

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Davor Zember

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

KOLORIMETRIJSKE PROMJENE BOJA NAKON
ELEKTROMAGNETSKOG ZRAČENJA OTISNUTOG
PAPIRA S VLAKANCIMA KONOPLJE

Mentor:

doc. dr. sc. Ivana Plazonić

Student:

Davor Zember

Zagreb, 2020.

SAŽETAK

Konoplja (*Cannabis*) je jednogodišnja zeljasta kritosjemenjača iz roda dudova. Upravo je konoplja jedna od prvih biljaka u svijetu koju je čovjek, osim za prehranu počeo koristiti i u druge svrhe. Danas se od nje dobiva velik broj proizvoda u raznim industrijama uključujući i papirnu. Da opskrbi papirnu industriju sirovinom za celulozna vlakna šumi je potrebno preko deset godina, dok je konoplji dovoljna tek jedna sezona (120 dana). Zbog sve veće potrebe za papirom porasla je i sječa šuma te je globalna svijest o rizicima eksploatacija šuma dovela do porasta korištenja alternativnih vlakna jednogodišnjih biljaka poput konoplje koje predstavljaju obnovljive i održive izvore. Bez obzira na porijeklo celuloznih vlaknaca koja su osnovica svakog papira kao tiskovne podloge, papir kao i otisci nastali njegovim otiskivanjem mijenjaju svoja svojstva starenjem. Kolorimetrijske promjene boje na otiscima vidljivi su znak degradacije kvalitete otiska koje starenjem mogu biti više ili manje izražene. Kako bi otisak kroz što duži vremenski period zadržao inicijalne kolorimetrijske vrijednosti svake otisnute boje vrlo je važan odabir odgovarajuće tiskovne podloge za pojedinu tehniku otiskivanja.

Cilj ovog završnog rada je procjena uporabljivosti tiskovnih podloga s vlakancima konoplje za otiskivanje dugoročnih otisaka. Otiskivanje je provedeno na tri vrste uredskih papira s različitim udjelima vlakanaca konoplje. Stabilnosti otiska procesnih flekso boja na bazi vode na takvim podlogama definirana je na temelju kolorimetrijske razlike obojenja odnosno Euklidove razlike boje (ΔE_{00}) izračunate za svaku otisnutu boju za svaki vremenski period starenja. Tretman starenja od dva ciklusa po 48 sati izveden je prema standardu ASTM D 6789-02 u uređaju SunTEST XLS+ koji emitira elektromagnetsko zračenje u intervalu od 290 do 800 nm.

KLJUČNE RIJEČI: konoplja, papir, ubrzano starenje, flekso boje na bazi vode

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Izbor teme završnog rada.....	1
1.2. Cilj i zadaci završnog rada.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Papir.....	2
2.2. Konoplja.....	3
2.2.1. Vlakanca konoplje.....	5
2.3. Starenje papira.....	7
2.4. Fleksotisak.....	7
2.5. Tiskarske boje na bazi vode.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	10
3.1. Plan i metodologija ispitivanja.....	10
3.2. Materijali.....	14
3.2.1. Uzorak 1.....	14
3.2.2. Uzorak 2.....	15
3.2.3. Uzorak 3.....	16
3.3. Korišteni uređaji.....	17
3.3.1. Esiproof uređaj.....	17
3.3.2. Spektrofotometar.....	18
3.3.3. SunTEST XLS+ uređaj za ubrzano starenje.....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	20
4.1. Lab vrijednosti.....	20

4.2. Euklidska razlika u obojenju ΔE_{00}	24
4.2.1. Kolorimetrijske promjene papira s vlakancima konoplje.....	24
4.2.2. Kolorimetrijske promjene otisaka s procesnim flekso bojama na bazi vode.....	26
5. ZAKLJUČAK.....	30
6. LITERATURA.....	31

1. UVOD

1.1. Izbor teme završnog rada

Konoplja je poznata kao sirovina za izradu papira još od samih početaka civilizacije. Izum papira pripisuje se drevnoj Kineskoj civilizaciji kada je u 105. godini p.n.e. kineski izumitelj i političar Ts'ai Lun proizveo nekoliko različitih sirovina biljnog podrijetla. Težnja kvaliteti i ekonomičnosti samog papira, navela me na razmišljanje upotrebe jednogodišnjih biljaka, poput konoplje, u grafičkoj industriji.

1.2. Cilj i zadaci završnog rada

Cilj ovog završnog rada je ispitati utjecaj elektromagnetskog zračenja na kolorimetrijske promjene boja otisaka na uredskim papirima s različitim udjelom vlakana konoplje (nebijeljeni i bijeljeni ručno izrađeni papiri sa 100%-tnim udjelom i jedan strojno rađeni papir sa 25%-tnim udjelom konopljinih vlakana). S obzirom da su konopljina vlakna jedna od najdužih i najčvršćih, cilj ovog istraživanja je utvrditi koje tiskovne podloge s vlakancima konoplje će nakon otiskivanja osigurati najveću kolorimetrijsku stabilnost otiska. Stabilnost otiska definirana je na temelju kolorimetrijske razlike odnosno Euklidove razlike obojenja izračunate za svaku otisnutu boju.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Papir

Papir se najvećim dijelom sastoji od biljnih celuloznih vlaknaca koja se prvenstveno dobivaju iz višegodišnjih biljaka (drveće crnogorice i bjelogorice), ali i iz jednogodišnjih biljaka koje se dijele na: ostatke poljoprivrednih kultura (slama pšenice, raži, ječama, riže, kukuruzovina...), prirodno rastuće biljke (miskantus, trska, trave...) te industrijsko tekstilne kulture (lan, pamuk, konoplja...). Vlaknata sirovina se također može dobiti i iz starog papira kao i od polutvorina. Odnosno vlakna u proizvodnji papira mogu biti primarna (sirova vlakna) ili sekundarna sirovina (reciklirana vlakna). Glavni sastojci biljnih vlakana su celuloza, hemiceluloza i lignin. Celuloza je glavni sastojak stijenki biljnih stanica i sastoji se od dugačkih paralelnih lanaca (fibrila) koji su međusobno povezani vodikovim vezama. Prerada vlakana iz drvene sirovine uključuje postupke otkoravanja, usitnjavanja, kuhanja te ako je potrebno bijeljenja. Bijeljenje može biti reduktivno ili oksidativno. Vlakna se prerađuju sa svrhom razvlaknjivanja komadića drveta na individualna vlakanca i istovremeno izdvajanje lignina. Primjenjuju se postupci kisele (sulfitne), odnosno lužnate (sulfatne) kemijske obrade sječke. Kod sulfitnog postupka kuhanje sječke provodi se u kiselom mediju s ciljem otapanja lignina i hemiceluloza. Sulfitni postupak koristi se za oko 10% ukupne svjetske proizvodnje celuloze. Iz tog proizlazi da se sulfatni postupak koristi za 90% ukupne svjetske proizvodnje. Sulfatni postupak se također koristi s ciljem otapanja lignina, ali kod tog postupka dolazi do manjeg otapanja hemiceluloza i time se utječe na bolja mehanička svojstva vlaknaca pa samim time i papira nastalog od tih vlaknaca. Kod oba postupka iskorištenje celuloze u odnosu na ulazni sječku iznosi 50%. Koji god postupak se koristio lignin se ne može u potpunosti ukloniti te je svaki papir u većoj ili manjoj mjeri sklon promjeni tona u određenom vremenskom razdoblju (poprima žučkasto-smeđi ton). Zbog zaostalog lignina vlakna s vremenom postaju i krta.

Vlakna sama po sebi ne mogu formirati papir, pa se u postupku proizvodnje papira dodaju razni dodaci. To su u najvećoj mjeri punila, keljiva i boje. Mogu se

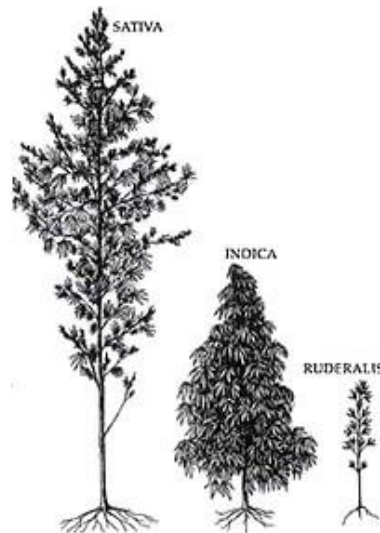
dodavati tokom izrade papira u masu ili po završetku kao naknadni površinski premaz. Punila se koriste zbog povećanja gramature papira, ali i zbog smanjenja kiselosti papira čime usporavaju proces njegova starenja. Uloga keljiva je smanjenje upojnosti te poboljšanje dimenzionalne stabilnosti, ali stvaraju kiseline koje utječu na razgradnju celuloze i tako ubrzavaju proces starenja papira. Bojila se koriste samo za povećanje stupnja bjeline kod bijelih papira ili za izradu obojenih papira u bilo kojem tonu [1]. Kvaliteta papira mijenjala se tokom povijesti. U početku su papiri bili veoma kvalitetni jer su bili izrađeni od konoplje, platna i starih pamučnih krpa, ali pojavom tiskarskih strojeva povećala se potražnja za papirom i u svrhu dobivanja što više papira počeli su se izrađivati manje kvalitetni papiri od drvenih vlakana.

2.2. Konoplja

Konoplja (*Cannabis*) je jedna od prvih biljaka u svijetu koja se osim u prehrambene svrhe počela koristiti i u drugim industrijama. U drevnoj Kini se pojavila prije više od 5000 godina. Danas se rod konoplji sastoji samo od jedne vrste (*Cannabis sativa*).

Pojavljuje se u 3 podvrste (slika 1):

1. Industrijska konoplja (*Cannabis sativa* – *sativa* ili „korisna“ konoplja)
2. Indijska konoplja (*Cannabis sativa* – *indica*)
3. Ruderalna konoplja (*Cannabis sativa* – *spontanea* ili „divlja“ konoplja)



Slika 1. Industrijska, indijska i ruderalna konoplja [2]

Ovisno o svojoj namjeni, konoplju dijelimo u medicinske konoplje i industrijske konoplje. Industrijske (slika 2) su one konoplje koje u sebi imaju sadržaj tetrahidrokanabinola (THC-a) manji od 0,2%. Na našim prostorima biljka može narasti do čak 4 metra, a korijenje može prodrijeti do 140 cm dubine [2].



Slika 2. Polje industrijske konoplje

Fotograf: Emmanuelle Bourgeat [4] <https://feedipedia.org/content/field-industrial-hemp-cannabis-sativa-france-0>

U proizvodnji industrijske konoplje ne primjenjuju se štetni herbicidi jer je sama biljka otporna na štetočine. Uspijeva gotovo u svim uvjetima, izuzev pustinskih područja i visokih planinskih područja. Vrijeme potrebno za uzgoj biljke je 108 do 120 dana i svi klimatski uvjeti trebaju ostati stabilni [3].

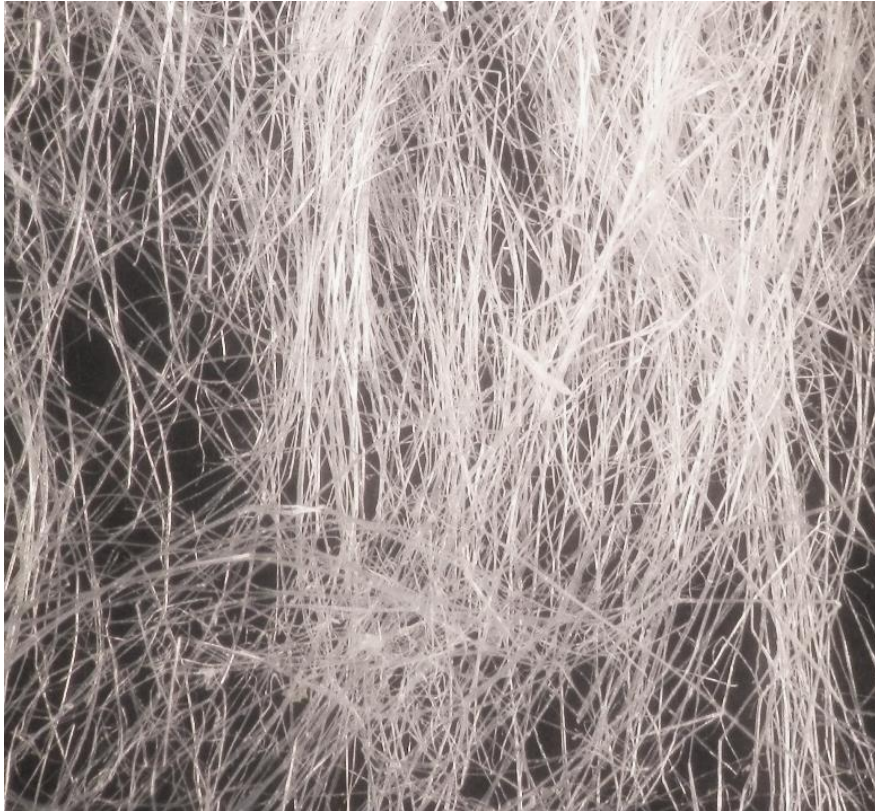
2.2.1. Vlakanca konoplje

Sve do kraja 19. stoljeća, 75 - 90% papira koji se koristio bio je od vlakanca konoplje. Najiskorišteniji dio biljke je stabljika pa je zato to i najpoznatiji dio konoplje. Biljka se sastoji od više slojeva. Izvana se nalazi kora (epidermis), a iznutra su lika vlakna i drvenasta jezgra koja je u strukturi nerazvlaknjenih snopića. Liko je unutarnja strana kore biljke [5]. Primarna vlakanca konoplje duža su od vlakana bilo koje druge biljke i vrhunski su iskoristiva u papirnoj industriji. Vlakna kore su dulja od vlakanca jezgre. U kori se nalazi veći udio celuloze i manje lignina pa je za izradu papira puno značajnija od jezgre u kojoj ima manje celuloze, a veći udio lignina (tablica 1).

Tablica 1. Sadržaj celuloze, hemiceluloze i lignina u konoplji [5]

	KORA	JEZGRA
CELULOZA	70%	35%
HEMICELULOZA	15%	35%
LIGNIN	5%	23%

Liko vlakna (slika 3) su 10 do 100 puta veća od nerazvlaknjenih snopića, u promjeru se puno ne razlikuju, a po debljini liko vlakna su veća 5 do 10 puta.



Slika 3. Vlakna konoplje gledana kroz mikroskop [6]

Liko vlakna konoplji daju čvrstoću i omogućuju uspravnost biljke. Mogu se protezati cijelom dužinom stabljike, okružuju ju i najsnažnija su prirodna vlaknate su zbog toga velika prednost konoplje kao sirovine. Papir nastao od konoplje može se više puta reciklirati i zahtjeva puno manje kemikalija koje se koriste kod izrade nego papir od drvnih vlakana.

Tablica 2. Duljina, promjer i debljina konopljinih vlakana [5]

	KORA	JEZGRA
DULJINA (mm)	5 - 40	0,5
PROMJER (μm)	25 - 50	22
DEBLJINA (μm)	10 - 25	1,4

2.3. Starenje papira

Degradacija papira je postupak u kojem on gubi svoja svojstva i to je neizbježan proces. Najčešći čimbenici koji utječu na proces degradacije su prisutnost mikroorganizama te utjecaji svjetla, vlage i topline. Osim navedenih vanjskih čimbenika, brojni su i unutarnji uzročnici starenja papira. Naime, podrijetlo celuloznih vlakana, njihova prerada i dodaci u proizvodnji papira uvelike određuju stabilnost papira kao krajnjeg proizvoda. S druge strane, uvjeti skladištenja samog papira određuju hoće li degradacija biti brža ili sporija. Brzina kemijskih reakcija degradacije papira (kisele hidrolize, oksidacije, depolimerizacije..) se povećava porastom temperature. Celuloza, hemioceluloza i lignin se razgrađuju različitim brzinama. Najbrže se razgrađuje lignin koji oksidira i poprima žuti ton, potom celuloza koja postaje krta što uzrokuje lomljivost. Papiri s neutralnom pH vrijednosti usporavaju proces propadanja te su izdržljiviji. Papiri s visokom ili niskom pH vrijednosti su manje izdržljivi i kraćeg su vijeka trajanja.

Vlaga ovisi o temperaturi te se ta dva čimbenika promatraju zajedno. Kod niske relativne vlažnosti vlakna se isušuju što uzrokuje pucanje, a kod prevelike vlažnosti vlakna nabubre i papir gubi stabilnost. Pod utjecajem svjetla papir može izblediti ili potamniti. Svjetlo štetno djeluje i na vlakna jer dovodi do njihovog cijepanja. Papir proizveden od primarnih vlakana bit će kvalitetniji od papira koji je proizveden sa recikliranim vlaknima jer već i sam proces reciklacije utječe na degradaciju [7].

2.4. Fleksotisak

Fleksotisak je tehnika direktnog rotacijskog visokog tiska. Tiskovni elementi su povišeni u odnosu na slobodne površine. Prvi fleksotiskarski stroj datira iz 1890. godine u Liverpoolu. U ranim 1900-tim fleksotiskarski strojevi su koristili preše s gumenim tiskarskim pločama i bojila na bazi anilinskog ulja. Zbog tog se fleksotisak zove još i „anilinski tisak“. Izvorno je fleksotisak zaostajao kvalitetom pa su se otisci koji zahtjevaju točnost i kvalitetu pasera tiskali tehnikom ofsetnog

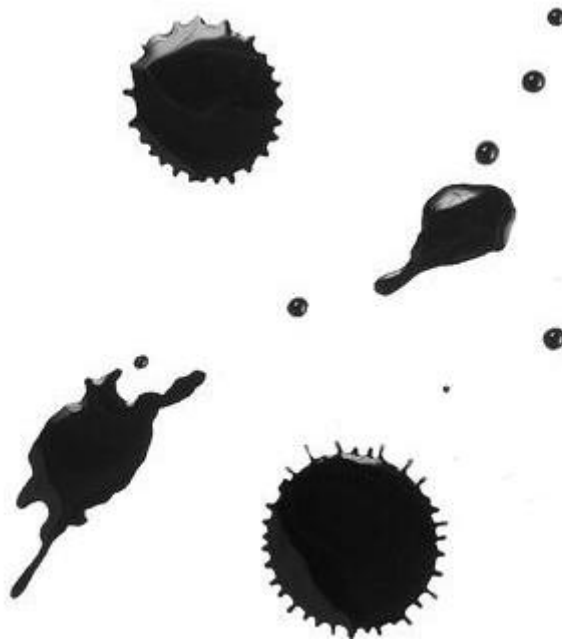
tiska. Nakon 1990-ih postignuti su veliki pomaci u kvaliteti otisaka ovom tehnikom tiska, a fleksotisak je i danas tehnika koja se najviše razvija. Koristi se u mnogim industrijama poput prehrambene, farmaceutske i duhanske. Tiskovna forma za fleksotisak se izrađuje od fotoosjetljivog polimera. Ovisno o stroju, debljine tiskovnih formi variraju od 1,14 do 6 mm. Konvencionalne tiskovne forme su se izrađivale osvjetljavanjem UV svjetlom kroz negativ i kasnijim razvijanjem ploče u vodi ili nekoj drugoj vrsti otapala. Danas se tiskovna forma izrađuje CtP (Computer to Plate) metodom. To znači da više nema osvjetljavanja već se tiskovna forma izrađuje pomoću lasera. Time se znatno skraćuje vrijeme izrade i dobiva se kvalitetnija tiskovna forma.

Prilikom tiska, tiskarska boja se sustavom valjaka prenosi iz komore s bojom na raster (aniloks) valjak. Debljina nanosa ovisi o linijaturi valjka koji se koristi. Linijatura je broj ugraviranih udubljenih „čšašica“ u kojima se nalazi boja po centimetru. Prosječni nanos boje je između 0,8 i 1 μm . Uloga aniloksa je jednolik nanos bojila na tiskovnu formu. Tiskovna forma nalazi se oko temeljnog valjka i njeni uzvišeni dijelovi (tiskovni elementi) preuzimaju boju s aniloks valjka i prenose ju na tiskovnu podlogu [8].

2.5. Tiskarske boje na bazi vode

Postoje 4 osnovne vrste bojila koje se koriste u fleksotisku (slika 4). To su:

1. Boje na bazi vode
2. Boje na bazi otapala
3. UV sušeće boje
4. Boje na bazi ulja



Slika 4. Vrste boja [9]

Fleksotiskarska boja sastoji se od koloranata (pigmenti ili bojila), veziva, otapala i dodataka. Otapalo može biti voda ili neko drugo organsko otapalo. Boje bazirane na vodi su ekološki povoljnije od onih koje sadrže hlapljive organske spojeve. Iako je baza tih boja voda, sadrže malu količinu organskih otapala koja su potrebna da se ubrza proces sušenja. Pogodne su za tisak na kraft papirima koji se koriste za višeslojne vreće, za tisak kutija od valovitog kartona te ostale papirnate proizvode. Ako se otiskuje na upojnoj podlozi, sušenje je momentalno, a ako se otiskuje na neupojnim materijalima potrebno je dovoditi energiju što usporava brzinu tiska. Boje na bazi vode su jače pigmentirane te se mogu dobiti otisci zadovoljavajuće kvalitete i s manjom količinom boje. Sastav boja na bazi vode djelomično je različit od ostalih fleksotiskarskih boja. Naime, one sadrže akrilnu smolu i emulziju, vodu, malu količinu otapala, tvar za neutralizaciju te pigment i dodatke.

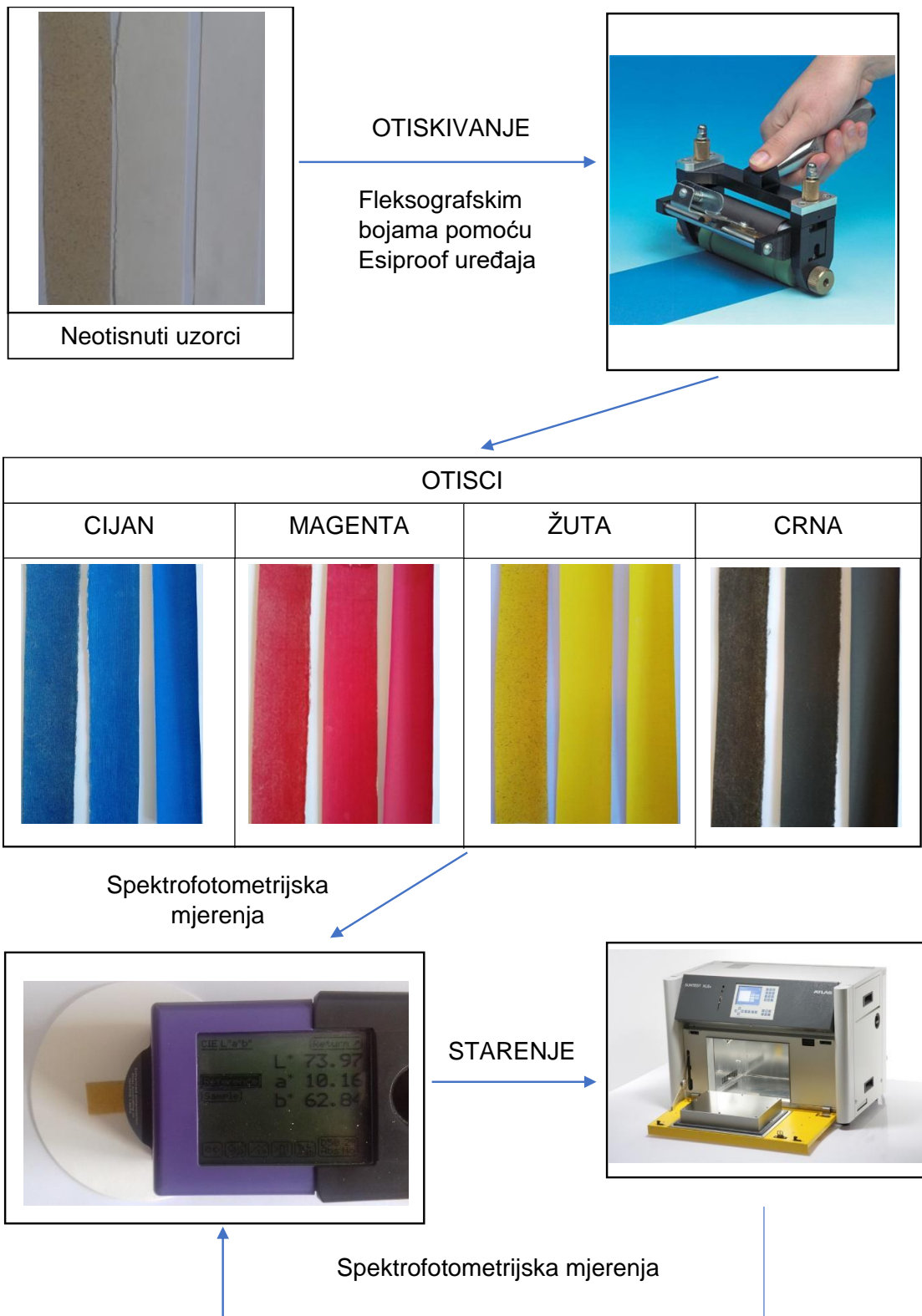
Idealna pH vrijednost boja na bazi vode iznosi između 8-8,7. Ako je pH vrijednost preniska smanjuje se stabilnost u tisku. S druge strane, previsoka pH vrijednost može utjecati na kasniju otpornost otiska na vodu. Stoga je potrebno držati pH vrijednost između određenih granica [10].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Plan i metodologija ispitivanja

Za ispitivanje su korištene tri vrste papira gramature 90 g/m² s različitim udjelom konopljinih vlakana (nebijeljeni i bijeljeni ručno rađeni papiri sa 100%-tnim udjelom i industrijski strojno rađeni papir s 25%-tnim udjelom konopljinih vlakana i 75%-tnim udjelom recikliranih vlakana). Neposredno prije otiskivanja svi papiri rezani su na dimenzije 190 mm x 40 mm pomoću brzorezača Wohlenberg CUT-TEC 76P (Njemačka). Otiskivanje papira vršilo se ručno u punom tonu Iroflex 917 bojama, proizvođača Sun Chemical pomoću Esiproof uređaja proizvođača RK print. Pri otiskivanju korišten je rasteri (aniloks) valjak linijature 40 lin/cm (kut rastriranja 60°) s volumenom „čašica“ od 39,10 cm³/m². Otiskivanje je izvedeno pri standardnim laboratorijskim uvjetima (temperatura od 23°C i relativna vlažnost zraka od 50%). Ukupno je otisnuto 12 jednotonskih uzoraka u punom tonu s konvencionalnim bojama na bazi vode. Svi otisci, kao i neotisnuti papiri izrezani su na uzorke dimenzija 20 mm x 50 mm i podvrgnuti procesu ubrzanog starenja. Svim uzorcima prije tretmana starenja izmjerene su spektrofotometrijske vrijednosti na temelju kojih će biti definirana vremenska stabilnost otisaka (slika 5).

Tretman starenja od dva ciklusa po 48 sati izveden je prema standardu ASTM D 6789-02 u uređaju SunTEST XLS+ koji emitira elektromagnetsko zračenje intenziteta 765 ± 50 W/m² u intervalu od 290 do 800 nm, pri uvjetima temperature od 24,8°C i relativne vlažnosti zraka od 54,7%.



Slika 5. Shematski prikaz metodologije ispitivanja

Kolorimetrijske razlike boje nakon starenja otisaka određivane su temeljem spektrofotometrijskih vrijednosti, te su uzorci nakon starenja ponovno podvrgnuti spektrofotometrijskoj analizi. Spektrofotometrijske vrijednosti neotisnute tiskovne podloge i otisaka određivane su spektrofotometrom SpectroEye (pri uvjetima standardnog osvjetljenja D50, status E i pod kutem promatranja od 2°). Srednje vrijednosti i standardna devijacija spektrofotometrijskih vrijednosti rezultat su deset mjerenja duž svakog uzorka. Stabilnost uzoraka promatrana je temeljem kolorimetrijske razlike odnosno Euklidske razlike uzoraka prije i nakon starenja, gdje L* predstavlja skalu neutralne boje od crne do bijele tzv. funkciju svjetline (L* = 0 kod crne, a L* = 100 kod bijele), dok se kromatičnost boje definira u odnosu na neutralnu os koja ima vrijednost 0 kromatičnosti i to CIE a* je koordinata za crvenu-zelenu, a CIE b* za žutu-plavu. Negativna a* vrijednost predstavlja zelenu boju, dok pozitivna a* vrijednost predstavlja crvenu boju. Negativna b* vrijednost predstavlja plavu boju, a pozitivna b* vrijednost predstavlja žutu boju [11].

Euklidska razlika boja (ΔE_{00}^*) određivana je na svim uzorcima pomoću jednadžbe određene formulom 1:

$$\Delta E_{00}^* = \left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \quad (1)$$

gdje su: $\Delta L'$ – razlika svjetline otiska prije i poslije tretmana starenja

$\Delta C'$ – razlika zasićenja otiska prije i poslije tretmana starenja

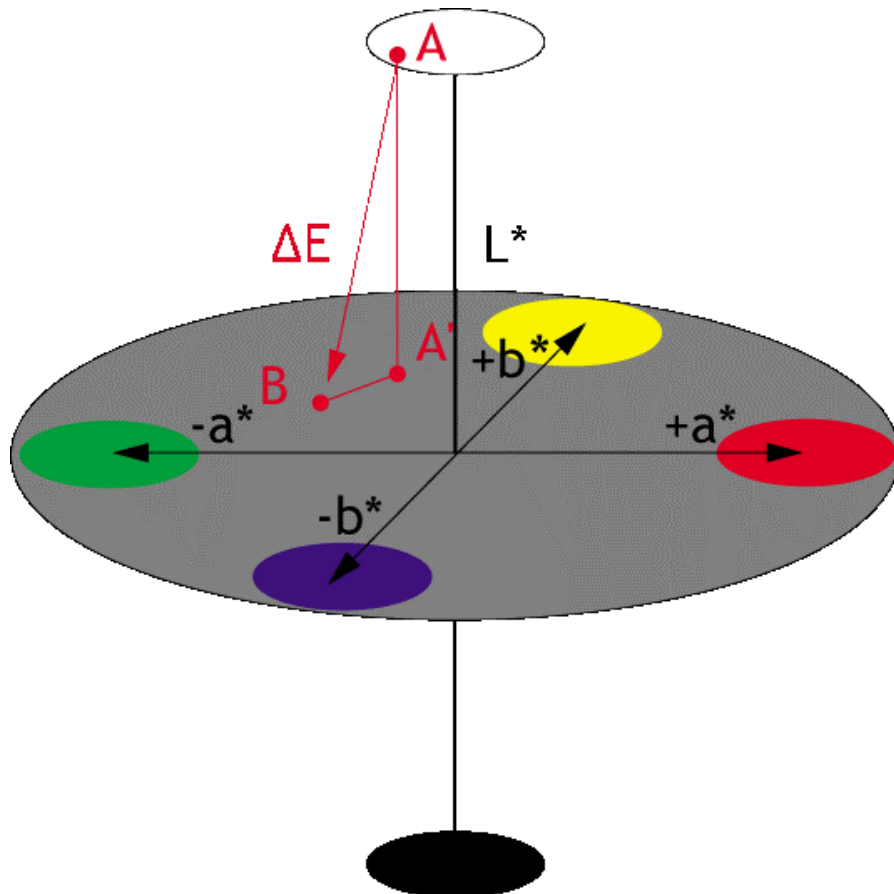
$\Delta H'$ – razlika tona otiska prije i poslije tretmana starenja

R_T – rotacijska funkcija

k_L, k_C, k_H – faktori za varijacije u eksperimentalnim uvjetima

S_L, S_C, S_H – funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton

Kolorimetrijska razlika (ΔE^*) grafički predstavlja razliku između dvije točke u sustavu (slika 6), tj. definira se kao Euklidska razlika između koordinata za dva podražaja (referentnog i uspoređivanog).



Slika 6. Ukupna Euklidska razlika u boji između dva položaja boja CIELab prostora boja [12]

U tablici 3 su prikazane vrijednosti odstupanja od vrijednosti boje iskazane kao ΔE_{00}^* te tolerancije ljudskog oka na istu.

Tablica 3. Vrijednosti i tolerancije euklidske razlike boja

Vrijednost ΔE_{00}	Tolerancija
<1	Razlika u boji nije vidljiva prosječnom ljudskom oku
1 – 2	Razlika se primjećuje, ali je vrlo mala
2 – 3,5	Razlika u boji je vidljiva (umjerena)
3,5 – 5	Razlika u boji je dobro vidljiva, očita razlika
>5	Razlika u boji je vrlo dobro vidljiva, očigledna odstupanja

3.2. Materijali

Ispitivanja su provedena na tri vrste papira s različitim udjelom vlakana konoplje. U nastavku uzorci će biti označeni kao:

Uzorak 1 – ručno rađeni papir od konopljinih vlakana sa 100% konoplje (nebijeljeni)

Uzorak 2 – ručno rađeni papir od konopljinih vlakana sa 100% konoplje (bijeljeni)

Uzorak 3 – strojno rađeni papir od konopljinih vlakana (25% konoplje, 75% recikliranih vlakana) bijele boje

3.2.1. Uzorak 1

Uzorak 1 je ručno rađeni papir sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlakana, proizveden od tvrtke Distant Village (slika 7). Papir je prirodno smeđe boje, nebijeljen i bez površinskih premaza kako bi površina ostala što prirodnija. Gramaturom od 90 g/m² i s prirodno deformiranim rubovima pogodan je za laserske i inkjet pisače te je u potpunosti pogodan za recikliranje. Tokom procesa prirodnog starenja sklon je promjenama u nijansi zbog prirode vlakana od kojih se sastoji.



Slika 7. Uzorak 1 – nebijeljeni papir od konopljinih vlakana

https://www.ronidushop.com/index.php?main_page=product_info&products_id=864927

3.2.2. Uzorak 2

Uzorak 2 (slika 8) je bijeli ručno rađeni papir sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlakana. Također je gramature 90 g/m² i proizveden od strane iste tvrtke kao i Uzorak 1. Također ima prirodno neravne rubove, u potpunosti je pogodan za recikliranje i sukladan je za korištenje u laserskim i inkjet pisačima. Bijeljen je tehnikom izbjeljivanja bez klora kako ne bi imao štetnih djelovanja na okoliš.



Slika 8. Uzorak 2 – bijeljeni papir od konopljinih vlakana

3.2.3. Uzorak 3

Uzorak 3 je industrijski, bijeli, strojno rađeni papir sa 25%-tnim udjelom konopljinih vlakana i 75%-tnim udjelom vlakana koja su prošla jedan ciklus recikliranja. Papir je također gramature 90 g/m² i pogodan je za laserske i inkjet pisače. Proizveden je od strane tvrtke Green Field Paper Company (slika 9).



Slika 9. Uzorak 3 – industrijski papir od konoplje

<https://www.greenfieldpaper.com/AWSProducts/558-C-61-P-0/Hemp-Heritage-Mini-Ream>

3.3. Korišteni uređaji

3.3.1. Esiproof uređaj

Esiproof uređaj (slika 10) je manualni instrument za izradu visokokvalitetnih fleksotiskarskih otisaka. Tim uređajem moguće je otisnuti sve vrste boja, uključujući i one koje se suše UV zračenjem. Čelični i keramički aniloks valjci su lako zamjenjivi. Mogu se raditi otisci do 1 m dužine i širine 70 mm. Unaprijed se podešava pritisak između valjaka i lako se čisti nakon otiskivanja.



Slika 10. Esiproof uređaj

<https://www.rkprint.com/wp-content/uploads/2018/02/New-ESIPROOF.pdf>

3.3.2. Spektrofotometar

Za mjerenje CIE $L^*a^*b^*$ vrijednosti uzoraka prije i nakon starenja korišten je X-Rite SpectroEye spektrofotometar (slika 11). Mjerenja su vršena pri uvjetima standardnog osvjetljenja D50, status E i pod kutem promatranja od 2° .

SpectroEye spektrofotometar mjeri faktor refleksije valnih duljina u intervalu od 380 do 730 nm. Optička razlučivost uređaja je 10 nm.



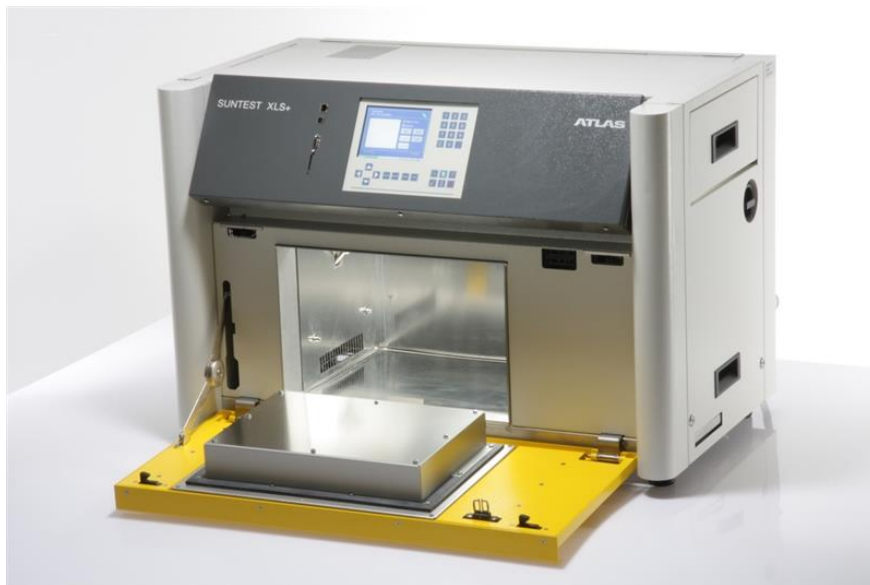
Slika 11. Spektrofotometar X-Rite Spectroeye

<https://www.xrite.com/service-support/product-support/portable-spectrophotometers/spectroeye>

3.3.3. SunTEST XLS+ uređaj za ubrzano starenje

Za provođenje testa ubrzanog starenja korišten je SunTEST XLS+ uređaj (slika 12) koji je podešen da emitira elektromagnetsko zračenje intenziteta 765 ± 50 W/m² u intervalu od 290 do 800 nm, pri uvjetima T = 24,8°C i RH = 54,7%.

Uređaj je prikladan za izvođenje ispitivanja u laboratorijskim uvjetima. Držač za uzorak nalazi se u donjem dijelu ispitne kabine, dok se u gornjem dijelu nalazi ksenonska žarulja sa zračnim hlađenjem od 1700 W.



Slika 12. Suntest XLS+ uređaj

<https://www.atlas-mts.com/products/standard-instruments/xenon-weathering/suntest/xls>

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Lab vrijednosti

Lab vrijednosti prikazane za sva tri papira s vlakancima konoplje (Uzorak 1, Uzorak 2 i Uzorak 3) kako neotisnutih tako i otisnutih procesnim fleksografskim bojama na bazi vode prije tretmana starenja vidljive su u tablicama 4.-6.

Vrijednosti svjetline te vrijednosti kromatičnosti boje prikazane su kao srednja vrijednost 10 mjerenja duž istog uzorka uz pripadne standardne devijacije rezultata. S obzirom da su optička svojstva papira određena njihovim sastavom te načinom pripreme, bilo je i za očekivati da će najmanju vrijednost svjetline od svih analiziranih uzoraka imati Uzorak 1 (tablica 4) s obzirom da je načinjen samo od vlakanca konoplje prirodne boje. Neotisnuti uzorci papira s izbijeljenim vlakancima konoplje (tablica 5) i s vlakancima konoplje izmješanim s recikliranim vlakancima uz dodatke punila za poboljšanje optičkih svojstava (tablica 6) pokazuju znatno veću svjetlinu koja doseže vrijednost ~94.

Iz Tablice 4 je vidljivo kako Uzorak 1 načinjen isključivo od vlakanca konoplje koja nisu podvrgnuta procesu bijeljenja ima crvenkasto-žuto obojenje, dok je ta kromatična vrijednost kod Uzorka 2 (tablica 5) znatno smanjena podvrgavanjem vlakanca konoplje procesu bijeljenja prije proizvodnje papira. Iz tablice 6 je vidljivo kako industrijsko proizveden uzorak papira kod kojeg su vlakanca konoplje miješana s recikliranim vlakancima u omjeru 25:75 ima najmanje kromatične vrijednosti.

Bez obzira na sastav papira koji je korišten kao tiskovna podloga vidljivo je kako sva tri uzorka daju cijan, magenta, žute i crne otiske približno jednakih CIE Lab vrijednosti.

Tablica 4. Lab vrijednosti Uzorka 1 prije starenja

Uzorak 1		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		79,87	± 0,69	6,50	± 0,21	20,59	± 0,61
Otisnuti	Cijan	38,49	± 1,12	-8,70	± 1,04	-36,07	± 0,77
	Magenta	40,10	± 0,43	49,41	± 0,83	20,65	± 0,51
	Žuta	75,86	± 0,65	10,04	± 0,39	75,87	± 1,89
	Crna	27,52	± 1,07	1,40	± 0,10	4,10	± 0,46

Tablica 5. Lab vrijednosti Uzorka 2 prije starenja

Uzorak 2		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		94,29	± 0,35	0,33	± 0,16	9,69	± 0,45
Otisnuti	Cijan	39,27	± 1,76	-8,78	± 1,55	-38,53	± 0,75
	Magenta	41,45	± 0,70	57,45	± 0,46	21,88	± 1,21
	Žuta	87,78	± 0,18	7,95	± 0,32	94,89	± 1,08
	Crna	23,19	± 0,32	0,81	± 0,04	2,05	± 0,14

Tablica 6. Lab vrijednosti Uzorka 3 prije starenja

Uzorak 3		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		93,65	± 0,18	1,41	± 0,05	0,73	± 0,45
Otisnuti	Cijan	38,66	± 0,50	-5,50	± 0,42	-43,20	± 0,18
	Magenta	42,80	± 0,27	55,23	± 0,30	19,36	± 0,80
	Žuta	86,52	± 0,21	5,28	± 0,86	92,80	± 3,07
	Crna	24,56	± 0,20	0,92	± 0,03	2,32	± 0,07

U tablicama 7-9 prikazane su CIE Lab vrijednosti neotisnutih uzoraka te otisnutih cijan, magenta, žutom i crnom fleksografskom bojom na bazi vode nakon podvrgavanja prvom ciklusu starenja u trajanju od 48h. Generalno za sve analizirane uzorke papira s vlakancima konoplje uočeno je smanjenje vrijednosti svjetline te povećanje vrijednosti kromatičnosti uslijed djelovanja elektromagnetskog zračenja u trajanju od 48h.

Uočava se kako su otisci stabilniji na elektromagnetsko zračenje od samih papira s vlakancima konoplje koji su korišteni kao tiskovna podloga. Od svih boja crna na svim uzorcima papira daje najstabilnije otiske.

Tablica 7. Lab vrijednosti Uzorka 1 nakon prvog tretmana starenja (48h)

Uzorak 1		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		77,41	± 1,02	5,44	± 0,21	20,85	± 0,81
Otisnuti	Cijan	38,66	± 1,03	-9,93	± 0,45	-23,27	± 1,72
	Magenta	40,80	± 1,37	46,98	± 1,83	18,50	± 1,12
	Žuta	74,62	± 0,54	8,83	± 0,40	71,95	± 1,17
	Crna	26,78	± 0,62	1,34	± 0,065	4,11	± 0,33

Tablica 8. Lab vrijednosti Uzorka 2 nakon prvog tretmana starenja (48h)

Uzorak 2		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		91,54	± 0,41	0,88	± 0,14	10,19	± 0,36
Otisnuti	Cijan	38,38	± 1,17	-8,17	± 0,94	-36,71	± 0,88
	Magenta	41,06	± 0,50	56,63	± 0,59	20,41	± 0,79
	Žuta	86,16	± 0,29	6,85	± 0,35	89,22	± 1,04
	Crna	23,18	± 0,38	0,81	± 0,04	2,03	± 0,10

Tablica 9. Lab vrijednosti Uzorka 3 nakon prvog tretmana starenja (48h)

Uzorak 3		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		93,89	± 0,21	0,69	± 0,10	2,40	± 0,30
Otisnuti	Cijan	39,24	± 0,60	-6,23	± 0,63	-43,14	± 0,27
	Magenta	42,68	± 0,41	55,28	± 0,37	18,53	± 0,69
	Žuta	87,00	± 0,60	4,61	± 1,34	92,00	± 1,93
	Crna	24,45	± 0,17	0,83	± 0,03	2,13	± 0,09

U tablicama 10-12 prikazane su CIE Lab vrijednosti neotisnutih uzoraka te cijan, magenta, žutih i crnih otisaka nakon ukupno 96 h tretmana elektromagnetskim zračenjem u SunTEST XLS+ uređaju. Dodatnih 48 h tretmana dodatno dovodi do degradacije kako otisaka tako i same tiskovne podloge bez obzira na njezin sastav.

Tablica 10. Lab vrijednosti Uzorka 1 nakon drugog tretmana starenja (96h)

Uzorak 1		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		76,85	± 0,72	5,96	± 0,22	23,20	± 0,59
Otisnuti	Cijan	38,39	± 0,72	-9,93	± 0,44	-21,75	± 1,11
	Magenta	39,73	± 0,61	47,59	± 0,80	19,29	± 0,64
	Žuta	74,32	± 0,57	9,02	± 0,46	64,55	± 3,15
	Crna	27,30	± 0,88	1,44	± 0,11	4,71	± 0,48

Tablica 11. Lab vrijednosti Uzorka 2 nakon drugog tretmana starenja (96h)

Uzorak 2		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		91,11	± 0,36	1,03	± 0,11	10,49	± 0,30
Otisnuti	Cijan	38,49	± 1,12	-8,70	± 1,04	-36,07	± 0,77
	Magenta	41,08	± 0,59	56,26	± 0,47	20,11	± 0,93
	Žuta	85,97	± 0,31	6,21	± 0,48	77,46	± 1,92
	Crna	23,50	± 0,31	0,80	± 0,05	2,02	± 0,17

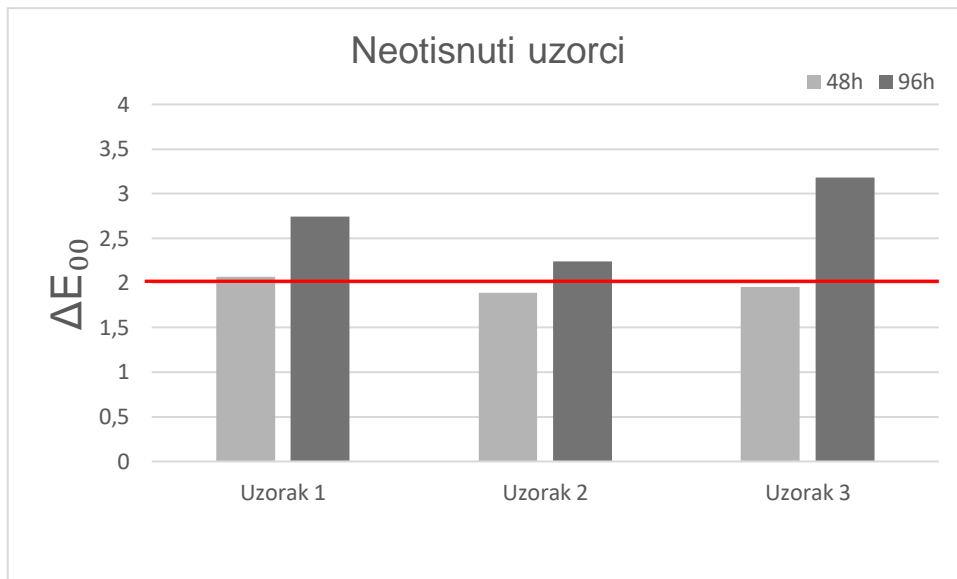
Tablica 12. Lab vrijednosti Uzorka 3 nakon drugog tretmana starenja (96h)

Uzorak 3		L*	Standardna devijacija	a*	Standardna devijacija	b*	Standardna devijacija
Neotisnuti		94,12	± 0,13	0,18	± 0,08	3,44	± 0,26
Otisnuti	Cijan	39,14	± 0,44	-6,11	± 0,48	-42,30	± 0,28
	Magenta	43,12	± 0,26	55,33	± 0,36	17,33	± 0,58
	Žuta	87,84	± 0,36	2,69	± 0,80	79,46	± 4,45
	Crna	24,97	± 0,70	0,79	± 0,10	2,08	± 0,19

4.2. Euklidska razlika u obojenju ΔE_{00}

4.2.1. Kolorimetrijske promjene papira s vlakancima konoplje

U prvoj fazi ispitivanja analizirana su optička svojstva same tiskovne podloge (papiri: Uzorak 1, Uzorak 2, Uzorak 3) te je razlika u obojenju tiskovne podloge nakon svakog ciklusa starenja prikazana na slici 13.

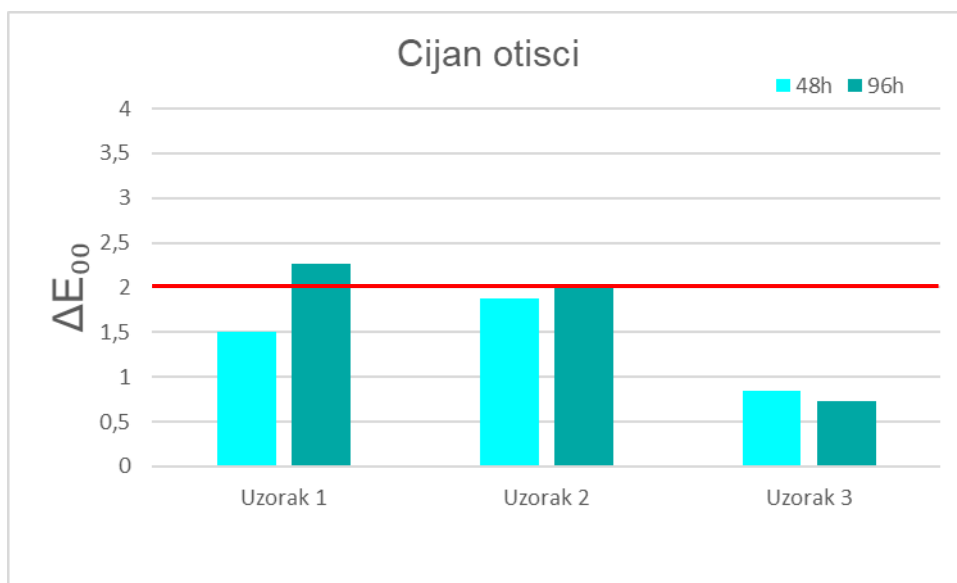


Slika 13. Razlika u boji tiskovnih podloga (Uzorak 1-3) uslijed izlaganja elektromagnetskom zračenju

Utjecaj elektromagnetskog zračenja na sve vrste papira, koje su se u ovom istraživanju koristile kao tiskovne podloge, izraženiji je s dužim vremenskim razdobljem starenja. Nakon prvih 48 sati ubrzanog starenja vidljivo je kako su sve tiskovne podloge u podjednakoj mjeri stabilne (ΔE_{00} za sve uzorke iznosi približno 2). Iz čega se može zaključiti kako se razlika u boji svih tiskovnih podloga nakon 48 h starenja primjećuje, ali je vrlo mala. Daljnje izlaganje tiskovnih podloga elektromagnetskom zračenju ukazuje kako je najstabilniji uzorak papira Uzorak 2 (napravljen samo od izbjeljenih primarnih vlakana konoplje), dok je promjena boje tijekom tretmana starenja najviše primjetna kod Uzorka 3 (načinjenog od 25%-otnog udjela konopljinih vlakana i 75%-otnog udjela vlakanaca koja su prošla jedan ciklus recikliranja). Iz rezultata ΔE_{00} vidljivo je kako su papiri načinjeni od vlakanca konoplje stabilniji na elektromagnetsko zračenje, a njihova se stabilnost dodatno povećava procesom bijeljenja vlakanaca konoplje u procesu proizvodnje papira [13, 14].

4.2.2. Kolorimetrijske promjene otisaka s procesnim flekso bojama na bazi vode

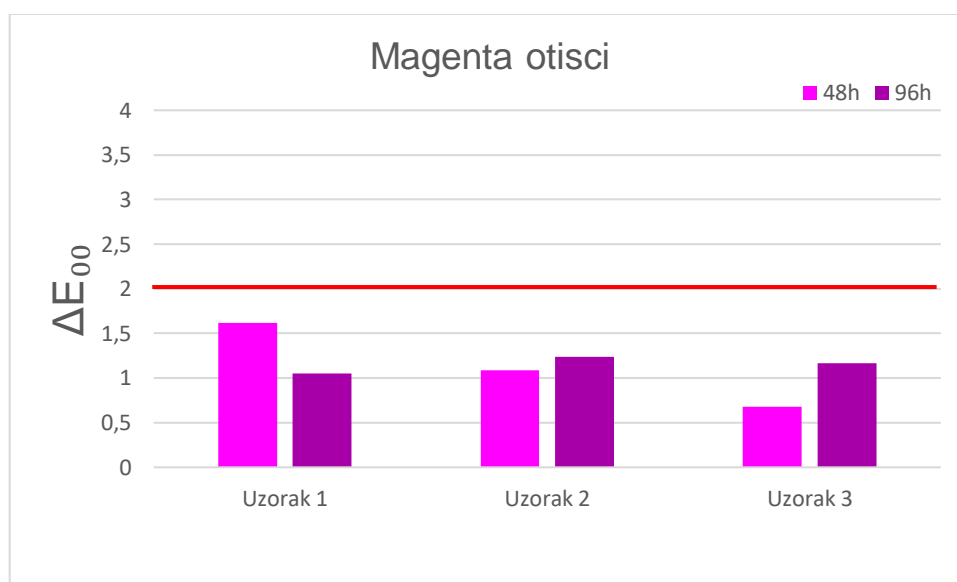
Uočeno je da utjecaj svjetlosti na otiscima snažno ovisi o određenoj vrsti bojila. Cijan, magenta, žuta i crna boja nemaju istu stabilnost na elektromagnetsko zračenje. Općenito primijećujemo kako je među otiscima najstabilniji otisak crne fleksografske boje na bazi vode, dok je žuti otisak pod utjecajem elektromagnetskog zračenja doživio najveće promjene u boji. Iz rezultata ΔE_{00}^* izračunatih za CMYK otiske na papirima s vlakancima konoplje (Uzorak 1-3), vidljivo je kako bojilo, koje je na površini, ima veću ulogu u stabilnosti otiska od same tiskarske podloge. Općenito, svi otisci, bez obzira na vrstu bojila, nakon prvih 48 sati tretmana ubrzanog starenja elektromagnetskim zračenjem pokazuju vrlo malo primjetnu razliku za standardnog promatrača ($\Delta E_{00}^* < 2$), dok daljnja izloženost tretmanu UV zračenjem ima najjači utjecaj na žute otiske ($\Delta E_{00}^* > 2$).



Slika 14. Razlika u obojenju cijan otisnutih papira s vlakancima konoplje uslijed izlaganja elektromagnetskom zračenju

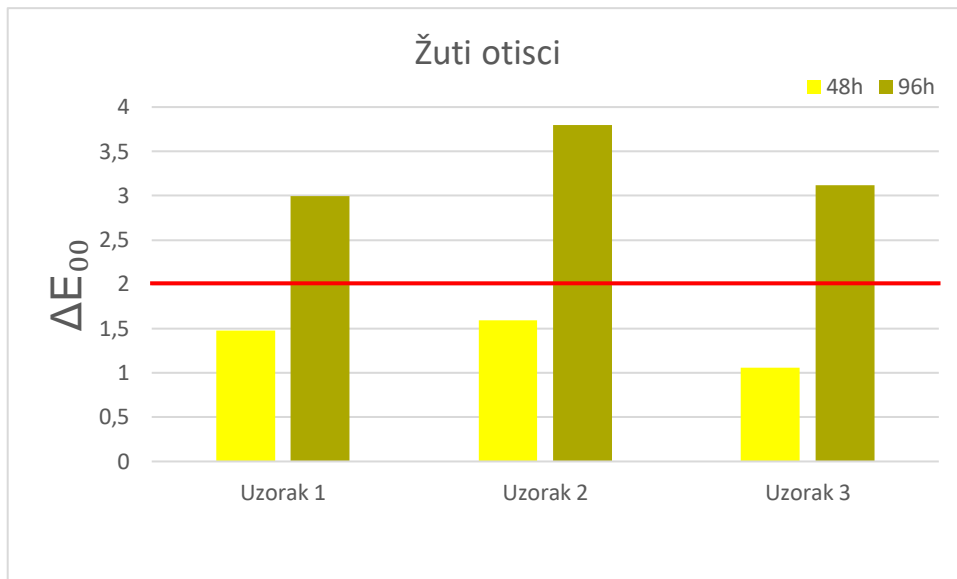
Iz slike 14 je vidljiva stabilnost cijan otisaka na elektromagnetsko zračenje koja uvelike ovisi o vremenu izlaganja elektromagnetskom zračenju, ali i o sastavu tiskovne podloge na kojoj je otiskivanje načinjeno. Primjećujemo kako je

najmanja razlika u boji vidljiva kod cijan otisaka na Uzorku 3 koji je od svih analiziranih tiskovnih podloga pokazao najmanju stabilnost na elektromagnetsko zračenje. Cijan otisci na Uzorku 3 imaju neprimjetnu razliku u boji kod promatrača nakon 48 h i 96 h tretmana starenja (ΔE_{00}^* nakon 48 h i nakon 96 h je $< 1,0$). Iz ovog rezultata je vidljivo kako je interakcija boje i tiskovne podloge vrlo važna za stabilnost odnosno postojanost otiska kroz vrijeme. Zanimljivo je kako bijeljena vlaknaca tiskovnoj podlozi daju bolju stabilnost na elektromagnetsko zračenje od nebijeljenih prirodnih vlaknaca, ali nakon otiskivanja cijan bojom ta stabilnost više nije naglašena.



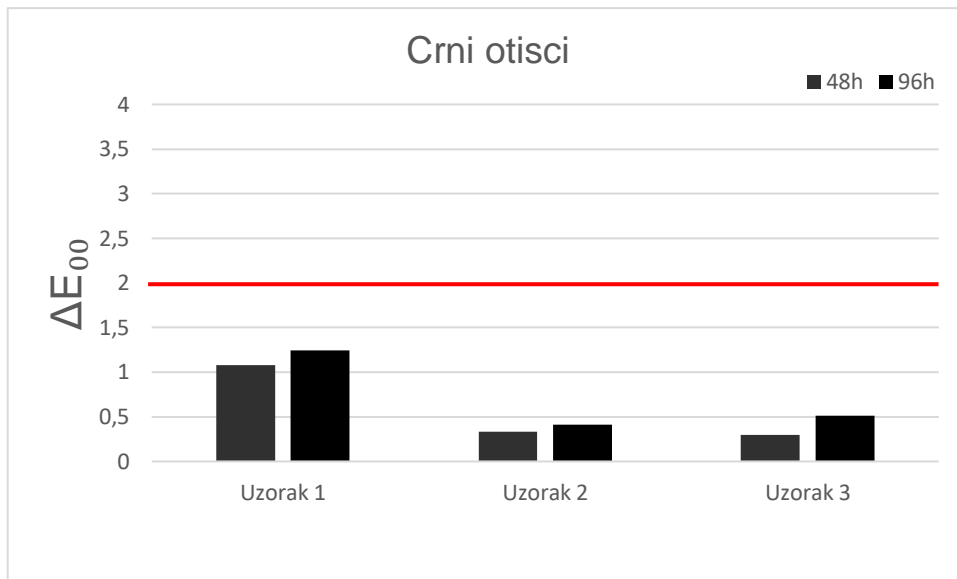
Slika 15. Razlika u obojenju magenta otisnutih papira s vlakancima konoplje uslijed izlaganja elektromagnetskom zračenju

Na slici 15 vidljivo je kako magenta otisci imaju sličnu stabilnost na tretman UV zračenjem bez obzira na sastav tiskovne podloge. Primjetno je kako se u prvih 48 sati tretmana događaju sve promjene u boji, a daljnjim tretmanom UV zračenjem nisu primijećene značajnije promjene u obojenju. Naime magenta otisci su prilično postojani na elektromagnetsko zračenje te je izračunata ΔE_{00}^* nakon 48 h i nakon 96 h iznosila $< 1,5$. Također je uočeno kako su magenta otisci stabilniji od cijan otisaka.



Slika 16. Razlika u obojenju žuto otisnutih papira s vlakancima konoplje uslijed izlaganja elektromagnetskom zračenju

Kao što vidimo na slici 16, povećanjem vremena tretmana u uređaju SunTEST XLS+ razlika u boji žutih otisaka povećava se eksponencijalno na sva tri analizirana uzorka. Nakon prvih 48 sati tretmana starenja promjena žute boje za sve otiske iskazana kao ΔE_{00}^* bila je u rasponu vrijednosti od 1 do 1,6, dok su tijekom sljedećih 48 sati tretmana starenja te promjene postale uočljivije na svim analiziranim papirima s vlakancima konoplje (ΔE_{00}^* u rasponu od 3,0 do 3,8). Prosječno, najveće razlike u žutoj boji uočene su na Uzorku 2, posebno nakon 96 sati tretmana starenja gdje je ΔE_{00}^* dosegla vrijednost 3,8.



Slika 17. Razlika u obojenju na crno otisnutih papira s vlakancima konoplje uslijed izlaganja elektromagnetskom zračenju

Iz slike 17 je jasno vidljivo da su razlike u crnoj boji otisaka na svim analiziranim papirima s vlakancima konoplje vrlo male ($\Delta E_{00}^* \leq 1,0$). Vidljive promjene u crnoj boji otisaka događaju se tijekom prvih 48 sati starenja, dok su nakon dodatnih 48 sati starenja promjene boje zanemarive. Među svim analiziranim uzorcima najstabilniji je crni otisak na Uzorku 2, dok je otisak s najvećom promjenom boje onaj napravljen na Uzorku 1.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati kolorimetrijske promjene fleksografske boje na vodenoj bazi, otisnute na papirima s vlakancima konoplje uslijed tretmana ubrzanog starenja elektromagnetskim zračenjem. Rezultati su pokazali da je najmanji utjecaj tretmana UV-zračenjem bio na Uzorku 2, papiru napravljenom samo od izbjeljenih vlakana konoplje. Međutim, ova vrsta papira kao podloga za ispis ne pruža najbolju stabilnost otisaka podvrgnutom tretmanom UV zračenjem za sve procesne fleksografske boje na bazi vode. Iz svih rezultata možemo zaključiti kako je stabilnost otisaka uglavnom definirana vrstom boje, te njezinom interakcijom s papirom kao tiskovnom podlogom. Dokazano je kako je među otiscima najstabilniji otisak crnom fleksografskom bojom, dok je onaj načinjen žutom fleksografskom bojom na bazi vode pod utjecajem elektromagnetskog zračenja imao najveće promjene u boji.

6. LITERATURA

[1] Lozo, Branka: Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2014., Zagreb

Read more at:

<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Nastavni%20materijali%20kolegij%20Papir.pdf>

[2] <https://www.herbioplus.com/konoplja>

[3] <https://industrialhempfarms.com/hemp-farming-guide/>

[4] <https://industrialhempfarms.com/hemp-farming-guide/>

[5] Zule, J., Černič, M., Šuštaršić, M (2012): "Hemp fibers for production of speciality paper and board grades", 39th international annual symposium DITP, Bled, Slovenija

Read more at: <https://www.gzs.si/Portals/183/vsebine/dokumenti/2012/13-ianja-zule-hemp-fibers-for-production-of-speciality-paper.pdf>

[6] <https://www.hydrogenlink.com/hempfibers>

[7] Area, M.C., Cheradame, H. (2011): „Paper aging, methods“, BioResources Vol.6, No.4, pp. 5307-5337

Read more

at: https://www.researchgate.net/publication/235354060_Paper_aging_and_degradation_Recent_findings_and_research_methods

[8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Flexography>

[9] <https://blog.luminite.com/blog/4-types-of-flexographic-inks-when-to-use-them>

[10] Jamnicki Hanzer, Sonja: Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2019., Zagreb

Read more at: https://moodle.srce.hr/2019-2020/pluginfile.php/3304027/mod_resource/content/1/Tiskarske%20boje_knjigo_tisak_flekso_offset.pdf

[11] Mihoci, M. (2015): „Spektrofotometrijsko određivanje boje“, Osvrti, Kem. Ind. 64 (11-12), pp. 681–694

Read more at: <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvrti-683-685.pdf>

[12] <https://www.nixsensor.com/measure-color-accuracy/>

[13] Plazonić, I., Malnar, L., Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Ž., Bates I. (2018.): „Changes in the optical properties of hemp office papers due to accelerated aging“, GRID 2018., rujan 2018., Novi Sad, 121-127.

Read more at:

https://www.grid.uns.ac.rs/symposium/download/2018/grid_18_p14.pdf

[14] Plazonic, I., Džimbeg-Malcic, V., Bates, I., Barbaric-Mikocevic, Z. (2020.): „Effects of Photo-oxidation on the Properties of Hemp Office Papers“, International Journal of Technology. Volume 11(2), pp. 215-224

Read more at: <https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i2.3196>