

# Analiza utjecaja otapala na fotopolimerne gravirane tiskovne forme za fleksotisak

---

**Bartolić, Željka**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*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:216:140941>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GRAFIČKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

Željka Bartolić



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

**Smjer: tehničko-tehnološki**

# ZAVRŠNI RAD

## ANALIZA UTJECAJA OTAPALA NA FOTOPOLIMERNE I GRAVIRANE TISKOVNE FORME ZA FLEKSOTISAK

**Mentor:**

**Izv. prof. dr.sc. Sanja Mahović Poljaček**

**Student:**

**Željka Bartolić**

Zagreb, 2019

## **ZAHVALE**

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Mahović Poljaček i asistentici dr.sc. Tamari Tomašegović na danim savjetima i smjernicama prilikom izrade završnog rada.

## **SAŽETAK**

Tema završnog rada je provođenje analize utjecaja uobičajenih otapala korištenih u fleksotisku na površinska i mehanička svojstva graviranih gumenih i fotopolimernih tiskovnih formi za fleksotisak. Od otapala su korišteni metoksiopropanol uobičajeno prisutan u bojama za fleksotisak, te 2-propanol i komercijalno otapalo Polywash koji se koriste za pranje tiskovnih formi nakon tiska. Također, na tiskovnim formama proveden je postupak dodatnog UV tretmana koji izaziva umrežavanje u polimernoj strukturi. Cilj UV tretmana bio je promijeniti površinska svojstva tiskovnih formi u smislu smanjenja stupnja bubrenja u navedenim otapalima i generalno osiguravanjem veće otpornosti na otapala zbog dodatnog umrežavanja polimerne strukture. Praćenjem i analizom promjena slobodne površinske energije, bubrenja i tvrdoće tiskovnih formi na korištenim standardnim i UV-modificiranim uzorcima moguće je definirati preporuke za korištenje UV tretmana i otapala za pojedinu vrstu polimernog materijala.

Ključne riječi: analiza otapala, gravirane gumene i fotopolimerne tiskovne forme, UV tretman, promjene slobodne površinske energije, bubrenje, tvrdoća.

# **SADRŽAJ**

|   |          |
|---|----------|
| <b>1. Uvod</b> .....  | <b>1</b> |
| <b>2. Teorijski dio</b> .....                                       | <b>2</b> |
| 2.1 Digitalni radni tok izrade tiskovne forme za fleksotisak .....  | 2        |
| 2.2 Uređaji za izradu tiskovne forme za fleksotisak .....           | 3        |
| 2.3 Tiskovne forme i postupak izrade .....                          | 5        |
| 2.3.1 Postupak izrade gumene tiskovne forme .....                   | 6        |
| 2.3.2 Postupak izrade fotopolimerne tiskovne forme LAMS maskom..... | 7        |
| 2.4 Tiskarske boje i otapala u fleksotisku .....                    | 8        |
| 2.4.1 Vrste boja i svojstva boja .....                              | 8        |
| 2.4.2 Otapala u fleksotisku.....                                    | 9        |
| 2.5 Parametri topljivosti .....                                     | 11       |
| 2.5.1 Hildebrandov parametar topljivosti.....                       | 11       |
| 2.5.2 Van der Waalsove sile.....                                    | 11       |
| 2.5.3 Isparavanje.....  | 12       |
| 2.5.4 Kohezivna gustoća energije .....                              | 12       |
| 2.5.5 Mjerne jedinice .....   | 13       |
| 2.5.6 Spektar otapala i smjese otapala.....                         | 13       |
| 2.5.7 Parametri kohezije polimera.....                              | 15       |
| 2.5.8 Polariteti komponenti .....                                   | 15       |
| 2.5.8.1 Dipol i dipolni momenti .....                               | 16       |
| 2.5.8.2 Sile raspršenja .....                                       | 17       |
| 2.5.8.3 Polarne sile.....   | 17       |
| 2.5.8.4 Vezivanje vodika.....                                       | 18       |

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>2.5.9</b> | Hansenovi parametri.....  | 19        |
| 2.5.9.1      | Hansen model.....   | 21        |
| 2.5.9.2      | Hansenov dijagram.....  | 23        |
| <b>2.6</b>   | Otapala i zdravlje.....   | 25        |
| <b>3.</b>    | <b>Eksperimentalni dio.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>3.1</b>   | Postupak UV tretmana za fotopolimerne i gumene uzorke<br>i korišteni uređaji..... | 26        |
| <b>3.2</b>   | Mjerenje tvrdoće fotopolimernih i gumenih uzoraka.....                            | 28        |
| 3.2.1        | Rezultati mjerenja tvrdoće.....   | 29        |
| <b>3.3</b>   | Mjerenje slobodne površinske energije fotopolimernih i gumenih<br>uzoraka.....    | 31        |
| 3.3.1        | Rezultati mjerenja slobodne površinske energije.....                              | 34        |
| <b>3.4</b>   | Analiza bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka.....                            | 36        |
| <b>4.</b>    | <b>Zaključak.....</b>   | <b>40</b> |
| <b>5.</b>    | <b>Literatura .....</b>   | <b>42</b> |

## **1 UVOD**

Fleksotisak je tehnika visokog tiska, njegova glavna primjena je tisak ambalažnih proizvoda. Tiskovne forme mogu biti izrađene od fotopolimernih materijala i gumenih materijala. Fotopolimerne tiskovne forme građene su od fotoosjetljivog polimernog materijala koji kemijski reagira pod utjecajem UV zračenja. Tiskovna forma se sastoji od funkcionalnih tiskovnih elemenata koji su izdignuti i slobodnih površina koja su udubljena. Zbog raznolikosti tiskovnih podloga; materijala za tisak u fleksotisku, koriste se i drugačije vrste tiskarskih boja. Postoje tri tipa boja koje se koriste u tisku: boje na bazi vode, boje na bazi otapala i UV fleksografske boje. Osnovni sastojci boja na bazi otapala su: koloranti (bojila ili pigment), vezivo, dodatci i otapalo.

Cilj ovog rada je provesti analizu utjecaja otapala iz boja, to jest kakav imaju utjecaj na površinska i mehanička svojstva tiskovne forme izrađene od fotopolimernog materijala i gravirane gumene tiskovne forme. Otapalo ima bitan utjecaj u tiskarskoj boji zbog puno faktora kao što su: podešavanje brzina sušenja boje, dobra adhezija, dobra topljivost itd. Međutim, u kontaktu sa navedenim materijalima od kojeg su građene tiskovne forme može doći do deformacije: bubrenja materijala, što rezultira uništenjem tiskovnih elemenata koji su bitan faktor tiskovne forme jer prenose željeni motiv, tj. informaciju putem bojila na tiskovnu podlogu. Uz postupak analize utjecaja otapala, provest će se i postupak povećanja otpornosti u kontaktu sa otapalima primjenom naknadnog UV zračenja. Iz dobivenih rezultata moći će se definirati i predložiti preporuka za korištenje UV tretmana i otapala za tiskovnu formu građenu od fotopolimernog materijala i tiskovnu formu građenu od gumenog materijala.

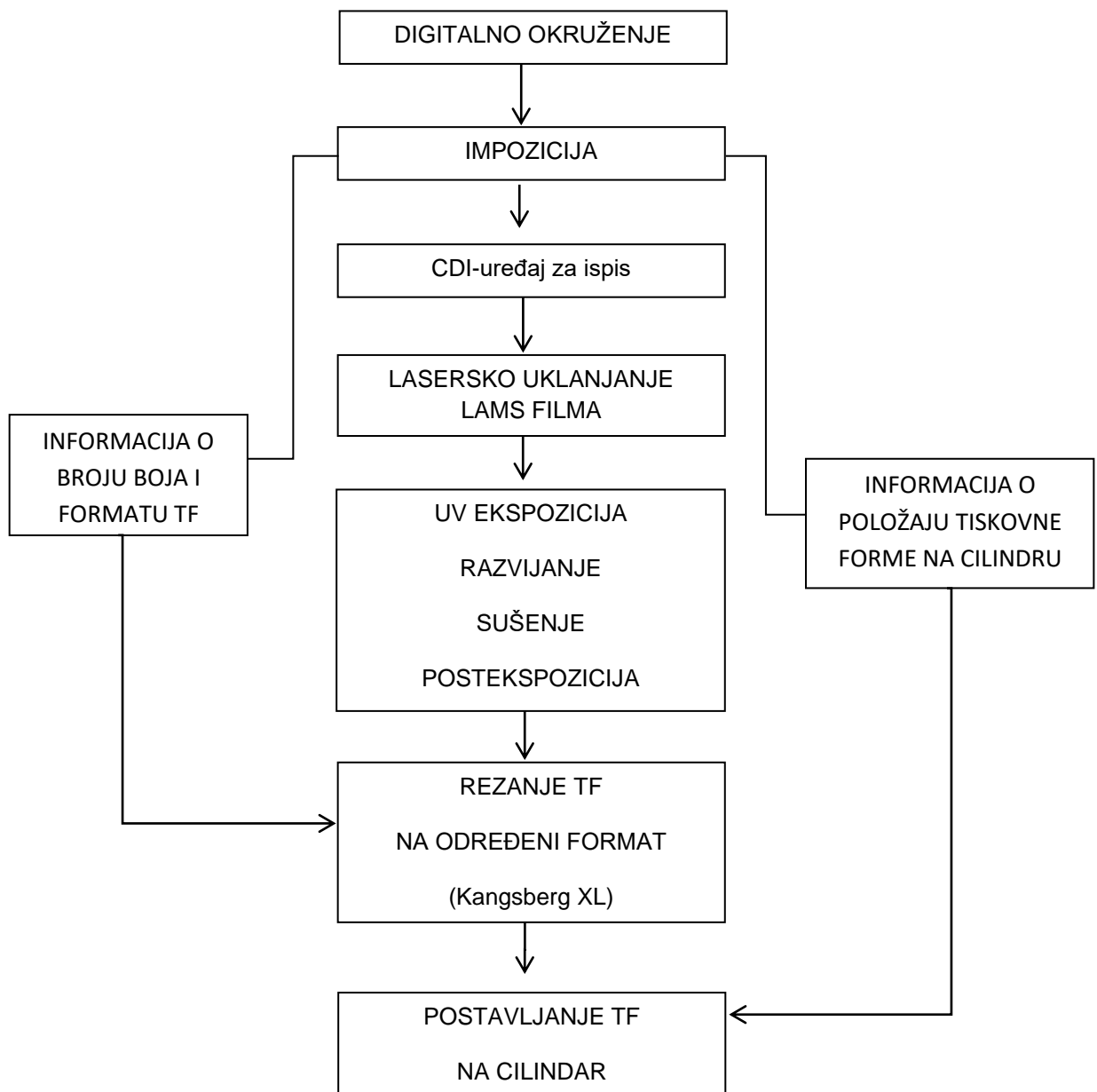


## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Digitalni radni tok izrade tiskovne forme za fleksotisak

Digitalni radni tok (*eng.workflow*) je tijek niza procesa koji su međusobno povezani i uvijetovani.[1]

Omogućava bolju i pregledniju raspodjelu cijelokupnog procesa u grafičkoj pripremi. Na taj način sprječava i smanjuje mogućnost pogrešaka tijekom rada. Primjer radnog toka za izradu fleksotiskarskih formi: radni tok sa CDI uređajem za ispis, XL nožem za rezanje i uređajem za postavljanje fleksografskih tiskovnih formi.[2]

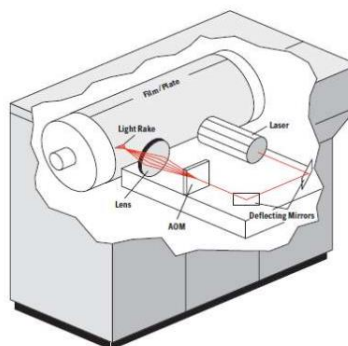


## 2.2 Uređaji za izradu tiskovne forme za fleksotisak

Computer to Plate tehnologija-CtP je širi pojam koji predstavlja postupak direktnog, računalno kontroliranog postupka ispisa na materijal koji će graditi tiskovnu formu. Podrazumijeva prijenos „slike“ kao digitalne informacije koja sadrži sve elemente nekog proizvoda na materijal koji će predstavljati tiskovnu formu. Tiskovna forma kao nositelj informacije osvjetljava se (obrađuje) u uređaju (*eng.platesetter*) i naknadnom obradom nastaje tiskovna forma, kao osnova procesa tiska. Computer to Plate uređaje za ispis fleksografskih tiskovnih formi podjeljuje se prema mehanizmu i geometriji izlaznih jedinica (*platesettera*): uređaji s vanjskim bubnjem (Slika 1) i uređaji s unutarnjim bubnjem (Slika 2).[3]

### Uređaji s vanjskim bubnjem

Na slici 1 prikazan je uređaj s vanjskim bubnjem. Brzina rotacije bubnja je ograničena zbog njegove relativno velike mase te se za brži ispis, koristi veći broj dioda ili kanala za ispis. Primjer je sa razdvajanjem jedne zrake na više manjih zraka putem optičkog modulatora (AOM sustav). Postoje 2 modela: spiralni i korak po korak. Model 1: laserska glava se kreće uzduž osi tokom ispisa i formira oblik spirale tokom ispisa. Model 2: laserska glava za vrijeme jedne rotacije bubnja miruje i radi ispis u obliku kruga, zatim se pomakne za 1 korak i vrši spis za vrijeme rotacije bubnja.[4]

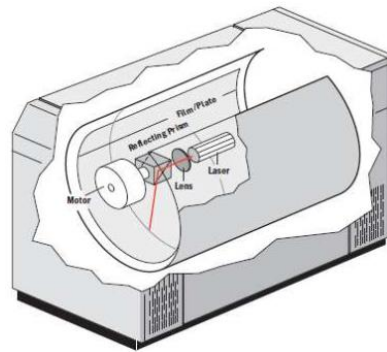


Slika 1: Uređaj s vanjskim bubnjem i laserskim ispisom tiskovne forme

Izvor: ( Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, CtP sustavi ispisa-formiranje tiskovnog elementa)

## *Uređaji s unutarnjim bubnjem*

Model 1: Kroz os cilindra prolazi laserska zraka i nailazi na reflektirajuću prizmu koja rotira velikom brzinom i kreće se duž osi cilindra. Laser se uključuje samo na onim mjestima koja trebaju biti osvjetljena. U ovakvim uređajima se najčešće koristi ljubičasta laserska dioda. S obzirom na veliku brzinu rotacije ogledala, dovoljna je samo jedna laserska dioda. Model 2: Moguće je korištenje većeg broja dioda. Brzina rotacije je manja, pa se koristi veći broj dioda da bi se postigla zadovoljavajuća brzina ispisa. Diodi su postavljene na rotirajućem nosaču koji ih drži blizu površine tiskovne forme, kako bi intenzitet zračenja koji dolazi na fotosjetljivi sloj bio što veći. Mogu se koristiti IR i UV laserske diode.[5]

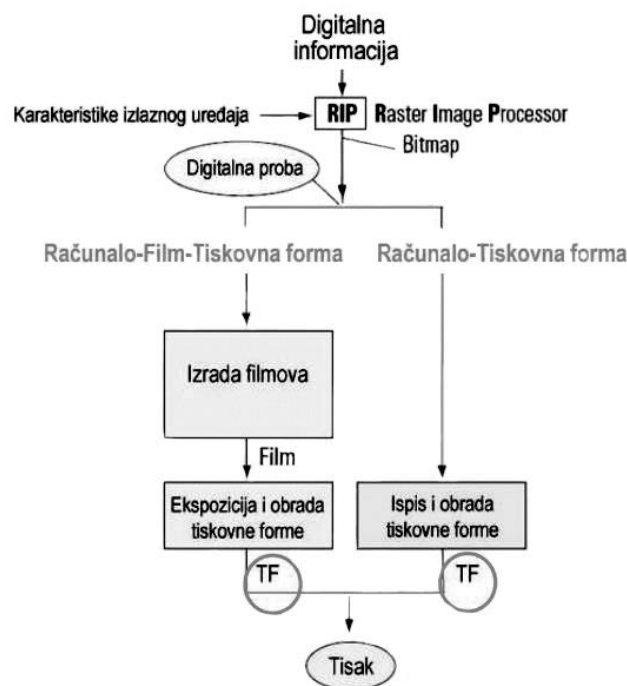


Slika 2: Uređaj s unutarnjim bubnjem i laserskim ispisom tiskovne forme

Izvor: ( Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, CtP sustavi ispisa, formiranje tiskovnog elementa)

### 2.3 Tiskovne forme i postupak izrade

Tiskovna forma sastavni je dio pripremnog odijela grafičke reprodukcije. Tiskovne forme se sastoje od tiskovnih elemenata (površina) koji su aktivni i funkcionalni segmenti tiskovne forme. Po položaju, veličini i rasporedu odgovaraju elementima slike. Nositelj su informacije koja se prenosi putem boje na tiskovnu podlogu; te slobodnih površina koje ne prenose boju i ne sudjeluju u tisku. Popunjavaju prostor između tiskovnih elemenata. Tiskovne forme podijeljujemo prema temeljnoj podjeli koja uključuje tiskovne forme za umjetničke reprodukcije (originalna grafika) i tiskovne forme za komercijalne reprodukcije (reproduktivna grafika), druga podjela je obzirom na primjenu, treća podjela obzirom na postupak izrade tiskovne forme i četvrta podjela je obzirom na tehniku tiska. Tiskovne forme s obzirom na postupak izrade uključuju: Konvencionalne, fotomehaničke tiskovne forme (*eng. Computer to Film to Plate; CtFtP*) i Digitalne tiskovne forme (*eng. Computer to Plate; CtP*) (Slika 3). [6]

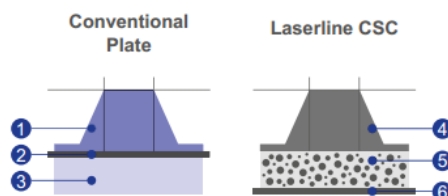


Slika 3: Tiskovne forme s obzirom na postupak izrade

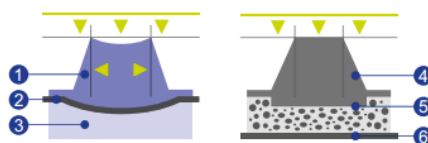
Izvor: (Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme1, Radni tok grafičke reprodukcije)

### 2.3.1 Postupak izrade gumene tiskovne forme

Gumene tiskovne forme građene su od kompresibilnog sloja koji je integriran izravno u ploču - s nenadmašnim prednostima u smislu ekonomičnosti i kvalitete. Elastomerne tiskovne forme su izuzetno robusne i vrlo izdržljive. Često se koriste za nanošenje visokih, homogenih debljih slojeva koje zahtijevaju bijele boje i lakovi. Elastomerne tiskovne forme jednako su dobar izbor za sve poslove u kojima je obavezna maksimalna otpornost na otapala. Digitalni postupak izrade tiskovnih elemenata po površini tiskovne forme uključuje tri koraka. Prvi korak je postavljanje elastomerne tiskovne forme na vakumirajući cilindar. U drugom koraku provodi se ispis elastomernog materijala vlaknastim laserima, takav optički laser 5.080 dpi rezolucije ima maksimalni promjer točke od 10  $\mu\text{m}$  i neuobičajeno veliku dubinu fokusa. Može imati laserski maksimalnu dubinu šablona od 800  $\mu\text{m}$ . [7] Posljednji korak je ispiranje tiskovne forme vodom, što je potrebno za ispiranje ostatka pepela. Prednost ovog postupka izrade tiskovne forme je to što nema ekoloških štetnih otpada. Usporedba tiskovnog elementa izrađenog konvencionalnim postupkom od fotopolimernog materijala s tiskovnim elementom izrađenog od sintetičke gume u odnosu na njihovo ponašanje kompresibilnosti materijala tijekom procesa tiska (Slika 4 i 5). [8]



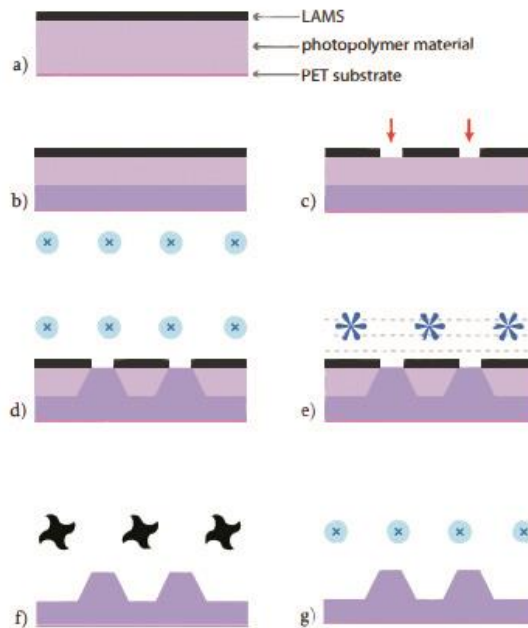
Slika 4: Tiskovni fotopolimerni element i tiskovni elastomerni element bez pritiska (1-fotopolimer,2-podloga,3.ljepljiva traka za pjenu,4-sintetička guma,5-kompresibilni sloj,6-podloga).



Slika 5: Tiskovni fotopolimerni element i tiskovni elastomerni element u odnosu na njihovu kompresibilnost tijekom pritiska u tisku

Izvor: (slika 4 i slika 5: BIRKAN\_Laser-engraved-elastomer-printing-plates\_en.pdf)

### 2.3.2 Postupak izrade fotopolimerne tiskovne forme LAMS maskom



Slika 5. Postupak izrade fotopolimerne tiskovne forme

Izvor: (<https://eprints.grf.unizg.hr/2478/1/Doktorski%20rad%20Tomašegović%20Tamara.pdf>)

Slika 5 prikazuje postupak izrade tiskovnih elemenata po površini tiskovne forme LAMS maskom. Pod prvim korakom a) prikazana je tiskovna forma koja se sastoji od PET substrata i fotopolimernog materijala koji je predoslojen LAMS maskom. Korak b) uključuje postupak predekspozicije fotopolimernog materijala sa stražnje strane tiskovne forme (UV-A) zračenjem, korak c) predstavlja ispis u CtP uređaju to jest laserski uklanjanje ili ablacija LAMS maske. Četvrti korak d) predstavlja glavnu ekspoziciju sa prednje strane tiskovne forme UV zračenjem gdje se pokreće kemijski proces polimerizacije unutar materijala to jest formiranje tiskovnih elemenata. Peti korak pod oznakom e) prikazuje proces kemijskog razvijanja u kojem se uklanjaju dijelovi LAMS maske i ne osvijetljeni dijelovi tiskovne forme koji čine slobodnu površinu. Šesti korak f) prikazuje sušenje tiskovne forme od otapala koji se koristio u procesu razvijanja i sedmi korak g) prikazuje postekspoziciju (UV-A i UV-C) zračenje tj. dodatno umrežavanje fotopolimera s prednje strane tiskovne forme kako bi se dobila bolja mehanička otpornost tiskovnih elemenata i s time povećala trajnost tiskovne forme.[9]

## **2.4 Tiskarske boje i otapala u fleskotisku**

Fleksografske boje su rijetke, tekuće boje mogu biti širokog raspona viskoznosti (0.05-0.5 Pa·s), temeljene na bojilima i/ili pigmentima, smolama (vezivima) te organskim otapalima i vodi. Koriste se tri tipa fleksografskih boja: boje temeljene na otapalima, boje temeljene na vodi i UV fleksografske boje.[10] Tiskarske boje temeljene na otapalima moraju biti stabilne tijekom skladištenja, razrjeđivanja i ulijevanja u zatvoreni krug tiskarskog stroja (ne smiju se zgušnjavati - geliranje, niti flokulirati - taložiti).

Moraju pokazivati dobra svojstva adsorpcije na podlogu nakon nanošenja. Modeli sušenja koji se koriste su zračenje IR, UV, EB bojila, kemijsko sušenje (npr. 2K ili PUR boje) nakon čega slijedi termička polimerizacija (toplina aktivira i katalizira boju), oksidacija, apsorpcija, isparavanje.

Tiskano područje mora biti otporno na toplinu (toplinsko brtvljenje, pasterizacija, sterilizacija itd.), na izbljeđivanje pod UV izlaganjem na vremenskim uvjetima npr. oborina i kemikalijama, abraziju ( trljanje i ogrebotine). Tiskarske boje prenose bitne informacije, motive sa tiskovne forme na tiskovne podloge, štite tiskanu površinu, ukrašavaju proizvod, štiti potrošača od neispravnog proizvoda (aktivno pakiranje). Primijenjuju se na široki raspon podloga kao što su premezani, nepremazani, kalandrirani papiri, filmovi (mono ili bi-orijentirani, laminiran, koekstrudirani: PP, PE, PA, PET), aluminijsku foliju, metalizirane papire/filmove, premazane filmove.[11]

### **2.4.1 Vrste boja i svojstva boja**

Postoje gravirne boje koje se primjenjuju u tisku za tiskovne forme građene od sintetičke gume i fotopolimerne boje koje se primjenjuju u tisku za tiskovne forme građene od polimera. Specijalne karakteristike gravirnih boja su niska viskoznost (15,25 Pa·s), imaju sposobnost brzog isparavanja otapala (brzo sušenje) što u procesu tiska može imati negativan utjecaj i dobra adhezijska svojstva na podlogu. Boje su teške zbog niske viskoznosti, maksimalna debljina sloja boje u tisku proteže se od 8-12 µm. Slabog su mirisa zbog toga što

otapalo unutar boje brzo isparava. Dobar odabir pravih pigmenata i dobra formulacija izrade boje mogu spriječiti abrazivnost boje.

