



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

ZAVRŠNI RAD

Mihaela Žličarić



Sveučilište u Zagrebu
Grafčki fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

PRIMJENJIVOST PREMAZA PCL-TITANIJEV DIOKSID U OPLEMENJIVANJU OTISAKA

Mentor:

doc.dr.sc. Tomislav Cigula

Student:

Mihaela Žličarić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Getaldićeva 2

Zagreb, 9. 9. 2020.

Temeljem podnijetog zahtjeva za prijavu teme završnog rada izdaje se

R J E Š E N J E

kojim se studentu/ici Mihaeli Žličarić, JMBAG 0128062151, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Primjenjivost premaza PCL-titanijev dioksid u oplemenjivanju otisaka, pod mentorstvom doc. dr. sc. Tomislava Cigule.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. doc. dr. sc. Donevski Davor, predsjednik/ica
2. doc. dr. sc. Cigula Tomislav, mentor/ica
3. izv. prof. dr. sc. Majnarić Igor, član/ica



Dekan

Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

SAŽETAK

Lakiranje ili premazivanje otisaka je danas jedan od važnijih komponenti pri izradi grafičkih proizvoda. Ono ne samo da pridonosi estetskom izgledu proizvoda, već ima i ulogu da zaštiti proizvod od mogućih negativnih utjecaja. Pri odabiru vrste lakova, potrebno je obratiti pažnju na sveukupno korištenje proizvoda, od početka pa do samog recikliranja. Primjer je vododisperzivni lak koji se pokazao kao odlična mehanička zaštita proizvoda, međutim, jako se teško reciklira.

Iz tog razloga su se za potrebe ovog završnog rada istražiti premazi od PCL-a s dodatkom nanočestica, konkretno titanijevog dioksida. Postavlja se pitanje mogu li premazi poboljšati svojstva samih otisaka.

Za ovaj eksperiment, otisci su rađeni na 300g/m^2 ofsetnom papiru i papiru za umjetnički tisak – sjajnom. Na originalnom otisku bez ikakvih dodataka su se provela mjerenja za određivanje kontaktnog kuta i izračun slobodne površinske energije, potom mjerenja za CIE $L^*a^*b^*$ prikaz boja i kolorimetrijsku razliku te za sjajnost. Ista mjerenja su se provela i na otiscima koji su na sebi imali premaze od PCL-a s dodatkom točno određenih koncentracija titanijevih nanočestica (0, 0.1, 0.5, 1.0%).

Istraživanje je pokazalo da koncentracija titanijevih nanočestica uzrokuje porast slobodne površinske energije i sjajnosti kod papira za umjetnički tisak, ali smanjenje istih kod ofsetnih papira.

Rezultati mjerenja za razliku u boji ΔE_{ab} su pokazali da dodatak titanijevih nanočestica na premaznom papiru uzrokuje veliko odstupanje magente u odnosu na standard kojemu je gornja granica u intervalu do 5. Za razliku od premaznih papira, ΔE_{ab} za ofsetne papire pokazuje da se sve boje nalaze unutar tolerancije, odnosno, njihove vrijednosti se kreću do 5. Dakle, pri svakoj od dodanih koncentracija TiO_2 , boje na premaznim papirima uvelike odstupaju od standarda, dok je kod otisaka na ofsetnim papirima odstupanje unutar dozvoljenih granica pri bilo kojoj koncentraciji TiO_2 .

Ključne riječi: lakiranje, vododisperzivni lak, PCL premaz, nanočestice, titanijev dioksid

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Izbor teme završnog rada	1
1.2. Cilj završnog rada	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Plošni tisak – ofset	2
2.1.1. Osnovna jedinica ofsetnog tiska	3
2.1.2. Lakiranje ili premazivanje	4
2.2. Polimerni materijali	7
2.2.1. Sintetski polimeri	8
2.2.2. Biopolimeri	8
2.3. Nanočestice	11
2.3.1. Titanijev dioksid	13
2.4. Materijali u ofsetnoj tehnici tiska	14
2.4.1. Kartonska ambalaža	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Priprema uzoraka	16
3.2. Korištene mjerne metode i uređaji	16
3.2.1. Slobodna površinska energija	16
3.2.2. Određivanje slobodne površinske energije pomoću goniometra	17
3.3. Spektrofotometrija i CIE L*a*b* prostor boja	19
3.3.1. Kolorimetrijska razlika	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
4.1. Rezultati mjerenja slobodne površinske energije	23
4.2. Rezultati mjerenja za razliku u boji ΔE_{ab}	25

4.3.	Rezultati mjerenja za razliku u boji ΔE_{00}	27
4.4.	Rezultati mjerenja za sjajnost	29
5.	ZAKLJUČAK.....	31
6.	LITERATURA	32

1. UVOD

1.1. Izbor teme završnog rada

Ambalaža je sredstvo u koje se stavlja poluproizvod ili gotovi proizvod te ima značajnu ulogu u zaštiti proizvoda prilikom transporta, skladištenja, rukovanja ili upotrebe. Također, ambalaža, ovisno o proizvodu, ima i estetsku ulogu. Kada se govori o estetici ambalaže, najčešće se površina otiska zaštićuje različitim premazima ili lakovima, međutim, vrlo je bitno ispitati kako pojedini lakovi utječu na svojstva materijala, ali i kako se ponašaju prilikom recikliranja. Kada bi se lakovi unaprijedili, postali bi ekološki prihvatljiviji. Lakiranje ili premazivanje otisaka ima različite namjene no svakako treba zadovoljiti dva zahtjeva – unaprijediti svojstva materijala te neznajno utjecati na reprodukciju boja.

1.2. Cilj završnog rada

Cilj ovog rada je kvantificirati utjecaj premaza sastavljenog od biopolimera (PCL-a) i titanijevog dioksida u nanoveličini te vidjeti kako ovi premazi mogu pospiješiti lakiranje ili premazivanje otisaka. Da bi se provelo istraživanje, pripremit će se uzorci premaza variranjem količine nanočestice te aplicirati na uzorke ambalažnih materijala. Na pripremljenim uzorcima će se odrediti slobodna površinska energija te adhezija na podlogu te optička svojstva sjaj i kolorimetrijske vrijednosti.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Plošni tisak – ofset

Plošni tisak je indirektna tehnika tiska čiji je glavni predstavnik ofset. Vrlo je popularna tehnika zbog izuzetno dobre kvalitete otisaka, brzine tiska, ali i ekonomičnosti, posebno ako je veća naklada. Ono što plošni tisak čini jedinstvenim je skoro ista ravnina tiskovnih elemenata i slobodnih površina (reljefnost je od 2 do 3 μm) [1]. Još jedna specifičnost ofseta u odnosu na ostale tehnike tiska je otopina za vlaženje koja se nanosi na tiskovnu formu. Potom, valjak s bojom prelazi preko tiskovne forme koja se sastoji od tiskovnih elemenata i slobodnih površina, a sačinjena je od aluminijske koji je vrlo reaktivan. Slobodne površine i tiskovni elementi imaju različita fizikalno-kemijska svojstva (slika 1). Razlika između jednih i drugih je u tome što slobodne površine prihvaćaju otopinu za vlaženje, odnosno hidrofilne su, ali su oleofobne (ne prihvaćaju boju). Dok su tiskovni elementi hidrofobni, odnosno ne prihvaćaju otopinu za vlaženje, ali prihvaćaju boju (oleofilnost). Dakle, površine koje su prihvatile otopinu za vlaženje, neće prihvatiti tiskarsku boju, i obrnuto [2]. Smatra se da je tiskarska boja za indirektni plošni tisak najsloženija boja. Razlog tome je što boja mora podnijeti dvostruki prijelaz, odnosno, prvo prijelaz s tiskovne forme na ofsetni cilindar te potom s ofsetnog cilindra na tiskovnu podlogu. Ove boje imaju izuzetno dobru ljepljivost što je pozitivna strana jer rezultiraju dobrim otiskom, međutim treba biti oprezan da pritome ne dođe do čupanja papira [3]. Što se tiče otopine za vlaženje, njezina osnovna uloga je sprječavanje nanošenja bojila na slobodne površine. Osim toga, otopina u procesu tiska mora održavati hidrofilni karakter slobodnih površina, omogućiti brzo čišćenje boje sa slobodnih površina, omogućiti brzo širenje vode po površini tiskovne forme, podmazivati ploče, valjke, ofsetni cilindar i slično. Ukoliko vlaženje tijekom procesa tiska nije dobro, mogu se javiti neke negativne posljedice kao što su ispiranje tiskovnih površina ili toniranje (ako je nedovoljna količina otopine na površini forme) [4].



Slika 1. Prikaz navlažene i obojane aluminijske tiskovne forme za plošni tisak

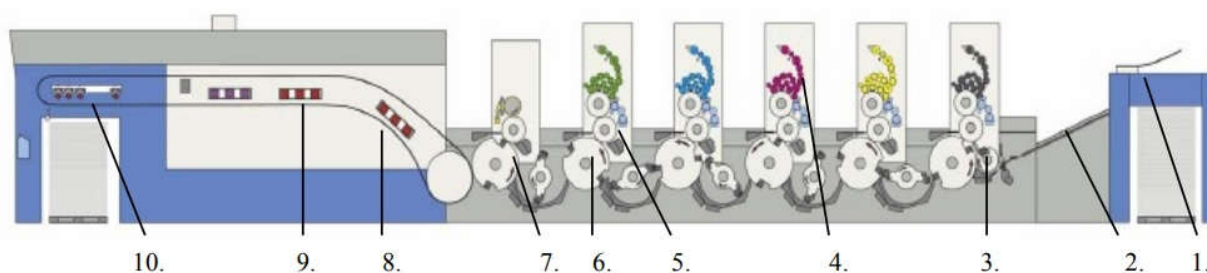
(Izvor: „Izrade tiskovne forme“, <http://gogss.hr/wp-content/uploads/2015/02/tiskovne-forme.pdf>)

2.1.1. Osnovna jedinica ofsetnog tiska

Ofsetni strojevi se mogu, ovisno o formatu, podijeliti na ofsetne strojeve malog formata, srednjeg te velikog. U male formate se ubrajaju: A4, A3, B3, B4. Zatim, u srednje formate spadaju: A2, A1, B1 (slika 2), B2 i formati 0 i veći od 0, predstavnici velikih formata.

Ofsetni strojevi funkcioniraju po principu tiska na arke te ih možemo podijeliti u 7 osnovnih cjelina. To su uređaji za ulaganje i izlaganje, jedinice za bojenje i vlaženje te sustavi cilindara, uređaj za sušenje, odnosno tunel za sušenje, pogon i komande.

Gledajući proces otiskivanja od početka, prvo se papir postavi na ulagači stolte se komandama podigne do usisne glave koja ima zadatak podizati i pokretati arke dalje na ulagači most. Potom papir mora proći kroz sustav kontrole dvostrukog ulaganja i čeonih te bočnih marki dok ne dođe do jedinice za vlaženje, a nakon toga do jedinice za bojenje. Jedinica za vlaženje dolazi prije jedinice za bojenje, iz razloga što se prvo nanosi otopina za vlaženje kako boja ne bi došla na slobodne površine. Jedinica za nanošenje boje se sastoji od većeg broja valjaka koji služe za razribavanje boje i nanošenje što jednoličnijeg sloja bojila na tiskovnu formu. Uređaj za bojenje se sastoji od bojanika sa zonskim vijcima, valjaka duktora i hebera, valjaka za razribavanje, prijenosnih valjaka i valjaka za nanošenje bojila. Kada papir prođe kroz sve agregate s bojom, dolazi do sušenja, odnosno tunela za sušenje koji se sastoji od IR sušača te na izlaganju izlazi skoro potpuno suh otisak koji se prije skupljanja na kup pudra da ne bi došlo do sljepljivanja ili prenošenja otiska na poledinu sljedećeg arka [1].



Slika 2. Shematski presjek višebojnog tiskarskog stroja sa jedinicom za lakiranje

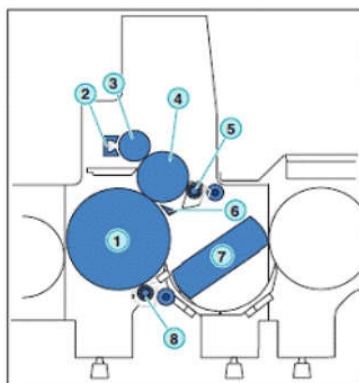
- | | |
|---|--|
| 1. Uređaj za ulaganje | 6. Prijenosni bubanj |
| 2. Ulagači most | 7. Jedinica za lakiranje – temeljni cilindar |
| 3. Ulagači bubanj za predulaganje | 8. Sušara za sušenje i IR zračenje |
| 4. Tiskarska jedinica br.3 – uređaj za obojenje | 9. Sušara za sušenje UV zračenjem |
| 5. Tiskarska jedinica br.5 – uređaj za vlaženje | 10. Uređaj za izlaganje |

Slika 2. Prikaz peterobojske

(Izvor: Deni Macinić, diplomski rad, Zagreb, 2013.)

2.1.2. Lakiranje ili premazivanje

Lakiranje ili premazivanje je jedna od provjerenih metoda za povećanje kvalitete otiska te danas ima sve veću primjenu, bilo da se radi o tisku kataloga, omota knjiga, sklopivih kutija u farmaceutskoj, kozmetičkoj ili prehrambenoj industriji. Također, kada se govori o lakiranju, važno je spomenuti njegove prednosti poput povećanja vizualnog doživljaja kvalitete tiska, otisak dobiva sjajni ili mat efekt, reprodukcija izgleda kvalitetnije, brže sušenje otiska, zaštita proizvoda od mehaničkih oštećenja, ali i prilikom same upotrebe [5]. Lak je tekući premaz koji se aplicira na površinski sloj otiska. Koristi se da bi se izbjeglo otiranje ili habanje, najčešće premazanog papira, ali i za zaštitu otiska. Lak je čisti premaz koji može biti obrađen kao tinta u ofsetu [6]. Dakle, u sklopu tiskarskog stroja, uz agregate s bojom može se nalaziti i agregat koji sadrži lak. Agregat s lakom se nalazi točno prije tunela za sušenje te na izlaganju izlazi skoro potpuno suh otisak. Na primjeru peterobojke, stroja koji sadrži 5 boja, od kojih su 4 osnovne – CMYK, i peta Pantone boja ili spotna boja, te jedinicu za lakiranje, može se objasniti sustav lakiranja. Ono što jedinicu za lakiranje (slika 3) čini drugačijom od jedinica s bojom je to što je na temeljni cilindar prislonjen anilox valjak koji sadrži komorni rakel. Anilox valjak ima za zadatak regulirati količinu laka koja će doći na tiskovnu formu, ali i na tiskovnu podlogu (slika 3). Što se tiče ofsetnih strojeva, mogu obavljati lakiranje na 2 načina: *off-line* i *in-line*. Razlika između njih je u tome što je kod *off-linea* jedinica za lakiranje fizički odvojena od stroja, dok je kod *in-linea* jedinica u sklopu stroja te se lak nanosi na površinu otiska, nakon boje, ali sve u jednom prolazu arka kroz tiskarski stroj.



Slika 3. Prikaz jedinice za lakiranje

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. Tiskovni cilindar | 5. Sustav za pranje forme za lakiranje |
| 2. Komorni rakel | 6. Sustav za raspuhavanje zraka na tiskovnom cilindru |
| 3. Raster valjak (anilox) | 7. Prijenosni bubanj |
| 4. Tiskovna forma za lakiranje | 8. Sustav za pranje tiskovnog cilindra |

(Izvor: Deni Macinić, diplomski rad, Zagreb, 2013.)

2.1.2.1. Podjela lakiranja

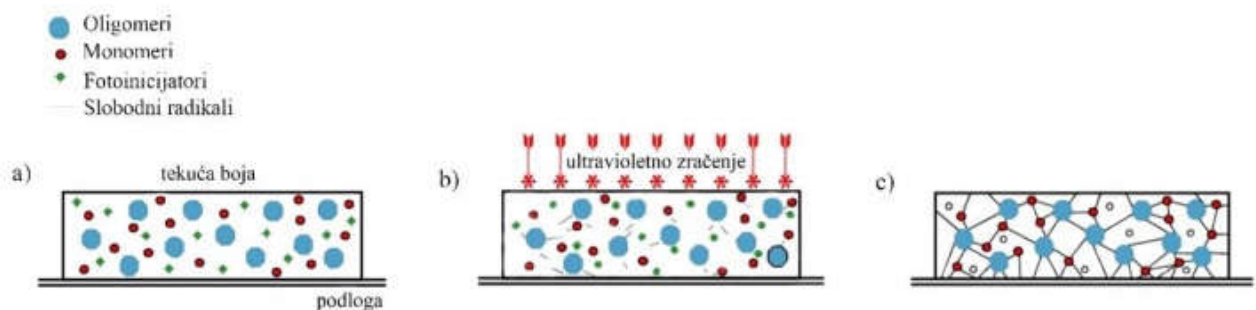
Danas su u grafičkoj industriji najčešći oblici lakiranja ili premazivanja lakiranja na bazi ulja, vododisperzivno lakiranje te UV lakiranje.

Lakovi na bazi ulja sastoje se pretežno od mineralnih i sušivih ulja, sikativa, alkidnih smola sa što manjim vlastitim obojenjem i različitim aditiva. Udio suhe tvari u ovim lakovima je oko 75%. Ne sadrže pigmente, asuše se apsorpcijom i oksidacijom, odnosno prodiranjem u papir i vezanjem kisika iz zraka gdje sikativi obavljaju funkciju katalizatora. Lakovi na bazi ulja se otiskuju na ofsetnim tiskovnim agregatima i to na zadnjoj tiskovnoj jedinici, odnosno, nakon što se boja otisne na tiskovnu podlogu, u završnoj fazi otiskivanja se nanosi lak na neosušeno bojilo. Kod ove vrste lakiranja se može naići na nedostatak sporog sušenja otiska, tako da se preporuča korištenje posebnog tiskarskog stroja i lakiranja na osušenu boju. Još neki od nedostataka ove skupine lakiranja su: povećano pudranje u tisku, mali nanos laka i slabiji sjaj, požućivanje otisaka nakon određenog vremena, neugodan miris. No ipak, lakovi na bazi ulja imaju i svoje prednosti: jednostavan postupak lakiranja, nije potrebno korištenje posebnih lak agregata, lak je relativno neosjetljiv na vlagu [5]. Ovom vrstom lakiranja se dobije samo mehanička zaštita, dok estetski dio zaostaje. Za postizanje efektnijeg izgleda proizvoda, koriste se vododisperzivni i UV lakovi. Najpoznatiji predstavnik ove skupine lakova su ofsetni lakovi. Prenose se preko ploče tako da za njih nije potrebno imati posebni agregat. Prijenos funkcionira na način da se na CtP-u izradi tiskovna ploča poput one za boju. Potom se ta ploča stavi na jedan od tiskovnih agregata za boju, naravno uz prethodno čišćenje bojanika da bi na to mjesto mogao doći lak.

Vododisperzivno lakiranje je lakiranje s lakovima na bazi vode te je za njega potrebno imati posebnu tiskovnu jedinicu i tunel za sušenje koji se sastoji od IR zračenja. Ova vrsta lakiranja se koristi uglavnom za lakiranje cijele površine, ali može se izvršiti i parcijalno. Vršiti se preko gumene navlake koja se nalazi na ofsetnom cilindru. Na primjer, klijent želi lakiranje preko cijelog otiska, ali ne i preko bar kodova. U tom slučaju je potrebno na mjestima bar kodova izrezati gumenu navlaku kako bi se spriječilo lakiranje tih dijelova. Vododisperzivni lakovi se sastoje od fino dispergirane mješavine modificiranih akrilnih smola, vodotopivih smola, voska i aditiva u vodi. Udio suhe tvari kod ovih lakova je između 35-45%. Prednosti vododisperzivnih lakova su: veći sjaj laka od lakova na bazi ulja, međutim, kod upojnih (ofsetnih) papira gotovo da se lak i ne vidi jer ga papir gotovo u potpunosti upije. Također, nudi dobru mehaničku zaštitu, ali ne i preveliki sjaj, brzo sušenje otisaka, lako pranje lak agregata, nije jako štetan za okoliš, otisak nakon nekog vremena ne žuti. U nedostatke spadaju: malo intenzivniji miris prilikom tiska, sličan farbi za kosu te kod tiska na tanjim

papirima može doći do njihovog razvlačenja [5].

Za razliku od lakova na bazi ulja i vododisperzivnih lakova, **UV lakovi** nude izuzetno visok sjaj otiska te glatkoću na dodir. Njihovo nanošenje se najčešće ne vrši na običnim ofsetnim strojevima jer je ekonomski neisplativo, a i za njih je potrebno imati UV lampe, odnosno sušaće. Sastoje se od tekućih smola i njihovih derivata, aditiva i fotoinicijatora. UV lak se pod utjecajem UV zračenja polimerizira u čvrsti film na površini otiska (slika 4). Fotoinicijatori imaju zadatak pokrenuti lančane reakcije umrežavanja molekula pod utjecajem UV zračenja. UV lakovi bez djelovanja UV lampi ostaju tekući te ne dolazi do sušenja na valjcima. Sušenje UV zrakama se provodi na način da se fotoinicijatori pod utjecajem UV zračenja raspadaju na kemijski izrazito reaktivne radikale koji potiču umrežavanje monomera u čvrsti plastični film [5].



Slika 4. Proces stvrdnjavanja laka: a) tekući lak, b) proces polimerizacije, c) tvrdi film

(Izvor: Dino Marček (2019). *Utjecaj oplemenjivanja na kvalitetu otisaka*)

Tehnologija UV lakiranja se dijeli na UV lakiranje otisaka s klasičnim ofsetnim bojilima, na UV lakiranje s UV ofsetnim i hibridnim bojilima.

Ako se tiska UV lakom na otiske s klasičnim ofsetnim bojilima, može doći do smanjenja sjaja boje. Razlog tome je kad se prijeđe lakom preko otiska, ne može doći do oksidativnog sušenja bojila te je to uzrok zašto se lak na površini otiska čini kao mat. Taj neželjeni efekt se može riješiti na dva načina: kod tiska „mokro na mokro“ je potrebno prije nanošenja laka nanijeti Primer lak koji ima ulogu sprječavanja miješanja UV laka s bojilom, ali je za njega potrebno imati posebnu tiskovnu jedinicu. Međutim, njegova prednost je ta što se to sve obavlja u jednom prolazu. Drugi način kako se može riješiti problem je taj da se prije lakiranja osuše otisci te da se u drugom prolasku otisne. Međutim, problem je duže vrijeme otiskivanja, ali zato ne treba posebna tiskovna jedinica.

Kod UV lakiranja s UV ofsetnim bojilima prvenstveno treba voditi računa o konstrukciji samog stroja. Naime, tiskarski stroj nakon svake tiskovne jedinice mora imati UV sušaće. UV

bojilima nije moguće tiskati na standardnim ofsetnim strojevima. Također, za tisak UV bojilima je potrebno imati kromirane cilindre, UV otporni materijal na svim dijelovima stroja, uređaj za odvođenje ozona koji se stvara kod UV sušenja te zaštita radnika od UV zračenja i agresivnih bojila. Sušenje otisaka se obavlja trenutno (ne treba nanositi sloj Primer laka) te je to jedna od najvećih prednosti UV bojila. Upravo iz tog razloga se može tiskati na neupojnim podlogama poput folije.

Hibridna bojila su zapravo kombinacija klasičnih ofsetnih bojila na bazi ulja i UV bojila. Imaju sposobnost oksidativnog sušenja te sušenje pomoću UV zračenja. Budući da suše oksidativno, nije nužno potreban UV uređaj za sušenje nakon svake boje. Nakon tiska zadnje boje, pod UV zračenjem bojilo sasvim otvrdne te sloj UV laka dolazi na potpuno suh otisak. Iz tog razloga prethodno nije potrebno nanositi sloj Primer laka. Hibridna bojila sadrže agresivne fotoinicijatore kao i UV bojila i zbog toga je kao i kod tiska UV bojilima potrebno tiskati na stroju s UV otpornim materijalima na tiskovnim agregatima i izlaganju. Na takvim specifičnim strojevima postoji mogućnost tzv. „miješanih valjaka“. Npr. neki motiv se može tiskati na prvim tiskovnim jedinicama hibridnim bojilima koji se osuše na UV uređajima, a neki dijelovi arka se mogu tiskati klasičnim ofsetnim bojilima, a zatim se nanese UV lak. Svi tiskovni elementi otisnuti hibridnim bojilima tako dobiju sjajnu glatku površinu, a svi elementi gdje su prethodno otisnuta klasična bojila ili lakovi interakcijom s naknadno otisnutim UV lakom tvore mat strukturiranu površinu koja vizualno i na dodir sličí plastičnom sloju [5].

2.2. Polimerni materijali

Osnovu polimernih materijala čine polimeri, a polimeri su tvari sastavljene od vrlo velikih molekula, tzv. makromolekula. Makromolekula je molekula s velikim brojem atoma organiziranih tako da je ona sastavljena od velikog broja strukturiranih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se meri. Najčešće dolazi do pogreške pri razlikovanju monomera i mera. Monomer je, dakle, mala molekula koja procesom sinteze daje polimer, a mer je ponavljajuća gradbena jedinica u makromolekuli. U makromolekulama meri su povezani kovalentnom vezom i tvore temeljni lanac. Makromolekule nastaju procesom polimerizacije, odnosno kemijskom reakcijom kojom od malih molekula monomera nastaju velike molekule. Broj ponavljajućih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije. Ako je stupanj polimerizacije nizak, oko 10, ta se molekula naziva oligomer, a ne polimer. Molekule nastale u prvim stupnjevima polimerizacije imaju svoja posebna imena: dimer, trimer, tetramer i oligomer. To su plinovite, tekuće ili krhke krute tvari koje nisu tehnički uporabljive.

Tehnički uporabljivi polimeri su građeni od makromolekula s velikim brojem mera kojima relativna molekulska masa iznosi nekoliko milijuna.

Osnovna podjela polimera je prema podrijetlu pa tako postoje prirodni polimeri, polusintetski i sintetski.

U prirodne polimere se ubrajaju: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri.

Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su građeni živi organizmi, prije svega bjelančevine, nukleinske kiseline, polisaharidi.

Polusintetski polimeri su kemijski modificirani prirodni polimeri pa se tako kemijskom obradom celuloze može dobiti celulozoid i acetatna svila [7, 8].

Sintetskim polimerima pripada plastika ili poliplast, elastomeri poput kaučuka i gume i kemijska vlakna.

2.2.1. Sintetski polimeri

Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama od monomera dobivenih iz nafte, zemnog plina ili ugljena te se zbog toga nazivaju još i petrokemijski polimeri. Obzirom na svoju primjenu, razvrstavaju se u nekoliko skupina, od kojih prvu čine poliplasti, polimerni materijali koji se tijekom prerade nalaze u kapljičnom ili u gumenom stanju, a primjenjuju se u čvrstom stanju kao amorfni i kristalasti polimeri. To su najčešće konstrukcijski polimerni materijali i folije. U drugu skupinu spadaju elastomeri, treća skupina su sintetska vlakna, a četvrtu, koja je ujedno i posljednja skupina, čine nepomoćni polimerni materijali. Oni se obično u obliku otopina ili disperzija upotrebljavaju u proizvodnji ljepila, lakova i premaza te sredstava za obradu papira, tekstila i kože [9].

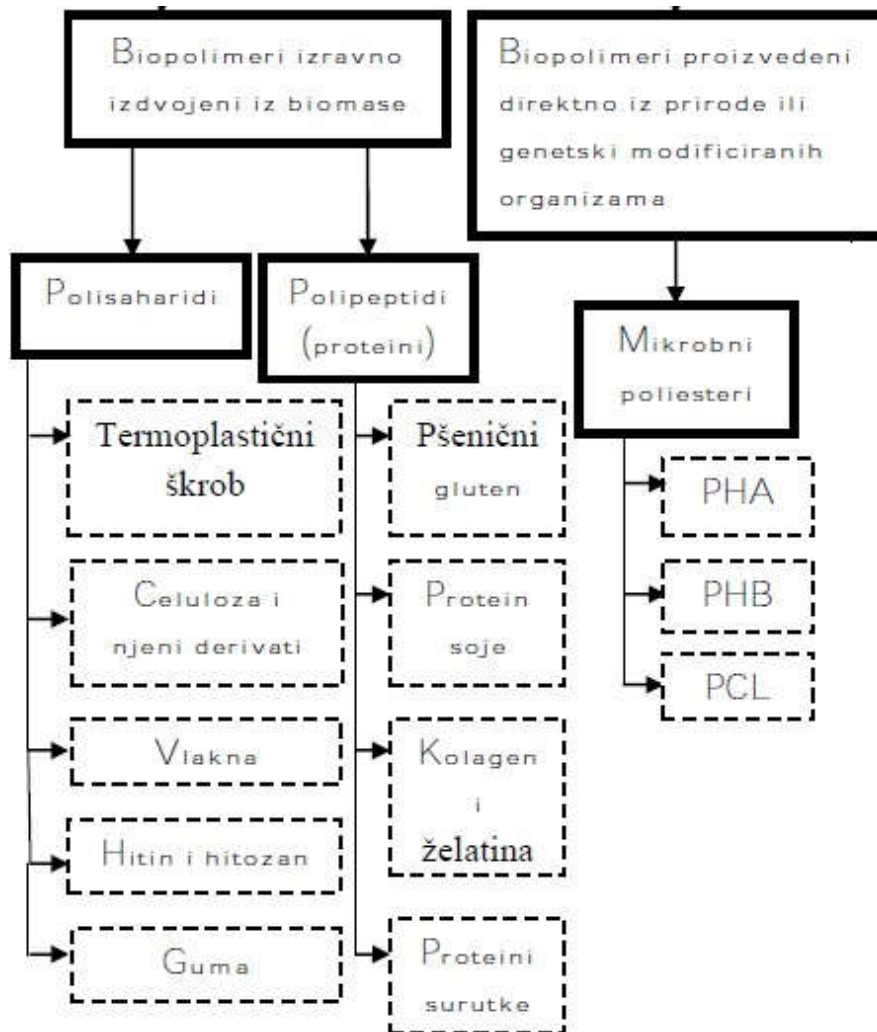
Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla koji se uvelike razlikuju u svojstvima. Organski sintetski polimeri su relativno jeftini te nalaze široku primjenu. Jedan od najznačajnijih predstavnika je polietilen: $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ [10].

2.2.2. Biopolimeri

Biopolimeri su biološke makromolekule važne za funkciju svakog živog organizma. Oni obuhvaćaju nukleinske kiseline, koje su polimeri nukleotida, a služe kao geni i posrednici u prijenosu genetičke informacije. Nadalje, biopolimeri obuhvaćaju i bjelančevine, koje su polimeri aminokiselina, a obavljaju najrazličitije funkcije u svakoj živoj stanici (imaju ulogu prijenosnika kisika, enzima i slično). Zadnja skupina koju obuhvaćaju biopolimeri su polisaharidi. Polisaharidisu polimeri šećera, a imaju građevnu ulogu i služe kao energetska zaliha u organizmu [11].

Postoje dvije osnovne podjele biopolimera, a to su biopolimeri koji su izravno izdvojeni iz

biomase te biopolimeri proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama (slika 5).



Slika 5. Podjela biopolimera

(Izvor: Petra Uglešić, (2015). *Biorazgradivi polimeri i njihova primjena*)

Polisaharidi su složeni ugljikohidrati čije su molekule sastavljene od velikog broja jednostavnih šećera - monosaharida. U živom svijetu imaju dvije važne uloge od kojih je jedna da tvore staničnu zalihu najvažnijeg metaboličkog goriva glukoze te da osiguravaju strukturnu čvrstoću stanice kao izvanstanični građevni element [12].

Najvažniji predstavnici polisaharida su celuloza i škrob, ali sve je veći interes za kompleksnijim ugljikohidratima proizvedenim pomoću bakterija i gljivica, osobito za polisaharidima kao što su ksantan, curdlan, pululan i hijaluronska kiselina. Zadnje navedeni polimeri općenito sadrže više od jedne vrste jedinice ugljikohidrata i u većini slučajeva ti polimeri imaju pravilno raspoređenu razgranatu strukturu. Zbog tih razlika, enzimi koji

kataliziraju reakcije hidrolize tijekom biorazgradnje pojedine vrste polisaharida razlikuju se i ne mogu se međusobno zamijeniti.

Polipeptidi ili proteini se definiraju kao prirodni polimeri koji tvore trodimenzionalne amorfne strukture, stabilizirane uglavnom nekovalentnim interakcijama. Sastoje se od deset ili više aminokiselina koje svojim tipom i rasporedom uvjetuju svojstva polipeptida. Polipeptide, odnosno proteine, dijelimo na pšenični gluten, protein soje, kolagen i želatinu i na proteine surutke.

Pšenični gluten se sastoji od proteina koje opskrbljuje pšenica (70-80% na suhu tvar) s tragovima škroba i ne škrobnih polisaharida, lipida i minerala.

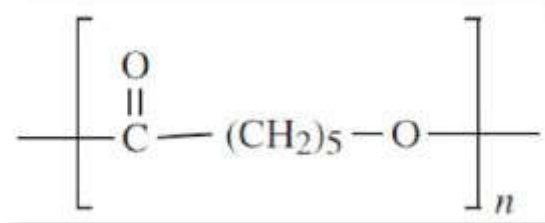
Protein soje je kompleksna smjesa proteina različitih molekulskih svojstava koja svoju primjenu nalazi najviše u prehrambenoj industriji kao izvor ulja.

Kolagen i želatina nalaze primjenu u kirurgiji, npr. kod implantata izavoja za rane, zatim u farmaciji, kod proizvodnje kapsula i u vezivanju lijekova, kemiji kože, odnosno štavljenju i slično.

Kada se govori o biopolimerima proizvedenim direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama, svakako je potrebno spomenuti mikrobne poliestere. Mikrobni poliesteri se proizvode biosintetskom funkcijom mikroorganizama i brze biorazgradnje mikroorganizmima i unutar tijela većih životinja, uključujući i ljude. U području medicine, mogu se upotrijebiti kao implantati i nosači lijekova. Također, mikrobne poliestere možemo podijeliti na PHA, PHB i PCL [13].

2.2.2.1. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton ili skraćeno PCL (slika 6) je polimer građen od ponavljajućih jedinica lignina te pripada skupini alifatskih poliester. Fizička, termalna i mehanička svojstva PCL-a najviše ovise o njegovoj molekulskoj masi i stupnju kristalizacije. Izrazito je hidrofoban i zbog niske temperature taljenja je topiv već pri 57°C. Upravo zbog tih svojstava, puno se istražuje te se najčešće primjenjuje u biomedicini [13][14].



Slika 6. Prikaz kemijske strukture polikaprolaktona

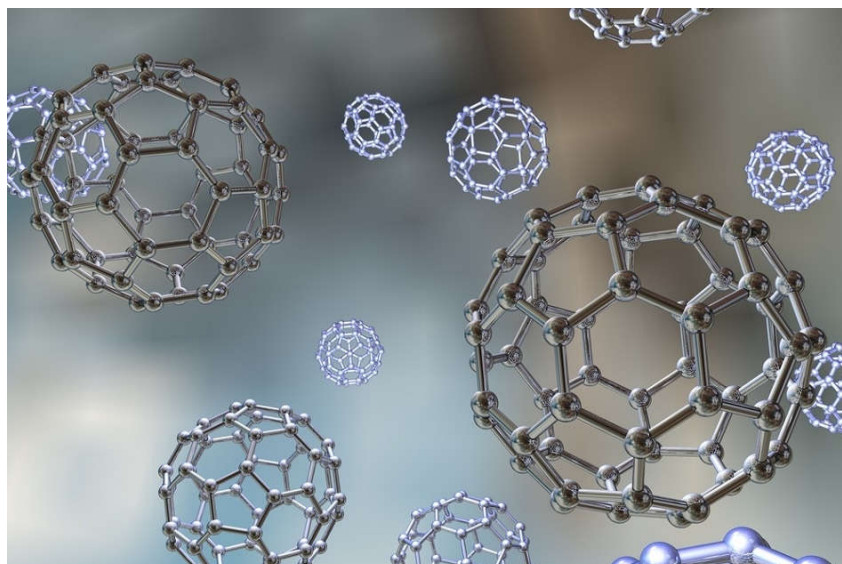
(Izvor: Uglešić P., (2015). *Biorazgradivi polimeri i njihova primjena*)

PCL ima nisku rasteznu čvrstoću, ali iznimno visoko produljenje nakon loma. Također, podliježe hidrolitičkoj razgradnji zbog prisutne hidrolitički labilne alifatske esterske veze, ali brzina razgradnje mu je vrlo spora, od 2 do 3 godine. PCL je semikristalan polimer niske temperature staklastog prijelaza oko -60°C . Prema tome, PCL se pri sobnoj temperaturi nalazi u gumastom stanju. U odnosu na uobičajene alifatske poliestere, ovo je neobično svojstvo, koje nesumnjivo doprinosi visokoj propusnosti PCL-a za brojne terapijske lijekove. Zbog spore razgradnje, visoke propusnosti brojnih lijekova i netoksičnosti, PCL se ranije istraživao kao dugoročni nosač lijekova i cjepiva. Provode se brojna istraživanja različitih nosača lijekova mikro i nano veličina u čijoj je osnovi PCL. Zbog svoje odlične biokompatibilnosti, PCL je istraživao kao konstrukcijski materijal (podloga) u tkivnom inženjerstvu [13]. Nadalje, polikaprolakton posjeduje FDA (eng. Food and Drug Administration) certifikat kojim dokazuje svoju primjenu u sustavu isporuke lijekova i medicini te je siguran za okoliš. Sve više raste interes za korištenjem PCL-a pri dizajniranju biomaterijala koji se koriste u različite svrhe. Zatim, u prehrambenoj industriji također postoji sve veća zainteresiranost za polikaprolakton [14].

2.3. Nanočestice

Nanočestice (slika 7) definiramo kao čestice koje imaju barem jednu dimenziju u rasponu od 1 do 100 nm. Njihovo glavno obilježje koje ih razlikuje od drugih čestica je veličina. Naime, nanočestice pripadaju skupiniultrafinih čestica. Iako su ove čestice male, imaju svojstva i mogućnosti koje iste tvari veće građe nemaju. Mogu prodrijeti na mjesta gdje veće čestice ne mogu, a također se mogu više zbiti i time smanjiti volumen predmeta kojeg građe. Osim smanjenog volumena, zbijanje čestica daje još i čvrstoću i izdržljivost strukturi koju građe. Osim toga, postoje i neka druga svojstva koja karakteriziraju nanočestice, kao što su visoka reaktivnost, sklonost aglomeraciji i dobra katalitička svojstva.

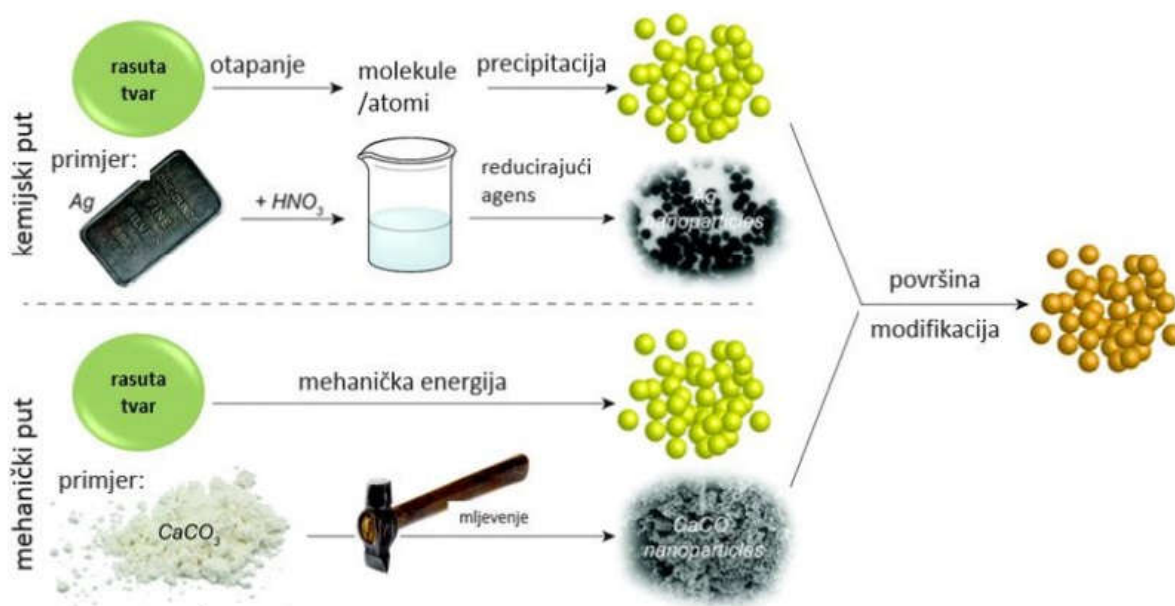
Prema nastanku, nanočestice se dijele na prirodne, antropogene i sintetizirane. Prirodne nastaju bez utjecaja čovjeka i neke od njih su morska sol u atmosferi i vulkanska prašina. S druge strane, antropogene nanočestice nastaju indirektnim djelovanjem čovjeka, primjerice čađa koja nastaje izgaranjem fosilnih goriva. Treća vrsta nanočestica, odnosno sintetizirane nanočestice, nastaju isključivo umjetnim putem, ali njihov nastanak ima namjenu, odnosno proizvode se s ciljem [15].



Slika 7. Prikaz nanočestica

(Izvor: AZO NANO: „How safe are Nanoparticles for Our Environment?“, 2017., <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4620>)

Nanočestice rijetko nastaju spontano pa tako postoje dva načina spontanog nastajanja, a to su kemijski i mehanički. Neka tvar ili materijal može se „usitniti“ u molekulske entitete kroz kemijski proces otapanja. Tako nastali intermedijarni oblici materijala se dalje obrađuju kinetički kontroliranim reakcijama ili pomoću stabilizatora površine/sučelja - površinski aktivnih tvari s visokim afinitetom. Primjer toga su kvantne točke i priprava srebrnih nanočestica iz srebro nitrata. Alternativno se za usitnjavanje materijala može primijeniti i mehanička energija. To zahtijeva složenu opremu za mljevenje te se češće primjenjuje u industriji nego u istraživačkim laboratorijima [16].



Slika 8. Prikaz nastanka nanočestica

(Izvor: Stojaković S. (2018). *Nanočestice u kozmetičkim proizvodima*)

Što se tiče primjene nanočestica, odnosno nanotehnologije, znanstvenici trenutno rade na pronalasku različitih primjena tzv. nanocijevi i nanožica. Nadaju se da će od nanožica moći napraviti jako male procesore i elektroničke uređaje, što bi značajno utjecalo na budući izgled i funkcionalnost potrošačke elektronike. Mobiteli bi izgledali kao oni u SF filmovima, automobili bi bili poput space shuttleova, a računala bi bila jako kompaktna i prenosiva. Nanocijevi su zapravo cjevčice napravljene od precizno složenih atoma ugljika koji u takvoj strukturi pokazuju fantastična svojstva. Ovisno o rasporedu atoma može se značajno utjecati na to kakva će svojstva imati određena cjevčica. Ako se atomi rasporede na pravi način, tada cjevčica ima čvrstoću stotinu puta jaču od čelika, a istovremeno je čak preko šest puta lakša. Također, može se očekivati primjena ovih struktura i materijala u automobilima, biciklima, avionima. Sve bi postalo puno lakše i efikasnije, a s pojačanom strukturom sigurnije za putnike. Zapravo nema polja u svakodnevnom životu u kojem se ne bi mogla primijeniti ova tehnologija, od super lonaca i četkica za zube do aviona i brodova [17].

2.3.1. Titanijev dioksid

Nanočestice titanijevog dioksida koristi čak 109 različitih firmi u građevinskoj industriji [18]. Titanijev dioksid (TiO_2) je fotokatalizator koji ima dobru sposobnost stvaranja širokog spektra samočistećih, antibakterijskih i hidrofobnih svojstava, pomaže pri gašenju vatre, ne zagađuje okoliš, sprječava rast algi i gljiva, otporan je na kemikalije (poput kiselina) i koroziju itd. Sposobnost fotokatalizacije titanijevih nanočestica ovisi o njihovoj veličini, što su nanočestice manje, to će se više, odnosno bolje fotokatalizirati. Što se tiče sposobnosti samočišćenja, stvaranje samočistećih površina se može postići uz pomoć dvije različite tehnike – razvijanje superhidrofilnih površina i razvijanje superhidrofobnih površina, koje uključuju i titanijeve čestice. Superhidrofobne površine su izrazito otporne na vodu (primjer tog svojstva u prirodi su listovi lopoča, čiju površinu upravo tanki voštani sloj čini hidrofobnom). Tek jedan od više različitih načina sinteze titanijevih nanočestica je biosinteza, koja uključuje i rad mikroorganizama poput bakterija (*Bacillus subtilis*, *Enterobacteria*, *E. coli*...), kvasca, gljiva itd. Površine koje su premazane titanijevim oksidom imaju veliku mehaničku čvrstoću i otporne su na ogrebotine. Premazi od titanijevog dioksida dobro se hvataju za površinu te ne dolazi do otiranja. SAD, Njemačka, Kina i Španjolska su glavni potrošači nanočestica titanijevog dioksida u građevinskoj industriji [18, 19].

Nedostatak korištenja TiO_2 kao fotokatalizatora je njegovo teško taloženje nakon

fotokatalitičkog procesa. Ovaj problem može se riješiti vezanjem TiO_2 čestica na nosače [20]. Uporaba titanijevih nanočestica je vrlo široko rasprostranjena te njihov nanomaterijal spada pod najčešće korištene u cijelom svijetu. Razlog tome je njihova bijela boja, koja se u različitim industrijama koristi kao bijeli pigment, jer je otporan na promjene boje, ima visoki indeks refrakcije i svjetline. Titanijeve nanočestice su lako dostupan materijal, što ih čini relativno jeftinima. Gotovo 70% od ukupno proizvedene količine titanijevih nanočestica se koristi za boje i razne premaze. Kao što je prikazano u tablici (slika 9), i druge industrije, poput plastike, papira, tekstilne i prehrambene industrije i farmacije koriste znatne količine titanijevih nanočestica. U industriji za proizvodnju boja i lakova se titanijev dioksid koristi kod bojanja, lakiranja i poliranja kako bi se dobilo na bjelini, a još neke prednosti su što ubija bakterije i fotokatalizira se. U papirnoj industriji se koristi za izradu, odnosno proizvodnju papira i pakiranja. I tu titanijeve nanočestice pridonose bjelini proizvoda i čine ga neprozirnim [19].

INDUSTRIJA	MATERIJALI	RAZLOZI
Industrija za proizvodnju boja i premaza	Boje, lakovi i sredstva za poliranje	Izlažu ih fotokatalizi, ubijaju štetne mikroorganizme, pridonose svjetlini
Industrija za proizvodnju polimera	Plastika	Pospješuju bjelinu i opacitet
Industrija za proizvodnju papira	Papiri i pakiranja	Pospješuju bjelinu i opacitet
Prehrambena industrija	Aditivi, čokolade, pića	Daju bjelinu i koriste se kao boja

Slika 9. Prikaz upotrebe titanijevih čestica u različitim industrijama

(Izvor: Khitab A., Ahmad S., Munir M. J., Kazmi S. M. S., Arshad T. and Khushnood R. A. (2018). *Synthesis and applications of nano titania particles*)

2.4. Materijali u ofsetnoj tehnici tiska

Ako se radi o plošnom tisku, odnosno ofsetu, vrlo je bitan odabir papira za tisak, prvenstveno zbog strojeva. Na primjer, može se dogoditi da je peteroobjka namještena za karton, a osmerobjka za papire, što znači da tehnolog treba voditi računa o debljini i gramaturi papira. Razlog tomu je taj što papir od 65 g/m^2 ne može proći kroz peteroobjku zato će se na ulaganju gužvati, a također postoji i mogućnost da papir ima određeni elektricitet tako da na izlaganju može izaći poderani papir.

U ofsetnoj se tehnici tiska najviše koriste papiri i kartoni, ovisno o proizvodu koji se tiska.

Dakle, papiri se koriste za tisak knjižnih blokova, letaka, plakata i slično, dok se kartoni upotrebljavaju za kutije, omote itd.

Papir se definira kao tanka plošna tvorevina koja se dobije ispreplitanjem vlakana, pretežno biljnog porijekla te sadrži punila, keljiva i boje [1]. Vrlo je važno pri odabiru papira za proizvod, a kasnije i tisak, uzeti u obzir tok vlakana. Posebno je važno kod tiska etiketa jer ako se tok vlakana zanemari, može doći do odljepljivanja etikete s proizvoda.

Nadalje, papir se može podijeliti u četiri skupine: bezdrveni papiri, papiri s većinskim udjelom drva, reciklirani i papiri od krpa.

Papiri se biraju ovisno o vrsti proizvoda pa se tako za knjižni blok najčešće odabiru voluminozni papiri ako se radi o beletristici, a ako se radi o tisku naslovnice za knjigu, izabire se premazni, odnosno papir za umjetnički tisak debljine od 200 – 300 g/m².

2.4.1. Kartonska ambalaža

Pod nazivom karton općenito se misli na papire gramature iznad 250 g/m² [21]. Nastaje sljepljivanjem nekoliko slojeva papira u cjelinu, a tanji kartoni se mogu proizvoditi i na stroju za izradu papira. Kartoni se upotrebljavaju za izradu gotovo svih grafičkih proizvoda, ali su vrlo važni i prilikom transporta proizvoda, skladištenja ili same upotrebe. Mogu biti oplemenjeni i oslojeni. Gledano sa stajališta dorade, vrlo je važno žljebljenje, odnosno sposobnost izrade žljebova bez oštećenja ili pucanja materijala.

Kada se govori o kartonima, razlikuju se jednostavni i složeni, odnosno višeslojni. Kao i što samo ime kaže, višeslojni kartoni se sastoje od 2 ili više slojeva. Također, kartoni se mogu razlikovati i po kvaliteti pa tako postoje kartoni koji se izrađuju od otpadnih papira i celuloze uz dodatak drvenjače te kartoni koji se izrađuju od 100% izbijejene kemijske pulpe. Kartoni od čiste celuloze se koriste za pakiranje hrane, kozmetički proizvoda, nekih duhanskih proizvoda te općenito za pakiranje skupljih proizvoda. Kvalitetniji kartoni imaju premaz, a obično su strojno ili jednostrano glatki i dobro su lijepljeni. Izbijejeni karton od celuloze se dobiva od 100%-tne izbijejene kraft celuloze. To je gust i čist materijal, prikladan za visoke zahtjeve. Neizbijejeni karton od celuloze se dobiva od 100%-tne neizbijejene celuloze te je prirodno smeđe boje. Karton od primarnih vlakana sadrži gornji sloj od izbijejene celuloze, središnji sloj od drvenjače i tanki celulozni sloj na poleđini. Sivi karton se u potpunosti dobiva od starog papira, odnosno od materijala koji su sačinjeni od sekundarnih vlakana. Karton koji sadrži stari papir se pretežno proizvodi od sekundarnih vlakana. Pokrovni sloj čini izbijejena celuloza ili odabrani bijeli stari papir. Unutrašnji sloj se sastoji također od odabranog starog papira kao i poleđina [1].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Za potrebe ovog eksperimenta, korišteni su papiri za umjetnički tisak - sjajni te ofsetni papir. Proizvođač papira za umjetnički tisak je UPM, njegova gramatura iznosi 300 g/m^2 , a tvornički naziv je Finesse gloss. Sappi je proizvođač Tauro offset papira, također 300 g/m^2 .

Za izradu uzoraka se posjetila tiskara „Kerschoffset“ koja posjeduje stroj KBA Rapida 105 te se na njemu tiskalo u strogo kontroliranim uvjetima sukladno standardu ISO 12647-2:2013.

Boje koje su se pri tome koristile su SunChemical CMYK. Provjera otisaka, odnosno boje se vršila pomoću uređaja koji se zove SpectroDens prema Fogrinom propisanom standardu. Nakon otiskivanja, dio uzoraka se premazivao funkcionalnim premazom PCL-om (polikaprolaktonom), a dios titanijevim nanočesticama, s udjelima 0, 0,1, 0,5 i 1%.

Premazivanje se vršilo pomoću coatera, K202 Control Coater, prema standardu ISO 187:1990 te je korišten štamp broj 3 koji prema standardu definira debljinu mokrog premaza od 24 mikrometra.

Prvi korak u premazivanju je otapanje PCL-a u etil-acetatu i nakon toga se u PCL dodala točno definirana koncentracija titanijevih nanočestica. Taj proces dodavanja nanočestica u PCL se morao homogenizirati pomoću Hirrlschler UP100H, 5 minuta pri sobnoj temperaturi. Etil-acetat je samo otapalo koje hlapi nakon nanošenja.

Svaki premaz se sastojao od 90g etil-acetata te 10g PCL-a i nanočestice u definiranim masenim udjelima.

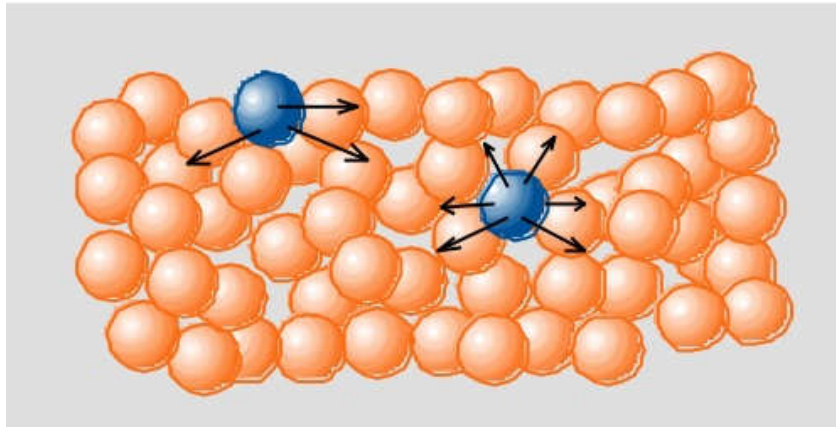
3.2. Korištene mjerne metode i uređaji

3.2.1. Slobodna površinska energija

Na molekule u unutrašnjosti neke faze (tekućine, plina ili krutine) sa svih strana djeluju sile drugih molekula. One su okružene drugim istovrsnim molekulama te se kompenziraju, a rezultatna sila daje nulu.

Ne, molekule koje se nalaze na granici faza (npr. voda-zrak) nisu sa svih strana okružene istovrsnim molekulama te u tom slučaju ne dolazi do njihove kompenzacije, a rezultatna sila je različita od nule.

Na molekulu koja se nalazi na granici faza (slika 10), s lijeve i desne strane te u unutrašnjosti dolazi do kompenzacije sila, međutim, s gornje strane ne djeluje jednaka privlačna sila. Iz tog razloga se javlja suvišak sila, koji rezultira slobodnom površinskom energijom [22].



Slika 10. Prikaz sila molekula u unutrašnjosti tekućine i na površini
(Izvor: Žitinski Elías P. Y. (2010). *Novi pristup razmatranju funkcionalnih svojstava otopina za vlaženje*, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu)

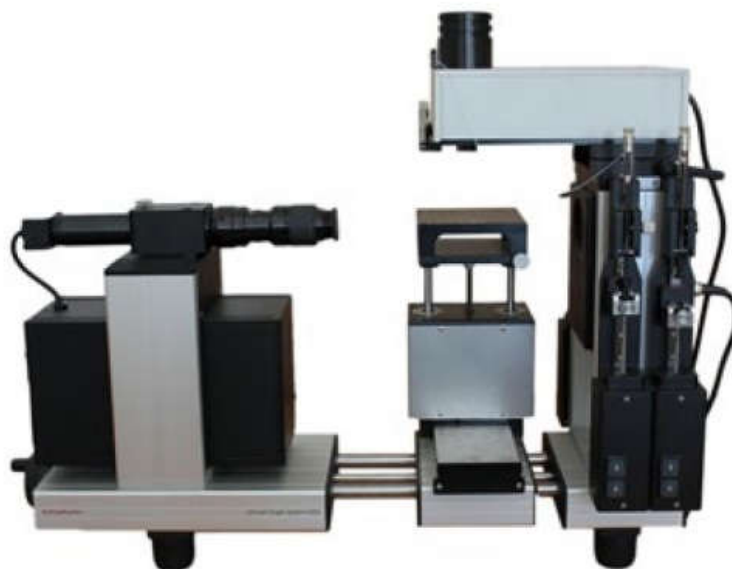
3.2.2. Određivanje slobodne površinske energije pomoću goniometra

Način na koji se slobodna površinska energija može odrediti pomoću goniometra je da goniometar preko videozapisa projicira sliku kapljice na ekranu računala [2].

Dakle, u špricu s iglom se ulije određena tekućina, konkretno za ovo istraživanje je to voda, glicerol, dijodometan ili formamid te se pomoću vijeka regulira spuštanje ili podizanje igle. Spuštanjem igle kapljica se od nje odvaja te pada na određenu podlogu (upojni ili premazni papir) te se u tom trenutku može izračunati kontaktni kut. Kontaktni kut je kut koji se dobije povlačenjem tangente iz trojne točke (tekuće-plinovito-čvrsto) na rub kapi i na površinu krutine [22].

Za potrebe ovog eksperimenta na svakom je uzorku mjereno po 5 kapljica od svake od gore navedenih tekućina.

Goniometar je uređaj koji, povezan s računalom, mjeri kontaktni kut tekućina. Uređaj je s računalom povezan preko programa, „SCA 20 – Software for OCA and PCA“na kojem se ispisuju podaci dobiveni mjerenjem. Nakon što program snimi videozapis, on se sprema na računalo te se isti može ponovno pogledati. Nakon što se videozapis ubaci u program, potrebno je točno definirati vrijeme u kojem će se odrediti kontaktni kut. U ovom istraživanju to je bilo 0,4 s od odvajanja kapi tekućine od dozirne igle. Video se zaustavi u definiranom vremenu te se tangenta pomakne utočku koja se nalazi između kapljice i podloge, računalni program automatski odredi konturu profila kapljice te uključanjem funkcije za izračun se dobije vrijednost za kontaktni kut.



Slika 11. Prikaz goniometra

(Izvor: https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=313)

Izračun slobodne površinske energije je bio proveden pomoću OWRK metode.

Owensova, Wendtova, Rabelova i Kaelbleova (OWRK) metoda je standardna metoda za izračun slobodne površinske energije krutine pomoću određivanja kontaktnog kuta.

Pri tome je slobodna površinska energija zapravo zbroj polarne i disperzne faze.

Ova metoda se koristi pri istraživanju učinka polarnih i disperznih interakcija na mogućnost i adheziju [2].

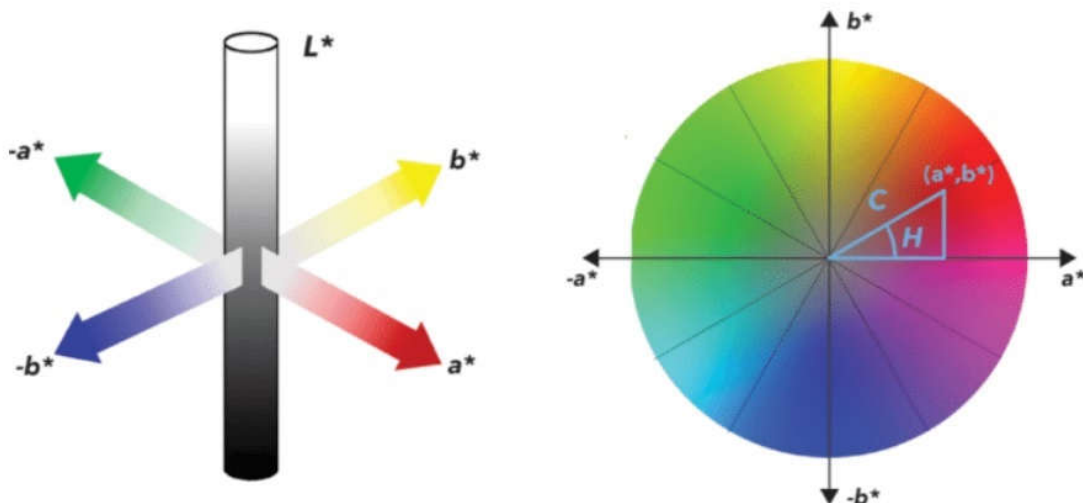
Tablica 1. Tablični prikaz vrijednosti za referentne tekućine

Tekućina	SPE (mN/m)	SPE – disperzna faza (mN/m)	SPE – polarna faza (mN/m)	Autor vrijednosti SPE
Redestilirana voda, γ = 2.0 μScm^{-1}	72,8	21,8	51	Ström
Glicerol	64	34	30	Van Oss
Dijodometan	58,8	50,8	0	Ström
Formamid	58	39	19	Van Oss

3.3. Spektrofotometrija i CIE L*a*b* prostor boja

Spektrofotometrijsko kvantitativno mjerenje refleksijskih ili prijenosnih svojstava materijala kao funkcije valne duljine. Ova vrsta mjerenja koristi fotomere, odnosno spektrofotometre koji mjere intenzitet svjetlosnog snopa kao funkciju boje (valne duljine) [2].

CIE L*a*b* je trodimenzionalni model prikazivanja boja, a boje se opisuju pomoću tri osi: dvije kromatske a^* (crvena i zelena) i b^* (plava i žuta) te jednom akromatskom L^* (svjetlina). Upravo tu dodanu svjetlinu kao treću dimenziju CIE L*a*b* čini vjerodostojnim prikazom boja. Također, ovaj model ima mogućnost predviđanja prikazivanja boja. To je posljedica uvođenja kromatske adaptacije pa se koristi i kao model prikazivanja boja u mnogim aplikacijama. Kromatska adaptacija je sposobnost ljudskog vizualnog sustava da se prilagodi različitim bojama svjetlosti da bi sačuvali doživljaj boje objekta [23].



Slika 12. Prikaz CIE L*a*b* prostora boja

(Izvor: https://www.researchgate.net/figure/A-Three-dimensional-CIELAB-color-space-where-the-L-axis-represents-the-colors_fig2_318751900)

SpectroDens (proizvođač Techkon GmbH) je uređaj pomoću kojeg se mogu odrediti kolorimetrijske koordinate u Lab prostoru boja. Također, ima mogućnost prikazivanja boja i preko krivulja/grafova (slika 12). Prije same upotrebe uređaja, potrebno je napraviti kalibraciju na potpuno bijeloj površini. Na poleđini uređaja se nalazi senzor preko kojeg se podaci spremaju i obrađeni prikazuju na zaslonu.

SpectroDens ima mogućnost povezivanja uređaja s računalom preko USB priključka te se podaci potom prikazuju i na ekranu računala u Excelu.

Uređaj omogućava automatizaciju pomoću različitih funkcija koji su ugrađeni u njega. Na taj

način je omogućena laboratorijska kontrola uzoraka, ali i procesna kontrola u proizvodnji. Primjerice, pomoću funkcije INK check se može provjeriti kolika je promjena nanosa boje potrebna za smanjenje razlike u boji, a uz definiciju kontrolnih klinova omogućena je brza kontrola različitih kolorimetrijskih i denzitometrijskih vrijednosti na otisku (slika 13). Mjerenja su brza, a uređaj je jednostavan za korištenje.



Slika 13. Prikaz zaslona SpectroDensa

(Izvor: <https://www.envolgraphic.com/techkon.html#spectrodens>)



Slika 14. Prikaz postavljanja senzora uređaja na klin i vrijednosti za CMYK boje

(Izvor: <https://www.envolgraphic.com/techkon.html#spectrodens>)

Za potrebe ovog istraživanja, na 20 uzoraka, na premaznom i ofsetnom papiru se pomoću SpectroDensa određivao CIE L*a*b* koordinate boja te se nakon toga računski došlo do izračuna za kolorimetrijsku razliku. Prva faza mjerenja se odnosila na originalne uzorke, odnosno otiske bez ikakvog premaza, a druga faza se odnosila na mjerenja na tiskovnim podlogama koje na površini imaju zaštitni premaz od PCL-a uz dodatak nanočestica titanijevog dioksida.

3.3.1. Kolorimetrijska razlika

Kolorimetrijska razlika (ΔE^*) opisuje kvalitetu reprodukcije, tj. pokazuje odstupanje originala od reprodukcije. Kolorimetrijska razlika se još može definirati i kao razlika između dvije boje u CIE sustavu te kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja (referentnog i uspoređivanog). Izračunava se kao srednja vrijednost razlike između L (svjetline), a (crvene i zelene boje) i b (plave i žute boje) vrijednosti standarda (referentna vrijednost) i vrijednosti izmjerene na uzorku (uspoređivana vrijednost). Osnovna formula za računanje ΔE^*_{ab} glasi:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1).$$

Varijable koje se nalaze unutar formule su: ΔE^*_{ab} - kolorimetrijska razlika između varijabli a

i b

ΔL^* - razlika u svjetlini

Δa^* - razlika u nijansi crvene i zelene boje

Δb^* - razlika u nijansi plave i žute boje

Pored ΔE^*_{ab} , danas se za određivanje matematičke razlike u boji, koja je bliža vizualnoj ocjeni, koristi formula CIE ΔE_{00} (2).

Formula po kojoj se, u Excelu računala kolorimetrijska razlika prema ΔE_{00} glasi:

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

Slika 15. Prikaz formule za izračun kolorimetrijske razlike

(Izvor: <https://core.ac.uk/reader/53879680>)

3.4. Određivanje sjaja pomoću Glossmeter 407

Sjaj se određuje na način da se na svakom uzorku, na sredinu, postavi glossmetar te se na zaslonu uređaja prikažu tražene vrijednosti. Mjeri se pod kutem od 60° (slika 14) jer je to prirodni kut gledanja ljudi. Dakle, mjerenje se vršilo na 20 uzoraka, na ofsetnom i premaznom papiru. Prvo se mjerila sjajnost originalnih otisaka bez ikakvih dodataka, a potom i otisaka s PCL premazom i dodatkom titanijevih nanočestica.



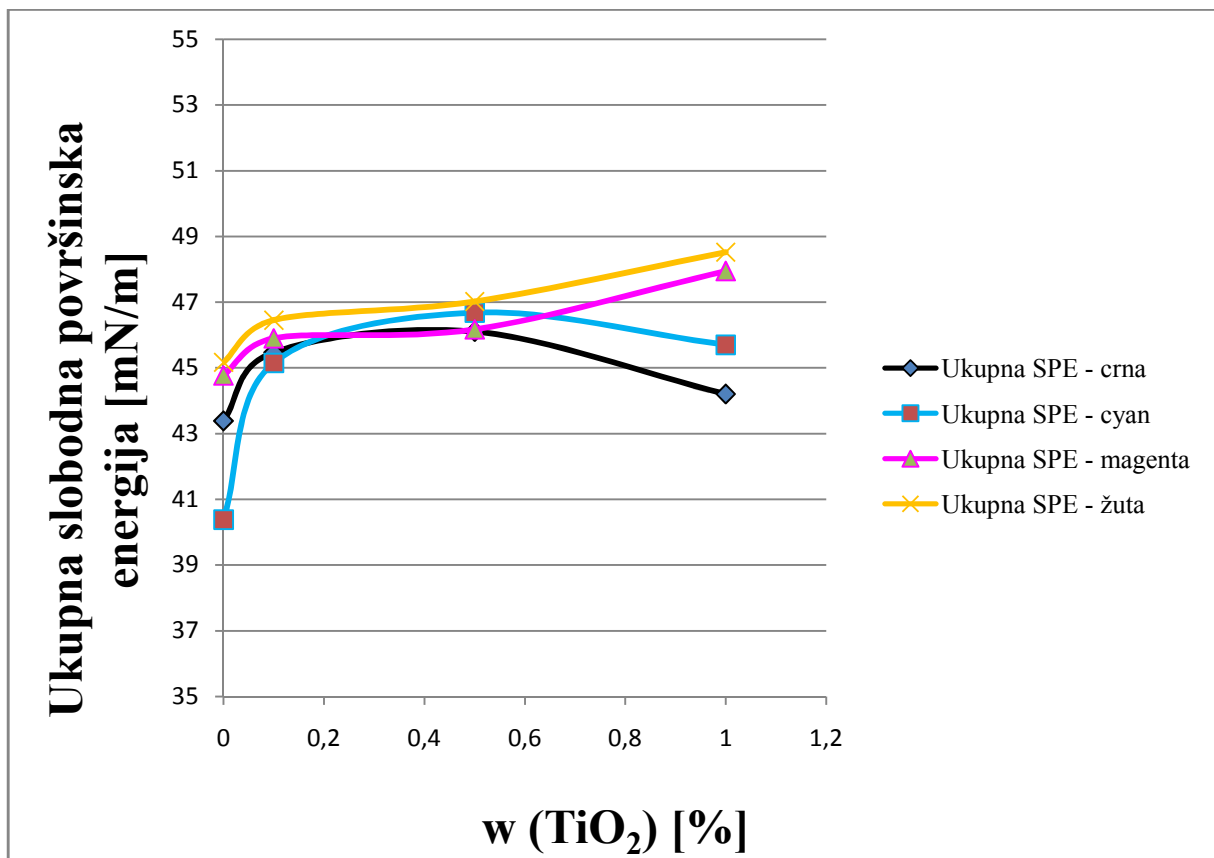
Slika 16. Prikaz mjerenja na glossmetru

(Izvor: <https://www.ebay.co.uk/itm/Elcometer-407-Statistical-Glossmeter-Measures-Triple-Angles-20-60-and-85-/254491428825>)

Glossmeter 407 je uređaj koji mjeri sjaj iz 3 različita kuta: 20°, 60° i 85°, za potrebe ovog eksperimenta, uzimala se vrijednost za kut od 60° zbog svojstava mjenjenog materijala i premaza. Ovaj uređaj ima mogućnost automatskog računanja maksimuma, minimuma, standardne devijacije i koeficijente promjena. Također, ima mogućnost interne pohrane do 200 podataka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mjerenja slobodne površinske energije

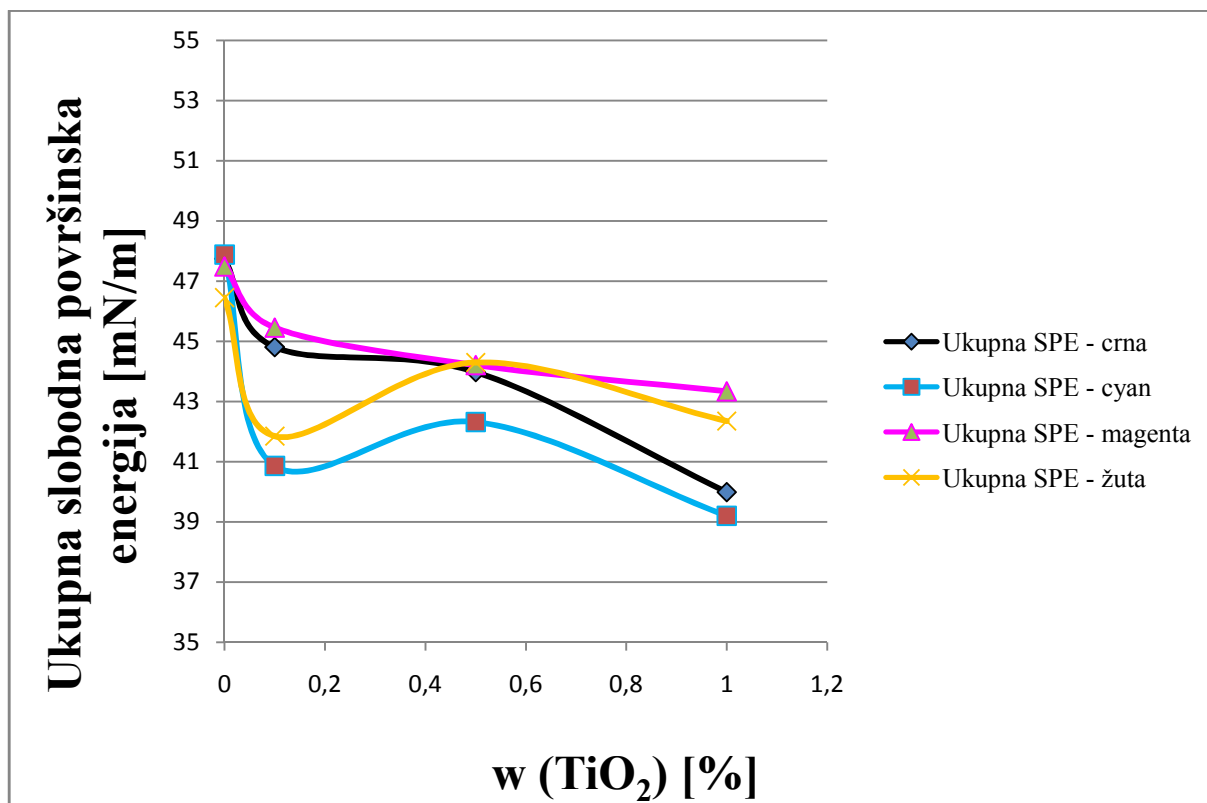


Slika 17. Grafički prikaz SPE na papiru za umjetnički tisak

Na slikama 17 i 18 prikazani su rezultati izračuna ukupne slobodne površinske energije na premazanim otiscima. Budući da je polarna komponenta SPE bila numerički zanemariva, disperzna komponenta SPE bila je praktički jednaka ukupnoj SPE. Stoga su rezultati izračuna disperzne i polarne SPE prikazani samo u Tablici 1.

Rezultati mjerenja ukupne slobodne površinske energije na papiru za umjetnički tisak – sjajni, prikazuju da slobodna površinska energija premaza raste s povećanjem koncentracije nanočestica u premazu. Papir za umjetnički tisak je sam po sebi već premazan, samim time mu površina nije toliko upojna te ima izraženiju glatkost. Iz tih razloga su kod ove vrste papira promjene površinskih svojstava samog premaza uzrokovane dodatkom nanočestica vrlo izražene. Ono što možemo zaključiti je da dodatak TiO₂ u PCL premazu uzrokuje povećanje SPE na glatkoj površini otisnutog premazanog papira.

Razlika u slobodnoj površinskoj energiji kod najviše ispitivane koncentracije TiO_2 vjerojatno su posljedica malih nakupljanja nanočestica u konglomerate, ovisno o podlozi na koju se nanosi takav premaz.



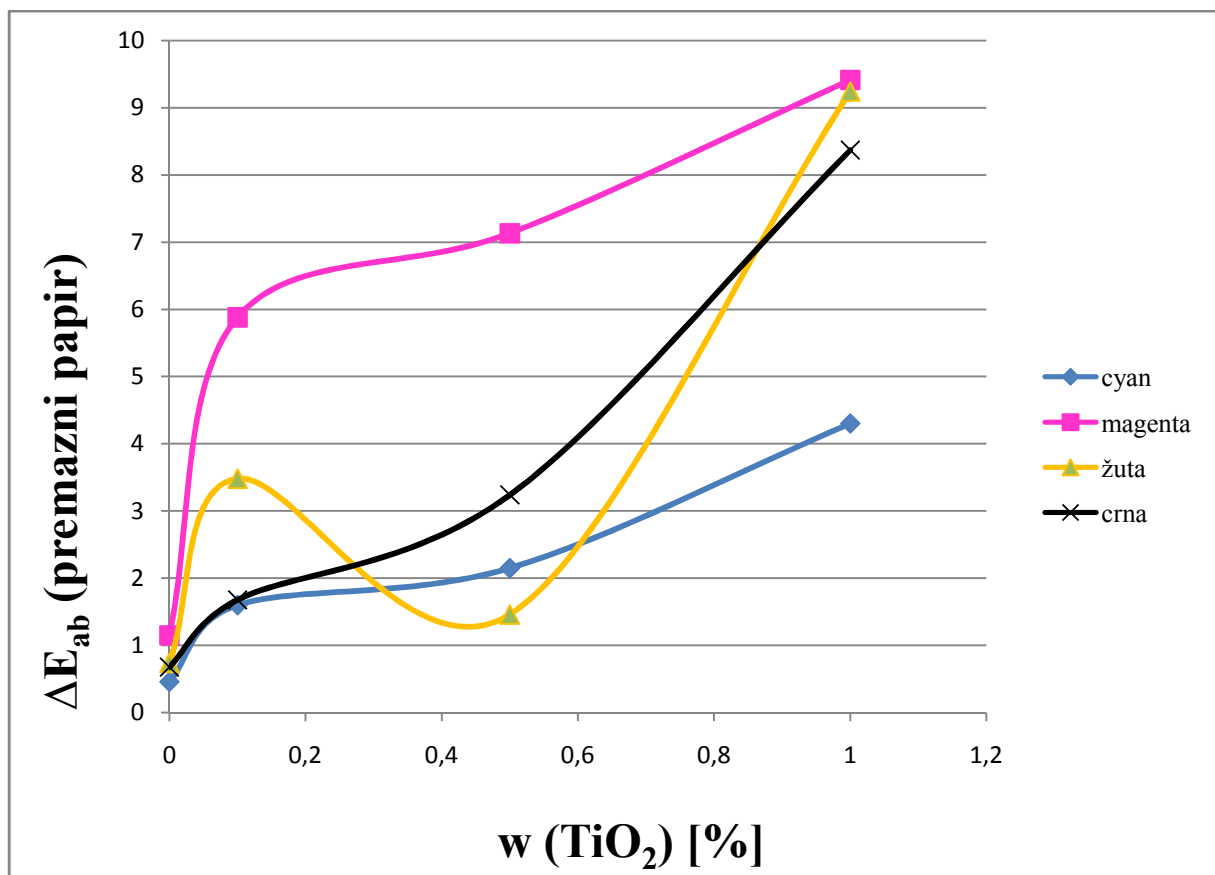
Slika 18. Grafički prikaz SPE na ofsetnom papiru

Rezultati mjerenja na ofsetnom papirugovore da slobodna površinska energija povećanjem koncentracije nanočestica, pada, odnosno smanjuje se. Pretpostavlja se da je uzrok tome hrapavost ofsetnog papira jer nanočestice popunjavaju njegovu neravnu površinu. Na taj način se povećava glatkost površine ofsetnog papira, a upravo ta glatkost uzrokuje smanjenje slobodne površinske energije zbog manje specifične površine. Zbog upojnosti nepremazanog ofsetnog papira, površinska svojstva samog premaza s varirajućom koncentracijom nanočestica neće toliko doći do izražaja.

Tablica 2. Tablični prikaz polarne i disperzne SPE po bojama i papirima

PREMAZNI PAPIR	crna		cyan		magenta		žuta	
	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE
0	0.99	48.27	0.75	47.35	0.2	42.16	6.78	35.01
0.1	1.7	43.77	1.09	44.06	2.05	43.85	2.31	44.15
0.5	2.6	43.5	1.19	45.49	2.21	43.96	1.69	45.33
1	2.57	41.63	0.66	45.04	1.92	46.6	1.92	46.6
OFSETNI PAPIR	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE	Polarna SPE	Disperzna SPE
0	0.7	42.43	0.05	39.88	0.22	42.17	0.88	40.48
0.1	0.17	44.64	0.05	40.82	0.26	45.2	0.16	41.69
0.5	0.32	43.67	0.05	42.27	0.1	44.12	0.4	43.9
1	0.85	39.14	0.2	39.01	0.08	43.27	0.02	42.33

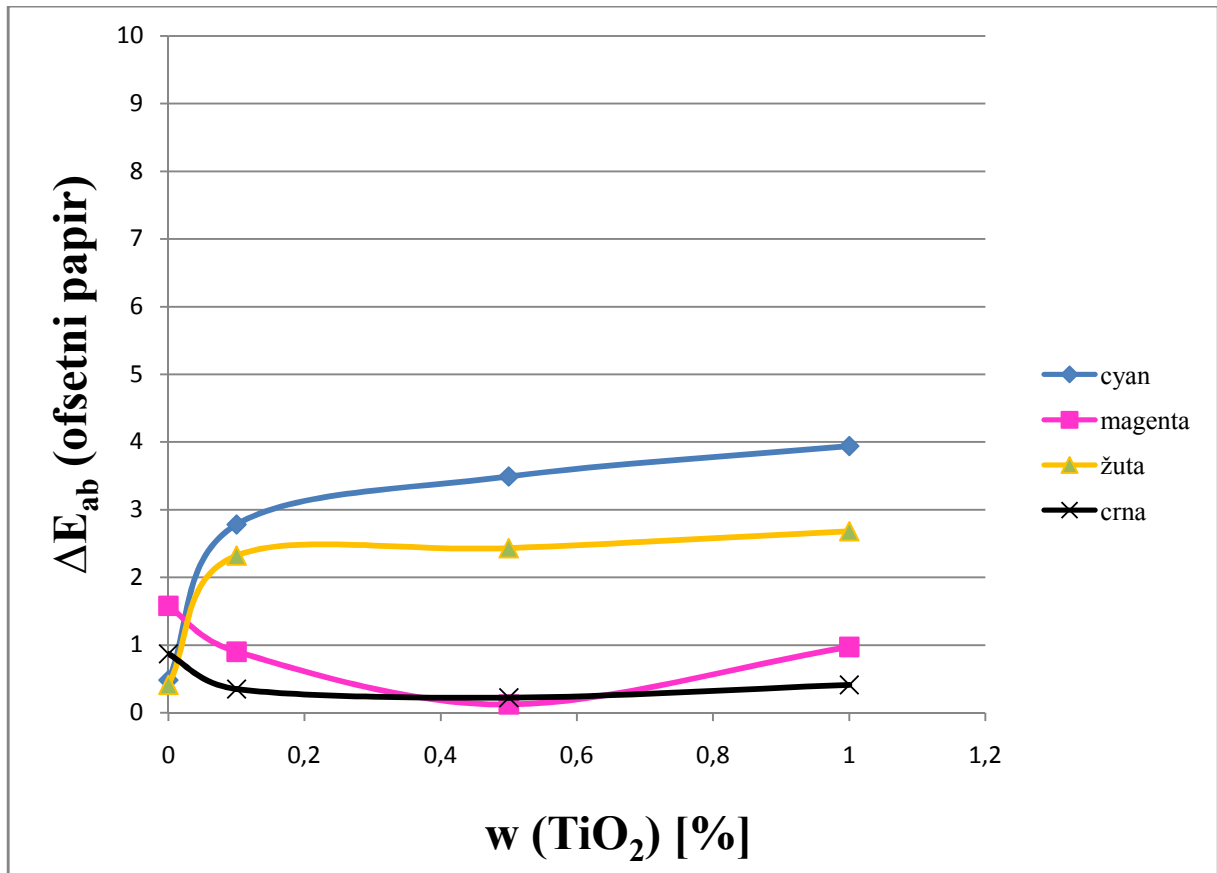
4.2. Rezultati mjerenja za razliku u boji ΔE_{ab}



Slika 19. Grafički prikaz vrijednosti ΔE_{ab} -a kod premaznih papira

Slike 19 i 20 prikazuju ΔE_{ab} vrijednosti za premazane otiske u odnosu na standard ISO 12647-2:2013. Na dijagramu 19 uočava se da dodatak nanočestica u PCL premaz na otisnutom premazanom papiru uzrokuje veću razliku u bojama koja za koncentraciju TiO₂ nanočestica od 1% postaje jasno uočljiva golim okom, budući da ΔE_{ab} ima vrijednosti od 4 i

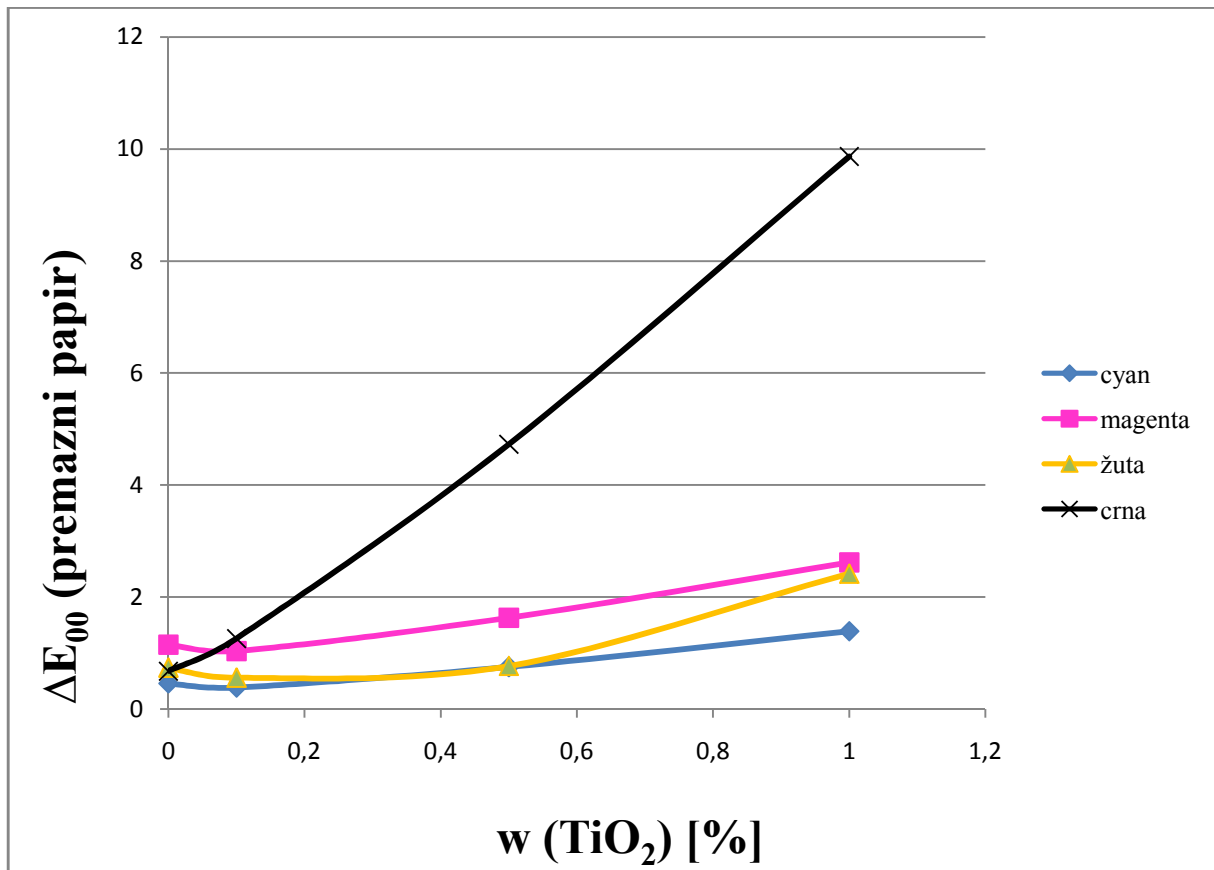
više. Ono što se može zaključiti je da magenta pokazuje najveće odstupanje reprodukcije od standarda i pri manjim koncentracijama nanočestica u premazu.



Slika 20. Grafički prikaz vrijednosti ΔE_{ab} -a kod ofsetnog papira

Rezultati mjerenja na dijagramu 20 za ofsetni nepremazani papir pokazuju da trend pada ΔE_{ab} -a bilježe magenta i crna boja, a trend rasta žuta i cyan. Dakle, kod ofsetnog papira najveće odstupanje od standarda pri dodatku TiO_2 nanočestica u PCL premaz pokazuju cyan i žuta, a najmanje magenta i crna boja.

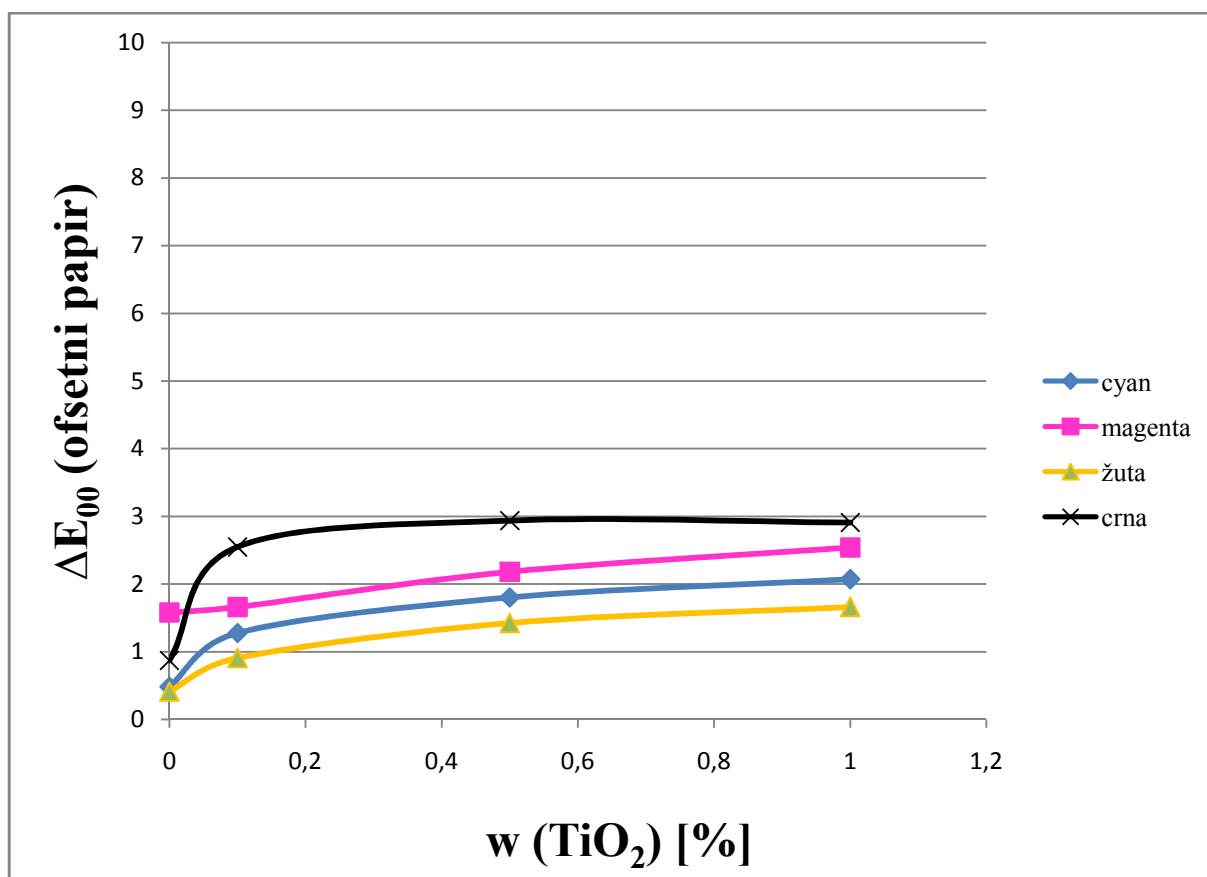
4.3. Rezultati mjerenja za razliku u boji ΔE_{00}



Slika 21. Grafički prikaz vrijednosti ΔE_{00} kod premaznih papira

Slike 21 i 22 prikazuju ΔE_{00} vrijednosti za premazane otiske u odnosu na originalni otisak (bez premaza). Na dijagramu 21 uočava se da dodatak nanočestica u PCL premaz na otisnutom premazanom papiru ne uzrokuje veću razliku u bojama, odnosno, magenta, žuta i cyan ne pokazuju veliko odstupanje od originalnog otiska. Ono što se može primijetiti je da crna boja pokazuje najveće odstupanje reprodukcije od originala i to najviše pri koncentraciji od 1% titanijevih nanočestica.

Utjecaj dodanih nanočestica najviše se očituje u povećanju svjetline kod crne boje, što je posljedica bijele boje nanočestica TiO_2 .



Slika 22. Grafički prikaz ΔE_{00} kod ofsetnih papira

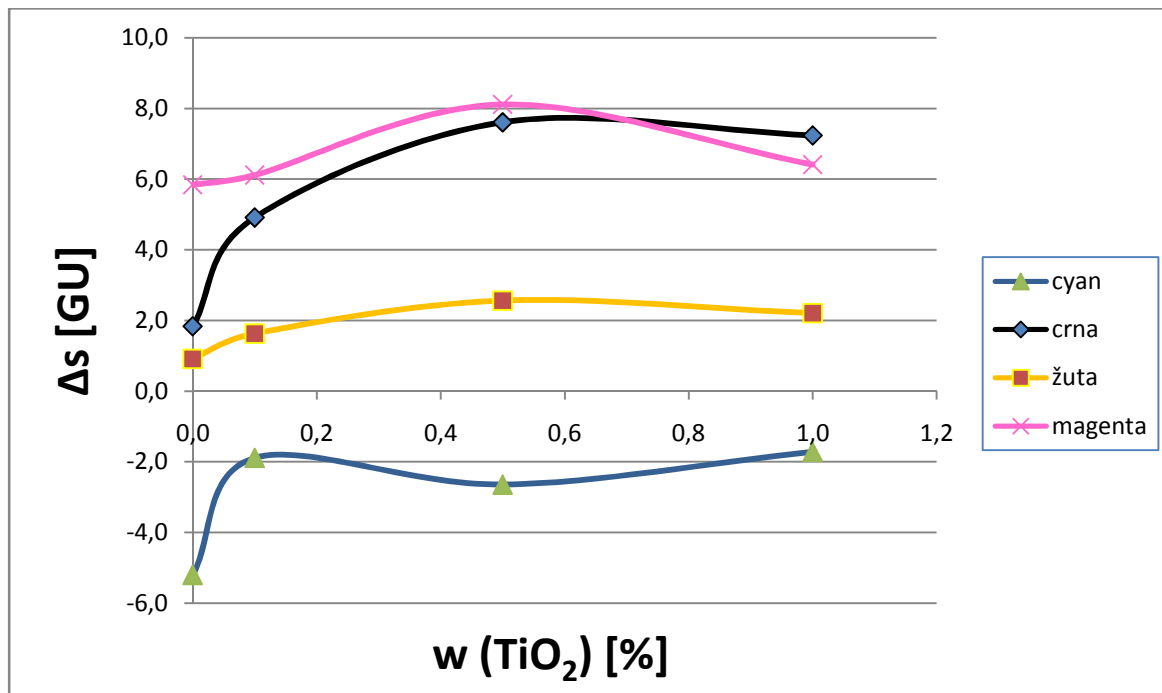
Rezultati mjerenja na dijagramu 22 za ofsetni nepremazani papir pokazuju vrlo mala odstupanja od originalnog otiska. Sve boje bilježe trend blagog rasta, dok je kod crne boje taj trend nešto izraženiji pri koncentraciji od 0,1%, odnosno u tom dijelu dolazi do malo većeg odstupanja od originala u odnosu na ostale boje. Na ofsetnom (nepremazanom) papiru je utjecaj dodanih čestica u premaz značajno manji nego kod premazanih papira, a to se može pripisati povećanoj upojnosti navedenog papira zbog koje se premaz djelomično upije u strukturu površine papira i manje utječe na optička svojstva otiska.

4.4. Rezultati mjerenja za sjajnost

Razliku u sjajnosti definiramo po formuli:

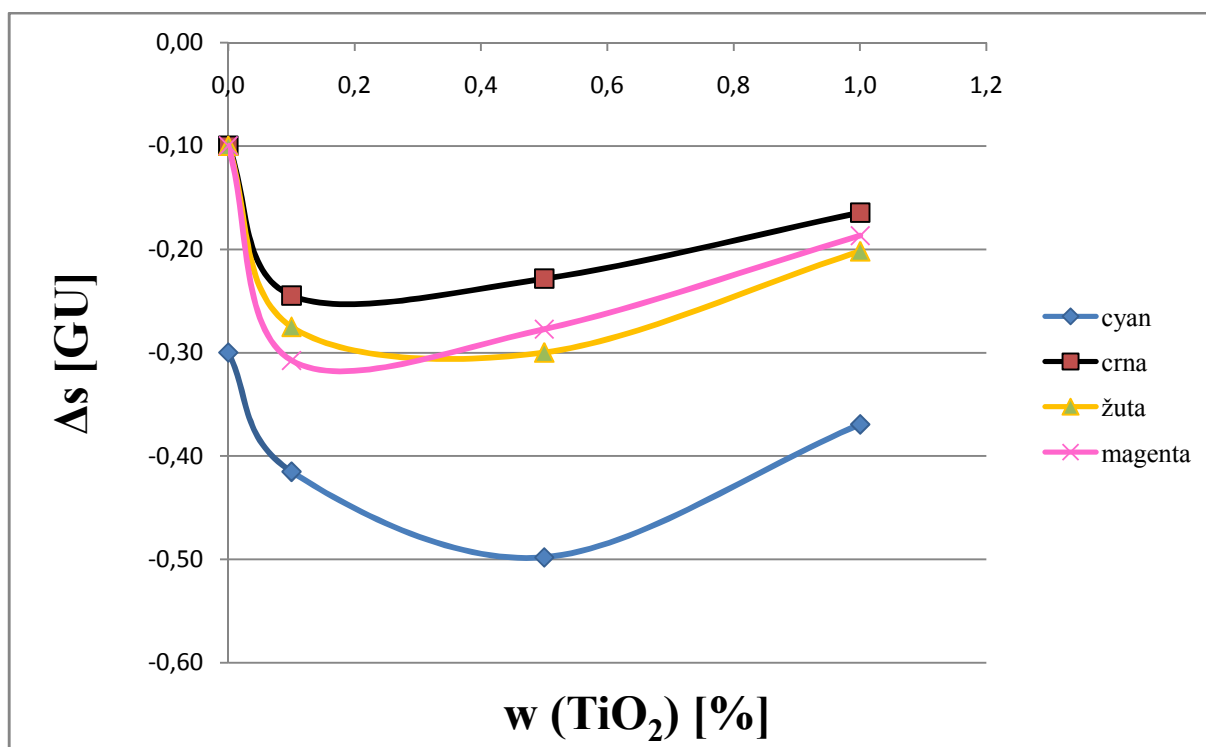
$$\Delta S = S_{\text{prije}} - S_{\text{poslije}} \quad (3)$$

Varijable koje se javljaju u jednadžbi su sjajnost prije, odnosno originalni uzorak te sjajnost poslije, odnosno nakon premaza.



Slika 23. Grafički prikaz sjajnosti na papiru za umjetnički tisak

Slike 23 i 24 prikazuju razliku sjajnosti između pojedinog premazanog otiska s varijacijom PCL + TiO₂ premaza i nepremazanog otiska. Ono što se može iščitati iz slike 21 je da kod papira za umjetnički tisak, premaz s dodatkom nanočestica generalno povećava sjajnost i što je veća koncentracija nanočestica, to je sjajnost izraženija. Iznimka je cyan boja kojoj premazi uzrokuju pad sjajnosti u odnosu na nepremazani otisak.



Slika 24. Grafički prikaz smanjenja sjaja nakon premazivanja kod ofsetnih papira

U grafičkom prikazu na slici 24 se jasno vidi smanjenje sjaja, nakon premazivanja, kod ofsetnih papira u odnosu na nepremazani otisak. Mogući razlog tome je raspoređivanje nanočestica unutar pora papira, a čitav premaz s nanočesticama se raspoređuje po vlaknima papira i oko njih te dolazi do dodatne disperzije svjetlosti. Ipak, povećana koncentracija nanočestica u premazu može smanjiti negativan trend pada sjajnosti jer se površina, dodatkom veće količine nanočestica, počinje dovoljno zaglađivati.

5. ZAKLJUČAK

Ovo istraživanje provedeno je iz razloga da se utvrdi primjenjivost te utjecaj premazivanja otisaka s nanokompozitnim premazom od PCL-a i titanijevog oksida u nanoveličini. Da bi se provelo istraživanje, pripremljeni su uzorci procesnih boja na premazanom i nepremazanom papiru te su im određene kolorimetrijske vrijednosti, sjajnost i slobodna površinska vrijednost. Rezultati istraživanja su pokazali da se kod ofsetnih papira slobodna površinska energija i sjajnost smanjuju povećanjem koncentracije TiO_2 nanočestica u premazu.

Na papiru za umjetnički tisak dolazi do obratne situacije, naime, slobodna površinska energija dodatkom nanočestica raste, ali raste i sjajnost.

Kada se govori o CIE $L^*a^*b^*$ i kolorimetrijskim vrijednostima, vidljivo je da oplemenjivanje otisaka na ofsetnom papiru imaju najmanji utjecaj na žutu boju i cyan, a veći na magentu, odnosno crnu boju gdje je jasno vidljiv porast s rastom koncentracije nanočestica u premazu. Razlike u boji u odnosu na ciljane vrijednosti propisane standardom, pokazale su da je oplemenjivanje ofsetnih otisaka unutar dozvoljene tolerancije, dok je na premaznom papiru (papiru za umjetnički tisak) vrlo značajno odstupanje kod magente, a premaz s udjelom od 1% TiO_2 je kod svih boja izazvao razlike veće od dozvoljene tolerancije. Ovo istraživanje je pokazalo da se u ispitanim koncentracijama nanočestica TiO_2 u premazu mogu poboljšati ispitivana svojstva otisaka te izazvati povećanu ili smanjenu adheziju tvari iz okoline.

Nadalje, za potrebe standardiziranog otiskivanja nužno je provesti modifikacije tiska kako bi izazvane promjene dodatkom TiO_2 mogle biti anulirane te cjelokupni otisak primjenjiv u standardiziranoj reprodukciji.

6. LITERATURA

1. Macinić D., (2013). *Utjecaj lakiranja na mehanička svojstva ambalaže*, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
2. Marček D., (2019). *Utjecaj oplemenjivanja na kvalitetu otisaka*, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
3. http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_visoki_offset.pdf,(pristup: 25.8.2020.)
4. Cigula T., Poljaček S. M., Gojo M., *Funkcija dodataka otopine za vlaženje*, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
5. Zjakić I., (2007). *Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska*, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
6. https://prepress.co.uk/index.php/faq-items/what-is-the-difference-between-uv-varnishing-varnishing-and-laminating_(pristup: 18.8.2020.)
7. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=38290>, (pristup: 27.8.2020.)
8. <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf>, (pristup: 27.8.2020.)
9. Janović Z., Šmit I. *Polimerizacija - polimerni materijali*, https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf, (pristup: 28.8.2020.)
10. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_2_predavanje_2016_2017%5B15D.pdf, (pristup: 28.8.2020.)
11. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=7793>, (pristup: 2.9.2020.)
12. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49216>, (pristup: 2.9.2020.)
13. Uglešić P., (2015). *Biorazgradivi polimeri i njihova primjena*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
14. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (2017). *Polycaprolactone: synthesis, properties, and applications*, John Wiley & Sons, Inc, New York City
15. Okanović E., (2014). *Profesionalna izloženost nanočesticama kao zdravstveni rizik*, diplomski rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
16. Stojaković S., (2018). *Nanočestice u kozmetičkim proizvodima*, specijalistički rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
17. Mandić M. (2013). *Što je nanotehnologija*, dostupno na: <https://geek.hr/clanak/sto-je-to-nanotehnologija/>,(pristup: 17.8.2020.)
18. https://statnano.com/index.php?ctrl=news&action=news_print&id=63627&lang=2_, (pristup: 2.9.2020.)

19. Khitab A., Ahmad S., Munir M. J., Kazmi S. M. S., Arshad T. and Khushnood R. A. (2018). *Synthesis and applications of nano titania particles*
<https://www.degruyter.com/view/journals/rams/53/1/article-p90.xml>, (pristup: 23.8.2020.)
20. Šlogar K., (2015). *Poluvodička fotokataliza i metode imobilizacije TiO₂ katalizatora*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
21. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezba%20br%202.pdf> (pristup: 10.9.2020.)
22. Žitinski Elías P. Y. (2010). *Novi pristup razmatranju funkcionalnih svojstava otopina za vlaženje*“, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
23. Parac – Osterman Đ. (2007). *Osnove o boji i sustavi vrjednovanja*, Tekstilno tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu