

Novi pristup razmatranju funkcionalnih svojstava otopina za vlaženje

Žitinski Elias, Paula Yadranka

Master's thesis / Diplomski rad

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:024028>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-13**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

PAULA YADRANKA ŽITINSKI ELÍAS

**NOVI PRISTUP RAZMATRANJU
FUNKCIONALNIH SVOJSTAVA
OTOPINA ZA VLAŽENJE**

DIPLOMSKI RAD

ZAGREB, 2010.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

SMJER I MODUL

TEHNIČKO TEHNOLOŠKI, GRAFIČKA TEHNOLOGIJA

**NOVI PRISTUP RAZMATRANJU
FUNKCIONALNIH SVOJSTAVA
OTOPINA ZA VLAŽENJE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Miroslav Gojo, red. prof.

Student:
Paula Yadranka Žitinski Elías

ZAGREB, 2010.

SAŽETAK

Plošni tisak zasniva se na suprotnim površinskim svojstvima slobodnih i tiskovnih površina. Tijekom eksploatacije tiskovne forme odvijaju se mnogi procesi koji na razne načine utječu na površinu tiskovne forme, uzrokujući time opadanje njene kvalitete. Cilj ovog rada je promatranje utjecaja temperature na sposobnost močenja slobodnih površina. Porast temperature koje nastaje zbog trenja između tiskovne forme, valjaka i ofsetnog cilindra u procesu otiskivanja utječe na proces adsorpcije otopine za vlaženje na slobodnim površinama tiskovne forme, što izravno utječe na kvalitetu otiska. Rezultati ispitivanja pokazuju da se porastom temperature povećava slobodna površinska energija tiskovne forme. Nadalje, porast slobodne površinske energije uzrokuje i povećanje močenja otopine za vlaženje.

Istraživanje je pokazalo značaj temperature i ukazalo da taj parametar ima veliki utjecaj na proces otiskivanja, odnosno kvalitetu konačnog proizvoda.

Ključne riječi: tiskovna forma, kontaktni kut, slobodna površinska energija, temperatura

ABSTRACT

Offset printing is based on opposite surface properties of nonprinting and printing areas. Printing plates are during printing process influenced by many processes which in various ways affect the printing plate's surface, causing degradation of its quality. The aim of this study was to detect changes of the wetting abilities of nonprinting areas when temperature is varied. The increase of temperature in the printing process, which is caused by friction between the printing plate, rollers and the offset cylinder, affects the adsorption process of dampening solution to the nonprinting areas of the printing plate, which directly affects the printing quality. Results show that temperature increase causes increase of the surface free energy of the printing plate's nonprinting areas. Furthermore, the increase in surface free energy causes better adsorption of the dampening solution on nonprinting areas.

Research has proven the importance of temperature and has shown that this parameter has significant impact on the printing process and, consequently, on the quality level of final product.

Keywords: printing plate, contact angle, surface free energy, temperature

Sadržaj

| | |
|--|----------|
| 1. UVOD | 6 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 8 |
| 2.1. Grafička tehnologija | 8 |
| 2.1.1. Priprema..... | 9 |
| 2.1.2. Tisak..... | 10 |
| 2.1.3. Dorada | 11 |
| 2.2. Tiskovne forme | 12 |
| 2.2.1. Tiskovne forme izrađene od kovina..... | 12 |
| 2.2.2. Kopirni slojevi | 14 |
| 2.2.2.1. Diazo kopirni slojevi | 15 |
| 2.2.3. Konvencionalni postupak za izradu tiskovnih formi | 17 |
| 2.2.3.1. Kopiranje..... | 18 |
| 2.2.3.2. Razvijanje | 20 |
| 2.2.4. CtP postupak za izradu tiskovnih formi | 22 |
| 2.2.4.1. Radni tok (workflow) CtP postupka | 24 |
| 2.3. Površinske pojave..... | 26 |
| 2.3.1. Slobodna površinska energija..... | 27 |
| 2.3.2. Površinska napetost | 27 |
| 2.3.3. Adsorpcija | 30 |
| 2.3.4. Močenje..... | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.5. Kontaktni kut | 34 |
| 2.3.5.1. Metode mjerenja kontaktnog kuta..... | 36 |
| 2.3.5.2. Određivanje slobodne površinske energije pomoću kontaktnog kuta | 41 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 55 |
| 3.1. Priprema uzoraka..... | 55 |
| 3.2. Otopine za vlaženje | 55 |
| 3.3. Korišteni mjerni uređaji..... | 56 |
| 3.4. Korištene metode..... | 58 |
| 3.5. Provođenje mjerenja..... | 59 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 62 |
| 4.1. Rezultati kontaktnog kuta za standardne otopine..... | 62 |
| 4.2. Rezultati slobodne površinske energije | 63 |
| 4.3. Rezultati kontaktnog kuta otopina za vlaženje | 66 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 68 |
| 6. LITERATURA..... | 70 |

1. UVOD

Grafička tehnologija se može podijeliti na procese pripreme, otiskivanja i dorade grafičkog proizvoda [1, 2]. Svaka od ovih faza proizvodnje utječe na finalni proizvod, a u ovom diplomskom radu se naglasak stavio na proces pripreme, koji obuhvaća proces izrade tiskovne forme.

Razlikuju se tiskovne forme za visoki, plošni, duboki i propusni tisak, a postupak izrade tiskovne forme varira od konvencionalnog do digitalnog CtP postupka. Materijali na kojima se izrađuju tiskovne forme su različiti, dok upotreba materijala ovisi o vrsti tiskovne forme, tako da ona može biti izrađena od čistog metala, od slitina, može biti napravljena od određenih polimera ili čak od elementarnih čestica – elektrona. S obzirom na široki spektar materijala, dan je općeniti pregled s naglaskom na tiskovnu formu za plošni tisak s obzirom da je predmet ispitivanja. Također su objašnjeni konvencionalni i digitalni (CtP) postupak izrade tiskovne forme.

Nadalje, kako su se mjerenja radila na tiskovnim formama za ofsetni tisak, gdje se proces otiskivanja bazira na fizikalno-kemijskim svojstvima tiskovne forme, bilo je potrebno objasniti površinske pojave, tj. pojave na koje se događaju na granici faza. Objasnjena je slobodna površinska energija, koja uzrokuje površinsku napetost, adsorpciju i močenje. Sve ove pojave, a posebice močenje, važne su za razumijevanje praktičnog dijela ovog diplomskog rada, budući da se kroz pojavu močenja promatrala kvaliteta tiskovne forme. Mjera za močenje je kontaktni kut, a što je on manji to je močenje bolje, što je osnovni preduvjet za kvalitetan otisak.

U posebnom potpoglavlju o kontaktnom kutu su objašnjeni i načini mjerenja istog, koje se općenito dijele na one optičke i tenziometrijske. Youngova jednadžba matematički izražava vezu između slobodne površinske energije triju faza na kojoj se močenje događa - tekućina, čvrsta i plinovita tvar (zrak), te kontaktnog kuta. Najčešća metoda mjerenja kontaktnog kuta je metoda viseće kapi (Sessile drop metoda) pomoću koje su se vršila mjerenja u ovom radu pomoću uređaja za optičko mjerenje, goniometra.

Cilj ovog diplomskog rada je promatranje i definiranje stupnja močenja tekućina za vlaženje kroz promjenu temperature. Naime, u procesu otiskivanja dolazi do kontakta valjaka i cilindra pod pritiskom, pri čemu dolazi do trenja. Uslijed trenja temperatura površine cilindra se povećava, odnosno, u slučaju temeljnog cilindra na kojoj se nalazi tiskovna forma, povisuje se temperatura same tiskovne forme. Hipoteza je da će promjena temperature tiskovne forme utjecati na pojavu močenja tekućine za vlaženje (kvantitativno mjerena pomoću kontaktnog kuta) i na površinsku napetost, te tako direktno utjecati i na kvalitetu otiska.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Grafička tehnologija

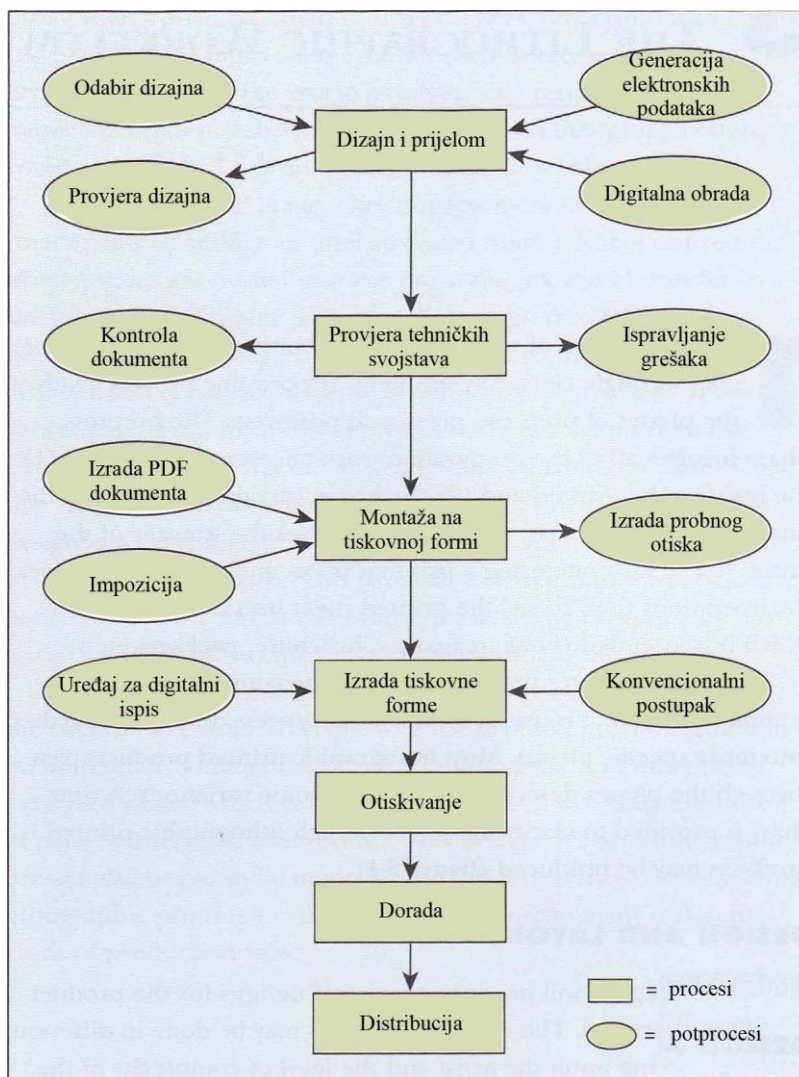
Grafička reprodukcija obuhvaća kompleksan proces obrade, prijenosa i zapisa informacija. Konačni cilj je dobiti otisak koji što savršenije odgovara originalu. No, to nije u potpunosti moguće. S obzirom da većina tehnika tiska ne omogućuje višetonski otisak, potrebno je višetonski original prevesti u jednotonski procesom rastriranja. Ulažu se napori da se proizvede otisak što sličniji originalu, što se postiže modifikacijom prema unaprijed postavljenim parametrima, pa je vrlo važno prije početka procesa definirati dozvoljene granice odstupanja, odnosno toleranciju.

Grafička tehnologija prati životni ciklus grafičkog proizvoda, od prikupljanja i obrade sirovine materijala sve do dobivanja konačnog proizvoda. Prema tome grafička tehnologija može se podijeliti prema predmetu rada na: izradu tiskanih informacija, proizvodnju ambalaže i na preradu papira [2]. U prvu skupinu spada izrada knjiga, časopisa, novina, kalendara, plakata, dokumenata, novca, diploma i dr. To su dakle svi proizvodi kojima je osnova tiskana informacija. U skupinu proizvodnje ambalaže spadaju svi proizvodi vezani uz zamotavanje ukrasnim papirima, pakiranje i slično, odnosno kutije, vrećice, plastični tanjuri itd. U proizvodni proces prerade papira se ubrajaju svi proizvodi koji se ne mogu svrstati nabrojane dvije kategorije – fascikli, korice, ukrasni predmeti, školska pomagala i drugo.

Osim na prethodno opisani način, grafička tehnologija se može podijeliti na pripremnu, osnovnu i završnu proizvodnju [1, 2]. Na osnovnu fazu referira se kao na fazu tiska, a na završnu kao na fazu dorade.

Radni tok (eng. workflow) tehnološkog procesa grafičke proizvodnje je moguće grafički prikazati kao na slici 1. Glavne faze procesa su podijeljene na dizajnerski dio (dizajn i prijelom), na provjeru takvog gotovog dokumenta u tiskari u slučaju grešaka, na montažu, izradu tiskovne forme, otiskivanje, doradu i distribuciju. Svaki od ovih procesa ima i svoje potprocese, koje ponekad ovise o tehnologiji otiskivanja ili dostupnim strojevima u tiskari.

Primjer je faza izrade tiskovne forme, koja ovisi o tome hoće li se izrada vršiti digitalno ili konvencionalno, pa se ovisno o tome mijenjaju i potprocesi njezine izrade.



Slika 1: Radni tok (workflow) grafičke tehnologije

2.1.1. Priprema

U pripremnj se proizvodnji grafički proizvod projektira, odnosno osmišljava i kreira. Projektu se određuje tehnologija, vrijeme izrade, te se izračunava trošak izrade. Što se same proizvodnje tiče, obavljaju se sve potrebne radnje za osiguranje proizvodnje – montaža na tiskovni arak, izrada kopirnog predloška, izrada probnog otiska i drugo – što sve vodi izradi tiskovne forme.

Tiskovna forma se može objasniti kao ploča (metalna, gumena, čelična, itd.) na kojoj su tiskovni elementi odvojeni od ne tiskovnih elemenata, odnosno slobodnih površina. One se dijele prema odnosu tiskovnih i slobodnih površina na forme za visoki, duboki, propusni i plošni tisak. Tiskovne forme za visoki i duboki tisak razlikuju tiskovne elemente i slobodne površine po geometrijskom položaju. U tiskovnim formama za visoki tisak su tiskovni elementi povišeni u odnosu na ravninu (slobodne površine), dok su u dubokom tisku udubljeni.

Kod propusnog tiska se slobodne površine i tiskovni elementi nalaze u istoj ravnini, a tiskovnu formu predstavlja sito, odnosno mrežica napeta na okvir. Očice sita koje su zatvorene u procesu tiska neće propuštati tiskovno bojilo, pa one tvore slobodne površine, dok će otvorene očice propuštati bojilo, pa njih nazivamo tiskovnim elementima.

Posljednja od navedenih metoda otiskivanja je ujedno i najzastupljenija, a radi se o plošnom tisku. Kod tiskovne forme za ovu metodu otiskivanja tiskovni elementi i slobodne površine nalaze se u istoj ravnini, no za razliku od propusnog tiska, one se razlikuju po fizikalno-kemijskim svojstvima. Slobodne površine su hidrofilne i oleofobne, pa privlače otopinu za vlaženje, a tiskovni elementi oleofilni i hidrofobni, tako da jedino privlače tiskovno bojilo. Ovi pojmovi, kao i sam proces izrade ove vrste tiskovne forme, bit će objašnjeni u ovom radu, budući da je svrha rada bila promatranje interakcije tiskovne forme i otopine za vlaženje pod utjecajem temperature.

2.1.2. Tisak

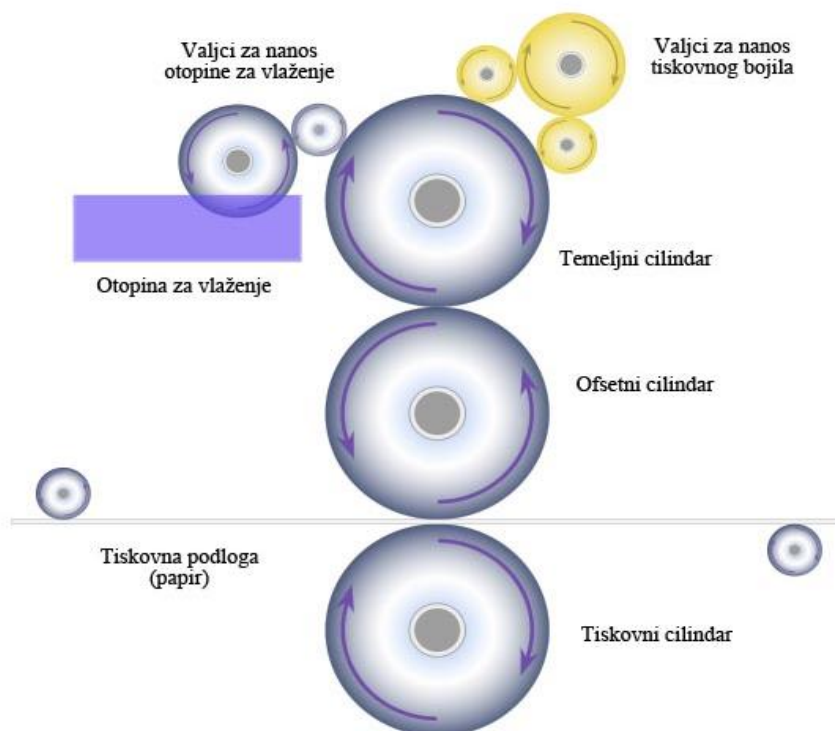
Proces tiska pripada osnovnoj proizvodnji, a provodi se uporabom različitih tehnika. Tisak je faza grafičke proizvodnje u kojoj se na tiskovnu formu dovodi bojilo i koja se pod pritiskom prenosi na tiskovnu podlogu (papir, karton, plastika) na kojoj se želi napraviti otisak [1]. Postoji mnogo vrsta otiskivanja, od kojih su glavne četiri vrste: visoki, duboki, propusni i plošni tisak. Također postoji više podvrsta, kao što su knjigotisak i fleksotisak podvrste visokog tiska, ofsetni, litografski tisak i svjetlotisak podvrste plošnog tiska te bakrotisak i čelični tisak podvrste dubokog tiska.

Ofsetni tisak je dominantna tehnika tiska već više od 30 godina [2]. Na slici 2 vidi se da se radi o principu otiskivanja s tri cilindra (temeljnim, ofsetnim i tiskovnim), što ju čini

indirektnom tehnikom otiskivanja. Na temeljnom cilindru se nalazi tiskovna forma, na koju se prvo valjcima dovodi otopina za vlaženje, koja se selektivno adsorbira na slobodne površine, a zatim gusto bojilo, koje se zahvaljujući pojavu selektivnog kvašenja prihvaća samo na tiskovne elemente.

Bojilo se s tiskovne forme pritiskom prenosi na ofsetni cilindar, a pritiskom ofsetnog i tiskovnog se to isto bojilo dovodi na tiskovnu podlogu (to može biti papir, karton, ljepenka i drugo), te se na taj način dobiva gotovi otisak.

Ipak, tehnološki proces ovdje nije gotov, nego dalje slijedi proces dorade.



Slika 2: Princip ofsetnog tiska

2.1.3. Dorada

Završna proizvodnja, ili grafička dorada je proizvodna faza na samom kraju tehnološkog procesa, a čija je zadaća da grafički proizvod doradi i konačno oblikuje. Procesi u grafičkoj

doradi dijele se na knjigovešku grafičku doradu, izradu papirne ambalaže i na doradnu preradu papira [2].

Svaki grafički proizvod ima posebnu proizvodnu tehnologiju i strojeve za svoju doradu. Primjerice, nakon otiskivanja knjige moraju se u dijelu grafičke dorade obaviti sljedeći tehnološki zahvati: rezanje i razrezivanje, savijanje i prešanje, sabiranje, šivenje ili lijepljenje, izrada korica knjige i spajanje knjižnog bloka i korica. Za svaki od ovih postupaka postoji stroj koji obavlja tu radnju.

2.2. Tiskovne forme

Tiskovna forma je materijal na kojemu su fizički odvojeni tiskovni elementi od slobodnih površina. Taj materijal može biti načinjen od kovina, kovinskih oksida i kovinskih prevlaka, od organskih materijala – hidrofilnih koloida, diazo spojeva, fotopolimera i vlakna (prirodnih i sintetičkih vlakana za izradu mrežica sita kod propusnog tiska), ali i od elementarnih čestica – elektrona.

Da bi kovine bile prikladne za izradu tiskovne forme, one moraju zadovoljavati određene uvjete, odnosno posjedovati određena svojstva. Tako su mehanička svojstva kovina prikladnih za izradu tiskovne forme tvrdoća, elastičnost, čvrstoća, savitljivost, valjanje i otpornost na habanje. Fizikalno-kemijska svojstva koje moraju zadovoljavati su korozivna otpornost, mogućnost kemijskog ili elektrokemijskog jetkanja, mogućnost stvaranja elektrokemijskih prevlaka, hidrofilnost ili oleofilnost. Također, njihova kristalografska struktura treba biti sitnozrnata.

2.2.1. Tiskovne forme izrađene od kovina

Kovine od kojih se izrađuju tiskovne forme ne upotrebljavaju se u čistom stanju, to su uglavnom tehničke kovine ili slitine. Upotrebljavaju se bakar, cink, krom, aluminij, magnezij, nikal, te čelik.

Bakar se za izradu tiskovnih formi koristi većinom tehnički čist, a može se upotrijebiti za izradu tiskovne forme za visoki tisak (kao lim), za duboki tisak (kao lim ili elektrokemijska prevlaka), ili u plošnom tisku (za izradu tiskovnih površina zbog svoje izrazite oleofilnosti). Kemijski je postojan, a otapaju ga samo oksidativna otapala (primjerice željezo (III) klorid i dušična kiselina).

Cink se upotrebljava za izradu tiskovnih formi za visoki i plošni tisak. Budući da je čisti cink kristal male tvrdoće, upotrebljavaju se slitine cinka – grafički cink (cink – olovo – kadmij) i mikrocink (cink – aluminij – magnezij). Kod visokog tiska tiskovna forma se izrađuje tako da se cink jetka u dušičnoj kiselini, dok je u plošnom tisku prikladan, jer ima izuzetno izražena oleofilna svojstva. Cink ima amfoterna svojstva, podjednako se dobro otapa u kiselinama i lužinama.

Aluminij se koristi za tiskovne forme za plošni tisak. On je mekani materijal, no izrazito kemijski reaktivan – na zraku spontano oksidira i tako se prevlači slojem aluminijevog oksida Al_2O_3 koji ima izrazito hidrofilna svojstva i u plošnom tisku tvori slobodne površine. Kemijski gledano, kako aluminij, tako i aluminijev oksid imaju amfoterna svojstva.

Magnezij je kovina koji se koristi za izradu tiskovnih formi za visoki tisak. Vrlo je reaktivan, mogu ga otapati i relativno slabe kiseline, dok s lužinama ne reagira. Pri proizvodnji forme za visoki tisak se jetka s dušičnom kiselinom.

Krom se koristi za plošni i duboki tisak kao elektrokemijska prevlaka koja se nanosi na bakar radi veće čvrstoće i izdržljivosti tiskovne forme, kako bi se postigla veća naklada. Krom se ne može se jetkati uobičajeno dušičnom kiselinom, već ga otapaju neoksidirajuće kiseline kao što je klorovodična kiselina. Izrazito je hidrofilan, tako da u plošnom tisku služi za izradu slobodnih površina.

Nikal ima svojstva slična kromu, ali slabije izražena. Upotrebljava se za izradu slobodnih površina u plošnom tisku, iako ima manju hidrofilnost nego krom. Otapaju ga također neoksidirajuće kiseline.

Čelik (slitina željeza i ugljika) koristi se za podvrstu dubokog tiska – za čelični tisak. Također, od antikorozivnog čelika (slitina željeza, nikla i kroma) izrađuje se tiskovna forma za plošni tisak zbog svoje hidrofilnosti [3].

2.2.2. Kopirni slojevi

Kopirni postupak je fotomehanički proces pomoću kojeg se slika ili tekst s kopirnog predloška (u konvencionalnom postupku izrade tiskovnih formi to je obično 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.

Kopirni slojevi koji se upotrebljavaju za izradu tiskovne forme su hidrofilni koloidi, diazo spojevi, te fotopolimeri.

Hidrofilni koloidni kopirni slojevi su tvari gdje se oko koloidne molekule nalazi plašt molekula vode (u stanju sola). Gubljenjem vode (sušenjem) dolazi do koagulacije i koloid iz stanja sola prelazi u stanje gela. Taj proces je reverzibilan, odnosno pod utjecajem vlage iz zraka gel peptizacijom prelazi natrag u stanje sola. Da bi se to spriječilo u hidrofilni koloid dodaje se senzibilizator ili sredstvo za štavljenje. To su najčešće topive soli dikromata ili neki diazo spoj. Oni pod utjecajem svjetla reagiraju s hidrofilnim koloidnim slojem, te dolazi do otvrdnjavanja koloida, odnosno do promjene njegovog kemijskog sastava, a time i do prekida reverzibilne reakcije prelaska sola u gel. Hidrofilni koloidi mogu biti prirodni (albumin, riblje tutkalo, šelak, želatina, gumiarabika, smola sibirskog ariša) i sintetski (polivinilalkohol, polivinilacetat).

Diazo spojevi su fotoosjetljivi, odnosno pod utjecajem svjetla dolazi do fotokemijske reakcije kojom mijenjaju svoju topivost. Diazo spojevi se upotrebljavaju kao sredstvo štavljenja hidrofilnog koloida, a diazo smole kao kopirni slojevi. Budući da se u ovom radu upotrebljava tiskovna forma napravljena upravo s diazo slojevima, njima je posvećeno posebno potpoglavlje.

Kopirni sloj također može biti izrađen i od fotopolimera. Fotopolimeri su spojevi koji nastaju polimerizacijom monomera pod utjecajem svjetla. Polimeri (pa tako i fotopolimeri) u pravilu su teško topivi spojevi (zbog vrlo velikih molekula), dok su monomeri znatno lakše topivi u otapalima. Prema tome, moguće je topivi monomer prevesti fotopolimerizacijom u netopivi polimer. Za izradu tiskovne forme upotrebljavaju se određeni tekući i čvrsti monomeri: tekući fotomonomer, čvrsta smjesa tekućeg

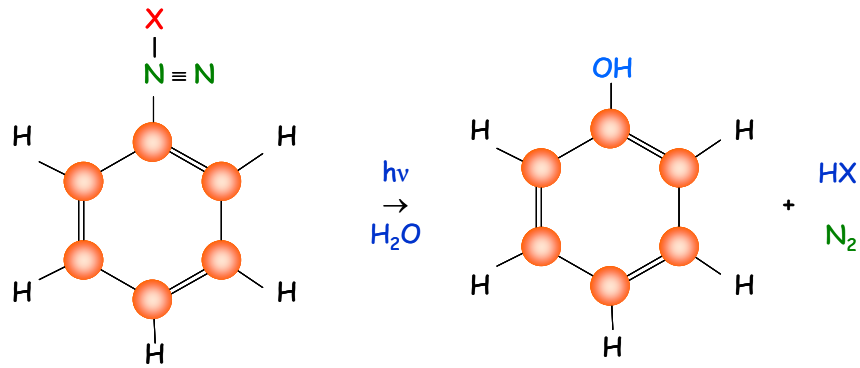
fotomomera i čvrstog polimera te čvrsti polimer koji može dalje fotopolimerizirati. Za izradu tiskovne forme fotomehaničkim postupkom fotopolimeri se mogu koristiti za izradu kopirnih slojeva te za izradu kompletne tiskovne forme. Kopirni slojevi od fotopolimera vrlo su trajni pa su pogodni za izradu predoslojenih ploča. Fotopolimeri koji nastaju djelovanjem svjetla rezistentni su prema djelovanju dušične kiseline pa se u području visokog tiska mogu upotrijebiti bez naknadne termičke obrade. Osim toga oni su hidrofobni pa u slučaju primjene na plošni tisak mogu biti korišteni za izradu tiskovnih površina. Budući da se polimerizacija ovakvih spojeva odvija samo pod djelovanjem svjetla, materijali ovog tipa mogu se čuvati u tami vrlo dugo. Proizvođači obično daju garanciju od 1-2 godine [3].

2.2.2.1. Diazo kopirni slojevi

Primjena diazo spojeva za kopiranje 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 otvrdjavati koloide, dok drugi utjecajem svjetla mijenjaju topivost u određenom otapalu, te oni služe kao aktivne komponente kopirnih slojeva.

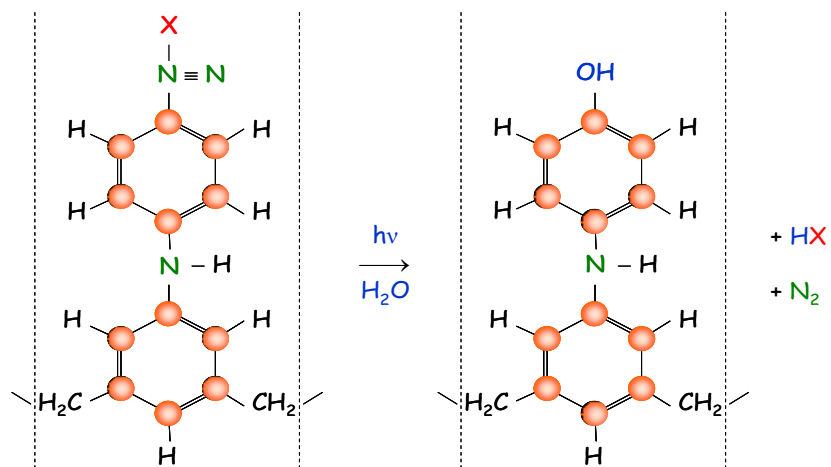
Diazo spojevi su organski spojevi u kojima su dva dušikova atoma (jedan peterovalentni, a drugi trovalentni) vezani jedan za drugog, tvoreći diazo skupinu. Fotokemijska reakcija odvija se isključivo na mjestu diazo skupine i dolazi do njezina raspada uz izdvajanje plinovitog dušika.

Diazo spojevi koji se koriste kao sredstva za štavljenje sastavljene su od fotoosjetljivog diazo spoja i hidrofilnog koloida (slika 3). 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 onih senzibiliziranih dikromatima. 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.

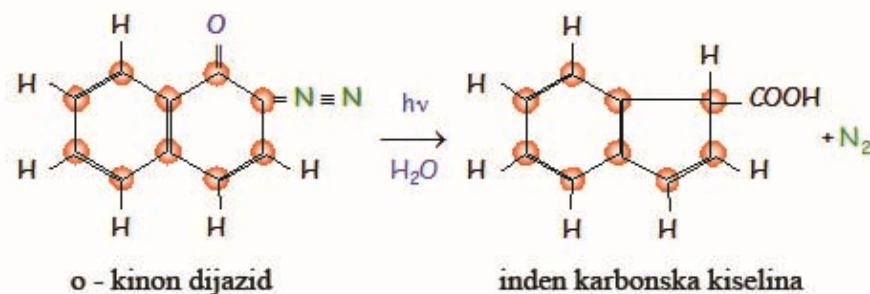


Slika 3: Fotokemijska reakcija nastajanja spoja koji štavi hidrofилni koloid

Za izradu kopirnih slojeva isključivo od diazo spojeva, dolaze u obzir složeniji diazo spojevi - 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 (slika 4), i one netopive diazo smole koje pod utjecajem svjetla prelaze u topive produkte (slika 5).

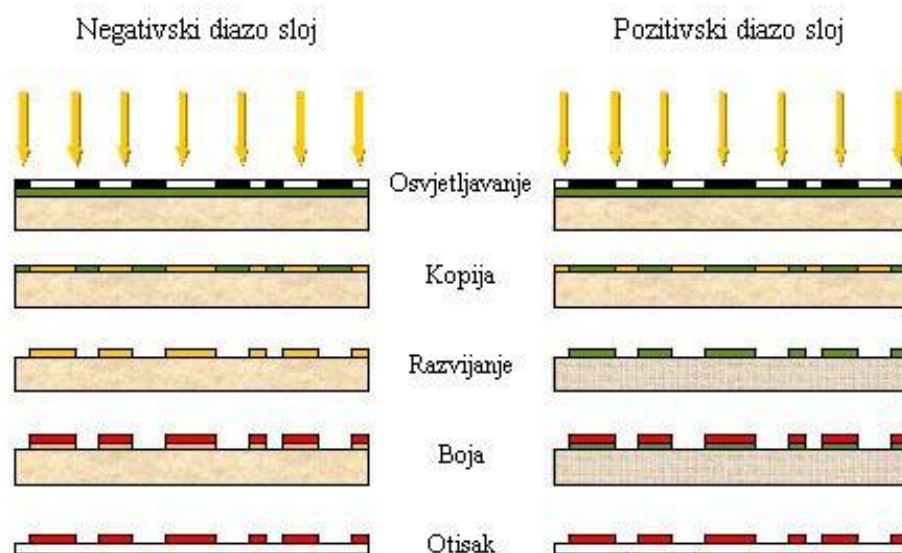


Slika 4: Fotokemijski proces kod negativskih diazo smola



Slika 5: Fotokemijski proces kod pozitivski diazo smola

Za takve kopirne slojeve je karakteristično da su u svom netopivom obliku rezistentni prema mnogim agresivnim otopinama. Drugo njihovo svojstvo zanimljivo s grafičkog stajališta je da su izrazito oleofilni, što im omogućuje da u tehnici plošnog tiska mogu predstavljati tiskovne elemente [3]. Shema procesa izrade tiskovnih formi prikazana je na slici 6.



Slika 6: Izrada tiskovne forme od diazo sloja

2.2.3. Konvencionalni postupak za izradu tiskovnih formi

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 dodatne obrade, ako je potrebna. 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 postupka u opadanju, on još uvijek ima bitnu ulogu u procesima otiskivanja. CtP tehnologija je skupa, te se male tiskare, pogotovo u Hrvatskoj, i dalje oslanjaju na ovu tehnologiju.

2.2.3.1. Kopiranje

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

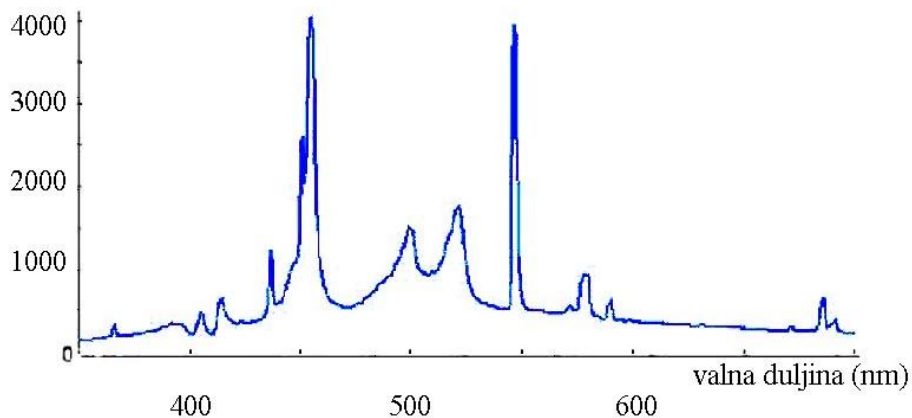
- fotoreceptori (fotoosjetljivi kemijski spoj)
- izvori zračenja
- spektralna osjetljivost i sastav elektromagnetnog zračenja
- debljina sloja fotoreceptora
- mikroklimatski uvjeti
- snaga izvora zračenja
- udaljenost izvora zračenja

Fotoreceptor i izvor zračenja moraju imati zajedničko područje fotoosjetljivosti i spektralne emisije koje se naziva aktinичnim područjem. Treba obratiti pažnju na njihovu kompatibilnost kako bi se dobili zadovoljavajući rezultati. Fotoreceptori mogu biti koloidni, diazo, fotopolimerni i poluvodički slojevi. U ovisnosti o njihovoj spektralnoj osjetljivosti, bira se izvor svjetla koji će emitirati zračenje čiji fotoni mogu izazvati zadovoljavajuću fotokemijsku reakciju. Od izvora zračenja danas se najčešće koriste živine svjetiljke, ksenonske svjetiljke, UV, ugljene lučnice, natrijeve svjetiljke, metalhalogenidne svjetiljke. Najčešće su upotrebi živine i metalhalogenidne svjetiljke.

Živine žarulje su najstarije žarulje na izboj. Žarulje na izboj generiraju svjetlost pomoću izboja u plinu koji se odvija 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 njena toksičnost. Živa je zatvorena u cijevi, ali njeni atomi dobivaju veliku energiju i penetriraju kroz staklo. Emitiraju diskontinuirani spektar.

Alternativa živinim svjetiljkama su metalhalogenidni izvori svjetla. To je najčešći izvor osvjetljavanja, djeluje na pozitivne i negativne diazo kopirne slojeve, te na senzibilizirane fotopolimere. Ove svjetiljke koriste sličan princip kao i živine, ali kao

Dodatak živinom punjenju koriste različite metalhalogenide. Oni se raspadaju pri višim temperaturama, nakon čega kovine generiraju vidljivo zračenje kompletnog spektra. Približavanjem hladnijoj stjenci balona, ponovo rekombiniraju i ciklus se ponavlja. Kombiniranjem različitih kovina 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. Također emitiraju diskontinuirani spektar prikazan na slici 7. [3]



Slika 7: Spektar zračenja metalhalogenidne lampe

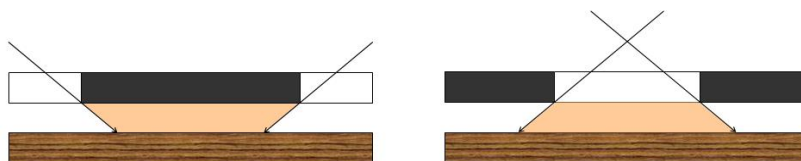
Takvi izvori svjetla imaju svoj vijek trajanja koji se odnosi na određen broj sati emisije i određen broj paljenja i gašenja. Nakon nekog vremena dolazi do promjene spektralnog sastava i intenziteta zračenja. Naime, mala količina kovine kondenzira se s unutarnje strane stakla zbog visoke temperature unutar balona i niže temperature stakla. Tada se stvara monoatomska sloj molekula kovine na stjenci stakla, što utječe na sastav svjetla.

Ako je temperatura okoline 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°C, a relativna vlaga 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 u što boljem međusobnom kontaktu. 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 se tako primjerice kod FeI lampi mora upotrijebiti kvarcno staklo budući obično staklo apsorbira dio UV zračenja. Važno je također da staklo bude planparalelno i homogeno kako ne bi došlo do rasipanja i loma zraka svjetlosti. Lampa emitira više ili manje svjetla, ovisno o uvjetima, pa se zato upotrebljavaju fotointegratori, male fotoćelije koje mjere količinu svjetla koje padne na površinu, te određuju taktove po kojima se regulira količina emitiranog elektromagnetnog zračenja.

Prilikom samog osvjetljavanja na konačni rezultat utječu snaga i udaljenost izvora zračenja, te raspodjela zračenja. Snaga mora biti usklađena sa spektralnim sastavom izvora zračenja, s obzirom da je potrebna određena količina svjetlosti koja može izazvati fotokemijsku reakciju, a čim je površina ploče veća, potrebna je i veća snaga. Nadalje, svjetlosni izvor ne emitira samo paralelne zrake, nego i zrake koje ulaze u sloj pod različitim kutovima, što dovodi do pojave pozitivne i negativne deformacije. 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 90° . Prema rubovima je ta deformacija sve izraženija, kako je prikazano i na slici 8.



