

Tiskovna forma za visoki tisak od biorazgradivih polimera

Priselac, Dino

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:216:273037>

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

DINO PRISELAC

TISKOVNA FORMA ZA VISOKI TISAK OD BIORAZGRADIVIH
POLIMERA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

DINO PRISELAC

**TISKOVNA FORMA ZA VISOKI TISAK OD
BIORAZGRADIVIH POLIMERA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr.sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:

Dino Priselac

Zagreb, 2017.

Rješenje o odobrenju teme diplomskog rada

ZAHVALE

Zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Sanji Mahović Poljaček te neposrednoj voditeljici dr.sc. Tamari Tomašegović na iskazanoj pomoći i savjetima u izradi ovoga rada. Također se zahvaljujem prof.dr.sc. Mireli Leskovic koja je omogućila provedbu istraživanja.

Zahvaljujem se i svojim roditeljima te djevojci Silviji na podršci i razumijevanju.

SAŽETAK

Prateći trend razvoja ekološki povoljnijih postupaka u grafičkoj tehnologiji gdje su izbačeni pojedini postupci i kemikalije, svrha ovog rada jest napraviti ekološki prihvatljivu tiskovnu formu za visoki tisak od biorazgradivih materijala. Osnovni materijali koji će se primjenjivati u izradi ovih tiskovnih formi su biorazgradivi PLA (polilaktična kiselina), PCL (polikaprolakton) te kokosova vlakna. PLA ili polilaktična kiselina je biorazgradivi i bioaktivni termoplastični alifatski poliestar dobiven iz obnovljivih izvora poput kukuruznog škroba, korijena tapioke ili šećerne trske. PCL je biorazgradivi poliestar niske temperature tališta (oko 60 °C). Na dobivenim polimerima vršena su razna ispitivanja poput diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize, mjerenja tvrdoće polimera, ispitivanje prekidne čvrstoće te određivanje slobodne površinske energije. Primarna primjena dobivenog materijala jest tiskovna forma za slijepi tisak.

KLJUČNE RIJEČI: biorazgradivost, PLA, PCL, tiskovna forma

ABSTRACT

Following the trend of environmentally friendly processes in the graphic technology where certain processes and chemicals are excluded, the aim of this work is to invent environmentally friendly printing plate for letterpress made from biodegradable materials. The essential materials that will be used for making these printing plates are biodegradable PLA (polylactic acid), PCL (polycaprolactone) and coconut fibers. PLA is biodegradable and bioactive thermoplastic aliphatic polyester made from renewable sources such as corn starch, tapioca root and sugar cane. PCL is biodegradable polyester with low melting point (around 60 °C). Various tests were made on the created polymers, for example differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, measuring hardness of polymer, tensile strength test and determining the surface free energy. The primary use of this material is printing plate for blind embossing.

KEYWORDS: biodegradability, PLA, PCL, printing plate

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. RAZVOJ FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK	2
2.2. MATERIJALI ZA IZRADU FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK	3
2.2.1. Tekući fotopolimeri	5
2.2.2. Kruti fotopolimer	6
2.2.3. Fotopolimeri za CtP postupke	6
2.3. BIORAZGRADIVI MATERIJALI	7
2.3.1. Razvoj i primjena biorazgradivih materijala.....	8
2.3.2. Potencijal biorazgradivih materijala za korištenje u grafičkoj tehnologiji.....	11
2.3.3. Primjena biorazgradivih materijala u izgradnji tiskovne forme za visoki tisak.....	15
2.4. POSTUPCI DOBIVANJA FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK I NJIHOVA SVOJSTVA	16
2.4.1. Konvencionalni postupak dobivanja fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak..	16
2.4.2. CtP postupak dobivanja fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak	18
2.5. SLIJEPI TISAK I PRIMJENA ZA FUNKCIONALNE I DEKORATIVNE SVRHE	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. MATERIJALI I UREĐAJI	25
3.2. PRIPREMA UZORAKA	27
3.3. PROVEDBA MJERENJA	30
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	30
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	31
3.3.3. Mjerenje tvrdoće materijala	32
3.3.4. Određivanje slobodne površinske energije biorazgradivih tiskovnih formi.....	33
3.3.5. Mehaničko ispitivanje prekidne čvrstoće	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	36
4.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA	53
4.3. MJERENJE TVRDOĆE MATERIJALA	71
4.4. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA	72
4.5. MEHANIČKO ISPITIVANJE PREKIDNE ČVRSTOĆE	73
5. ZAKLJUČCI	77
6. POPIS LITERATURE	79

1. UVOD

Biorazgradivi materijali u posljednjih desetak godina bilježe porast proizvodnje i uporabe na sve širim područjima ljudske djelatnosti, od medicine, autoindustrije i poljoprivrede pa sve do grafičke tehnologije gdje koristi veliki udio biorazgradivih materijala, primarno u izradi raznovrsne ambalaže, a razvojem 3D printera započinje i razvoj raznih filamenata biljnog porijekla. U izradi tiskovnih formi biorazgradivi materijali koristili su se još davno kad su tiskovne forme bile izrađivane od gume dobivene iz kaučuka. U 20. stoljeću dolazi do pojave sintetičkih polimera koji ubrzo zamjenjuju gumu pa se do danas za izradu tiskovnih formi koriste fotopolimerni materijali.

Cilj ovoga rada jest unaprjeđenje ekološki povoljnih procesa izrade tiskovnih formi za visoki tisak korištenjem alternativnih, biorazgradivih materijala. Specifično, novi pristup izradi tiskovnih formi primarno za slijepi tisak očitovat će se kroz optimizaciju udjela biorazgradive polilaktične kiseline (PLA) i polikaprolaktona (PCL) u smjesi te dodatak prirodnih vlakana za poboljšanje mehaničkih svojstava buduće tiskovne forme.

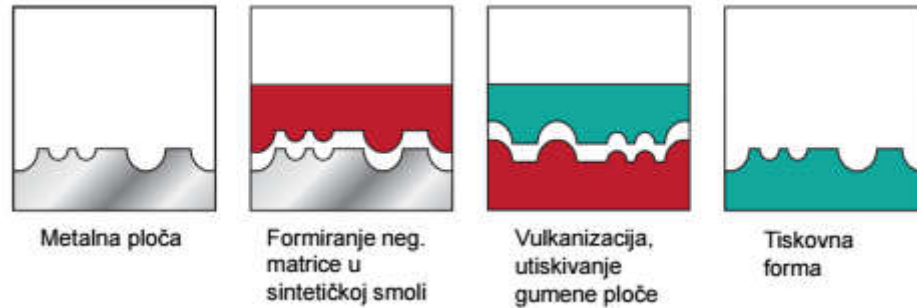
Hipoteze istraživanja su:

1. Iz smjese PLA i PCL optimiziranog udjela komponenti moguće je proizvesti materijal s mehaničkim svojstvima pogodnima za izradu tiskovne forme za visoki tisak.
2. Dodatak prirodnih vlakana u smjesu PLA i PCL poboljšat će potrebna mehanička svojstva materijala/tiskovne forme.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. RAZVOJ FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK

Tehnika visokog tiska pojavljuje se još u 6. stoljeću u Kini, gdje su se za otiskivanje koristile rezbarene drvene pločice. U Europi se tehnika visokog tiska pojavljuje u 15. stoljeću Gutenbergovim izumom pomičnih slova koja su bila izrađena od olova. Osim olova, tiskovne forme za visoki tisak su se izrađivale i od slitina, cinka, magnezija, kositra i antimona. Kasnije se kao materijal za izradu forme počinje koristiti guma koja se dobiva od kaučuka pa se može smatrati prvim biorazgradivim materijalom korištenim u izradi tiskovne forme za visoki tisak. [1] Gumene tiskovne forme koristile su se u fleksotisku sve do pojave fotopolimernih materijala sredinom 20. stoljeća. Forma se izrađivala tako da bi se prvo metalna ploča koja je bila izgrađena od cinka, bakra ili magnezija osvojila negativskim fotoosjetljivim slojem, a zatim bi se osvjetljavala kroz negativski predložak. Dio fotoosjetljivog sloja koji nije bio osvjetljen ostao je topiv te se odstranio procesom razvijanja pomoću određenog otapala. Nakon toga slijedi proces jetkanja u otopini kiseline (dušične) odgovarajuće koncentracije. Na mjestima gdje je fotoosjetljivi sloj uklonjen, dušična kiselina otapa metal, dok na mjestima gdje se nalazi fotoosjetljivi sloj ne dolazi do otapanja jer taj sloj štiti metal od jetkanja. Nakon procesa jetkanja dobiva se reljef u metalnoj ploči s tiskovnim elementima koji su uzdignuti te slobodnim površinama koje su udubljene. Dobivena reljefna ploča se zatim utiskuje na vrući prijenosni materijal (bakelit) te se tako dobiva negativska matrica i u materijalu ostaje reljef. U reljef se izlije guma, a nakon toga slijedi proces vulkanizacije. Na kraju se guma vadi iz kalupa dok je još topla i tiskovna forma je spremna za korištenje. (Slika 1) Gumene tiskovne forme imaju lošu dimenzionalnu stabilnost, stoga se u tisku pojavljuje veliki dot gain (prirast rasterskog elementa). [2] [3] Iako su izgrađene od biorazgradivog materijala, nisu ekološki prihvatljive zbog uporabe dušične kiseline u postupku razvijanja. Danas se koriste vrlo rijetko, a dobivaju se CtP postupkom tako da se laserskom ablacijom stvaraju slobodne površine.[4]



Slika1 - postupak dobivanja gumene tiskovne forme

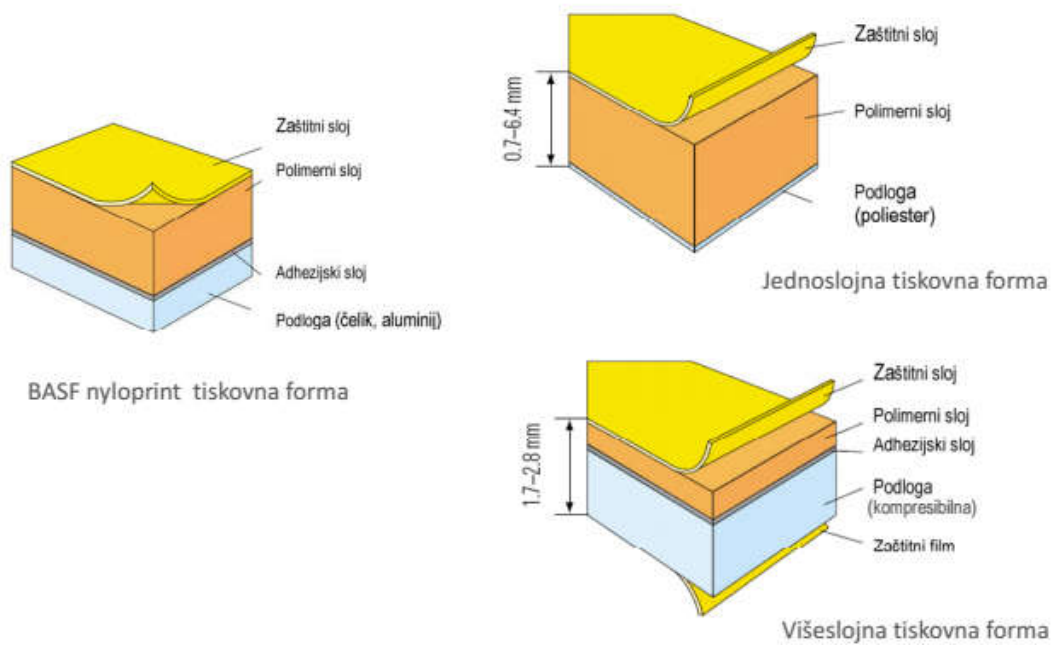
Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-015/pluginfile.php/229863/mod_resource/content/1/Predavanje5.pdf

Prva fotopolimerna tiskovna forma za fleksotisak predstavljena je 1972. godine. Bila je napravljena od tekućeg fotopolimera. 1974. godine DuPont je predstavio prvu tiskovnu formu napravljenu od čvrstog polimera pod nazivom Cyrel. [5] Danas se za fleksotisak koriste tiskovne forme dobivene digitalnim postupkom u CtP uređajima koje su također izgrađene od fotopolimera, ali na sebi imaju još jedan dodatni sloj čija je uloga simulacija filma na tiskovnoj formi. [2]

2.2. MATERIJALI ZA IZRADU FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK

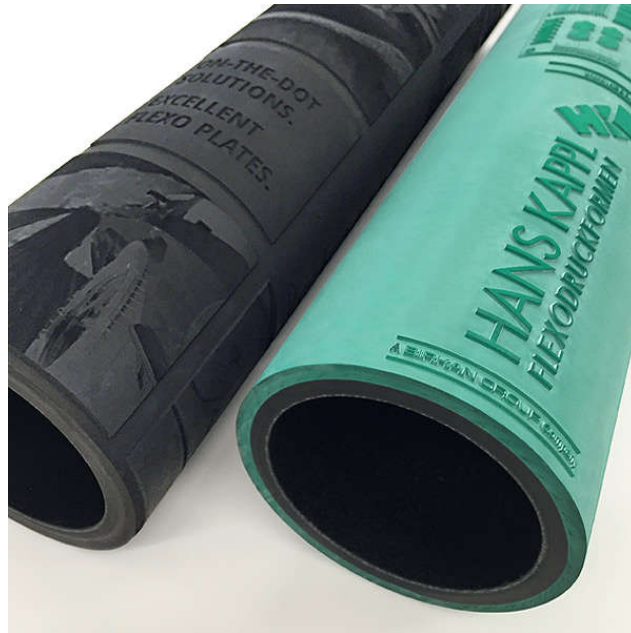
Tiskovne forme za visoki tisak izrađene od fotopolimernih materijala razlikuju se po tvrdoći i debljini ovisno o supstratu i motivu koji se želi otisnuti, ali i o materijalu na koji se otiskuje. Postoji nekoliko vrsta tiskovnih formi koje se međusobno razlikuju po slojevima koji ih izgrađuju. (Slika 2) Ovisno na koju podlogu će se otiskivati, postoje razne vrste bojila za fleksotisak, stoga je važno odabrati dobar materijal kako bojilo ne bi naštetilo tiskovnoj formi. Tiskovna forma može biti ravna i pričvršćena na aluminijsku podlogu ili na plastičnoj foliji s adhezivom ili obostrano adhezivnim filmom, a također može biti izrađena u cilindričnom obliku, tzv. sleeve tiskovne forme. (Slika 3) Takve tiskovne forme se danas koriste samo u CtP tehnologiji. [2] Prednosti sleeve tehnologije su što ne dolazi do deformacije tiskovne forme prilikom postavljanja na temeljni

cilindar u tiskarskom stroju jer se ispis na tiskovnu formu vrši u CtP uređaju istog promjera kao što je i promjer temeljnog cilindra. Lakše se postiže registar u tisku, a dolazi i do uštede vremena zbog bržeg postavljanja i skidanja tiskovne forme s temeljnog cilindra. [3]



Slika2 - presjek različitih TF za visoki tisak

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/229863/mod_resource/content/1/Predavanje5.pdf



Slika3 - prikaz sleeve tiskovnih formi za fleksotisak
Izvor: <http://www.kappl.de/en/sleeves.html>

Za izradu konvencionalnih fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak koristi se tekući fotomonomer, a od krutih to su čvrsta smjesa tekućeg fotomomera i čvrstog polimera te čvrsti polimer koji može dalje fotopolimerizirati. Neobrađeni polimeri sastoje se od nezasićenih monomera, elastomera i UV fotoinicijatora čija je uloga pokretanje fotokemijske reakcije u polimeru. Topivi su u vodi i organskim otapalima. Mogu se koristiti za izradu kopirnih slojeva, ali i za izradu čitave tiskovne forme. Kopirni slojevi načinjeni od fotopolimera su dugotrajni pa se koriste za izradu predoslojenih ploča. [1]

Za izradu CtP fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak koriste se polimeri koji na sebi nose dodatni sloj (masku) čija je uloga simulacija filma. Postoje dvije vrste takvih maski, jedna je LAMS maska, a druga je TIL film. [6]

2.2.1. Tekući fotopolimeri

Postupak u kojem se za izradu tiskovne forme za visoki tisak koristi tekući monomer naziva se još i mokri postupak. U tom postupku se na polimernu foliju ili metalnu podlogu nanese sloj tekućeg fotoosjetljivog monomera, a nakon nanošenja slijedi osvjetljavanje kroz kopirni predložak. Za vrijeme osvjetljavanja

fotoni iz izvora svjetlosti prodiru kroz prozirni dio kopirnog predloška, ulaze u kopirni sloj te pokreću raspad fotoinicijatora čime započinje polimerizacija. Nakon osvjetljavanja slijedi razvijanje određenim otapalima pri čemu se odstranjuju dijelovi kopirnog sloja koji nisu polimerizirali prilikom djelovanja svjetla. [1]

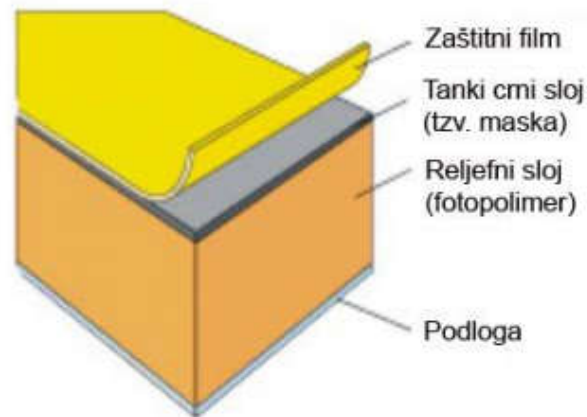
2.2.2. Kruti fotopolimer

Čvrsta smjesa tekućeg fotomomera i čvrstog polimera predstavlja fotosjetljivu smjesu koja se može nanijeti na podlogu te se tako dobije predoslojena ploča za izradu tiskovnih formi. Kod ovakvih fotopolimera prilikom razvijanja neosvijetljeni dijelovi kopirnog sloja moraju biti podjednako dobro topljivi u određenom otapalu. Nakon što dođe do fotopolimerizacije, fotomonomer prelazi u polimer i njegovi lanci se isprepletu s lancima već postojećeg čvrstog polimera. Novonastala smjesa ne može se ukloniti otapalom. Drugi primjer krutog fotopolimera jest čvrsti polimer koji može dalje fotopolimerizirati. Takvi polimeri imaju prostrane lance u kojima postoje nezasićene veze između ugljikovih atoma. Djelovanjem izvora svjetla na nezasićene veze između ugljikovih atoma u lancima polimera pucaju, a slobodne valencije povezuju lance i time stvaraju novi polimer čije molekule imaju mrežastu strukturu rasprostranjenu u sve tri dimenzije. [1]

2.2.3. Fotopolimeri za CtP postupke

Fotopolimeri za CtP postupke osim fotopolimernog sloja na sebi sadrže i dodatni crni sloj koji predstavlja masku to jest ima ulogu filma na toj tiskovnoj formi. Dijelovi filma mogu se laserskom ablacijom odstraniti kako bi se osvjetljavanjem tiskovne forme na tim područjima stvorili tiskovni elementi. Primjeri fotopolimernih formi za CtP postupke su LAMS maska, TIL film i DuPont Cyrel. Kod LAMS maske film se tvornički nanosi na površinu fotopolimera, a kod TIL filma dodatni sloj se nalazi na prijelaznom mediju i s

njega se prenosi na površinu fotopolimera. Kod Cyrel tiskovnih formi nema kemijske obrade već se obrada temelji na termalnoj tehnologiji. [6]



Slika4 - presjek TF za CtP postupke

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/240296/mod_resource/content/1/Predavanje11-ok.pdf

2.3. BIORAZGRADIVI MATERIJALI

Biorazgradivi materijali su materijal koji djelovanjem mikroorganizama ulaze u biokemijski proces konverzije materijala u vodu, biomasu, ugljikov dioksid ili metan. Mogu biti prirodnog, ali i sintetskog porijekla. Proces biorazgradnje materijala se sastoji od dvije faze. Prva faza je faza smanjivanja polimernog lanca kidanjem ugljikovih veza u uvjetima djelovanja topline, vlage i uz prisutnost mikroorganizama. Druga faza biorazgradnje započinje kad niže molekularni ugljikovi lanci postanu energetski izvori mikroorganizama. Ovaj je proces u potpunosti potvrđen kao biorazgradnja tek kad ugljikovi spojevi postanu hrana mikroorganizmima i bivaju pretvoreni u vodu, biomasu, ugljikov dioksid ili metan. Većina ugljikovodika, bjelančevina i masti te jednostavni i složeni ugljikohidrati razmjerno se brzo biološki razgrađuju. Lako su razgradljivi i sapuni i linearni sulfonati te mnogi drugi spojevi. Biološka razgradnja može se odvijati aerobno i anaerobno. [7] [8]

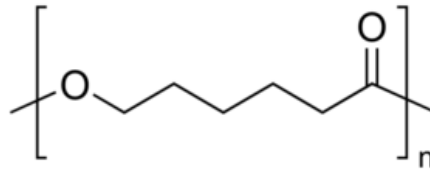
2.3.1. Razvoj i primjena biorazgradivih materijala

Polimeri su poznati ljudima još od antičkih vremena. Jedan od prvih polimera bila je smola biljaka. Koristila se kao građevinski materijal, a kasnije kada su ljudi počeli istraživati svijet oko sebe poslužila je i kao vodootporni premaz na brodovima. S obzirom da u to vrijeme nisu imali dovoljno znanja, uporaba tadašnjih polimera nije bila široka. Prirodna guma je otkrivena tek oko 1495. godine kada je Kristofor Kolumbo došao u Ameriku. U 20. stoljeću počinju se sve više koristiti sintetički polimeri dobiveni iz nafte, a njihova dominacija traje sve do danas. [9]

Posljednjih godina u svijetu sve više raste ekološka osviještenosti i na mnoge načine se nastoji smanjiti zagađenje okoliša, stoga sve više u uporabu ulaze biorazgradivi polimeri koji svakim danom imaju sve veću primjenu u brojnim granama ljudske djelatnosti, za proizvodnju ambalaže, u medicini i farmaciji, poljoprivredi, autoindustriji, ali i za izradu mnogih drugih predmeta koji nas okružuju. [10] Također, kroz sljedećih nekoliko desetljeća vjerojatno će doći do potpunog nestanka nafte, a time i do nemogućnosti izrade polimernih materijala bez kojih je danas život gotovo nezamisliv, stoga je važno na vrijeme pronaći valjanu alternativu koja će, osim kvalitetom, svojom ekološkom prihvatljivošću zadovoljiti potrebe suvremenog čovjeka, ali i očuvati čitavi ekosustav.

Polikaprolakton (PCL) (Slika 5) je biorazgradivi polimer sintetičkog porijekla. Sintetiziran je još početkom 1930-ih godina. Hidrofoban je i polukristalan polimer. Kristalnost mu se smanjuje povećanjem molekularne mase. Ima nisko talište, na oko 60 °C, a temperatura staklastog prijelaza mu je pri -60 °C. Lako je topljiv pri sobnoj temperaturi u kloroformu, diklormetanu, ugljikovu tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu, 2-nitropropanu, a loše se otapa u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformaldehidu, acetonitrilu. U potpunosti je netopljiv u alkoholu, eteru, dietil eteru i petroleju. Žilav je pa je pogodan za miješanje s drugim polimerima, poput celuloznog propionata, celuloznog acetata, butirata te polilaktične kiseline, kako bi im povećao otpornost na pucanje. Zbog svojih svojstava ima veliki potencijal za korištenje u medicinske svrhe gdje se najviše istražuje u području stvaranja umjetnih tkiva.

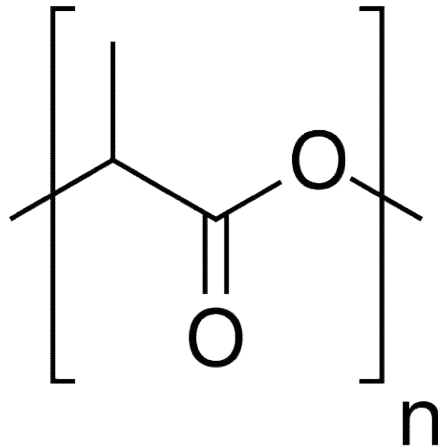
PCL je razgradljiv u prirodi od strane bakterija i gljivica, ali nije razgradljiv unutar ljudskog ili životinjskog organizma radi nedostatka određenih enzima. Čistom PCL-u su potrebne dvije do četiri godine da bi se u potpunosti razgradio, ovisno o molekularnoj masi polimera. [11]



Slika5 - strukturna formula PCL-a

Izvor: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440744?lang=en®ion=US>

Polilaktična kiselina (PLA) (Slika 6) jedan je od najraširenijih biorazgradivih alifatskih polimera danas. Otkrivena još u 19. stoljeća kad ju je francuski kemičar Théophile-Jules Pelouze kondenzirao kroz proces destilacije vode. Klasificira se kao termoplastični poliester. Može se dobiti od mliječne kiseline koja se pak dobiva fermentacijom poljoprivrednih kultura poput kukuruza. Temperatura taljenja PLA je pri 170 °C, dok je temperatura staklastog prijelaza na oko 60 °C. Termalno je nestabilna pa nakon prelaska temperature taljenja započinje nagla termalna degradacija. [9] Topiva je u kloriranim otapalima, benzenu, tetrahidrofuranu i dioksanu. [12] Vrijeme biorazgradnje polilaktične kiseline u komercijalnim postrojenjima za kompostiranje je od 3 do 6 mjeseci. [13] PLA je rastući polimer u proizvodnji ekološki prihvatljivih ambalažnih materijala. Također se primjenjuje u medicini gdje može poslužiti za izradu vijaka koji se ugrađuju u zglobove, koljena, ruke te za izradu šipki za ligamente. [14] U 2012. godini se proizvelo oko 180 tisuća tona PLA, a do 2020. godine ta će se brojka popeti i do milijun tona u jednoj godini. [15]



Slika6 - strukturna formula PLA
Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid

Kokosova vlakna (Slika 7) su prirodna vlakna dobivena iz kore kokosa. Nalaze se između unutarnje kore i vanjske opne. Vlakna su tanka i šuplja s debelim celuloznim stijenkama. Kod mladih plodova vlakna su blijeda, ali kasnije postaju tvrđa kada se sloj lignina nataloži na stijenke. Duljina vlakana je od 10 do 30 cm. Relativno su voodootporna i jedna su od nekoliko prirodnih vlakana otpornih na slanu vodu. Godišnje se proizvede oko 250 tisuća tona kokosovih vlakana. Koriste se za izradu raznih prostirki, četki, užadi, mreža za ribolov. Imaju primjenu u poljoprivredi kao gnojivo i supstrat za uzgoj gljiva, a s obzirom na to da pojedine vrste sadrže veliki broj kolonija dobrih gljivica služe i kao biološka kontrola protiv patogenih gljivica na biljkama. [16]



Slika7 - kokosova vlakna

Izvor: <http://www.usesofcoconut.com/benefits-and-uses-of-coconut-coir/>

2.3.2. Potencijal biorazgradivih materijala za korištenje u grafičkoj tehnologiji

U grafičkoj tehnologiji biorazgradivi materijali najviše se primjenjuju u izradi ambalaže. Iako je celuloza biorazgradiva, papir i kartonska ambalaža ne moraju nužno biti biorazgradivi zbog punila koja se stavljaju u papir, ali i zbog bojila i različitih premaza kojima se papir premazuje. [17]

Škrob je jedan od biopolimera koji se koriste za izradu ambalaže. U početku je plastika od škroba sadržavala i još neke sintetičke polimere pa nije bila biorazgradiva, ali do danas su se razvili škrobni polimeri bez sintetičkih dodataka pa je njihova biorazgradnja moguća. Od škroba se izrađuju razne vrećice, posude, čaše, pribor za jelo. (Slika 8) Njegovom primjenom moguće je u velikoj mjeri zamijeniti polietilen i polistiren. Također je dokazano da se od

škroba može napraviti film koji štiti bolje od vlage nego konvencionalni plastomeri. [18] [19]



Slika8 - ambalaža napravljena od škrobne plastike
Izvor: <http://inhabitat.com/compostable-containers-by-eatware/>

Polilaktid (PLA), odnosno polimer na bazi mliječne kiseline se također koristi u proizvodnji ambalaže. Za razliku od škrobne plastike, plastika načinjena od PLA vrlo dobro propušta vlagu što je važno za ambalažu u koju se pakira svježa hrana kako bi vlaga što prije isparila. Od PLA mogu se izraditi boce, čaše, pribori za jelo, igračke za djecu, filmovi i folije, a također je moguće izraditi i filamente za 3D printere. (Slika 9 i 10) [18] [20]



Slika9 - ambalaža načinjena od PLA
Izvor: https://www.greenerpackage.com/bioplastics/danone_first_switch_pla_yogurt_cup_germany



Slika10 - 3D objekt dobiven 3D printerom s PLA filamentom
Izvor: <https://www.shapeways.com/materials/pla>

Polihidroksialkanoat (PHA) je biorazgradivi materijal dobiven sintetičkim putem iz stirena pomoću bakterija. U grafičkoj tehnologiji koristi se za izradu raznih

ambalažnih pakiranja kao što su vreće i sanduci, a koristi se i za izradu uredskog pribora, kemijskih, olovaka, pribora za osobnu higijenu, a može izgrađivati i bočice za lijekove, dječje igračke te kreditne kartice i razne iskaznice. (Slika 11) [18] [20]



Slika11 - kocke napravljene od PHA
Izvor: <http://www.bio-on.it/?lin=inglese>

Također postoji i plastika načinjena od industrijske konoplje koja je i do dva puta jača od polipropilena. Od nje se također može proizvesti razna ambalaža, a počelo je i istraživanje njenih potencijala u izradi filamenta za 3D printere. (Slika 12) [21] [22]



Slika12 - filament za 3D printer od industrijske konoplje
Izvor: <https://www.kickstarter.com/projects/1143275545/hbp-hempbioplastic-for-3d-printing>

2.3.3. Primjena biorazgradivih materijala u izgradnji tiskovne forme za visoki tisak

Kako bi se biorazgradivi materijali mogli primijeniti u izgradnji tiskovne forme za visoki tisak, moraju zadovoljiti određene uvjete kao i klasične polimerne tiskovne forme. Važno svojstvo je tvrdoća koja utječe na deformacije tiskovne forme, to jest, što je forma mekša, to je podložnija deformacijama. Od materijala se zahtjeva da bude elastičan kako bi bio moguć prijenos motiva na razne tiskovne podloge te kako bi se tiskovna forma mogla prilagoditi tim podlogama. Što je tiskovna forma deblja to je kvaliteta otiska niža tako da je važno da materijal ne bude predebeo. Zbog distorzije polimera dolazi do deformacije motiva koji se reproducira - zato se prilikom izrade tiskovne forme mora izračunati faktor distorzije radi kompenzacije. Materijal ne smije biti krt kako ne bi došlo do pucanja tiskovne forme. Također mora biti otporni na otapala iz bojila i sredstva za čišćenje kako ne bi došlo do oštećenja tiskovne forme što dovodi do smanjenja naklade koju tiskovna forma može otisnuti. Materijal mora zadovoljiti i određena površinska svojstva. Prije svega mora biti oleofilan i mora dobro adsorbirati bojilo. Adsorpcija je uzrokovana slobodnom površinskom energijom. Što je površina polimera hrapavija to će on bolje prihvaćati bojilo na sebe.[2] [3] [4]

2.4. POSTUPCI DOBIVANJA FOTOPOLIMERNIH TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK I NJIHOVA SVOJSTVA

Tiskovna forma za visoki tisak može se dobiti konvencionalnim, ali i digitalnim putem, odnosno CtP postupkom. Kod konvencionalnog postupka tiskovne forme se dobivaju osvjetljavanjem pod UV svjetlom u uređajima za osvjetljavanje. Da bi se tiskovna forma dobila digitalnim putem, potrebno je buduću tiskovnu formu staviti u uređaj koji se zove platesetter u kojem se laserskom ablacijom odstranjuju dijelovi filma, a nakon čega slijedi osvjetljavanje fotoosjetljivog sloja na mjestima na kojima je uklonjen film. [2] [4]

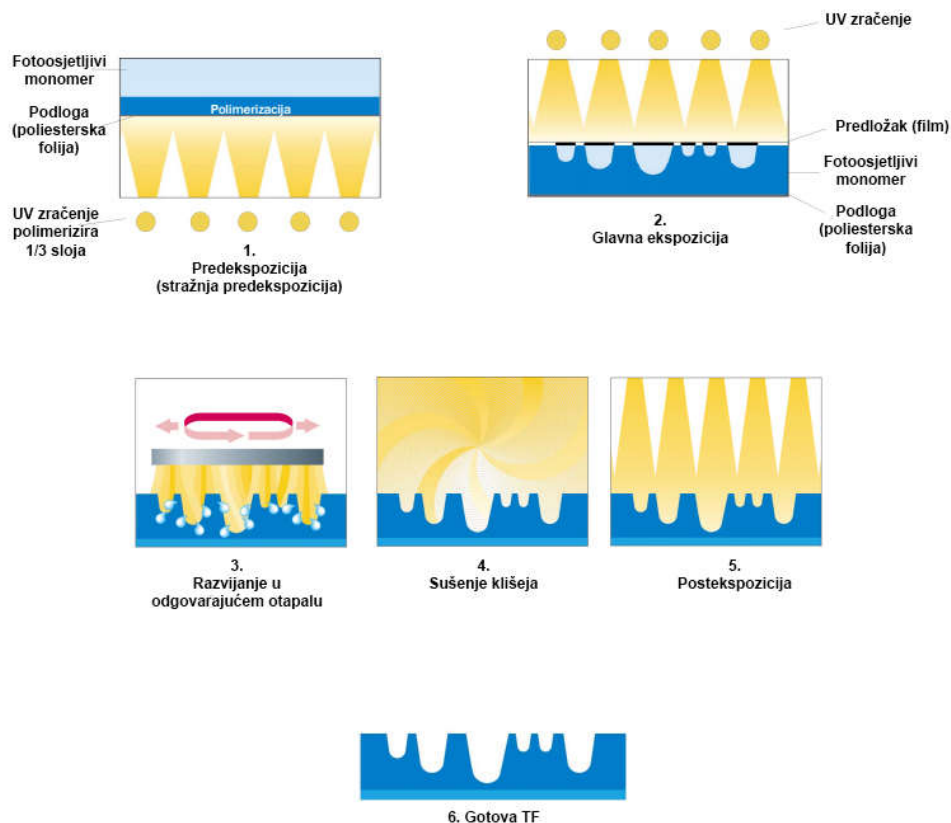
2.4.1. Konvencionalni postupak dobivanja fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak

Postupak dobivanja tiskovnih formi od tekućeg fotopolimera se provodi u specijaliziranom uređaju za osvjetljavanje gdje se koriste samoljepljivi graničnici kako bi se mogao odrediti volumen tiskovne forme. Kako bi se spriječio kontakt između fotomomera i stakla kopirnog uređaja, poliesterska folija stavlja se između fotomomera i predloška te stakla. Za osvjetljavanje se koristi UV svjetlo, a osvjetljava se kroz negativski predložak. Postoje tri faze osvjetljavanja, a to su predekspozicija, glavna ekspozicija i postekspozicija. Predekspozicija (stražnja ekspozicija) (Slika 13.1.) služi tome kako bi se osvjetljavao donji dio fotomomera sa svrhom da se dobije čvrsti dio koji će biti nositelj tiskovne forme. Predekspozicija se provodi bez filma, a njeno vrijeme je unaprijed određeno od strane proizvođača fotomomera. Važno je da u tom vremenu UV svjetlo dođe do otprilike 1/3 fotomomera kako bi donji dio buduće tiskovne forme mogao vršiti svoju funkciju podloge.

Sljedeća ekspozicija je glavna ekspozicija (Slika 13.2.) gdje se osvjetljuje UV svjetlom preko predloška pa mjesta na kojima dolazi do osvjetljavanja postaju netopiva i tako formiraju tiskovne elemente. Nakon osvjetljavanja slijedi postupak kemijske i mehaničke obrade tiskovne forme kako bi se uklonili neosvijetljeni dijelovi. (Slika 13.3.) Razvijanje je kemijski postupak pri kojem se u odgovarajućem otpalu uklanjaju preostali topivi dijelovi tiskovne forme. Također

se pomoću četki mehanički uklanjaju zaostali neosvijetljeni dijelovi fotomonomera. Na kraju obrade slijedi sušenje tiskovne forme. (Slika 13.4.)

Posljednja ekspozicija (naknadna ekspozicija - postekspozicija) (Slika 13.5.) služi kako bi se dodatno učvrstili tiskovni elementi te kako bi se poboljšala mehanička svojstva tiskovne forme. Postekspozicijom dolazi do umrežavanja preostalih monomera, a vrši se u vakuumu kako bi se tiskovni elementi u potpunosti učvrstili. [2] [3] [4]

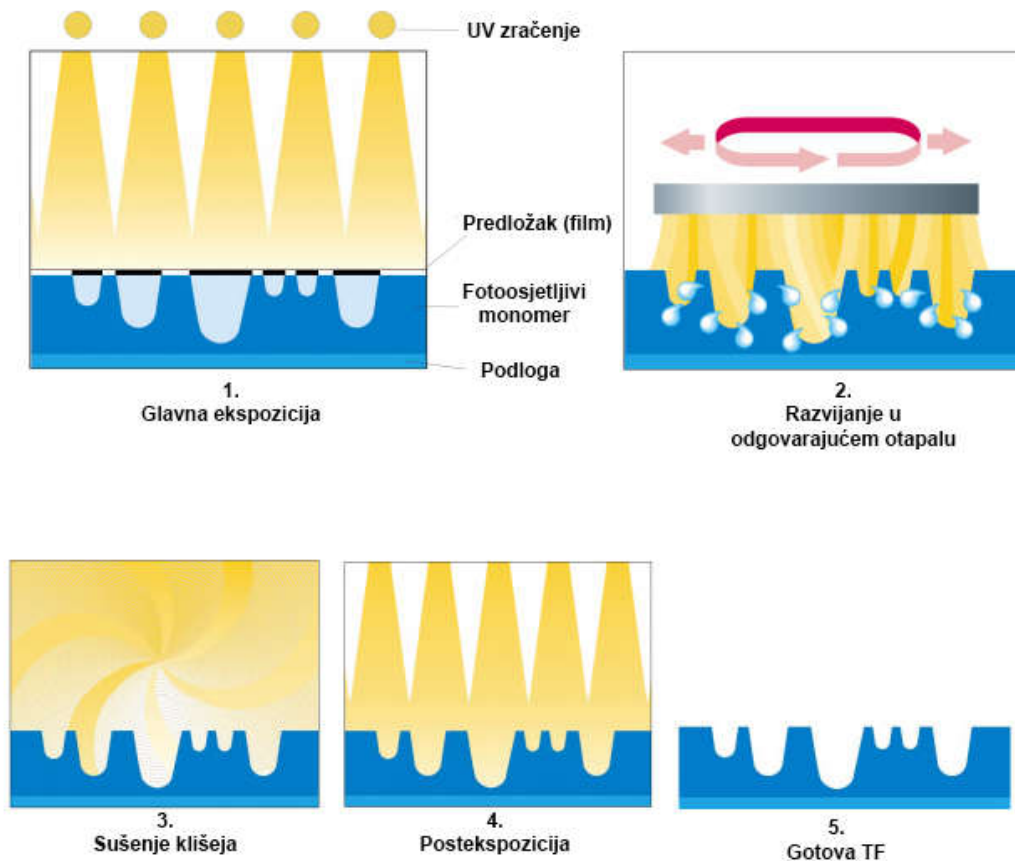


Slika13 - dobivanje fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-015/pluginfile.php/229863/mod_resource/content/1/Predavanje5.pdf

Postupak dobivanja tiskovne forme od krutog polimera sličan je postupku za dobivanje tiskovne forme od tekućeg monomera s time da u ovom slučaju nema predekspozicije. Tijekom ekspozicije (Slika 14.1.) UV svjetlo dopire kroz negativski predložak do fotopolimera te pokreće proces polimerizacije. Nakon toga se mehanički uklanja zaštitni film s neosvijetljenim dijelovima polimera. (Slika 14.2.) Ekspozirani dijelovi su postali netopivi i imaju funkciju tiskovnih

elemenata, a neeksponirani dijelovi se uklanjaju kemijskim i mehaničkim putem. (Slika 14.3.) Na kraju slijedi postekspozicija kako bi se tiskovni elementi dodatno učvrstili. (Slika 14.4.) [2] [3] [4]

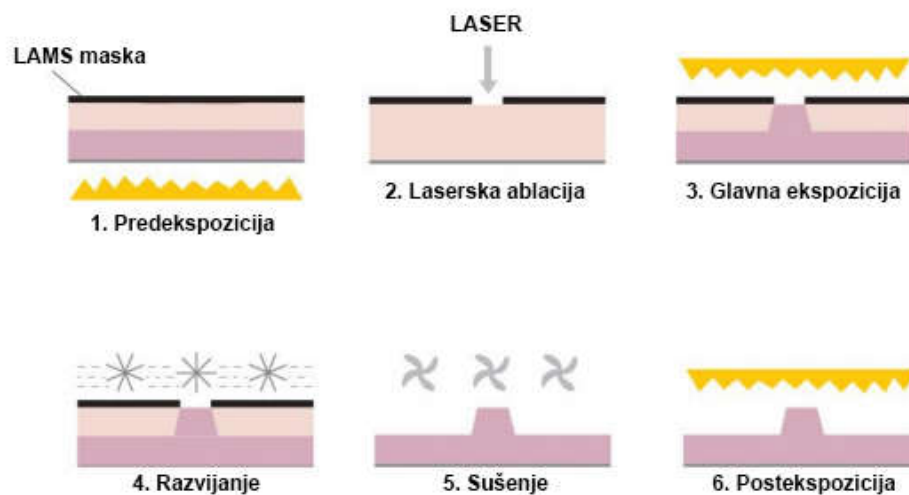


Slika14 - dobivanje tiskovne forme korištenjem krutog fotopolimera
Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-015/pluginfile.php/229863/mod_resource/content/1/Predavanje5.pdf

2.4.2. CtP postupak dobivanja fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak

CtP postupci dobivanja fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak uglavnom se temelje na simulaciji predložka preko kojeg se vrši osvjetljavanje. Jedan od takvih primjera je i fotopolimer s LAMS maskom. LAMS maska se nalazi na gornjem dijelu polimera. Prvi korak u dobivanju konačne tiskovne forme jest UV predekspozicija s donje strane fotopolimera kako bi se dobila opna koja će biti

čvrsta osnova buduće tiskovne forme. (Slika 15.1.) Sljedeći korak je laserska ablacija LAMS maske u CtP uređaju. (Slika 15.2.) Time se oslobađaju mjesta na kojima će se nalaziti tiskovni elementi. Za lasersku ablaciju se koristi laser Nd:YAG valne duljine 1064 nm. Nakon toga slijedi glavna ekspozicija tijekom koje se na mjestima na kojima više nema LAMS maske stvaraju tiskovni elementi. (Slika 15.3.) Idući korak je razvijanje prilikom kojeg se uklanjaju neosvijetljeni dijelovi polimera (Slika 15.4.), a zatim slijedi sušenje. (Slika 15.5.) Zadnji koraci su dvije postekspozicije, UV-A kojom se želi osigurati potpuna polimerizacija tiskovne forme, ali i poboljšavanje njenih mehaničkih svojstava te UV-C kojom se smanjuje ljepljivost površine. (Slika 15.6.) [2] [3] [6]

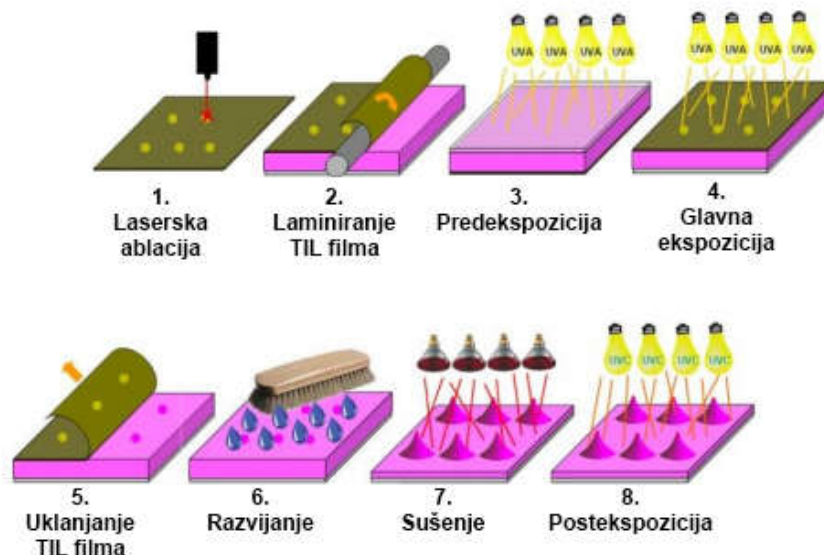


Slika15 - prikaz CtP postupka s LAMS maskom

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/240296/mod_resource/content/1/Predavanje11-ok.pdf

Iduća tehnologija za digitalno dobivanje tiskovne forme je TIL film. U prvom koraku TIL film se laserski obrađuje tako da područja na kojima je došlo do ablacije predstavljaju područja kroz koja će u ekspoziciji prolaziti UV svjetlo i stvarati tiskovne elemente. (Slika 16.1.) Zatim slijedi laminiranje filma na polimer. (Slika 16.2.) U tom procesu TIL film se prenosi na površinu fotopolimera. Kao i kod LAMS maske i kod TIL filma također postoji predekspozicija kako bi se učvrstila podloga buduće tiskovne forme. (Slika 16.3.) Idući korak je glavna ekspozicija tijekom koje dolazi do polimerizacije osvijetljenih dijelova fotopolimera. (Slika 16.4.) Nakon toga TIL film se uklanja te

se može pospremiti za ponovnu uporabu. (Slika 16.5.) Zatim slijedi razvijanje prilikom kojeg se uklanjaju neosvijetljeni dijelovi fotopolimera te sušenje. (Slika 16.6. i 7.) Na kraju dolaze UV-A i UV-C postekspozicija kojima je uloga osigurati potpunu polimerizaciju tiskovne forme i poboljšavanje njenih mehaničkih svojstava te smanjenje ljepljivosti površine. (Slika 16.8.) [2] [3] [6]

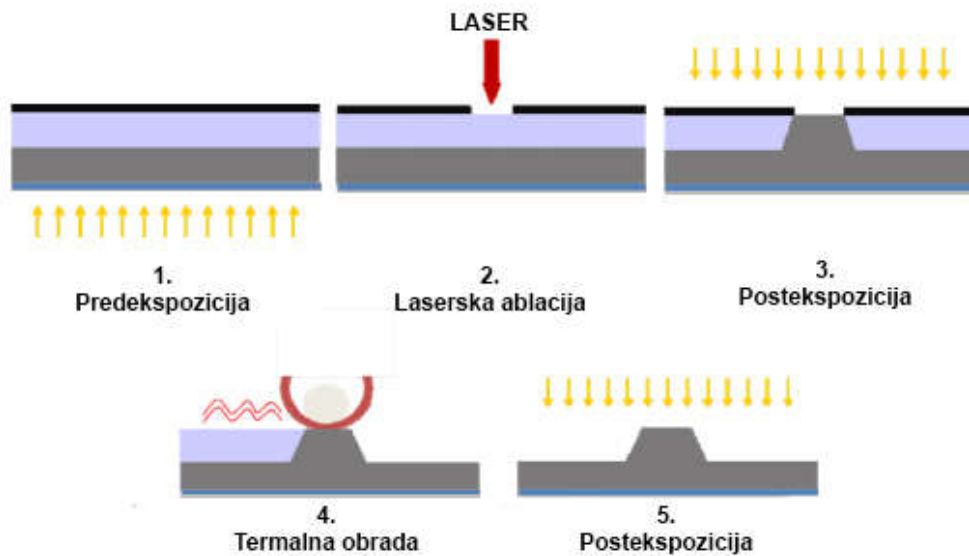


Slika16 - prikaz CtP postupka s TIL filmom

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/240296/mod_resource/content/1/Predavanje11-ok.pdf

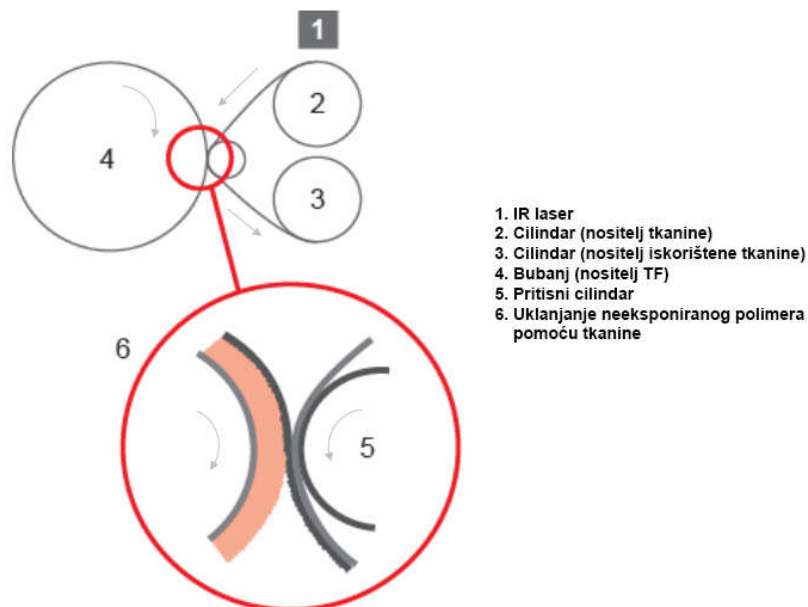
Treća vrsta CtP postupaka je DuPontov Cyrel forme kod kojih su odbačena otapala u obradi. Takva tiskovna forma sadrži više slojeva LAMS maske, a razlikuje se od klasične tiskovne forme s LAMS maskom u tome što u fazi razvijanja umjesto kemijske obrade slijedi obrada temeljena na termalnoj tehnologiji. Nakon predekspozicije (Slika 17.1.), laserske ablacije LAMS sloja (Slika 17.2.) i glavne ekspozicije (Slika 17.3.) u jedinici za termalno procesiranje (Slika 18) fotopolimer se prvo zagrijava s ciljem topljenja neosvijetljenih dijelova fotopolimera. Zatim slijedi mehaničko uklanjanje tog otopljenog polimera, a ono se odvija tako da se polimer priljubljuje uz cilindar za procesiranje koji je obložen tkaninom. (Slika 17.4.) Rotacija tog cilindra se ponavlja kako bi se u potpunosti uklonio polimer s područja budućih slobodnih površina, a broj ponavljanja ovisi o debljini forme i dubini reljefa. Upravo o broju rotacija ovisi

kvaliteta tiskovne forme. Na kraju slijedi postekspozicija kako bi se poboljšala mehanička svojstva forme i kako bi se smanjila ljepljivost. (Slika 17.5.) [2] [3] [6]



Slika17 - prikaz CtP postupka s termalnim razvijanjem

Izvor: <http://eprints.grf.unizg.hr/1447/1/Magistarski%20rad%20Brajnovi%C4%87%20Olivera.pdf>



Slika18 - prikaz termalne jedinice

Izvor: http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/240296/mod_resource/content/1/Predavanje11-ok.pdf

2.5.SLIJEPI TISAK I PRIMJENA ZA FUNKCIONALNE I DEKORATIVNE SVRHE

Slijepi tisak, a zove se još i reljefni, je tehnika tiska kojom se na papiru dobiva izdignuti ili udubljeni motiv. (Slika 19) Prihvatljiva visina tih udubljenja odnosno izbočenja ovisi o vrsti i debljini papira. Maksimalna gramatura papira na koji se može primijeniti slijepi tisak jest 350 g/m^2 . Slijepim tiskom se ne otiskuje boja. Tiskovna forma za slijepi tisak se sastoji od dva dijela, koji se još nazivaju patrica i matrica, kako bi se dobili oštrij rubovi. Najbolji rezultati se dobivaju na debelom i mekanom papiru. [23] Primjenjuje se u dekorativne svrhe na ambalaži za neke luksuznije proizvode poput bombonijera, čokolada, parfema te raznih kozmetičkih proizvoda. (Slika 20) Također se koristi na vizitkama, pozivnicama, diplomama, mapama i brošurama. Funkcionalna primjena slijepog tiska može se pronaći na ambalaži za lijekove gdje se pomoću ove tehnike otiskuje naziv lijeka na Brailleovom pismu kako bi ga slijepice osobe mogle prepoznati. (Slika 21) Osim što omogućava prepoznavanje lijeka slijepima, također služi i kao jedna od metoda zaštite od krivotvorenja lijekova. [24] Tiskovna forma može biti načinjena od metala ili od fotopolimera. Metalne tiskovne forme se izrađuju od mesinga ili magnezija, a fotopolimerne su slične onima koje se koriste za fleksotisak. [25] [26] Otisak nastaje tako da se tiskovna forma pod pritiskom utisne na tiskovnu podlogu na kojoj nastaje motiv.



Slika19 - otisak dobiven slijepim tiskom
Izvor: <http://tabitha.hr/print-i-tisak/slijepi-tisak/>



Slika20 - slijepi tisak na ambalaži
Izvor: http://www.kras.hr/images/fotogallery/domacic-TAMNA_2039_m_big_356.jpg



Slika21 - Braillovo pismo otisnuto slijepim tiskom
Izvor: <http://www.telegram.hr/politika-kriminal/reforma-zdravstva-je-postala-top-tema-ali-s-krivim-argumentima/>



Slika22 - uređaj za slijepi tisak
Izvor: <http://www.studioembossed.com/>

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada su iz smjese polilaktične kiseline (PLA) i polikaprolaktona (PCL) u unaprijed određenim omjerima te uz dodatak kokosovih vlaknaca dobiveni materijali na kojima su vršena mjerenja tvrdoće materijala, ispitivanje prekidne čvrstoće, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) te mjerenja kontaktnog kuta i određivanje slobodne površinske energije kako bi se odredila površinska svojstva dobivene biorazgradive tiskovne forme i analizirala njena primjenjivost u visokom tisku.

3.1. MATERIJALI I UREĐAJI

U ovome radu od materijala su korišteni biorazgradivi PCL, PLA i kokosova vlakanca. Od uređaja su korišteni Brabender gnjetelica u kojoj su zamiješane smjese PCL-a, PLA-a i kokosovih vlaknaca, hidraulička preša u kojoj su izrađeni uzorci određene veličine, uređaj za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju Mettler Toledo DSC 823a, uređaj za termogravimetrijsku analizu TA Q500, goniometar Dataphysics OCA 30 te uređaj za mjerenje tvrdoće materijala durometar Zwick Roell. (tablica 1)

Tablica 1 - Popis korištenih uređaja i njihove karakteristike

Naziv uređaja	Tehničke karakteristike uređaja
Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823a	Temperaturni podatci: raspon mjernih temperatura s unutrašnjm hladnjakom od -90 do 450°C, temperaturna točnost od $\pm 0,2$ K, temperaturna preciznost od $\pm 0,02$ K, brzina zagrijavanja od 0,01 do 300 K/min; brzina hlađenja od 0,01 do 50K/min; kalorimetrijski podatci: tip senzora – keramički, broj termoparova – 56, rezolucija –

	0,04 μ W, brzina mjerenja – maksimalno 50 vrijednosti u sekundi.
Termovaga TA Instruments Q500	<ul style="list-style-type: none"> - mjerno područje temperature do 1000°C - brzina zagrijavanja od 0,01 do 100°C/min - maksimalna masa uzorka 1g - osjetljivost 0,1 μg - preciznost vage +/- 0,01% - tehnika visoke rezolucije - modulirano zagrijavanje
Goniometar Dataphysics OCA 30	<p>Mjerni raspon:</p> <p>Kontaktni kut: 0 – 180 °; \pm 0.1 °</p> <p>Napetost površine: 10⁻²– 2·10³mN/m rezolucija: \pm 0.01mN/m</p> <p>USB-CCIR kamera: 768 x 576 piksela</p> <p>FOV: 1,32 x 0,99 – 8,50 x 6,38 mm</p> <p>Integriran termometar: -60 – 700 °C</p> <p>Dimenzije: 660 x 230 x 365 mm</p> <p>Težina: 18 kg</p>
Durometar Zwick Roell	Shore A i Shore D skala

3.2. PRIPREMA UZORAKA

Pripremljeno je ukupno 16 uzoraka (tablica 2) koji su se zamiješali u gnjetelici (Slika 23). Masa svih uzoraka je bila 40 grama jer to odgovara masi koju gnjetelica može zaprimiti. Brabender gnjetelica (Slika 24) sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijevaju pomoću grijača.



Slika23 - priprema uzoraka za gnjetelicu

Tablica 2 - Popis uzoraka

Broj uzorka	Naziv uzorka
1. Uzorak	PCL-0
2. Uzorak	PCL + 0,5% vlakana
3. Uzorak	PCL + 1,5% vlakana
4. Uzorak	PCL + 3% vlakana
5. Uzorak	PCL/PLA 90%/10%

6. Uzorak	PCL/PLA 90%/10% + 0,5% vlakana
7. Uzorak	PCL/PLA 90%/10% + 1,5% vlakana
8. Uzorak	PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana
9. Uzorak	PCL/PLA 80%/20%
10. Uzorak	PCL/PLA 80%/20% + 0,5% vlakana
11. Uzorak	PCL/PLA 80%/20% + 1,5% vlakana
12. Uzorak	PCL/PLA 80%/20% + 3% vlakana
13. Uzorak	PCL/PLA 70%/30%
14. Uzorak	PCL/PLA 70%/30% + 0,5% vlakana
15. Uzorak	PCL/PLA 70%/30% + 1,5% vlakana
16. Uzorak	PCL/PLA 70%/30% + 3% vlakana

Postotni udio kokosovih vlakana u tablici 2 definiran je masenim udjelom u smjesi. Uzorci su stavljeni u gnjetelicu pri temperaturi od 190 °C jer je to temperatura dovoljna za potpuno taljenje PLA. Brzina rada gnjetelice je bila podešena na 60 okretaja u minuti. Uzorci su se u gnjetilici miješali 5 minuta nakon čega su se vadili i rezali na sitne komadiće. (Slika 25) Zatim su se od usitnjenih uzoraka u preši (Slika 26) pri 190 °C i tlaku od 16 MPa napravile pločice dimenzije 10 x 10 cm. Proces prešanja je trajao oko 7 minuta, 2 minuta predgrijavanje i 5 minuta prešanje. Dobivene pločice su nakon hlađenja bile spremne za daljnja ispitivanja. Iz dobivenih pločica izrezani su uzorci za TGA i DSC mase približno 10 miligrama. Za analizu prekidne čvrstoće izrezani su uzorci 1 x 10 cm, a kasnije su ti uzorci poslužili za mjerenje kontaktnog kuta. Za mjerenje tvrdoće također su izrezane trake veličine 1 x 10 cm, a zatim su prerezane na 5 manjih dijelova kako bi se mogli pripremiti uzorci za ispitivanje.



Slika24 - Gnjetelica Brabender



Slika25 - uzorci prije prešanja



Slika26 - Hidraulička preša Fontune

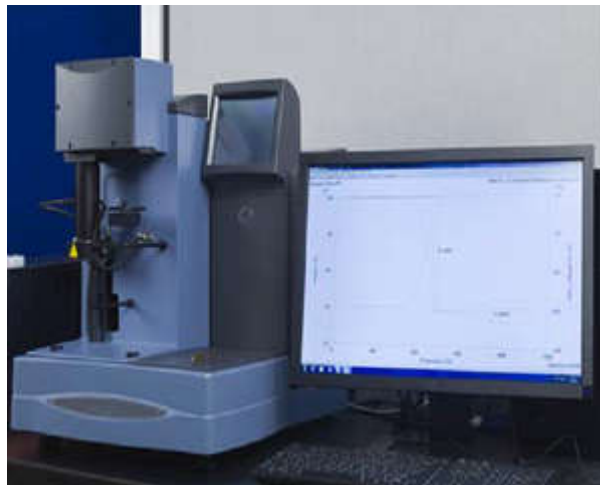
3.3. PROVEDBA MJERENJA

3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je jedna od metoda toplinske analize. Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka uslijed promjene temperature. Instrument za mjerenje se zove termovaga. Termovage su vrlo precizne i imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Kako bi se ta osjetljivost mogla održavati u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se odražava pomoću termostata. Također je moguće regulirati atmosferu u peći pa se reakcije mogu provoditi u inertnoj atmosferi, reaktivnoj atmosferi i u vakuumu. Princip rada termovage je sljedeći: u zdjelicu se stavlja uzorak koji se potom uvlači u peć gdje se kontrolirano zagrijava te se pomoću formiranih termalnih

krivulji mogu očitati promjene mase uslijed isparavanja i degradacije komponenti iz uzorka. [27]

U ovom istraživanju je za termogravimetrijsku analizu korišten uređaj TA Q500 (Slika 27), a temperaturni raspon zagrijavanja je bio od 25 do 600 °C. Masa uzorka koji se stavlja u termovagu je oko 10 mg. Uzorci se zagrijevaju u otvorenom platinskom lončiću u inertnoj atmosferi dušika (N₂) protoka 60 cm³/min. Gubitak mase uzorka se prikazao se na dijagramu pomoću termogravimetrijskih krivulja.



Slika27 - TA Q500

Izvor:

http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/Analyze/TA_Instruments_Q500_TGA_with_Autosampler/199824/0

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je još jedna od metoda toplinske analize. Njome se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja uzorka kontroliranoj temperaturi i atmosferi. Materijal koji se koristi kao referentni uzorak je Al₂O₃. DSC analizom je moguće pratiti transformacije u čvrstom stanju, fazne promjene te odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja i hlađenja uzorka. Parametri koji se mogu odrediti DSC analizom su temperatura staklastog prijelaza uzorka, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet, entalpija transformacije i brojni drugi. [28]

U ovome radu korišten je uređaj Mettler Toledo DSC 823e. Uzorci mase oko 10 mg stavljani su u aluminijske posudice i hermetički zatvoreni pomoću preše, a zatim su stavljani u uređaj te su određivane temperature staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije te moguće promjene uzrokovane kokosovim vlakancima. Ispitivanja su provedena u inertoj struji N_2 pri protoku od $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ uz hlađenje hladnjakom pri brzini zagrijavanja/hlađenja od $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Mjerenja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja u temperaturnom području od -90 do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka.



Slika28 - Mettler Toledo DSC 823e

3.3.3. Mjerenje tvrdoće materijala

Tvrdoća materijala je definirana kao lakoća kojom materijal može biti zarezan, probušen ili podložen abraziji. Postupak se provodi tako da se složi uzorak od nekoliko slojeva polimera (minimalno 4 mm visine) koji se ispituje te se uzorci stavi u uređaj ispod igle, nakon toga igla se spusti i dođe do polimera, a na digitalnom ekranu se očita vrijednost tvrdoće u jedinici Shore A ili Shore D. U

ovom mjerenju korišten je durometar Zwick Roell. [28] Napravljeno je 8 mjerenja za svaki od 17 uzoraka te je izračunata srednja vrijednost tvrdoće.

3.3.4. Određivanje slobodne površinske energije biorazgradivih tiskovnih formi

Kako bi se odredila slobodna površinska energija biorazgradivih tiskovnih formi, prvo je bilo potrebno dobiti kontaktne kuteve za tri referentne tekućine: vodu, dijodometan i glicerol. Mjerenje kontaktnog kuta se vršilo pomoću goniometra Data Physics OCA 30. (Slika 29) Kontaktni kut je mjeren Sessile drop metodom tako da je na uzorak nanoseno 8 kapljica od svake tekućine na različitim mjestima na uzorku. Volumen kapljice bio je 1 μm . Izračunala se srednja vrijednost kontaktnog kuta za svaku od tih tekućina, a zatim se pomoću tih rezultata i slobodnih površinskih energija referentnih tekućina odredila i slobodna površinska energija biorazgradivih tiskovnih formi OWRK metodom. Izraz pomoću kojeg se određuje glasi:

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

gdje je γ_s napetost površine krutine, γ_l je napetost površine tekućine, γ^D je disperzivni dio napetosti površine, γ^P je polarni dio napetosti površine, a θ je kontaktni kut. [29]



Slika 29 - Dataphysics OCA 30

Izvor: <http://www.dataphysics.de/2/start/products/contact-angle-measuring-and-contour-analysis-systems/oca-measuring-instruments/oca-25/>

3.3.5. Mehaničko ispitivanje prekidne čvrstoće

Ispitivanje se provodi na univerzalnoj mehaničkoj kidalici. Uređajem se upravlja putem računala koje je opremljeno odgovarajućim softverima. Kidalica služi određivanju mehaničkih karakteristika uzorka u područjima istraživanja i razvoja, kontrole kvalitete i kontrole proizvoda. Pripremljeni uzorci dimenzija 1 x 10 cm stavljani su u čeljusti kidalice koje su razmaknute 50 mm. Brzina istezanja uzoraka je bila 100 mm/min.

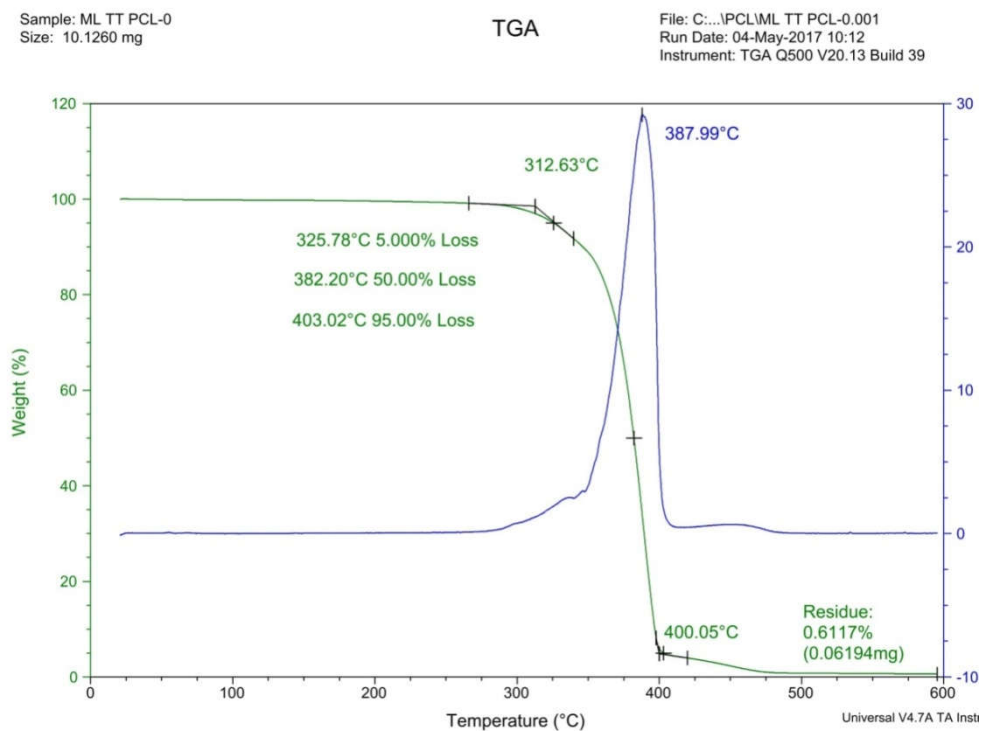


Slika 30 – ispitivanje rastezne čvrstoće

4. REZULTATI I RASPRAVA

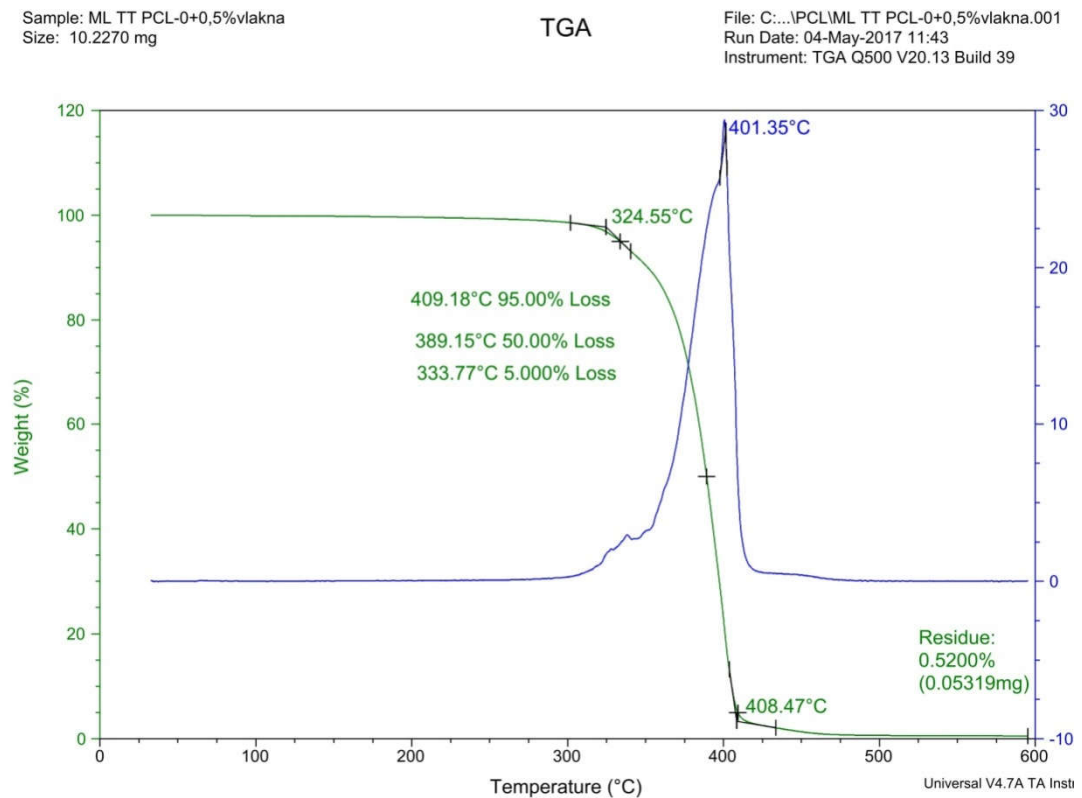
4.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su na dijagramima na kojima zelena krivulja predstavlja termogravimetrijsku(TG) krivulju koja prikazuje promjenu mase ovisno o promjeni temperature, a plava krivulja je derivirana TG krivulja, zove se DTG, prikazuje ovisnost brzine promjene mase uzorka o temperaturi. Na termogravimetrijskoj krivulji prvog uzorka (Dijagram 1) može se vidjeti da degradacija PCL-a počinje pri temperaturi od 312.63 °C, a završava pri 400.05 °C. Gubitak od 5% ukupne mase događa se pri temperaturi od 325.78 °C, gubitak od 50% ukupne mase je pri 382.20 °C, a pri temperaturi od 403.02 °C dolazi do raspada 95% ukupne mase uzorka. Ostatak neraspadnutog dijela polimera iznosi 0.6117% (0.06194 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 312.63 °C.



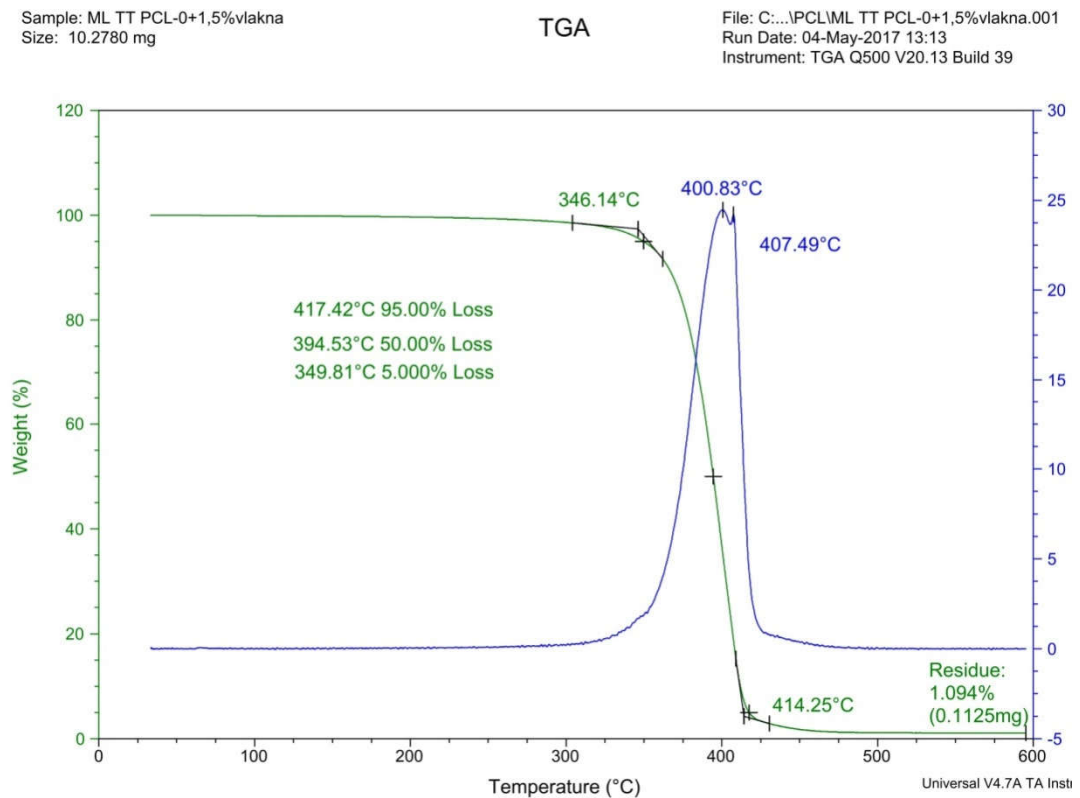
Dijagram 1 - TG i DTG krivulje uzorka PCL-0

Kod uzorka PCL+0,5% vlakana (Dijagram 2) degradacija započinje pri temperaturi od 324.55 °C, a završava na 408.47 °C. Gubitak ukupne mase od 5% je pri 333.77 °C, od 50% na 389.15 °C, a gubitak od 95% ukupne mase je pri 409.18 °C. Ostatak neraspadnutog dijela polimera je 0.5200% (0.05319 mg).Maksimalna brzina raspada je pri 401.35 °C.



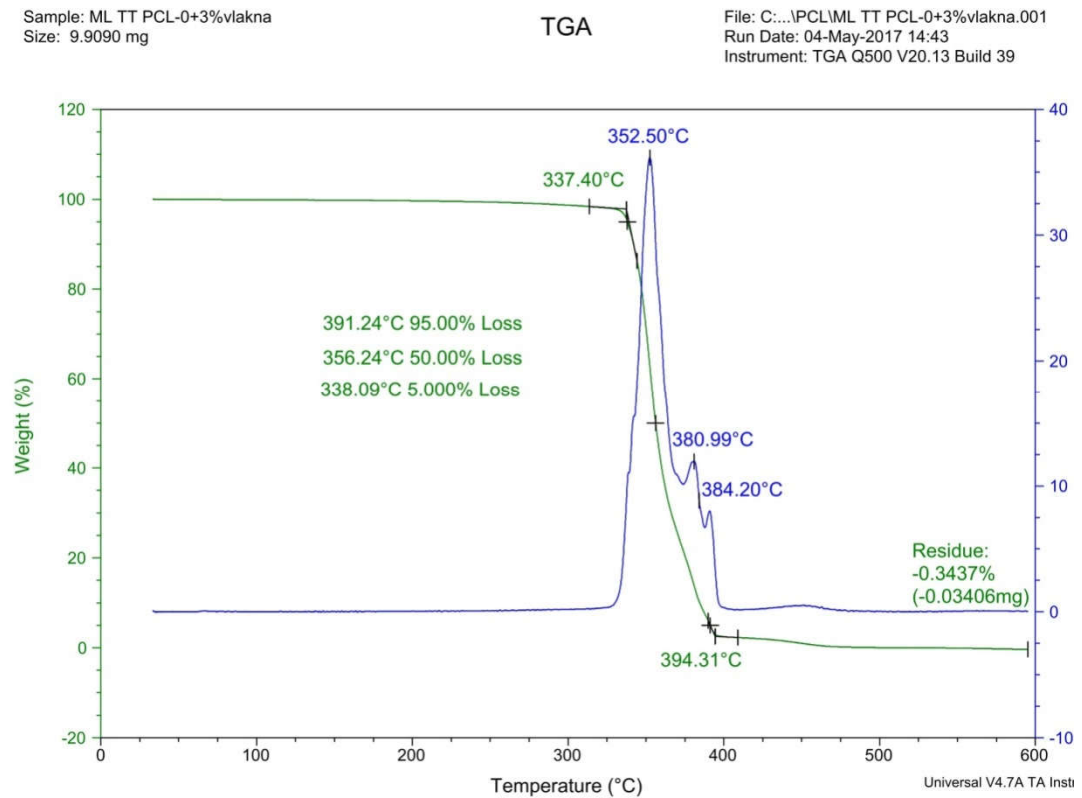
Dijagram 2 - TG i DTG krivulje uzorka PCL + 0.5% vlakana

Uzorak PCL+1,5% vlakana (Dijagram 3) počinje se raspadati na 346.14 °C, a kraj raspada je na 414.25 °C. 5% mase uzorka raspadne se pri 349.81 °C, 50% pri 394.53 °C, a 95% ukupne mase uzorka raspadne se na 417.42 °C. Ostatak neraspadnutog dijela polimera je 1.094% (0.1125 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 401.35 °C.



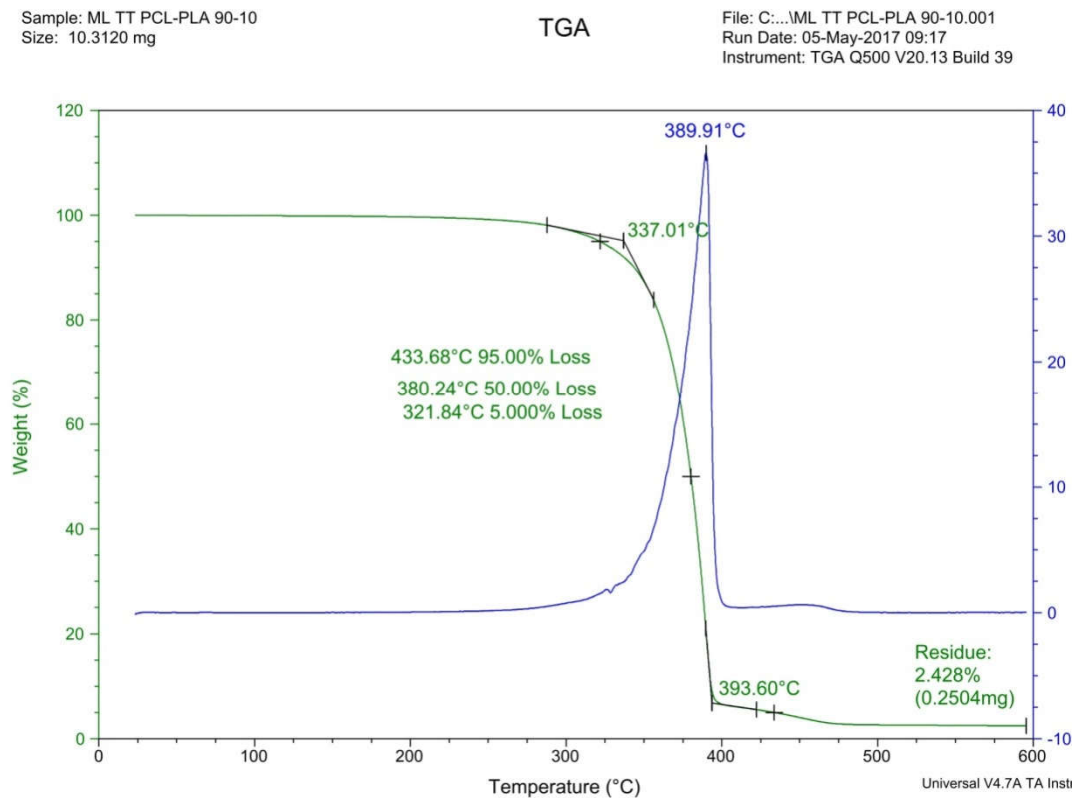
Dijagram 3 - TG i DTG krivulje uzorka PCL + 1.5% vlakana

Uzorak PCL + 3% vlakana (Dijagram 4) s raspadom započinje na 337.40 °C, a završava na 394.31 °C. Gubitak ukupne mase uzorka od 5% je na 338.09 °C, gubitak mase od 50% je na 356.24 °C, a gubitak mase od 95% je pri 391,24 °C. Ostatak neraspadnutog dijela uzorka iznosi 0.3437% (0.03406 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 352.50 °C, a postoje i dva lokalna maksimuma pri 380.99 °C i 384.20 °C.



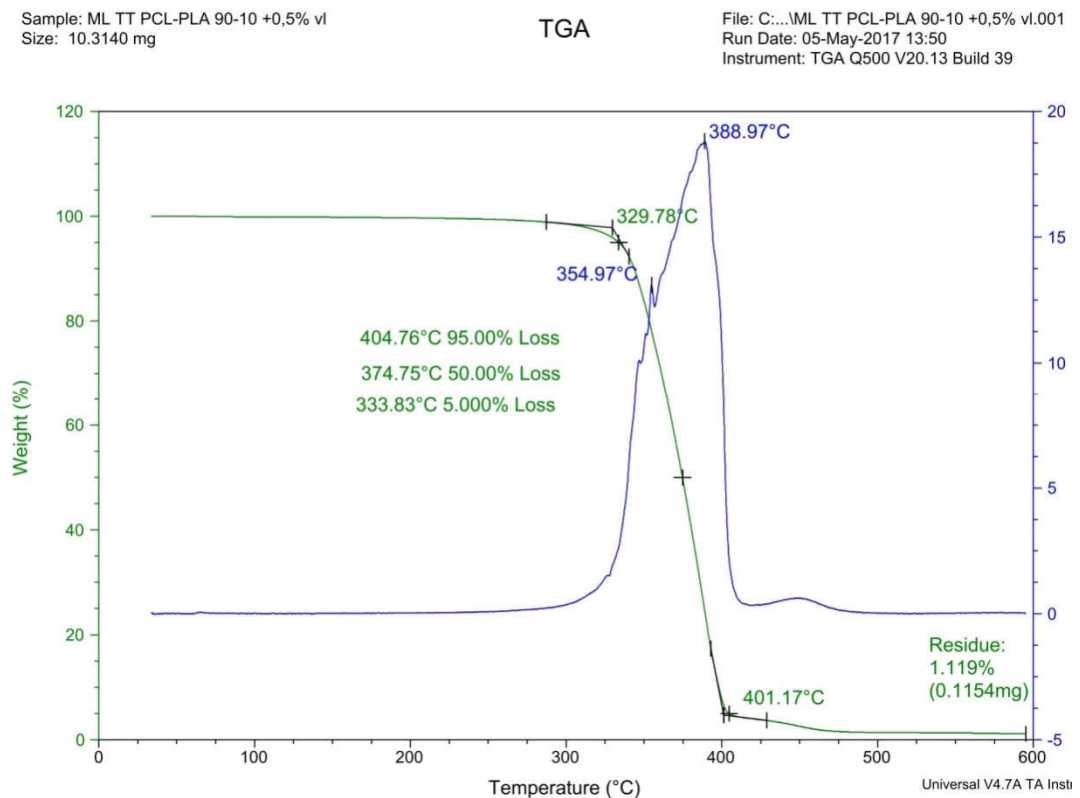
Dijagram 4 - TG i DTG krivulje uzorka PCL + 3% vlakana

Uzorak PCL/PLA 90%/10% (Dijagram 5) s raspadom počinje pri temperaturi od 337.01 °C, a završava na 393.60 °C. 5% ukupne mase uzorka se raspadne pri 321.84 °C, 50% pri 380.24 °C, a 95% uzorka se raspadne na 433.68 °C. Ostatak neraspadnutog dijela iznosi 2.428% (0.2504 mg). Maksimalna brzina raspada uzorka je pri 389.91 °C.



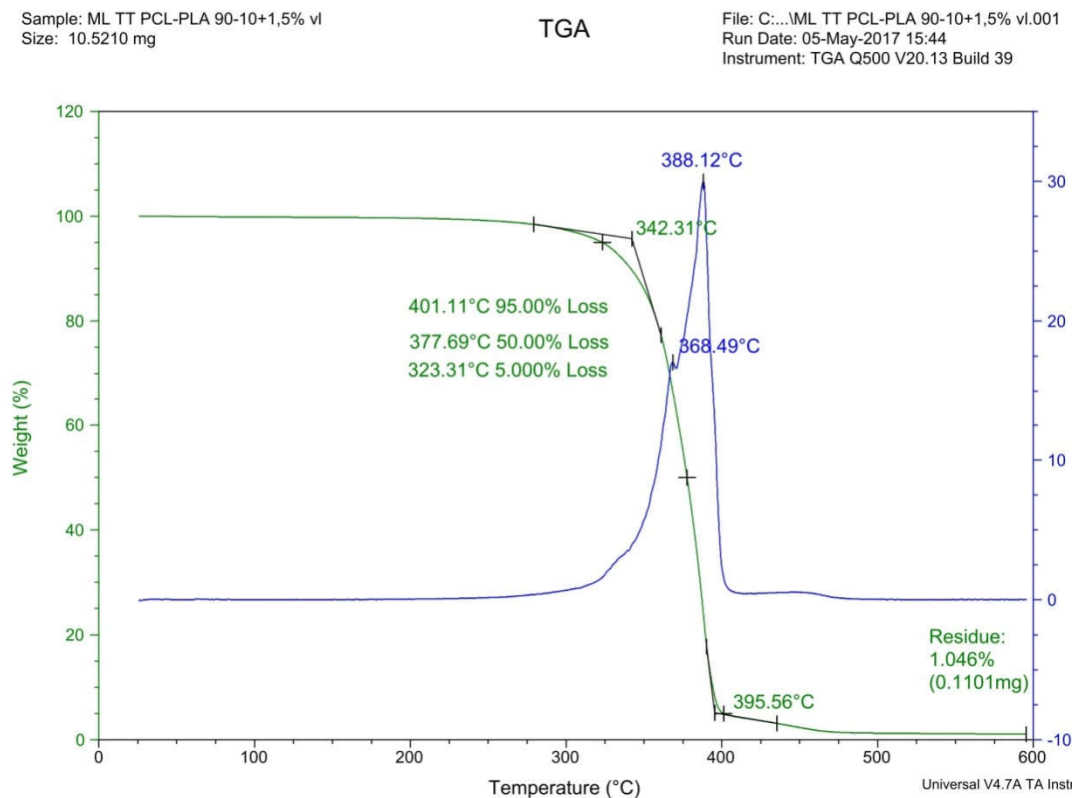
Dijagram 5 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 90%/10%

Uzorak PCL/PLA 90%/10% + 1,5% vlakana (Dijagram 6) započinje s raspadom pri 329.31 °C, a završava pri 401.17 °C. Pri temperaturi od 333.83°C raspadne se 5% uzorka, pri 374.75 °C raspadne se 50%, a pri 404.76 °C raspadne se 95% uzorka. Ostatak neraspadnutog dijela iznosi 1.119% (0.1154 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 388.97 °C, a lokalni maksimum je na 354.97 °C.



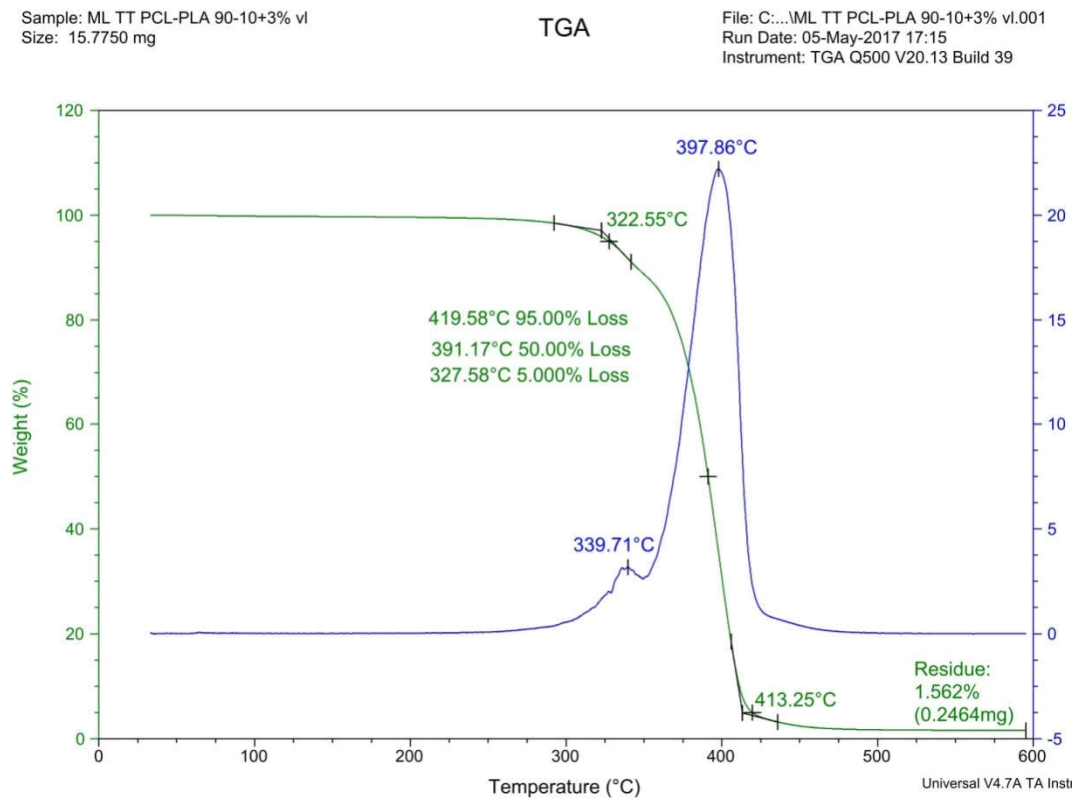
Dijagram 6 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 90%/10% + 0.5% vlakana

Uzorak PCL/PLA 90%/10% + 1,5% vlakana (Dijagram 7) započinje sa svojim raspadom na temperaturi od 342.31 °C, a završava pri temperaturi od 395.86 °C. Pri temperaturi od 323.31°C raspadne se 5% uzorka, pri 377.69 °C raspadne se 50%, a pri 401.11 °C raspadne se 95% uzorka. Ostatak neraspadnutog dijela uzorka iznosi 1.046% (0.1101 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 388.12 °C, a lokalni maksimum je na 368.49 °C.



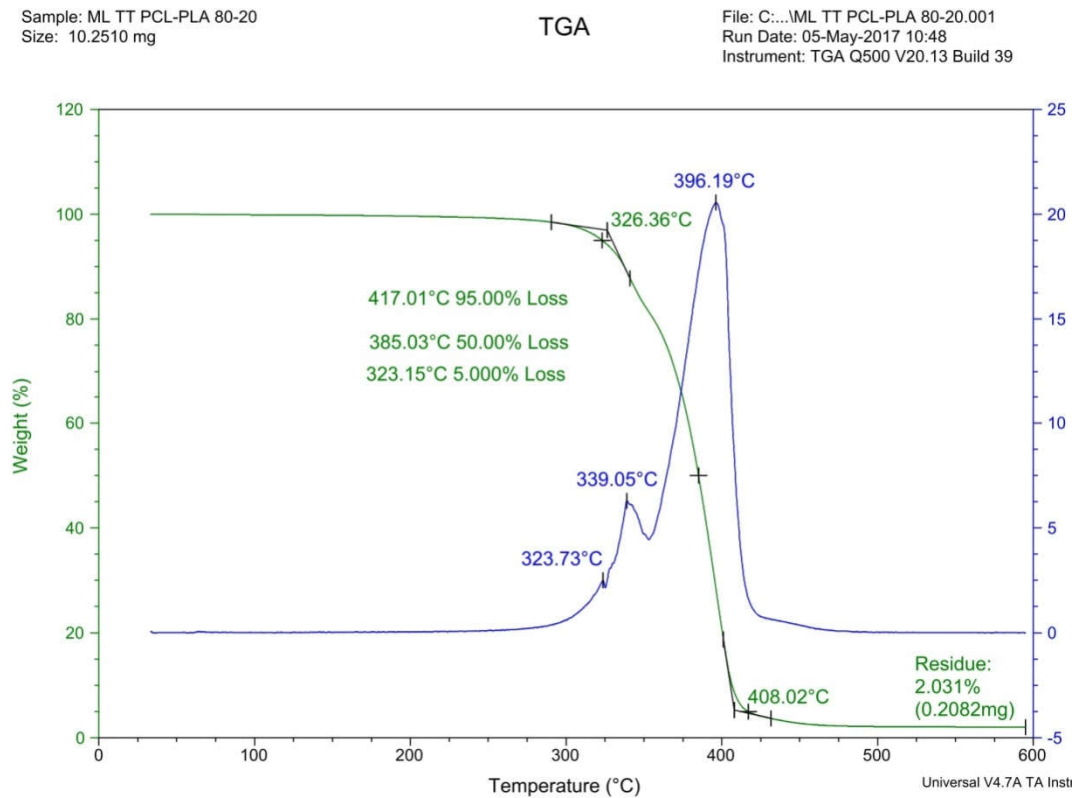
Dijagram 7 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 90%/10% + 1.5% vlakana

Kod uzorka PCL/PLA 90/10 + 3% (Dijagram 8) vlakana degradacija počinje na 322.55 °C, a završava na 413.25 °C. 5% uzorka raspadne se pri 327.58 °C, 50% pri 391.17 °C, a 95% pri 419.58 °C. Ostatak uzorka koji se nije raspao iznosi 1.562% (0.2464 mg). Maksimalna brzina raspada je pri 397.86 °C, uz lokalni maksimum pri 339.71°.



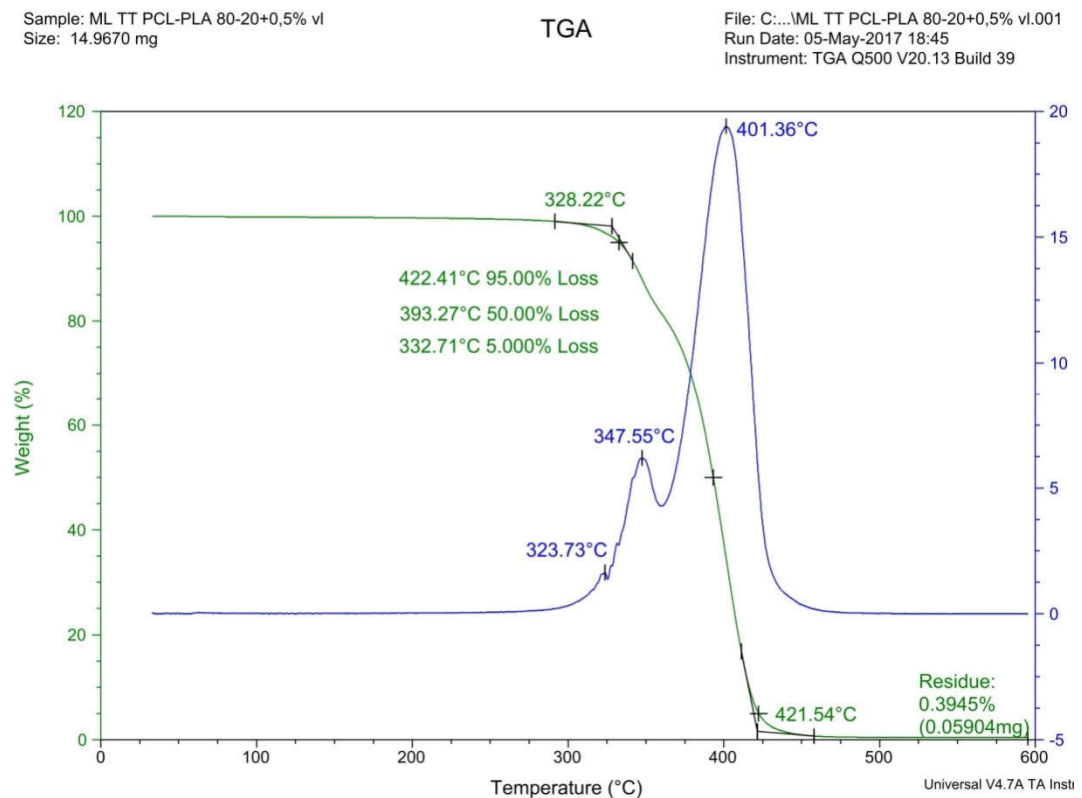
Dijagram 8 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana

Raspad uzorka PCL/PLA 80%/20% (Dijagram 9) započinje na 326.36 °C, a završava pri temperaturi od 408.02 °C. Gubitak mase od 5% je pri 323.15 °C, gubitak mase od 50% je pri 385.03 °C, a pri temperaturi 417.01 °C uzorak gubi 95% svoje mase. Ostatak neraspadnutog dijela uzorka je 2.031% (0.2082 mg).Maksimalna brzina raspada je na 396.19 °C, a postoje i dva lokalna maksimuma na 323.73 °C i 339.05 °C.



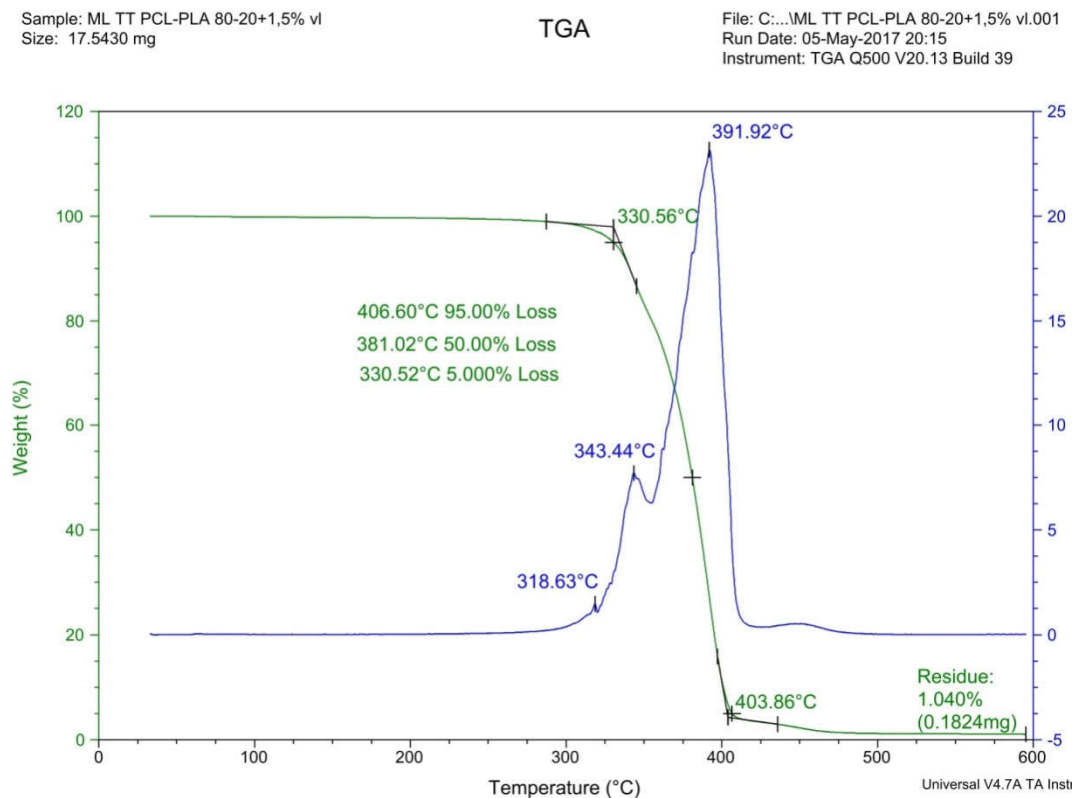
Dijagram 9 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 80%/20%

Uzorak PCL/PLA 80%/20% + vlakna 0.5% (Dijagram 10) s raspadom počinje pri temperaturi od 328.22 °C, a završava na 421.54 °C. 5% ukupne mase uzorka raspadne se pri 332.71 °C, 50% pri 393.27 °C, a do raspada 95% uzorka dolazi na 422.41 °C. Udio neraspadnutog dijela uzorka je 0.3945% (0.05904 mg). Maksimalna brzina raspada je pri temperaturi od 401.36 °C, uz dva lokalna maksimuma na temperaturama 323.73 °C i 347.55 °C.



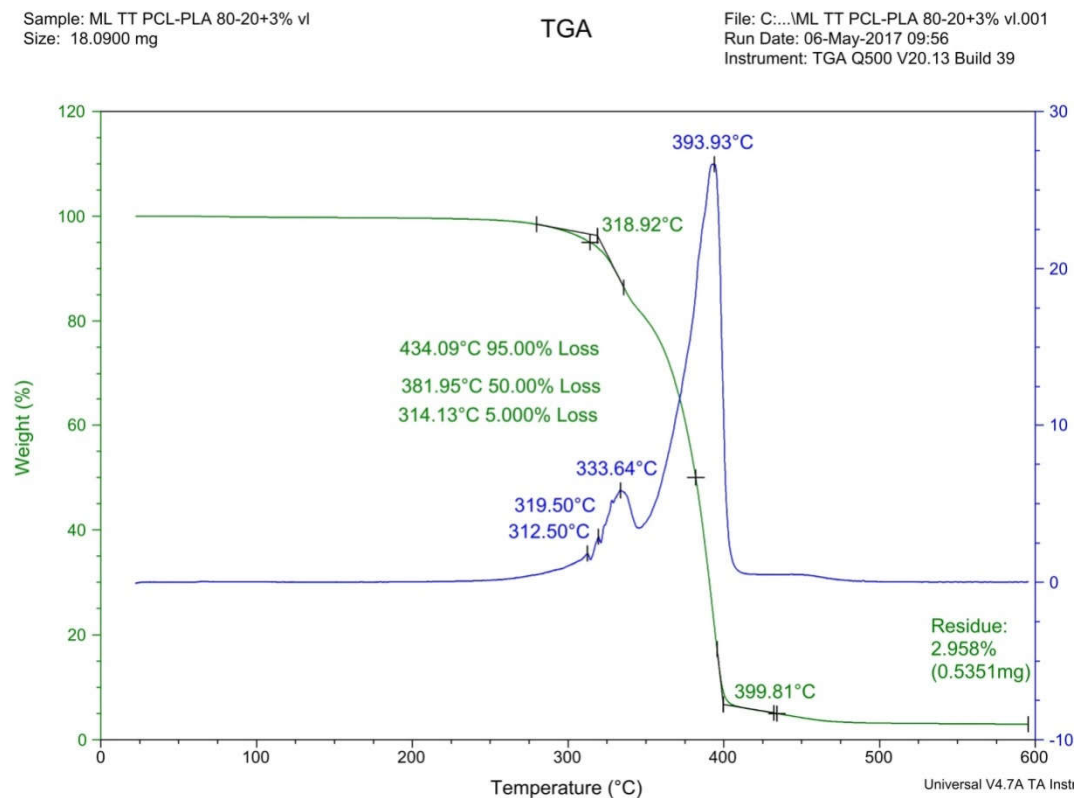
Dijagram 10 -TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 80%/20% + 0.5% vlakana

Uzorak PCL/PLA 80%/20% + 1.5% (Dijagram 11) se počinje raspadati na 330.56 °C, a raspad završava na temperaturi od 403.86 °C. 5% ukupne mase uzorka se raspadne na 330.52 °C, 50% na 381.02 °C, a 95% na 406.60 °C. Neraspadnuti ostatak uzorka iznosi 1.040% (0.1824 mg). Maksimalna brzina raspada postignuta je pri temperaturi od 391.92 °C, a lokalni maksimumi su na 318.63 °C i 343.44 °C.