Specijalne karakteristike fleksografskih boja su srednja do niska viskoznost razrijeđenih boja u trajanju od 22 do 30 sec. U procesu tiska boje imaju visoku viskoznost, istjecanje boje tj. njezina fluidnost iznosi od 50 do 90 sec, kako bi se spriječilo jako taloženje pigmenta. Zbog visoke viskoznosti u procesu tiska moguće su pojave prljavog tiska koji se pojavljuje zbog debljeg sloja boje na tiskovnim pločama. Mokri sloj boje na površini tiskovne podloge tj. otisak može iznositi debljinu od 2-10  $\mu\text{m}$ . Debljina otiska ovisi o korištenim alatima i uvjetima tijekom tiska. Imaju veću količinu dispergiranih čestica pigmenata u bojilu od gravirnih boja. Otapala koja se koriste za izradu tiskarske boje ne smiju uništavati fotopolimerni materijal. Gumene tiskovne forme imaju veliku slobodnu površinsku energiju, bolja adhezijska svojstva prihvaćanja boje iz aniloxa, ali prenose manje boje na tiskovnu podlogu. Fotopolimerne tiskovne forme imaju nižu, ali konzistentniju slobodnu površinsku energiju od gumenih tiskovnih formi (manji afinitet s bojom), ali se lakše prenose na tiskovnu podlogu. [12]

#### *2.4.2 Otapala u fleksotisku*

Otapala u boji razrijeđuju smole, reguliraju viskoznost i vrijeme sušenja. Ispravan izbor kombinacije otapala ovisi o sastavu boje, specifikacijama tiskovne podloge, karakteristikama tiskarskog stroja (aniloks, jedinica za sušenje, uređaj za bojanje) i vrsti fotopolimerne tiskovne forme. Važno je da je ujednačen sadržaj otapala u boji osiguran tijekom cijelog tiska. Neujednačene boje dat će prljav otisak, stvarat će kontra otiske, može doći do nakupljanja boje u ćelijama aniloks valjka. Prednost otapala u bojama je lako podešavanje brzine sušenja boje, veća brzina tiska, brzo obilno hlapljene, dobra adhezija, dobra otpornost na vodu, dobra topljivost. Nedostatci su restrikcije uvjetovane zaštitom okoliša, potencijalni rizik za zdravlje, rizik od požara, relativno niska točka zapaljenja.[13] Otapala u boji ne smiju otapati tiskovnu formu, u slučaju otapanja dolazi do promjene dimenzija u području tiskovnih elemenata.[14] Tablica 1 prikazuje kompatibilna otapala nasuprot tiskovnoj formi za fleksotisak



tj. tiskovnih formi koje su izrađene od prirodne gume, nitrilne gume, butil gume i fotopolimera.

Tablica1: Kompatibilna otapala nasuprot tiskovnoj formi za fleksotisak

Izvor: ( Solvent based printing inks\_A.pdf, Otpornost materijala na otapala )

| OTAPALO  | PRIRODNA GUMA    | NITRILNA GUMA    | BUTIL GUMA       | FOTOPOLIMER      |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Alkoholi<br>Etil<br>Izopropil<br>n-propil                    | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      |
| Esteri<br>Etil acetat<br>Izopropil acetat<br>n-propil acetat | nije preporučeno | nije preporučeno | preporučeno      | nije preporučeno |
| Ketoni<br>Metil etil keton<br>Metil cikloheksanon            | nije preporučeno | nije preporučeno | preporučeno      | nije preporučeno |
| Aceton   | oprez            | nije preporučeno | preporučeno      | oprez            |
| Glikol eter<br>Metoksi propanol<br>Etoksi propanol           | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      |
| Aromatski ugljikovodici<br>Toulen<br>Ksilen                  | nije preporučeno | oprez            | nije preporučeno | nije preporučeno |
| Alifatski ugljikovodici<br>SBP 3                             | nije preporučeno | preporučeno      | nije preporučeno | nije preporučeno |
| Voda   | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      | preporučeno      |

## 2.5 Parametri topljivosti

### 2.5.1 Hildebrandov parametar topljivosti

Parametar topljivosti je numerička vrijednost koja ukazuje na ponašanje određenog otapala. Izvodi se iz kohezivne gustoće energije otapala, koja se pak izvodi iz topline isparavanja. Joel H. Hildebrand utemeljio je teoriju topljivosti u svom klasičnom radu o topljivosti neelektrolita 1916. Predložio je kvadratni korijen gustoće kohezivne energije kao numeričku vrijednost koja pokazuje ponašanje određenog otapala (Jednadžba 1) :

$$\delta = \sqrt{c} = \left[ \frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2} \quad (1)$$

pri čemu  $c$  označava kohezivnu gustoću energije,  $\Delta H$  toplinu isparavanja,  $R$  plinsku konstantu,  $T$  temperaturu i  $V_m$  označava molarni volumen. [15]

### 2.5.2 Van der Waalsove sile

Van der Waalsove sile spadaju u međumolekularne sile. Van der Waalsove sile su posljedica elektromagnetskih interakcija između molekula. Vanjska ljuska neutralnog atoma ili molekule sastoji se u cijelosti od negativno nabijenih elektrona, u potpunosti obuhvaćajući pozitivno nabijenu jezgru. Međutim, odstupanja u gustoći elektronske ljuske rezultirat će malom magnetskom neravnotežom, tako da molekula u cjelini postaje mali magnet ili dipol. Ta odstupanja elektronske gustoće ovise o fizičkoj strukturi molekule: određene geometrije molekula bit će jako polarne, dok će druge konfiguracije rezultirati samo slabim polaritetom. Te razlike u polaritetu izravno su odgovorne zbog različitih stupnjeva privlačnosti. Tvari koje imaju slične polarnosti će biti topljive jedna u drugoj, ali će povećana odstupanja u polarnosti učiniti rastvorljivost sve težom. Van der Waalsove sile su rezultat intermolekularnih polariteta. Pojedinačna molekula, zbog svoje strukture, može pokazati Van der Waalsove sile koje su aditivni rezultat dvaju ili tri različitih vrsta polarnih doprinosa. Tvari će se rastopiti jedna u drugoj ne samo ako su njihove intermolekularne sile slične, nego osobito ako su njihove kompozitne sile istog tipa i iznosa. Takve

vrste interakcija komponenti uključuju vodikove veze, indukcijske i orijentacijske efekte, te sile disperzije. [16]

### 2.5.3 *Isparavanje*

Kada tekućina dosegne točku vrenja, daljnji dotok topline ne uzrokuje daljnje povećanje temperature. Energija koja se dodaje u potpunosti se koristi za odvajanje molekula tekućine i njihovu promjenu u plinovito agregatno stanje. Tek kada tekućina potpuno ispari, temperatura sustava ponovno počinje rasti. Ako izmjerimo količinu energije (u kalorijama) koja je dodana od početka vrelišta do točke kada je sva tekućina prokuhala, imat ćemo izravnu naznaku količine energije potrebne za odvajanje tekućine u plin, i stoga količinu Van der Waalsovih sila koje su držale molekule tekućine zajedno. Bitan faktor koji treba promatrati nije temperatura već količina topline koju treba dodati kako bi se odvojile molekule. Tekućina s niskom točkom vrelišta može zahtijevati znatnu energiju za isparavanje, dok tekućina s višom točkom isparavanja može sasvim lako ispariti, ili obrnuto. Važna je energija potrebna za isparavanje tekućine, koja se naziva toplina isparavanja. Bez obzira na temperaturu na kojoj počinje vrenje, tekućina koja brzo isparava ima manje međumolekularne sile privlačenja od tekućine koja zahtijeva znatno povećanje topline za isparavanje. [17]

### 2.5.4 *Kohezivna gustoća energije*

Iz topline isparavanja, u kalorijama po kubičnom centimetru tekućine, možemo izvesti kohezivnu gustoću energije pomoću jednadžbe (1). Drugim riječima, kohezivna gustoća energije tekućine je brojčana vrijednost koja označava energiju isparavanja u kalorijama po kubičnom centimetru, te je izravan odraz stupnja Van der Waalsovih sila koje drže molekule tekućine zajedno. Korelacija između isparavanja i Van der Waalsovih sila također prevodi u korelaciju između ponašanja isparavanja i topljivosti. To je zato što se moraju prevladati iste intermolekularne privlačne sile da bi se isparila tekućina. To se može razumjeti razmatranjem onoga što se događa kada se miješaju dvije tekućine: molekule svake tekućine su fizički odvojene molekulama druge tekućine, slično separacijama koje se događaju tijekom isparavanja. Iste intermolekularne Van der Waalsove sile moraju se prevladati u oba slučaja. [18]

### 2.5.5 Mjerne jedinice

U tablici 2 prikazani su Hildebrandovi parametri topljivosti, vrijednosti su prikazane u oba uobičajena oblika koja se izvode iz kohezijske gustoće energije u kalorijama/cm<sup>3</sup>, i novijeg oblika koji je, u skladu sa standardnim međunarodnim jedinicama (SI jedinice), izveden iz kohezivnih pritisaka. SI jedinica za izražavanje tlaka je Pascal, a SI Hildebrandovi parametri topljivosti izraženi su u mega-paskalima (1 mega-pascal ili mpa = 1 milijun paskala). Prikladno, SI parametri su otprilike dvostruko veći od standardnih parametara. [19]

Tablica 2 : Hildebrandovi parametri topljivosti,

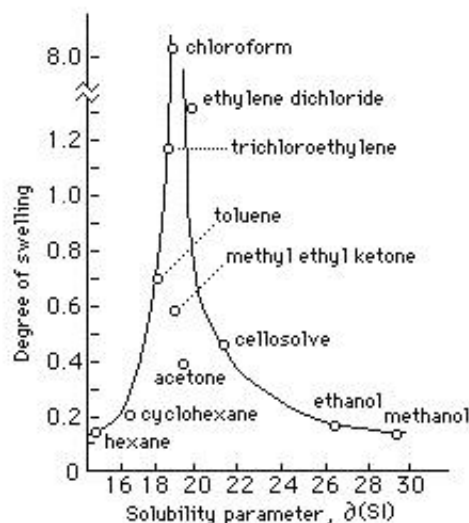
Izvor : ( Standard Hildebrand values from Hansen. *Journal of Paint Technology* Vol. 39, No. 505, Feb 1967, SI Hildebrand values from Barton. *Handbook of Solubility Parameters*, CRC Press, 1983 Values in parenthesis from Crowley. et al., *Journal of Paint Technology* Vol. 38, No. 496. May 1966 )

| OTAPALO          | $\delta$ | $\delta(SI)$ |
|------------------|----------|--------------|
| Etil acetat      | 9.10     | 18.2         |
| Toulen           | 8.91     | 18.3         |
| Metil etil keton | 9.27     | 19.3         |
| Aceton           | 9.77     | 19.7         |
| Diaceton alkohol | 10.8     | 20.0         |
| Etil alkohol     | 12.92    | 26.2         |
| Voda             | 23.5     | 48.0         |

### 2.5.6 Spektar otapala i smjese otapala

Uvidom u tablicu 2, primjetljivo je da se rangiranjem otapala prema parametru topljivosti dobiva "spektar" otapala, pri čemu otapala zauzimaju položaje u blizini drugih otapala slične "čvrstoće". Ako, na primjer, aceton otapa određeni materijal, može se očekivati da je materijal topljiv u otapalima sličnih parametra topljivosti, poput diaceton alkohola ili metil etil ketona, budući da ta otapala imaju slične unutarnje energije. Teoretski, postojat će slična otapala koja će otopiti određeni materijal, dok ostatak otapala u spektru neće. Neki će se materijali otapati u velikom rasponu otapala, dok će drugi biti topljivi samo u nekoliko. Materijal koji se uopće ne može rastopiti, kao što je umreženi

trodimenzionalni polimer, pokazivao bi ponašanje tokom bubrenja na točno isti način. Bubrenje uzrokuje oticanje i djelomično otapanje fotopolimernog materijala u kontaktu sa otapalima koji se koriste tijekom procesa tiska. Da bi se spriječilo bubrenje fotopolimernog materijala provode se eksperimenti bubrenja kroz određeno vremensko razoblje u različitim otopinama. Na osnovu eksperimentalnih podataka tj. rezultata dobiva se grafički prikaz ponašanja topljivosti fotopolimera u otopinama. Zanimljiv je aspekt Hildebrandovog spektra otapala da se Hildebrandove vrijednosti smjese otapala mog odrediti prosjekom Hildebrandovih vrijednosti pojedinačnih otapala po volumenu. Na primjer, mješavina dva dijela toluena i jednog dijela acetona imat će Hildebrandovu vrijednost od 18,7 ( $18,3 \times 2/3 + 19,7 \times 1/3$ ), približno isto kao i kloroform. Teoretski, takva smjesa 2:1 toluen / aceton trebala bi imati ponašanje topljivosti slično kao kloroform. Ono što je atraktivno u ovom sustavu je da se unaprijed pokušava predvidjeti svojstva mješavine otapala koristeći samo svojstva njenih komponenata (s obzirom na parametre topljivosti polimera i tekućina). [20]



Slika 4 :Bubrenje filmova lanenog ulja u otapalima raspoređenim prema parametru topljivosti

Izvor: (prilagođeno od strane Feller, Stolowa i Jonesa: „*On Picture Varnishes and Their Solvents*“)

### 2.5.7 Parametri kohezije polimera

Slika 4 prikazuje ponašanje bubrenja osušenog filma lana u različitim otapalima postavljenim prema Hildebrandovom parametru topljivosti. Od navedenih otapala, kloroform bubri film do najvišeg stupnja, oko šest puta više od etilen diklorida, i preko deset puta više od toluena. Otapala s većim razlikama u Hildebrandovoj vrijednosti imaju manje učinke bubrenja. Ponašanje bubrenja jedan je od načina na koji se Hildebrandove vrijednosti dodjeljuju polimerima (opći izraz kohezije često se preferira pred parametrom topljivosti kada se odnosi na ne-tekuće materijale). [21]

### 2.5.8 Polariteti komponenti

Na slici 4 postoje nedosljednosti koje je teško objasniti u smislu pojedinačnih Hildebrandovih parametara. Grafikon prikazuje kloroform i etilen diklorid (s Hildebrandovim vrijednostima 18,7 odnosno 20,2) koji bubre film lanenog ulja znatno više nego metil etil keton (MEK) i aceton. Ipak, vrijednosti Hildebranda za MEK i acetona su 19,3 i 19,7. Teoretski, tekućine sa sličnim kohezivnim gustoćama energije trebale bi imati slične karakteristike topljivosti, a ipak opaženo ponašanje u ovom slučaju to ne potvrđuje. Razlog za to su razlike u vrstama polarnih doprinosa koji dovode do ukupne kohezivne gustoće energije u svakom slučaju. Spomenuto je da Van der Waalsove sile proizlaze iz aditivnih učinaka nekoliko različitih tipova polariteta komponenti. Nedosljednosti na slici 4 posljedica su činjenice da, iako su ukupne kohezivne gustoće energije slične u četiri navedena otapala, njihove komponente čine te pojedinačne ukupne vrijednosti različitim. Ove male razlike u polarnim doprinosima rezultiraju znatnim razlikama u ponašanju topljivosti. Ako se te razlike u komponentama uzmu u obzir, kvantificiraju i uključe u teoriju topljivosti, predviđanje ponašanja topljivosti može postati točnije. Da bi se to postiglo, moraju se ispitati i razlikovati različite parcijalne intermolekularne sile doprinosa. Tri vrste polarnih interakcija koje se najčešće koriste u teorijama topljivosti: disperzijske sile, polarne sile i sile vodikovih veza. U nekim sustavima, Hildebrand parametar se koristi u sprezi sa samo jednom ili dvije od tih sila (tj. Hildebrandova vrijednost i vrijednost vodikovih veza), međutim postoji i novija metoda podijele

Hildebrandovih parametra na sve tri sile. Razmatrani koncepti pružaju izvrsnu osnovu za razumijevanje unutarnjeg djelovanja praktičnih sustava koji su kasnije uvedeni. Te praktične sustave moguće je koristiti bez temeljitog razumijevanja molekularne dinamike na kojoj se temelje. [22]

#### *2.5.8.1 Dipol i dipolni momenti*

Jake elektromagnetske sile prisutne su u svakom atomu i molekuli. U središtu molekule nalazi se pozitivno nabijena atomska jezgra, dok je vanjska površina prekrivena raspršenim oblakom negativno nabijenih elektrona. Ovi pozitivni i negativni naboji su uravnoteženi, a molekula u cjelini je neutralna. Ako je raspodjela oblaka elektrona neujednačena (možda deblja na jednom mjestu i tanja u drugom), stvaraju se male lokalne neravnoteže naboja: dijelovi molekule s većom elektronskom gustoćom će biti negativno nabijeni, i dijelovi s nedostatkom elektrona bit će pozitivno nabijeni. Molekula kao cjelina, dok je još uvijek neutralna, imat će svojstva malog magneta, s jednakim ali suprotnim polovima, koji se nazivaju dipoli. Pojedinačna molekula, zbog svoje strukture, može imati nekoliko dipola odjednom, neki su jaki i neki slabi, neki poništavaju, a neki pojačavaju jedan drugoga. Rezultirajući zbroj svih dipola je ono što je poznato kao dipolni moment molekule. Za molekule s trajnim dipolnim momentima se kaže da su polarne, dok se za molekule u kojima svi dipoli poništavaju (nulti dipolni moment) kaže da su nepolarne. Snaga kojom se molekule drže zajedno, a time i kohezivna gustoća energije i parametar topljivosti, izravno su povezani s jačinom molekularnih dipola. No budući da je ukupni polaritet molekule često kombinirani rezultat nekoliko polarnih struktura koje doprinose, nije dovoljno znati dipolni moment molekule. Također treba uzeti u obzir i polaritete komponenti. [23]

### 2.5.8.2 Sile raspršenja

Nepolarne tekućine, kao što su alifatski ugljikovodici, imaju slabe intermolekularne atrakcije, ali ne i dipolni trenutak. Izvor njihovih elektromagnetskih interakcija može se opisati kvantnom mehanikom i funkcija je slučajnog kretanja oblaka elektrona koji okružuje svaku molekulu. Od trenutka do trenutka, nasumične promjene u raspodjeli oblaka elektrona uzrokuju polarne fluktuacije koje se pomiču oko molekularne površine. Iako ne nastaje stalna polarna konfiguracija, stalno se stvaraju brojni privremeni dipoli, kreću se i nestaju. Kada su dvije molekule u blizini, slučajne polarnosti u svakoj molekuli nastoje inducirati odgovarajuće polarnosti jedna u drugoj, što uzrokuje da molekule fluktuiraju zajedno. To omogućuje elektronima jedne molekule da privremeno privuku jezgre druge molekule, i obrnuto, što rezultira igrom privlačnosti između molekula. Ove inducirane atrakcije nazivaju se disperzijskim Londonovim silama ili inducirane dipolne sile. Stupanj "polarnosti" koji ti privremeni dipoli daju molekuli povezan je s površinom: što je molekula veća, to je veći broj privremenih dipola i veće su intermolekularne atrakcije. Molekule s ravnim lancima imaju veću površinu, a time i veće disperzijske sile, nego molekule razgranatog lanca iste molekularne težine. Ta ovisnost o površini objašnjava zašto pretvorbe između brojeva Kauri-Butanol i Hildebrand vrijednosti za parafin moraju uključivati izračune za molekularnu veličinu. Međumolekularne sile između molekula parafina u potpunosti su posljedica disperzijskih sila, i stoga ovise o veličini. [24]

### 2.5.8.3 Polarne sile

Disperzijske sile su u određenoj mjeri prisutne u svim molekulama, ali u polarnim molekulama postoje i jače sile. Neki atomski elementi privlače elektrone snažnije od drugih, a stalni dipoli nastaju kada se elektroni nejednako dijele između pojedinih atoma u molekuli. Ako je molekula simetrična, ti se dipoli mogu poništiti. Ako je, s druge strane, gustoća elektrona trajno neuravnotežena, pri čemu neki atomi u molekuli sadrže veći udio u distribuciji negativnog naboja, sama molekula će biti polarna. Polaritet molekule odnosi se na njegov atomski sastav, njegovu geometriju i veličinu. Voda i alkohol su jako polarne molekule,



toluen je slabo polaran, a parafinski ugljikovodici kao što su heksan i Stoddardovo otapalo smatraju se nepolarnim (atrakcije između nepolarnih molekula u cijelosti su posljedica disperzijskih sila). Polarne molekule imaju tendenciju da se rasporede od glave do repa, pozitivne na negativne, a te orijentacije dovode do daljnjeg povećanja intermolekularne privlačnosti.

Ove dipol-dipolne sile, nazvane Keesomove interakcije, su simetrične atrakcije koje ovise o istim svojstvima u svakoj molekuli. Budući da su Keesomove interakcije povezane s molekularnim aranžmanima, one su ovisne o temperaturi. Više temperature uzrokuju povećano molekularno kretanje i time smanjenje Keesomovih interakcija. S druge strane, svaka molekula, makar i nepolarna, privremeno će se polarizirati u blizini polarne molekule, a inducirani i trajni dipoli će se međusobno privući. Ove dipol-inducirane dipolske sile, nazvane Debyeove interakcije, nisu ovisne o temperaturi kao Keesomove interakcije jer je inducirani dipol slobodan za pomicanje i rotaciju oko nepolarne molekule kako se molekule kreću. I Debyeovi indukcijski efekti i Keesomovi orijentacijski efekti smatraju se sličnima u smislu ponašanja topljivosti i zajednički se nazivaju polarnim interakcijama ili jednostavno polaritetima. [25]

#### *2.5.8.4 Vezanje vodika*

Posebno jaka vrsta polarne interakcije odvija se u molekulama gdje je atom vodika vezan za atom kao što su kisik, dušik ili fluor. U takvim slučajevima, jedini vodikov elektron je povučen prema elektronegativnom atomu, ostavljajući izloženo nabijenu vodikovu jezgru. U tom stanju izložena pozitivna jezgra može izazvati značajnu privlačnost elektrona u drugim molekulama, formirajući protonski most koji je znatno jači od većine drugih tipova dipolnih interakcija. Ovaj tip polariteta je toliko jak u usporedbi s drugim Van der Waalsovima interakcijama, da je dobio svoje ime: vodikove veze. Razumljivo je da vodikova veza igra značajnu ulogu u ponašanju topljivosti.

Međumolekularne sile u lanenom ulju (Slika 4) prvenstveno su posljedica disperzijskih sila, pri čemu praktički nema uključenih vodikovih veza. Ove polarne konfiguracije savršeno se podudaraju s intermolekularnim silama

između molekula kloroforma, čime se potiče prožimanje i bubrenje polimera lanenog ulja. Međutim, aceton i metil etil keton su više polarne molekule, s umjerenim sposobnostima vezivanja vodika. Iako je ukupna kohezivna gustoća energije slična u sva četiri otapala, razlike u komponentnim silama, prvenstveno vodikovim vezama, dovode do opaženih razlika. [26]

### 2.5.9 Hansenovi parametri

Najrašireniji sustav s tri komponente je sustav s tri parametra koji je razvio Charles M. Hansen 1966. Hansenovi parametri dijele ukupnu vrijednost Hildebrand-a na tri dijela: disperzijska komponenta, vodikova komponenta, polarna komponenta (Jednadžba 2) :

$$\partial_t^2 = \partial_d^2 + \partial_p^2 + \partial_h^2 \quad (2)$$

Numeričke vrijednosti komponentnih parametra:  $\partial_t^2$ : totalni Hildebrandov parametar,  $\partial_d^2$  : disperzijska komponenta,  $\partial_p^2$  : polarna komponenta,  $\partial_h^2$  : komponenta vodikovih veza. Navedeni parametri određuju se na sljedeći način, disperzijska komponenta, to jest sila za određenu tekućinu izračunava se pomoću takozvane Homomorfne metode. Homomorfna polarna molekula je nepolarna molekula koja je najbliža po veličini i strukturi, na primjer n-butan je homomorf n-butil alkohola. Vrijednost Hildebranda za nepolarni homomorf koji je u cijelosti posljedica disperzijskih sila, dodjeljuje se polarnoj molekuli kao njena vrijednost disperzijske komponente. Kvadrirana disperzijska vrijednost se zatim oduzima od kvadrirane vrijednosti Hildebrand za tekućinu, ostatak označen kao vrijednost koja predstavlja ukupnu polarnu interakciju molekule ( $\partial_a$ ) koju ne treba miješati s polarnom komponentom ( $\partial_p$ ). Eksperimentiranjem na brojnim otapalima i polimerima, Hansen je razdvojio polarnu vrijednost na parametre polarnih i vodikovih veza. Hansenovi parametri za otapala na 25 ° C ( Slika 5, Slika 6, Slika 7).[27]

| Solvent           | $\delta/\text{MPa}^{1/2}$ |            |            |            |
|-------------------|---------------------------|------------|------------|------------|
|                   | $\delta_t$                | $\delta_d$ | $\delta_p$ | $\delta_h$ |
| <b>Alkanes</b>    |                           |            |            |            |
| n-Butane          | 14.1                      | 14.1       | 0.0        | 0.0        |
| n-Pentane         | 14.5                      | 14.5       | 0.0        | 0.0        |
| n-Hexane          | 14.9                      | 14.9       | 0.0        | 0.0        |
| n-Heptane         | 15.3                      | 15.3       | 0.0        | 0.0        |
| n-Octane          | 15.5                      | 15.5       | 0.0        | 0.0        |
| Isooctane         | 14.3                      | 14.3       | 0.0        | 0.0        |
| n-Dodecane        | 16.0                      | 16.0       | 0.0        | 0.0        |
| Cyclohexane       | 16.8                      | 16.8       | 0.0        | 0.2        |
| Methylcyclohexane | 16.0                      | 16.0       | 0.0        | 0.0        |

Slika 5: Hansenovi parametri za otapala (alkani)

| <b>Alcohols</b>                    |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Methanol                           | 29.6 | 15.1 | 12.3 | 22.3 |
| Ethanol                            | 26.5 | 15.8 | 8.8  | 19.4 |
| Allyl alcohol                      | 25.7 | 16.2 | 10.8 | 16.8 |
| 1-Propanol                         | 24.5 | 16.0 | 6.8  | 17.4 |
| 2-Propanol                         | 23.5 | 15.8 | 6.1  | 16.4 |
| 1-Butanol                          | 23.1 | 16.0 | 5.7  | 15.8 |
| 2-Butanol                          | 22.2 | 15.8 | 5.7  | 14.5 |
| Isobutanol                         | 22.7 | 15.1 | 5.7  | 16.0 |
| Benzyl alcohol                     | 23.8 | 18.4 | 6.3  | 13.7 |
| Cyclohexanol                       | 22.4 | 17.4 | 4.1  | 13.5 |
| Diacetone alcohol                  | 20.8 | 15.8 | 8.2  | 10.8 |
| Ethylene glycol monoethyl ether    | 23.5 | 16.2 | 9.2  | 14.3 |
| Diethylene glycol monomethyl ether | 22.0 | 16.2 | 7.8  | 12.7 |
| Diethylene glycol monoethyl ether  | 22.3 | 16.2 | 9.2  | 12.3 |
| Ethylene glycol monobutyl ether    | 20.8 | 16.0 | 5.1  | 12.3 |
| Diethylene glycol monobutyl ether  | 20.4 | 16.0 | 7.0  | 10.6 |
| 1-Decanol                          | 20.4 | 17.6 | 2.7  | 10.0 |

Slika 6 : Hansenovi parametri za otapala (alkoholi)

| <b>Polyhydric Alcohols</b> |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|
| Ethylene glycol            | 32.9 | 17.0 | 11.0 | 26.0 |
| Glycerol                   | 36.1 | 17.4 | 12.1 | 29.3 |
| Propylene glycol           | 30.2 | 16.8 | 9.4  | 23.3 |
| Diethylene glycol          | 29.9 | 16.2 | 14.7 | 20.5 |
| Triethylene glycol         | 27.5 | 16.0 | 12.5 | 18.6 |
| Dipropylene glycol         | 31.7 | 16.0 | 20.3 | 18.4 |
| <b>Water</b>               | 47.8 | 15.6 | 16.0 | 42.3 |

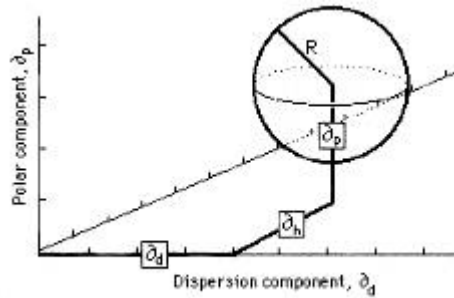
Slika 7: Hansenovi parametri za otapala

(polihidrični alkohol i vodu)

Izvor: (slika 5, slika 6, slika 7 :Values from Gardon and Teas *Treatise on Coatings, Vol.2, Characterization of Coatings: Physical Techniques*, Part II, Meyers and Long, Eds., Marcel Dekker, NY, 1976. Values in brackets derived from Hansen's 1971 parameters in *Handbook of Solubility Parameters*, A. Barton. CRC Press. 1983.)

### 2.5.9.1 Hansen model

Kao što se kod Hansenovih parametara topljivosti promatraju samo interakcije između otopina, Hansenov trodimenzionalni model upotrebljuje se da bi se mogla predvidjeti topljivosti polimera. Za svaki polimer moguće je izračunati približno sferni volumen topljivosti. [28]



Slika 8: Hansenov volumen topljivosti za polimer nalazi se unutar 3-D modela davanjem koordinata središta kugle topljivosti ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) i njegovog radijusa interakcije R. Tekućine čiji su parametri unutar volumena su aktivna otapala za taj polimer.

| Polymer (trade name, supplier)                          | $\delta$ /MPa <sup>1/2</sup> |            |            |      |
|---|------------------------------|------------|------------|------|
|   | $\delta_d$                   | $\delta_p$ | $\delta_h$ | R    |
| Cellulose acetate (Cellulose® A, Bayer)                 | 18.6                         | 12.7       | 11.0       | 7.6  |
| Chlorinated polypropylene (Parlon® P- 10, Hercules)     | 20.3                         | 6.3        | 5.4        | 10.6 |
| Epoxy (Epikote® 1001, Shell)                            | 20.4                         | 12.0       | 11.5       | 12.7 |
| Isopreneelastomer (Ceriflex® IR305, Shell)              | 16.6                         | 1.4        | -0.8       | 9.6  |
| Cellulose nitrate (1 /2 sec., H-23, H form)             | 15.4                         | 14.7       | 8.8        | 11.5 |
| Polyamide, thermoplastic (Versamid® 930, General Mills) | 17.4                         | -1.9       | 14.9       | 9.6  |
| Poly( isobutylene) Lutonal® IC-123, BASF)               | 14.5                         | 2.5        | 4.7        | 12.7 |
| Poly(ethyl methacrylate) (Lucite® 2042, DuPont)         | 17.6                         | 9.7        | 4.0        | 10.6 |
| Poly(methyl methacrylate) (Rohm and Haas)               | 18.6                         | 10.5       | 7.5        | 8.6  |
| Polystyrene (Polystyrene LO, BASF)                      | 21.3                         | 5.8        | 4.3        | 12.7 |
| Poly(vinyl acetate) (Mowilith® 50, Hoechst)             | 20.9                         | 11.3       | 9.6        | 13.7 |
| Poly(vinyl butyral) (Butvar® B-76, Shawnigan)           | 18.6                         | 4.4        | 13.0       | 10.6 |
| Poly(vinyl chloride) (Vilpa® KR, k=50, Montecatini)     | 18.2                         | 7.5        | 8.3        | 3.5  |
| Saturated polyester (Desmophen® 850, Bayer)             | 21.5                         | 14.9       | 12.3       | 16.8 |

Slika 9: Hansenovi parametri i radijus interakcije polimera

Izvor: (slika 8, slika 9 : Solubility in the coatings industry, C. M. Hansen, *Sksnd. Tidskr. Faerg. Lack*, 17, 69. 1971)

Polimer je topiv u otapalu ili smjesi otapala ukoliko Hansenovi parametri za otapalo leže u sferi topljivosti polimera. Koristi se jednačba koja služi da bi tu pretpostavku potvrdila to jest pomoću jednačbe može se izračunati da li je udaljenost otapala od središta sfere topljivosti polimera manja od radijusa interakcije za polimer (Jednačba 3):

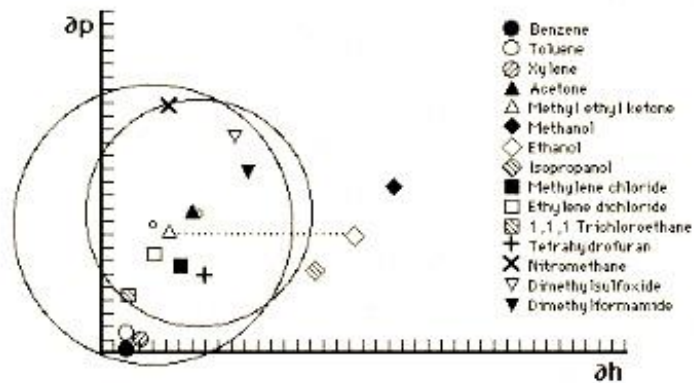
$$D_{S-P} = \left[ 4 (\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

( $D_{S-P}$ ; udaljenost otapala od središta sfere topljivosti polimera,  $\delta_{xP}$ ; Hansenov komponentni parametar polimera,  $\delta_{xS}$ ; Hansenov komponentni parametar otapala)

Brojka 4 u prvom terminu jednačbe, koja udvostručuje ljestvicu komponenti disperzije, namijenjena je stvaranju sfernog volumena topljivosti. Ako je udaljenost ( $D_{S-P}$ ) manja od radijusa interakcije (R) za polimer se očekuje da otapalo topi polimer. Ova metoda izbjegava oslanjanje na grafički prikaz, dijagrame ponašanja topljivosti i može se učinkovito koristiti u isključivo numeričkom obliku. [29]

### 2.5.9.2 Hansenov dijagram

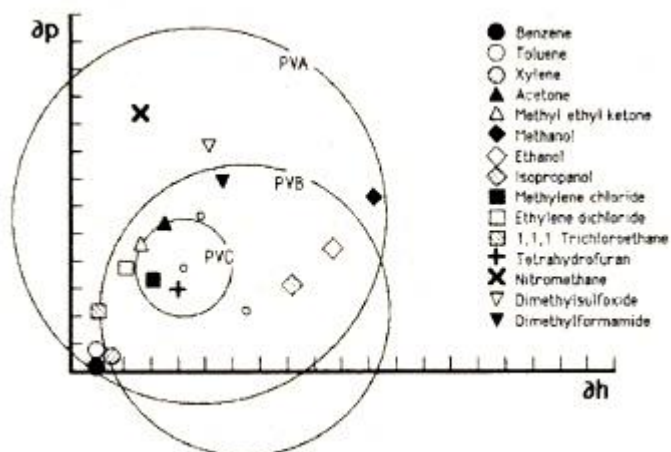
Hansenovi parametri su točni u predviđanju ponašanja topljivosti i sažeti u prikazu tih informacija. Točan je jer se koriste precizne vrijednosti za sve tri komponente. Dok dvodimenzionalni graf smanjuje dio te točnosti i sažetosti u zamjenu za sustav koji jasno ilustrira relativne položaje brojnih materijala i može se lako koristiti u praktičnim primjenama. Predviđanje da li je polimer topljiv u smjesi dva otapala, ostvaruje se na grafu crtanjem linije između dva otapala i gledanjem da li ta linija prolazi kroz područje topljivosti polimera.



Slika 10: Hansenov dijagram područja topljivosti poli (metilmetakrilata) (MMA) i poli (etil metakrilata) (EMA).

Izvor: (<https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>)

Parametri tekućine su označeni simbolima; mali krugovi označavaju središte sfera topljivosti. Tekućine izvan područja topljivosti polimera nisu otapala. Isprekidana crta ilustrira sve moguće smjese MEK i etanola. MMA tolerira veći udio etanola nego EMA. Prema tome, MMA bi trebala biti topiva u toluenu/acetonu 3:1, ali ne u 100% toluenu.



Slika 11: Hansenov dijagram područja topljivosti polivinil acetata (PVA), poli (vinil butiral) (PVB) i poli (vinil klorida).

Izvor: (<https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>)

Ova vrsta grafikona koristi samo dva od tri Hansenova parametra. Hansenovi trodimenzionalni volumeni mogu se na sličan način ilustrirati u dvije dimenzije crtanjem presjeka kroz središte sfere topljivosti na grafu koji koristi samo dva od tri parametra, najčešće  $\delta_p$  i  $\delta_h$ . Slike 10 i 11 ilustriraju ovaj pristup crtanjem volumena topljivosti za pet polimera: polivinil acetata, polivinil butiral, polivinil klorida, polimetil metakrilata, polietil metakrilata. Grafovi koriste parametar vodikovih veznih komponenti i parametar polarne komponente kao osi X i Y, i iscrtavaju krug generiran radijusom interakcije za svaki polimer; simboli označavaju odgovarajuće mjesto otapala. Hansenovi grafikoni su jednostavni za upotrebu, jer su položaji otapala konstantni. Proračuni za miješanje otapala mogu se izvesti pomoću olovke i ravnala. Točnost predviđanja ponašanja topljivosti je oko 90%, a mjesta otapala koja su najbliža rubu područja topljivosti su najmanje predvidljiva. To je zbog trodimenzionalne prirode stvarne sfere topljivosti. Kada se reduciraju na dvije dimenzije, otapala koja se pojavljuju blizu ruba unutar područja topljivosti mogu zapravo biti izvan nje, ispred ili iza, u tri dimenzije. [30]

## **2.6 Otapala i zdravlje**

Najvažnije kemijske opasnosti povezane s grafičkom industrijom dolaze iz kemikalija prije tiska: tiskarskih boja, otapala za čišćenje, adheziva i ljepila. U grafičkoj pripremi koristi se širok asortiman kemikalija prije tiska, posebice tijekom izrade tiskovnih formi: fotografska reprodukcija, fotoengraviranje, jetkanje, fiksiranje, razvijanje itd. Mnoge od tih kemikalija su posebno formulirane mješavine koje su već pomiješane u odgovarajućim omjerima i ne zahtijevaju daljnju obradu. Emisije hlapivih organskih spojeva (VOC) iz većine otapala za čišćenje od velike su važnosti za zdravlje i sigurnost na radnom mjestu kao i za okoliš. Glavni izvori emisije HOS-eva su ispušni plinovi prvenstveno iz tiskarskih preša i isparavanja otapala za čišćenje tijekom procesa čišćenja. Dijelovi za tiskanje moraju se često čistiti kako bi se spriječilo nakupljanje suhe boje i papirne prašine. Uobičajena upotrijebljena otapala za čišćenje uključuju kerozin, glikol eter, alkohole, toluen, heksan i specijalno formulirana vlasnička otapala. Ova otapala mogu predstavljati opasnost po zdravlje i požar ako zaštitne mjere nisu odgovarajuće. Štetni učinci na zdravlje koji se odnose na izlaganje organskim otapalima putem udisanja i kontakta s kožom na radnom mjestu uključuju odmašćivanje kože što dovodi do dermatitisa, iritacije ili senzibilizacije kože i dišnih putova. Dugotrajni učinci na zdravlje mogu biti oštećenje unutarnjih organa kao što su jetra, bubrezi i pluća itd. Procesi koji se koriste u cijelom procesu tiska trebali bi se najprije identificirati. Rizici koji proizlaze iz tih opasnosti procjenjuju se uzimajući u obzir radnih situacija i uključenog osoblja. Zatim se uspostavljaju odgovarajuće preventivne ili kontrolne mjere kako bi se uklonili ili ublažili rizici, a njihova se učinkovitost redovito prati i revidira. Povezane informacije o opasnosti i zaštitne mjere trebaju biti priopćene svim pogođenim zaposlenicima.[31]



### 3 Eksperimentalni dio

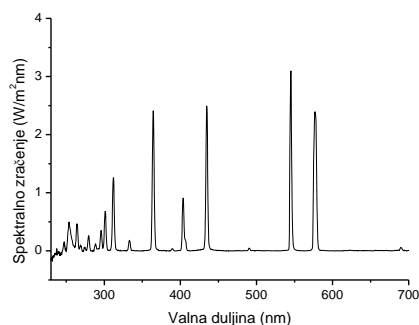
#### 3.1 Postupak UV tretmana za fotopolimerne i gumene uzorke i korišteni uređaji

Za potrebe ovog rada izrađeno je 18 tiskovnih uzoraka od kojih su 9 izrađene od fotopolimernog materijala s LAMS maskom i 9 tiskovnih uzoraka izrađene od gumenog materijala. Prije eksperimentalnih mjerenja svi uzorci tretirani su UV tretmanom različitog trajanja i zatim bubreni u metoksiopropanolu, izopropanolu i Polywash otopini. Za UV tretman tiskovnih uzoraka koristio se AKTIPRINT L UV sušilo (Slika 12) koji se koristi prvenstveno za testne serije. UV test posjeduje spektar zračenja za sušenje UV boja, UV lakova, UV ljepila i premaza na ravnim materijalima.[32]



Slika 12. UV sušionik Aktiprint L

Izvor: (<http://en.technigraf.de/portfolio/aktiprint-l/>)



Slika 13 .Izmjereni spektar zračenja UV lampe u Aktiprint L UV sušioniku

Izvor: (<https://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>)

Uzorci su tretirani UV zračenjem (Slika 13) sa 10, 20 i 30 prolazaka kroz komoru sušača, brzinom od 4 m/s i intenzitetom zračenja 100%.

Uz izlaganje UV zračenjem, dolazi do umrežavanja polimera u strukturi materijala. Povećanjem trajanja izloženosti molekulska masa fotopolimera povećavala bi se. Površinska napetost polimera povećava se s povećanjem molekularne težine (međutim, to ovisi o vrsti fotopolimernog materijala i dodacima). Stoga se povećava i vrijednost površinske energije. Polarne i disperzivne komponente slobodne površinske energije se mijenjaju kao rezultat fizikalno-kemijskih promjena koje se događaju na površini fotopolimera pod utjecajem UV zračenja. Ove promjene mogu utjecati na adsorpciju tiskarske boje na tiskarskoj formi u procesu grafičke reprodukcije. [33]

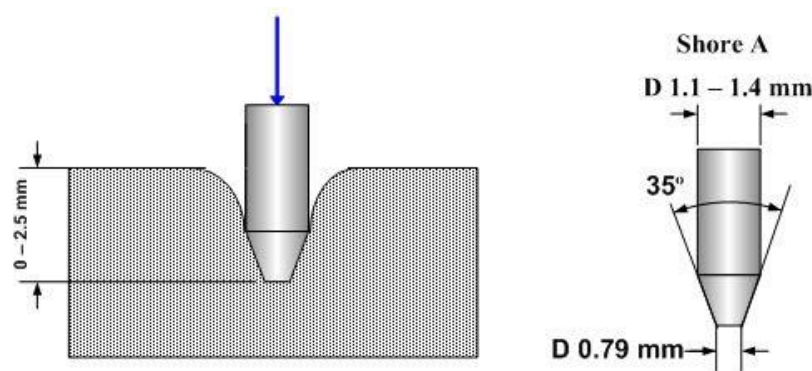
Nakon izlaganja dodatnom UV zračenju, uzorci su podjeljeni su u tri skupine, prva skupina uzoraka sastoji se od 3 gumena uzorka i 3 fotopolimerna uzorka koji su bubreni u metoksipropanolu u trajanju od 5 sati (oznake uzoraka: M 10, 20, 30) druga skupina uzoraka sastoji se od 3 gumena i 3 fotopolimerna uzorka koji su tretirani izopropanolom (IP 10, 20, 30) i treća skupina uzorka sastoji se od 3 gumena i 3 fotopolimerna uzorka koji su tretirani Polywash otopinom (POLY 10, 20, 30).

Za analizu fizikalno-kemijskih svojstava fotopolimernih i gumenih uzoraka izvršena su mjerenja za tvdoću uzoraka, mjerenja kontaktnih kutova standardnih tekućina glicerola, vode i dijodometana to jest slobodne površinske energije uzoraka tiskovnih formi i analiza dinamike bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u korištenim otapalima. [34]

### 3.2 Mjerenje tvrdoće fotopolimernih i gumenih uzoraka

Nakon tretiranih uzoraka u UV tretmanom i u otapalima provodilo se mjerenje tvrdoće uzoraka. Za mjerenje uzoraka koristio se Zwick Roell durometar, uređaj za mjerenje tvrdoće materijala. Postoji nekoliko ljestvica durometra, koje se koriste za materijale različitih svojstava. Dvije najčešće ljestvice, pomoću nešto različitih mjernih sustava, su ljestvice ASTM D2240 tipa A i tipa D. Skala A (korištena u ovom radu) je za mekše, dok je D skala za teže materijale.

Durometar, kao i mnogi drugi uređaji za mjerenje tvrdoće, mjeri dubinu uvlačenja u materijalu pritisnutom određenom silom na standardiziranoj nožici (slika 14). Ta dubina ovisi o tvrdoći materijala, njegovim viskoelastičnim svojstvima, obliku tlačnog stopala i trajanju ispitivanja. Osnovni test zahtijeva primjenu sile na dosljedan način, bez udara i mjerenje tvrdoće (dubina uvlačenja). [35]



Slika 14. Mjerenje tvrdoće durometrom

Izvor:

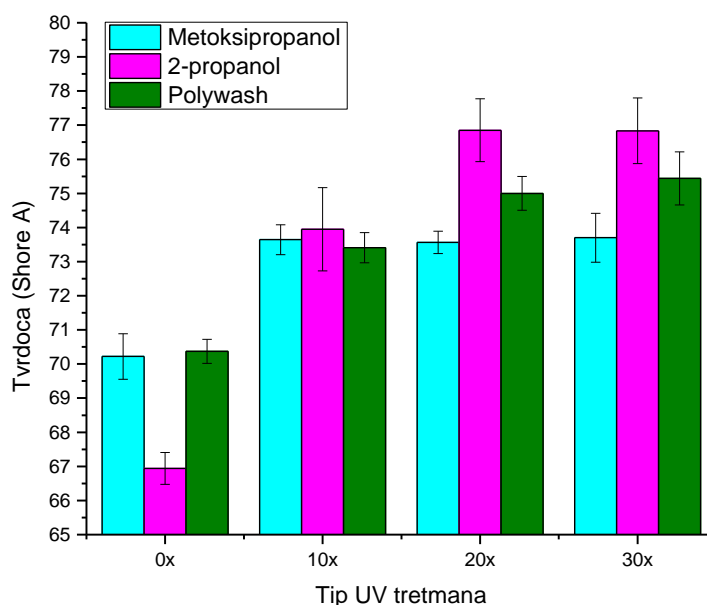
(<http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?cache=cache&media=durometer.png>)

Iz prve skupine (M 10, 20, 30 ) od svih 6 uzoraka izrezani su manji komadi na 4 dijela, svaki komad bio je debljine 1,14 mm te su se nakon rezanja slagali jedan na drugi kako bi se dobila debljina od barem 4 mm. Postavljanjem posloženih uzoraka na postolje aparata Zwick Roell durometar i pritiskom njegove standardizirane nožice mjerila se tvrdoća uzoraka. Izvodilo se 10 mjerenja na

10 različitih mjesta. Isti postupak proveo se za drugu (POLY 10,20,30) i treću (IP 10,20,30) skupinu uzoraka.

### 3.2.1 Rezultati mjerenja tvrdoće

Na Dijagramu 1, za ovisnost tvrdoće i UV tretmana uzoraka na X-osi naznačena je količina prolaza uzoraka kroz Aktiprint L UV sušionik od 0 do 30; nulti prolaz predstavlja uzorke koje nisu tretirani dodatnim UV zračenjem. Na Y-osi naznačene su numeričke vrijednosti tvrdoća od 60 do 80 po Shore A skali.

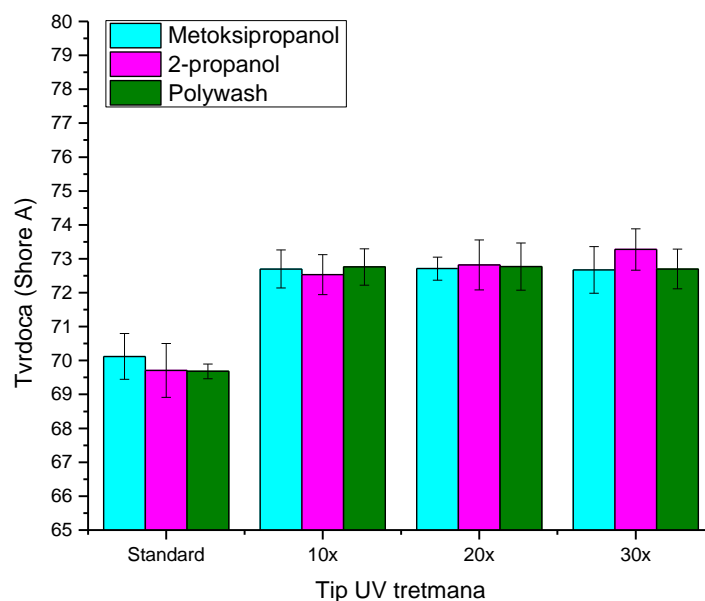


Dijagram 1. Ovisnost tvrdoće o tipu UV tretmana fotopolimernih uzoraka

Standardna tvrdoća netretiranog, neumreženog fotopolimernog uzorka korištene tiskovne forme jest 72 Shore A. Fotopolimerni uzorak bubren u metoksipropanolu koji je bio netretiran UV zračenjem ima iznos tvrdoće 70 Shore A dok se tvrdoća uzoraka na 10, 20 i 30 prolaza pod UV tretmanom povećala na 73,6 Shore A. Tvrdoća fotopolimernog uzorka bubrenog u 2-propanolu i netretiranog UV zračenjem iznosi 67 Shore A, dok tvrdoća za tretirani uzorak na 10 prolaza pod UV zračenjem iznosi 74 Shore A. Maksimalni iznos tvrdoće za ovaj set uzoraka iznosi 77 Shore A. Tvrdoća fotopolimernog uzorka netretiranog UV zračenjem u Polywash-u iznosi 70,5 Shore A, dok je UV tretirani uzorak na 10 UV prolaza iznosa tvrdoće 73,4 Shore A, do maksimalnog iznosa na 30 UV prolaza od 75,5 Shore A. Vidljivo je da 2-propanol najviše

utječe na tvrdoću fotopolimera u odnosu na ostala otapala. Pad tvrdoće nakon bubrenja standardnog uzorka u 2-propanolu ukazuje na promjene u umreženosti fotopolimera i posljedično mogućih utjecaja na njegova mehanička svojstva. Generalno, moguće je zaključiti da se tvrdoća uzoraka povećava produžetkom UV tretmana, bez obzira na bubrenje u pojedinoj vrsti otapala. Porast tvrdoće ukazuje na dodatno umrežavanje u volumenu materijala koje je uzrokovano UV zračenjem.

Dijagram 2 prikazuje ovisnost tvrdoće o tipu UV tretmana za gumene uzorke bubrene u različitim otapalima.



Dijagram 2. Ovisnost tvrdoće o tipu UV tretmana gumenih uzoraka

Uspoređujući Dijagram 2 sa Dijagramom 1, odmah je uočljivo da sva otapala imaju približno sličan, zanemariv utjecaj na promjenu vrijednosti tvrdoće uzoraka tiskovne forme. Tvrdoća svih standardnih uzoraka kreće se oko 70 na Shore A skali, a nakon dodatnog UV tretmana nazire se porast na oko 72,5 Shore A. Najveću tvrdoću ima uzorak tretiran sa 30 prolazaka u UV komori te nakon bubrenja u 2-propanolu. Ovo ukazuje na otpornost dodatno umreženog uzorka tiskovne forme na utjecaj 2-propanola. Sveukupno, vidljivo je da otapala ne utječu značajno na tvrdoću, što znači i na strukturu u volumenu dodatno umrežene gumene tiskovne forme. Eventualne promjene nakon djelovanja

otapala stoga će biti one površinskih svojstava. Stoga je moguće formirati preporuku za dodatnim umrežavanjem gumene tiskovne forme ukoliko će ona u reprodukcijском procesu biti izložena otapalima u većoj mjeri.

### 3.3 Mjerenje slobodne površinske energije fotopolimernih i gumenih uzoraka

Kod krutih materijala ne može se izračunati površinska napetost kao što je to moguće kod tekućina, te se za tvrde materijale mjeri slobodna površinska energija s referentnim tekućinama na površini pojedinog materijala; to jest u ovom slučaju njihovim kontaktnim kutovima na fotopolimernim i gumenim uzorcima. Mjerenje kontaktnih kutova izvodi se pomoću optičkog goniometra Dataphysics OCA 30.



Slika 15. Optički goniometar Dataphysics OCA

Izvor: (<https://www.indiamart.com/goettfert-dataphysics/optical-contact-angle-meter.html>)

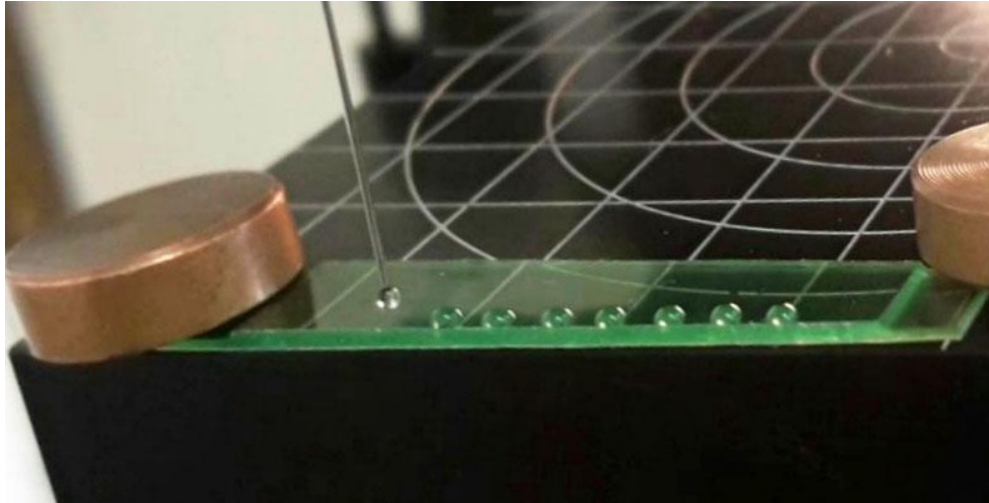
Goniometar Dataphysics OCA sastoji se od optičke analize kapi koja visi sa igle za doziranje. OCA (*eng. Optical Contact Angle*) modeli imaju optiku visoke rezolucije, točno doziranje tekućine i precizno pozicioniranje uzoraka. [36] Kontaktni kut i površinska energija probnih tekućina su parametri koji se koriste za proračun površinske energije uzoraka. Za mjerenja su korištene tri probne tekućine poznate slobodne površinske energije: voda, glicerol i dijodometan (Tablica 3).[37]

Tablica 3. Slobodna površinska energija ( $\gamma_{lv}$ ) i njihova disperzijska ( $\gamma_{lv}^d$ ) i polarna ( $\gamma_{lv}^p$ ) komponenta referentnih tekućina

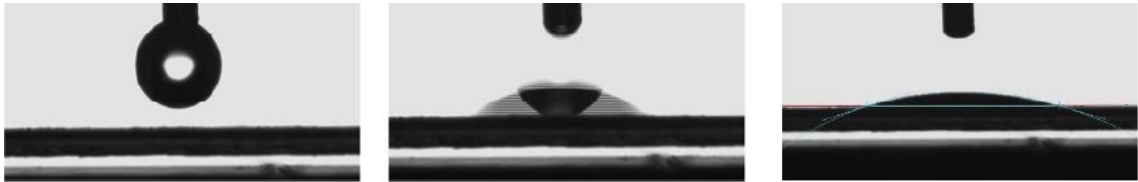
Izvor: (<https://eprints.grf.unizg.hr/2478/1/Doktorski%20rad%20Tomašegović%20Tamara.pdf>)

| TEKUĆINE    | SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA (mN/m) |                 |                 |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
|             | $\gamma_{lv}$                       | $\gamma_{lv}^d$ | $\gamma_{lv}^p$ |
| Dijodometan | 50.8                                | 50.8            | 0.0             |
| Glicerol    | 64,0                                | 34,0            | 30,0            |
| Voda        | 72.8                                | 21.8            | 51.0            |

Prije samog mjerenja svi fotopolimerni i gumeni uzorci bubreni su u metoksiopropanolu, propanolu i Polywashu 5 sati, sušeni na temperaturi  $22 \pm 1$  °C u periodu od 24 sata. Nakon toga su korišteni za daljnje izračunavanje njihove slobodne površinske energije. Zbog prirodne elastičnosti uzoraka sa svake strane postavljeni su mali utezi kako bi uzorci ostali u ravnom položaju. Iznad uzorka postavljena je igla koja služi za doziranje kapljica određene tekućine. Volumen kapi bio je 1  $\mu$ l. Pomicanje postolja na kojem se nalazi uzorak i ispuštanje kapljica iz igle vodilo se računalnim programom kao i mjerenje kontaktnih kutova. Kontaktni kut izmjeren je metodom viseće kapi, osam puta na svakom uzorku, na različitim pozicijama uzorka. (Slika 16 i 17).



Slika 16. Prikaz kapi tekućine na fotopolimernom uzorku



Slika 17. Mjerenje kontaktnog kuta pomoću metode viseće kapi

Izvor: (<https://eprints.grf.unizg.hr/2478/1/Doktorski%20rad%20Tomašegović%20Tamara.pdf>)

Sva mjerenja kontaktnog kuta na uzorcima obavljena su u istom trenutku nakon što je kap dotaknula površinu fotopolimera - sa zadržkom od 4 sekunde, a zatim je izračunata prosječna vrijednost [38]. Slobodna površinska energija je izračunata WORK metodom, primjenjivom za karakterizaciju polimera, aluminijske i karakterizaciju premaza. ( Jednadžba 3. )

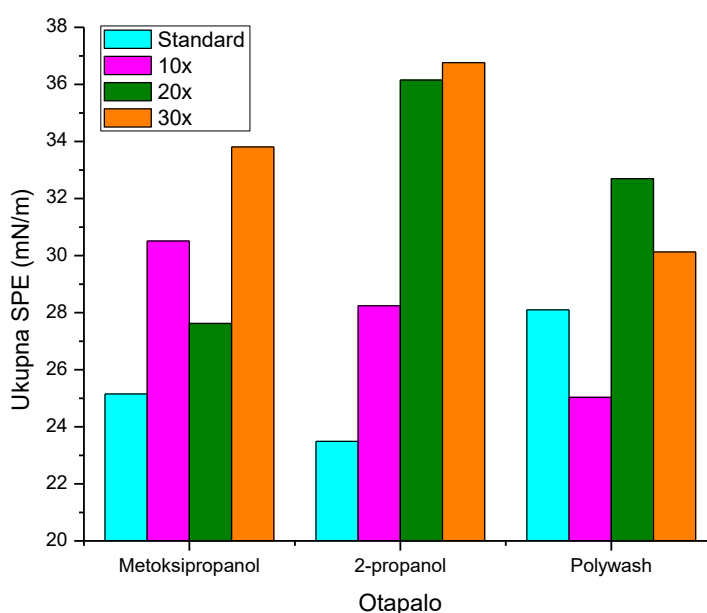
$$\frac{(1-\cos\theta) \cdot \gamma_s}{2\sqrt{\gamma_l^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} \sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad (3)$$

Površinska napetost krutine u jednadžbi označena je sa  $\gamma_s$  i površinska napetost tekućine sa  $\gamma_l$  i disperzivni dio površinske napetosti sa  $\gamma^D$  i polarni dio površinske napetosti sa  $\gamma^P$  i  $\theta$  je kontaktni kut. [39]



### 3.3.1 Rezultati mjerenja slobodne površinske energije

Dijagrami 3 i 4 prikazuju rezultate izračuna ukupne slobodne površinske energije (SPE) gumenih i fotopolimernih uzoraka tiskovnih formi nakon UV tretmana i bubrenja u korištenim otapalima. Polarna komponenta slobodne površinske energije obiju vrsta tiskovnih formi je zanemariva (oko 0,1 mN/m), pa su stoga disperzna i ukupna slobodna površinska energija gotovo jednake po iznosu.

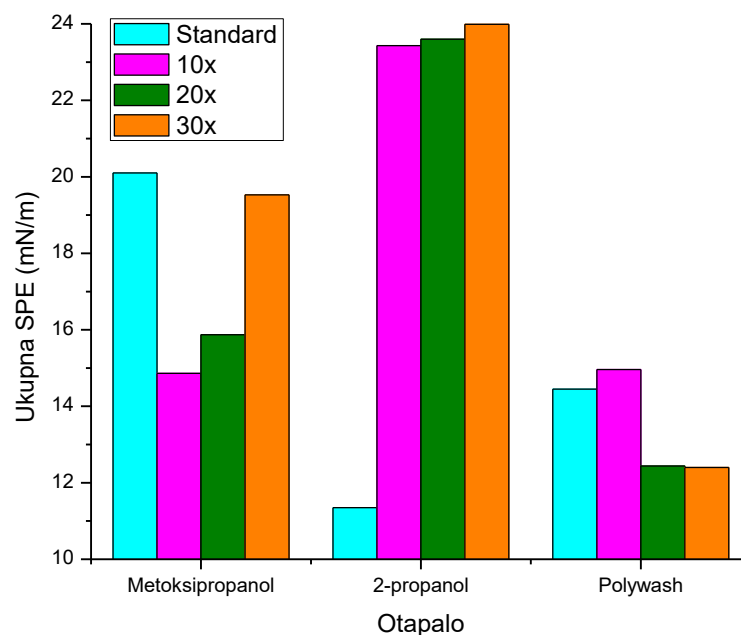


Dijagram 3. Ovisnost ukupne slobodne površinske energije fotopolimera o UV tretmanu i bubrenju u otapalima

Slobodna površinska energija standardnog fotopolimernog uzorka nakon bubrenja u metoksipropanolu iznosi 25,1 mN/m; 23,5 mN/m za standardni uzorak bubren u 2-propanolu i 28 mN/m za standardni uzorak bubren u Polywashu. Iz Dijagrama 3 je vidljivo da produženjem trajanja UV tretmana SPE generalno raste za sve uzorke te uzorak tretiran sa 30 prolaza u UV komori uvijek ima višu SPE od standardnog uzorka, što su prijašnja istraživanja već pokazala. Ipak, porast SPE nije kontinuiran za uzorke izlagane metoksipropanolu i Polywashu, već postoje padovi u iznosu SPE – konkretno, za uzorak UV-tretiran 20x nakon izlaganja metoksipropanolu i za uzorak UV-

tretiran 10x nakon izlaganja Polywashu. Obzirom na kompleksnije promjene koje se odvijaju na površini fotopolimera uslijed UV tretmana (stvaranje veza s kisikom, pucanje nekih dvostrukih veza, migracija zaštitnih voskova male molekulske mase na površinu), postoje različita trajanja UV tretmana koji će izazvati jaču interakciju između pojedinog otapala i fotopolimernog uzorka. Zbog toga za te uzorke specifično dolazi do promjena u inače već predzadanom i istraženom trendu porasta/pada SPE. Pad SPE za ovaj tip uzoraka generalno znači migraciju voskova na površinu, ili početak degradacije materijala. Analiza dinamike bubrenja stoga će dati bolji uvid u promjene koje se odvijaju na uzorcima.

Dijagram 4 prikazuje trendove promjena SPE na gumenoj tiskovnoj formi.



Dijagram 4. Ovisnost ukupne slobodne površinske energije gumениh uzoraka o UV tretmanu i bubrenju u otapalima

Standardni uzorak koji nije tretiran dodatnim UV tretmanom nakon bubrenja u metoksipropanolu ima SPE od 20 mN/m, 11,4 mN/m nakon bubrenja u 2-propanolu i 14,5 mN/m nakon bubrenja u Polywashu. Promjene SPE uzoraka tretiranih dodatnim UV zračenjem pokazuju drugačiji trend od fotopolimerne

tiskovne forme za uzorke bubrene u metoksipropanolu i Polywashu. Pad SPE za uzorke tretirane sa 10 i 20 prolaza u UV komori nakon bubrenja u metoksipropanolu ukazuju na jaču interakciju, tj. povećanu kompatibilnost između tog otapala i gumene tiskovne forme. Pad SPE nakon dužeg UV tretmana i izlaganja Polywashu ukazuje na narušavanje površinske strukture uslijed izlaganja otapalu te stoga nije preporučljivo koristiti dodatne UV tretmane na gumenim tiskovnim formama ako se u procesu reprodukcije koristi Polywash. Uzorci nakon bubrenja u 2-propanolu, kao i za fotopolimerne tiskovne forme, pokazuju stalni trend rasta SPE, što znači da 2-propanol nema značajniji utjecaj na umreženost strukture na površini

### **3.4 Analiza bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka**

Mjerenja stupnja bubrenja izvedena su gravimetrijskom metodom [40], u kontroliranom okruženju s konstantnom temperaturom od 25 ° C. Kao sredstva za bubrenje korišteni su metanpropanol (ACS-stupanj), 2-propanol (ACS-stupanj) i Polywash (ACS-stupanj) zbog različitih vrsta i jakosti njihovih molekularnih veza, a samim tim i različitim utjecajem na korištene materijale. Otapala mogu uzrokovati bubrenje i djelomično otapanje fotopolimernog i gumenog materijala koji se koristi u proizvodnji tiskovne forme. Analiza bubrenja fotopolimernog i gumenog materijala u otapalima korištena su za dobivanje detaljnijeg uvida u interakciju otapala i tiskovnih formi prilikom UV tretmana.

Uzorci fotopolimera i gume uronjeni su u metoksipropanol, propanol i Polywash kroz razdoblja do 360 minuta, nakon čega je vaganje pokazalo da je postignuta ravnoteža bubrenja. Normalizirani stupnjevi bubrenja ( $M_t$ ) za kontrolna razdoblja od 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i 360 minuta izračunati su korištenjem jednadžbe (4) :

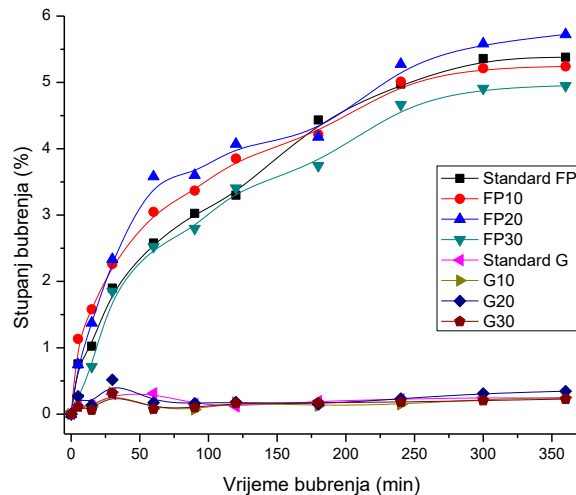
$$M_t = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100\% \quad (4)$$

pri čemu  $M_t$  označava masu natečenog polimera u trenutku  $t$ , a  $m_o$  masu uzorka suhog polimera prije uranjanja. Nakon bubrenja, uzorci su sušeni 24

sata na temperaturi  $22\pm 1$  °C kako bi se osiguralo potpuno isparavanje preostalog otapala iz uzoraka prije mjerenja SPE.

Prilikom uranjanja uzorka u otapala poznatih parametara topljivosti, normalizirani stupnjevi bubrenja (Jednadžba 4) daju podatke o "kompatibilnosti" materijala i specifičnog otapala. Slični kohezijski parametri uronjenog materijala s parametrima topljivosti otapala rezultiraju većim stupnjem bubrenja i mogućim djelomičnim otapanjem. [41]

Rezultati bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u metoksiopropanolu prikazani su na dijagramu 5, rezultati bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u izopropanolu prikazani su na dijagramu 6 i rezultati fotopolimernih i gumenih uzoraka u otopini Polywashu prikazani su dijagramom 7.

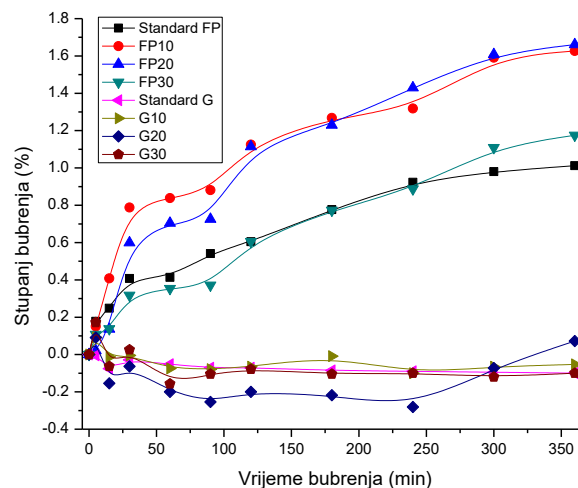


Dijagram 5. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenskom trajanju bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u metoksiopropanolu

Normalizirani stupnjevi bubrenja nalaze se na Y-osi i opisuju postotni porast mase uzoraka između 0-360 minuta uranjanja u otapala. Standardni fotopolimerni uzorak (standard FP) ima najveću vrijednost stupnja bubrenja u metoksiopropanolu od 5,4% i u vremenskom razdoblju od 360 minuta. Ovo ukazuje na najjače interakcije ovog uzorka sa metoksiopropanolom zbog najmanjeg stupnja umreženosti u odnosu na ostale uzorke. Zbog manjeg stupnja umreženosti, otapalo može lakše ući u strukturu fotopolimera, što može izazvati probleme tokom tiska (metoksiopropanol je sastavni dio nekih tiskarskih

boja). Ostali trendovi bubrenja u metoksipropanolu za fotopolimerni uzorak odgovaraju obrnuto proporcionalno trendovima SPE. Tako uzorak tretiran sa 30 prolaza u UV komori prikazuje najmanji ravnotežni stupanj bubrenja. S druge strane, stupnjevi bubrenja gumene tiskovne forme u metoksipropanolu su zanemarivi. Stoga ja za reprodukcijski proces u kojem se koristi metoksipropanol dobro preporučiti korištenje gumene tiskovne forme.

Dijagram 6 prikazuje stupnjeve bubrenja u 2-propanolu. Kao što je vidljivo, fotopolimerni uzorci tretirani s 10 i 20 prolaza u UV komori prikazuju najbolju kompatibilnost sa 2-propanolom u smislu interakcija. Sam trend bubrenja prati uobičajeni trend UV-tretirane fotopolimerne tiskovne forme, te maksimalni stupanj bubrenja ne prelazi 1,7 %. Stoga je moguće zaključiti da 2-propanol ne utječe značajno na strukturu fotopolimerne tiskovne forme i da je sigurna za korištenje u smislu utjecaja na kvalitetu tiskovne forme.

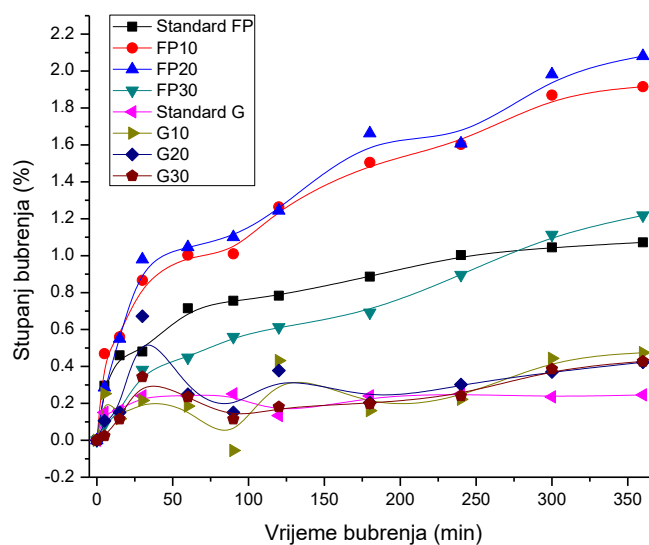


Dijagram 6. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenskom trajanju bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u 2-propanolu

S druge strane, vidljivo je da 2-propanol djelomično otapa gumenu tiskovnu formu. Gumena tiskovna forma također ima u strukturi zaštitne niskomolekularne spojeve koji kod izlaganja UV zračenju i otapalima migriraju na površinu. Budući da mjerenja SPE nisu ukazala na narušavanje površinske strukture gumene tiskovne forme nakon izlaganja 2-propanolu, moguće je

zaključiti da 2-propanol otapa upravo navedene zaštitne spojeve na površini tiskovne forme.

Naposlijetku, Dijagram 7 prikazuje stupnjeve bubrenja korištenih uzoraka u Polywashu, univerzalnom sredstvu za pranje tiskovnih formi za fleksotisak. Za fotopolimerne uzorke, trednovi bubrenja su vrlo slični kao u 2-propanolu, ali ipak nešto izraženiji. Ponovo su najjače interakcije između otapala i fotopolimera prisutne za uzorke izložene 10 i 20 prolazaka u UV komori. Maksimalni stupanj bubrenja je 2,1 %, što je i dalje prihvatljivo za korištenje otapala u reprodukcijском procesu.



Dijagram 7. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenskom trajanju bubrenja fotopolimernih i gumenih uzoraka u Polywashu

Za razliku od 2-propanola, Polywash ne otapa gumenu tiskovnu formu, već dolazi do blagog bubrenja koje je najmanje izraženo na standardnom uzorku, što ukazuje da dodatni UV tretman zapravo pojačava interakciju između gumene tiskovne forme i Polywasha, te bi se tretman u tom slučaju trebalo izbjegavati.

#### **4. Zaključak**

U ovom završnom radu analizirani su utjecaji dodatnih UV tretmana na promjenu svojstava i otpornosti fotopolimerne i gumene tiskovne nakon izlaganja različitim otapalima (metoksipropanolu, 2-propanolu i Polywashu). Rezultati mjerenja tvrdoće, slobodne površinske energije i analiza dinamike bubrenja ukazali su na jasne razlike između svojstava fotopolimerne i gumene tiskovne forme za fleksotisak. Iz dobivenih rezultata moguće je zaključiti sljedeće:

- Prilikom korištenja otapala u reprodukcijском procesu fleksotiska, potrebno je imati u vidu direktan utjecaj uobičajenih otapala na površinska svojstva fotopolimerne i gumene tiskovne forme – utjecaj je prisutan i nakon sušenja i bez vidljivih oštećenja na površine tiskovne forme,
- Moguće je koristiti dodatni UV tretman tiskovnih formi kako bi se interakcija tiskovne forme za fleksotisak i otapala svele na minimum,
- Korištena otapala većinom ne utječu značajno na tvrdoću tiskovnih formi nakon sušenja, već prvenstveno na površinska svojstva; posebno ako je na tiskovnoj formi primijenjen dodatni UV tretman,
- Metoksipropanol uzrokuje izraženo bubrenje fotopolimerne tiskovne forme (do 5,5%), što je moguće smanjiti produljenjem dodatnog UV tretmana,
- 2-propanol i Polywash sigurni su za korištenje u kontaktu s fotopolimernom tiskovnom formom u smislu utjecaja na površinu,
- 2-propanol djelomično otapa gumenu tiskovnu formu (gubitak mase od 2%), što je manje izraženo ako na tiskovnoj formi nisu primijenjeni UV tretmani,
- Gumena tiskovna forma je generalno vidljivo otpornija na utjecaje otapala od fotopolimerne.

Ovaj završni rad pokazao je da je moguće optimizirati otpornost tiskovne forme za fleksotisak na otapala koristeći dodatne UV tretmane površine. Na taj način, uz prilagodbu iznosa slobodne površinske energije tiskovne forme zahtjevima

reprodukcijskog procesa i odabirom materijala tiskovne forme moguće je minimalizirati eventualne deformacije u tisku i probleme s prijenosom boje prilikom korištenja različitih otapala.



## **5. LITERATURA**

- [1] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 1, Radni tok grafičke reprodukcije
- [2] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, Tiskovna forma za visoki tisak-Computer-to-Flex
- [3] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, Pojam Computer to Plate (CtP)
- [4] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, CtP sustavi ispisa-formiranje tiskovnog elementa
- [5] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, CtP sustavi ispisa-formiranje tiskovnog elementa
- [6] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 1, Radni tok grafičke reprodukcije
- [7]
- \*\*\*[https://www.birkan.de/pdf/en/BIRKAN\\_Laser-engraved-elastomer-printing-plates\\_en.pdf](https://www.birkan.de/pdf/en/BIRKAN_Laser-engraved-elastomer-printing-plates_en.pdf)
- \*\*\*<https://www.birkan.de/en/products/printingplates.html#chap2>
- [8] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, Tiskovna forma za visoki tisak-Computer-to-Flex
- [9] Sanja Mahović Poljaček, Nastavni materijali iz kolegija Tiskovne forme 2, Tiskovna forma za visoki tisak-Computer-to-Flex
- [10] Sonja Jamnicki, Nastavni materijali iz kolegija Tiskarske boje, Boje po tehnikama tiska: svojstva boja za visoki i plošni tisak
- [11] D. MANTIS, DFH Druckfarben, Solvent based printing inks\_A.ppt
- [12] D. MANTIS DFH Druckfarben, Solvent based printing inks\_A.ppt

- [13] Sonja Jamnicki, Nastavni materijali iz kolegija Tiskarske boje, Boje po tehnikama tiska: svojstva boja za visoki i plošni tisak
- [14] D. MANTIS, DFH Druckfarben, Solvent based printing inks\_A.ppt
- [15] Hildebrand, J. H., *The Solubility of Non-Electrolytes* New York: Reinhold, 1936
- [16] Hildebrand, J. H., *The Solubility of Non-Electrolytes* New York: Reinhold, 1936
- [17] Hildebrand, J. H., *The Solubility of Non-Electrolytes* New York: Reinhold, 1936
- [18] Barton, Allan F. M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1983.
- [19] SI Hildebrand values from Barton. *Handbook of Solubility Parameters*, CRC Press, 1983
- [20] Feller, Robert L., Nathan Stolow, and Elizabeth H. Jones, *On Picture Varnishes and Their Solvents*. Cleveland: The Press of Case Western Reserve University, 1971.
- [21] Barton, Allan F. M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1983.
- [22]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [23]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [24]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [25]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [26]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>
- [27]\*\*\* <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>

[28] Mirela Rožić, Nastavni materijali iz kolegija, Kemija u grafičkoj tehnologiji, Tlak pare otopina

[29] Hansen, Charles M., "The Three Dimensional Solubility Parameter Key to Paint Component Affinities: 1. Solvents Plasticizers, Polymers, and Resins," *Journal of Paint Technology*, Vol. 39, No. 505, 1967.

Hansen, Charles M., "The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: 11.Dyes, Emulsifiers, Mutual Solubility and Compatibility, and Pigments," *Journal of Paint Technology*, Vol. 39, No. 51 1, 1967.

Hansen, Charles M., "The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: 111.Independent Calculations of the Parameter Components," *Journal of Paint Technology*, Vol. 39, No. 511, 1967.

[30] Hansen, Charles M., "The Universality of the Solubility Parameter Concept," I & E C Product Research and Development, Vol. 8, No. 1, 1969.

[31] Occupation Safety and Health Branch Labour Department, Guidance Notes on Chemical Safety in Printing Industry, First edition December 2004.

[32]\*\*\*<http://en.technigraf.de/portfolio/aktiprint-l/>

[33]\*\*\*<http://microfluidics.cnsi.ucsb.edu/tools/Novascan%20UVOzone%20cleaner%20user%20guide.pdf>

[34]

\*\*\*<https://eprints.grf.unizg.hr/2478/1/Doktorski%20rad%20Tomašegović%20Tamara.pdf>

[35]\*\*\* [https://en.wikipedia.org/wiki/Shore\\_durometer](https://en.wikipedia.org/wiki/Shore_durometer)

[36]\*\*\*<https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/>

[37]\*\*\*<https://eprints.grf.unizg.hr/2478/1/Doktorski%20rad%20Tomašegović%20Tamara.pdf>

[38] D. K. Owens, R. C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 13 (1969), Issue 8, 1741-1747

[39] C. J. Van Oss, R. F. Giese, Z. Li, K. Murphy, J. Norris, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, (1993)

[40] J. Liu, X. J. Zheng, K. Y. Tang, *Study on the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films*, Reviews on Advanced Material Science, Volume 33 (2013), 452-458

[41] B. A. Miller-Chou, J. L. Koenig, *A review of polymer dissolution*, Progress in Polymer Science, Volume 28 (2003), 1223–1270