

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GRAFIČKI FAKULTET**

**STELLA TOKIĆ**

**USPOREDBA PRIRODNOG I  
UBRZANOG STARENJA OTISAKA  
NA TISKOVNIM PODLOGAMA S  
ALTERNATIVNIM VLAKANCIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, 2020



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

**STELLA TOKIĆ**

**USPOREDBA PRIRODNOG I  
UBRZANOG STARENJA OTISAKA  
NA TISKOVNIM PODLOGAMA S  
ALTERNATIVNIM VLAKANCIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor:

Doc. dr. sc Irena Bates

Student:

Stella Tokić

Zagreb, 2020

*Ovaj rad izrađen je u okviru projekta „Otiskivanje, kvaliteta i uporabljivost podloga s ne-drvnim vlakancima“ UIP-2017-05-2573 financiranog sredstvima Hrvatske zaklade za znanost*

## SAŽETAK

Papir je najzastupljenija tiskovna podloga za otiskivanje ambalaže i etiketa. Pošto je osnovni izvor sirovine za proizvodnju papirnatih tiskovnih podloga u svijetu još uvijek drvo, globalna svijest o rizicima eksploatacija šuma je u porastu kao i važnost recikliranja i pronalaženja alternativnih izvora celuloznih vlakanca.

U ovom radu za izradu tiskovnih podloga koristit će se slama kao nusprodukt ratarske proizvodnje žitarica te s time potencijalna lignocelulozna sirovina. S obzirom da je starenje neizbježan proces svake tiskovne podloge ali i otiska, a degradacija kvalitete otiska uslijed starenja uveliko ovisi o svojstvima tiskovne podloge i boje, ovo je istraživanje usmjereno na analizu kvalitete i optičku stabilnost otiska na tiskovnim podlogama s vlakancima slame nakon izlaganja prirodnom i ubrzanom starenju. Tiskovne podloge za potrebe ovog istraživanja izrađene su u laboratorijskim uvjetima miješanjem reciklirane drvene pulpe s različitim udjelima vlakanca slame. Tiskovne podloge potom su otisnute digitalnom tehnikom (UV inkjet), te nakon spektrofotometrijskih mjerenja odvojene u dvije skupine (za prirodno i za ubrzano starenje u uređaju SunTEST XLS+). Cilj ovog rada je usporediti i istražiti kvalitetu i optičku stabilnost otiska na osnovu promjena kolorimetrijskih vrijednosti i definiranja Euklidove razlike boje ( $\Delta E_{00}$ ) nakon izlaganja starenju.

Ključne riječi: alternativna vlakanca, digitalni tisak, inkjet, kolorimetrijske vrijednosti, prirodno starenje, reciklirana drvena vlakanca, ubrzano starenje, vlakanca slame

## **ABSTRACT**

Paper is the most common printing medium for printing packaging and labels. As the main source of raw material for the production of paper printing substrates in the world is still wood, global awareness of the risks of forest exploitation is on the rise as is the importance of recycling and finding alternative sources of cellulose fibers.

In this work, straw will be used as a by-product of cereal production and thus a potential lignocellulosic raw material for the production of printing substrate. Since aging is an inevitable process of any printing substrate but also of the printed substrate and the degradation of print quality due to aging largely depends on the properties of the printing substrate and inks. This research is focused on the analysis of the quality and optical stability of prints on printing substrate containing straw fibers after exposure to natural and accelerated aging.

Press substrates for the purposes of this study were made in laboratory conditions by mixing recycled wood pulp with different proportions of straw fiber. The printing media were then printed by digital technique (UV inkjet), and after spectrophotometric measurements separated into two groups (for natural and accelerated aging in the SunTEST XLS + device). The aim of this paper is to compare and examine the quality and optical stability of the print based on changes in colorimetric values and to defining the Euclidean color difference ( $\Delta E_{00}$ ) after exposure to aging

Key word: accelerated aging, alternative fibers, colorimetrics value, digital printing, inkjet , natural aging, non-wood fibers, recycled wood fibers,

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	7
1.1. Svrha istraživanja .....	7
2. TEORIJSKI DIO	
2.1. Papir .....	8-11
2.2. Proizvodnja papira .....	11-12
2.2.1 Grafički papir.....	13
2.2.2. Reciklirani papir.....	13-14
2.3. Određivanje svojstva papira.....	14
2.4. Starenje papira.....	14
2.4.1. Utjecaj starenja papira.....	15
2.4.1.1. Utjecaj svjetlosnog zračenja.....	15-16
2.4.1.2 Utjecaj temperature .....	16
2.5. Slama žitarica.....	17-19
2.5.1. Pšenica.....	19
2.5.2. Ječam.....	19
2.5.3. Pšenoraž .....	19
2.6. Tehnike tiska.....	20
2.6.1. Digitalni tisak.....	20-21
2.6.1.1. Inkjet.....	21-22
2.7. UV boje.....	23-24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1. Plan i metodologija ispitivanja.....	25

3.1.1. Izrada tiskovnih podloga sa slamom žitara.....	26-27
3.1.2. Otiskivanje.....	27-29
3.1.3. Starenje otiska	
3.1.3.1. Ubrzano starenje otisaka.....	30-31
3.1.3.2. Prirodno starenje otisaka.....	32 -33
<b>4. REZULTATI</b>	
4.1. Kolorimetrijske razlike otisnutih tiskovnih podloga nakon prirodnog starenja.....	34-35
4.2. Kolorimetrijske razlike otisnutih tiskovnih podloga nakon ubranog starenja od 48 sati.....	35-36
4.3. Kolorimetrijske razlike otisnutih podloga nakon ubranog starenja od 96 sati .....	36-37
4.4. Kolorimetrijska razlika nakon prirodnog i ubranog starenja od 48 sati.....	37-40
4.5. Kolorimetrijska razlika prirodnog i ubranog starenja od 96 sati.....	40-44
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>45</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>46</b>

## **1. UVOD**

### **1.1.Svrha istraživanja**

Starenje svakog otiska je neizbježan proces, a težnja svakog proizvođača ambalaže, etiketa te ostalih grafičkih proizvoda je održati kvalitetu otiska stabilnom i postojanom. Stoga je ovo istraživanje usmjereno analiziranju kvalitete i optičke stabilnosti otisaka kroz duže vremensko razdoblje na tiskovnim podlogama koje sadrže recikliranu drvenu pulpu s udjelom pulpe slame. Kvaliteta i optička stabilnost laboratorijske tiskovne podloge otisnute digitalnom tehnikom tiska s procesnim boja nakon izlaganja prirodnom i ubrzanom starenju promatrana je na osnovu promjena kolorimetrijskih vrijednosti i definiranja Euklidove razlike boje. Cilj ovog istraživanja također je utvrditi uporabljivost tiskovnih podloga s nedrvnim alternativnim vlakancima za otiskivanje dugoročnih otisaka.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Papir

Papir je dobio ime prema tropskoj trajnici, biljci papirus (*lat. Cyperus papyrus*), od koje se u davnini, prvobitno u drevnom Egiptu, izrađivao materijal za pisanje. Pronalazak papira jedan je od glavnih i prijelomnih trenutaka u razvoju i širenju ljudske misli, kulture i civilizacije. Papir se u prvo vrijeme upotrebljavao samo za pisanje. Danas je bez papira gotovo nemoguće zamisliti civilizirani svijet i život suvremenog čovjeka. Osim za pisanje, papir nalazi mnogostruku upotrebu od materijala za pakiranje (ambalažu) i za prekrivanje zidova do najvažnije upotrebe u tiskanju knjiga, časopisa i novina.

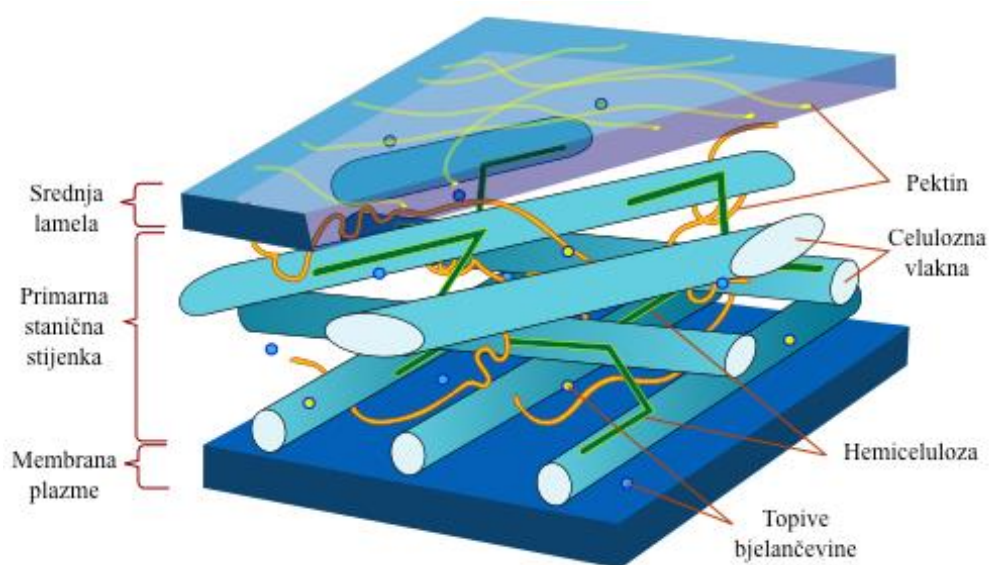
Papir se proizvodi u prvom redu od biljnih celuloznih vlakana, a mnogo se rjeđe u tu svrhu upotrebljavaju vlakna mineralnog ili sintetskog porijekla.

Stanična stjenka uz ostale polisaharide može podijeliti u tri sloja od kojih su srednja lamela, primarna stanična stijenka (pektin, celulozna vlakna, hemiceluloza i bjelančevine) te membrana plazme (slika 1.) [3].

Glavni sastojci papira:

- Celuloza
- Hemiceluloza
- Lignin





*Slika 1. Raspored celuloze i drugih polisaharida u staničnoj stijenci biljaka*

*Izvor : [https://hr.wikipedia.org/wiki/Celuloza#/media/Datoteka:Stanična\\_stijenka\\_biljke.png](https://hr.wikipedia.org/wiki/Celuloza#/media/Datoteka:Stanična_stijenka_biljke.png)*

Celuloza (*lat. cellula: mala ćelija*) je u prirodi najrasprostranjeniji ugljikov spoj na Zemlji. To je ugljikohidrat (polisaharid) s velikom relativnom molekularnom masom. Većinom se nalazi u obliku vlakana, koja su vrlo čvrsta, netopljiva u vodi, slabim kiselinama i lužinama, te u organskim otapalima. Celuloza nastaje u prirodi fotosintezom i čini gotovo polovinu tvari od koje su građene stijene stanica u drveću i jednogodišnjim biljkama. Udio celuloze u pamuku je 98% (slika 2). Za proizvodnju papira upotrebljava se takozvana tehnička celuloza, koja osim čiste celuloze sadrži manji ili veći udio hemiceluloze i lignina, te neznatne količine smole, voskova i mineralnih tvari .



*Slika 2. Pamuk (98% celuloze)*

Izvor: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Celuloza#/media/Datoteka:Cotton.JPG>

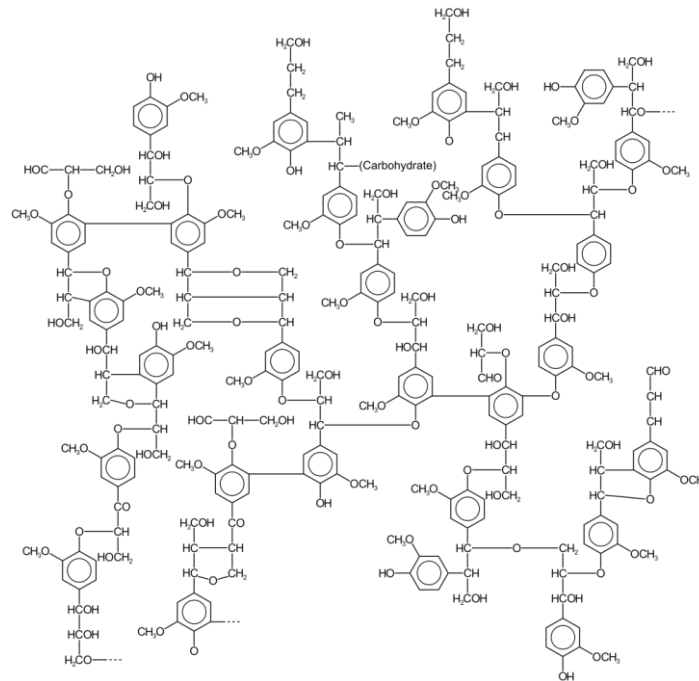
*Hemiceluloza* je naziv za mnoge prirodne polisaharide koji se pojavljuju u stijenkama biljnih stanica. Maseni udio hemiceluloze kod listopadnog drveća iznosi od 18 do 26%, dok je kod zimzelenog nešto manji na račun većeg udjela lignina. Neke jednogodišnje biljke sadrže i više od 30% hemiceluloze. Hemicelulozu je teško izolirati u neoštećenom i prirodnom stanju, pa je njena struktura slabo poznata. Relativna molekularna masa hemiceluloze obično je mnogo manja od relativne molekularne mase čiste celuloze. Uzorci hemiceluloze iz različitih biljnih izvora rijetko su jednaki, iako pokazuju mnogo zajedničkih svojstava. Općenito je hemiceluloza topljiva u alkalnim otopinama, dok se u zagrijanim mineralnim kiselinama hidrolizom razgrađuje u pojedine polisaharide.

Hemiceluloza je u proizvodnji papira vrlo važna. Prisutnost hemiceluloze u vlaknastoj masi od koje se kasnije na papirnom stroju proizvodi papir utječe na bubrenje te mase i na povezivanje vlakana, što u proizvedenom papiru rezultira povećanom čvrstoćom. Međutim, papir proizveden od vlaknaste mase s prevelikim udjelom hemiceluloze bit će prozirniji, previše krt i šuštav.

Osim celuloze i hemiceluloze, drvena masa sadrži i mnogo *lignina*. To je visokomolekularni polimer složene građe, kojim su obložena celulozna vlakanca u drvetu. Lignin je sa stanovišta proizvodnje papira nepoželjan pratilac celuloze i nastoji ga se iz nje ukloniti.

Lignin (od lat. lignum: drvo) je neugljikohidratni polifenolni polimer, glavni sastojak drva (od 15 do 35%), koji poput plastike ili cementa povezuje celulozna vlakna u vrlo čvrstu izvanstaničnu strukturu (slika 3.). Biljna stanica sintetizira lignin i pohranjuje ga na unutarnju stranu celulozne stijenke. Taj se proces naziva lignifikacija. Budući da lignin predstavlja nepropusnu zapreku, takve stanice ugibaju i preostaje samo vanjska celulozno-ligninska struktura, koja drvu daje veliku čvrstoću. Lignin je sporedni proizvod u proizvodnji papira, dobiva se odvajanjem (ekstrakcijom) s pomoću vodene pare, kiselina ili organskih otapala.

Lignin daje celulozi odrvenjen karakter i sprečava bubrenje celuloznih vlakana, pa je mljevenje celuloze koja sadrži lignin znatno otežano. S obzirom na udjel lignina razlikuje se tvrda, normalna i mekana celuloza.



Slika 3. nomenklatura lignina

Izvor: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Lignin#/media/Datoteka:Lignin\\_structure.svg](https://hr.wikipedia.org/wiki/Lignin#/media/Datoteka:Lignin_structure.svg)

## 2.2. Proizvodnja papira

Proizvodnja papira se zasniva na celulozi kao osnovnoj sirovini, a za poboljšanje fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških svojstava papira dodaju se keljiva, punila i bojila. Celulozna vlakna proizvode se od različitih biljnih vrsta (uglavnom drvo, rjeđe jednogodišnje biljke). Usitnjena sirovina prokuhava se i kemijski obrađuje kako bi se uklonili lignin, smola i nepoželjni prirodni polisaharidi. Kako bi se snopići vlakana razdvojili, oni se mehanički obrađuju razvlaknjivanjem i mljevenjem. Glavni izvor celuloznih vlakana danas su sekundarna, reciklirana vlakna dobivena preradbom otpadnog papira (74% u Europskoj uniji 2003.) [16].

Pored velikih razlika u načinu proizvodnje papira, od jednostavne ručne izrade do golemih i brzih papirnih strojeva velikog učinka, osnovni način izrade papira nije se u posljednjih 2 000 godina bitno izmijenio. Proizvodnja papira sastoji se uglavnom od različitih mehaničkih radnji, ali je kemijski dio postupka vrlo važan za kakvoću gotovog proizvoda. Stvaranje papira iz vodene suspenzije celuloznih vlaknaca moguće je zbog sposobnosti celuloze da svoje poliglukoze molekulske lance međusobno povezuje vodikovim vezama. Dok se u suspenziji takve veze neprestano stvaraju i opet kidaju, ostaju one u suhoj tvari stalne i čvrste, te omogućuju stvaranje ravnog i dovoljno čvrstog lista papira [3].

Proizvodnja papira sastoji se od 3 faze:

1. pripreme vlaknaste mase,
2. stvaranja lista na papirnom stroju i
3. dorade.

### 2.2.1. Grafički papir

Među grafičkim papirima razlikuju se papiri za pisanje, za crtanje i za tisak. Između prvih dviju vrsta nema veće razlike u načinu proizvodnje i svojstvima. Od papira za pisanje posebno se traži da su prikladni za pisanje tintom, to jest da se tinta ne razlijeva. To svojstvo, koje je danas sve manje važno, postiže se dodavanjem keljiva, u prvom redu prirodnih smola, u papirnu masu prilikom proizvodnje.

Najveći dio proizvedenog papira služi kao tiskovni papir odnosno papir za tisak. Pri tom se razlikuje tisak teksta (knjige, novine, časopisi) od tiska ilustracija (plakati, prospekti, reprodukcije), pa se prema tome u tiskarstvu upotrebljava mnogo različitih vrsta papira. Tako se za knjige luksuznih izdanja primjenjuje vrlo kvalitetan bezdrveni papir, koji za ilustracije mora biti još posebno gladak i zatvorenih pora. S druge strane, papir za novine i papir za jeftine časopise sadrži i do 90% drvenjače, a često i mnogo tvari dobivenih preradom starog papira.

### 2.2.2. Reciklirani papir

Glavni izvori starog papira namijenjenog za preradu su veliki dobavljači poput trgovačkih centara, kod kojih prednjače kartonski proizvodi, zatim hoteli, bolnice, tvornice papira i tiskare unutar kojih se papirnatu otpad odmah razvrstava. Sirovina za dobivanje recikliranog papira dolazi iz velikih industrijskih postrojenja, ali zbog sve veće potrebe i ekološkog osvješćivanja građana, raste i udio papira iz kućanstava koji prema podacima iz zemalja EU, iznosi 40 % u odnosu na industriju (50 %) [13].

Najvažniji postupci prilikom industrijske reciklacije otpadnog papira su prikupljanje i sortiranje starog papira, razvlaknjivanje, grubo prosijavanje, odbojavanje, čišćenje, fino prosijavanje, ispiranje te eventualno ugušćivanje i konzerviranje. Tokom čitavog postupka kontroliraju se uzorci i prate svojstva kako bi se održala zadovoljavajuća kvaliteta papira. Vlakanca dobivena iz starog papira odnosno sekundarna vlakna mogu se koristiti za izradu novog recikliranog papira tako da reciklirani papir bude proizveden

u cijelosti od sekundarne sirovine ili iz mješavine recikliranih i primarnih vlakana u različitim omjerima.

Kako bi se dobila jedna tona papira potrebno je posjeći 10-17 stabala, a to je oko 7000 primjeraka novina. Recikliranjem papira taj broj se smanjuje, te se smanjuje i potrošnja energije za 40%, onečišćenje vode za 35% i zraka za 74%. Od ukupno prikupljene i iskoristive sekundarne vlaknaste sirovine oko 67% se koristi za daljnju preradu u ambalažne papire i kartone, a oko 33% se koristi u preradi za proizvodnju tiskovnih papira te u postupcima njihovog iskorištenja treba provesti postupak odbojavanja [13].

### 2.3. Određivanje svojstva papira

Papir mora po svojim svojstvima udovoljavati vrlo različitim zahtjevima, koji su određeni namjenom i upotrebom pojedine vrste papira. Prema tome, osim utvrđivanja osnovnih svojstava papira kao vrste materijala, određuju se i mnoga posebna, takozvana upotrebna svojstva. Mnoga se mjerenja provode tako da se simuliraju uvjeti u kojima će se papir naći prilikom stvarne upotrebe. To zahtijeva da se detaljno i jednoznačno odrede mjerni instrumenti i okolnosti pri određivanju [3].

### 2.4. Starenje papira

Starenje papira ili degradacija papira je spor i neizbježan proces, koji s vremenom dovodi do njegove razgradnje. Da bi usporili proces degradacije kvalitete papira i produžili njegov životni vijek, moramo razumjeti papir i njegove karakteristike, istražiti prirodu papira i način proizvodnje, te razumjeti proces starenja i čimbenike koji utječu na njegov životni vijek.

Svi papirni materijali imaju jako slične karakteristike, ali one se s vremenom različito razvijaju. Izdržljivost i dugovječnost papira ovise o vrsti i kvaliteti korištenih vlakana. Papir proizveden od primarnih vlakana bit će mnogo izdržljiviji od papira proizvedenog od recikliranih vlakana čija su svojstva već degradirana procesom reciklaže.

Na izdržljivost papira ipak najviše utječe kiselost ili lužnatost celuloznih vlaknaca u njegovom sastavu. Niska pH vrijednost papira općenito je pokazatelj loše izdržljivosti papira. Zbog štetnog kemijskog procesa kisele hidrolize životni vijek papira je mali. Brzina hidrolize ovisi o pH vrijednosti papira. Neutralna ili umjereno alkalna pH vrijednost papira, usporava proces degradacije i produžuje životni vijek papira.

Različiti fizikalni, kemijski i biološki faktori s vremenom utječu na papir, mijenjaju njegove karakteristike i svojstva, te uzrokuju starenje papira. Tijekom starenja papiru se mijenjaju karakteristike i svojstva pod utjecajem vanjskih i unutarnjih faktora te njihove međusobne interakcije koja utječe na mehanizam starenja. Promjene nastale starenjem pod navedenim utjecajima uzrokuju degradaciju fizikalnih svojstva papira, kao što su gubitak mehaničke čvrstoće, kemijske stabilnosti te promjene optičkih svojstva papira. Vanjski uzročnici degradacija kvalitete papira su također način upotrebe i skladištenja papira, te atmosferski uvjeti okruženja u kojem se papir nalazi i unutarnji uzročnici koji ovise o sastavu sirovina od kojih je papir napravljen, uvjeti i način izrade i obrade papira.

#### 2.4.1. Utjecaji starenja papira

##### 2.4.1.1. Utjecaj svjetlosnog zračenja

Svjetlo štetno utječe na sastav i fizički izgled papira. Potiče štetne kemijske reakcije komponenta papira, slabi celulozna vlakanca, te može dovesti do njihovog cijepanja. Utjecaj svjetlosnog zračenja značajan je za boju i nijansu papira, koji pod njegovim utjecajem može požutiti, blijediti ili tamniti. Uzrokuje blijedeње ili promjenu boje zbog sredstva korištenog za bojenje papira tijekom izrade, što dovodi do promjene boje papira u žutkastu, bljeđu ili tamniju.

Tehnološki procesi proizvodnje, te razni dodatci (sredstva za bijeljenje, ljepila, punila i dr.) uzrokuju kiselost papira ili ju povećavaju. Povećavanje kiselosti uzrokuje kemijsko propadanje papira, pa određivanje pH vrijednosti papira ima veliki značaj za utvrđivanje postojanosti papira. Povišena temperatura i svjetlosno zračenje uzrokuju razgradnju celuloze koja povećava kiselost papira.

Prema ISO standardu koji zahtijeva trajnost papira za dokumente - ISO 9706, vrijednost pH vodenog ekstrakta papirne pulpe mora biti između 7,5 i 10.

Za određivanje trajnosti papira odnosno brzine njegove degradacije često se koriste testovi umjetnog tj. ubrzanog starenja.

Ubrzano starenje je jedna od metoda za simulaciju starenja papira, ali nedostatak joj je da uvjeti u testu umjetnog starenja nisu isti kao oni koji se javljaju tijekom prirodnog starenja. Brzina degradacije ovisi o kombinaciji različitih uvjeta poput UV zračenja, temperature, tlaka i sadržaj vlage. Umjetno starenje koje se provodi radi procjene degradacije papira dovodi do rizika neadekvatnosti rezultata koji mogu ali i ne moraju odražavati pojave koje se zaista javljaju tijekom prirodnog starenja. Da bi se izbjegao neodgovarajući rezultat, predlaže se da se ubrzano starenje papira provodi pri temperaturama ispod 100°C. Na taj način se sprječava intenzivna oksidacija, dehidracija ili uklanjanje alkoksija u celuloznim lancima kao mogućih reakcijskih puteva ili da bi se izbjegla desorpcija vode.

#### 2.4.1.2. Utjecaj temperature

Porastom temperature brzina kemijskih reakcija u papiru se povećava. Uslijed toga mnoga mehanička i kemijska svojstva papira ubrzano slabe. Poznato je da se lignin, hemiceluloze i celuloza razgrađuju različitim brzinama, pri povišenim temperaturama. Prvo se razgrađuje lignin koji lako oksidira pod utjecajem UV zračenja, a osobito brzo pri povišenoj temperaturi, dok su za razgradnju celuloze potrebne više temperature. Celuloza pod utjecajem topline postaje kruta i lomljiva, a lignin oksidira, što uzrokuje lomljiv i žutkastiji papir.



## 2.5. Slama

U mnogim dijelovima svijeta nema dovoljno šuma, stoga slama može biti dobar izvor sirovine za proizvodnju celuloze i papira. Slama, kao sekundarni poljoprivredni proizvod (poput žitarica pšenice, ječma, zobi i riže) jeftinija je od drveta, ali su njena vlaknaca mnogo kraća (od 0,5 do 2 mm). Zbog kratkoće vlaknaca i njihove finoće, slamu namijenjenu proizvodnji papira nije potrebno mnogo mljeti, a prikladna je, uz dodatak drvene celuloze, za izradu papira od kojih se ne traži veća čvrstoća [3].



*Slika 4. Papir s udjelom vlaknaca slame*

*Izvor: <http://athena.muo.hr/?object=linked&c2o=28665>*

Danas se u europskim zemljama sve više radi na pronalasku optimalne ratarske vrste kao izvora celuloznih vlaknaca obzirom na njezin kemijski sastav te moguću iskoristivost i kvalitetu dobivenih celuloznih vlaknaca. Kao alternativni izvor primarnih vlaknaca sve više nameće se slama raznih vrsta žitarica koja je po prinosu odmah iza drvene sirovine. Slika 4. prikazuje papir s udjelom vlaknaca slame.

Osim navedenih istraživanja mogućnosti dobivanja vlakana iz slame žitarica, provode se i brojna istraživanja na svjetskom nivou s drugim nedrvinim sirovinama kao što su trava, bambus, trstika, pa čak i listovi banane, ananasa, palmi i vinove loze.

Da bi neka biljka bila upotrebljiva za proizvodnju vlakana, mora ispunjavati određene preduvjete:

- dovoljan udio celuloze u biljci,
- dovoljna količina biljke u prirodi,
- jednostavan način prerade,
- povoljni troškovi prerade,
- moguće dobivanje kvalitetne sirovine za daljnju upotrebu.

Osnovna razlika između drvnih i nedrvnih vlakana jest njihov kemijski sastav. Iako su obje vrste vlakana građena od tri osnovna elementa (celuloze, hemiceluloze i lignina), njihov udio u nedrvinim vlakancima je bitno drugačiji nego u cjelovitom drvu. Odstupanja ovise o izvoru i starosti vlakana te postupku njihova izdvajanja. Iako je teško generalizirati, u usporedbi s vlakancima listača i četinjača, većina nedrvnih biljnih vlakana se razlikuju po većem sadržaju pepela i u njemu značajnom udjelu silicija, manjem sadržaju lignina, podjednakom sadržaju celuloze te većem sadržaju hemiceluloze. Upravo radi ovakvog sastava slama se lagano kuha, a hemicelulozni dio se brzo hidrolizira. Glavni problem nedrvnih sirovina, kao potencijalne alternative drvnj, je visoki udio silicija koji je čak u nekim vrstama i do 100 puta viši nego u drvnim sirovinama. Važno je naglasiti kako poljoprivredne biljke imaju najveći sadržaj celuloze u trenutku postignutog maksimuma svoga rasta, odnosno donošenja plodova. Slama, trstika i slične biljke su najbolje za izolaciju celuloznih vlakana pri gubitku svoje zelene boje i njenom prijelazu u žutu. Kako ove biljke stajanjem gube udio celuloze jako je bitno da se žetva obavi na vrijeme [14].

Bez obzira na podrijetlo vlakana, drvne ili nedrvne sirovine (poljoprivredni ostaci, industrijski ostaci i prirodno bilje), vrlo je važno da odabrana vlakna daju dobru kvalitetu papira. Važno je postići grafički proizvod visoke kvalitete, mogućnost stvaranja dobrog i stabilnog otiska.

### 2.5.1. Pšenica

Pšenica (*lat. Triticum*) se ubraja u žitarice koje se uzgajaju na najvećoj poljoprivrednoj površini od svih drugih vrsta hrane. Globalno, ona je vodeći izvor biljnih bjelančevina u ljudskoj ishrani, jer ima viši sadržaj bjelančevina od drugih značajnih žitarica, kukuruza i riže. Za njezino klijanje i nicanje najpovoljnija je temperatura 14-20°C. Posebno je osjetljiva na nedostatak vlage. Redovitim praćenjem stanja usjeva pšenice možemo pravodobno i pravovaljano zaštititi usjev pšenice i tako povećati prinos i kakvoću. Kad vlažnost zrna pšenice dosegne 20%, žetva može početi, ali tada se zrno mora dosušivati u sušarama. Njena vlakanca su duga od 0,2mm do 5mm. S dodatkom drvnih vlakana, pšenica je zbog kraćih vlakana pogodna za proizvodnju papira [9].

### 2.5.2. Ječam

Ječam (*lat. Hordeum Vulgare*) je jednogodišnja biljka iz porodice trava jedna je od najstarijih žitarica Europe i ima dugu i važnu povijest. Uspijeva u hladnijim krajevima i zauzima četvrto mjesto u proizvodnji žitarica u svijetu. Ječam ima skromne potrebe za vlagom i toplinom u odnosu na pšenicu [10].

### 2.5.3. Pšenoraž

Pšenoraž (*lat. Triticale*) je sitnozrna žitarica, križanac pšenice i raži (*lat. Secale*). Stvoreni su brojni kultivari koji imaju bolji aminokiselinski sastav od raži, a po sadržaju energije je slična pšenici. Karakterizira je rani i ubrzani proljetni porast.

Pšenoraž ima dobru otpornost na niske temperature i prezimljuje bolje od pšenice. Zbog dobro razvijenog korijenovog sistema i karakteristike listova pšenoraž ima dobru otpornost na sušu [10].

## 2.6. Tehnike tiska

Tiskarske tehnike su postupci kojima se pripremljeni tekst i ilustracije umnožavaju (reproduciraju) na papiru ili kakvoj drugoj podlozi (karton, plastika, metal, tkanina, staklo). Kod konvencionalnih se tiskarskih tehnika otisak dobiva prenošenjem tiskarske boje na tiskovnu podlogu. To se ostvaruje pritiskom, izravno ili posredstvom nekog prijenosnog elementa između → tiskovne forme (fizički predložak s tiskovnim elementima koji nose boju i neobojenim slobodnim površinama) i tiskovne podloge. Prema načinu prenošenja tiskovne boje s tiskovne forme na tiskovnu podlogu, tiskarske tehnike dijele se na izravne (direktne), kod kojih se boja prenosi izravno s tiskovne forme na tiskovnu podlogu, te neizravne (indirektne), kod kojih se boja s tiskovne forme najprije prenosi na prijenosni valjak ili tampon, s kojega potom prelazi na tiskovnu podlogu. Prema obliku tiskovne podloge, tiskarske tehnike dijele se na one kod kojih je tiskovna podloga u pojedinačnim komadima (tisak na arke) i one kod kojih je tiskovna podloga namotana u kolutovima (tzv. tisak iz role, rotacijski tisak ili rototisak), pa se najčešće tiska rotacijskim strojevima s valjcima (tzv. rotacija); papirna podloga za takvu vrst tiska obično se naziva rotopapir ili rola. Prema načinu ostvarenja otiska, tiskarske tehnike dijele se na one kod kojih se otisak ostvaruje pritiskom i one kod kojih to nije slučaj. Najčešća je podjela konvencionalnih tiskarskih tehnika prema odnosu tiskovnih elemenata i slobodnih površina tiskovne forme. Po tom se kriteriju tiskarske tehnike dijele na tehnike visokoga tiska, tehnike plošnoga tiska, tehnike dubokoga tiska i tehnike propusnoga tiska. U novije se doba, kod digitalnih tiskarskih tehnika, otisak ostvaruje s digitalno zapisane tiskovne forme pohranjene u računalnoj memoriji, na osnovi koje, prema naredbama iz računala, digitalni tiskarski stroj oblikuje otisak [15].

### 2.6.1. Digitalni tisak

Digitalni tisak je vrsta tiskarske tehnike kojom se informacija grafički obrađuje i priprema pomoću elektroničkog računala u digitalnom obliku, u latentnoj, nematerijalnoj formi, a tisak se ostvaruje bez materijalnih prijenosnika informacija kao što su tiskarski slog, film i tiskovna forma. Elektroničko računalo služi za unos i upis informacija, oblikovanje teksta, obradu slikovnog materijala, odvajanje i korekciju boja, integriranje i prijelom teksta i slika. Prvi takav stroj predstavljen je 1991. godine u

Belgiji, a danas je već poznato više usavršenih izvedbi. Isprva se grafička obradba provodila pomoću posebnog uređaja nazvanog RIP (*engl. Raster Image Processor*), koji je definirao mjesta na kojima će se na otisku nalaziti zacrnjenje ili boja na stranici te izravno uključivanje tako obrađenih informacija u tisak [5].

### 2.6.1.1 Inkjet

U teoriji, inkjet je vrlo jednostavan način otiskivanja u odnosu na druge tehnike digitalnog tiska. Jedna ispisna glava formira i ispušta kapljice boje direktno na tiskovnu podlogu. Podaci koji se ispisuju pomoću inkjet glave primijeniti će i boju iz spremnika i distribuirati je na tiskovnu podlogu. Međutim u praksi, tehnologija inkjet-a je komplicirana i njena konstrukcija zahtjeva mnogo sitnih dijelova. Današnji DTP (*eng. Desktop To Publishing*) strojevi imaju glave koje sadrže između 300 i 600 mlaznica od kojih je svaka veličine kao i ljudska vlas, odnosno promjera oko 70  $\mu\text{m}$ .

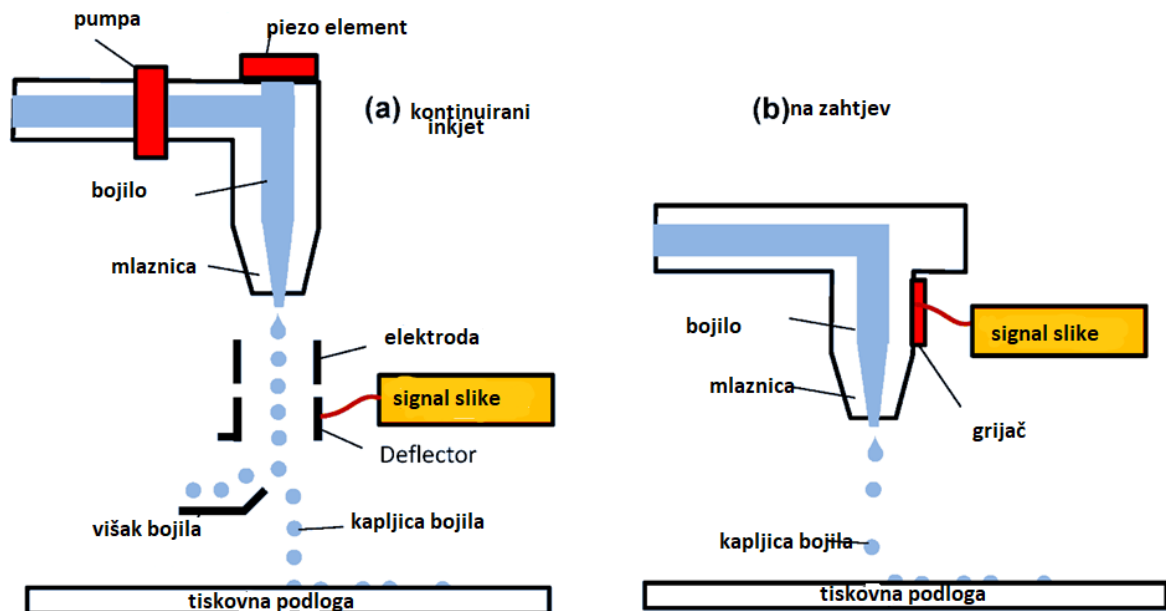
Oslobođene kapljice tiskovne boje će se iz mlaznice emitirati direktno na površinu tiskovne podloge i stvoriti krajnji otisak. Tijek otiskivanja izvodi se tako da ispisna glava pisača prelazi preko tiskovne podloge u skenirajućem modu (lijevo - desno), dok se tiskovna podloga kreće prema naprijed. Kada je otisak stvoren se izbacuje se na izlagaču ladicu, a u stroj se ulaže novi arak papira. Kako bi stroj imao veću brzinu u isto vrijeme ispisna glava ne tiska samo jedan red piksela već nekoliko njih.

Izvedba inkjet pisača može se okarakterizirati brzinom ispisa i rezolucijom. Brzina ovisi o frekvenciji kapanja i intervalu između dvije uzastopno formirane kapljice. Na običnom pisaču potrebno je oko pola sekunde da se ispiše jedna linija na tiskovnoj podlozi.

Pojedinačna linija za ispis može proizvesti rezoluciju od 240 dpi (s 256 mlaznica po ispisnoj glavi). Pri tom je širina zone ispisa oko 27 mm. U slučaju da pojedinačna ispisna linija ostvaruje nižu rezoluciju (od 180 dpi) sustav obavezno ima više nizova (linija), pri čemu je moguće u tisku koristiti i do 512 mlaznica. Viša razlučivost može se postići distribucijom ovih modula jedan iza drugog, stvarajući pri tome veću širinu ispisa .

Rezolucija otiskivanja ovisi o formiranom volumenu kapljice. Što je manji volumen kapljice, veća je rezolucija otiska. Volumen kapljice određen je promjerom mlaznice i dužinom trajanja impulsa. Pri tome je vrlo važna i tiskovna podloga na koju se tiska. Do različitog raspršivanja i nekontroliranog razlijevanja tiskarske boje doći će ovisno i o interakciji boja – tiskovna podloga [1].

Inkjet digitalna tehnika tiska se dijeli u dvije osnovne grupe: kontinuirani inkjet i inkjet koji kapa na zahtjev.



Slika 5. Princip inkjet tehnike tiska

Izvor: <https://www.mdpi.com/2072-666X/8/6/194/htm>

## 2.7. UV boje

UV boje se polimeriziraju i suše nakon izlaganja UV zračenju, a do tada su u tekućem stanju. Prvi korak u pripravi UV boja je analizirati valne duljine u kojima žarulja emitira svjetlost. U grafičkoj industriji koriste se UV žarulje koje imaju vršni pik na 385nm ili 410 nm.

Kvaliteta ovakvog ispisa je napredovala toliko da nove supstance i tehnike mogu regulirati razinu sjaja između mat i sjajnog efekta. Kontakt s nestabiliziranom bojom kao i udisanje mirisa tijekom dužeg vremena može ostaviti alergijske reakcije na ljudskoj koži. Zbog toga je filtriranje zraka prilikom tiska poželjno, a u nekim slučajevima i zakonski propisano. Redovita izmjena UV lampe je vrlo bitan faktor kod ovakvog tiska, neredovita izmjena utječe na kvalitetu i trajnost otiska. Sušenje UV boja i lakova je omogućeno fotokemijskom reakcijom koja se naziva polimerizacija. Prilikom polimerizacije tekuća UV boja prelaze u kruto stanje. Proces se provodi korištenjem UV zračenja. Tijekom procesa slobodni radikali konstantno traže tvar na koju će se vezati. U ovom slučaju te tvari su oligomeri ili monomeri. Prilikom vezivanja pigmenti i ostali aditivi se integriraju u polimerni lanac vezanih oligomera i monomera. Kada je proces gotov, UV boja je potpuno osušena, te dobivamo glatku površinu. UV sušeće boje se sastoje od čestica pigmenata, veziva i fotoinicijatora.

S obzirom da ovdje nema otapala, prilikom sušenja ne dolazi do njihovog hlapljenja, što je veoma pozitivno jer su te tvari izuzetno štetne za ljudsko zdravlje i općenito okoliš. UV sušenje jedna od najčišćih tehnologija za okolinu zato što 100% boje ostaje u osušenom filmu.

Preduvjet za sušenje UV boja jest penetracija UV zraka kroz film, sve do podloge. Bijeli pigmenti i metalne boje reflektiraju UV zrake, crni pigmenti ih apsorbiraju, a previše pigmenta može spriječiti potpuno sušenje boje. Neki od faktora koji utječu na efikasnost sušenja su: debljina sloja, pigmenti koji se dodaju u UV boju, tiskovna podloga, jakost UV lampe, efikasnost glave lampe, dizajn reflektora, spektralno područje zračenja i udaljenost lampe od podloge.

Tri faktora koja definiraju postupak jedinice za sušenje su: jakost UV lampe, energija koja stiže do podloge i energija zračenja. Prednosti UV tehnologije su: sušenje boje je

trenutno, prikladna je za materijale kod kojih je apsorpcija otežana (npr. polimerni materijali), ekološki je prihvatljiva jer nema štetnih otapala, postiže se visoki sjaj, te dobra mehanička i temperaturna otpornost otisaka.

Nedostaci takve tehnologije leže u većim osnovnim troškovima, neosušena boja može stvoriti probleme ukoliko dođe u kontakt s kožom, postoje potencijalni problemi s UV zračenjem i akumulacijom ozona zbog čega su potrebne dodatne mjere zaštite. Nedovoljna energija sušenja ima direktan negativan učinak na adheziju boje koja je oslabljena, te na boju čija je površina osjetljiva i sklonija nepravilnostima zbog lošije interakcije boje s podlogom. Međutim, često je nedovoljno sušenje neprimjetno, već se prepoznaje po neugodnom mirisu koji je rezultat nedovršenog vezivanja monomera. S obzirom da su UV boje osjetljive i na male količine UV svjetla (konkretno, posebno su osjetljive na UV-A svjetlo), dnevno i umjetno svjetlo, treba biti pažljiv prilikom rukovanja, tiskanja i skladištenja.

UV lampe zrače oko 45% energije direktno na tiskovnu podlogu, dok je ostatak usmjeren na reflektore koji reflektiraju oko 55% primljene energije [11].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Plan i metodologija ispitivanja

Slame žitarica podvrgnuta je alkalnim postupkom obrade pri definiranim uvjetima u svrhu dobivanje pulpe žitarica. Laboratorijski uzorci za ovo istraživanje načinjeni su iz pulpe tržišnog komercijalnog papira s različitim dodatkom pulpe žitarica pšenice, ječma i pšenoraži.

Cilj ovog rada je usporediti optičke promijene otisaka na laboratorijskim uzorcima koji su otisnuti procesnim bojama u punom tonu UV inkjet digitalnom tehnikom tiska nastalih nakon prirodnog i ubrzanog starenja.

Tiskovne podloge koji su korištene za otiskivanje i analiziranje su:

- Komercijalni papir od recikliranih drvnih vlaknaca (K)
- Laboratorijski papir od recikliranih drvnih vlaknaca (N)
- Laboratorijski papir od recikliranih drvnih vlaknaca sa dodatkom 10% ili 20% ili 30% udjela pšenice (NP)
- Laboratorijski papir od recikliranih drvnih vlaknaca sa dodatkom 10% ili 20% ili 30% udjela ječma (NJ)
- Laboratorijski papir od recikliranih drvnih vlaknaca sa dodatkom 10% ili 20% ili 30% udjela pšenoraži (NPR)

Za svaku procesnu boju (cijan, magenta, žuta i crna) koje su otisnute u punom tonu na tiskovnim podlogama izvedena su mjerenja uređajem spektrofotometrom prije starenja te nakon obje vrste starenja. Dobiveni rezultati promatrani su i uspoređivani temeljem promjene boje, odnosno kolorimetrijske razlike  $\Delta E_{00}$ .

### 3.1.1. Izrada tiskovnih podloga s vlakancima slame žitarica

Za dobivanje celulozne pulpe korišten je ostatak usjeva pšenice, ječma i pšenoraži.

Osnovna sirovina za istraživanje upotrebljivosti nedrvenih biljnih vrsta korištena su vlakanca žitarica: pšenice, ječma i pšenoraži, dok je za izvor sekundarnih vlakanca upotrijebljen neotisnuti tržišni novinski papir od 100% recikliranih drvenih vlakanca.

Kao kontrolni papir korišten je laboratorijski papir formiran samo od recikliranog novinskog papira, uzorak označen s N.

Sve tiskovne podloge koje su dobivene laboratorijskim putem označene su s oznakama N, 1NP, 2NP, 3NP, 1NJ, 2NJ, 3NJ, 1NPR, 2NPR, 3NPR te su uspoređivane su s komercijalnim recikliranim papirom s drvnim vlakancima K.

Oznake laboratorijskih papira i komercijalnog papira objašnjene su u tablici 1.

*Tablica 1. Oznake laboratorijskih papira i komercijalnog papira*

K	Komercijalni 100% reciklirani papir
N	Laboratorijski papir-100% reciklirana drvena vlakanca
1NP	Laboratorijski papir-10% pšenica + 90% reciklirana drvena vlakanca
2NP	Laboratorijski papir-20% pšenica + 80% reciklirana drvena vlakanca
3NP	Laboratorijski papir-30% pšenica + 70% reciklirana drvena vlakanca
1NJ	Laboratorijski papir-10% ječam + 90% reciklirana drvena vlakanca
2NJ	Laboratorijski papir-20% ječam + 80% reciklirana drvena vlakanca
3NJ	Laboratorijski papir-30% ječam + 70% reciklirana drvena vlakanca
1NPR	Laboratorijski papir-10% pšenoraž + 90% reciklirana drvena vlakanca
2NPR	Laboratorijski papir-20% pšenoraž + 80% reciklirana drvena vlakanca
3NPR	Laboratorijski papir-30% pšenoraž + 70% reciklirana drvena vlakanca

Za dobivanje laboratorijskih uzoraka za ovo ispitivanje usitnio se je uzorak novinskog papira (mase 80g) uz dodatak 1600 ml zagrijane vodovodne vode podvrgnuti razvlaknjivanju u trajanju od 20 minuta pri temperaturi od 45°C i pH vrijednosti 8. Nakon razvlaknjivanja uzorak je premješten u miješalicu gdje je razrijeđen s 10:1 vodovodne vode nakon čega je homogeniziran. Miješanje je izvedeno u trajanju od 5 minuta pri temperaturi 45 °C i pH vrijednost 7,5. Za izradu svakog pojedinog uzorka papira za tisak, gramature 42,5 g/m<sup>2</sup>, na Rapid Köthen koristilo se 195 ml celulozne smjese.

Nakon što je proces odvodnje vode laboratorijskih podloga gotov tiskovna podloga se obrađuje vakuumom radi bolje stabilnosti. Laboratorijski list se premješta u sušać koji u zadanom vremenskom roku osuši tiskovnu podlogu dimenzije 210mm. Ispitivanje je rađeno u skladu sa ISO 5269-2 standardom.

### 3.1.2. Otiskivanje

Uzorci su otisnuti digitalnom tehnikom tiska UV inkjet. Stroj kojim su otisnuti uzorci je Rastek H652 proizvođača EFI. To je UV hibridni pisač koji pruža odličnu kvalitetu fotografskih slika i teksta. Može ispisivati razlučivosti do 1200 dpi-a.

Ima 5 piezo električnih glava za ispis koje stvaraju izvanrednu kvalitetu slike, zasićenja boje i fine gradijente, koristi veličine kapi u rasponu od 6-42 pl. Reprodukciom se izravno upravlja procesorom rasterske slike na temelju zadatka ispisa opisan u cijelosti u digitalnom obliku.

Otiskivanje je izvedeno pri temperaturi od 23°C i RTV od 50%.

Tablice 2a, 2b,2c i 2d prikazuju kolorimetrijske vrijednosti procesnih boja ( cijan, magenta, žuta i crna) na tiskovnim podlogama prije izlaganja tretmanu prirodnog starenja.

*Tablica 2a. Kolorimetrijske vrijednosti L\*a\*b\* za cijan , tiskovnu boju na tiskovnim podlogama prije starenja*

uzorak	L*	a*	a*
K	49,19	-25,06	-33,97
N	51,75	-21,97	-34,71
1NP	51,27	-24,30	-31,38
2NP	50,80	-24,47	-30,24
3NP	49,73	-25,47	-25,85
1NJ	50,22	-23,60	-29,78
2NJ	50,35	-24,39	-27,26
3NJ	49,62	-24,06	-25,51
1NPR	50,89	-24,24	-30,31
2NPR	50,58	-25,40	-26,77
3NPR	50,06	-26,37	-24,42

*Tablica 2b. Kolorimetrijske vrijednosti L\*a\*b\* za magentu, tiskovnu boju na tiskovnim podlogama prije starenja*

uzorak	L*	a*	a*
K	46,20	61,05	-6,84
N	50,15	57,92	-4,62
1NP	48,86	58,46	-4,13
2NP	48,51	58,12	-3,03
3NP	48,56	57,20	-1,74
1NJ	48,78	57,14	-3,11
2NJ	48,39	56,66	-1,75
3NJ	48,08	55,49	-0,24
1NPR	48,02	57,68	-3,36
2NTR	48,56	56,70	-1,49
3NPR	48,48	56,32	-0,35

Tablica 2c. Kolorimetrijske vrijednosti  $L^*a^*b^*$  za žutu, tiskovnu boju na tiskovnim podlogama prije starenja

uzorak	$L^*$	$a^*$	$b^*$
K	78,38	-7,18	73,20
N	81,37	-7,01	69,76
1NP	80,28	-5,71	72,43
2NP	79,16	-4,67	71,24
3NP	79,00	-4,25	71,31
1NJ	79,53	-5,35	72,16
2NJ	78,97	-4,72	70,73
3NJ	76,49	-2,86	67,44
1NPR	79,75	-5,55	71,46
2NPR	79,29	-4,40	70,30
3NPR	78,63	-3,54	69,98

Tablica 2d. Kolorimetrijske vrijednosti  $L^*a^*b^*$  za crnu, tiskovnu boju na tiskovnim podlogama prije starenja

uzorak	$L^*$	$a^*$	$b^*$
K	24,61	0,62	2,64
N	34,27	0,46	1,69
1NP	34,68	0,43	2,10
2NP	34,53	0,39	2,34
3NP	34,89	0,38	2,59
1NJ	34,79	0,45	2,29
2NJ	33,70	0,50	2,33
3NJ	34,96	0,48	2,62
1NPR	34,52	0,42	2,11
2NPR	35,07	0,35	2,60
3NPR	35,32	0,30	2,68

### 3.1.3. Starenje otisaka

#### 3.1.3.1 Ubrzano starenje otisaka

Ubrzano starenje uzoraka provedeno je standardnom metodom ASTM D 6789-02 u uređaju SunTEST XLS+, Id.No. 196, Rotronic HYgrolog Id.No.180/2 (slika 6.) pod povišenom temperaturom i djelovanjem ksenon lampom pri konstantnim i pri definiranim uvjetima  $T=24,8^{\circ}\text{C}$  i  $\text{RH}=54,7\%$ .

Uzorci su izrezani na dimenzije 20x50mm i tretirani u dva vremenska intervala (u trajanju od 48 sati i 96 sati).



*Slika 6. SunTEST XLS+*

Stabilnost uzoraka promatrana je temeljem kolorimetrijske razlike, odnosno Euklidske razlike otisaka prije i nakon tretiranja. CIELAB sustav boja je definiran s tri koordinate : L\* predstavlja svjetlinu, a\* predstavlja crveno-zelenu os i b\* predstavlja žuto-plavu os. L\*=0 predstavlja crnu, a L\*=100 predstavlja bijelu. Pomicanjem boje od ishodišta prema rubu sustava, njena kromatičnost raste. Kromatičnost boje, C\*, dana je kao udaljenost između položaja boje i ishodišta.

Kolorimetrijska razlika ili Euklidska razlika boja ( $\Delta E_{00}^*$ ) određivana je na svim laboratorijskim otiscima pomoću ove jednadžbe:

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

gdje je :

$\Delta L'$ – razlika svjetline otiska prije i poslije starenja

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

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

### 3.1.3.2 Prirodno starenje otisaka

Metoda prirodnog starenja izvedena je tako da je na otiscima dobivenim digitalnom tehnikom tiska na podlogama s i bez nedrvne pulpe izmjerene kolorimetrijske vrijednosti te su otisci stavljeni u nekoliko nivoa u crnu kutiju i skladišteni jednu godinu u ormaru. Nakon spomenutog perioda ponovno su na otiscima izmjerene kolorimetrijske vrijednosti.

Za mjerenje optičkih karakteristika uzoraka prije i nakon ubrzanog starenja korišten je uređaj X-Rite SpectroEye spektrofotometar , pomoću kojeg se kvantitativno mjeri faktor refleksije uzorka u ovisnosti o valnoj duljini. SpectroEye mjeri faktor refleksije u intervalu valnih duljina od 380 do 730 nm, za svakih 10 nm (optička razlučivost uređaja) te su pomoću njega određene kolorimetrijske CIE L\*a\*b\* vrijednosti prije starenja i nakon starenja otisaka na svim analiziranim tiskovnim podlogama pri uvjetima: standardno osvjetljenje D50, status E i kut promatranja od 2° (slika 7.).



*Slika 7. X-Rite SpectroEye*

*Izvor: <https://lettero.com.pl/en/color-control/measuring-devices-x-rite/x-rite-spectroeye/>*



Tehničke specifikacije spektrofotometra SpectreEye X-Rate:

- Raspon valnih duljina: 380nm-730 nm
- Optička razlučivost: 10 nm
- Raspon mjerenja: 0 – 2,5D (Denzitometrija)
- Geometrija 45°/0°: ISO 13655:2009; DIN 5033
  
- Mjerna površina: Ø 4,5 mm
- Denzitometrijski standardi: ISO Status A, ISO Status E, ISO Status I, ISO Status T, DIN 16536, DIN 16536 NB, SPI
- Standardni promatrač: 2°/10°
- Standardni izvori svjetla: A, C, D50, D65, D75, F2, F7, F11, & F12

## 4. REZULTATI

### 4.1. Kolorimetrijske razlike otisnutih tiskovnih podloga nakon prirodnog starenja

Za svaki otisak izmjerene su kolorimetrijske vrijednosti prije prirodnog starenja i nakon prirodnog starenja uzoraka. Dobivene vrijednosti otisaka za pojedinu tiskarsku podlogu prije starenja uspoređuje se s vrijednostima nakon prirodnog starenja, te izračunava se kolorimetrijska razlika, odnosno  $\Delta E_{00}$ .

Kolorimetrijske razlike, odnosno promijene boja nakon prirodnog starenja u trajanju od 365 dana izračunate su nakon mjerenja kolorimetrijskih vrijednosti i prikazane u tablici.

*Tablica 3. Kolorimetrijska razlika otisnutih procesnih boja na analiziranim tiskovnim podlogama prije i poslije prirodnog starenja*

<i>Tiskovne podloge</i>	<i>Kolorimetrijska razlika <math>\Delta E_{00}</math> (sred. Vrijednosti)</i>			
	<i>Cijan</i>	<i>Magenta</i>	<i>Žuta</i>	<i>Crna</i>
K	2,99	2,28	4,00	1,29
N	3,16	1,84	4,01	3,13
1NP	2,65	2,27	3,94	0,56
2NP	3,03	3,06	4,00	0,72
3NP	2,06	2,72	4,14	1,08
1NJ	2,43	2,17	3,87	0,62
2NJ	3,14	2,34	3,96	0,61
3NJ	2,58	2,40	3,89	0,71
1NPR	2,58	3,21	3,98	1,20
2NPR	2,40	2,48	4,64	0,70
3NPR	2,23	2,74	4,18	0,67

Promatrajući izračunate kolorimetrijske razlike vidljivo je da uzorci otisnuti s cijanom i crnom bojom na tiskovnim podlogama s dodatkom slame žitarica sadrže manje vrijednosti kolorimetrijskih razlika u odnosu na tiskovne podloge izrađene od

recikliranih drvnih vlakancima. Jednake kolorimetrijske razlike dobivene su kod uzoraka otisnutih s žutom bojom te malo povećane s magentom bojom na tiskovnim podlogama s dodatkom slame žitarica u odnosu na tiskovne podloge s recikliranim drvnim vlakancima.

#### 4.2. Kolorimetrijske razlike otisnutih tiskovnih podloga nakon ubrzanog starenja od 48 sati

Nakon prvog intervala ubrzanog starenja od 48 sati izmjerene su kolorimetrijske vrijednosti otisnutih tiskovnih podloga s cijan, magentom žutom i crnom bojom.

Na svakom pojedinom otisku mjerenja su ponovljena 20 puta a srednja vrijednost kolorimetrijske razlike odnosno  $\Delta E_{00}$  prikazana je u tablici 4.

*Tablica 4. Kolorimetrijska razlika otisnutih laboratorijskih uzoraka procesnim bojama nakon ubrzanog starenja od 48 sati*

<b>Tiskovne podloge</b>	<b>Kolorimetrijska razlika <math>\Delta E_{00}</math> (sred. Vrijednosti)</b>			
	<b>Cijan</b>	<b>Magenta</b>	<b>Žuta</b>	<b>Crna</b>
K	6,22	5,31	3,95	1,59
N	7,00	5,10	4,30	2,43
1NP	5,33	3,84	3,19	1,26
2NP	4,91	3,45	3,06	1,91
3NP	3,57	3,40	2,62	1,35
1NJ	4,73	4,05	3,13	1,99
2NJ	3,14	3,62	2,91	1,54
3NJ	3,71	3,28	2,75	1,42
1NPR	5,50	3,74	3,09	1,79
2NPR	4,41	3,63	2,80	1,53
3NPR	3,23	2,98	2,34	1,36

Iz rezultata kolorimetrijskih razlika nakon prvog intervala ubrzanog starenja od 48 sati vidljivo je kako su otisci s crnom bojom najstabilniji, dok su vrlo nestabilni otisci dobiveni s cijan bojom.

Promatrajući uzorke s obzirom na tiskovne podloge vidljivo je da su sve tiskovne podloge s dodatkom pšenice, ječma i pšenoraži sadrže manje kolorimetrijske razlike u odnosu na tiskovne podloge od recikliranih drvnih vlaknaca. Na otiscima koji su načinjeni na tiskovnim podlogama s većim udjelom pulpe slame dobivene su manje kolorimetrijske razlike nakon ubrzanog starenja od 48 sati (tablica 4).

#### 4.3. Kolorimetrijske razlike otisnutih podloga nakon ubrzanog starenja od 96 sati

Nakon drugog intervala ubrzanog starenja od 96 sati izmjerene su kolorimetrijske vrijednosti otisnutih tiskovnih podloga s cijan, magentom, žutom i crnom bojom. .

Na svakom pojedinom otisku mjerenja su ponovljena 20 puta, a srednja vrijednost kolorimetrijskih razlika, odnosno  $\Delta E_{00}$  prikazana je u tablici 5.

*Tablica 5. Kolorimetrijska razlika otisnutih laboratorijskih uzoraka procesnim bojama nakon ubrzanog starenja od 96 sati*

<b>Tiskovne podloge</b>	<b>Kolorimetrijska razlika</b> <i><math>\Delta E_{00}</math> (sred. Vrijednosti)</i>			
	Cijan	Magenta	Žuta	Crna
K	8,24	6,33	4,70	1,91
N	8,72	6,46	5,56	2,47
1NP	6,92	4,95	4,18	1,45
2NP	6,69	4,39	4,11	2,08
3NP	4,82	4,12	3,33	1,36
1NJ	6,71	5,10	3,89	2,10
2NJ	4,23	4,36	3,76	1,47
3NJ	4,15	3,90	3,31	1,55
1NPR	6,92	4,56	4,11	1,93
2NPR	5,37	4,49	3,64	1,91
3NPR	3,89	3,98	2,89	1,41

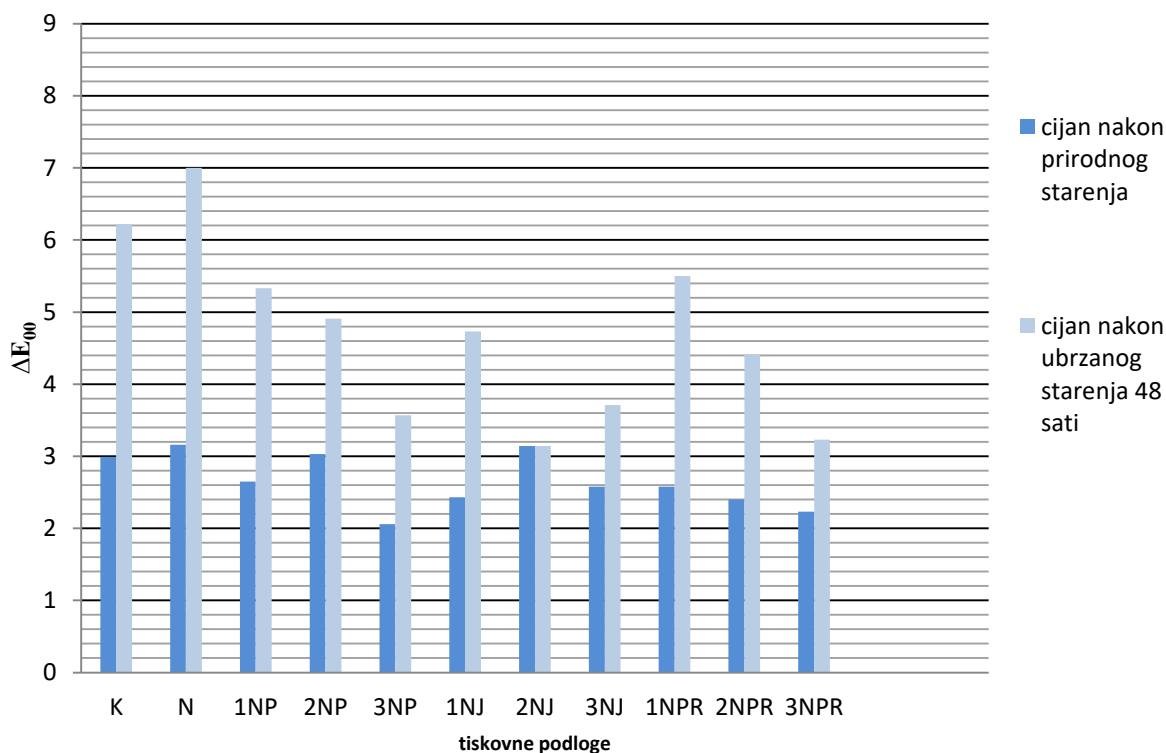
Nakon ubrzanog starenja u periodu od 96 sati dobivene su manje promjene u obojenju kod otisaka koji su izvedeni na tiskovnim podlogama s dodatkom pulpe slame u odnosu na otiske dobivene na tiskovnim podlogama s drvnom pulpom.

Vrlo slične kolorimetrijske razlike uočljive su kod svih uzoraka otisnutih s crnom bojom ne ovisno o tiskovnoj podlozi.

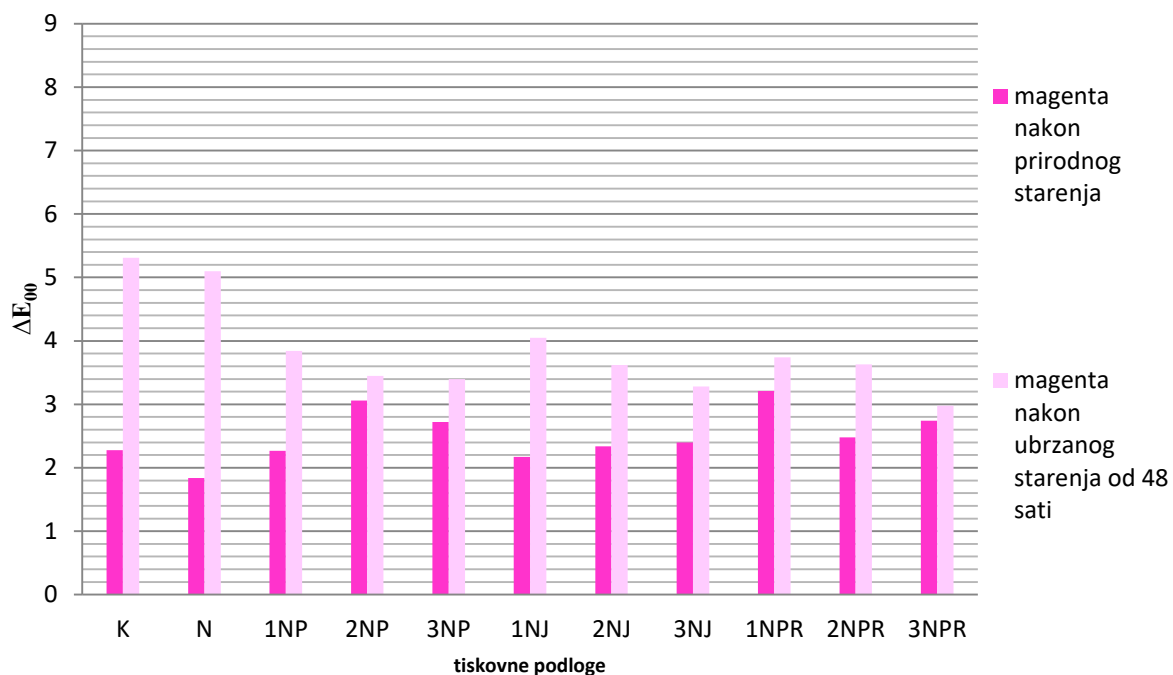
Cijan otisci sadrže najveće vrijednosti kolorimetrijske razlike (do  $\Delta E_{00}=8,72$ ) što je prosječnom promatraču vidljivo kao velika razlika, dok uzorci otisnuti s crnom sadrže najmanje kolorimetrijske vrijednosti ne vidljive prosječnom promatraču (do  $\Delta E_{00}=2,47$ ) (tablica 5).

#### 4.4. Kolorimetrijska razlika nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 48 sati

Na slikama od 8 do 11 prikazane su kolorimetrijske razlike nakon prirodnog starenja i ubrzanog starenja od 48h otisnutih laboratorijskih uzoraka procesnim bojama cijan, magentom žutom i crnom na tiskovnim podlogama s drvenom pulpom te s dodatkom pulpe slame žitarica pšenice ječma i pšenoraži.

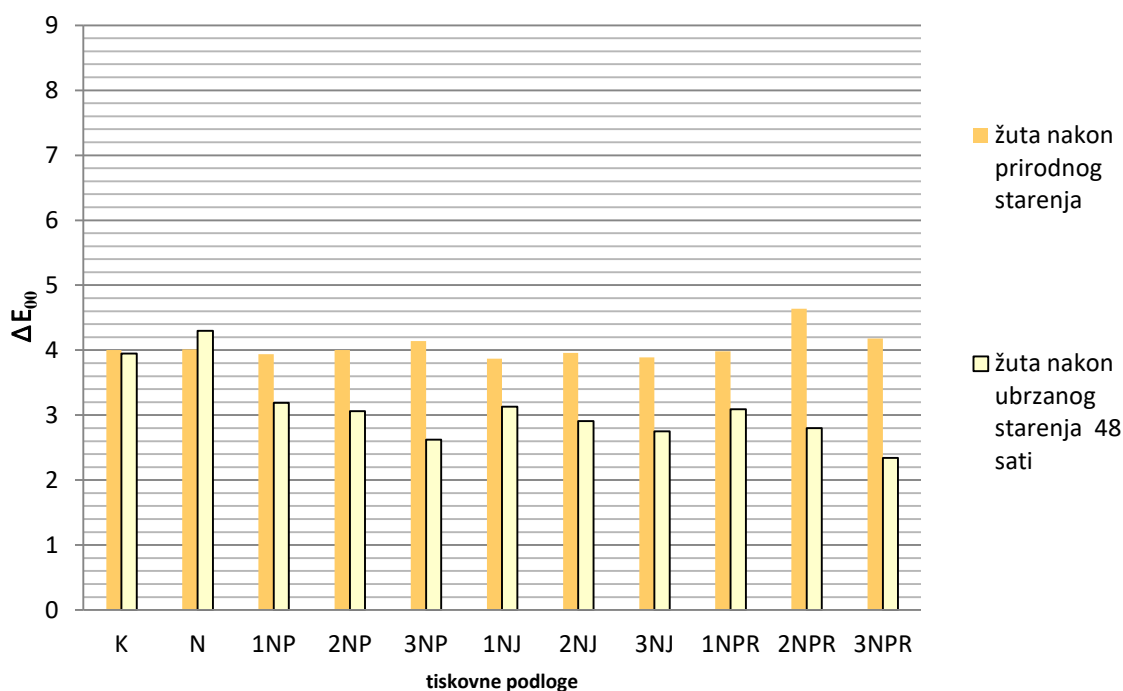


Slika 8. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s cijan bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 48 sati



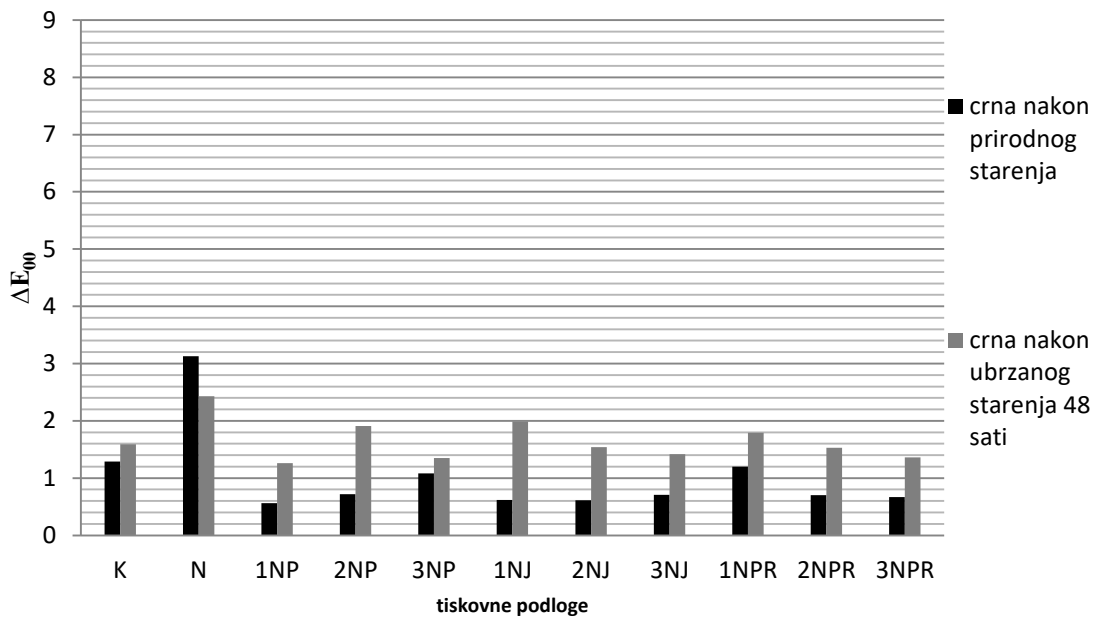
Slika 9. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s magenta bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 48 sati

Otisci na kontrolnom papiru (N) i otisci na komercijalnom papiru (K) sadrže najizraženije promjene u obojenju kod uzoraka otisnutih s cijan i magenta bojom nakon ubrzanog starenja od 48 sati dok su manje promjene vidljive kod uzoraka otisnutih na tiskovnim podlogama s dodatkom slame žitarica. Vidljivo je da prirodnim starenjem dobivene su manje kolorimetrijske razlike otisaka u odnosu na ubrzano starenje nakon 48 sati (slika 8 i 9).



*Slika 10. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s žutom bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 48 sati*

Iz slike 10. vidljivo je da otisci koji su dobiveni s žutom bojom na tiskovnim podlogama s dodatkom slame pšenice, ječma i pšenoraži sadrže veće promjene boje nakon prirodnog starenja od 365 dana u odnosu na kolorimetrijske razlike nakon ubrzanog starenja u prvom intervalu. Jedino uzorak otisnut na laboratorijskom recikliranom papiru (N) sadrži malo veće promijene nakon ubrzanog starenja od 48 sati.



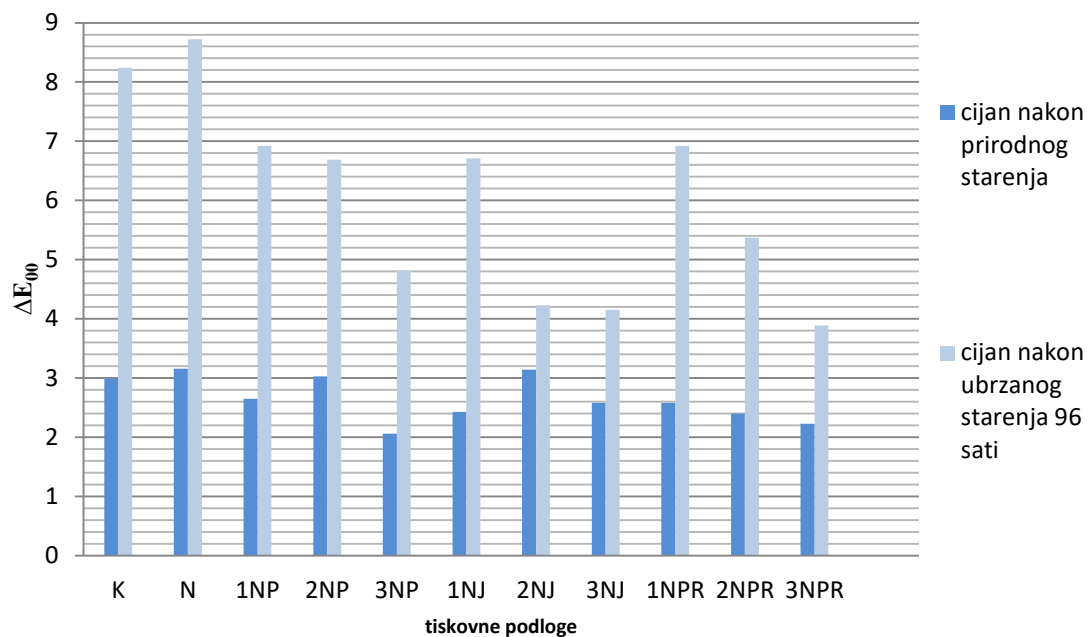
Slika 11. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s crnom bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 48 sati

Uzorci otisnuti s crnom bojom pokazuju slično ponašanje kao i uzorci otisnuti s cijan i magenta bojom, odnosno ubrzano starenje više utječe na promjene u obojenju u odnosu na prirodno starenje (slika 11).

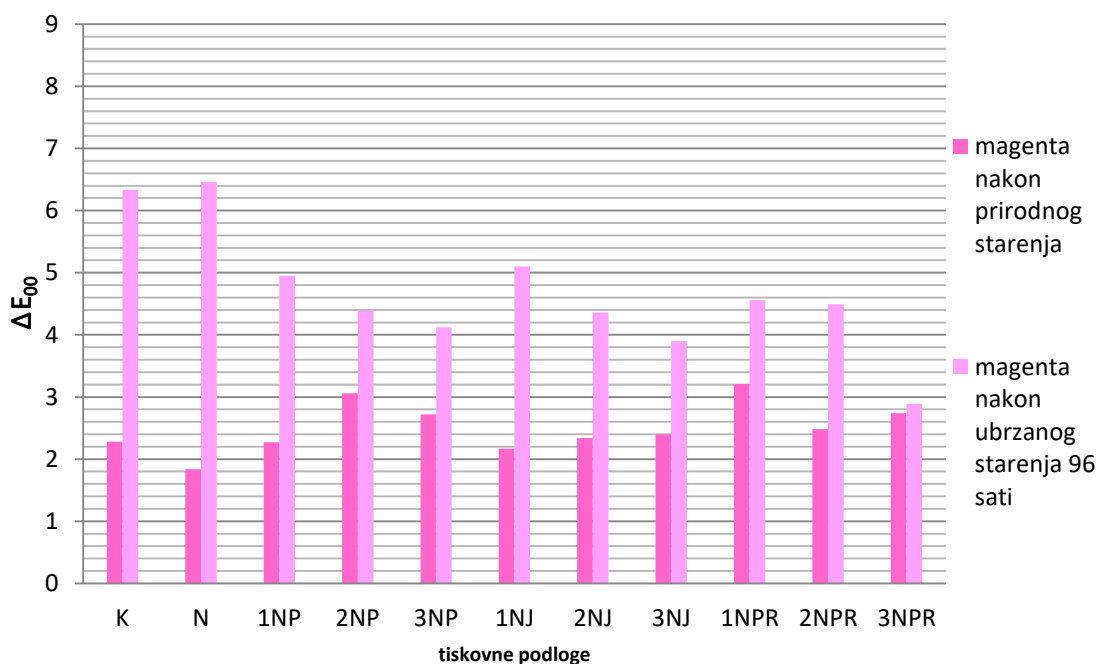
#### 4.5. Kolorimetrijska razlika nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 96 sati

Na slikama od 12 do 15 prikazane su usporedbe razlike u kolorimetrijskim razlika vrijednostima nakon prirodnog starenja i ubrzanog starenja od 96 sati otisnutih laboratorijskih uzoraka s cijan, magentom, žutom i crnom tiskovnom bojom.

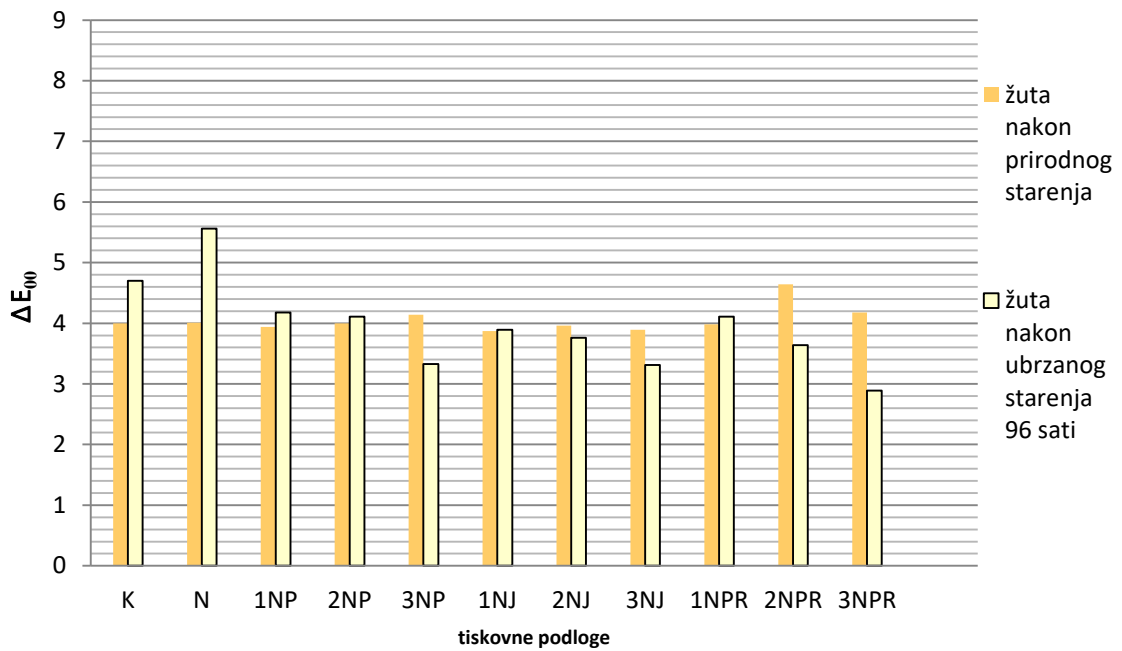




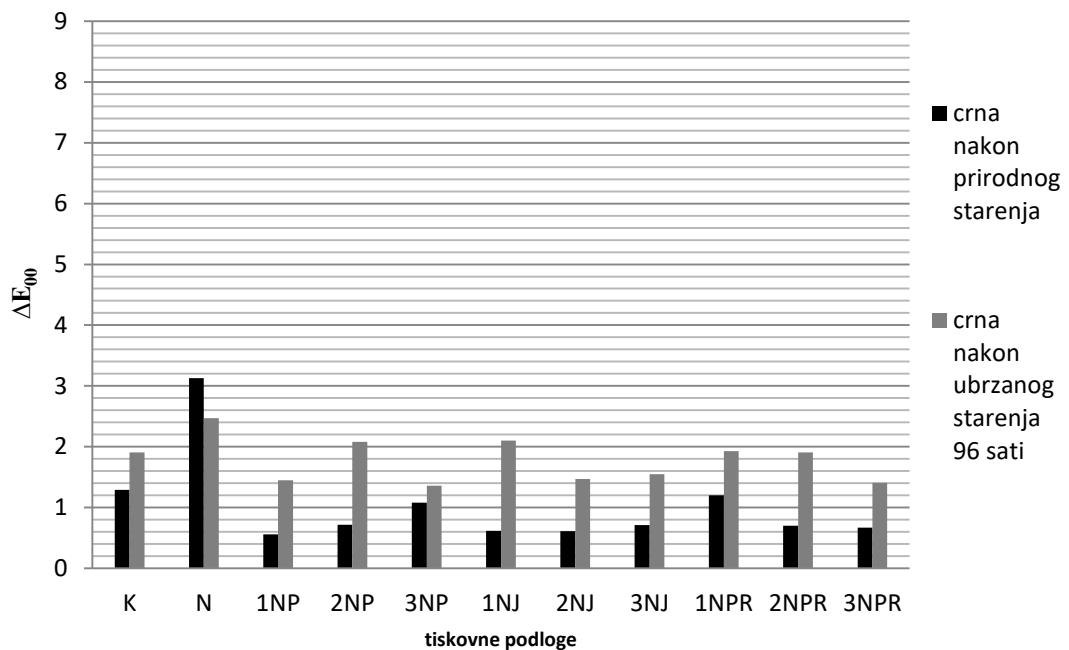
Slika 12. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s cijan bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 96 sati



Slika 13. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s magenta bojom nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 96 sati



Slika 14. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s žutom bojom nakon prirodnog i ubranog starenja od 96 sati

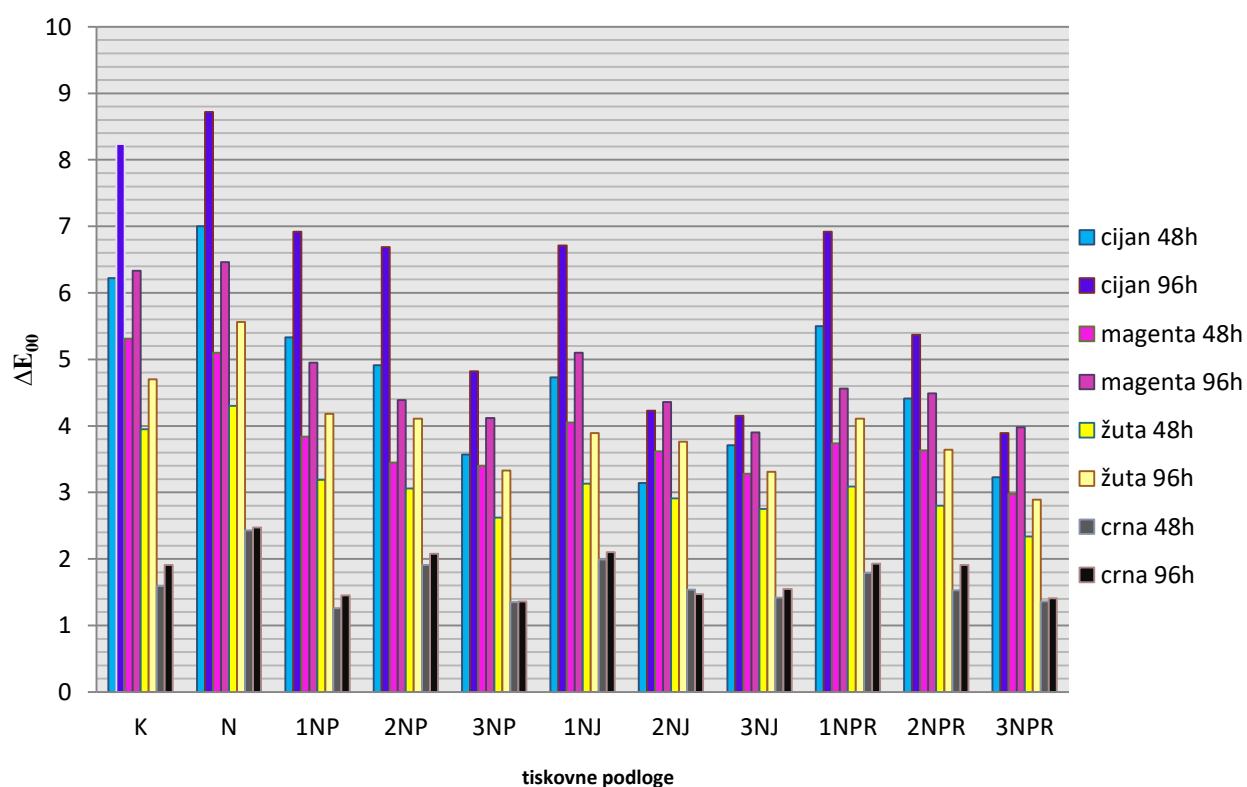


Slika 15. Usporedba kolorimetrijskih razlika tiskovnih podloga otisnutih s crnom bojom nakon prirodnog i ubranog starenja od 96 sati

Izrazito velike kolorimetrijske razlike vidljive su na uzorcima otisnutim s cijan, magentom i crnom bojom na svim tiskovnim podlogama nakon 96 sati ubrzanog starenja, a najveće razlike uočavaju se kod otisaka načinjenih od recikliranim drvnih vlaknaca ( $\Delta E_{00}$  do 8,7). Obrnuto ponašanje uočava se jedino kod otisaka s crnom bojom na laboratorijskom papiru od drvnih vlaknaca (slike 12-13,15).

Na slici 14. prikazane su kolorimetrijske razlike uzoraka otisnutih s žutom bojom. Vidljivo je da svi uzorci pokazuju slične promijene u obojenju nakon prirodnog i ubrzanog starenja od 96 sati. Vrlo mala odstupanja uočavaju se jedino kod uzoraka na tiskovnim podlogama od recikliranih drvnih vlaknaca (N).

Na slici 16 vidljive su kolorimetrijske razlike dobivene računanjem i mjerenjem otisnuti uzoraka na svim tiskovnim podlogama s svime tiskovnim bojama (cijan, magentu, žutu i crnu) nakon dva tretmana ubrzanog starenja, od 48 sati i od 96 sati.



Slika 16. Usporedba kolorimetrijskih razlika otisnutih tiskovnih boja podloga nakon dva tretmana ubrzanog starenja od 48 i od 96 sati

Promatrajući kolorimetrijske razlike vidljivo je kako su uzorci otisnuti s crnom bojom na svim analiziranim tiskovnim podlogama najstabilniji na ubrzano starenje (max  $\Delta E_{00}=2,5$ ), dok su najnestabilniji uzorci oni koji su otisnuti s cijan bojom.

## 5. ZAKLJUČAK

Prirodnim starenjem te starenjem pod povišenom temperaturom i zračenje s ksenon lampom u uređaju SunTEST XLS+ vršena je analiza optičke stabilnosti otisaka na laboratorijskim podlogama s alternativnim vlakancima. Na osnovu dobivenih rezultata istraživanja zaključeno je:

- Otisci na tiskovnim podlogama koje sadrže pulpu slame pšenice, ječma i pšenoraži sadrže manje ili jednake promijene u obojenju nakon prirodnog starenja u odnosu na otiske načinjene na tiskovnim podlogama od recikliranih drvnih vlakanca.
- Najveću nestabilnost imaju uzorci otisnuti s žutom bojom na svim tiskovnim podlogama, dok najbolju stabilnost na prirodnu starenje imaju uzorci otisnuti s crnom bojom na svim tiskovnim podlogama.
- Nakon ubrzanog starenja od 48 sati sve tiskovne podloge s dodatkom slame žitarica pokazuju veću stabilnost neovisno o tiskovnoj boji u odnosu na tiskovne podloge dobivene od recikliranih drvnih vlakana.
- S povećanjem udjela pulpe slame u tiskovnim podlogama dobivaju se otisci koji imaju veću stabilnost nakon ubrzanog starenja od 48 sati.
- Prirodnim starenjem u periodu od 365 dana kod otisaka s cijan, magentom i crnom bojom na svim tiskovnim podlogama dobivene su manje promijene u boji u odnosu na ubrzano starenje od 48 sati i od 96 sati
- Uzorci otisnuti s žutom bojom na svim tiskovnim podlogama sadrže veće promijene u boji nakon prirodnog starenja u ormaru u odnosu na ubrzano starenje u intervala od 48 sati
- Ubrzanim starenjem od 96 sati dobivene su jednake kolorimetrijske razlike kao i kod prirodnog starenje uzoraka otisnutih s žutom bojom na svim analiziranim tiskovnim podlogama

## 6. LITERATURA

1. \*\*\*<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/inkjet-printing-technology> (24.6.2020.)
2. \*\*\*[https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper\\_pdfs/110-001\\_a\\_guide\\_to\\_understanding\\_color\\_communication/110-001\\_understand\\_color\\_en.pdf](https://www.xrite.com/-/media/xrite/files/whitepaper_pdfs/110-001_a_guide_to_understanding_color_communication/110-001_understand_color_en.pdf) ( 2.7.2020.)
3. \*\*\*<https://hr.wikipedia.org/wiki/Papir> (24.6.)
4. \*\*\*<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/the-effect-of-straw-fibers-in-printing-papers-on-dot-reproduction-attributes-as-realized-by-uv-inkjet-technology/> (7.7.2020)
5. Majnarić I., Osnove digitalnog tiska, 2015., Zagreb
6. Influence of straw pulp in printing substrate on stability of digital prints (International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH 2017, Ljubljana, 13. - 15.09.2017.)
7. \*\*\* <https://www.mdpi.com/2072-666X/8/6/194/htm> ( 20.7.2020.)
8. Plazonic, I., Bates, I., Barbaric-Mikocevic, Z. (2016). The Effect of Straw Fibers in Printing Papers on Dot Reproduction Attributes, as Realized by UV Inkjet Technology. BioResources, 11(2), pp. 5033-5049
9. \*\*\*<https://axereal.hr/download/publikacije1/AgrotehnikaPsenice1532017.pdf>(11.8. 2020)
10. \*\*\*<https://www.agroklub.com/sortna-lista/zitarice/jecam-95/> (12.8.2020)
11. Kulčar R. (2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV termokromnih boja, Doktorska disertacija, Grafički fakultet
12. \*\*\*[https://canopyplanet.org/wpcontent/uploads/2015/04/FINAL\\_ManufacturingPaperfromStraw.pdf](https://canopyplanet.org/wpcontent/uploads/2015/04/FINAL_ManufacturingPaperfromStraw.pdf)
13. \*\*\*<https://rcco.hr/recikliranje-papira/>
14. Plazanic I. (2014). Slama žitarica kao alternativni izvor vlaknaca u izradi papira za novinski tisak, Doktorski rad, Grafički fakultet
15. \*\*\*<https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61456>
16. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=46541>