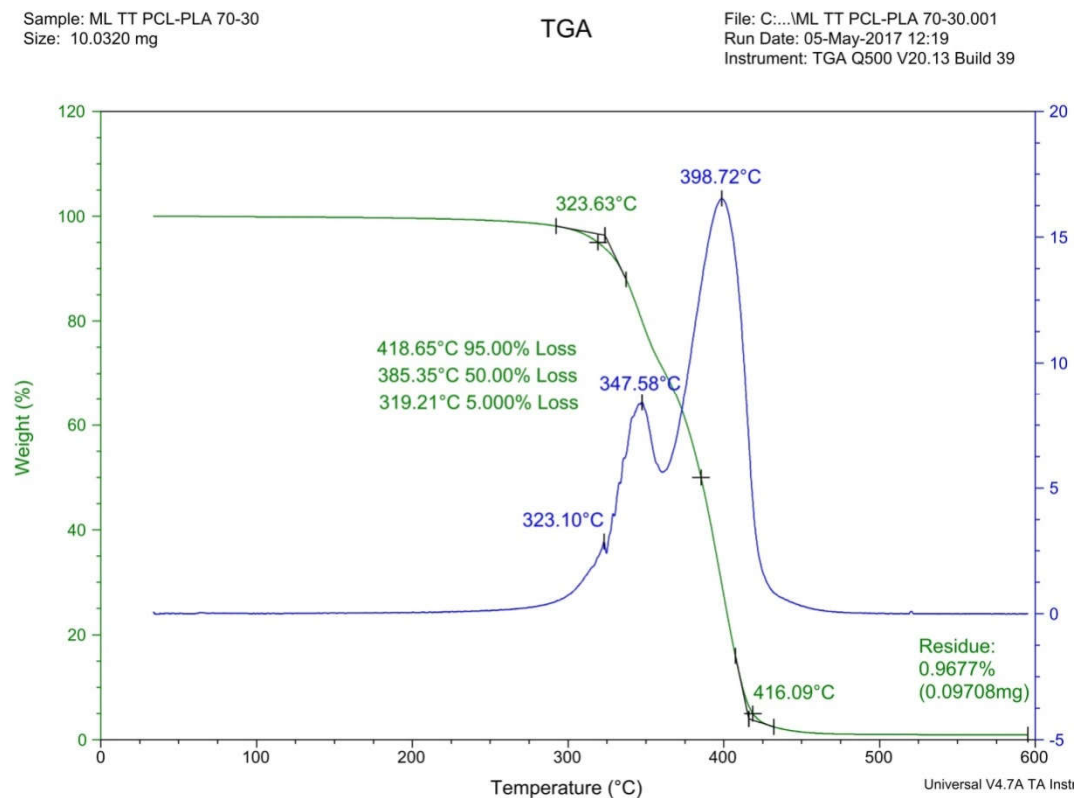
Dijagram 11 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 80%/20% + 1.5% vlakana

Uzorak PCL/PLA 80%/20% + 3% vlakana (Dijagram 12) se počinje raspadati na 318.92 °C, a s raspadom završava na 399.81 °C. Gubitak od 5% početne mase uzorka je na 314.13 °C, 50% gubitka se dešava pri 381.95 °C, a na temperaturi od 434.09 °C dolazi do gubitka ukupne mase od 95%. Neraspadnuti ostatak je 2.958% (0.5351 mg). Maksimalna brzina raspada je na 393.93 °C. Lokalni maksimumi se nalaze na 312.50 °C, 319.50 °C i 333.64 °C.



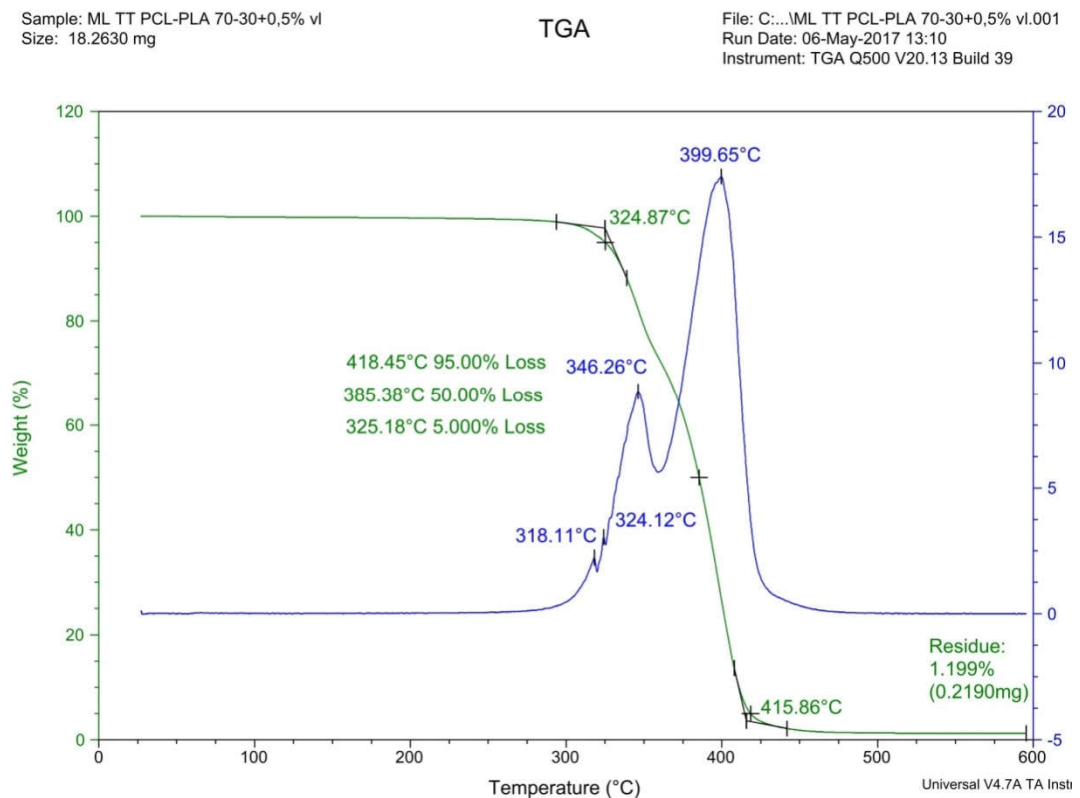
Dijagram 12 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 80%/20% + 3% vlakana

Degradacija uzorka PCL/PLA 70%/30% (Dijagram 13) započinje na 323.63 °C, a završava na 416.09 °C. Udio od 5% uzorka raspadne se pri temperaturi od 319.21 °C, 50% uzorka raspadne se na 385.35 °C, a pri temperaturi od 418.65 °C dolazi do raspada 95% uzorka. Neraspadnuti ostatak iznosi 0.9677% (0.09708 mg). Maksimalna brzina raspada je 398.72 °C uz dva lokalna maksimuma na 323.10 °C i 347.58 °C.



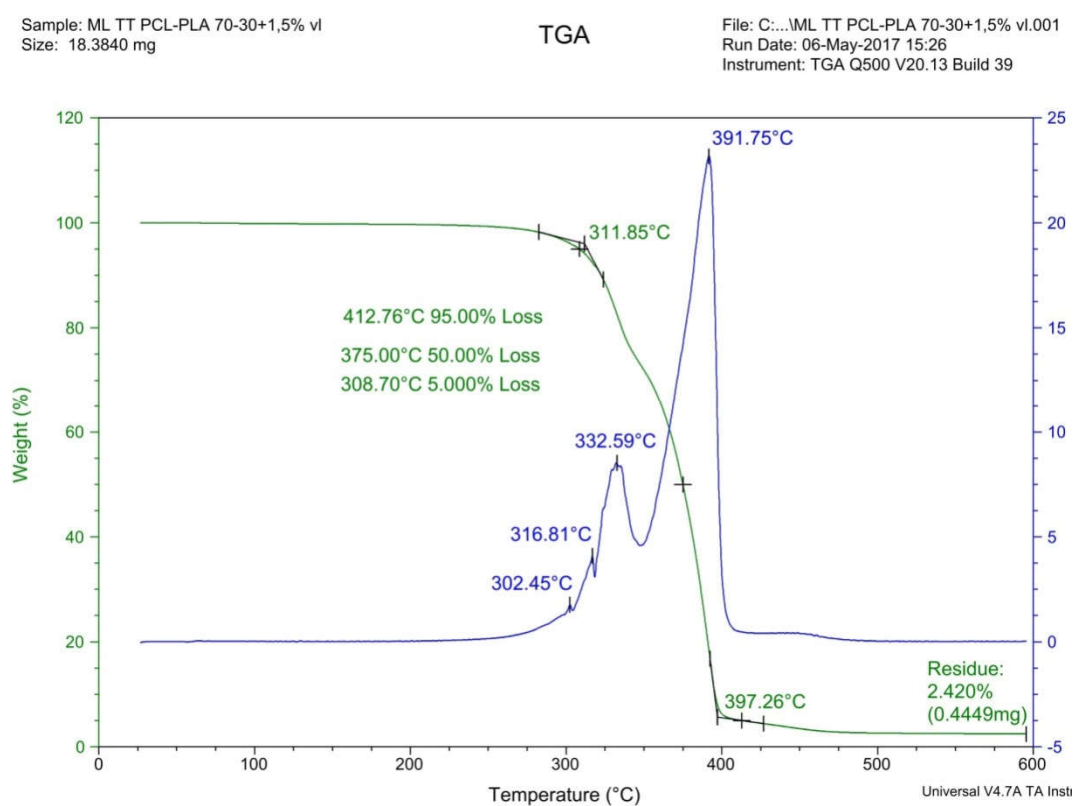
Dijagram 13 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 70%/30%

Uzorak PCL/PLA 70%/30% + 0.5% vlakana (Dijagram 14) počinje se raspadati na 324.87 °C, a s raspadom završava na 415.86 °C. 5% ukupne mase uzorka raspadne se na temperaturi od 325.18 °C, 50% se raspadne na 385.38 °C, a pri temperaturi od 418.45 °C raspadne se 95% uzorka. Preostali udio početne mase uzorka je 1.199% (0.2190 mg). Maksimalna brzina raspada je na 399.65 °C, a lokalni maksimumi su na 318.11 °C, 324.12 °C i 346.26 °C.



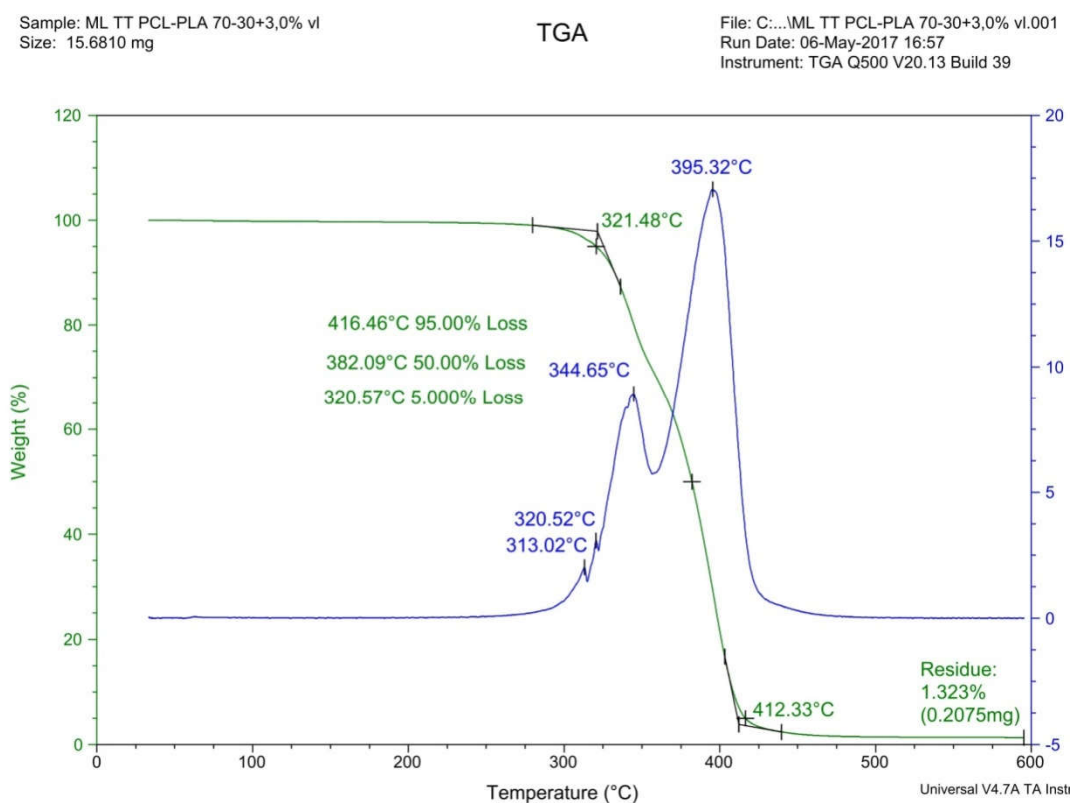
Dijagram 14 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 70%/30% + 0.5% vlakana

Kod uzorka PCL/PLA 70%/30% + 1.5% vlakana (Dijagram 15) raspad počinje na temperaturi od 311.85 °C, a završava na 397.26 °C. 5% početne mase uzorka se raspadne na temperaturi od 308.70 °C, 50% na 375 °C, a 95% početne mase uzorka se raspadne na temperaturi od 412.76 °C. Ostatak neraspadnutog dijela je 2.420%. Maksimalna brzina raspadanja postignuta je pri temperaturi od 391.75 °C. Lokalni maksimumi su na 302.45°C, 316.81°C i 332.59°C.



Dijagram 15 - TGi DTG krivulje uzorka PCL/PLA 70%/30% + 1.5% vlakana

Zadnji uzorak, PCL/PLA 70%/30% + 3% (Dijagram 16) vlakana se počinje raspadati pri temperaturi od 321.48 °C, a raspad završava na 412.33 °C. 5% uzorka raspadne se na temperaturi od 320.57, 50% uzorka raspadne se na 382.09, a 95% ukupne mase uzorka raspadne se na 416.46 °C. Ostatak neraspadnutog dijela uzorka je 1.323% (0.2075 mg). Maksimalna brzina raspada se postiže na temperaturi od 395.32 °C, a lokalni minimumi su 313.02 °C, 320.52 °C i 344.65 °C.



Dijagram 16 - TG i DTG krivulje uzorka PCL/PLA 70%/30% + 3% vlakana

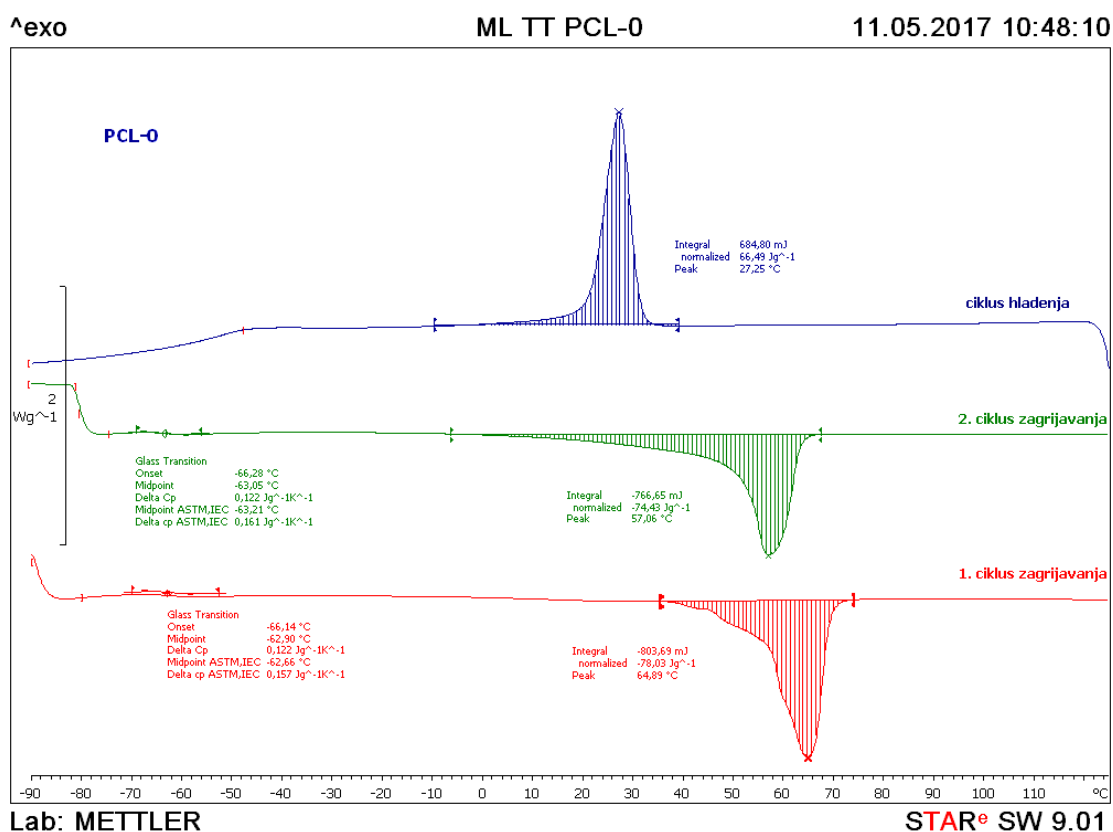
Iz dobivenih rezultata termogravimetrijske analize moguće je prvenstveno zaključiti kako omjeri PCL i PLA ne utječu značajno na početak razgradnje polimerne smjese, dok udio kokosovih vlakana uzrokuje vidljive pomake temperatura početka razgradnje materijala (gubitak mase od 5%).

Za uzorak PCL vidljiv je pomak početne razgradnje s 325.78 °C bez dodataka vlakana do 338.09 °C za uzorak s 3% vlakana. Za mješavine PCL i PLA vidljiv je nešto drugačiji trend. Za PCL/PLA 90%/10% početna razgradnja uz gubitak 5% mase raste od 321.84 °C za uzorak bez vlakana do 333.83 °C uz 1.5% vlakana, a zatim pada do 327.58 °C uz dodatak 3% vlakana. Slična promjena vidljiva je i za uzorak PCL/PLA 80%/20%: temperatura razgradnje raste od 323.15 °C za uzorak bez vlakana do 330.52 °C za uzorak s 1.5% vlakana, a zatim pada do 314.13 °C uz dodatak 3% vlakana. Ovakav trend upućuje na kemijske promjene u polimernoj mreži uzrokovane kokosovim vlaknima. Uzorak PCL/PLA 70%/30% pokazuje rasipanja početnih temperatura razgradnje uz slabo izražene promjene promatranih temperatura. Moguće je zaključiti da povećani udio PLA u smjesi zbog njegove veće toplinske stabilnosti od one PCL-a smanjuje utjecaj kokosovih vlakana na toplinsku razgradnju materijala.

4.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

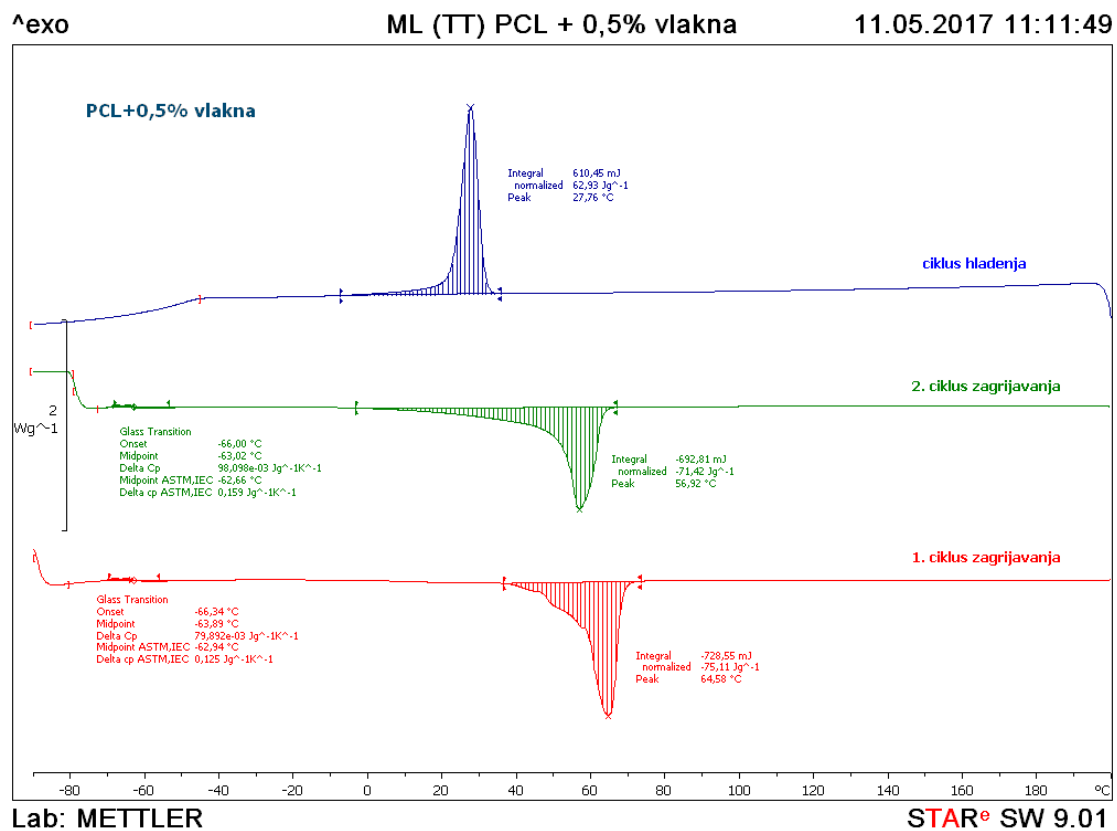
Rezultati DSC-a prikazani su na sljedećim dijagramima. Crvena krivulja prikazuje 1. ciklus zagrijavanja nakon kojeg slijedi ciklus hlađenja prikazan plavom krivuljom, a zatim 2. ciklus zagrijavanja prikazan zelenom krivuljom.

Na termogramu uzorka PCL-0 dobivenom u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja vidljiva su dva prijelaza, prvi pri temperaturi od $-63.21\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to je ujedno i staklište PCL-a te drugi prijelaz u intervalu od 0 do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ koji ima minimum endoterma taljenja kristalne faze PCL-a pri $57.06\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na krivulji koja prikazuje ciklus hlađenja na intervalu od -10 do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vidljiv maksimum egzoterma pri temperaturi od $27.25\text{ }^{\circ}\text{C}$ što odgovara kristalizaciji PCL-a (Dijagram 17).



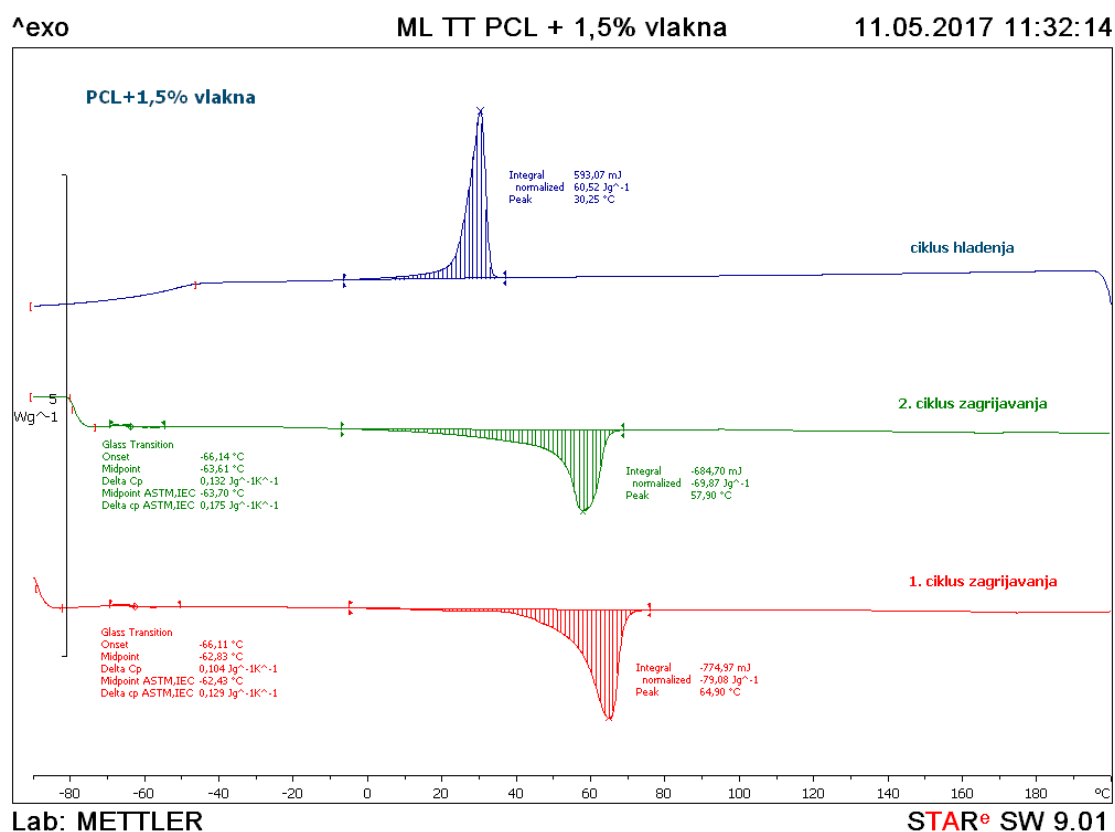
Dijagram 17 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL-0

Termogram uzorka PCL + 0,5% vlakana koji prikazuje 1. i 2. ciklus zagrijavanja ima prvi prijelaz pri -62.66 °C što odgovara staklastom prijelazu PCL-a. Dodatkom vlakana temperatura staklišta se nije promijenila. Drugi prijelaz je na intervalu između 0 i 70 °C s endoternim minimumom pri 56.92 °C i predstavlja taljenje kristalne faze PCL-a. Na termogramu koji prikazuje ciklus hlađenja u intervalu od -10 do 40 °C prikazana je kristalizacija PCL-a koja postiže egzotermni maksimum pri temperaturi od 27.76 °C (Dijagram18).