Slika 8: Negativna i pozitivna deformacija

Intenzitet osvjetljenja pada s kvadratom udaljenosti. To je još jedna negativna činjenica čija je posljedica različit intenzitet osvjetljenosti u centru i na rubovima ploče. I ovaj i prethodni problem ne mogu se potpuno riješiti, posljedice se mogu samo djelomično smanjiti udaljavanjem ploče i/ili izvora svjetla. Tada je razlika u kutovima upada manja, a također i u udaljenosti od izvora osvjetljenja u centru i na rubovima forme [3].

2.2.3.2. Razvijanje

Razvijanje je fizikalno-kemijski proces otapanja osvijetljenog i kemijski promijenjenog kopirnog sloja u odgovarajućem otapalu. Razlikuju se pozitivski i negativski kopirni

postupak koji se upotrebljavaju zavisno o repromaterijalu koji se koristi. 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 ono troši, a otopina postaje sve zasićenija produktima reakcije koji smanjuju djelovanje otapala ili ga čak potpuno sprječavaju. Predugo ili prekratko razvijanje rezultira premalim ili prevelikim rastertonskim vrijednostima, tako da se uvijek mora regulirati vrijeme razvijanja, a otapalo održavati svježim.

Brzina razvijanja i topivost sloja ovise pak 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 ne pazi, proces može postati preagresivan, te se gube sitni detalji, tako da je potrebno smanjiti vrijeme razvijanja. Isto tako, ukoliko je temperatura preniska, proces se usporava i do 2 do 3 puta. Rezultat su veće raster tonske vrijednosti i slabije moćenje slobodnih površina u plošnom tisku.

Optimalno vrijeme razvijanja utvrđuje se eksperimentalno. Više uzoraka se osvjetljava, s tim da se varira vrijeme razvijanja. Dobiveni se rezultati analiziraju, te se eksperimentalno odabiru oni optimalni. Više uzoraka se osvjetljava i razvija pri različitim vremenima.

Dobiveni rezultati se analiziraju po tablici 1, koja prikazuje odnos vremena razvijanja i količine upadne svjetlosti. T_1 , T_2 , T_3 i T_4 su vremena razvijanja, pri čemu je T_4 najdulje, a T_1 najkraće vrijeme razvijanja, a E_1 , E_2 , E_3 i E_4 označavaju jačine ekspozicije, pri čemu je E_4 najjača, a E_1 najslabija ekspozicija.

Tablica prati situacije u kojima su se reakcije dogodile, odnosno nisu dogodile. 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), zbog agresivnosti reakcije koja se ne može lako kontrolirati.

| | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| T_1 | x | x | x | x |
| T_2 | x | x | x/✓ | x/✓ |
| T_3 | x | x/✓ | x/✓ | ✓ |
| T_4 | x/✓ | x/✓ | ✓ | ✓ |

Tablica 1: Primjer određivanja ekspozicije i vremena razvijanja

Na razvijanje utječu i mehanički faktori, pa se vrijeme razvijanja pri strojnom razvijanju ubrzava i valjcima s filcom i mekanim četkama, koji nabubreni, topivi dio kopirnog sloja mehanički uklanjaju. Ipak, tu može doći i 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 aureola uslijed pritiska i temperature odstrani, dobit će se upravo onakav 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 oštećenim tiskovnim elementima. Za dobivanje optimalne kvalitete češće provodi regulacija krivulje zacrnjenja. Pozitivski razvijачi su osim toga, nezgodni za mehaničko djelovanje, jer njihove komponente lako kristaliziraju ukoliko se temperatura snizi, pa mogu oštetiti tiskovne elemente mehaničkim djelovanjem [4].

2.2.4. CtP postupak za izradu tiskovnih formi

Pojam „Computer to Plate“ odnosi se na postupak izrade tiskovne forme za plošni tisak, pri kojem se ne koriste konvencionalni izvori zračenja koji uzrokuju reakcije u kopirnom sloju, nego laseri ili laserske diode. Temeljna je razlika što navedenim procesom upravlja računalo, koje određuje koja će mjesta na ploči biti izložena laseru, za razliku od konvencionalnog postupka koji zahtjeva izradu kopirnog predloška te osvjetljavanje klasičnim izvorima svjetlosnog zračenja.

CtP uređaji uveli su revoluciju u klasične metode izrade tiskovnih formi. Pojam „Computer to Plate“ sastoji se od tri cjeline, koje se dijele na rastavljene riječi od kojih se naziv tvori. "Computer" se odnosi na dio u računalu: dobiveni dokument se rastrira, odvajaju se procesne (i spotne) boje. Potom se modularane informacije prenose s računala, dio "to". Informacije o tiskovnim elementima i slobodnim površinama prenose se digitalnim zapisom, a računalo modulira izvor zračenja. Takva modularana zraka prolazi kroz optički sustav koji zraku reflektira na površinu tiskovne forme, gdje ona osvjetljava buduće tiskovne ili slobodne površine. Jednom kada je ispis dovršen, buduća tiskovna forma se naknadno obrađuje (ako je to potrebno), te je spremna za upotrebu.

Sam pojam „CtP“ može se odnositi i na još dvije različite tehnologije, „Computer to Paper“ (također poznat i kao „Computer to Print“) i „Computer to Press“.

Computer to Paper odnosi različite vrste digitalnog tiska, od višebojnih tiskarskih strojeva za digitalni tisak, pa do kućnih laserskih i bubble jet printera. Kod njih se svaki otisak zapis slike stvara, briše i generira iznova. Ovakve tiskovne forme su nematerijalne, dinamičke i promjenjive.

Computer to Press sustave čine tiskarski strojevi s ugrađenom jedinicom za izradu tiskovne forme, „direct imaging“ tehnologija. Uređaj za izradu tiskovne forme montira se na mjesto gdje se u klasičnom ofsetu nalazi uređaj za vlaženje (radi se o tehnici bezvodnog ofseta).

Computer to Plate eliminira korake potrebne za konvencionalnu izradu tiskovnih formi putem filma, dakle skraćuje proces radnog toka. Eliminacijom koraka potrebnih za pripremanje i razvijanje filmova ostvarila se razmjerno velika ušteda vremena, a i smanjenje faktora ljudske pogreške. Pohranjivanje digitalnih slika je jednostavnije i učinkovitije nego pohranjivanje filmova, koje zahtjeva i mnogo fizičkog prostora. Također, filmovi se mogu oštetiti, čak i dok su pohranjeni, dok digitalne slike uvijek izgledaju jednako, čisto i oštro. Nadalje, filmske podloge su osjetljive na promjene temperature i vlage, pa se film može rastegnuti ili skupiti, što dovodi do problema s registrom i paserima u tisku.

Kvaliteta tiska je unaprijeđena, jer je eliminiran RTV prirast koji se povezuje s osvjetljavanjem formi putem filma. Štoviše, RTV prirast nastao osvjetljavanjem putem filma iznosio je i do 5% ili 6%. Smanjenje potencijalnog RTV prirasta omogućuje se korištenje debljeg nanosa bojila u tisku, što osigurava zasićeniju boju i povećava kvalitetu otiska.

Naknadne promjene su mnogo jednostavnije kod CtP postupaka, jer se one rade na digitalnoj datoteci, što je jednostavnije i jeftinije od izrade novog filma i njegovog kopiranja na tiskovnu formu. Film i konvencionalna metoda izrade tiskovnih formi stvaraju dodatni otpad kao što je otopina razvijачa i fiksira i iskorištena montažna folija. Opasni otpad mora se posebno odlagati, što iziskuje dodatni trošak.

Za ostale tehnike tiska postoje pojmovi ekvivalentni CtP-u: CtC (Computer to Cylinder) za bakrotisak, CtS (Computer to Screen) za sitotisak, te CtF (Computer to Flex) za fleksotisak.

Digitalizirana tehnologija CtP-a ima velik broj pobornika u svijetu. Izbacivanje filma u procesu izrade tiskovne forme omogućuje ne samo manje utrošenog materijala, već i pridonosi kvaliteti izrade tiskovne forme, odnosno konačnog otiska zbog eliminacije različitih problema u proizvodnji filma, te zbog znatno višeg stupnja računalne kontrole. Ipak, veliki nedostatak je cijena početnog ulaganja.

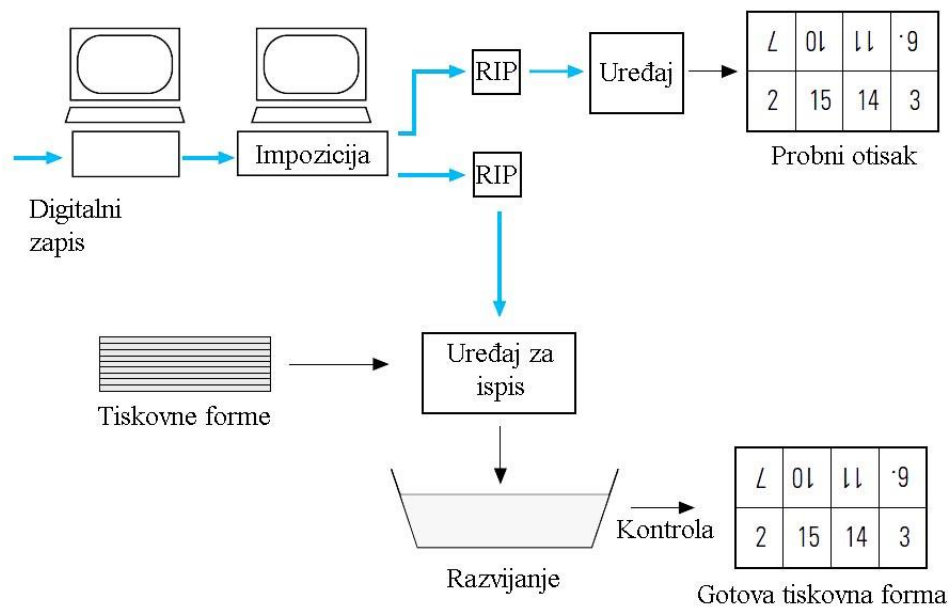
Također postoji postupak CtCP (Computer to Conventional Plate) u kojemu se digitalno osvjetljavaju konvencionalne forme UV zračenjem. Zračenje koje potječe iz jake UV lampe prolazi kroz svjetlosnu matricu koja se sastoji od odvojenih LCD elemenata. Oni se mogu individualno kontrolirati, odnosno propuštati ili blokirati prolaz svjetlosti. Kao rezultat svjetlosne matrice nastaje slika sastavljena od piksela, koja se projicira kroz optički sustav na tiskovnu formu. Osvjetljavanjem se ispisuje samo dio forme, a precizan sustav pomicanja i pozicioniranja osigurava kvalitetu parcijalnih slika. Jedinica za ispis se preko tiskovne forme pomiče u fazama.

2.2.4.1. Radni tok (workflow) CtP postupka

Izrada tiskovne forme CtP postupkom se razlikuje dovoljno od konvencionalnog postupka, i shematski je prikazana na slici 9. To uvodi značajnu promjenu u načinu rada. Najvažnije je što nema upotrebe filma, smanjuje vrijeme potrebno za izradu tiskovne forme, kao i utrošena sredstava. Ipak, uz sve pogodnosti, prijelaz sa konvencionalnog na CtP sustav rada zahtijeva određene prilagodbe. Za osiguranu tečnost radova u tiskari i za bolje upoznavanja rada na CtP uređajima, može se poopćiti određeni radni tok odnosno workflow, tj. određeni procesi koji vode od dobivenog dokumenta, obično u PDF-u, do

gotove tiskovne forme spremne za proces tiska prikazan na slici 9. Tijek rada se može razlikovati za različite vrste uređaja, vrste tiskovnih formi, tehnike tiska ili izvora zračenja, no sve su sadržane u svim CtP procesima:

- Softverska provjera file-ova za ispis
- Digitalna montaža - impozicija
- RIP (Raster Image Processor)
- Probni otisak
- Ispis informacija na tiskovnu formu
- Razvijanje
- Naknadna obrada



Slika 9: Workflow CtP postupka

Prva faza je priprema i obrada dobivenog PDF-a. Ako se uspostavi da primljeni dokument nema pogrešaka, slijedi montaža stranica na arak, te izrada PostScript datoteke u RIP-u [5].

RIP (Raster Image Processor) je poseban dio računalnog sustava koji pretvara višetonsku sliku u rastertonsku sliku prije nego što se dokument šalje na uređaj za ispis.

Dokument se obično dobiva u PDF, XPS ili PostScript formatu, te se pomoću RIP softvera (najčešće Ghostscript ili GhostPCL) dijeli na četiri osnovne boje i svaki se dio pretvara u rastertonsku sliku, pri čemu veličina rastera predstavlja rezoluciju uređaja za ispis [6]. Prije rastriranja dokumenta, vrši se provjera, tzv. preflight check, kako bi se provjerilo nedostaje li neki font, da li su slike u pravilnoj rezoluciji kao i ostali parametri koji bi mogli uzrokovati nekvalitetan otisak.

Nakon faze RIP-a slijedi izrada probnog otiska, koji se daje kupcu na uvid, i tek kad on da odobrenje nastavlja se izrada tiskovne forme. Isti RIP zapis se prebacuje na uređaj za izradu tiskovne forme (platesetter).

Nakon osvjjetljavanja ili mehaničke izrade ploče, slijedi razvijanje u odgovarajućem uređaju za razvijanje (osim za duboki tisak i bezprocesne ploče), te naknadna obrada koja se može sastojati od oslojavanja gumiarabikom i/ili naknadnog zagrijavanja kod termalno osjetljivih tiskovnih formi, postekspozicije kod polimernih tiskovnih formi, te kromiranja u bakrotisku. Produkt ovog postupka je tiskovna forma spremna za tisak.

2.3. Površinske pojave

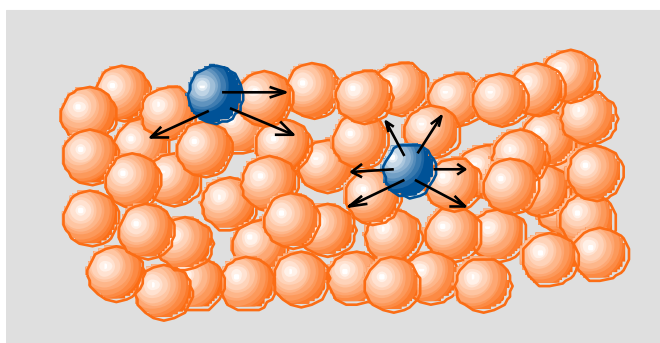
Površinske pojave su pojave koje se događaju na granici faza, primjerice čvrsto-tekuće, tekuće-plinovito ili čvrsto-tekuće-plinovito. Mogu se događati i na granicama dviju tekućina koje se međusobno ne miješaju. U površinske pojave ubrajaju se močenje ili kvašenje, adsorpcija, razlijevanje, kapilarno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

2.3.1. Slobodna površinska energija

Na molekule u unutrašnjosti neke faze (tekućine) sa svih strana djeluju sile drugih molekula, pa se kompenziraju. One su okružene drugim istovrsnim molekulama, sile se kompenziraju, te je rezultantna sila jednaka nuli.

Ipak, one molekule koje se nalaze na granici faza nisu sa svih strana okružene česticama iste faze, te nemaju kompenzirane sve sile. Postoje istovrsne molekule na lijevoj i desnoj strani te u unutrašnjosti koje kompenziraju sile, no s gornje strane ne djeluje jednaka privlačna sila. Zato se javlja suvišak sile, koji rezultira slobodnom površinskom energijom. Ako je rezultantna sila manja od nule, molekule su usmjerene prema unutrašnjosti tekućine, a ako je veća od nule, sila djeluje prema vani [3].

Na slici 10 prikazane su sile koje djeluju na molekule u unutrašnjosti tekućine i na njevoj površini.



Slika 10: Sile molekule u unutrašnjosti faze i na njevoj površini

2.3.2. Površinska napetost

Kao posljedica slobodne površinske energije na površini faze se javlja napetost površine. To je sila koja djeluje okomito na površinu tekućine. Ona nastoji svom smanjiti veličinu površine, i na taj način smanjiti ukupni sadržaj energije. Što su veće kohezijske sile unutar tekućine ili plina, to je površinska napetost veća.

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

$$E = \sigma \cdot A \quad (1)$$

gdje je E energija, σ površinska napetost, dok je A površina.

Sve tvari u prirodi teže smanjenju svoje unutrašnje energije. Kako se vidi iz jednadžbe (1), energija tvari i površinska napetost su proporcionalne, pa tako tekućine teže smanjenju upravo slobodne površinske energije, što je moguće postići stvaranjem geometrijskih tijela s najmanjom površinom, tj. kugle ili geometrijskog tijela što sličnijeg kugli.

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, slabe veze među molekulama, te se površinska napetost smanjuje. Obrnuto, ukoliko se smanjuje temperatura, bit će manje sile djelovanja, te više nekompenzirane energije, čime će se površinska napetost povećati.

Površinska napetost može se mijenjati zavisno o tome koje su tvari u doticaju. Primjerice, voda u kontaktu sa zrakom ima određenu vrijednost površinske napetosti, dok u kontaktu s etanolom površinska napetost je jednaka nuli, jer se obje tekućine miješaju, pa granica između tekućina nestaje.

Zbog neravnomjerne raspodjele elektrona unutar molekula nastaje polarnost molekule, odnosno jedan dio molekule ima suvišak negativnog, a drugi dio suvišak pozitivnog naboja. Takve molekule se usmjerenom orijentiraju prema površini, odnosno one su polarne. Najveću površinsku napetost među tekućinama imaju taline metala, te nakon toga voda i različita polarna otapala. Tekući ugljikovodici imaju najmanju napetost površine jer su njihove molekule nepolarne, te među njima djeluju slabe Van der Waalove privlačne sile.

Površinska napetost čvrstih tijela obično je puno veća od tekućina zbog toga što su veze među njihovim česticama puno jače u odnosu na one unutar tekućina. Također elektrostatske privlačne sile među ionima, su veće od privlačnih sila među molekulama. Zbog toga ionski kristali imaju najveću površinsku napetost. Od svih tvari živa kao tekuća kovina na sobnoj temperaturi ima najveću površinsku napetost.

Sva tijela u prirodi teže smanjenju energije sustava. Zato se raspršenje tekućine u kapljice može dogoditi samo prisilno, dovođenjem energije, jer se tako povećava površinska

napetost. Kako molekule na površini imaju veću energiju sustava od onih u unutrašnjosti, tekućina teži smanjenju svoje površine.

Primjer djelovanja površinske napetosti može se primijetiti kada zbog površinske napetosti kiša ne prodire kroz tkaninu kišobrana. Ipak, ako se noktom zagrebe površina kišobrana, površinska napetost će se smanjiti, te će on promočiti [3].

Površinska napetost je, dakle, kvantitativna mjera površinske energije. Ona djeluje okomito na površinu tekućine te ima tendenciju vlastitog smanjivanja. Kada se tekućina ulije u epruvetu, na rubovima dodira tekućine i staklenke može se upravo primijetiti membrana koja nastaje zbog povećane površinske napetosti. Kod ove membrane sila površinske energije djeluje prema gore:

$$\sigma \cdot 2r\pi \cdot \cos \theta , \quad (2)$$

suprotno od težine stupca vode:

$$A \cdot \rho \cdot g \cdot h, \quad (3)$$

gdje je A površina presjeka stupca vode, u ovom slučaju $r^2\pi$, g je ubrzanje sile teže, ρ je gustoća tekućine, a h visina stupca tekućine.

Budući da je epruveta vrlo tanka membrana gotovo tvori poluluk, $\cos \theta$ iz jednadžbe (2) se može aproksimirati kao 1. Na ovaj način dobivamo jednadžbu u kojoj se može izraziti vrijednost površinske napetosti σ :

$$\sigma \cdot 2r\pi = A \cdot \rho \cdot g \cdot h \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2} \quad (5)$$

Kako se vidi iz jednadžbe (5), napetost površine je proporcionalna s viskoznošću tekućine, koja ovisi o temperaturi. Što je temperatura veća viskoznost je manja, pa tako opada i površinska napetost. To je rezultat povećanja kinetičke energije čestica tekućine, što uzrokuje smanjenje sila privlačenja unutar molekula [7]. Direktna veza površinske napetosti i temperature se može prikazati jednadžbom:

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^2} \quad (6)$$

gdje su:

σ_T - površinska napetost na mjerenoj temperaturi T

σ_0 - površinska napetost na 0°C

T_C - Curie temperatura

Na toj temperaturi tvari, odnosno molekule u njoj gube svoju magnetnu polariziranost. [8]

2.3.3. Adsorpcija

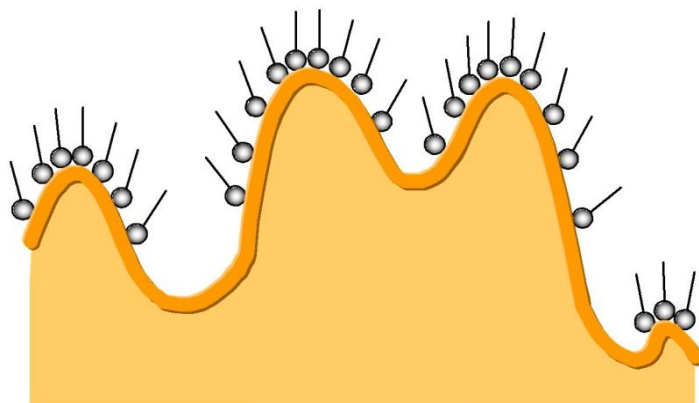
Adsorpcija je pojava nagomilavanja čestica na graničnoj površini između dviju faza u koncentraciji većoj nego koncentracije čestica u unutrašnjosti susjednih faza. Tvar na kojoj se odvija adsorpcija naziva se adsorbens, a tvar koja se adsorbira naziva se adsorptiv. Dobri adsorbensi imaju obično veliku specifičnu površinu.

Do adsorpcije, kao i kod površinske napetosti, 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 kemijskim silama, te se čestice prestanu kaotično gibati i polako se prihvaćaju na površini prve faze. Adsorbens zadržava čestice, odnosno može se reći 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. 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 (slika 11). Primjer hrapavog i poroznog materijala je aktivni ugljen, te se on najčešće koristi za ispitivanja pojave adsorpcije.

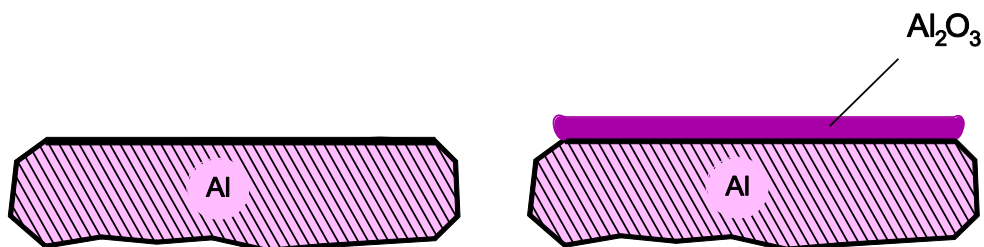


Slika 11: Adsorpcija je najizraženija na aktivnim točkama

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 monomolekularni adsorpcijski sloj, čime adsorpcija prestaje. Taj sloj može imati debljinu jedne ili više molekula adsorptiva.

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

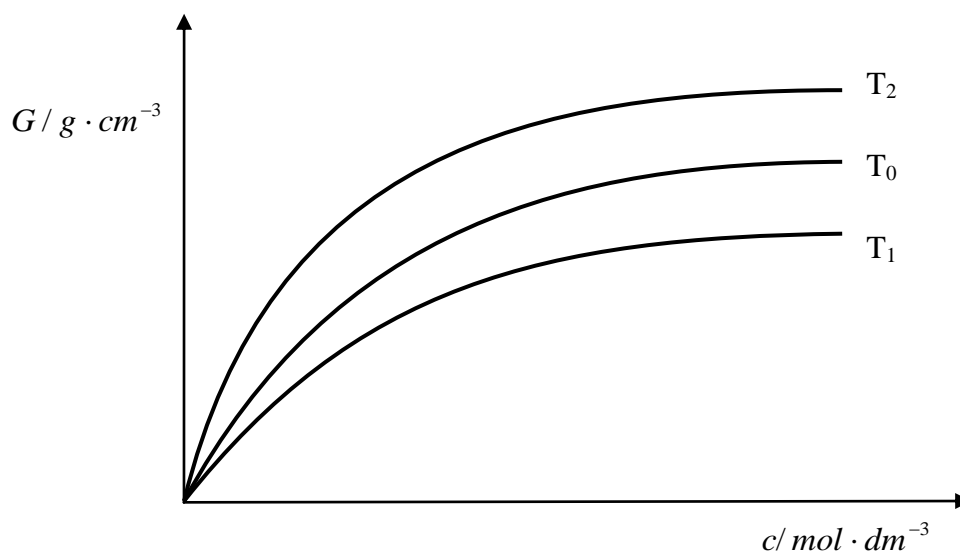
Adsorpcija kod koje dolazi do kemijske reakcije između adsorbensa i adsorbтива naziva se kemisorpcijom. Na površini adsorbтива nastaje novi monomolekularni sloj kemijskog spoja (slika 12). Ova pojava je ireverzibilna, a svojstva tvari u adsorbiranom sloju se bitno razlikuju od svojstva iste tvari u masi.



Slika 12: Kemisorpcija - formiranje oksidne prevlake anodizacijom aluminija

Neke tvari se mogu selektivno adsorbirati na površini. Primjer toga je orijentirana adsorpcija na električki nabijenim površinama. Ona je usmjerena i to onom stranom molekule koja ima suprotan naboj od površine. Selektivnu adsorpciju vrše i površinske aktivne tvari, tj. tvari građene od polarnog i nepolarnog dijela. Nepolarni 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].

Zavisnost količine (volumena) adsorbirane tvari G i njene koncentracije c prikazuje se adsorpcijskim izotermama. Na slici 13 su prikazane izoterme za tri različite temperature, tako da je $T_1 > T_0 > T_2$.



Slika 13: Ovisnost količine adsorbirane tvari i njezine koncentracije

Izoterma T_0 grafički prikazuje uspostavljanje adsorpcijske ravnoteže. Količina adsorbirane tvari G teži prema svom maksimumu G_{maks} koji odgovara stvaranju zasićenog sloja na cijeloj površini adsorbenta i adsorpcijskoj ravnoteži.

Ako se temperatura povisi (T_1) brzo se uspostavlja nova adsorpcijska ravnoteža, ali se zbog povećanog toplinskog gibanja čestica (Le Chatelierov princip) smanjuje količina adsorbirane tvari i ubrzava proces desorpcije.

Obrnuto, smanjenjem temperature s T_0 na T_2 se adsorpcijska ravnoteža sporije stvara, a proces desorpcije se usporava zbog smanjene kinetičke energije čestica i raste broj adsorbiranih čestica [3].

2.3.4. Močenje

Močenje ili kvašenje je pojava kada su u kontaktu tekuća i čvrsta faza. Tekućina moči čvrsto tijelo samo ako se pri tome smanjuje napetost površine tijela i tekućine. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje moči tom tekućinom. Iste čvrste tvari se različito moče različitim tekućinama, različite tvari različito se moče istom tekućinom. Jedino živa, obzirom na jako veliku površinsku napetost ne moči gotovo niti jednu čvrstu površinu. Ona se ne razlijeva, nego se razbija u kapljice.

Pojava močenja susreće se u procesu grafičke tehnologije osim kod ofetnog tiska u procesu otiskivanja, kada bojilo prelazi s jedne površine na drugu, ili pri nanošenju kopirnih slojeva na tiskovnu formu, odnosno nanašanjem ljepila na papir.

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 po veličini kontaktnog kuta θ može se zaključiti 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 razlikuju hidrofilne i hidrofobne, tj. oleofilne i oleofobne 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 često i oleofobna, tj. ne privlači nepolarne tvari.

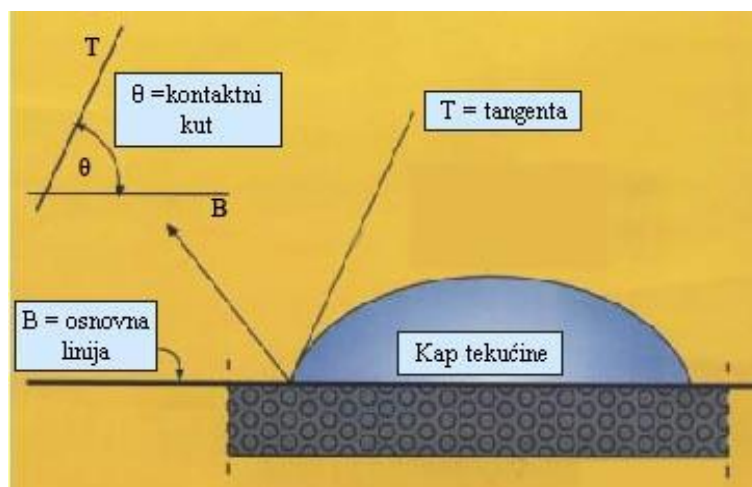
Hidrofobne (grč. *hidro* - voda i *fobos* - strah) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog močenja bolje moče nepolarnom tekućinom nego polarnom tekućinom. To su primjerice ulja i masti, pa tako i tiskovna bojila, te kemijski čisti metali. Ipak, oni na zraku oksidiraju, čime postaju hidrofilni.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

Na ovim fizikalno-kemijskim svojstvima hidrofilnosti i hidrofobnosti se zasnivaju 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 se prvo tekućina za vlaženje (najčešće voda sa dodacima kao što su 2-propanol za smanjenje površinske napetosti) nanosi na cijelu tiskovnu formu, čime se ona prihvaća na slobodne, hidrofilne površine. Potom se nanosi bojilo, a zbog njegove nepolarnosti, ono se prihvaća samo na mjesta gdje se nalaze oleofilne površine, koji su zapravo tiskovni elementi.

2.3.5. Kontaktni kut

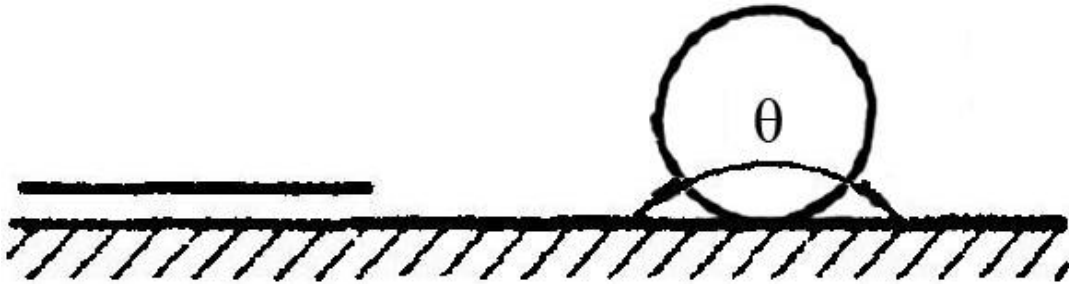
Oblik koji zauzimaju kapljice tekućine na površini određenog čvrstog tijela govori o stupnju močenja tvari tom tekućinom. Kut koji se dobije povlačenjem tangente iz trojne točke (tekuće-plinovito-čvrsto) na rub kapi naziva se kontaktni kut kvašenja, te se označava sa θ (slika 14).

Pri potpunom močenju θ teži 0° , tj. $\cos \theta$ se približava 1. Pri potpunom nemočenju kontaktni kut teži 180° , a $\cos \theta$ vrijednosti -1.



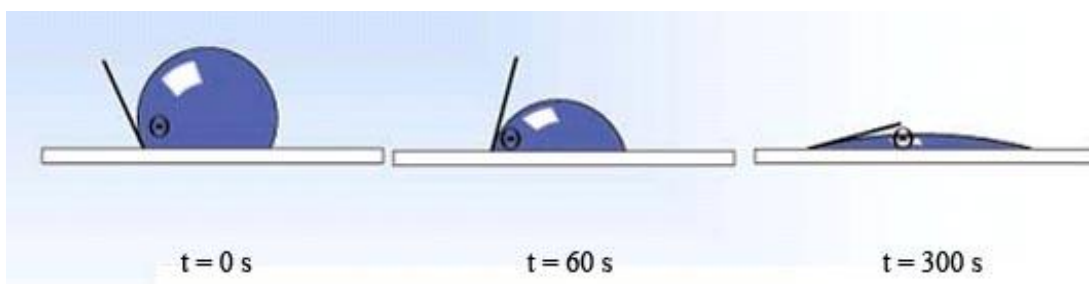
Slika 14: Kontaktni kut na granici triju faza

Niže vrijednosti kontaktnog kuta znače veće razlijevanje, odnosno bolje močenje tekućine i obrnuto, veće vrijednosti podrazumijevaju manju sposobnost močenja. Konkretno, za vrijednosti kontaktnog kuta manje od 90° kaže se da tekućina moči krutu tvar, dok vrijednosti veće od 90° označavaju da tekućina ne moči krutinu. Najmanja vrijednost kontaktnog kuta iznosi 0° , dok je najveća vrijednost 180° . Ipak, oba slučaja su granična i ne mogu se ostvariti u prirodi radi konačnog volumena kapi u prvom slučaju i djelovanja sile teže u drugom (slika 15).



Slika 15: Granični slučajevi kontaktnog kuta – 0° i 180°

Mjerenjem statičkog kontaktnog kuta treba biti oprezan kako bi se dobili točni rezultati, budući da se kontaktni kut smanjuje od trenutka kontakta kapi tekućine s podlogom, odnosno može se govoriti o razlijevanju tekućine na podlozi. Za veliki broj tekućina u interakciji s podlogom može se naći veliki broj različitih statičkih kontaktnih kutova, što dovodi do nepreciznih rezultata. Radi toga se uvodi pojam dinamičkog kontaktnog kuta. On je mjera za razlijevanje tekućine u vremenu.



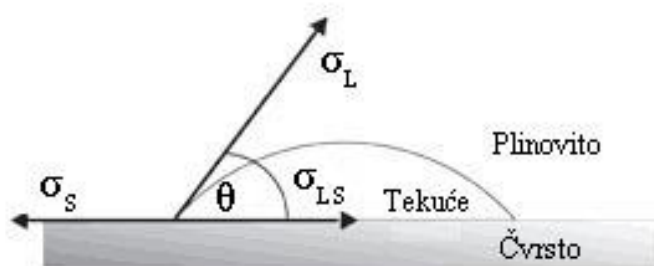
Slika 16: Promjena kontaktnog kuta u vremenu

2.3.5.1. Metode mjerenja kontaktnog kuta

Metode mjerenja kontaktnog kuta dijele se na optičke (pomoću goniometra) i tenziometrijske (mjerenjem sila) [9].

Sessile drop metoda

Optička metoda se još naziva statičkom, Sessile drop metodom ili metodom viseće kapi, a ona je i najčešće korištena metoda mjerenja kontaktnog kuta, a korištena je i u ovom radu [10]. Kada kap tekućine dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, kapljica formira određeni oblik (slika 17). Kontaktni kut se mjeri između osnovne ravnine (dodirne površine tekućine i krute tvari) i tangente kapljice na granici triju faza (čvrsto, tekuće i plinovito) [4].



Slika 17: Određivanje kontaktnog kuta pomoću metode viseće kapi

Svaka od triju faza, tekućina, čvrsta tvar i plinovita (zrak), ima određenu površinsku napetost koja utječe na veličinu kontaktnog kuta. Te površinske napetosti povezane su Youngovom jednadžbom:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (7)$$

gdje je:

σ_s - površinska napetost krute tvari,

σ_L - površinska napetost tekuće tvari i

σ_{LS} - površinska napetost između tekućine i krute tvari.

Tenziometrijske metode mjerenja kontaktnog kuta uključuju metodu Wilhelmy ploče, metodu mjehurića zraka, metodu kapilarnog uspona i metodu nagnute kapi.

Metoda Wilhelmy ploče

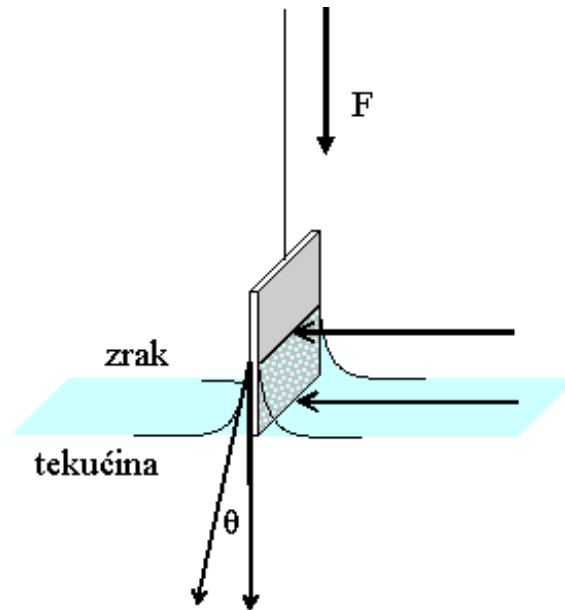
Metoda Wilhelmy ploče koristi goniometrijsku i tenziometrijsku metodu. Tenziometrijska metoda mjeri sile koje su prisutne kada se uzorak čvrste tvari dovede u kontakt sa tekućinom koja se ispituje. Ako su sile interakcije, veličina čvrstog tijela i površinske napetosti tekućine poznate, onda se može izračunati kontaktni kut. Postupak započinje mjerenjem površinske napetosti tekućine Wilhelmy pločom ili DuNouy prstenom. Uzorak krutog tijela se objesi na dinamometar 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 utonuća. Kako se čvrsto tijelo uranja u tekućinu sile na dinamometru se snimaju:

$$F_{moćenja} = \sigma \cdot A \cdot \cos \theta \quad (8)$$

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

$$F_{ukupno} = F_{moćenja} + težina\ sonde - istisnina\ tekućine \quad (9)$$

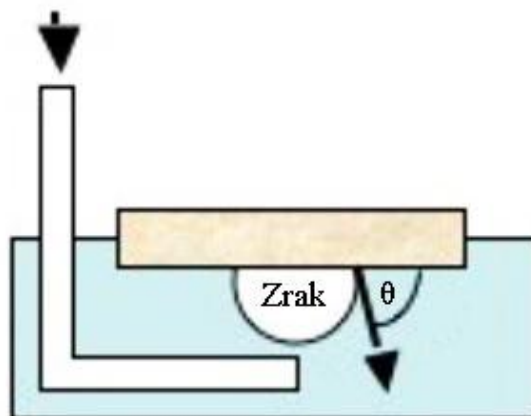
Kontaktni kut θ , dobiven iz generiranih podataka kao uranjanje sonde u tekućinu, naziva se kontaktnim kutom uranjanja, a prikazan je na slici 18. Kod kontaktnog kuta izranjanja proces je obrnut [10].



Slika 18: Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode Wilhelmy ploče

Metoda mjehurića zraka

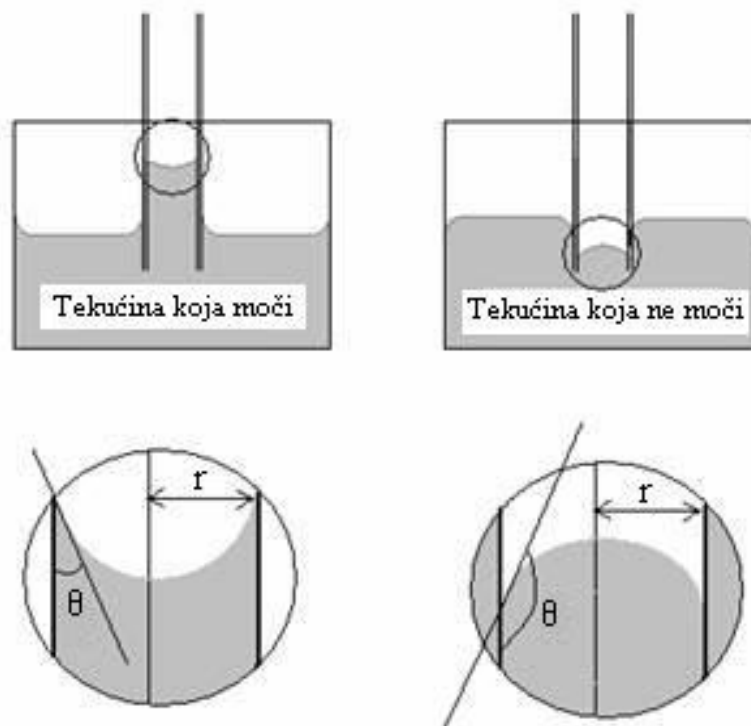
Treća metoda mjerenja kontaktnog kuta jest tenziometrijskom metodom mjehurića zraka. Ovdje se kontaktni kut mjeri između mjehurića zraka definiranog volumena i čvrste podloge, ovaj puta uronjen u kupku kontrolirane temperature (slika 19).



Slika 19: Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode mjehurića zraka

Metoda kapilarnog uspona

Kontaktni kut se može mjeriti i metodom kapilarnog uspona. Pri uranjanju valjka promatranog materijala u tekućinu, zbog površinske napetosti će tekućina močiti odnosno ne močiti valjak, pri čemu će se moći izračunati kontaktni kut (slika 20).

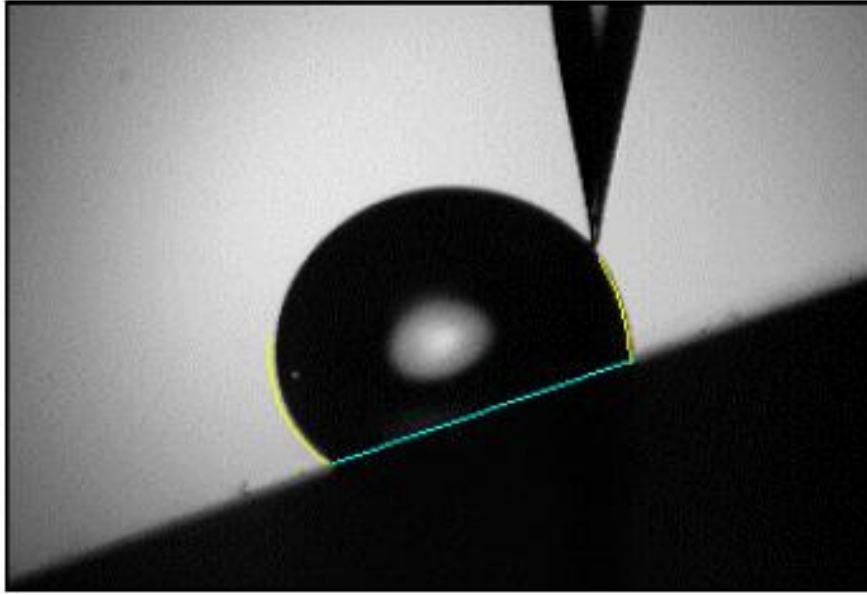


Slika 20: Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode kapilarnog uspona

Metoda nagnute kapi

Još jedna od metoda mjerenja kontaktnog kuta je metoda nagnute kapi, u kojoj se površina na koju je nanošena kap nagnje sve do stupnja na kojoj kap skoro počne kliziti niz podlogu (slika 21). U tom stupnju nagiba površine mjere se desni i lijevi kontaktni kut. Poželjno je da se pomicanje ploče može kontrolirati u 1° [11].

Alternativa danjem nagninjanju površine je zadržavanje površine na određenom stupnju nagiba, te istodobno postupno povećanje volumena kapi [12].



Slika 21: Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode nagnute kapi

Oblik kapi je definiran po dva radijusa – jednim paralelnim s podlogom, a drugim okomitim na nju [13]. Kod kapi u obliku kugle su ti radijusi R_1 i R_2 jednaki. Veza između radijusa i napetosti između čvrste i tekuće faze σ_{LS} također se opisuje Youngovom jednačinom:

$$\Delta p = \sigma_{LS} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (10)$$

gdje je Δp razlika tlakova čvrste i tekuće tvari, koja se za stupac tekućine može izraziti kao umnožak viskoznost tekućine ρ , ubrzanja sile teže g i visine stupca h .

Prednost ove metode je u tome da ne postoji opasnost da će igla na bilo koji način iskriviti kap, što se ponekad događa kod metode mjerenja viseće kapi [11].

2.3.5.2. *Određivanje slobodne površinske energije pomoću kontaktnog kuta*

Postoje metode izračuna površinske energije i površinske napetosti pri poznatim vrijednostima kontaktnog kuta koje se baziraju na korištenju Youngove jednadžbe. U njih se ubraja metoda po Zismanu, jednadžba stanja, metoda po Fowkesu, proširena metoda po Fowkesu, metoda po Owensu, Wendtu, Rabelu i Kaelbleu (OWRK metoda), Wu metoda, Schultz metoda te kiselo - bazična metoda po Ossu i Goodu.

Metoda po Zismanu

Kod metode po Zismanu se površinska energija krutine računa određujući kritičnu površinsku napetost. Ova metoda je temeljena na pretpostavci da će tekućina u potpunosti moći krutinu ako rad kohezije potreban za stvaranje površine kapi W_{LL} je manji nego rad kohezije potreban za stvaranje granice između dviju faza W_{SL} .

Razlika između ovih dviju veličina je označeno kao pritisak razlijevanja $S_{L/S}$:

$$S_{L/S} = W_{SL} - W_{LL} \quad (11)$$

Tekućina će potpuno moći krutinu ako je pritisak razlijevanja pozitivan, dok pri negativnim vrijednostima pritiska razlijevanja tekućina neće u potpunosti moći krutinu.

Nadalje, moguće je uspostaviti vezu između rada kohezije W_{SL} , kontaktnog kuta θ i površinske napetosti tekućine preko jednadžbe:

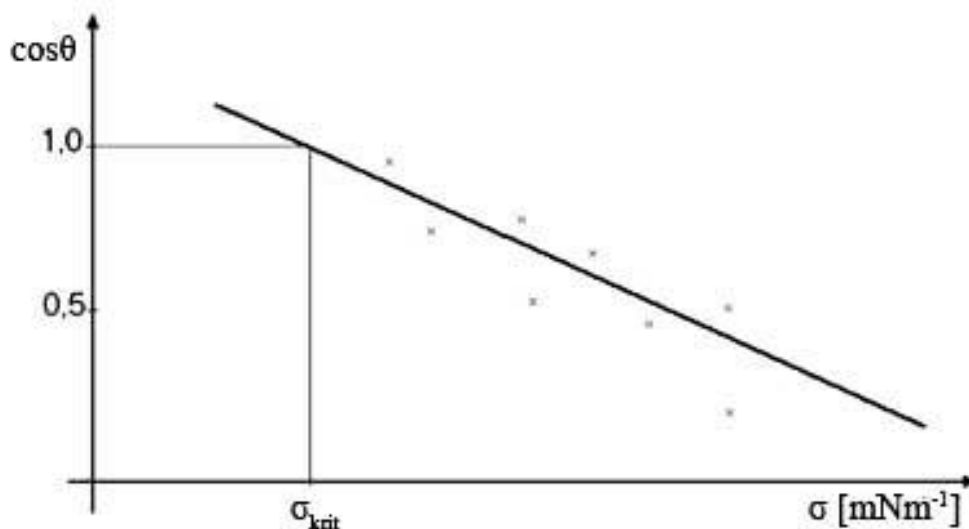
$$W_{SL} = \sigma_1 (\cos \theta + 1) \quad (12)$$

S druge strane, Dupré definira rad kohezije W_{LL} kao rad obavljen da se rastavi homogena tekućina. Tijekom te razdiobe se stvaraju dvije površine $2A$, a W_{LL} se može izračunati iz površinske napetosti σ (definiranoj kao rad po razlici površine) po sljedećoj jednadžbi:

$$W_{LL} = 2\sigma \quad (13)$$

Pomoću jednadžbe 13 za kontaktni kut od 0° ($\cos \theta = 1$) će rad kohezije biti jednak radu adhezije, pa će pritisak razlijevanja biti po jednadžbi 11 biti 0. Taj kontaktni kut od 0° je granični kut razlijevanja (potpuno močenje).

Metoda po Zismanu upotrebljava jednadžbu 12 i uvrštava za razne tekućine vrijednosti kosinusa kontaktnog kuta $\cos\theta$ i pripadnu površinsku napetost, te grafički prikazuje rezultate. Te rezultate aproksimira pravcem, te na njemu određuje vrijednost površinske napetosti za $\cos\theta = 1$. Ta vrijednost se naziva kritičnom površinskom napetosti, a oznaka joj je σ_{krit} .



Slika 22: Određivanje kritične površinske napetosti, metoda po Zismanu

Zisman dobivenu kritičnu površinsku napetost izjednačava sa površinskom energijom krutine σ_s [14].

Jednadžba stanja

Do jednadžbe stanja se došlo tijekom traženja metode određivanja površinske energije krutine pomoću samo jedne izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta upotrebljavajući tekućinu poznate površinske napetosti.

Metoda određivanja površinske energije započinje Youngovom jednadžbom, zapisanom na način:

$$\sigma_s = \sigma_{LS} + \sigma_L \cdot \cos\theta \quad (14)$$

Da bi se odredila površinska energija krutine potrebna je još jedna jednadžba koja za određivanje površinske enrgije, a koja će izraziti funkciju zavisnost napetosti između dvije faze (tekuće i kruto) i površinske napetosti tekućine:

$$\sigma_S = f(\gamma_{SL}, \sigma_1) \quad (15)$$

Ta zavisnost s termodinamičnog aspekta postoji, tako da se formula odredila empirički, uvrštavajući jako velik broj kontaktnih kutova:

$$\sigma_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - 2\sqrt{\sigma_L \cdot \sigma_S} \cdot e^{-\beta(\sigma_L - \sigma_S)^2} \quad (16)$$

β je ovdje konstanta, određena kao 0.0001247. Ako se ova jednadžba uvrsti u Youngovu jednadžbu (14), dobit će se nova jednadžba koja će omogućavati izračun površinske napetosti krutine σ_S pomoću samo jedne vrijednosti kontaktnog kuta, za poznatu površinsku napetost tekućine σ_L :

$$\cos\theta = 1 + 2\sqrt{\frac{\sigma_S}{\sigma_L}} \cdot e^{-\beta(\sigma_L - \sigma_S)^2} \quad (17)$$

Jednadžba stanja ne uzima u obzir vrstu interakcije koja je dobila do nastanka napetosti između dviju faza (polarna ili disperzna) [14].

Metoda po Fowkesu

Metoda po Fowkesu određuje polarni i disperzni dio slobodne površinske energije krutine. Strogo govoreći, ova metoda je bazirana na kombinaciji izračuna dobivenih od Fowksa te informacija Owensa, Wendta, Rabela i Kaelblea, budući da je Fowkes na početku odredio samo disperzni dio površinske energije, dok su Owens, Wendt, Rabel i Kaelble (OWRK) bili prvi koji su odredili oba dijela površinske energije. Razlika između metode po Fowkesu i OWRK metode jest u tome da se kod metode po Fowkesu disperzni i polarni dio određuju zasebno u dva koraka, dok se po OWRK metodi obje komponente površinske energije računaju u istoj jednadžbi.

Prvi korak u metodi po Fowkesu je, dakle, određivanje disperznog dijela površinske energije krutine tako da se izmjere kontaktni kutovi s najmanje jednom potpuno disperznom tekućinom (primjerice dijudmetanom).

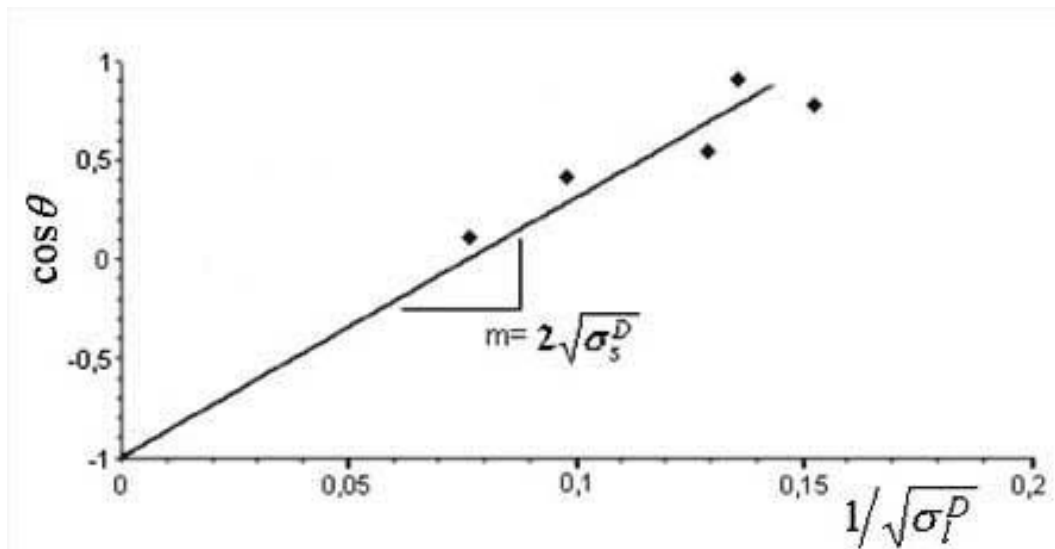
Kombinirajući jednadžbu (18) površinske napetosti po Fowkesu za disperzni dio

$$\sigma_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - 2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} \quad (18)$$

s Youngovom jednadžbom (14) se može dobiti izraz za kontaktni kut:

$$\cos\theta = 2\sqrt{\sigma_S^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma_L^D}} - 1 \quad (19)$$

Ovaj izraz se može uvrstiti u opću jednadžbu pravca ($y = mx + b$), pri čemu će grafički prikaz na apscisi imati vrijednost $(\sigma_L^D)^{-1}$, a na ordinati $\cos\theta$, dok je $m = (\sigma_S^D)^{1/2}$, a $b = -1$. Tako će disperzni dio površinske napetosti tekućine σ_L^D biti moguće izračunati iz odsječka m .



Slika 23: Određivanje disperznog dijela površinske energije, metoda po Fowkesu

Drugi korak je izračun polarnog dijela površinske energije. U tu svrhu se u jednadžbu 18 dodaje polarni dio:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}\right) \quad (20)$$

Također se pretpostavlja da je rad adhezije posljedica zbroja polarnog i disperznog dijela:

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^P \quad (21)$$

Treći korak je Youngovu jednadžbu zapisanu na način

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_1 \cos\theta \quad (22)$$

dodati na jednadžbu Dupréa:

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (23)$$

te na taj način dobiti vezu za rad adhezije:

$$W_{SL} = \sigma_1 (\cos\theta + 1) \quad (24)$$

Na ovaj način su se sakupili svi podaci potrebni za izračun polarnog dijela površinske energije. Kombinacija jednadžbe 20, 21 i 24 daje izraz:

$$W_{SL}^P = \sigma_L (\cos\theta + 1) - 2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^P} \quad (25)$$

Temeljem ove jednadžbe mjere se kontaktni kutovi tekućina s poznatim polarnim i disperznim dijelom pa se računa W_{SL}^P za svaku tekućinu.

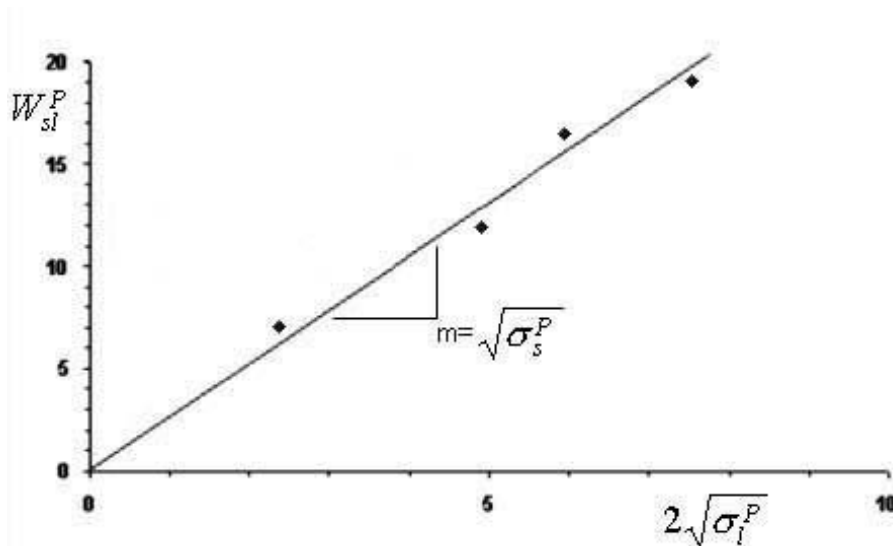
U ovom slučaju je za izračun polarnog dijela rada adhezije potrebno uvrstiti samo jednu tekućinu s poznatim polarnim i disperznim dijelom, no izračun bi mogao ispasti manje pouzdan.

Po jednadžbi 20 polarni dio rada adhezije definiran je kao aritmetička sredina polarnog dijela površinske napetosti:

$$W_{SL}^P = 2\sqrt{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P} \quad (26)$$

Taj se izraz može grafički prikazati kao pravac po općoj formuli pravca ($y = mx + b$). Na apscisi je ovaj put $2(\sigma_L^P)^{1/2}$, na ordinati W_{SL}^P , dok je $b = 0$.

Opet se površinska energija može odrediti iz odsječka [14].



Slika 24: Određivanje polarnog dijela površinske energije, metoda po Fowkesu

Proširena metoda po Fowkesu

Kod proširene metode po Fowkesu rad adhezije nije podijeljen u dva, već u tri dijela – disperzni, polarni dio, te dio W_{SL}^H iz vodikovih mostova:

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^P + W_{SL}^H \quad (27)$$

Izračun površinske energije je tako napravljen u tri, umjesto u dva koraka. Kao u već opisanoj metodi po Fowkesu, disperzni dio površinske energije se određuje iz kontaktnog kuta tekućine koji ima samo disperzni dio (primjerice dijodmetan).

U drugom koraku se uzimaju tekućine s poznatim polarnom i disperznom površinskom napetosti koje su spojene vodikovim mostovima, pa tako imaju vodikovu površinsku napetost σ_L^H . Na ovaj način, kao u opisanoj metodi po Fowkesu, polarni dio slobodne površinske energije je prvo dobiven iz mjerenja kontaktnih kutova po jednadžbi 25.

Treći dio proširene metode po Fowkesu se odvija na sličan način za izračun dijela vodikovih veza. Uzimaju se tekućine s poznatim polarnim i disperznim dijelom, mjeri im se kontaktni kut, te se računa dio površinske energije vodikovih mostova. Proširujući jednadžbu 20 dobiva se:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} + \sqrt{\sigma_S^H \cdot \sigma_L^H}\right) \quad (28)$$

Kao u jednadžbi 25 traženi dio rada adhezije, tj. dio σ_{SL}^H iz vodikovih mostova, se može izračunati za svaki kontaktni kut oduzimajući poznate dijelove polarne i disperzne površinske energije upotrebljavajući Youngovu jednadžbu (22):

$$W_{SL}^H = \sigma_L (\cos \theta + 1) - 2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} \quad (29)$$

Naposljetku, dio površinske energije krutine iz vodikovih mostova σ_S^H sad se može odrediti kao u drugom koraku metode po Fowkesu. Po jednadžbi 28 na W_{SL}^H može se primijeniti jednadžba:

$$W_{SL}^H = 2\sqrt{\sigma_L^H} \cdot \sqrt{\sigma_S^H} \quad (30)$$

Kao i u drugom koraku metode po Fowkesu, izraz se grafički prikazuje kao pravac po općoj formuli pravca ($y = mx + b$). Na apscisi je $2(\sigma_L^H)^{1/2}$, na ordinati W_{SL}^H , dok je $b = 0$. Opet se površinska energija može odrediti iz odsječka [14].

OWRK metoda

Metoda koja se koristila u ovom radu je tzv. OWRK metoda, koja je dobila ime po svojim tvorcima, Owensu, Wendtu, Rabelu i Kaelbleu.

Prema toj teoriji, površinska napetost σ svake faze se može rastaviti na polarnu σ^P i disperznu σ^D površinsku napetost kako slijedi:

$$\sigma_1 = \sigma_1^P + \sigma_1^D \quad (31)$$

$$\sigma_2 = \sigma_2^P + \sigma_2^D \quad (32)$$

Owens i Wendt upotrebljavaju jednadžbu za površinsku napetost i uvrštavaju ju u Youngovu jednadžbu napisanu na način $\sigma_S = \sigma_{LS} + \sigma_L \cdot \cos\theta$:

$$\sigma_{LS} = \sigma_2 + \sigma_1 - 2\sqrt{\sigma_2^D \cdot \sigma_1^D} + \sqrt{\sigma_2^P \cdot \sigma_1^P} \quad (33)$$

Tako su ova dva autora dobili rješenje za kontaktni kut na granici dvaju faza uvrštavajući u Youngovu jednadžbu poznate vrijednosti disperzne i polarne površinske napetosti.

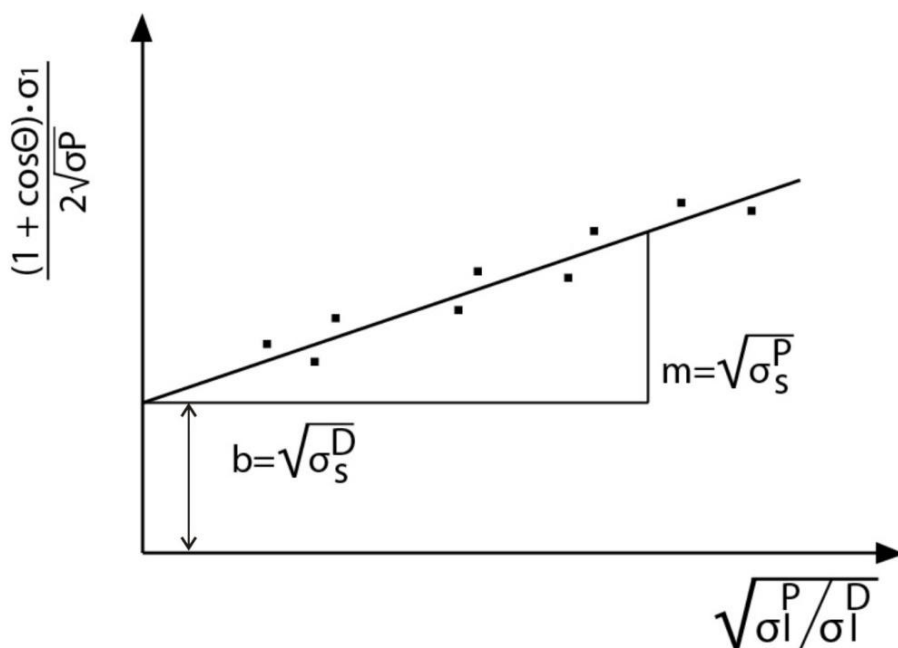
Kaelble je jednadžbu riješio kombinirajući dvije tekućine računajući srednje vrijednosti dobivenih vrijednosti površinske napetosti.

Rabel računa polarni i disperzni dio površinske napetosti pomoću male digresije s kontaktnog kuta – kombinirao je jednadžbe njihovog zbroja s linearnom jednadžbom koja opisuje pravac $y = mx + b$ te dobio

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (34)$$

$$y = m x + b$$

Polarna površinska energija krutine σ_S^P se dobiva iz Pitagorinog poučka, iz isječka pravca i poznate visine σ_S^D , kako je prikazano na slici 25 [14].



Slika 25: Metoda po Rableu za određivanje disperznog i polarnog dijela površinske napetosti krutine

Wu metoda

Svoja razmatranja o napetosti između dviju faza je Wu započeo također uzimajući u obzir polarni i disperzni dio površinske energije dvaju dodirujućih faza. Ipak, nasuprot Fowkesu i Owensu, Wendtu, Rabelu te Kaelbleu, koji su u svojim izračunima koristili geometrijsku srednju vrijednost, Wu upotrebljava harmonijsku srednju vrijednost. Na ovaj način postiže preciznije rezultate, posebice za visokoenergetske sisteme.

Kod ove metode je potrebno koristiti najmanje dvije tekućine s poznatim polarnim i disperznim dijelom, a barem jedna od tih tekućina mora imati polarni dio veći od 0.

Početna jednačbe Wu metode za napetost između krutine i tekućine slijedi:

$$\sigma_{SL} = \sigma_L + \sigma_S - 4 \left(\frac{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D}{\sigma_L^D + \sigma_S^D} + \frac{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P}{\sigma_L^P + \sigma_S^P} \right) \quad (35)$$

Ako se Youngova jednačba (22) uvrsti u jednačbu 35 dobije se sljedeća relacija:

$$\sigma_L (\cos \theta + 1) - 4 \left(\frac{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D}{\sigma_L^D + \sigma_S^D} + \frac{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P}{\sigma_L^P + \sigma_S^P} \right) = 0 \quad (36)$$

Kako bi se odredile tražene veličine σ_S^D i σ_S^P , Wu je mjerenjem odredio kontaktne kutove za dvije tekućine na krutoj podlozi, te zatim iz jednačbe 36 uvrstio vrijednosti i dobio izraz za svaku od tekućina:

$$(b_1 + c_1 - a_1) \sigma_S^D \sigma_S^P + c_1 (b_1 - a_1) \sigma_S^D + b_1 (c_1 - a_1) \sigma_S^P - a_1 b_1 c_1 = 0 \quad (37)$$

$$(b_2 + c_2 - a_2) \sigma_S^D \sigma_S^P + c_2 (b_2 - a_2) \sigma_S^D + b_2 (c_2 - a_2) \sigma_S^P - a_2 b_2 c_2 = 0 \quad (38)$$

pri čemu varijable a_1 , b_1 i c_1 za prvu tekućinu, te a_2 , b_2 i c_2 za drugu tekućinu označavaju:

$$a_1 = \frac{1}{4} \sigma_{L,1} (\cos \theta_1) \quad b_1 = \sigma_{L,1}^D \quad c_1 = \sigma_{L,1}^P$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \sigma_{L,2} (\cos \theta_2 + 1) \quad b_2 = \sigma_{L,2}^D \quad c_2 = \sigma_{L,2}^P$$

Rješenje jednačbi određuje površinsku energiju krutine σ_S , te njegov polarni i disperzni dio. Kako se radi o dvjema kvadratnim jednačbama s ukupno četiri rješenja, uzima se u

obzir samo onaj par koji ima oba pozitivna rješenja, pa taj par daje rješenje za polarni i disperzni dio, budući da negativne vrijednosti površinske energije nemaju smisla u fizikalnom smislu.

Ipak, u slučaju kad se dobe četiri rješenja, a sva četiri su pozitivna, odabir pravog para treba napraviti na drugi način. Treba se zapitati koji par rješenja ima smisla, tj. koji par daje očekivanije rezultate polarnog i disperznog dijela. Nadalje, moguće je polarni i disperzni dio izračunati po metodi po Fowkesu ili po OWRK metodi, te ove rezultate usporediti s parovima rješenja dobivenih po Wu metodi, te odabrati onaj par koji je bliži rezultatima metode po Fowkesu ili OWRK metode [14].

Schultz metoda

Metoda za računanje površinske energije po Schultzu je namijenjena samo za visokoenergetske krutine. Postoje dvije varijacije metode, Schultz 1 i Schultz 2. Teoretski zahtjevi su jednaki za obje metode, a razlika je u načinu mjerenja kontaktnih kutova.

Visokoenergetske krutine obično sve tekućine u potpunosti moče, tako da njihova površinska energija ne može biti određena upotrebljavajući standardna mjerenja kontaktnog kuta. Kako bi se mogli određivati parametri takvih sistema kontaktni kut (faza kapi) na krutini se mora određivati umjesto u zraku, okružen tekućom fazom (okolna faza).

Izračun površinske energije iz Youngove jednadžbe se primjenjuje i na ovaj tekuće/tekuće/kruto sistem:

$$\sigma_S = \sigma_{SLkap} + \sigma_{\frac{LLkap}{okolina}} \cdot \cos \theta \quad (39)$$

U ovom slučaju σ_S je napetost između dvaju faza – kruto i tekuće koja okružuje sistem, a σ_{SLkap} je napetost između dvaju faza – kruto i tekućine kapi, dok je $\sigma_{\frac{LLkap}{okolina}}$ napetost faza između dvaju tekućina.

Jednadžba 33 metode po Fowkesu i OWRK metode prilagođava se sistemu tekuće/tekuće/kruto, pa se mogu izraziti sljedeće jednadžbe za tekuću i okolnu fazu:

$$\sigma_{SLkap} = \sigma_S + \sigma_{Lkap} - 2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_{Lkap}^D} - W_{SLkap}^P \quad (40)$$

$$\sigma_{SLokolina} = \sigma_S + \sigma_{Lokolina} - 2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_{Lokolina}^D} - W_{SLokolina}^P \quad (41)$$

W_{SL}^P je polarni dio rada adhezije, tj. interakcije između pripadne tekućine i krutine. Kombinirajući jednadžbe 39, 40 i 41 dobiva se slijedeća relacija:

$$\sigma_{Lkap} - \sigma_{Lokolina} + \sigma_{\frac{LLkap}{okolina}} \cdot \cos \theta = 2\sqrt{\sigma_S^D} \cdot \left(\sqrt{\sigma_{Lkap}^D} - \sqrt{\sigma_{Lokolina}^D} \right) + W_{SLkap}^P \quad (42)$$

Shultz 1 metoda

U Schultz 1 metodi se koristi samo jedna tekućina za mjerenje kontaktnog kuta, a tekuća faza koja okružuje sistem se mijenja. Prva tekućina je obično voda, a okolna tekućina mora biti takva da se ne može miješati s vodom, te da ima manju gustoću od nje.

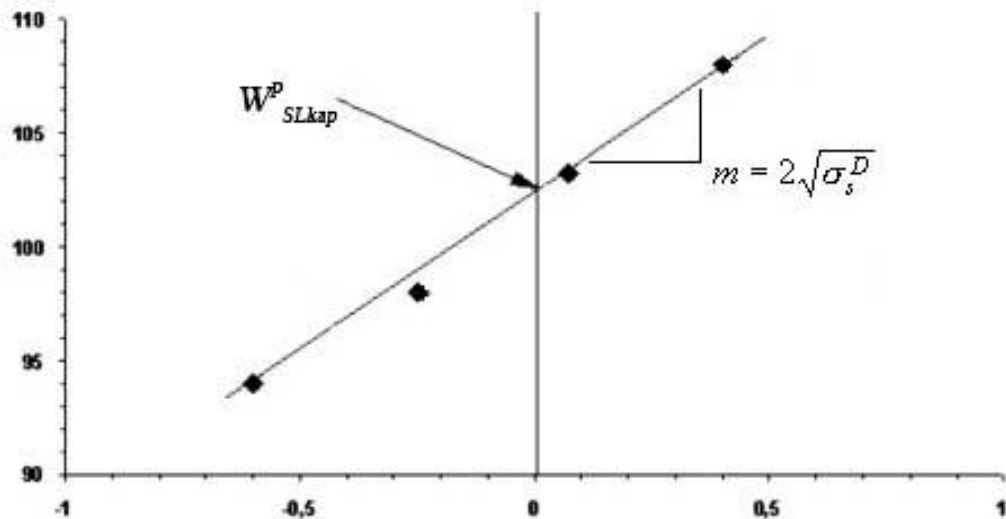
Kao i u metodi po Fowkesu, izračun polarnog i disperznog dijela se izvodi u dva koraka.

Prvo je kontaktni kut vode izmjeren okružen tekućom fazom koja ima samo disperzni dio. Kako takva tekućina ima izrazito nepolarni karakter, iz jednadžbe 42 se može izbaciti $W_{SLokolina}^P$. Ista jednadžba se prilagođava kako bi se adaptirala jednadžbi pravca ($y = mx + b$) pa se dobije:

$$\sigma_{Lkap} - \sigma_{Lokolina} + \sigma_{\frac{LLkap}{okolina}} \cdot \cos \theta = 2\sqrt{\sigma_S^D} \cdot \left(\sqrt{\sigma_{Lkap}^D} - \sqrt{\sigma_{Lokolina}^D} \right) + W_{SLkap}^P \quad (43)$$

$$y = m x + b$$

Grafički prikaz ove jednadžbe (slika 26) se dobiva postavljajući pripadne izraze na apscisi i ordinati, a σ_S^D se može izračunati direktno iz odsjeka m , dok je $b = W_{SLkap}^P$.



Slika 26: Određivanje površinske energije, metoda po Schultzu

U drugom koraku se polarni dio površinske energije krutine određuje pomoću više tekućina koji okružuju sistem, a kojima je polarni dio veći od 0. Kako ovaj put dio W^P_{SLkap} nije poznat, polarni dio energije adhezije između krute i okružujuće faze $W^P_{SLokolina}$ se može izračunati za svaku okolnu fazu posebno.

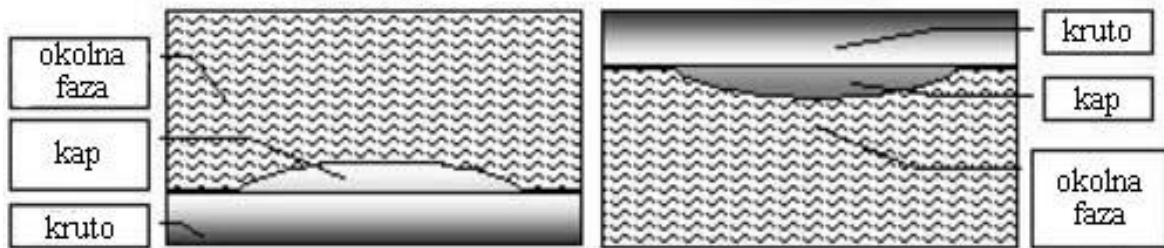
Po Fowkesu, ta energija adhezije se može izračunati kao srednja vrijednost između polarnog dijela površinske napetosti dodirujućih faza:

$$W^P_{SLokolina} = 2 \cdot \sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\sigma_{Lokolina}^P} \quad (44)$$

Kao rezultat, ova jednadžba se grafički prikaže tako da je na ordinati $W^P_{SLokolina}$, a na apscisi $\sigma^P_{SLokolina}$, pa se traženi izraz σ^P_S se može dobiti iz odsječka pravca [14].

Schultz 2 metoda

Razlika između Schultz 1 i Schultz 2 metode je da se u posljednjoj ne koristi teža tekućina kao tekućina za formiranje kapi, već lakša, s manjom gustoćom, dok teža igra ulogu okolne faze. Kako bi ovo bilo moguće sistem se mora obrnuti – kap nije u polehnutom položaju, već je u položaju viseće kapi (slika 27).



Slika 27: Određivanje površinske energije, metoda Schultz 1 (lijevo) i Schultz 2 (desno)

Kod Schultz 2 metode se za mjerenje uzima samo jedna tekućina kao okolna faza, a tekuća faza za formiranje kapi je ona koja se mijenja. Prednost ove metode, nasuprot Schultz 1 metode, jest da je mjereni kontaktni kut veći pa se kao posljedica toga može preciznije izračunati.

Slično kao i kod Schultz 1 metode, disperzni dio površinske energije krutine σ^D_s se mjeri prvo uzimajući čisto disperzne tekućine. Razlika u računanju jest u tome što se $W^P_{SLokolina}$ računa iz odsječka, dok se W^P_{SLkap} briše iz jednadžbe 42.

U drugom koraku se W^P_{SLkap} iz jednadžbe 42 računa iz kontaktnih kutova kapi tekućina s polarnim dijelom za svaku tekućinu. Polarni dio površinske energije krutine σ^P_s se dobiva na sličan način kao u Schultz 1 metodi pomoću jednadžbe

$$W^P_{SLkap} = 2\sqrt{\sigma^P_s} \cdot \sqrt{\sigma^P_{Lkap}} \quad (45)$$

također koristeći jednadžbu pravca [14].

Kiselo – bazična metoda po Ossu i Goodu

Oss i Good također razlikuju disperzni i polarni dio površinske energije. Ipak, suprotno od prethodno navedenih metoda, ova dva autora opisuju polarni dio površinske energije pomoću Lewisove teorije kiselina i baza. Prema ovome modelu, polarni dio površinske energije krutine i tekućina kapi se dijele na elektron akceptore ili elektrofile (σ^+ , Lewisova kiselina) i na elektron donore ili nukleofile (σ^- , Lewisova baza).

Zbog privlačenja sila suprotnih naboja događaju se interakcije polarnih komponenti krutine i tekućine. Jednadžba 33 za površinsku napetost u metodi po Fowkesu i u OWRK metodi se tako prilagođava pa se dobije:

$$\sigma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_s^+ \cdot \sigma_L^-} + \sqrt{\sigma_s^- \cdot \sigma_L^+}\right) \quad (46)$$

Kako bi se odredila ova tri dijela površinske energije krutine se ova jednadžba uvrštava u Youngovu jednadžbu, a rezultat je:

$$(1 + \cos \theta)\sigma_L = 2 \cdot \sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_s^+ \cdot \sigma_L^-} + \sqrt{\sigma_s^- \cdot \sigma_L^+} \quad (47)$$

Kako bi se ova jednadžba riješila, tj. kako bi se dobio disperzni dio σ_s^D , kiseli dio krutine σ^+ i bazni dio krutine σ^- , nužno je izmjeriti kontaktne kutove za najmanje tri različite tekućine, dvije od kojih moraju imati poznati kiseli i dio veći od 0.

Uz to, najmanje jedna od tekućina mora imati jednake bazne i polarne dijelove. Obično se uzima voda jer je ona neutralna [14].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Korištena je neoslojena anodizirana aluminijska tiskovna forma debljine 0.4 mm. Uzorci su izrezani na veličinu od približno 8 x 2 cm. Prije mjerenja bili su isprani u demineraliziranoj vodi koristeći ultrazvučnu kadnicu tijekom 10 min, a potom sušeni toplim zrakom, kako bi se osiguralo ujednačeno sušenje, te jednake fizikalno-kemijske karakteristike.

3.2. Otopine za vlaženje

Za potrebe mjerenja korištene su dvije konvencionalne otopine za vlaženje koje su pripravljene dodavanjem raznih dodataka u demineraliziranu vodu kao: dodaci koji reguliraju električnu provodljivost i pH, zatim dodaci koji reguliraju stabilnost i smanjenje površinske napetosti.

Prva pripravljena otopina sastojala se od demineralizirane vode u koju je dodano: 1 vol% dodatka za reguliranje električnu provodljivosti, 2.5 vol% puferske otopine kako bi otopina za vlaženje održala konstantan pH. Kao površinski aktivna tvar za smanjenje površinske napetosti dodano je 11 vol% 2-propanola. Pripravljenoj otopini izmjerena je pH vrijednost koja je iznosila $\text{pH} = 4.37$ i električna provodnost $\chi = 974 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Druga otopina za vlaženje također je pripravljena od demineralizirane vode u koju je dodano 1 vol% adisala (dodatak za provodljivost) i 2.5 vol% puferske otopine. Umjesto alkohola 2-propanola kao površinski aktivna tvar dodan je nadomjestak za smanjenje površinske napetosti. Tekućina za vlaženje je imala pH vrijednost $\text{pH} = 4.38$, a električna provodnost joj je iznosila $\chi = 1261 \mu\text{Scm}^{-1}$.

3.3. Korišteni mjerni uređaji

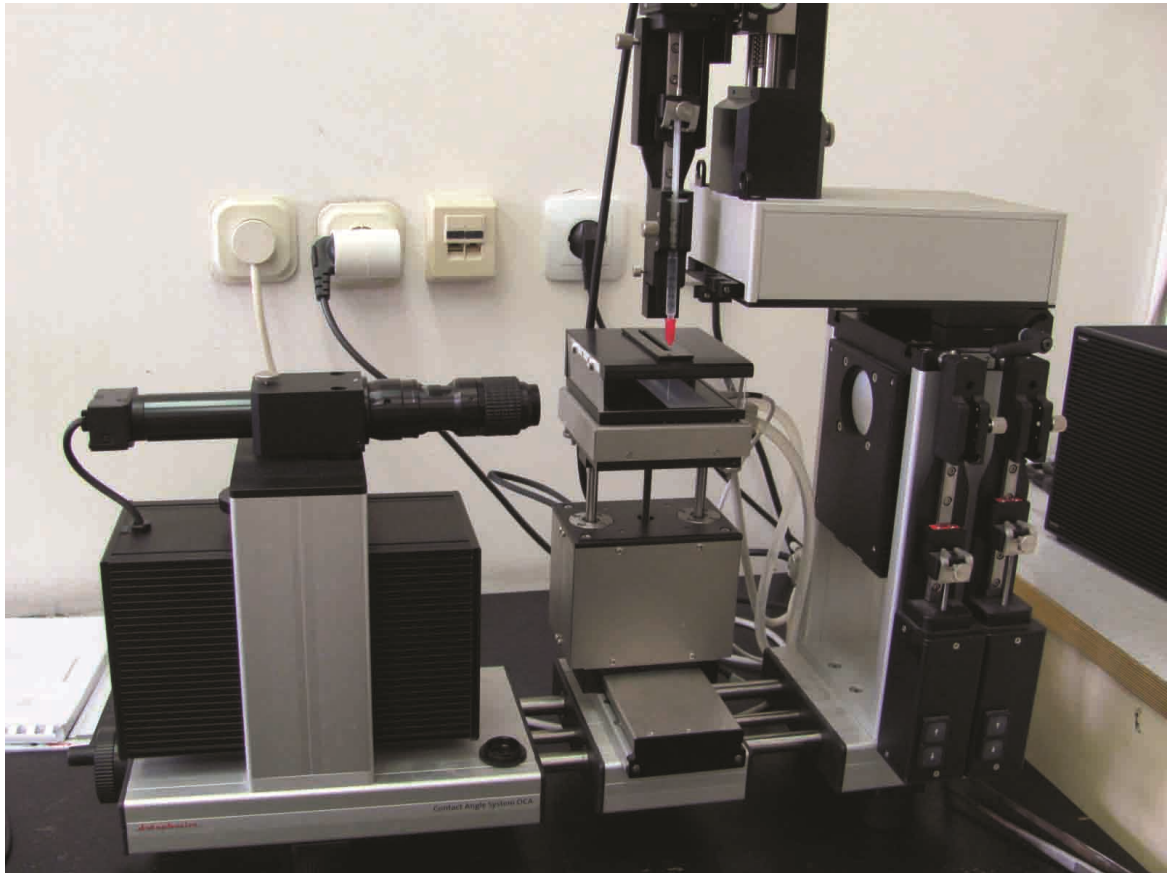
Prije mjerenja uzorci tiskovne forme su se ispirali u ultrazvučnoj kadici Bandelin Sonorex kapaciteta 0.6 litara (slika 28) tijekom 10 min. Ovaj uređaj visokofrekventnim pretvaračem generira manje, ultrazvučne valne duljine, koje čine da se bilo kakve eventualne prljavštine odvoje od tiskovne forme.



Slika 28: Ultrazvučna kadica Bandelin Sonorex

Kut močenja izmjeren je na goniometru Dataphysics OCA 30 (slika 29), kojemu u temperaturno izoliranoj komori od 10 x 10 x 4 cm postavlja tiskovna forma, te na koju se iglom nanosi otopina za vlaženje.

Uređaj je poluautomatski, upravlján pomoću računala, a služi za proučavanje i mjerenje kvašenja između krutina i tekućina. Kontaktni kut može se mjeriti pomoću više metoda. Također je softverski moguće analizirati oblik kapi i odrediti slobodnu površinsku energiju materijala.



Slika 29: Goniometar Dataphysics OCA 30

Doziranje tekućine je kontrolirano elektronički, dok je pozicioniranje uzorka softverski kontrolirano u smjeru x i z osi, a ručno u smjeru y osi. Visokokvalitetan sustav leća i video sustav velike brzine s CCD kamerom jamči kvalitetnu snimku procesa kvašenja.

Regulacija temperature se provela pomoću Dataphysics TPC 150 komore za kontrolu temperature prikazane na slici 30. Ova komora može regulirati temperaturu u rasponu od -30°C do 160°C brzinom od 1K/s [15].



Slika 30: Komora za kontrolu temperature s uređajem za regulaciju temperature

3.4. Korištene metode

Goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslon 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 metode Wilhelmy ploče ili pomoću Sessile drop metode, te može varirati od 0 do 180 °, računajući oscilaciju video sistema od ± 1 mm [16]. U ovom radu kontakti kut je mjereno Sessile drop metodom (metodom viseće kapi) pomoću Youngove jednačbe, a površinska energija je softverski izračunata po OWRK metodi.

Osim mjerenja kontaktnog kuta dvaju konvencionalnih otopina za vlaženje, kontakti kut se mjerio i sa još tri standardne kapljevine: – dijodmetan, formamid i redestilirana voda kako bi se omogućilo određivanje površinske napetosti.

Dijodmetan CH_2I_2 je organski spoj molarne mase 267.84 g/mol [17].

Formamid ili metanamid CH_3NO molarne mase 45.04 g/mol, topivo u vodi [18].

Redestiliranoj vodi je također mjeren kontaktni kut. Ona je dakako hidrofilna, no kako u nju nisu dodavane površinske aktivne tvari za smanjenje površinske napetosti kao ni drugi dodaci, u ovom prvotnom stanju ne može djelovati kao optimalna tekućina za vlaženje. Električna provodljivost iznosila je $\leq 3 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Tablica 2 daje prikaz ukupne površinske napetosti, te disperznog i polarnog dijela površinske napetosti za sve tri standardne kapljevine.

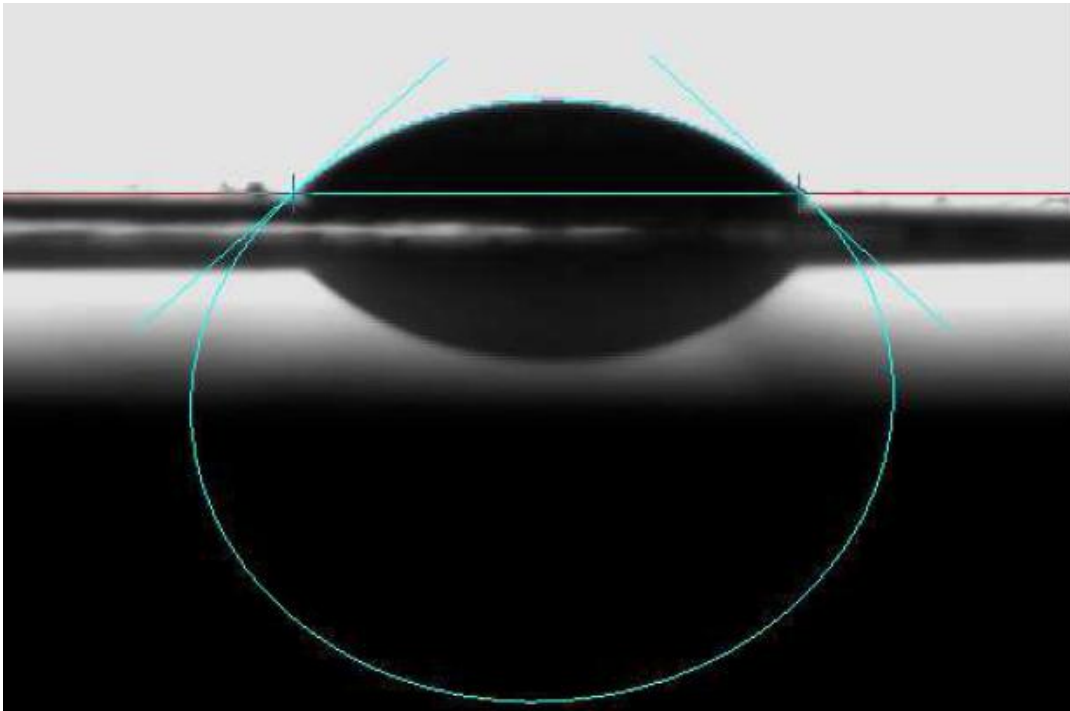
| | Površinska napetost [mNm ⁻¹] | Disperzni dio [mNm ⁻¹] | Polarni dio [mNm ⁻¹] |
|-------------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| Dijodmetan (Ström et. al.) | 55.8 | 55.8 | 0 |
| Voda (Ström et. al.) | 72.8 | 21.8 | 51.0 |
| Formamid (Van Oss et. al.) | 58.0 | 39.0 | 19.0 |

Tablica 2: Površinske napetosti mjerenih kapljevine

3.5. Provođenje mjerenja

Uzorci su postavljeni u izoliranu komoru, s definiranim osvjetljenjem i fokusom kamere. Cilj je bio replicirati uvjete u tiskari prilikom otiskivanja. Radna temperatura u tiskarama je približno 20°C, no kako prilikom pritiska valjaka i cilindra dolazi do trenja tako se temperatura na tiskovnoj formi mijenja, te se ona povisuje do približno 40°C. Upravo radi toga se koristio Dataphysics TPC 150, uređaj za termalnu regulaciju, pomoću koje su se forme prvo hladile na 20°C, a zatim im se temperatura povisivala u razmacima od 5° do temperature od 40°C. Kada se postigla radna temperatura u termo komori uzorci su stabilizirani 15 minuta, a otopina za vlaženje bi se dodavala na tiskovnu formu unutar termo komore kroz uski žlijeb. Računalno vođeno doziranje kapi omogućilo je točno definiranje volumena kapi protisnute kroz iglu. Volumena kapi iznosio je 1 μm^3 . Mjerenje je na 10 mjesta pomičući uzorak po x osi. Kap je ostala visjeti u zraku iznad uzorka dok

igla nije bila računalno 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 31), što je od velike važnosti, budući da je kontaktni kut dinamički, tj. mijenja se s vremenom.

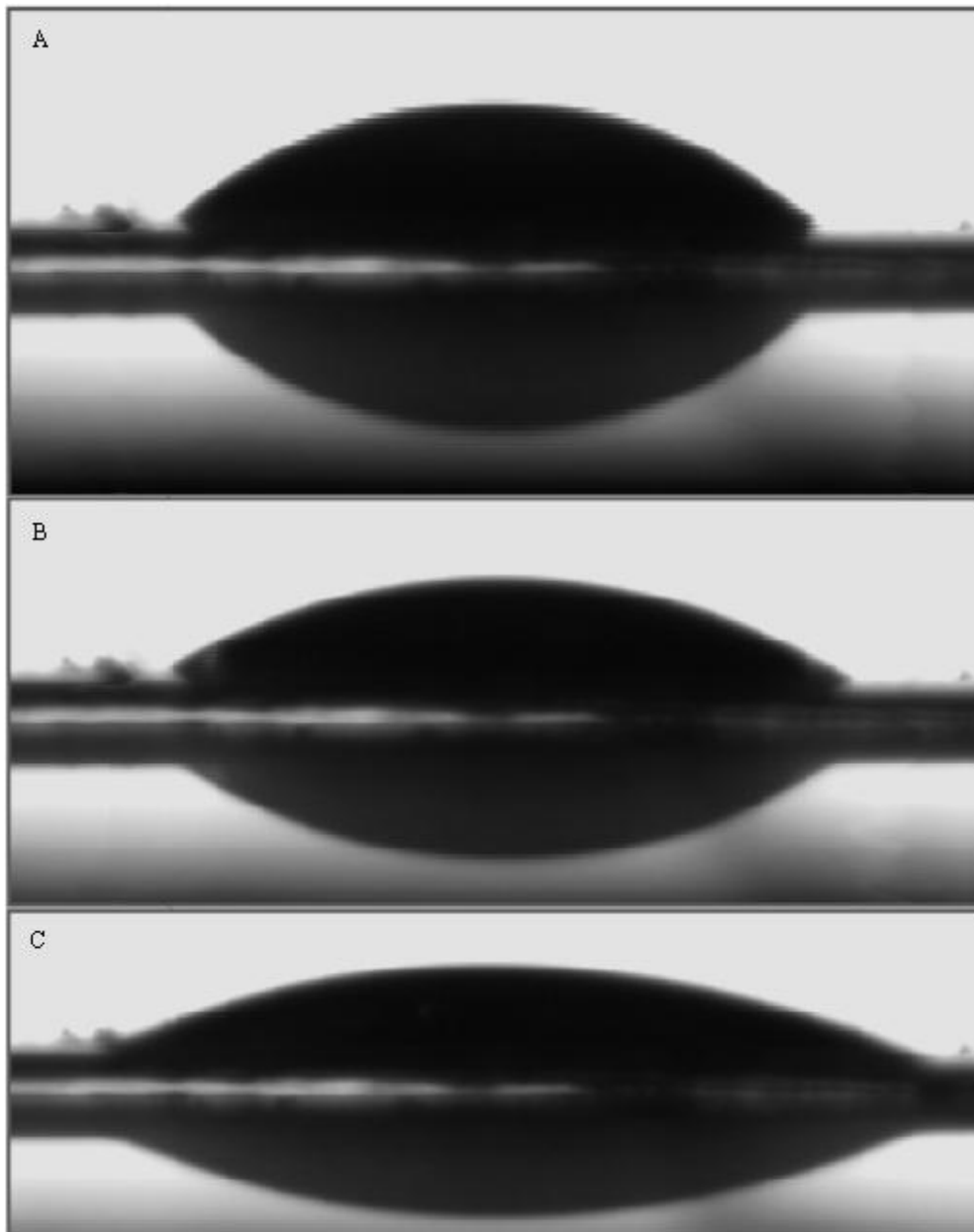


Slika 31: Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode viseće kapi

Kroz uređaj za doziranje se istiskuju ispitivani standardi i pripremljene otopine za vlaženje kako bi se promatrao utjecaj promjene temperature tiskovne forme na njihova fizikalno-kemijska svojstva. Mjerenja kontaktnog kuta za svaki standard i otopinu za vlaženje ponovljen je 10 puta na temperaturama od 293.15 K, 297.15 K, 303.13 K, 307.15 K i 313,15 K (20°C, 25°C, 30°C, 35°C i 40°C).

Iz dobivenih rezultata izračunate su srednje vrijednosti kontaktnog kuta, te pomoću softverskog programa pomoću OWRK metode izračunata je slobodna površinska energija za svaku temperaturu.

Spomenuto razlijevanje tekućine u vremenu, te pripadno smanjenje dinamičkog kontaktnog kuta prikazano je na slici 32.



Slika 32: Razlijevanje kapi

A. Kap u trenutku dodira s površinom

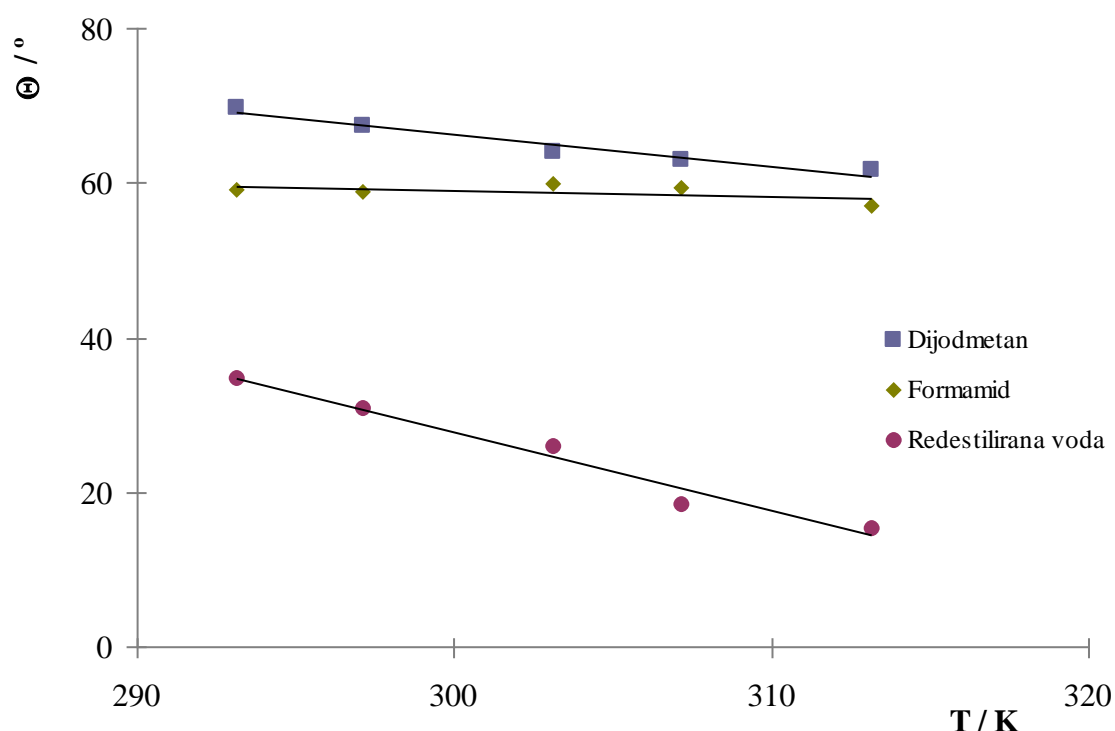
B. Kap 15 sekundi nakon dodira s površinom

C. Kap 25 sekundi nakon dodira s površinom

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati kontaktnog kuta za standardne otopine

Na slici 33 su prikazani rezultati srednjih vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova u zavisnosti o promjeni temperature za standardne otopine (dijodmetan, formamid i redestiliranu vodu).



Slika 33: Ovisnost kontaktnog kuta standardnih kapljevina i temperature

Iz grafičkog prikaza je vidljivo da vrijednosti kontaktnog kuta linearno opadaju s porastom temperature. Može se primijetiti da dijodmetan i formamid imaju veće vrijednosti kontaktnih kutova od redestilirane vode, te da je njihova promjena manja u ovisnosti o porastu temperature. Tiskovna forma je napravljena od aluminijske, koja na zraku spontano oksidira, čime nastaje aluminijev (III) oksid koji je polarne građe. Zato se očekivalo da će pri kontaktu s takvim poroznim materijalom izrazito nepolaran dijodmetan pokazivati velike vrijednosti kontaktnog kuta (od 69.74° do 61.62°). S druge strane, polarna voda će se

dobro adsorbirati na aluminijev (III) oksid, pa su tako vrijednosti kontaktnog kuta manje (od 34.57° do 15.36°).

Najveći pad kontaktnog kuta pokazuje redestilirana voda. Povećanjem temperature od 293.15 K do 313.15 K (20°C - 40 °C) kontaktni kut opada za 19.21 K, što iznosi smanjenje kontaktnog kuta od gotovo 1° po 1 K.

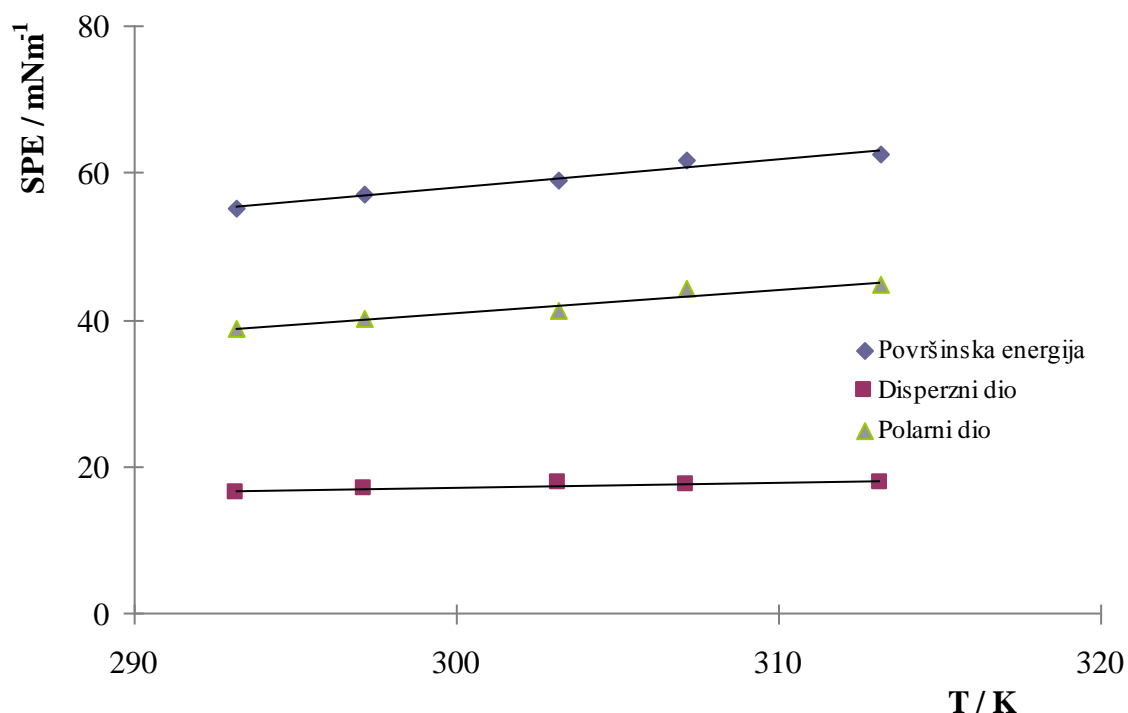
Ovakva razlika promjena kontaktnog kuta za mjerene kapljevine može se objasniti viskoznošću svake tekućine. Viskoznost formamida na 293.15 K iznosi 3.302 mPa·s, viskoznost dijodmetana 2.76 mPa·s, dok je viskoznost vode tek 0.1002 mPa·s [17, 19, 20]. Iz dijagrama je vidljivo kako je s promjenom temperature za 20 K, smanjenje vrijednosti kontaktnog kuta najmanje za najviskozniju kapljevinu (formamid - 0.42%). Nešto veće smanjenje kontaktnog kuta pokazuje nešto manje viskozna kapljevinu (dijodmetan – 11.64%), dok je smanjenje kontaktnog kuta za daleko najmanje viskoznu kapljevinu (redestilirana voda – 55.57%) najveće.

4.2. Rezultati slobodne površinske energije

Srednje vrijednosti kontaktnog kuta triju standardnih kapljevine (dijodmetan, formamid i redestilirana voda) koristile su se za softversko određivanje slobodne površinske energije, koristeći OWRK metodu. Pomoću softvera Dataphysics-a također se izračunao disperzni i polarni dio slobodne površinske energije za temperature u rasponu od 293.15 K do 313.15 K s pomakom od 5 K.

Slika 34 predstavlja grafički prikaz zavisnost slobodne površinske energije o temperaturi. Prikazana je promjena disperznog i polarnog dijela slobodne površinske energije u ovisnosti o temperaturi.

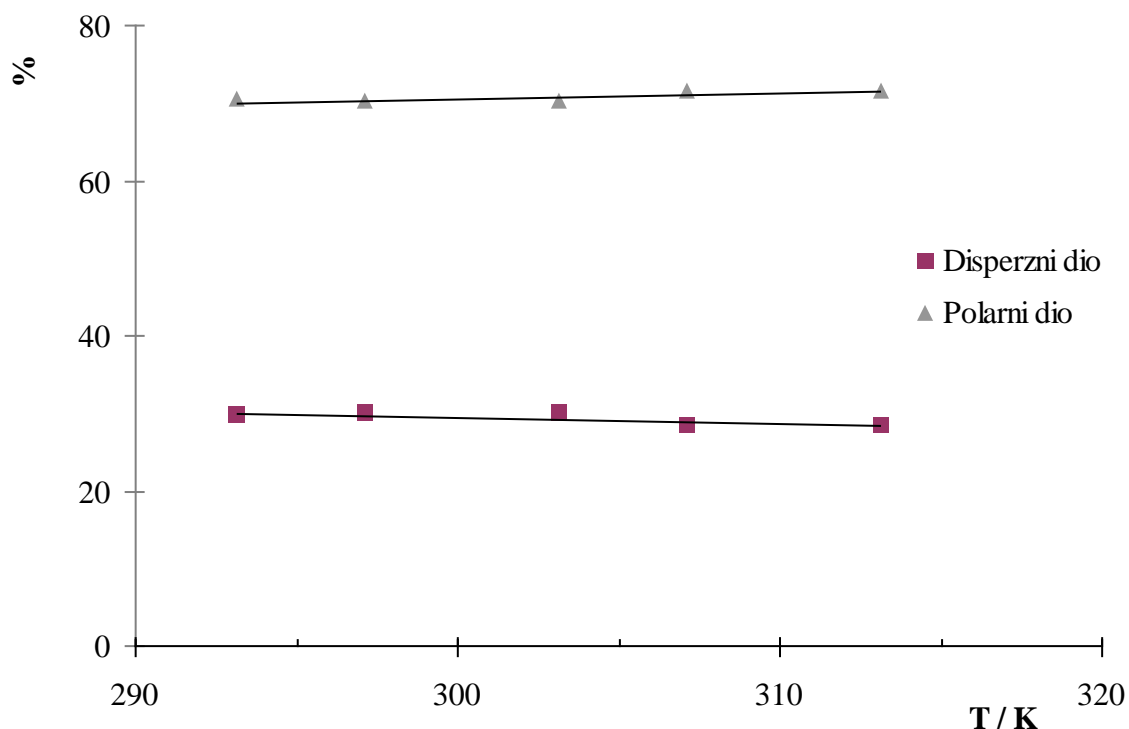
Iz grafičkog prikaza vidljivo je da sve vrijednosti površinske energije linearno rastu s porastom temperature.



Slika 34: Ovisnost slobodne površinske energije i temperature

Slobodna površinska energija tiskovne forme raste od početnih 55.29 mNm^{-1} na 293.15 K do 62.46 mNm^{-1} na 313.15 K uz koeficijent smjera pravca od $0.38 \text{ mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Disperzni dio slobodne površinske energije povećava se od 16.40 mNm^{-1} na 17.78 mNm^{-1} uz koeficijent smjera pravca od $0.31 \text{ mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$, dok se polarni dio tijekom promjene temperature od 293.15 K povećava s 38.89 mNm^{-1} na 44.67 mNm^{-1} uz najmanji koeficijent smjera pravca od $0.066 \text{ mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Uspoređujući ukupne promjene disperznog i polarnog dijela može se činiti da se disperzni dio površinske energije mijenja za veći iznos od promjene polarnog dijela. Kako bi se provjerila ova tvrdnja, napravljen je grafički prikaz zavisnosti udjela disperznog i polarnog dijela slobodne površinske energije o temperaturi (slika 35).



Slika 35: Disperzni i polarni udio slobodne površinske energije u zavisnosti o temperaturi

Iz grafičkog prikaza na slici 35 vidljivo je da polarni dio manji i čini oko 30% slobodne površinske energije, dok je disperzni udio veći i čini ga oko 70% površinske energije. Također se može primijetiti da gotovo ne postoji promjena udjela polarnog i disperznog dijela slobodne površinske energije u zavisnosti o promjeni temperature. Provučene točke na grafu disperznog i polarnog dijela čine pravac koji ipak nije savršeno paralelan s osi apscise. To označava lagano, no ipak neznatno osciliranje oko navedenih udjela površinske energije.

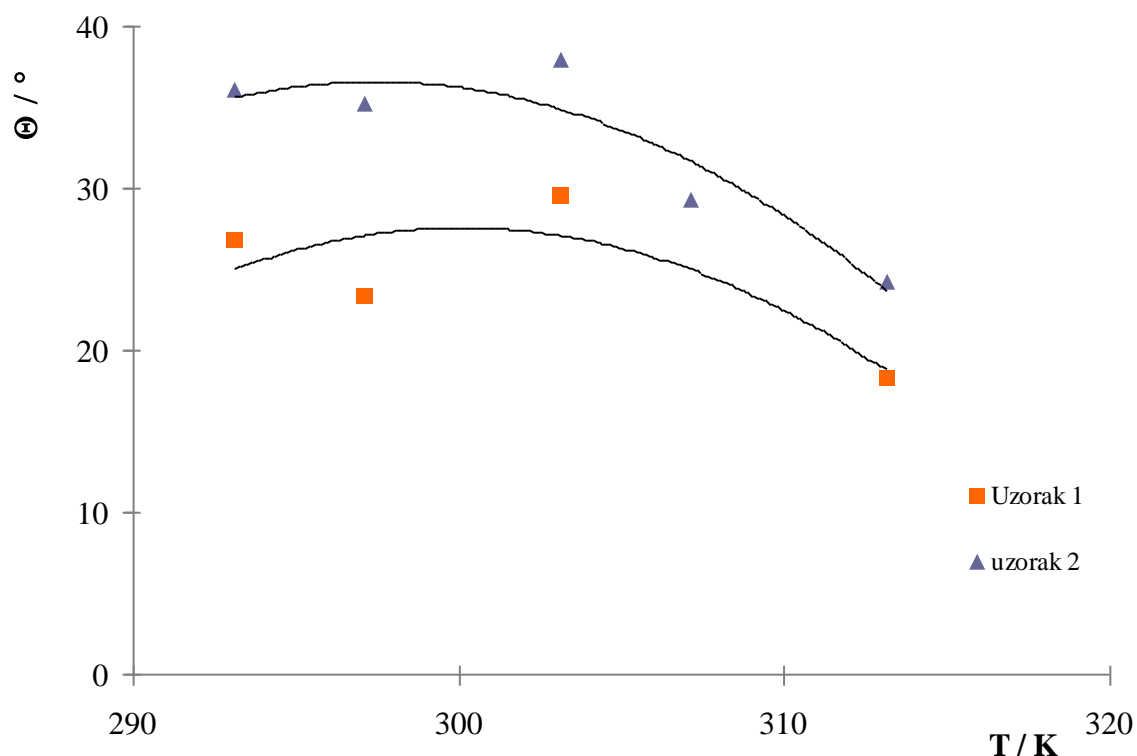
Konkretno, disperzni dio površinske energije tiskovne forme varira vrlo malo (svega za 1.2%), dok se polarni dio površinske energije mijenja za 1.4%, što je gotovo neznatna razlika. Tako se može odbaciti postavka da je promjena polarnog dijela površinske energije veća nego promjena disperznog dijela pri istoj promjeni temperature.

Stoga povećanje slobodne površinske energije u zavisnosti o temperaturi (slika 34) uzrokuje povećanje i polarnog i disperznog dijela u približno jednakom omjeru. Uslijed povećanja temperature dolazi do rasta ukupne energije sustava, a time energije tiskovne forme.

4.3. Rezultati kontaktnog kuta otopina za vlaženje

Kontaktni kut je mjereno također 10 puta za svaki pripremljeni uzorak otopine za vlaženje pri temperaturama od 293.15 K do 313.15 K s pomakom od 5 K. Iz dobivenih rezultata izračunata je srednja vrijednosti kontaktnog kuta za svaku od tih temperatura.

Grafički prikaz odnosa srednjih vrijednosti izmjerenih kontaktnih kutova u zavisnosti o promjeni temperature za obadva uzorka otopine za vlaženje prikazan je na slici 36.



Slika 36: Odnos kontaktnog kuta i temperature za otopine za vlaženje

Slika 36 prikazuje polinomsku zavisnost kontaktnog kuta o temperaturi za obadva uzorka otopine za vlaženje. Iz slike je vidljivo kako promjena temperature izravno utječe na promjenu kontaktnog kuta. Može se primijetiti kako obadva uzorka otopine za vlaženje pokazuju slične zavisnosti pri povećanju temperature. Vidljivo je da zagrijavanjem tiskovne forme s 297.15 K na 303.15 K kontaktni kut lagano raste, no daljnjim povećanjem temperature kontaktni kut se smanjuje. Pri tome uzorak 1 pokazuje niže vrijednosti u odnosu na uzorak 2.

Iz ovoga je vidljivo kako vrijednosti kontaktnog kuta dva različita uzorka otopina za vlaženje za istu promjenu temperature imaju gotovo identično ponašanje, što ukazuju na vrlo slična fizikalno-kemijska svojstva.

Smanjenje vrijednosti kontaktnog kuta povećanjem temperature može se objasniti smanjenjem viskoznosti otopina za vlaženje. Kako temperatura raste, povećava se kinetička energija čestica tekućine, što uzrokuje smanjenje sila privlačenja između molekula, pa se zato viskoznost smanjuje. Istovremeno, kako se moglo vidjeti na slici 33 da se slobodna površinska energija površine povećava, što uzrokuje poboljšanje močenja otopinom za vlaženje.

5. ZAKLJUČCI

Ova istraživanja je provedena su zbog pretpostavke da promjena temperature uzorka može značajno utjecati na slobodnu površinsku energiju, a time i močenje slobodnih površina tiskovne forme otopinom za vlaženje.

U istraživanju je ispitana tiskovne forma koja se zagrijavala od 293.15 K do 313.15 K s obzirom da se procesom tiska tiskovna forma zagrijava pod utjecajem trenja koje se javlja uslijed kontakta tiskovne forme s ofsetnim cilindrom i valjcima nanosačima bojila i otopine za vlaženje. Promjene koje nastaju praćene su određivanjem slobodne površinske energije. Promatranjem kontaktnog kuta između tiskovne forme i otopina za vlaženje odredila se kvalitete močenja pod ispitivanim uvjetima.

Iz dobivenih rezultata provedenih ispitivanje može se zaključiti:

- Povišenjem temperature dolazi do linearnog smanjenja kontaktnog kuta. Najveće smanjenje pokazuje redestilirana voda, budući da je kod nje i udio polarne faze najveći.
- Najmanju promjenu kontaktnog kuta pokazuje formamid. To se može pripisati velikoj viskoznosti samog formamida.
- Slobodna površinska energija linearno raste s povišenjem temperature. Najmanju brzinu porasta slobodne površinske energije pokazuje disperzna faza.
- Povećanje slobodne površinske energije u zavisnosti o temperaturi uzrokuje povećanje i polarnog i disperznog dijela u približno jednakom omjeru.
- Uslijed povećanja temperature dolazi do rasta ukupne energije sustava, a time i do rasta energije tiskovne forme.
- Smanjenje vrijednosti kontaktnog kuta povećanjem temperature može se objasniti smanjenjem viskoznosti otopina za vlaženje.

- Povećanje slobodne površinske energije površine uzrokuje poboljšanje močenja otopinom za vlaženje.

6. LITERATURA

1. Daniel G. Wilson, *Lithography Primer, Third Edition*, PIA/GATFPress, Pittsburgh, 2005.
2. Darko Babić, *Uvod u grafičku tehnologiju*, D-GRAF, Zagreb, 1998.
3. Miroslav Gojo, *Predavanja Tiskovne forme 1*, dostupno na:
<http://forme.grf.hr/pages/kolegiji/tiskovne-forme-1/nastavni-materijali.php>, datum pristupa: 17. 06. 2010.
4. Paula Yadranka Žitinski Elías, Tamara Tomašegović, *Djelovanje razvijачa na vlaženje slobodnih površina ofsetnih tiskovnih formi*, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.
5. Helmut Kipphan, *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*, Springer, 2000.
6. <http://www.wisegeek.com/what-is-a-raster-image-processor.htm>, datum pristupa: 28.07.2009.
7. Pavel Dobis, Jitka Bruestlova and Milada Bartlova, *Curie Temperature in Ferromagnetic Materials and Visualized Magnetic Domains*, dostupno na:
<http://www.ucc.ie/ucc/depts/foodeng/isee2010/pdfs/Papers/Dobis%20et%20al.pdf>, datum pristupa: 02.09.2010.
8. Abhishek Dasgupta, Shubham Dipt, *Variation of surface tension with temperature*, dostupno na: <http://www.abhidg.net/tension.pdf>, datum pristupa: 24.05.2010.
9. <http://www.attension.com/contact-angle.aspx>, datum pristupa: 09.05.2010.
10. <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/contact.html>, datum pristupa: 18.05.2010.

11. <http://www.firsttenangstroms.com/pdfdocs/TiltingPlateExample.pdf>, datum pristupa: 07.07.2010.
12. Roger P. Woodward, *Contact Angle Measurements Using the Drop Shape Method*, dostupno na: <http://www.firsttenangstroms.com/pdfdocs/CAPaper.pdf>, datum pristupa: 30.07.2010.
13. Roger P. Woodward, *Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method*, dostupno na: <http://www.firsttenangstroms.com/pdfdocs/STPaper.pdf>, datum pristupa: 24.06.2010.
14. <http://www.kruss.de/en/theory/methods/contact-angle/models.html>, datum pristupa: 27.07.2010.
15. http://www.dataphysics.de/?cat_id=285, datum pristupa: 04.08.2010.
16. <http://www.dataphysics.de/?action=document&invisible=1&id=920>, datum pristupa: 30.06.2010.
17. <http://www.surface-tension.de/LIQUIDS/Diiodomethane3.htm>, datum pristupa: 27.08.2010.
18. <http://www.shivaminds.com/foundry-chemicals.html>, datum pristupa: 03.09.2010.
19. <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/liquid.html>, datum pristupa: 27.08.2010.
20. http://www.trimen.pl/witek/ciecze/old_liquids.html, datum pristupa: 27.08.2010.