



بررسی سازوکارهای جذب و انتشار پرتو فرابنفش در رفتار رنگ پریدگی مرکب‌های فلکسوگرافی آب پایه

مهدی موسوی^۱، سیامک مرادیان^{۲*}، سعید باستانی^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق اثر سازوکار انتشار پرتوهای فرابنفش بر روی رفتار رنگ پریدگی مرکب‌های چاپ با افزایش اکسید تیتانیوم به فرمولاسیون مرکب‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه گردید که افزایش میزان اکسید تیتانیوم در فرمولاسیون مرکب سبب افزایش سرعت رنگ پریدگی در مرکب‌های فرموله شده با رنگدانه شده و برعکس سبب کاهش سرعت رنگ پریدگی در مرکب فرموله شده با ماده رنگزا گردید و برای رسیدن به حفاظت مطلوب زمینه‌های چاپ شده در برابر رنگ پریدگی، میزان بهینه در افزودن اکسید تیتانیوم به فرمولاسیون وجود دارد. همچنین تاثیر سازوکار جذب پرتوهای فرابنفش بر روی رنگ پریدگی، با افزایش جذب های فرابنفش آلی و معدنی در لاک شفاف پوشش داده شده بر روی زمینه‌های چاپی مورد ارزیابی قرار گرفت. در اثر افزایش جذب‌های UV در لاک شفاف، سرعت رنگ پریدگی در هر دو فرمولاسیون مرکب‌های پایه آب کاهش یافت. در نهایت اثر هم‌افزایی هر دو سازوکار جذب و انتشار مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: مرکب فلکسوگرافی آب پایه، رنگ پریدگی، انتشار، جذب، اکسید تیتانیوم، جذب UV، شفاف پوشه.

The Investigation of Absorption and Scattering Mechanism of UV Radiation on Fading Behavior of Water Based Flexography Printing Inks

M. Moosavi¹, S. Moradian^{1,2*}, S. Bastani^{2,3}

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

² Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

³ Department of Printing Science & Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Received: 19-12-2012

Accepted: 16-04-2013

Available online: 11-12-2013

Abstract

In this research the effect of the scattering mechanism of titanium dioxide incorporated ink printing inks on the fading behaviour of such inks was studied. Investigation, It was shown that increasing the amount of titanium dioxide present in the ink formulation may increase the observed fading rate of prints from pigment based inks and reduce the fading rate of dye based inks. There is an optimum amount of titanium dioxide which when added to such formulations, protect the prints from fading. In addition the effect of the absorption mechanism of UV absorber content present in the overprint clearcoat, on fading was also evaluated. It has been shown that for water-based inks, the fading rate of subsequent prints were reduced for overprint clearcoats containing organic and inorganic UV absorber. the synergistic effect of both mechanisms on fading was observed. J. Color Sci. Tech. 7(2013), 205-213©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Water-based flexography ink, Fading, Scattering, Absorption, Titanium dioxide, UV absorber, Overprint clearcoat.

۱- مقدمه

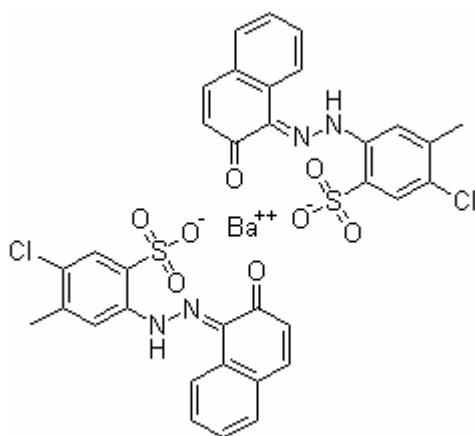
فرآیند چاپ فلکسوگرافی به دلیل کیفیت مطلوب چاپ، سهولت فرآیند، تنوع زیرآیند و غیره کاربرد بسیار وسیعی در چاپ محصولات متنوع در طی دهه‌های اخیر پیدا کرده است [۱، ۲]. از دیگر عوامل موفقیت چاپ فلکسو در بازار، سهولت انتقال فناوری حلال پایه به آب پایه بوده است [۳، ۴]. یکی از موارد مورد توجه، حفاظت زیرآیندهای مختلف از جمله زمینه‌های چاپ شده به خصوص چاپ فلکسوگرافی در برابر تخریب نوری^۱ است [۵]. کاربرد جاذب‌های UV در شفاف پوشه‌ها^۲ علاوه بر پایدارکنندگی این پوشش‌ها، با جذب و انتشار ناحیه UVB (۲۹۰-۳۲۰ نانومتر) و UVA (۳۴۰-۳۲۰ نانومتر) پرتو فرابنفش سبب حفاظت زیر آیندهای مختلف از جمله مرکب‌های چاپ می‌شود [۶، ۷]. برخی از این شفاف پوشه‌ها پرتو فرابنفش را به خوبی جذب نمی‌کنند و لذا با عبور نور UV از آنها سطح زیر آیند تخریب می‌گردد. در نتیجه با افزایش جاذب‌های UV به این شفاف پوشه‌ها می‌توان از نفوذ پرتو UV به زیرآیند ممانعت کرده و از تاثیرات مخرب بر روی زمینه اصلی (زیرین) جلوگیری کرد [۸]. اگرچه ترکیبات آلی فراوانی از قبیل اکتیل سالیسیلات‌ها به عنوان جاذب‌های فرابنفش به کار می‌روند اما ذرات معدنی بسیار ریز به دلیل پایداری و بازدهی بالا در سیستم‌های پوششی به کار می‌روند. لذا برای افزایش ثبات نوری از ذرات نانو معدنی مانند نانو اکسید تیتانیوم، نانو اکسید سرب همراه با جاذب UV آلی در فرمولاسیون این شفاف پوشه‌ها استفاده می‌شود [۹-۱۱]. همچنین تحقیقات در زمینه کاربرد اکسید تیتانیوم در فرمولاسیون‌های مختلف نشان می‌دهد که اکسید تیتانیوم از متداول‌ترین جاذب‌های پرتو فرابنفش می‌باشد زیرا در جذب و انتشار تابش فرابنفش در ناحیه UVB قدرت بالایی دارد و علاوه بر کاربرد صنعتی در کاربردهای بهداشتی نیز تاثیر بسزایی دارد [۱۲]. ترکیبات اکسید تیتانیوم از جمله رنگدانه‌هایی است که علاوه بر خاصیت رنگ‌دهی به سیستم پلیمری، قدرت انتشار پرتو فرابنفش را دارا بوده و سبب افزایش دوام و پایداری پوشش‌ها و پلیمرهای مختلف می‌گردد [۱۳، ۱۴]. با این همه تاکنون بررسی رفتار رنگ‌پردگی پوشش‌های پلیمری با افزودن این ترکیبات و همچنین تاثیر هم‌زمان سازوکار حفاظتی براساس انتشار (کاربرد اکسید تیتانیوم) و سازوکار جذب (نانوسیلیکا و جاذب UV آلی) مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا در این مقاله تاثیر هم‌زمان نانو ذرات سیلیکا همراه با جاذب فرابنفش آلی و همچنین اکسید تیتانیوم روتایل بر میزان رنگ‌پردگی بررسی شده است که به ترتیب براساس سازوکار جذب و انتشار پرتو فرابنفش عمل می‌کنند.

۲- بخش تجربی

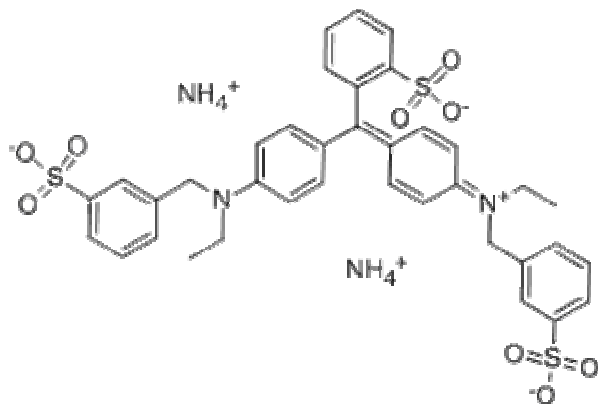
۱-۲- مواد

۱-۱-۲- فرمولاسیون مرکب

در فرمولاسیون مرکب از رزین تک جزئی^۳ NS 220 شرکت سیماب رزین بر پایه استایرن-اکریلیک استفاده گردید. برای مرکب قرمز از پراکنش رنگدانه با نام تجاری 1:53 GemSperser Red از شرکت Gemini با درصد رنگدانه ۴۰ و در مرکب آبی از ماده رنگزای آبی اسیدی^۴ شرکت الوان ثابت استفاده گردید. ساختار این مواد رنگ کننده در شکل ۱ مشخص است.



ساختار ۱: pigment red 53



ساختار ۲: Acid blue 9

شکل ۱: ساختار رنگدانه و ماده رنگزا.

3- Self crosslink
4- Acid blue 9

1- Photodegradation
2- Clear coat

برای بررسی pH مرکب فرموله شده از pH متر شرکت METTELER TOLEDO با الکتروود سازگار با محیط رنگی (مرکب) استفاده گردید و پس از سه بار اندازه‌گیری مشاهده شد که مرکب قرمز دارای pH برابر ۸,۱۲ و pH مرکب آبی برابر ۸,۴۶ است. همچنین گرانونی مرکب‌ها به وسیله Zahn cup 2 شرکت elcometer پس از سه بار اندازه‌گیری، ۱۹ ثانیه برای مرکب قرمز و ۱۸ ثانیه برای مرکب آبی گزارش گردید. یکنواختی چاپ نیز با اندازه‌گیری مختصات رنگی ۵ نقطه از سطح چاپ شده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر Gretage Macbeth color eye 7000 A واسپکتروفوتومتر X-Rite SP64 Portable Sphere با تحت مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه و منبع نوری D65 بر اساس سیستم CIE Lab یا CIE 1976 بررسی گردید و نتایج نشان داد که تغییرات این مقادیر ($L^*a^*b^*$) بسیار ناچیز بوده و لذا نقاط مختلف چاپ یکسان پوشش داده شده و نمونه‌های چاپ شده از یکنواختی بالایی برخوردار است. (جدول ۳) حداکثر میزان اختلاف رنگ برای نقاط اندازه‌گیری شده سطوح چاپی بر پایه ماده رنگزا ۰,۲۶۷، ۰,۲۶۷ (ΔE=) و برپایه رنگدانه ۰,۳۲۴، ۰,۳۲۴ (ΔE=) می‌باشد.

جدول ۳: مختصات رنگی برای مرکب‌های چاپ بر پایه ماده رنگزا و رنگدانه.

مرکب بر پایه ماده رنگزا		
L*	a*	b*
۵۵,۰۴	-۳۲,۲۴	-۴۱,۶۳
۵۵,۰۴	-۳۲,۱۳	-۴۱,۶۵
۵۵,۲۵	-۳۲,۲۴	-۴۱,۸۵
۵۵,۱۵	-۳۲,۲۶	-۴۱,۵۸
۵۵,۲۰	-۳۲,۳۴	-۴۱,۴۴
مرکب بر پایه رنگدانه		
L*	a*	b*
۵۴,۱۵	۶۴,۹۳	۴۳,۶۱
۵۳,۹۹	۶۴,۸۸	۴۳,۷
۵۴,۲۹	۶۴,۷۷	۴۳,۵۸
۵۴,۱۵	۶۴,۷۵	۴۳,۴۵
۵۴,۲۷	۶۴,۹۵	۴۳,۵۵

موادی که در فرمولاسیون شفاف پوشه استفاده شدند در جدول ۴ همراه با مشخصات ذکر شده‌اند و فرمولاسیون تحت عملیات اختلاط و امواج فراصوت آماده گردید.

مطابق جدول ۱ و جدول ۲ فرمولاسیون مرکب‌ها تحت عملیات هم‌زدن با هم‌زن مغناطیسی به مدت ۲۵ دقیقه تهیه شدند.

جدول ۱: مشخصات مواد سازنده مرکب با ماده رنگزا.

جزء	نام تجاری	شرکت سازنده یا ارائه‌دهنده	درصد
رزین امولسیون	NS 220	BASF	۵۲
رزین محلولی	worlee cryl 8040	worlee	۸
ماده رنگزا	acid blue 9	الوان ثابت	۶
آمونیاک ۲۸٪	Ammunia	Merck	۱
تر کننده سطح	BYK 019	BYK	۱
ضدکف	BYK 333	BYK	۱
آب دیونیزه	Dionized water	موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش	۳۱

خمیر رنگدانه اکسید تیتانیوم ۶۰ درصد پایه آب با نام تجاری silon از شرکت تارا شیمی تامین گردید و به مدت ۱۳ ساعت تحت عملیات آسیاب گلوله‌ای^۱ قرار گرفت و اندازه ذرات با اندازه‌گیری با گریندومتر به زیر ۳ میکرون رسید. فرمولاسیون مرکب همراه اکسید تیتانیوم با درصدهای ۰,۵، ۱,۰، ۱,۵، ۲,۰ آماده گردید و بر روی زمینه تحت شرایط محیطی به وسیله K HAND COATER و همچنین K-LOX PROOFER از شرکت R K Print Coat Instruments اعمال گردید.

جدول ۲: مشخصات مواد سازنده مرکب با رنگدانه.

جزء	نام تجاری	شرکت سازنده یا ارائه‌دهنده	درصد
رزین امولسیون	NS 220	BASF	۵۲
رزین محلولی	8040 worlee cryl	worlee	۸
خمیر رنگدانه	GemSpere Red AD 53:1	Gemini	۸
آمین آلی (اوره)	Urea	Merck	۱,۲
تر کننده سطح	BYK 019	BYK	۰,۸
ضدکف	BYK 333	BYK	۱
آب دیونیزه	Dionized water	موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش	۲۹

1- Pearl mill

جدول ۴: مشخصات اجزای سازنده شفاف پوشه.

درصد	شرکت سازنده یا ارائه‌دهنده	نام تجاری	جزء
۷۸	BASF	Joncryl 74	رزین امولسیون
۱	BYK	BYK 019	ترکننده سطح
۱	BYK	BYK 333	ضدکف
	CWK	KÖSTROSOL® 1530	دیسپرسیون نانو سیلیکا
۲۰	Ciba	Tinuvin 400	جاذب UV آلی
	موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش	Dionized water	آب دیونیزه

پس از گذشت یک روز فرمولاسیون شفاف پوشه با ضخامت ۲۴ میکرون روی زمینه چاپ شده که از قبل آماده شده بود، اعمال گردید و پس از یک هفته بررسی‌ها روی آن انجام شد.

۲-۲-۲- بررسی اثر جاذب‌های UV آلی و معدنی روی رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ

آزمون زنون با فاصله زمانی ۵ ساعت روی نمونه چاپی همراه شفاف پوشه انجام شد و سپس تغییرات رنگی آن با دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت و در نهایت بر اساس داده‌های به دست آمده، اثر جاذب‌های UV آلی و معدنی روی رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۱-۲- زیرآیند (زمینه) چاپ

زیرآیند مورد استفاده مقوای پوشش داده شده با پلی اتیلن^۱ از پیش آماده‌سازی شده است و از شرکت RK print تامین گردید.

۲-۲-۲- روش کار

بررسی رنگ‌پریدگی به وسیله دستگاه Xenotest®Beta شرکت اطلس تحت شرایط زیر انجام شد:

رطوبت: ۵۰ درصد، دما: ۶۰ درجه سانتی‌گراد، توان نوردهی: ۴۵ وات بر متر مربع و محدوده تابش از ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر به وسیله فیلتر مخصوص تنظیم گردید.

در ابتدا براساس فرمولاسیون پایه، دو نوع مرکب با رنگدانه آزو و دیگری با ماده رنگزا تری فنیل متان تهیه شدند. نمونه‌های مرکب روی زیرآیند به طور یکنواخت اعمال گردید. سپس بررسی‌ها و آزمون‌های مربوطه طی مراحل زیر انجام گرفت:

۲-۲-۳- بررسی اثر رنگدانه‌های اکسید تیتانیوم روی رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ

فرمولاسیون مرکب با درصد‌های مختلف از اکسید تیتانیوم (۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪ و ۲۰٪) بر پایه رنگدانه و ماده رنگزا ساخته شدند. حداکثر میزان اکسید تیتانیوم (۲۰٪) بر اساس محدوده مناسب گرانبوی و همچنین مقدار بهینه افزودن این ماده به فرمولاسیون مرکب انتخاب شد. سپس این فرمولاسیون‌ها با فاصله زمانی ۵ ساعت تحت آزمون زنون قرار گرفت و تغییرات رنگی آنها محاسبه شد.

۲-۲-۱- بررسی رفتار رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ بر پایه ماده رنگزا و رنگدانه

آزمون زنون با فاصله زمانی ۵ ساعت روی نمونه‌ها انجام شد و سپس تغییرات رنگی آن با دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت و در نهایت براساس داده‌های به دست آمده رفتار رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۴- بررسی اثر هم‌زمان رنگدانه‌های اکسید تیتانیوم و جاذب‌های UV آلی و معدنی روی رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ

برای بررسی هم‌زمان سازوکار جذب و انتشار پرتو فرابنفش، فرمولاسیون مرکب چاپ با درصد مشخصی (۵٪) اکسید تیتانیوم بر روی زمینه اعمال گردید. بر روی آن فرمولاسیونی از شفاف پوشه با ۲۵٪ Tinuvin 400 (جاذب UV آلی) و ۱۵٪ نانو سیلیکا (جاذب UV معدنی) اعمال گردید. سپس نمونه‌ها در داخل دستگاه زنون با فاصله زمانی ۵ ساعت قرار گرفت و تغییرات رنگی محاسبه و در نهایت داده‌ها تحلیل گردید.

1- PE coated board

۳- نتایج و بحث

۱-۳- رفتار رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ

در این قسمت به بررسی رفتار رنگ‌پریدگی مرکب چاپ در سه حالت شفاف پوشه همراه جاذب‌های UV آلی و معدنی، بدون شفاف پوشه و افزایش اکسید تیتانیوم با درصد‌های مختلف به فرمولاسیون مرکب و در نهایت همراه شفاف پوشه و اکسید تیتانیوم داخل فرمولاسیون مرکب به طور هم‌زمان پرداخته شد.

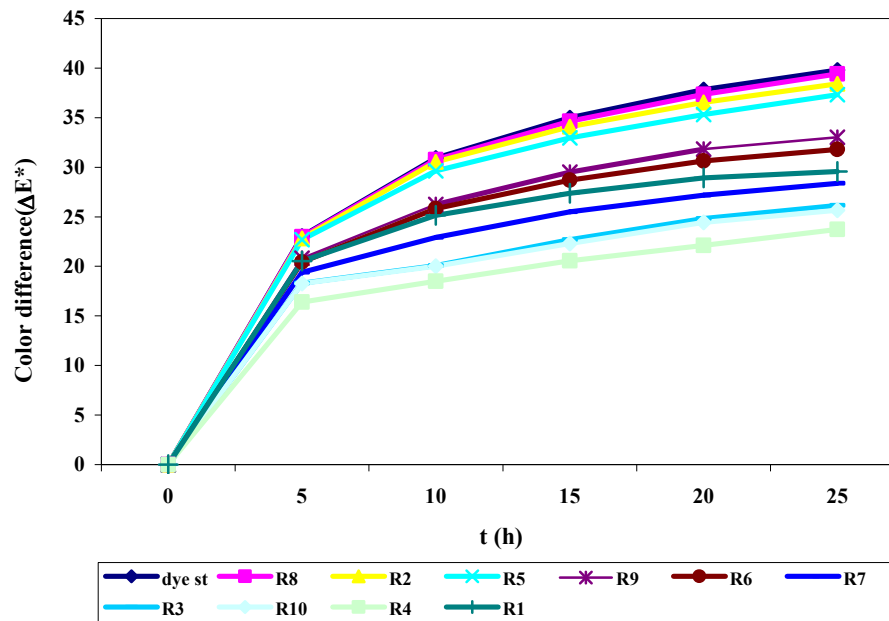
۱-۱-۳- تاثیر فرمولاسیون شفاف پوشه روی رنگ‌پریدگی مرکب‌های چاپ

در این بخش فرمولاسیون‌های شفاف پوشه براساس مقادیر ۰.۳٪ نانوسیلیکا، ۰.۲۵٪ جاذب UV آلی (UV A) همراه ۱.۵٪ نانوسیلیکا، ۰.۲۵٪ UV A همراه ۴.۵٪ نانوسیلیکا و در نهایت ۰.۵٪ UV A همراه ۴.۵٪ نانوسیلیکا آماده گردید و روی زمینه چاپ شده با مرکب‌های برپایه ماده رنگزا و رنگدانه اعمال گردید و به مدت ۲۵ ساعت تحت تابش قرار داده شدند. براساس شکل ۲ و شکل ۳، نانوسیلیکا و جاذب UV آلی (Tinuvin 400) با جذب طیف فرابنفش سبب کاهش رنگ‌پریدگی در هر دو نوع مرکب (برپایه ماده رنگزا و بر پایه رنگدانه) شده است. همان‌طور که از روی نمودار نیز مشخص است، میزان بهبود رنگ‌پریدگی در ماده رنگزا بیشتر از رنگدانه است. زیرا در اثر جذب طیفی از پرتوهای UV توسط شفاف پوشه حاوی جاذب UV آلی و

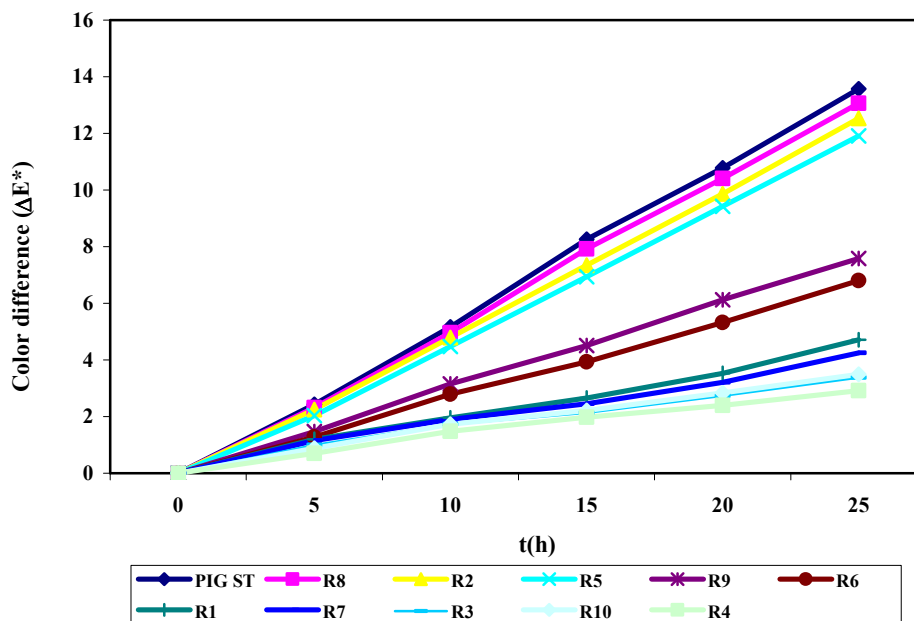
نانوسیلیکا، بازه‌ای از این پرتوهای به زمینه چاپی می‌رسد و پوشش چاپی را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۶، ۱۵]. از آنجایی که درصد ماده رنگزای به کار رفته در فرمولاسیون نسبت به رنگدانه کمتر است و ثبات نوری آن نیز بسیار کمتر از رنگدانه است، بیشتر تحت تاثیر برخورد پرتوهای مخرب قرار می‌گیرد.

در نتیجه وقتی که از یک حالت حداکثری میزان پرتوهای UV رسیده (پوشش شفاف پوشه بدون هیچ‌گونه جاذب UV) به سطح چاپی به حالت حداقل میزان پرتوهای (پوشش شفاف پوشه همراه ۴.۵٪ نانو ۰.۵٪ UV A) می‌رسد، این اثر حفاظتی برای ماده رنگزای کاربردی که هم دارای ثبات نوری پایین‌تر و هم اندازه ذرات بسیار کوچک‌تر (در حد مولکول) نسبت به رنگدانه است، بیشتر نمود پیدا می‌کند و میزان رنگ‌پریدگی^۱ را در مولکول‌های رنگزا بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهد و میزان کاهش رنگ‌پریدگی در پوشش چاپی حاوی ماده رنگزا بیشتر است [۱۷]. به علاوه اثر استفاده هم‌زمان جاذب UV آلی (UVA) نانو سیلیکا به صورت تکمیلی و هم افزایی^۲ است. جاذب UV آلی (UVA) نسبت به نانو سیلیکا، جاذب UV ایده‌آل‌تری است زیرا جذب در ناحیه فرابنفش بیشتر و انتقال در ناحیه مرئی بیشتری نسبت به نانوسیلیکا از خود نشان داده است [۱۸].

- 1- Fading
- 2- Synergism



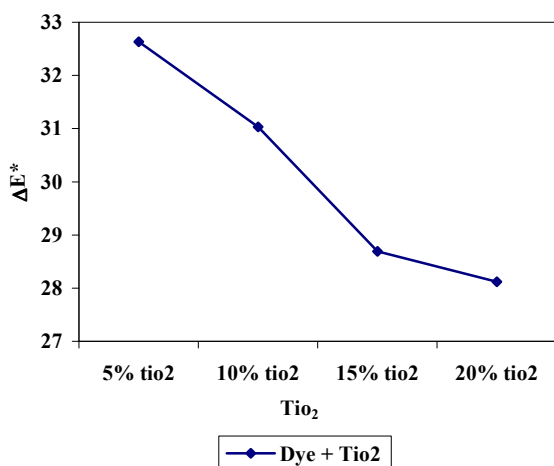
شکل ۲: نمودار رفتار رنگ‌پریدگی مرکب فرموله شده با ماده رنگزا همراه فرمولاسیون‌های مختلف شفاف پوشه.



شکل ۳: نمودار رفتار رنگ‌پردگی مرکب فرموله شده با رنگدانه همراه فرمولاسیون‌های مختلف شفاف پوشه.

خواهیم بود [۲۰].

بر اساس شکل ۴ و شکل ۵ هرچه میزان اکسید تیتانیم در داخل فرمولاسیون مرکب‌ها افزایش می‌یابد، رفتار این دو نوع فرمولاسیون (بر پایه ماده رنگزا و بر پایه رنگدانه) در رنگ‌پردگی متفاوت است. به طوری که با افزایش میزان اکسید تیتانیم در فرمولاسیون بر پایه ماده رنگزا، سرعت رنگ‌پردگی کاهش می‌یابد ولی با افزایش TiO_2 در فرمولاسیون بر پایه رنگدانه، سرعت رنگ‌پردگی افزایش می‌یابد.



شکل ۴: اثر غلظت اکسید تیتانیم روی رنگ‌پردگی مرکب فرموله شده با ماده رنگزا.

همچنین بر اساس شکل ۲ و شکل ۳ رفتار رنگ‌پردگی رنگدانه آزو با رگرسیون ($R^2 = 0.991$) خطی است و ماده رنگزا رفتار غیرخطی (با رگرسیون 0.923 لگاریتمی) از خود نشان می‌دهد.

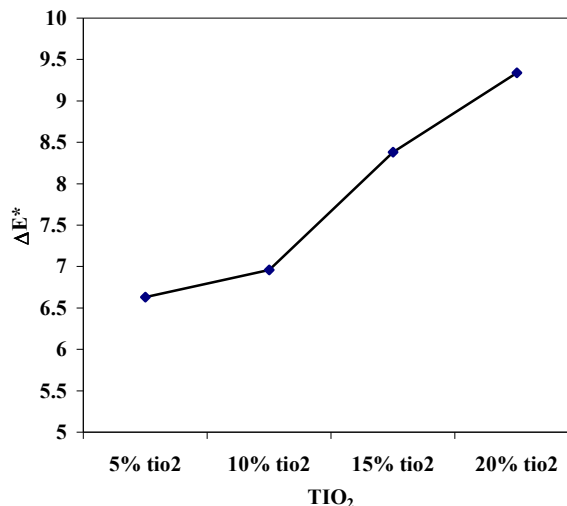
۳-۱-۲- تأثیر اکسید تیتانیم روی رنگ‌پردگی مرکب‌های چاپ

مقادیر Lab و ΔE که در جدول ۵ گزارش شده نشان می‌دهد با افزایش اکسید تیتانیم روتایل^۱ در هر دو فرمولاسیون هم بر پایه ماده رنگزا و هم بر پایه رنگدانه، سرعت رنگ‌پردگی کاهش یافته است. ذرات اکسید تیتانیم اثر محافظتی^۲ در پوشش ایفا می‌کند. با افزایش اکسید تیتانیم به پوشش، این ذرات در همه جای پوشش به خصوص در نقاط بالاتر نسبت به ذرات رنگدانه و رنگزا قرار می‌گیرند و نور ابتدا به این ذرات برخورد می‌کند و در نتیجه به ذرات رنگ‌دهنده نور کمتری برخورد می‌کند [۱۹].

سازوکار حفاظتی ذرات TiO_2 بر پایه ویژگی انتشار^۳ نور توسط این ذرات است لذا با افزایش این ذرات به فرمولاسیون چاپ، سبب انتشار نور تابیده شده به پوشش چاپی می‌گردد. این اثر مانع از نفوذ نور به لایه‌های پایین‌تر و همچنین مانع از احیای^۴ یون‌های سطحی اکسید تیتانیم می‌شود. با توجه به ایجاد محدودیت در احیای یون‌های اکسید تیتانیم، واکنش اکسیداسیون و در نتیجه تخریب مواد رنگزا و رنگدانه کاتالیز نخواهد شد و در نتیجه کاهش سرعت رنگ‌پردگی را شاهد

- 1- Rutile
- 2- Shielding
- 3- Scattering
- 4- Reduction

در فرمولاسیون بر پایه رنگدانه اگرچه نسبت به حالت بدون TiO_2 سرعت رنگ‌پریدگی کاهش یافته است ولی چون ماهیت رنگدانه ذره‌ای است و در محمل غیرقابل حل است لذا هرچه میزان ذرات اکسید تیتانیوم در کنار ذرات رنگدانه افزایش می‌یابد، سبب می‌شود که زنجیرهای پلیمری که ذرات رنگدانه را در بر گرفته اند نسبت به هم فاصله‌شان بیشتر گردد و فضاهای خالی در کنار ذرات رنگدانه افزایش یابد و در نتیجه نور و سایر عوامل (اکسیژن و رطوبت) به راحتی از میان پوشش نفوذ پیدا می‌کند و همچنین میزان نفوذ نور به لایه‌های پایینی نیز افزایش یابد و در نتیجه سرعت رنگ‌پریدگی نسبت به فرمولاسیون‌هایی که دارای ذرات TiO_2 کمتری است، افزایش یابد. در فرمولاسیون‌هایی که از ماده رنگزا استفاده شده است، از آنجایی که مواد رنگزا در ابعاد مولکولی هستند و در محمل پلیمری حل شده‌اند، در نتیجه در تمام نقاط بستر پلیمری وجود دارد و در نتیجه هر چه میزان ذرات TiO_2 افزایش یابد، تاثیر منفی روی ماده رنگزا از نظر رنگ‌پریدگی نمی‌گذارد و برعکس بر پایه سازوکارهای حفاظتی ارائه شده در قبل، میزان حفاظت از ماده رنگزا با افزایش میزان اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد [۲۱].



شکل ۵: اثر غلظت اکسید تیتانیوم روی رنگ‌پریدگی مرکب فرموله شده با رنگدانه.

جدول ۵: تغییر رنگ نمونه مرکب‌های فرموله شده با درصد‌های مختلف اکسید تیتانیوم.

ΔE*	b*	a*	L*	Sample
۶,۶۳	۲۸,۵۹۱	۵۲,۹۴۵	۵۷,۲۰۸	۲ TiO ₂ -pig ۵%
	۳۲,۶۷۸	۵۷,۱۱۳	۵۲,۶۵۴	۱ TiO ₂ -pig ۵%
۶,۹۶	۲۳,۴۴۴	۴۹,۰۵۳	۵۸,۲۷۷	۲ TiO ₂ -pig ۱۰%
	۲۷,۱۲	۵۴,۴۸۱	۵۴,۵۹۲	۱ TiO ₂ -pig ۱۰%
۸,۳۸	۲۰,۱۷۹	۴۵,۸۰۴	۶۱,۷۷۳	۲ TiO ₂ -pig ۱۵%
	۲۳,۷۶۳	۵۲,۵۲۵	۵۷,۲۴۹	۱ TiO ₂ -pig ۱۵%
۹,۳۴	۱۷,۵۱۴	۴۳,۲۲۸	۶۳,۸۳	۲ TiO ₂ -pig ۲۰%
	۲۱,۴۷۲	۵۰,۵۶۷	۵۹,۰۰۵	۱ TiO ₂ -pig ۲۰%
۳۲,۶۳	-۱۵,۵۷۶	-۱۲,۰۳۲	۶۶,۶۰۱	۲ TiO ₂ -dye ۵%
	-۳۴,۳۹۳	-۳۰,۹۳۹	۵۸,۴۸۱	۱ TiO ₂ -dye ۵%
۳۱,۰۳	-۱۴,۳۶۴	-۱۰,۷۶۱	۶۸,۱۹	۲ TiO ₂ -dye ۱۰%
	-۳۲,۷۸۴	-۲۷,۹۳۴	۵۹,۸۳۸	۱ TiO ₂ -dye ۱۰%
۲۸,۶۹	-۱۴,۰۱۲	-۱۰,۴۸۳	۷۰,۱۰۱	۲ TiO ₂ -dye ۱۵%
	-۳۰,۴۵۳	-۲۶,۸۲۴	۶۲,۶۵۴	۱ TiO ₂ -dye ۱۵%
۲۸,۱۲	-۱۳,۵۴۶	-۹,۷۸۲	۷۰,۸۸۳	۲ TiO ₂ -dye ۲۰%
	-۲۸,۴۸۷	-۲۵,۴۱۸	۶۵,۰۵۱	۱ TiO ₂ -dye ۲۰%

* کد ۱ مربوط به نمونه‌های قبل از تابش است و کد ۲ مربوط به نمونه‌های پس از عملیات تابش است.

این پوشش دارای عملکرد حفاظتی مطلوب تری نسبت به مرکب چاپ همراه اکسید تیتانیم ۵ درصد است. این واقعیت نشان دهنده این است که این سیستم هم براساس جذب نور فرابنفش و هم براساس انتشار نور فرابنفش، سبب کاهش نور رسیده به مواد رنگ دهنده می شود و در نتیجه سبب کاهش سرعت رنگ پریدگی و حفاظت پوشش چاپی می گردد.

۴- نتیجه گیری

نتایجی که از این پژوهش به دست آمد نشان می دهد که رنگدانه آزو استفاده شده در فرمولاسیون رفتار رنگ پریدگی خطی و ماده رنگزای تری فنیل متان رفتار رنگ پریدگی لگاریتمی را با گذشت زمان از خود نشان دادند. نانو سیلیکا دارای ویژگی جذب پرتو فرابنفش بوده و همراه جاذب UV آلی (Tinuvin 400) اثر هم افزایی از خود نشان داد و هر دوی این جاذب های آلی و معدنی سبب محافظت پوشش چاپ در برابر رنگ پریدگی می شوند. رنگدانه های اکسید تیتانیم روتایل با انتشار پرتو مخرب فرابنفش سبب محافظت پوشش چاپی می شود و میزان افزایش اکسید تیتانیم به فرمولاسیون، وابسته به نوع ماده رنگ کننده کاربردی و میزان بهینه محافظتی متفاوت است. سازوکار جذب پرتو فرابنفش و انتشار این پرتو و به کارگیری هم زمان این دو سازوکار، سبب کاهش رنگ پریدگی پوشش چاپی می شود.

۳-۱-۳- تاثیر هم زمان اکسید تیتانیم و جاذب های UV بر رنگ پریدگی مرکب

برای بررسی هم زمان اثر اکسید تیتانیم و جاذب های UV، فرمولاسیون چاپ را بر پایه رنگدانه با ۵ درصد اکسید تیتانیم آماده شد و روی زمینه اعمال گردید. پس از خشک شدن زمینه چاپ شده، شفاف پوشه را با ۰,۲۵ درصد Tinuvin 400 و ۱,۵ درصد نانوسیلیکا روی آن اعمال کرده و سپس تحت نوردهی در داخل دستگاه Xenotest قرار داده شد. همان طور که از مقادیر تغییر رنگ (ΔE^*) در جدول ۶ مشخص است.

جدول ۶: تغییر رنگ مرکب.

Sample	L*	a*	b*	ΔE
۱ ۵٪ TiO ₂ -pig	۵۷,۲۰۸	۵۲,۹۴۵	۲۸,۵۹۱	۶,۶۳
۲ ۵٪ TiO ₂ -pig	۵۲,۶۵۴	۵۷,۱۱۳	۳۲,۶۷۸	
۱ ۵٪ TiO ₂ -run9	۵۸,۴۹۲	۵۱,۰۸۸	۳۴,۳۰۵	۳,۲۱
۲ ۵٪ TiO ₂ -run9	۵۷,۶۵۴	۵۴,۳۹۵	۳۴,۲۳۷	

* کد ۱ مربوط به نمونه های قبل از تابش است و کد ۲ مربوط به نمونه های پس از عملیات تابش

۵- مراجع

- R. H. Leach, R. J. Pierce. The Printing ink manual. 5th Ed, 1993.
- M. Rentzhog, A. Fogden, Print quality and resistance for water-based flexography on polymer-coated boards: Dependence on ink formulation and substrate pretreatment. *Prog. Org. Coat.* 57(2006), 183-194.
- A. C. I. A. Peters, G. C. Overbeek, T. Annable. Bimodal particle size distribution polymer/oligomer combinations for printing ink applications. *Prog. Org. Coat.* 38(2000), 137-150.
- D. Argent, C. Patterson, S. Field, S. Gilbert, G. Sickinger. Flexography: Principles & Practices. Foundation of Flexographic, 5th Ed, 1999.
- Ph. Katangur, P. K. Patra, S. B. Warner. Nanostructured ultraviolet resistant polymer coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 91(2006), 2437-2442.
- D. Holzmann, D. Holzinger, T. Schmidt. A longer life begins in the cradle. *Europ. Coat. J.* 2(2010), 32-35.
- M. Alison, N. S. Allen, M. Edge, D. Aldcroft, H. Jones. A kinetic investigation into the effect of stabilisers on the photo-oxidation of water based silica acrylic-based coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 69(2000), 143-156.
- F. Aloui, A. Ahajji, Y. Imouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clear coating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 3737-3745.
- J. Lima, R. Martins, Cl. Neri, O. Serra. ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers, *Appl. Surf. Sci.* 255(2009), 9006-9009.
- B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz. Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers. *Thin Solid Films.* 485(2005), 108-114.
- M. Moosavi, S. Moradian, S. Bastani. The use of experimental design for optimizing the photostabilization of a substrate printed by a water-based overprint clear coat. *J. Color Sci. Tech.* 7(2012), 1-8.
- Prisana Kullavanijaya, Henry W. Lim. Photoprotection, American Academy of Dermatology. 52(2005), 937-58.
- A. Nasu, Y. Otsubo. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *Colloid Interface Sci.* 310(2007), 617-623
- A. Nasu, Y. Otsubo. Effects of polymeric dispersants on the rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 326(2008), 92-97.
- Sh. Zhou, L. Wu, J. Sun, W. Shen. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Prog. Org. Coat.* 45(2002), 33-42.
- M. M. Jalili, S. Moradian. Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded

- with hydrophilic or hydrophobic nano-silica. *Prog. Org. Coat.* 66(2009), 359–366.
17. N. S. Allen. Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 44(1994), 357-374.
 18. B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz. Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers. *Thin Solid Films.* 485(2005), 108-114.
 19. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, G. Sandoval, M. Liauw, J. Verran, J. Stratton, R. B. McIntyre. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polym. Degrad. Stab.* 85(2004), 927-946.
 20. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, Ch. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre. Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 78(2002), 467–478.
 21. S. L. Pugh, J. T. Guthrie. Some characteristics of pigments that affect the kinetics of fading of prints made from water-based liquid ink formulations. *Dyes Pigm.* 55(2002), 109-121.