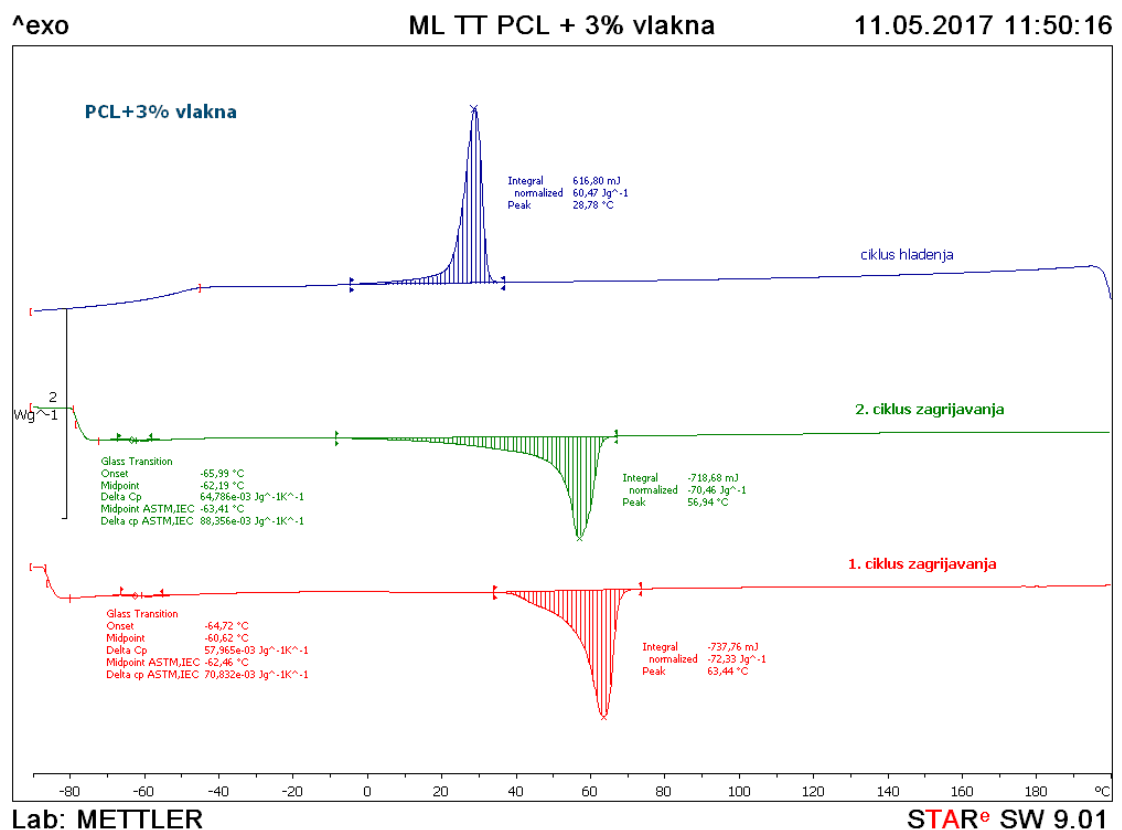
Dijagram 18 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL + 0.5% vlakana

Termogram uzorka PCL + 1,5% koji prikazuje 1. i 2. ciklus zagrijavanja ima prvi prijelaz koji predstavlja staklište PCL-a pri temperaturi -63.70, a na intervalu od 0 do 70 °C dolazi do taljenja kristalne faze PCL-a s endoternim minimumom pri temperaturi od 57.90 °C. Na termogramu koji prikazuje ciklus hlađenja PCL-a na intervalu od -10 do 40 °C prikazana je kristalizacija PCL-a s maksimumom egzoterma na 30.25 °C (Dijagram 19).



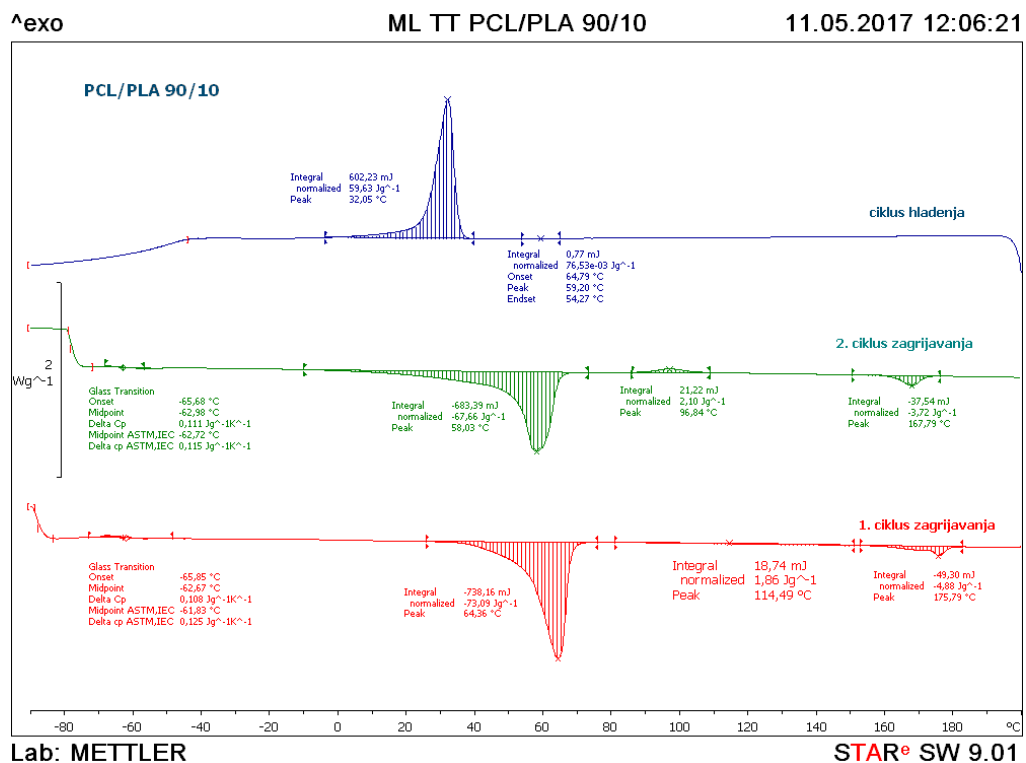
Dijagram 19 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL + 1.5% vlakana

Termogram 1. i 2. ciklusa zagrijavanja uzorka PCL + 3% vlakana prikazuje staklasti prijelaz PCL-a na temperaturi od -63.41 °C. Idući prijelaz je na intervalu od -10 do 70 °C i predstavlja taljenje kristalne faze PCL-a s endoternim minimumom pri temperaturi od 56.94 °C. Na termogramu ciklusa hlađenja u intervalu od -10 do 40 prikazana je kristalizacija PCL-a, a njen egzotermni maksimum nalazi se na 28.78°C (Dijagram 20).



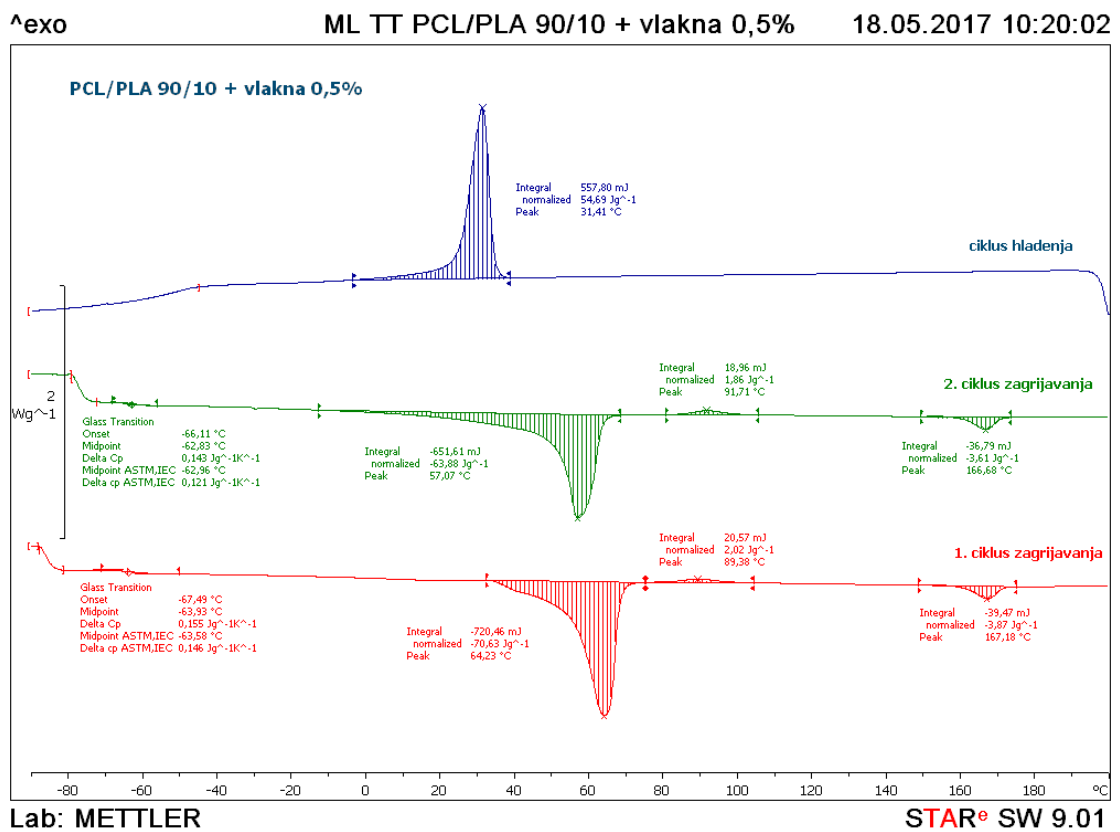
Dijagram 20 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL + 3% vlakana

Na termogramu uzorka PCL/PLA 90%/10% kod ciklusa zagrijavanja prvo je vidljiv prijelaz koji predstavlja staklište PCL-a pri temperaturi od -62.72°C . Staklište PCL-a u mješavini nije promijenjeno dodatkom PLA. Staklasti prijelaz PLA nije moguće odrediti jer se on nalazi u području taljenja PCL-a. Idući prijelaz nalazi se na intervalu od -10 do 70°C i predstavlja taljenje kristalne faze PCL-a s endoternim minimumom pri temperaturi od 58.03°C . Na intervalu od 90 do 110°C prikazana je hladna kristalizacija PLA s maksimumom pri temperaturi od 96.84°C . Idući prijelaz je taljenje PLA koje se nalazi u intervalu od 150 do 180°C , a endotermni minimum postiže se pri temperaturi od 167.79°C . Na termogramu ciklusa hlađenja prvi prijelaz nalazi se na intervalu od -10 do 40°C i predstavlja kristalizaciju PCL-a s egzoternim maksimumom pri temperaturi od 32.05°C . Nakon toga slijedi kristalizacija PLA na temperaturi od 50 , a završava na 70°C s egzoternim maksimumom pri temperaturi od 59.20°C (Dijagram 21).



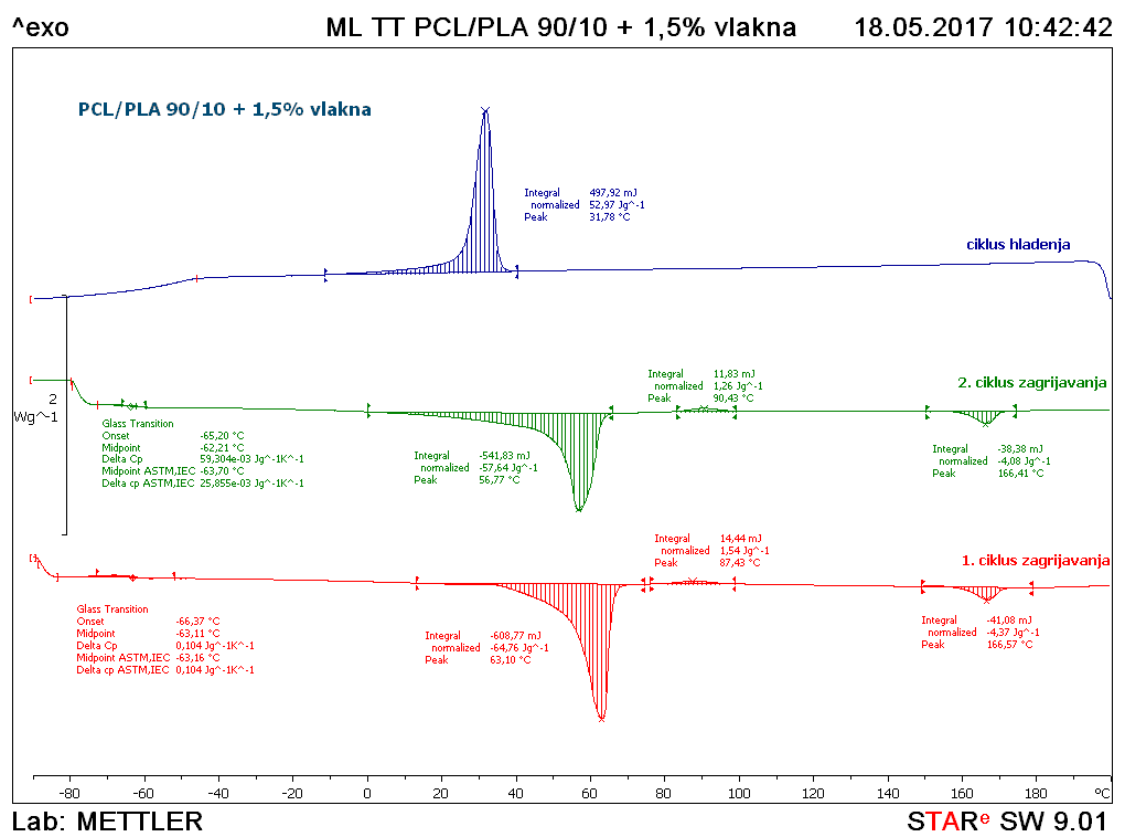
Dijagram 21 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 90%/10%

Termogram uzorka PCL/PLA 90%/10% + 0.5% vlakana kod ciklusa zagrijavanja prikazuje staklasti prijelaz PCL-a pri temperaturi od -62.96 °C. Idući prijelaz je u intervalu od -10 do 70 °C i prikazuje taljenje kristalne faze PCL-a koje ima endotermni minimum pri temperaturi od 57.07 °C. Potom slijedi hladna kristalizacija PLA u intervalu od 80 do 110 °C s egzotermnim maksimumom na 91.71 °C. Idući prijelaz je na intervalu od 150 do 180 °C, a on predstavlja taljenje PLA s endoternim maksimumom na temperaturi od 166.68 °C. Termogram ciklusa hlađenja prikazuje kristalizaciju PCL-a na intervalu od -10 do 40 °C s egzotermnim maksimumom pri 31.41 °C (Dijagram 22).



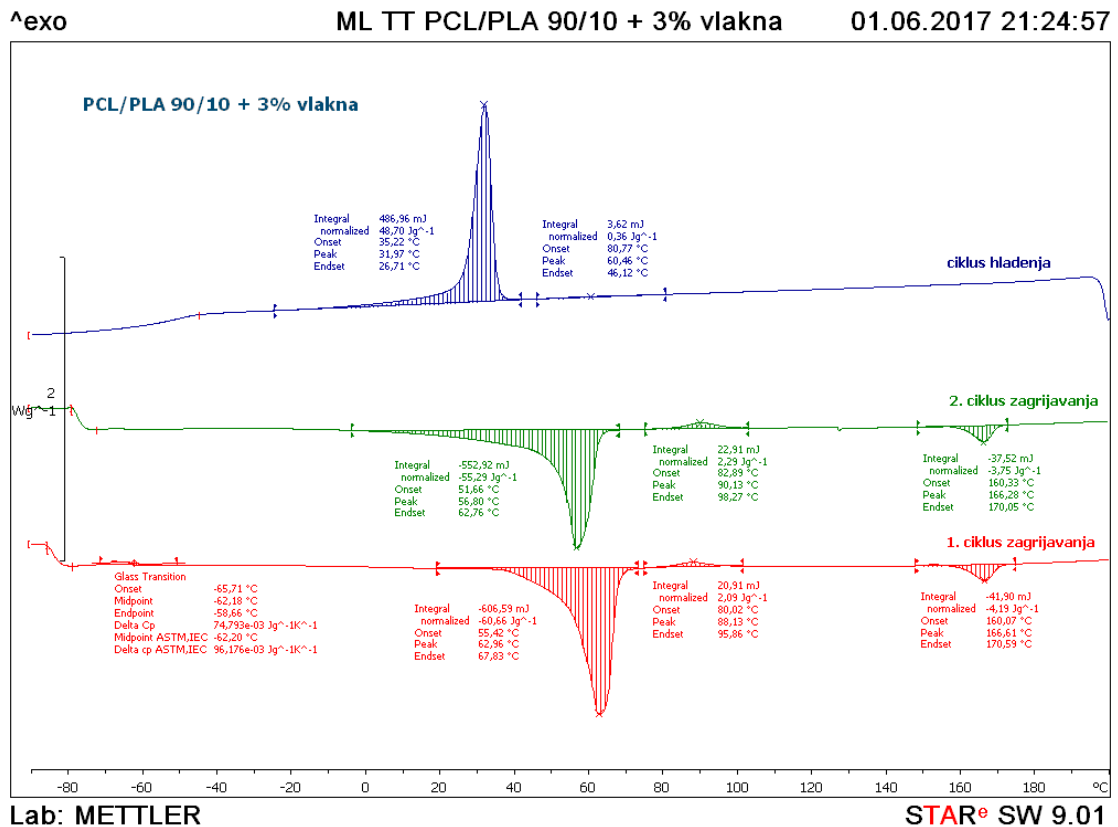
Dijagram 22 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 90%/10% + 0.5% vlakana

Na termogramu uzorka PCL/PLA 90%/10% + 1.5% vlakana u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja dolazi do staklastog prijelaza na -63.70 °C. U intervalu od -10 do 70 °C nalazi se taljenje PCL-a, a ono svoj endotermni minimum ima na temperaturi od 56.77 °C. Idući prijelaz nalazi se na intervalu od 80 do 110 °C i predstavlja hladnu kristalizaciju PLA s egzotermnim maksimumom na temperaturi od 90.43 °C. Nakon toga slijedi taljenje PLA u intervalu od 150 do 180 °C s endotermnim minimumom pri temperaturi od 166.41 °C. U ciklusu hlađenja je na termogramu u intervalu od -10 do 40 °C prikazana kristalizacija PCL s egzotermnim maksimumom 31.78 °C (Dijagram 23).



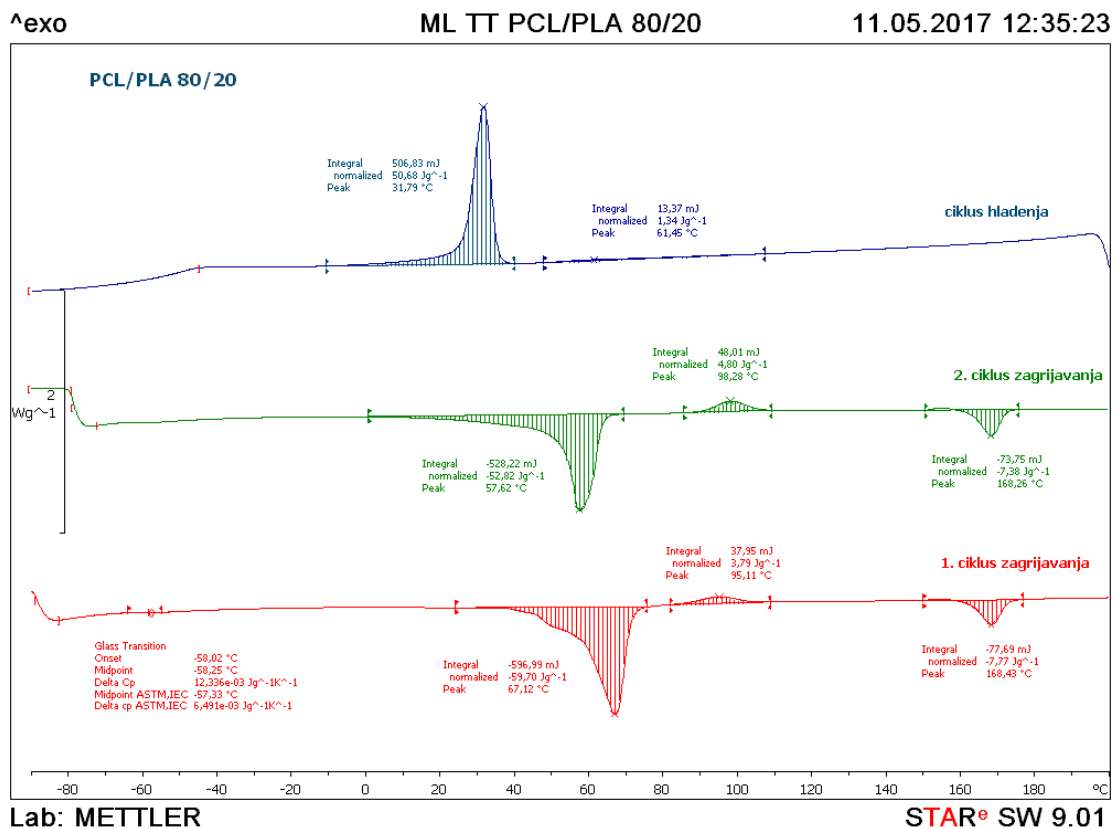
Dijagram 23 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 90%/10% + 1.5% vlakana

Termogram uzorka PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana u ciklusu zagrijavanja prikazuje staklište PCL-a na temperaturi od -62.20 °C. Na intervalu od -10 do 70 °C nalazi se taljenje kristalne faze PCL-a s endoternim minimumom na 56.80 °C. U intervalu od 80 do 110 °C prikazana je hladna kristalizacija PLA s egzoternim maksimumom na 90.13 °C. Idući prijelaz predstavlja taljenje PLA u intervalu od 150 do 170 °C s endoternim minimumom na 166.28 °C. Krivulja koja predstavlja ciklus hlađenja u intervalu od -30 do 30 °C prikazuje kristalizaciju PCL-a, a na temperaturi od 31.97 °C nalazi se egzotermni maksimum te kristalizacije. Zatim slijedi kristalizacija PLA u intervalu od 50 do 90 °C s egzoternim maksimumom na temperaturi od 60.46 °C (Dijagram 24).



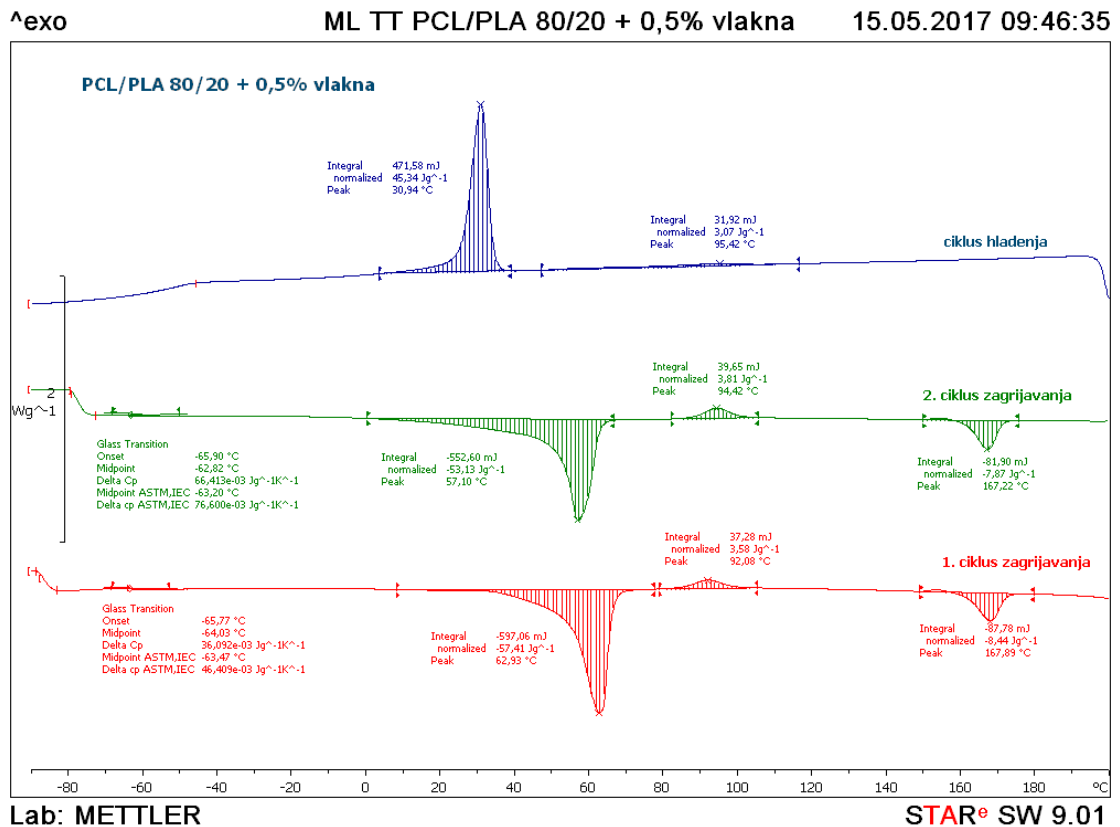
Dijagram 24 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana

Kod uzorka PCL/PLA 80/20 termogram ciklusa zagrijavanja prikazuje staklasti prijelaz PCL-a pri temperaturi $-57.33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon toga slijedi taljenje PCL-a u intervalu od 0 do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ s endoternim minimumom pri temperaturi od $57.62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Idući prijelaz je hladna kristalizacija PLA u intervalu od 70 do $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ s egzoternim maksimumom pri temperaturi od $98.28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon toga slijedi taljenje PLA u intervalu od 150 do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ s endoternim minimumom pri temperaturi od $168.26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termogram koji predstavlja ciklus hlađenja prikazuje kristalizaciju PCL-a u intervalu između -10 i $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a egzotermni maksimum postiže se pri temperaturi od $31.79\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim slijedi kristalizacija PLA u intervalu od 30 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a maksimum egzoterma se postiže na $61.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Dijagram 25).



