✓	✓
T_4	✕/✓	✕/✓	✓	✓

Slika 10: Odnos ekspozicije i vremena razvijanja

Svi uzorci su se razvijali pojedinačno u kontroliranim uvjetima, u svježe pripremljenoj lužnatoj kupki razvijaa, kako njezina zasićenost ne bi imala utjecaja na dobivene rezultate. Oba tipa razvijaa definirana su mjerenjem pH vrijednosti te el. provodnosti. pH kalijevog razvijaa iznosio je 13.05, el. provodnost 8.43 mScm^{-1} , a natrijev razvijaa je imao pH 12.68, el. provodnost mScm^{-1} . Temperatura oba razvijaa korištena u procesu razvijanja bila je 22°C , a molarna koncentracija 0.2 moldm^{-3} .

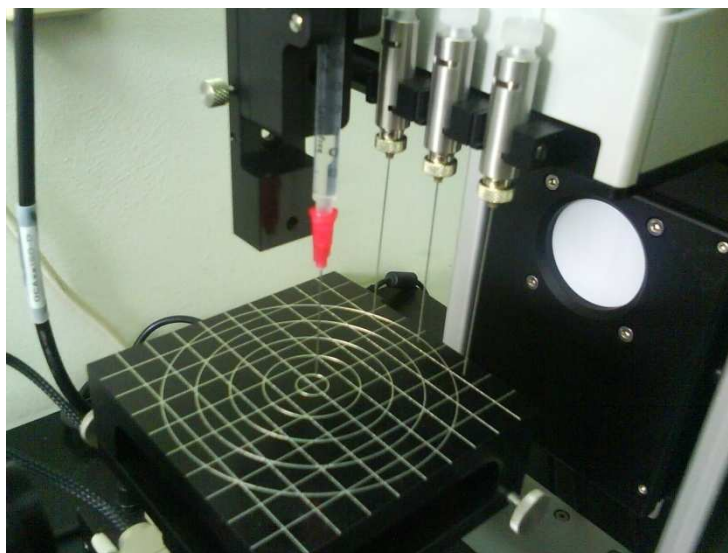
Kao i kod procesa osvjetljavanja, i kod razvijanja je primijenjeno sedam različitih vremena: optimalno, te odstupanja od $\pm 1/15$, $1/5$ i $1/3$ od tog vremena. Prije mjerenja, svi su uzorci isprani vodom i stavljeni u uređaj za čišćenje ultrazvukom na 5 minuta kako bi se uklonili i najmanji ostaci razvijanja.

4.2. Priprema otopine za vlaženje

Otopina za vlaženje koja je ovdje upotrebljena u praksi se koristi za vlaženje na ofsetnim strojevima. Korištena je demineralizirana voda u koju je dodan dodatak za povećanje električne provodljivosti, u preporučenoj koncentraciji od 2%, i puferska otopina u preporučenoj koncentraciji 2.5% kako bi otopina za vlaženje održala konstantan pH. Za smanjenje površinske napetosti koriste se površinske aktivne tvari, a u ovom slučaju upotrijebio se alkohol 2-propanol u koncentraciji od 10%. Pripremljenoj otopini izmjerena je pH vrijednost $\text{pH} = 4.48$, električna provodnost, $\kappa = 1.31 \text{ mScm}^{-1}$ i površinska napetost $\sigma = 0.4275 \text{ mNcm}^{-1}$. Mjerenjem tih parametara, koji definiraju ponašanje otopine u uvjetima tiska omogućeno je standardiziranje otopine za vlaženje [2, 6, 8, 11].

4.3. Korišteni mjerni uređaji

Osvjetljavanja su se vršila na uređaju Plural Expo 74, koji koristi metal halogenidne lampe snage 3 kW. Uređaj vakuumom osigurava jednolik pritisak na tiskovnoj formi prilikom osvjetljavanja, te nizom lampi (reflektorom) jednolik dotok svjetla na svim dijelovima tiskovne forme. Kut močenja izmjerem je na goniometru Dataphysics OCA 30, kojemu se na stalku od $10 \times 10 \text{ cm}$ (slika 11) postavlja tiskovna forma, te se iglom kapne otopina za vlaženje. Dataphysics SCA 30 je poluautomatski uređaj za proučavanje i mjerenje kvašenja između krutina i tekućina, upravljani pomoću računala. Kontaktni kut može se mjeriti na više načina. Također je moguće analizirati oblik kapi i odrediti slobodnu površinsku energiju materijala. Doziranje tekućine je kontrolirano elektronički, dok je pozicioniranje uzorka softverski kontrolirano u smjeru y i z osi, a ručno u smjeru x osi. Visokokvalitetan sustav leća i video sustav velike brzine s CCD kamerom jamči kvalitetnu snimku procesa kvašenja.



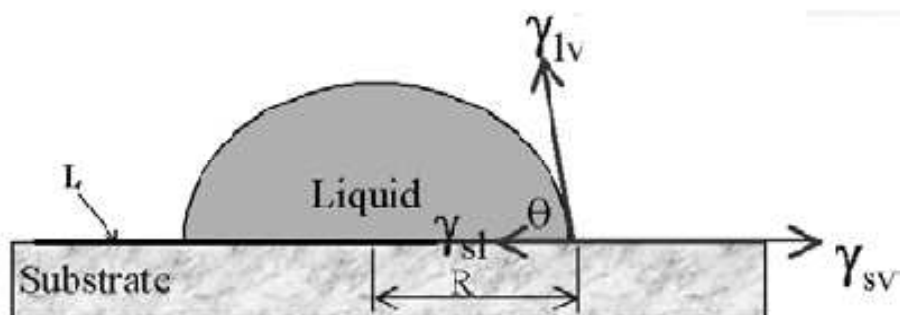
Slika 11: Stalak goniometra s nizom igli

4.4. Mjerenje kontaktnog kuta

Na svježe pripremljenim uzorcima tiskovnih formi se zatim mjerio kontaktni kut močenja. Uzorci bi se najprije osušili suhom krpicom, te postavili na goniometar.

Goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslona računala, te određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm. Točnost video sustava je po specifikacijama također ± 1 mm. Kut močenja može se odrediti kompjutorski, pomoću Whilhelmy metode ili Sessile drop metode, te može varirati od 0 do 180 °, računajući oscilaciju video sistema od ± 1 mm [15].

U ovom radu kontaktni kut mjereno je metodom viseće kapi, odnosno Sessile drop metodom. *Sessile drop metoda* ili metoda viseće kapi - kada kap tekućine dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, kapljica formira određeni oblik (slika 12). Kontaktni kut se smjeri između osnovne ravnine (dodirne površine tekućine i krute tvari) i tangente kapljice na granici triju faza (čvrsto, tekuće i plinovito).



Slika 12: Određivanje kontaktnog kuta pomoću metode viseće kapi

Svaka od triju faza, tekućina, čvrsta tvar i plinovita (zrak), ima određenu površinsku energiju, te ona utječe na veličinu kontaktnog kuta. Veza ovih triju jednažbi iznesena je Youngovom jednažbom:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{LS}}{\sigma_L},$$

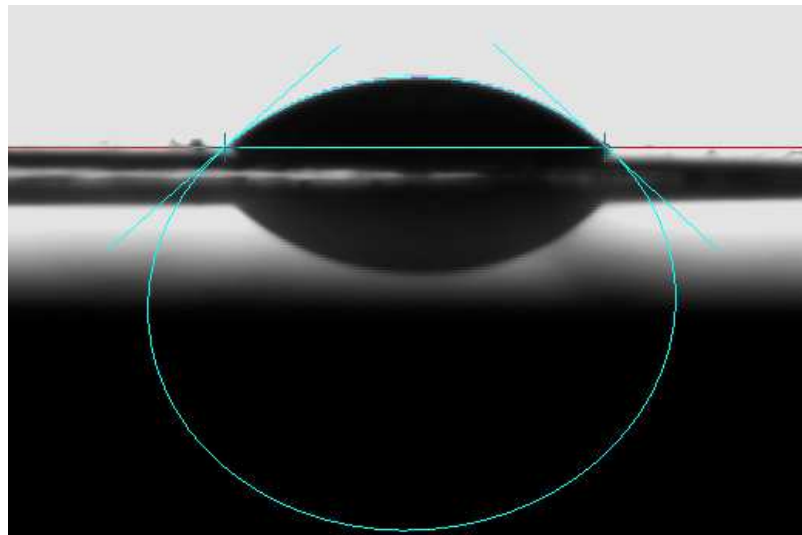
gdje je:

σ_s - površinska energija krute tvari,

σ_L - površinska napetost tekućine i

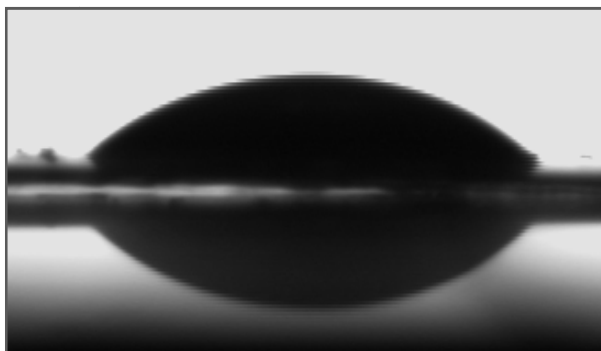
σ_{LS} - energija između tekućine i krute tvari.

Mjerenja su obavljena na sljedeći način: uzorak je postavljen na radni stol uređaja, s definiranim osvjetljenjem i fokusom kamere. Računalno vođeno doziranje kapi omogućilo je točno definiranje volumena kapi protjerane kroz iglu. Po 5 kapi volumena $2.5 \mu\text{m}^3$ kapnuto je na svaki uzorak, s pomakom po x osi za svaku kap. Kap je ostala visjeti u zraku iznad uzorka dok igla nije bila ručno spuštена tako da kap dođe u kontakt s tiskovnom formom. Čitav postupak je sniman, što je kasnije omogućilo mjerenje kontaktnog kuta u točno određenom trenutku nakon doticaja s površinom uzorka (slika 13), što je od velike važnosti, budući da se kontaktni kut mijenja u određenom vremenu.

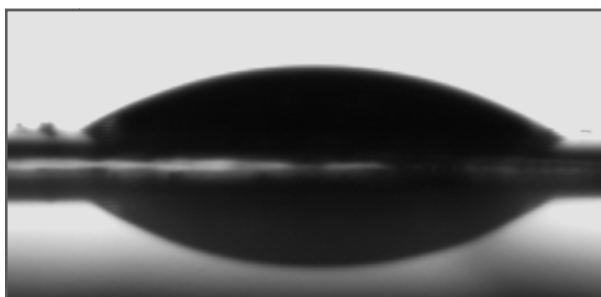


Slika 13: Određivanje kuta močenja na goniometru

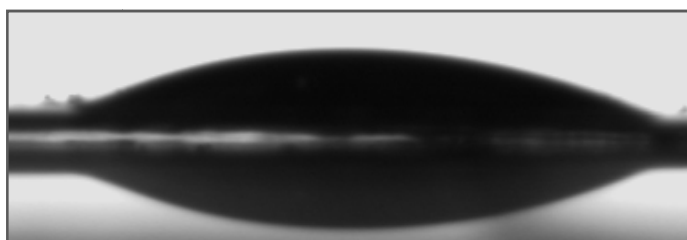
Već spomenuta zavisnost kontaktnog kuta o vremenu proteklom od doticaja kapi s površinom zbog razlijevanja prikazano je na slikama 14, 15 i 16.



Slika 14: Kapljica u trenutku dodira s površinom



Slika 15: Kapljica nakon 2 sekunde

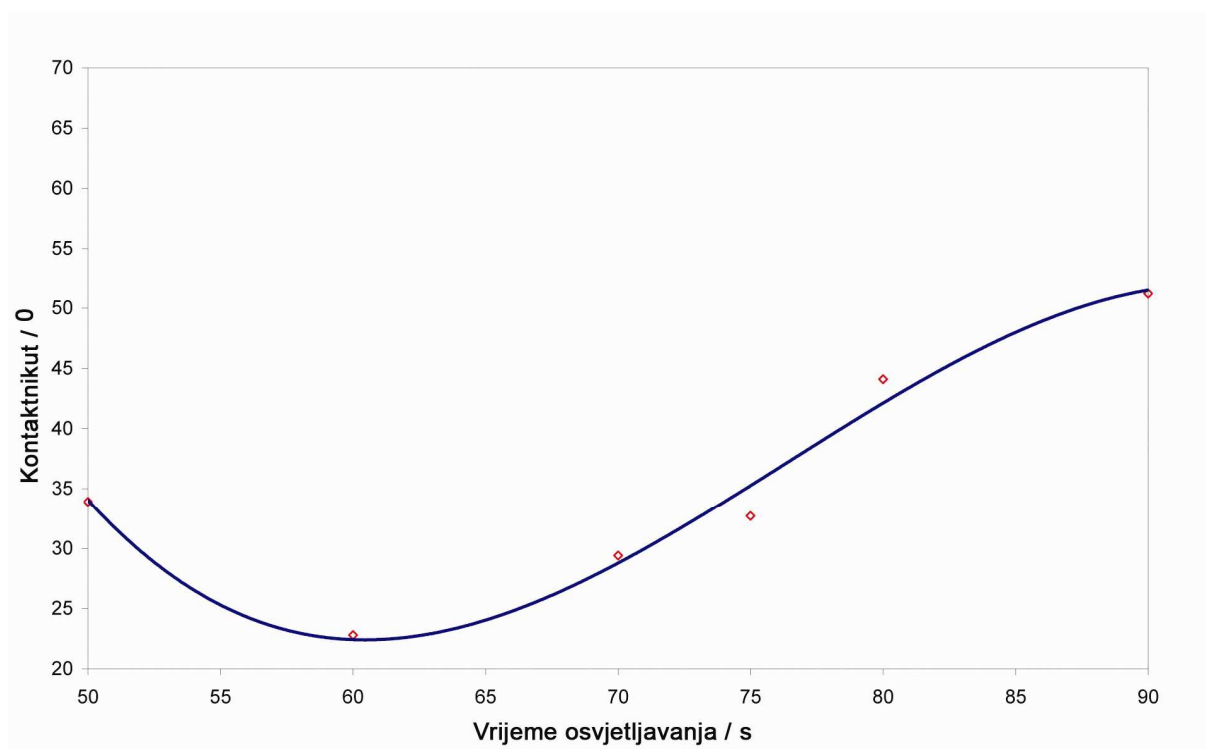


Slika 16: Kapljica nakon 5 sekundi

5. REZULTATI

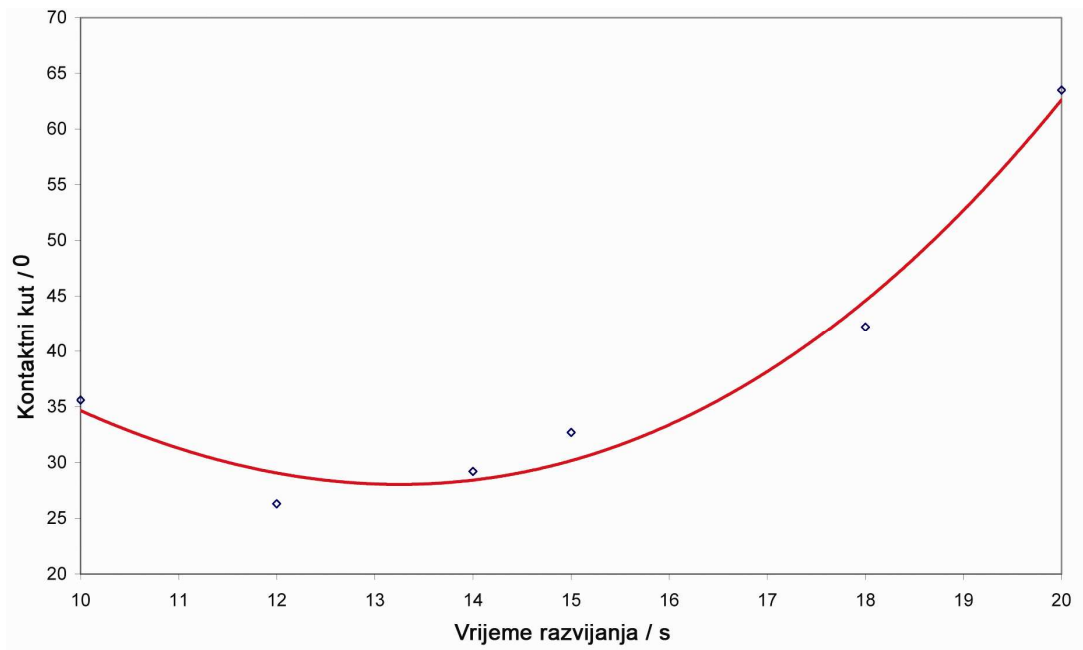
5.1. Rezultati mjerenja s razvijanjem KOH

Nakon osvjetljavanja i razvijanja uzoraka, pomoću goniometra su mjereni lijevi i desni kontaktni kutovi, koji su u pravilu jednaki, između otopine za vlaženje i površine uzoraka (slika 13). Prvo je promatrana grupa uzoraka sa istim, optimalnim vremenom razvijanja za ovaj tip tiskovne od 12 sekundi, dok je vrijeme osvjetljavanja bilo promjenjivo.



Slika 17. Kontaktni kut uz varijabilno vrijeme osvjetljavanja

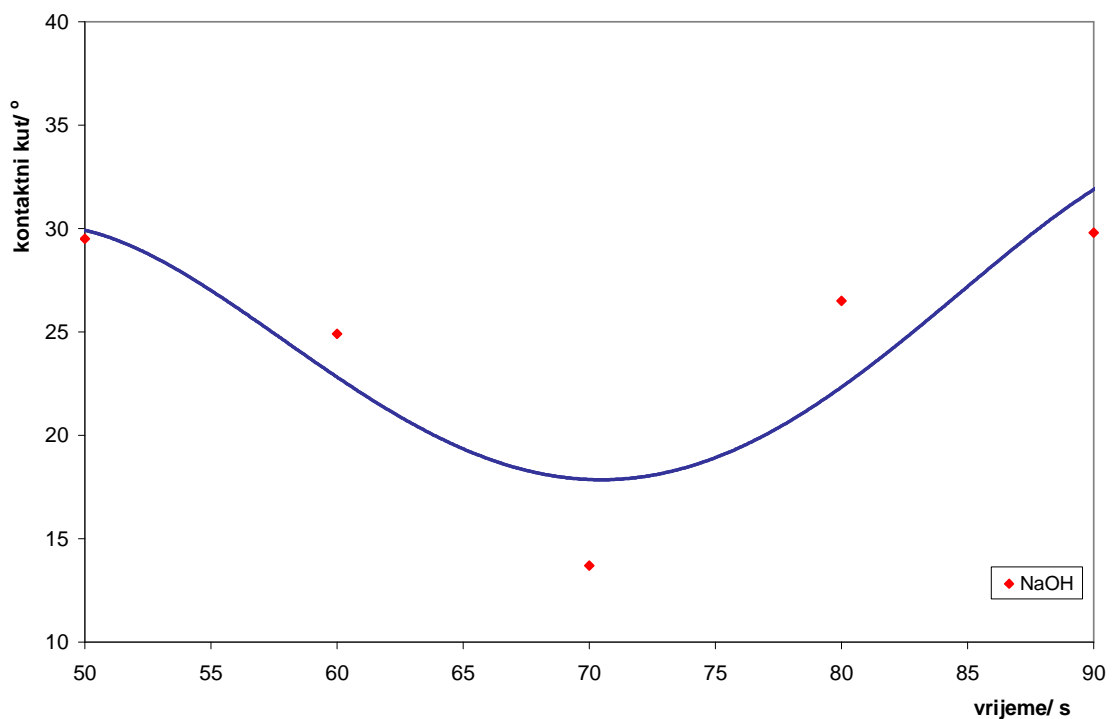
Iz dobivenih rezultata mjerenja očito je da vrijeme razvijanja ima značajan utecan na vrijednosti kontaktnog kuta (slika 17). S porastom vremena osvjetljavanja, kontaktni kut između slobodne površine i otopine za vlaženje smanjuje se i dostiže svoju minimalnu vrijednost. No, daljnjim porastom vremena osvjetljavanja vrijednost mu ponovo raste. Interesantna je činjenica da najniža vrijednost kontaktnog kuta ne pripada optimalnom vremenu osvjetljavanja, već 20% manjem.



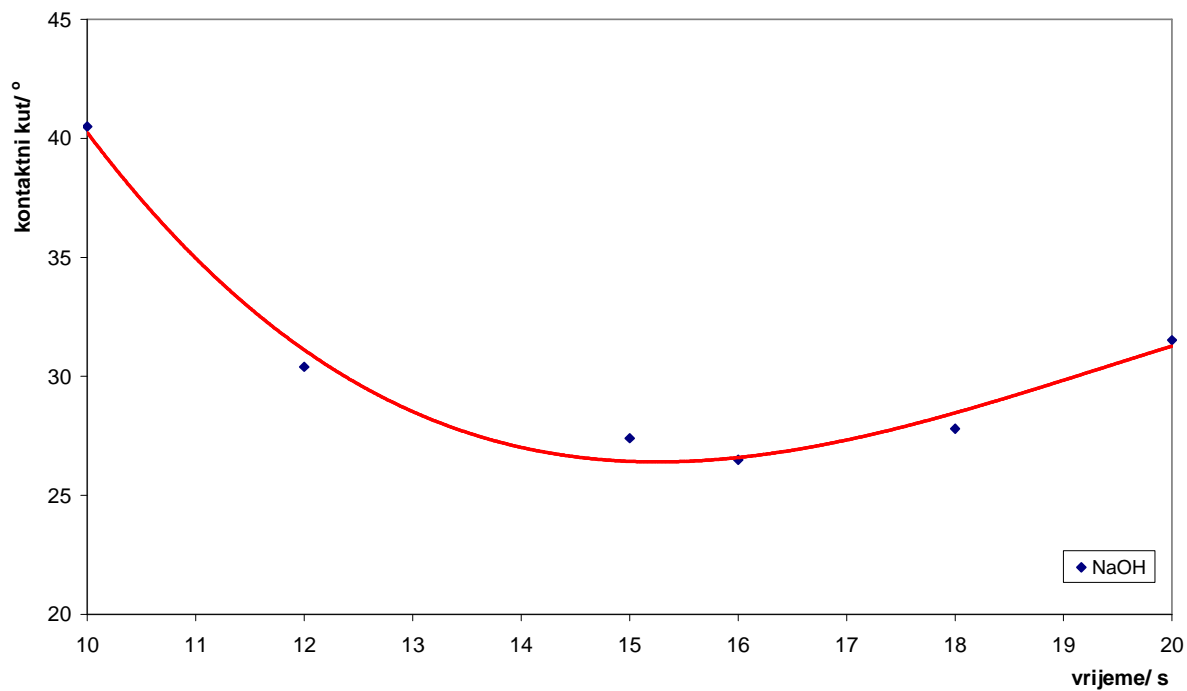
Slika 18. Kontaktni kut uz varijabilno vrijeme razvijanja

Slika 18 prikazuje ponašanje kontaktnog kuta uz optimalno vrijeme osvjetljavanja i varijabilno vrijeme razvijanja. Promjene njegove vrijednosti su značajne. Krivulja nalikuje na onu sa slike 17 – kontaktni kut se smanjuje do minimalne vrijednosti, kako bi mu vrijednost nakon te točke ponovo rasla.

4.2. Rezultati mjerenja s razvijanjem NaOH



Slika 19. Kontaktni kut uz varijabilno vrijeme osvjetljavanja



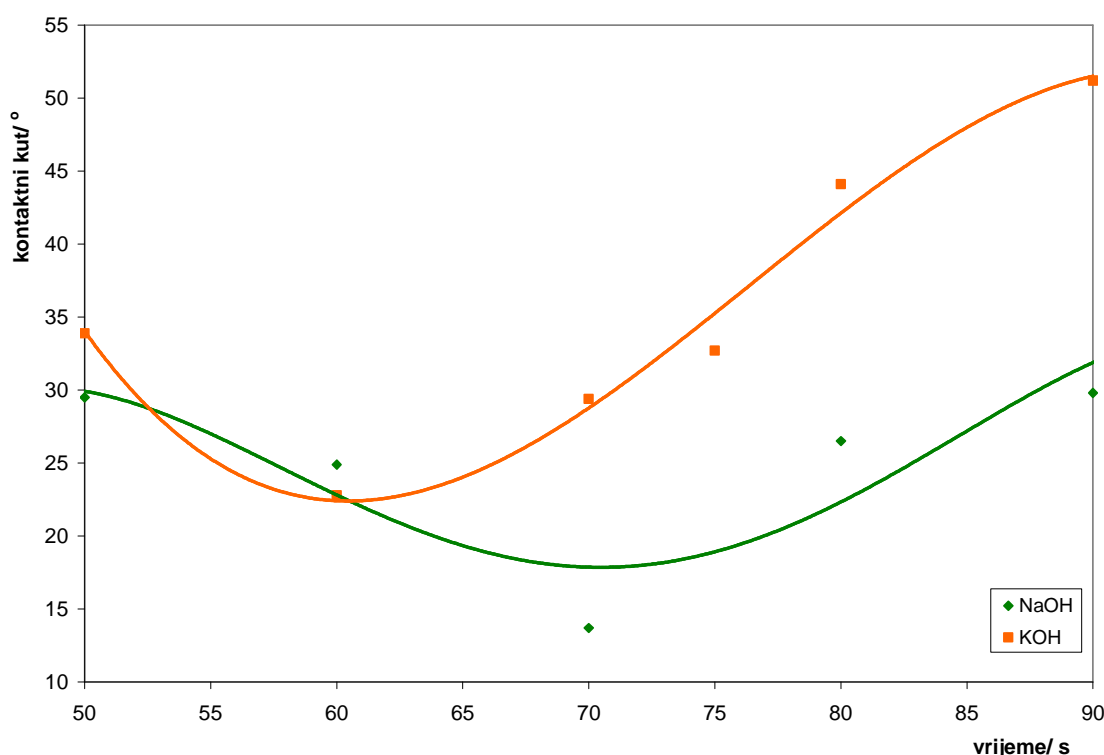
Slika 20. Kontaktni kut uz varijabilno vrijeme razvijanja

Vidljivo je da krivulje na slikama 19 i 20 po svom obliku nalikuju onima nastalim od rezultata dobivenih razvijanjem s KOH. Obrazloženja o toku funkcije kojom je opisano ponašanje kontaktnog kuta i njenih minimuma isto je kao i u prethodnom slučaju. Ipak, krivulje se razlikuju po nagibu i položaju svojih minimuma, što ukazuje na različitu brzinu i jačinu djelovanja pojedinog razvijaača, te kao posljedicu ima različit stupanj adsorpcije otopine za vlaženje na slobodne površine.

6. RASPRAVA

Pri izradi tiskovne forme svakako da su glavni čimbenici vrijeme trajanja fotokemijske reakcije, te kemijski sastav razvijača i vrijeme razvijanja [7, 12].

Na slijedeća dva dijagrama prikazani su rezultati promjene kontaktnog kuta ovisno o vremenu osvjetljavanja i razvijanja, usporedno za obadva razvijača, kako bi se dobio točan uvid u razliku u njihovom djelovanju.

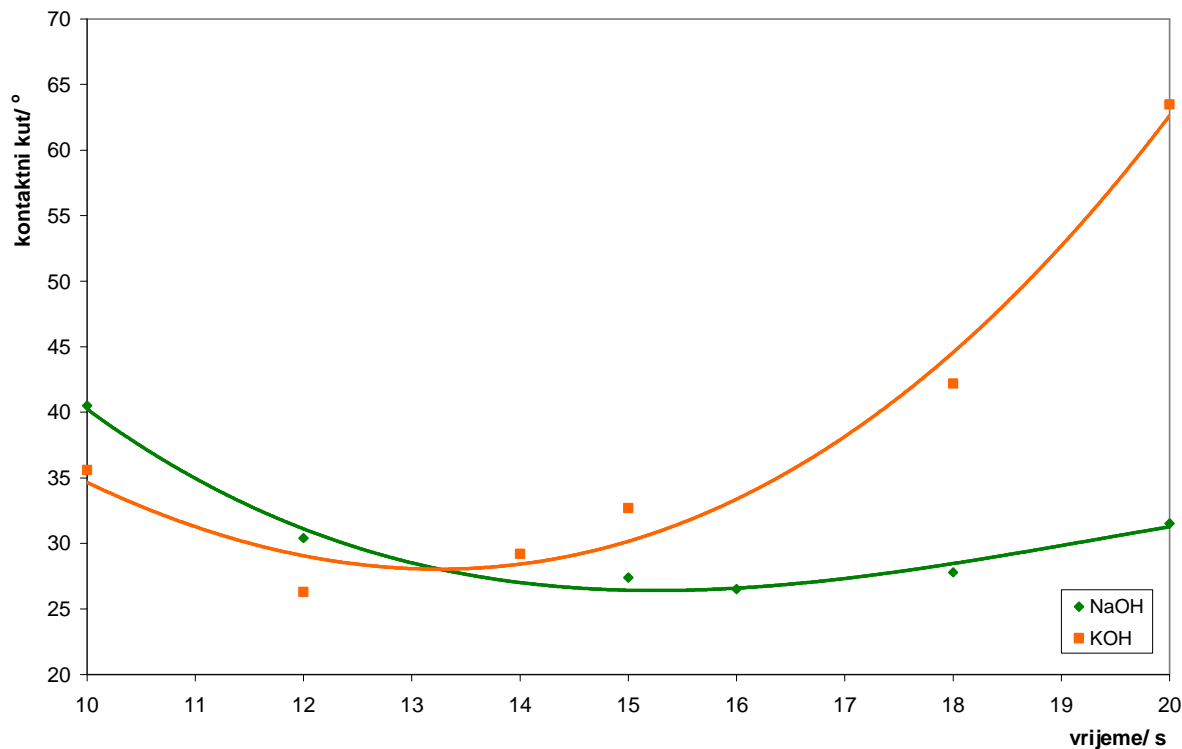


Slika 21. Promjene kontaktnog kuta ovisno o vremenu osvjetljavanja za oba razvijača

Na slici 21 vidljivo je da KOH i NaOH kao razvijači ne djeluju jednako na tiskovnu formu pri konstantnom vremenu razvijanja, uz varijabilno vrijeme osvjetljavanja, što ukazuje na značajnu korelaciju između odabira razvijača i optimalne ekspozicije. KOH pokazuje se kao znatno agresivniji pri dužim vremenima osvjetljavanja, što nije pogodno, budući da nakon točke minimuma dolazi do ubrzanog rasta kontaktnog kuta. Rezultati ukazuju da duže osvjetljen, a time i lakše topiv kopirni sloj, biva brže otopljen u razvijaču koji zatim počinje djelovati i na slobodne površine.

Naime, Al_2O_3 kao i sam aluminij ima amfoterna svojstva, te ga dobro otapaju gresivne kiseline i lužine.

Mnogo ujednačeniji rezultat pokazuje NaOH. Nakon točke minimalnog kontaktnog kuta, do koje dolazi pri nešto duljem vremenu osvjetljavanja nego što je potrebno za KOH, vrijednost kontaktnog kuta ujednačeno raste, ali sporije nego za KOH. Također, minimalni kontaktni kut koji je moguće postići uz variranje vremena osvjetljavanja ima nižu vrijednost od onog postignutog razvijanjem u KOH.



Slika 22 : Promjene kontaktnog kuta ovisno o vremenu razvijanja za oba razvijaa

Iz dijagrama na slici 22 vidljivo je da KOH i NaOH kao razvijaa djeluju na tiskovnu formu (pri optimalnom vremenu osvjetljavanja) različitom dinamikom. NaOH za minimum kontaktnog kuta ima manju vrijednost, što znači da je adsorpcija otopine za vlaženje u tom trenutku jače izražena nego pri korištenju KOH. No, NaOH svoj minimum postiže nakon nešto dužeg razvijanja, točnije, u 16. sekundi, dok ga KOH postiže u 12. U nastavku produžetka vremena razvijanja pak dolazi do drastične razlike u djelovanju ovih dvaju razvijaa. KOH očigledno vrlo brzo i agresivno počinje djelovati na same slobodne površine, otapajući vrhove aluminijevog oksida i smanjujući im hrapavost a time i specifičnu površinu što za posljedicu ima smanjenje adsorbpcije i brz i velik porast vrijednosti kontaktnog kuta.

S druge strane, rast krivulje koja prikazuje djelovanje NaOH vrlo je blag, te je porast kontaktnog kuta spor i nema prevelik značaj.

7. ZAKLJUČCI

Provedena istraživanja bazirala su se na činjenici da oscilacije pri ekspoziciji i kemijskom razvijanju u procesu izrade tiskovne forme mogu utjecati na fizikalno-kemijska svojstva slobodnih površina.

Za djelovanje oba korištena razvijачa, tj. KOH i NaOH, koncentracije 0.2 mol dm^{-3} , može se zaključiti:

1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta ukazuju na značajne promjene svojstava slobodnih površina. Veći utjecaj na njih ima promjena vremena razvijanja. Povećanje trajanja obaju procesa prvotno dovodi do smanjivanja vrijednosti kontaktnog kuta do minimuma, a potom vrijednost ponovo raste. Rezultati ukazuju da razvijач, nakon što otopi sav topivi osvijetljeni kopirni sloj, počinje otapati i slobodne površine, otapajući vrhove amfoternog aluminijevog oksida, smanjujući hrapavost, a time i njegovu adsorpcijsku sposobnost.
2. Promatranje promjena vrijednosti kontaktnog kuta uz varijabilno vrijeme osvjetljavanja vrlo je interesantno. Pri najmanjem vremenu osvjetljavanja može se zaključiti da fotokemijska reakcija u kopirnom sloju nije dovršena, te je to razlog za veće vrijednosti kontaktnog kuta. S povećanjem vremena osvjetljavanja, fotokemijska reakcija je potpuna, pa se čitav osvijetljeni dio kopirnog sloja uklanja razvijanjem. Dvije su mogućnosti: preosvijetljeni sloj može postati jače topiv, pa razvijач prije dolazi do slobodnih površina i počinje djelovati na njih. Druga je mogućnost da kopirni sloj uz predugo osvjetljavanje postaje slabije topiv zbog reakcija fotoaktivnih komponenti, te različitih drugih komponenti koje se nalaze u kopirnom sloju. Stoga su potrebna daljnja istraživanja kako bi se utvrdilo što se događa s kopirnim slojem pri osvjetljavanju dužem nego je potrebno.
3. Sama usporedba razvijачa ukazuje na različitosti u brzini i agresivnosti djelovanja na osvijetljeni kopirni sloj. Očigledno je da se manja vrijednost kontaktnog kuta postiže razvijanjem u NaOH, što ukazuje na prednost ovog razvijачa pred KOH. Ne samo što dobiveni rezultati sugeriraju da je adsorpcija otopine za vlaženje na slobodnu površinu veća korištenjem NaOH, već se pokazalo i da pri variranju vremena osvjetljavanja i razvijanja ovaj razvijач daje ujednačenije rezultate, što je svakako velika pogodnost u odnosu na KOH kod kojeg već i male promjene jednog od parametara dovode do značajnih promjena kvašenja.
4. U svakom slučaju, promatranje promjene kontaktnog kuta i određivanje njegove minimalne vrijednosti mogla bi se pokazati metodom za određivanje optimalnog vremena osvjetljavanja i razvijanja uz definirani razvijач, budući da su izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova pokazale kako optimalno vrijeme za parametre izrade tiskovne forme, određeno pomoću sivog klina, nije dalo idealne rezultate, koji su u ovom istraživanju uspješno dobiveni direktnim mjerenjem stupnja kvašenja.

8. ZAHVALE

Posebne zahvale čitavoj katedri za tiskovne forme, posebice mentoru prof. dr. sc. Miroslavu Gojo i dipl. ing. Tomislavu Ciguli, za pomoć i savjetovanje pri pisanju ovog rada. Hvala tvrtkama Hermesgraf d.o.o. te Radin grafika d.o.o. za darovane materijale kojima je rađen eksperiment. Hvala i svima ostalima za podršku i razumijevanje u trenucima asocijalnog ponašanja tijekom izrade ovog rada.

9. LITERATURA

- [1] M. Kumar, Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak, Viša grafička škola, Zagreb, 1978.
- [2] M. Gojo, "Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava otopina za vlaženje", Acta Graph. 11 (2), 1999
- [3] M. Gojo, D. Agić, K. Dragčević, "Zavisnost kakvoće tiskovnih i slobodnih površina o vremenu osvjjetljavanja", Acta Graph. 9 (1), 1997
- [4] S. Mahović, Utjecaj različitih osfetnih tiskovnih formi na kakvoću grafičke reprodukcije, Magistarski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2004.
- [5] S. Mahović Poljaček, D. Agić, M. Gojo, "Deviations of the CtP Printing Plates Quality caused by Chemical Processing", In: "DAAAM International Scientific Book 2007", Chapter 03, (ed. B. Katalinić), Vienna, Austria, 2007
- [6] E. C. Potter, Elektrokemija, Školska knjiga, Zagreb, 1968.
- [7] T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo, "The Significance of Exposition and Developing Oscillations in CtP and Conventional Plate Making Processes", In: "DAAAM International Scientific Book 2008", Chapter 20, (ed. B. Katalinić), Vienna, Austria, 2008
- [8] K. Dragčević, M. Gojo, D. Agić, "Investigations of the physicochemical properties of the fountain solutions in the function of printing quality prediction", Proceedings, 13th International DAAAM Symposium, (ed. B. Katalinić), Viena, 2002
- [9] S. Mahović Poljaček, D. Agić, M. Gojo, "Influence Of The Chemical Processing On The CtP Printing Forms", Proceedings, 17th International DAAAM Symposium:, (ed. B. Katalinić), Viena, 2006
- [10] S. Mahović Poljaček, T. Cigula, M. Gojo, "Formation and Defining the Different Aluminium Oxide Microstructures in Alkaline Solutions", International Journal of Material Forming, ESAFORM 2008 Conference on Material Forming, Lyon, 2008
- [11] G. Golob, B. Zajc, M. Gojo, "Usporedba kemijskih parametara otopina za vlaženje u ofsetnom tisku", Proceedings, GRID '08 ", (ed. D. Novaković), Novi Sad, 2008
- [12] T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo, "Changes of the Surface Characteristics in the Plate Making Process", Proceedings, GRID '08 ", (ed. D. Novaković), Novi Sad, 2008
- [13] M. Gojo, M. Lovreček, "Characterisation of Surfaces on the Offset Printing Plate", Proceedings, 1st International Symposium on Novelty in Graphic, Ljubljana, 1998
- [14] Daniel G. Wilson, "Lithography Primer", 3rd edition, PIA/GATF Press, Pittsburgh, 2005.
- [15] www.dataphysics.de/pdf/OCA30_e.pdf
- [16] www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/deGennesWettingReview.pdf

SAŽETAK

Paula Yadranka Žitinski Elías, Tamara Tomašegović

Djelovanje razvijaa na vlaženje slobodnih površina ofsetnih tiskovnih formi

U plošnom tisku tiskovna forma ima ravnu površinu, a razlika između slobodnih i tiskovnih površina postiže se suprotnim fizikalno-kemijskim svojstvima.

Tiskovne površine su oleofilne i hidrofobne, tako da na sebe adsorbiraju masnu tiskovnu boju, dok su slobodne površine oleofobne i i hidrofilne, te adsorbiraju otopinu za vlaženje. Zbog toga je neophodno pratiti fizikalno-kemijska svojstva slobodnih površina.

Za ova istraživanja, kao dio znanstvenog projekta, korištene su konvencionalne tiskovne forme oslojene pozitivskim diazo kopirnim slojem, a izrađene su u različitim vremenskim intervalima osvjetljavanja i razvijanja. Metodom sivog klina, klasičnom metodom, određeno je optimalno vrijeme osvjetljavanja i razvijanja kopirnog sloja.

Kao razvijaači korištene su vodene otopine KOH i NaOH molarne koncentracije 0.2 mol dm^{-3} , a za mjerenje kontaktnog kuta na slobodnim površinama pripremljena je komercijalna otopina za vlaženje.

Kontaktne kutovi mjereni su između otopine za vlaženje i slobodnih površina metodom viseće kapi.

Dobiveni rezultati ukazuju da povećanjem vremena osvjetljavanja i razvijanja dolazi do promjene površine tiskovne forme. Povećanjem vremena osvjetljavanja i razvijanja najprije dolazi do smanjenja kontaktnog kuta do određene minimalne vrijednosti, a zatim dolazi do njegovog porasta. Budući da vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na sposobnost adsorpcije otopine za vlaženje na slobodnim površinama tiskovne forme, dobiveni rezultati sugeriraju na dva moguća procesa koji se odvijaju pri manjim i pri većim vremenskim intervalima.

Praćenjem promjene kontaktnih kutova za različito obrađene uzorke moguće je odrediti optimalno vrijeme razvijanja tiskovne forme za pojedino vrijeme osvjetljavanja uz određeni razvijaač, tako utvrđujući novu metodu za optimalnu izradu različitih vrsta tiskovnih formi za plošni tisak.

Ključne riječi: izrada tiskovne forme, osvjetljavanje, razvijanje, kontaktni kut

SUMMARY

Paula Yadranka Žitinski Elías, Tamara Tomašegović

Influence of developing solutions to adsorption of nonprinting areas on lithographic printing plates

The difference between printing and nonprinting areas in lithography is achieved through opposite physical-chemical properties.

The printing areas are made of photoactive layer that attracts chemical substances with oil solvent – printing inks. The nonprinting areas are made of aluminum-oxide which attracts water based substances – the fountain solution. In the printing process the nonprinting areas are first covered with fountain solution which makes them unable to adsorb printing ink. The amount and stability of printing ink and fountain solution adsorption on these areas have direct influence on the quality level of the final product.

For this research, which is a part of research project, conventional printing plates with positive diazo layer were used. The samples were made altering the exposition and developing times. The Agfa-Gevaert control wedge was used to define the optimal ones, varying it to archive optimal results.

The samples were developed in solutions of KOH and NaOH of molar concentration 0.2 mol dm^{-3} and for measuring the contact angle a commercial fountain solution was prepared.

Results indicate that the increase of exposition and developing time changes the surface of the printing plate. By increasing those parameters at first a reduction in the contact angle up to a minimum value is shown. By further increasing the exposition and developing time the value of the contact angle rises, indicating a lower printing quality. Since the value of contact angle indicates the adsorbing point of the wetting solution on the nonprinting surfaces, these results suggest two possible processes taking place at smaller and at larger intervals.

By monitoring the changes in contact angles for differently processed samples, it is possible to determine the optimal times of exposition and development of printing plates for each developing solution, establishing the optimal plate making process and developing a new way of plate optimization process.

Keywords: plate making process, exposure, developing, contact angle