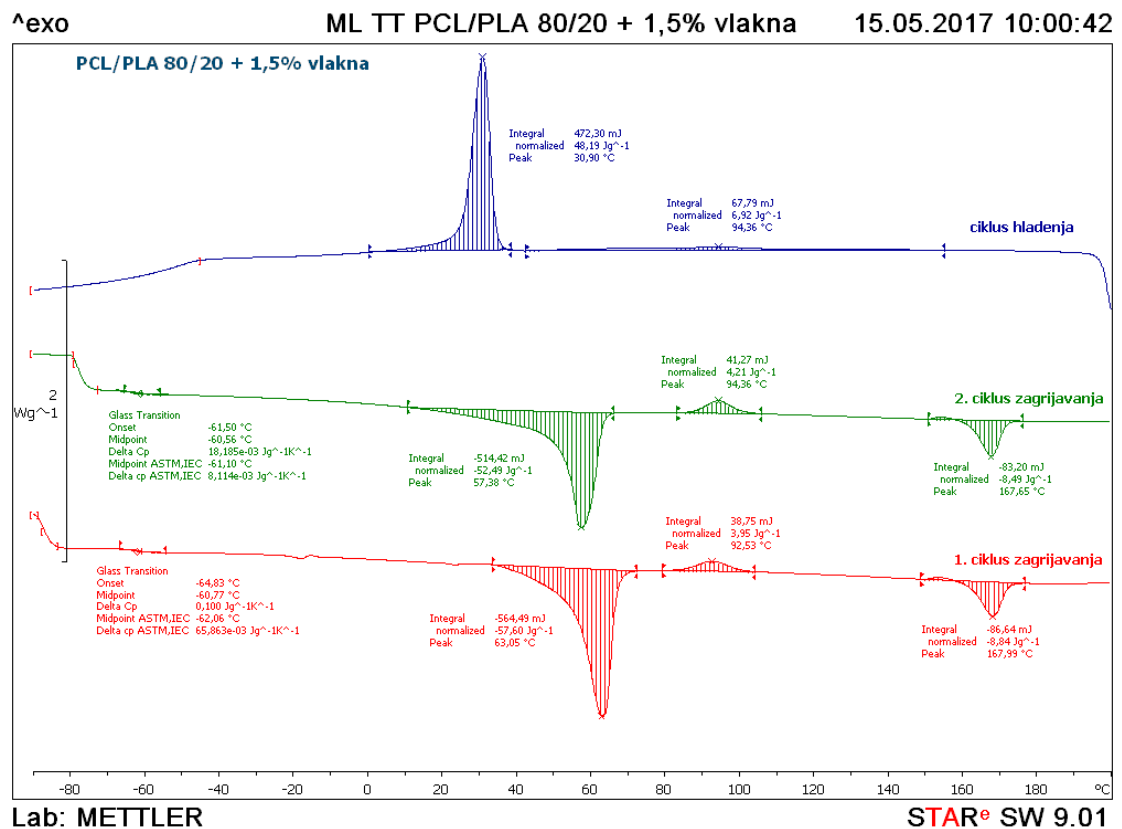
Dijagram 25 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 80%/20%

Termogram ciklusa zagrijavanja uzorka PCL/PLA 80%/20% + 0.5% vlakana ima staklasti prijelaz PCL-a na temperaturi -63.20 °C. U intervalu od 10 do 70 °C nalazi se idući prijelaz, odnosno taljenje PCL-a, koji svoj endotermni minimum postiže kod temperature od 57.10 °C. U intervalu od 80 do 110 °C dolazi do hladne kristalizacije PLA koja svoj maksimalni egzoterm postiže na 94.42 °C. Potom slijedi taljenje PLA u području od 150 do 180 °C s egzotermnim maksimumom pri 167,22 °C. Termogram ciklusa hlađenja u intervalu od 0 do 40 °C prikazuje kristalizaciju PCL-a s maksimalnim egzotermom pri 30.94 °C. Nakon kristalizacije PCL-a slijedi kristalizacija PLA u intervalu od 50 do 110 °C s maksimumom egzoterma na temperaturi od 95.42 °C (Dijagram 26).



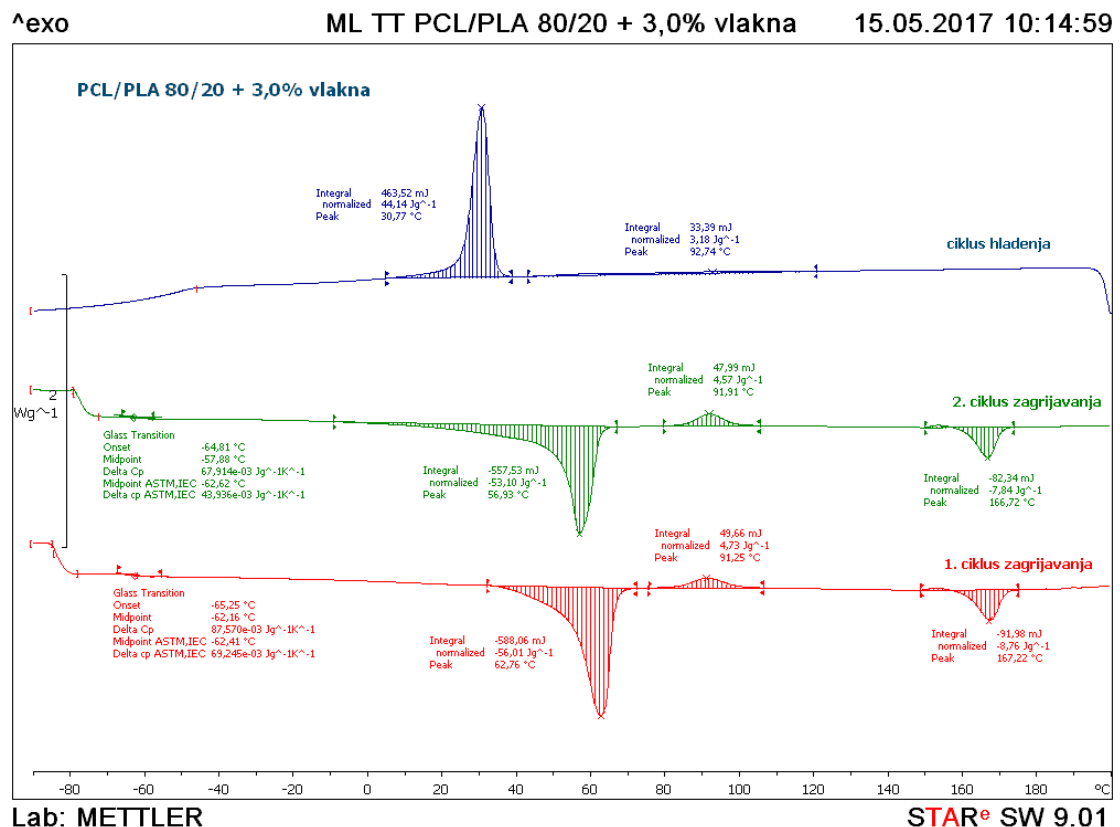
Dijagram 26 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 80%/20% + 0.5% vlakana

Na termogramu uzorka PCL/PLA 80/20 + 1.5% vlakana staklasti prijelaz PCL-a nalazi se na -61.10 °C. Na intervalu od 10 do 70 °C dolazi do taljenja PCL-a uz endotermni minimum pri temperaturi od 57.38 °C. Potom slijedi hladna kristalizacija PLA na intervalu od 80 do 110 °C uz maksimum egzoterma na 94.36 °C. Idući prijelaz je taljenje PLA koje se odvija u području od 150 do 180 °C, a endotermni minimum tog taljenja se nalazi na 167.99 °C. Ciklus hlađenja prikazan je termogramom na kojem se u intervalu od -10 do 40 nalazi kristalizacija PCL-a s egzotermnim maksimumom pri 30.90 °C. Potom slijedi kristalizacija PLA u intervalu od 50 do 130 °C s egzotermnim maksimumom na 94.36 °C (Dijagram 27).



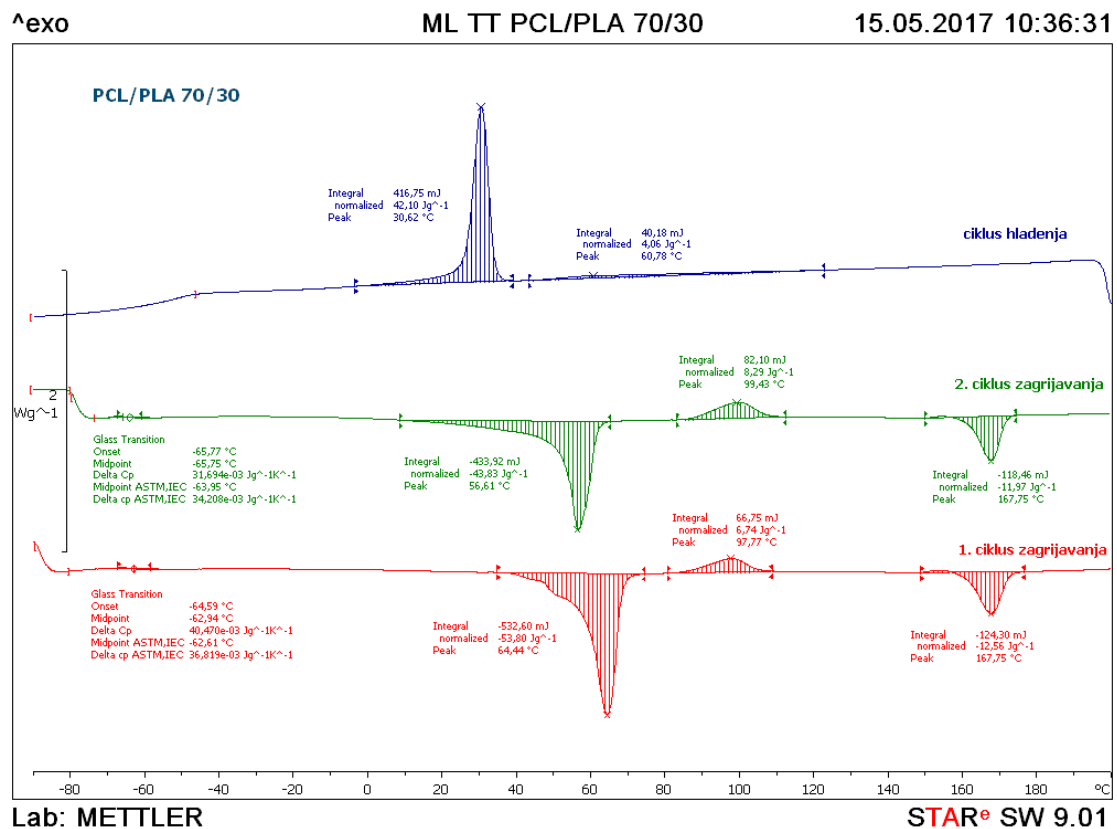
Dijagram 27 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 80%/20% + 1.5% vlakana

Termogram ciklusa zagrijavanja uzorka PCL/PLA 80%/20% + 3% vlakana prikazuje staklište PCL-a na $-62.62\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taljenje PCL-a nalazi se između 30 i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a endotermni minimum mu je na $56.93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hladna kristalizacija PLA je u intervalu od 80 do $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ s egzotermnim maksimumom na $91.91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatim slijedi taljenje PLA u intervalu od 150 do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Endotermni minimum tog taljenja postiže se na $166.72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na krivulji koja predstavlja ciklus hlađenja u intervalu od 0 do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ prikazana je kristalizacija PCL-a s egzotermnim maksimumom na $30.77\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ započinje kristalizacija PLA koja završava na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Egzotermni maksimum kristalizacije PLA je na $92.74\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Dijagram 28).



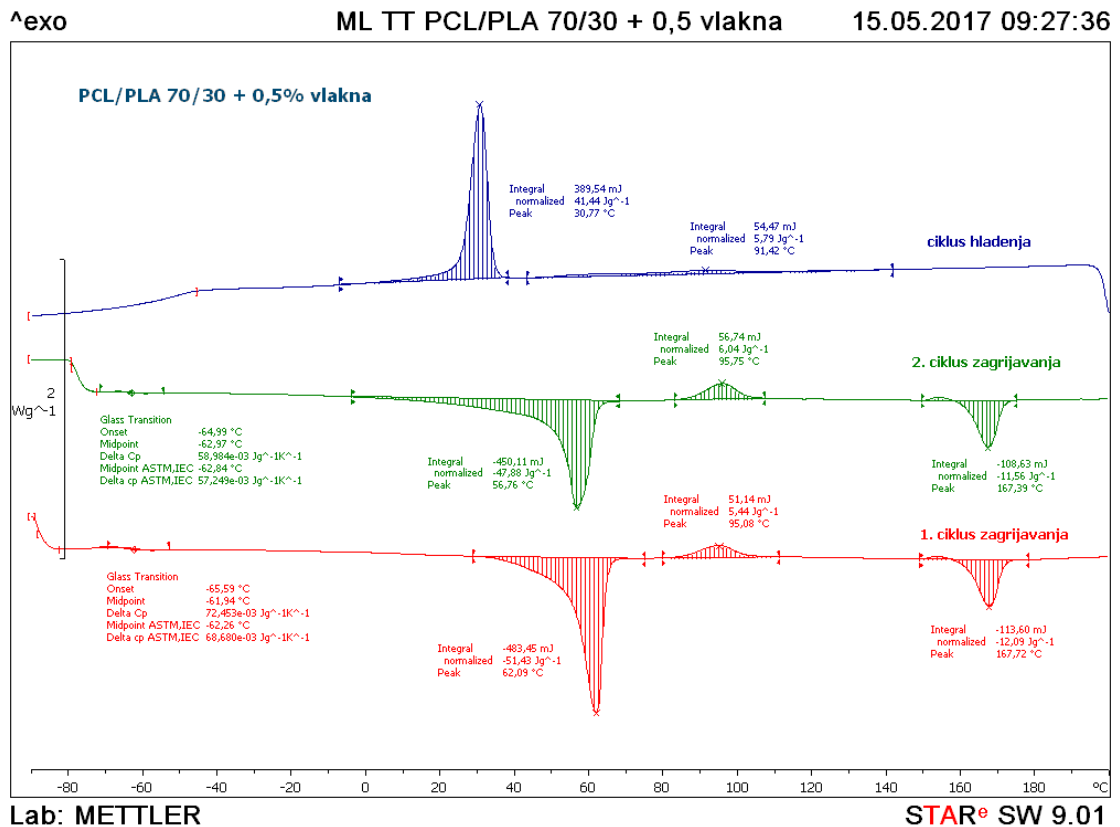
Dijagram 28 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 80%/20% + 3% vlakana

Uzorak PCL/PLA 70%/30% u svom termogramu ciklusa zagrijavanja pokazuje staklasti prijelaz PCL-a na temperaturi od -63.95 °C. Taljenje PCL-a je u području od 10 do 70 °C, a minimum egzoterma je postignut na 56.61 °C. Na 80 °C započinje hladna kristalizacija PLA koja završava na 120 °C. Egzotermni maksimum se nalazi na 99.43 °C. Taljenje PLA je prikazano u intervalu od 150 do 180 °C, a endotermni minimum tog taljenja je pri 167.75 °C. Termogram ciklusa hlađenja prikazuje kristalizaciju PCL-a u području od -10 do 40 °C, a egzotermni maksimum se postiže pri temperaturi 30.62 °C. Potom slijedi kristalizacija PLA s početkom na 50 °C i krajem na 120 °C. Egzotermni maksimum kristalizacije PLA je na temperaturi 60.78 °C (Dijagram 29).



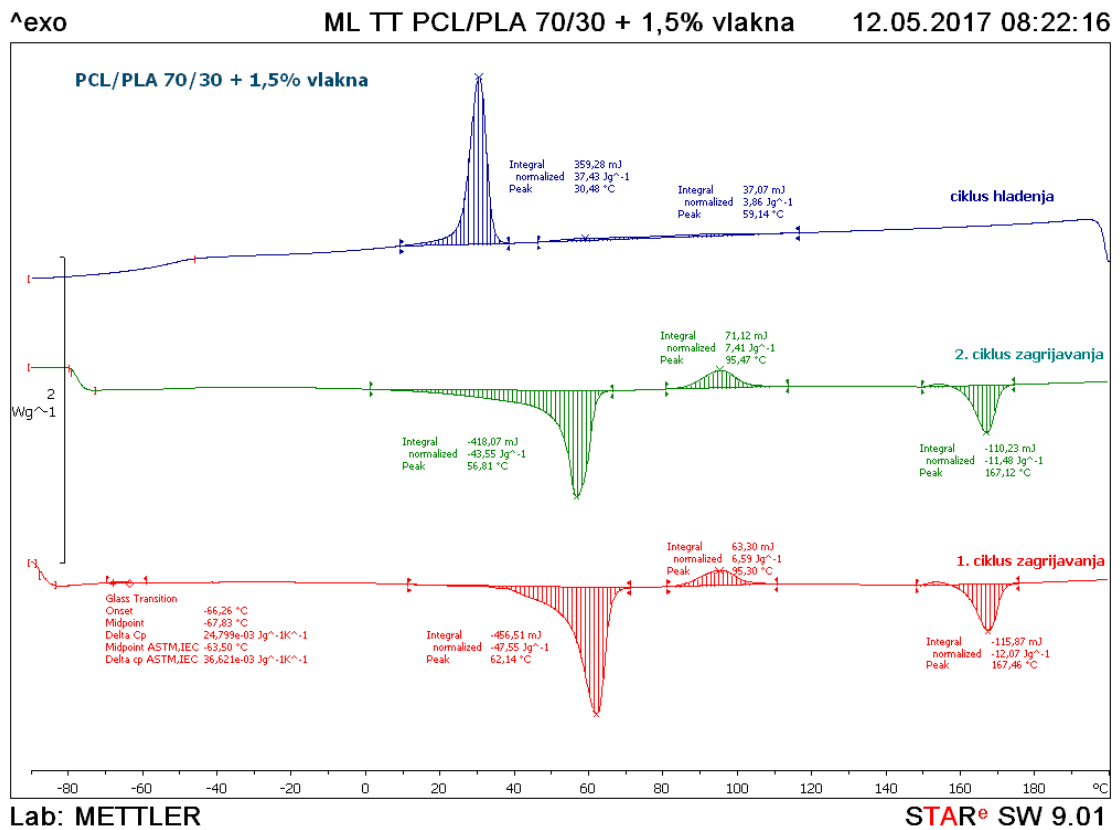
Dijagram 29 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 70%/30%

Termogram ciklusa zagrijavanja uzorka PCL/PLA 70%/30% + 0.5% vlakana prikazuje staklasti prijelaz PCL-a na -62.84 °C. Na području od -10 do 70 dolazi do taljenja PCL-a. Endotermni minimum tog taljenja je na 56.76 °C. Idući prijelaz je između 80 i 110 °C, a to je hladna kristalizacija PLA. Svoj egzotermni maksimum postiže na 95.75 °C. Slijedi taljenje PLA između 150 i 180 °C s endotermnim minimumom na 167.39 °C. Na termogramu ciklusa hlađenja u intervalu između -10 i 40 °C prikazana je kristalizacija PCL-a. Njen egzotermni maksimum postignut je pri temperaturi od 30.77 °C. Kristalizacija PLA započinje na 50°C, a završava na 140 °C. Maksimum egzoterma nalazi se na 91.42 °C (Dijagram 30).



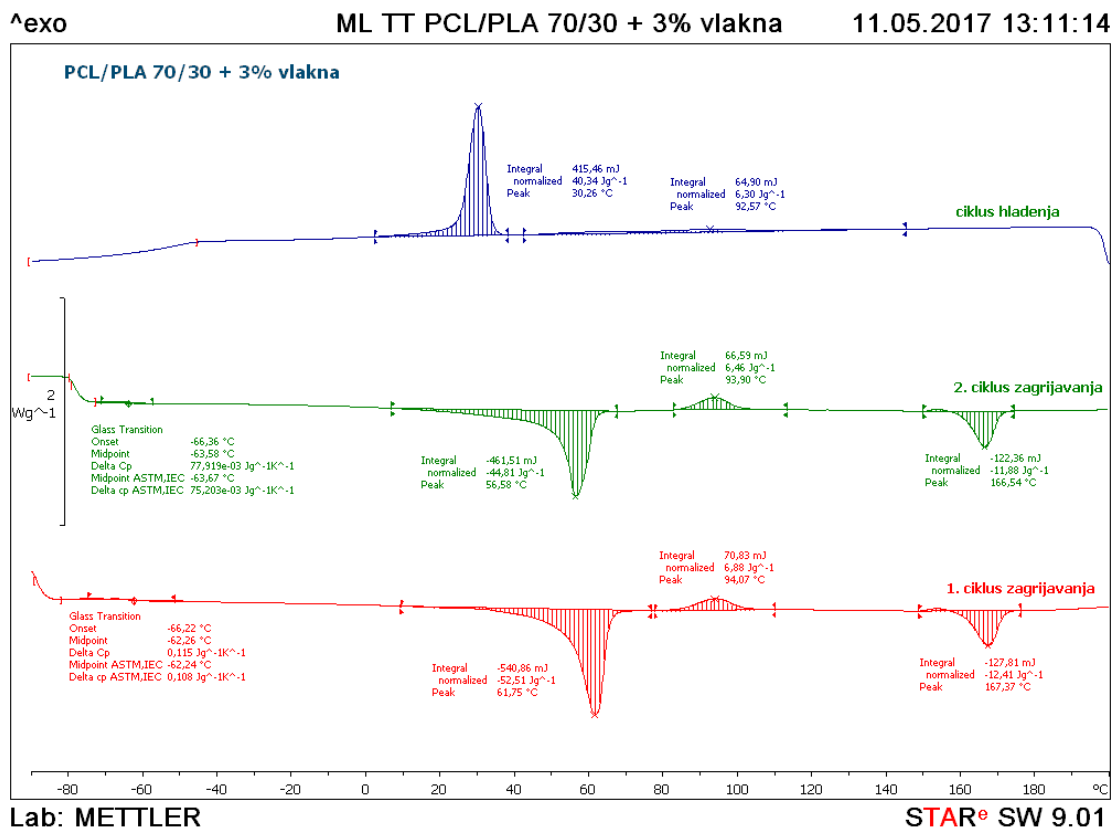
Dijagram 30 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 70%/30% + 0.5% vlakana

Termogram uzorka PCL/PLA 70%/30% + 1.5% u ciklusu zagrijavanja prikazuje staklasti prijelaz PCL-a na temperaturi od -63.50 °C. Taljenje PCL-a odvija se u području od -10 do 70 °C, a minimum endoterma je na 56.81 °C. Hladna kristalizacija PLA počinje na 80 °C, a završava na 120 °C. Maksimum egzoterma je pri 95.47 °C. Taljenje PLA nalazi se između 130 i 180 °C. Endotermni minimum postignut je na 167.12 °C. Termogram ciklusa hlađenja prikazuje kristalizaciju PCL-a u području od 0 do 40 °C, a egzotermni maksimum se postiže na 30.48 °C. Kristalizacija PLA odvija se u intervalu od 50 do 120 °C. Maksimum egzoterma je na temperaturi od 59.14 °C (Dijagram 31).



Dijagram 31 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 70%/30% + 1.5% vlakana

Termogram ciklusa zagrijavanja za PCL/PLA 70%/30% + 3% vlakna prikazuje staklasti prijelaz PCL-a pri temperaturi -63.67 °C. Idući prijelaz je taljenje PCL-a u intervalu od 0 do 70 °C, a endotermni maksimum je pri temperaturi od 56.58 °C. Hladna kristalizacija PLA je između 80 i 110 °C. Egzotermni maksimum hladne kristalizacije nalazi se na 93.90 °C. Taljenje PLA započinje na 150 °C, a završava na 180 °C, minimum endoterma postiže se na 166.54 °C. Termogram ciklusa hlađenja prikazuje kristalizaciju PCL-a od 0 do 40 °C s egzotermnim maksimumom na 30.26 °C. Kristalizacija PLA počinje na 50 °C i završava na 130 °C. Egzotermni maksimum kristalizacije PLA je pri temperaturi od 92.57 °C (Dijagram 32).



Dijagram 32 - DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za uzorak PCL/PLA 70%/30% + 3% vlakna

Tablica 3 - DSC podaci PCL/PLA mješavina, 2. ciklus zagrijavanja

Udio PCL/PLA udio vlakana		PCL			PLA				
		T_g / °C	T_m / °C	ΔH_m / J g ⁻¹	T_g / °C	T_{cc} / °C	ΔH_{cc} / J g ⁻¹	T_m / °C	ΔH_m / J g ⁻¹
PCL	0%	-63.21	57.06	-74.43	/	/	/	/	/
	0.5%	-62.66	56.92	-71.42	/	/	/	/	/
	1.5%	-63.70	57.90	-69.87	/	/	/	/	/
	3%	-63.41	56.94	-70.46	/	/	/	/	/
PCL/PLA 90/10	0%	-62.72	58.03	-67.66	*	96.84	2.10	167.79	-3.72
	0.5%	-62.96	57.07	-63.88	*	91.71	1.86	166.68	-3.61
	1.5%	-63.70	56.77	-57.64	*	90.43	1.26	166.41	-4.08
	3%	-62.20	56.80	-55.29	*	90.13	2.29	166.28	-3.75
PCL/PLA 80/20	0%	-57.33	57.62	-52.82	*	98.28	4.80	168.26	-7.38
	0.5%	-63.20	57.10	-53.13	*	94.42	3.81	167.22	-7.87
	1.5%	-61.10	57.38	-52.49	*	94.36	4.21	167.65	-8.49
	3%	-62.62	56.93	-53.10	*	91.91	4.57	166.72	-7.84
PCL/PLA 70/30	0%	-63.95	56.61	-43.83	*	99.43	8.29	167.75	-11.97
	0.5%	-62.84	56.76	-47.88	*	99.75	6.04	167.39	-11.56
	1.5%	-63.50	56.81	-43.55	*	95.47	7.41	167.12	-11.48
	3%	-63.67	56.58	-44.81	*	93.30	6.46	166.54	-11.88

U tablici 3 prikazani su rezultati 2. ciklusa zagrijavanja u DSC analizi. Iz tablice se mogu iščitati vrijednosti temperature staklišta PCL-a (T_g), temperatura taljenja PCL-a (T_m), entalpija taljenja PCL-a (ΔH_m), temperatura hladne kristalizacije PLA (T_{cc}), entalpija hladne kristalizacije PLA (ΔH_{cc}), temperatura taljenja PLA (T_m) te entalpija taljenja PLA (ΔH_m). Temperatura staklastog prijelaza PLA (T_g) označena je zvjezdicama što znači da ju nije bilo moguće odrediti iz razloga jer se preklapa s intervalom u kojem dolazi do taljenja PCL-a.

Tablica 4 - DSC podaci PCL/PLA mješavina, ciklus hlađenja

Udio PCL/PLA udio vlakana		PCL		PLA	
		T_c / °C	ΔH_c / J g ⁻¹	T_c / °C	ΔH_c / J g ⁻¹
PCL	0%	27.25	66.49	/	/
	0.5%	27.76	62.93	/	/
	1.5%	30.25	60.52	/	/
	3%	28.78	60.47	/	/
PCL/PLA 90/10	0%	32.05	59.63	59.20	0.07653
	0.5%	31.41	54.69	/	/
	1.5%	31.78	52.97	/	/
	3%	31.97	48.70	60.46	0.36
PCL/PLA 80/20	0%	31.79	50.68	61.45	1.34
	0.5%	30.94	45.34	95.42	3.07
	1.5%	30.90	48.19	94.36	6.92
	3%	30.77	44.14	92.74	3.18
PCL/PLA 70/30	0%	30.62	42.10	60.78	4.06
	0.5%	30.77	41.44	91.42	5.79
	1.5%	30.48	37.43	59.14	3.86
	3%	30.26	40.34	92.57	6.30

U tablici 4 prikazani su rezultati ciklusa hlađenja u DSC analizi. Iz tablice se mogu iščitati vrijednosti temperature kristalizacije PCL-a (T_c), entalpija kristalizacije PCL-a (ΔH_c) te temperatura (T_c) i entalpija (ΔH_c) kristalizacije PLA.

Iz Dijagrama 17 – 32 te Tablica 3 i 4 moguće je zaključiti da dodatak kokosovih vlakana uzrokuje promjene nekih toplinskih svojstava pripremljenih kompozita. Specifično, dodatak vlakana ne utječe značajno na temperaturu staklišta, kao ni na temperaturu taljenja, što je bilo i očekivano. Ovakav rezultat ukazuje na to da dodatak kokosovih vlakana u polimernu smjesu ne utječe na pokretljivost polimera. Vidljive promjene prisutne su kod temperature hladne kristalizacije i entalpije kristalizacije za sve izmjerene uzorke, te kod entalpije taljenja za uzorak PCL/PLA 90/10. Vrijednosti za sve navedene veličine pomiču se prema nižim vrijednostima dodatkom veće koncentracije vlakana, što je uobičajeno za kompozitne materijale.

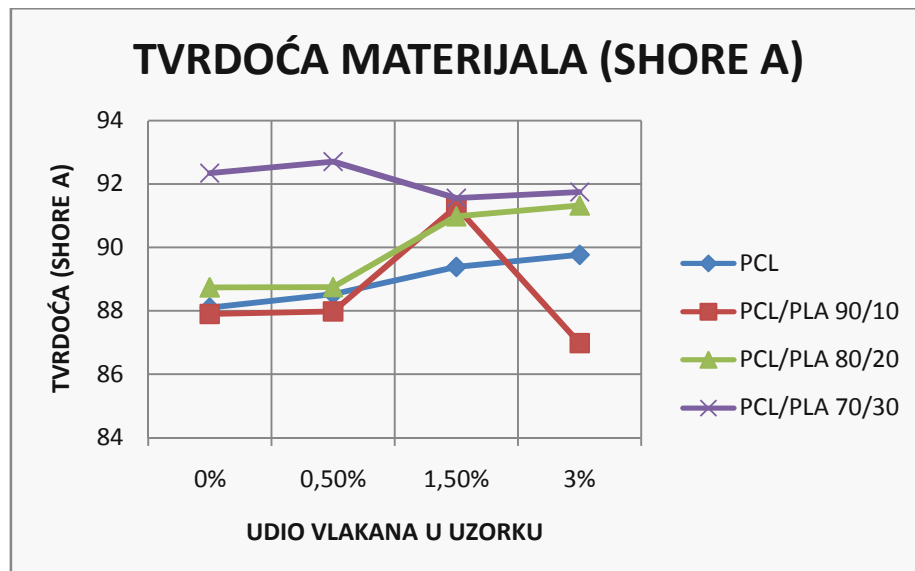
Važno je napomenuti kako su toplinska ispitivanja na kompozitnim smjesama PCL/PLA bila provedena iz dva razloga: zbog karakterizacije utjecaja dodatka

kokosovih vlakana na svojstva materijala i radi procjene toplinskih svojstava materijala radi primjenjivosti u visokom tisku.

Moguće je zaključiti kako se većina promjena svojstvena PLA i PCL ne odvijaju u području temperatura primjenjivih u visokom tisku. Iznimka su: temperatura taljenja PCL-a oko 60 °C na koju naravno ne utječe dodatak vlakana, a koja onemogućuje primjenu dobivenog materijala u foliotisku te temperatura kristalizacije PCL-a prilikom ciklusa hlađenja na oko 30 °C. Utjecaj kristalnog prijelaza na površinska svojstva polimerne mješavine stoga bi trebalo ispitati u daljnjim istraživanjima.

4.3. MJERENJE TVRDOĆE MATERIJALA

Rezultati mjerenja tvrdoće istraživanih kompozita prikazani su na dijagramu 33. Prema Shore A metodi mjerenja tvrdoće najveću tvrdoću ima uzorak PCL/PLA 70%/30% + 0.5% vlakana, a ona iznosi 92.7. Najmanju tvrdoću u vrijednosti od 86.98 ima uzorak PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana (Dijagram 33). Međutim, pad tvrdoće uzorka PCL/PLA 90%/10% + 3% vlakana može se pripisati otežano mjerenju zbog velike koncentracije vlakana u žilavom polimernom materijalu. Zbog površinske teksture koju stvaraju vlakna u materijalu u većoj koncentraciji, mjerenje tvrdoće može biti otežano i dati neprecizan rezultat.



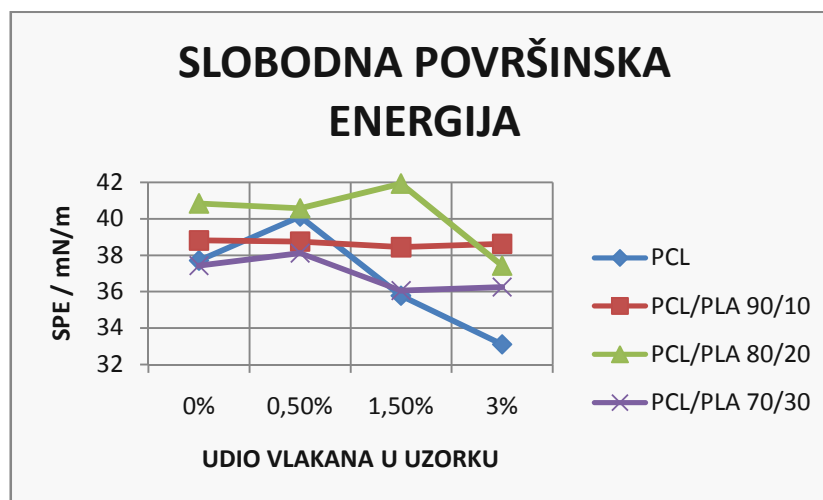
Dijagram 33 - tvrdoća materijala (Shore A)

Osim navedenog uzorka koji odstupa od trenda, moguće je zaključiti kako kokosova vlakna u polimernoj strukturi pridonose povećanju tvrdoće materijala. Najveća generalna tvrdoća materijala, neovisno o količini dodanih vlakana, prisutna je na uzorku s najvećim udjelom PLA. Također, raspon tvrdoće navedenih polimernih materijala nalazi se unutar područja nekih klasičnih fotopolimernih tiskovnih formi. Stoga je moguće zaključiti kako je kombinacijom omjera PCL i PLA te količinom dodanih kokosovih vlakana moguće prilagoditi tvrdoću materijala potrebama za izrađenu tiskovnu formu.

4.4. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA

Na Dijagramu 34 prikzani su rezultati izračuna slobodne površinske energije analiziranih materijala.

Najveću slobodnu površinsku energiju ima uzorak PCL/PLA 80/20 + 1.5% vlakana, ona iznosi 41.92 mN/m, dok najmanju slobodnu površinsku energiju ima uzorak PCL + 3% vlakana, a ona iznosi 33.1 mN/m (Dijagram 34).



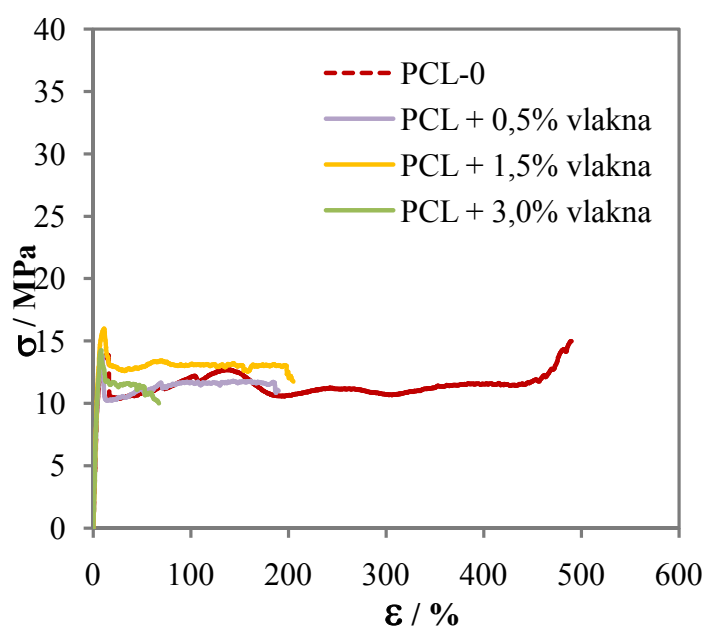
Dijagram 34 - slobodna površinska energija

Iz navedenog je moguće zaključiti da dodatak kokosovih vlakana u većim koncentracijama utječe na pad slobodne površinske energije. Moguć uzrok tome jest skraćivanje lanaca polimernih materijala zbog ugradnje vlakana, te površinska svojstva samih vlakana. Ovakva promjena površinskih svojstava ispitivanog materijala zapravo je veoma pozitivna u smislu primjenjivosti za

izradu tiskovne forme za visoki tisak. Naime, raspon slobodnih površinskih energija fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak kreće se upravo u području izmjerenih slobodnih površinskih energija PCL/PLA smjesa s vlakancima. Potrebna slobodna površinska energije fotopolimerni tiskovnih formi ovisi o tipu tiskarske boje koja će biti korištena (solventna, vodena ili UV boja). Zbog toga dobiveni rezultati pokazuju da je odabirom pravog omjera korištenih biorazgradivih polimera u smjesi i količine kokosovih vlakana moguće dobiti željenu slobodnu površinsku energiju materijala i osigurati mu primjenjivost u svojstvu tiskovne forme za visoki tisak.

4.5. MEHANIČKO ISPITIVANJE PREKIDNE ČVRSTOĆE

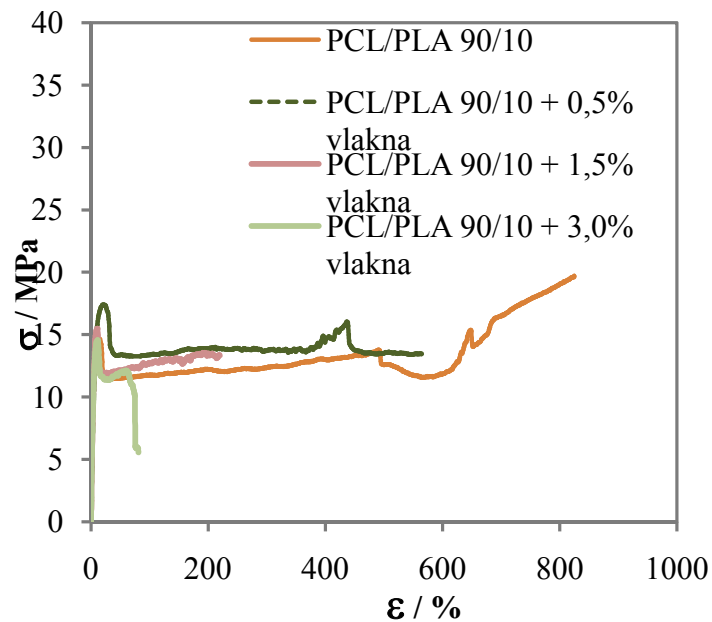
Na Dijagramima 35 – 38 prikazani su rezultati ispitivanja prekidne čvrstoće uzoraka istog sastava, ali s različitim koncentracijama kokosovih vlakana.



Dijagram 35 – usporedne krivulje napreznja – istezanja za PCL-0 i PCL s dodatkom vlakana

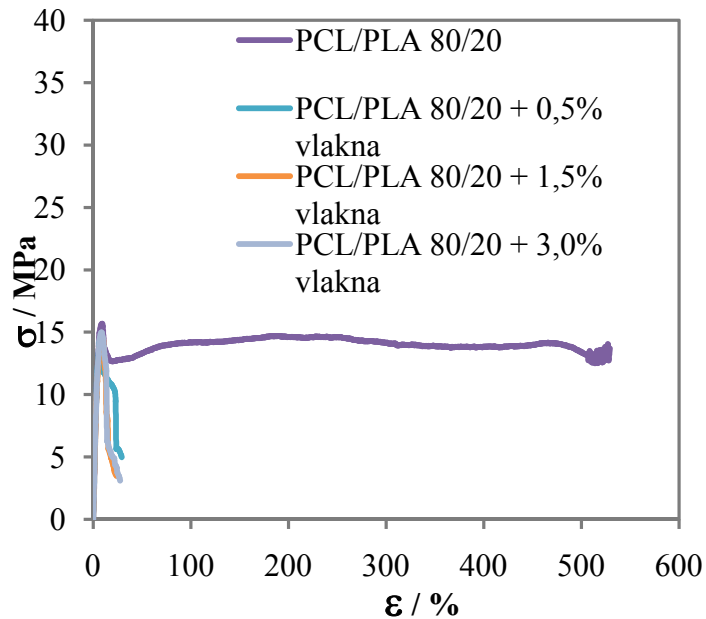
Na Dijagramu 35 vidljiv je utjecaj dodatka vlakana primarno na period hladnog razvlačenja materijala. Naime, PCL je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. Pod utjecajem vanjske sile, odnosno prilikom napreznja dolazi do orijentacije makromolekula u izdužene konformacije te je stoga prisutno veliko elastično istezanje, što znači dugačag period hladnog razvlačenja (dio krivulje

na dijagramu paralelan sa x osi). PCL je žilav polimer, ali nije krt – prekidno istežanje mu nije veliko. Dodatak kokosovih vlakana vidljivo utječe na istežanje u točki loma u odnosu na početnu duljinu, ali ne pridonosi povećanju modula elastičnosti.



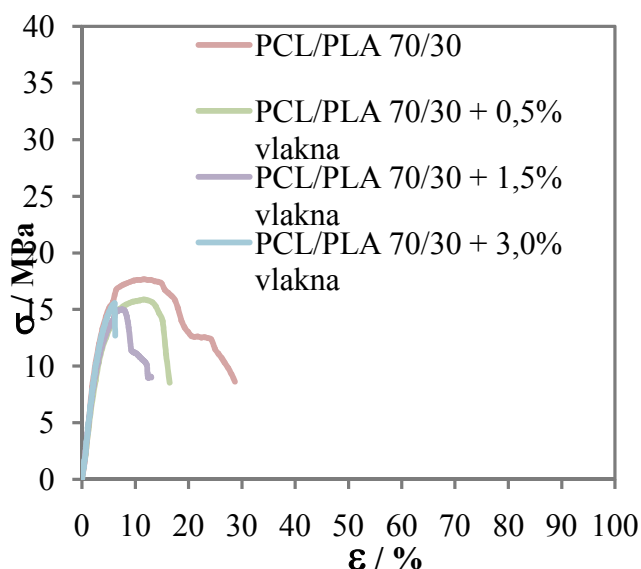
Dijagram 36 – usporedne krivulje naprežanja – istežanja za PCL/PLA 90%/10% i PCL/PLA 90%/10% s dodatkom vlakana

Dijagrami 36 i 37 jasno prikazuju, uz utjecaj dodatka kokosovih vlakana, utjecaj promjene omjera PCL i PLA u smjesi na mehanička svojstva materijala. Porast udjela kokosovih vlakana skraćuje period hladnog rastežanja materijala.



Dijagram 37 – usporedne krivulje napreznja – istezanja za PCL/PLA 80%/20% i PCL/PLA 80%/20% s dodatkom vlakana

S porastom udjela PLA u smjesti izgled krivulje napreznja materijala se značajnije mijenja. S obzirom na mehanička svojstva PLA, njegovim povećanim udjelom raste i krtost kompozitne smjese. Ipak, modul elastičnosti materijala s udjelom PLA u smjesi do 20% ne mijenja se značajno, već tek prilikom porasta njegovog udjela u smjesi na 30% (Dijagram 38).



Dijagram 38 – usporedne krivulje napreznja – istezanja za PCL/PLA 70%/30% i PCL/PLA 70%/20% s dodatkom vlakana

S obzirom na to da je staklište PLA na oko 55 °C, prilikom mjerenja na sobnoj temperaturi on se nalazi u staklastom stanju. Zbog toga što je PLA na sobnoj temperature krto i čvrsto, krivulja istezanja poprima linearni izgled do loma, a modul elastičnosti polimerne smjese stoga se povećava.

Generalno, moguće je zaključiti da povećanjem udjela PLA u smjesi dolazi do povećanog modula elastičnosti materijala, a uzrok tome je krtoća i čvrstoća PLA. Također, dodatkom vlaknaca smanjuje se period hladnog razvlačenja uzoraka s manjim udjelom PLA, a s povećanjem udjela PLA granica elastičnosti pomiče se prema nižim vrijednostima uz ranije kidanje materijala.

5. ZAKLJUČCI

U ovom diplomskom radu provedene su metode toplinske, mehaničke i površinske analize biorazgradivih PCL/PLA kompozita s dodatkom različitih masenih udjela kokosovih vlakana. Cilj je bio različitim metodama mjerenja i analize odrediti potencijal primjenjivosti korištenih materijala za izradu tiskovnih formi za visoki tisak kao alternativu klasičnim fotopolimernim materijalima. Iz rezultata dobivenih istraživanjem u ovom diplomskom radu može se zaključiti sljedeće:

- S obzirom na to da PLA ima veću toplinsku stabilnost nego PCL, u smjesama gdje je povećani udio PLA dolazi do smanjenja utjecaja kokosovih vlakana na toplinsku razgradnju materijala. Kokosova vlakna utječu na toplinski stabilnost smjesa s većim udjelom PCL-a;
- Većina toplinskih promjena svojstvenih za PLA i PCL ne odvijaju se u području temperatura primjenjivih u visokom tisku. Iznimka je temperatura taljenja PCL-a pri oko 60 °C na koju ne utječe dodatak vlakana, a koja onemogućuje primjenu dobivenog materijala u foliotisku, te temperatura kristalizacije PCL-a prilikom ciklusa hlađenja na oko 30 °C. Utjecaj kristalnog prijelaza na površinska svojstva polimerne mješavine stoga bi trebalo ispitati u daljnjim istraživanjima;
- Kokosova vlakna u kompozitnoj strukturi pridonose povećanju tvrdoće materijala. Raspon tvrdoće ispitanih polimernih materijala nalazi se unutar područja nekih klasičnih fotopolimernih tiskovnih formi pa se može zaključiti kako se kombinacijom omjera PCL i PLA te određenom količinom dodanih kokosovih vlakana može prilagoditi tvrdoća materijala potrebama za izradu tiskovne forme;
- Dodatkom kokosovih vlakana u većoj koncentraciji dolazi do pada slobodne površinske energije, što je pozitivna promjena u smislu šire primjene za izradu tiskovne forme za visoki tisak. Raspon slobodnih površinskih energija fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak kreće se upravo u području izmjerenih slobodnih površinskih energija PCL/PLA smjesa s vlakancima; Slobodna površinska energija se nalazi u

korektnom rasponu za primjenu klasičnih tiskarskih boja za visoki tisak (solventnih, vodenih i UV).

- Povećan udio kokosovih vlakana utječe na period hladnog razvlačenja i granicu elastičnosti materijala, ali ne utječe značajno na modul elastičnosti;
- Dobiveni materijali mogu potencijalno biti primjenjivi za više vrsta tiskovnih formi za visoki tisak (suhi ofset, slijepi tisak, tiskovne forme za tisak etiketa).

Iz navedenog se može zaključiti da su hipoteze istraživanja potvrđene.

Postoji potencijal za primjenu biorazgradivih materijala u izradi tiskovnih formi za visoki tisak, stoga bi buduća istraživanja trebala uključiti testiranje interakcije tiskarskih boja i navedenih materijala, kao i druge biorazgradive polimere odgovarajućih svojstava i druga prirodna vlakna (npr. konopljina i pamučna) i nanopunila. Dodatak vlakana je važan jer se pomoću njih mogu prilagoditi toplinska, površinska i mehanička svojstva tiskovne forme. U ovom radu su vlakna konkretno omogućila modifikaciju tvrdoće materijala i značajnu modifikaciju slobodne površinske energije što je osobito važno kod korištenja PLA koji je inače kemijski inertan polimer bez bočnih lanaca pa mu je modifikacija i u masi i na površini otežana. Ovaj diplomski rad stoga otvara novo potencijalno područje primjene biorazgradivih polimera za izradu tiskovnih formi.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Gojo, Miroslav; Mahović Poljaček, Sanja. (2013). Osnove tiskovnih formi, 1.izdanje, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb
- [2] Kipphan, Helmut. (2001). Handbook of printmedia. 1.izdanje, Springer, Berlin
- [3]***http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/229863/mod_resource/content/1/Predavanje5.pdf
(20.5.2017.)
- [4]Brajnović, Olivera. (2011). Prilagodba izrade fotopolimerne tiskovne forme novim kvalitativnim zahtjevima, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [5]***http://www.photopolymer.com/flexographic_printing_plates.htm
(20.5.2017.)
- [6]***http://moodle.srce.hr/2014-2015/pluginfile.php/240296/mod_resource/content/1/Predavanje11-ok.pdf
(20.5.2017.)
- [7]***<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=7797> (28.5.2017.)
- [8]***<http://www.weltplast.com/ecowelt-biorazgradivi-proizvodi.html> (28.5.2017.)
- [9] Ebnesajjad, Sina. (2012). Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, 1.izdanje, Elsevier, Boston
- [10] Ashwin Kumar, A.; Karthick, K.; Arumugam K.P. (2011). Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2 , No. 3, p. 164-167
- [11] Woodruff, Maria Ann; Hutmacher, Dietmar Werner. (2010). The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science, Vol. 35 No.10, p. 1217-1256
- [12]*** https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid (29.5.2017.)

- [13]*** https://www.biogreenchoice.com/category_s/1866.htm (29.5.2017.)
- [14]***<https://www.plasticstoday.com/content/pla-composite-screws-replace-titanium-surgical-implants/9454702513839> (30.5.2017.)
- [15]***<http://www.bakeryandsnacks.com/Processing-Packaging/PLA-bioplastics-production-could-hit-1m-tonnes-by-2020-nova-Institut> (30.5.2017.)
- [16]***<https://en.wikipedia.org/wiki/Coir> (30.5.2017.)
- [17]***<http://www.greenhome.com/blog/eco-terms-biodegradable-and-compostable> (30.5.2017.)
- [18] Tokić, Iva; Fruk, Goran; Jemrić, Tomislav. (2011). Biodegradable packaging for storage of fruit and other horticultural products: materials, properties and its effect on fruit quality, Journal of Central European Agriculture Vol. 12 No. 1, p. 226-238
- [19]***http://moodle.srce.hr/2016-2017/pluginfile.php/1038042/mod_resource/content/1/A5.pdf (30.5.2017.)
- [20]***http://moodle.srce.hr/2016-2017/pluginfile.php/1039381/mod_resource/content/1/A6.pdf (30.5.2017.)
- [21]***<http://hempwaterbottles.tripod.com/what-is-hemp-plastic.html> (30.5.2017.)
- [22]***<http://kanesis.eu/en/hemp-filament/> (30.5.2017.)
- [23]***<http://eurotisak.hr/ostale-usluge/slijepi-tisak-ili-blindruck-tisak/> (1.6.2017.)
- [24]***<https://www.savez-slijepih.hr/hr/kategorija/brailleovo-pismo-ambalazi-hrvatskih-proizvoda-102/> (1.6.2017.)
- [25]***<http://kluge.biz/wp-content/uploads/2015/10/Embossing-and-Foil-Stamping-Techniques-Made-Easy-Reference-Guide.pdf> (1.6.2017.)
- [26]***<http://www.reprographicsindia.in/flint-pdf/nyloprint.pdf> (1.6.2017.)
- [27]***https://www.fkit.unizg.hr/_news/34929/SiS_skripta.pdf (2.6.2017.)

[28]**https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Struktura_i_svojstva_materijala-nastavni_materijal.pdf (2.6.2017.)

[29] Tomašegović, Tamara. (2016). Funkcionalni model procesa izrade fotopolimerne tiskovne porme, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet.