



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

ZAVRŠNI RAD

Lucija Majetić



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

SVOJSTVA OTISAKA OSLOJENIH PREMAZOM OD
POLIKAPROLAKTONA S DODATKOM SILICIJEVOG
DIOKSIDA

Mentor:

doc. dr. sc. Tomislav Cigula

Student:

Lucija Majetić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET
Getaldićeva 2
Zagreb, 9. 9. 2020.

Temeljem podnijetog zahtjeva za prijavu teme završnog rada izdaje se

RJEŠENJE

kojim se studentu/ici Luciji Majetić, JMBAG 0128061801, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Svojstva otisaka oslojenih premazom od polikaprolaktona s dodatkom silicijevog dioksida, 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

Zahvaljujući svojim dobrim svojstvima, cijeni, mogućnosti recikliranja i oplemenjivanja, papir i karton sve se više primjenjuju za izradu ambalaže. Zaštita takvih materijala najčešće se provodi premazivanjem ili lakiranjem.

Cilj ovog rada je odrediti kako premaz od biorazgradivog polimera s dodatkom nanočestice utječe na svojstva otisaka. U svrhu istraživanja pripremljeni su uzorci funkcionalnog premaza dodavanjem silicijevog dioksida u otopljeni polikaprolakton. Utjecaj funkcionalnog premaza ispitan je određivanjem sjaja, propusnosti na vodenu paru te kolorimetrijskih vrijednosti.

Rezultati istraživanja su pokazali da svi uzorci prolaze standardizirano otiskivanje u skladu s ISO12647-2:2013. Masena koncentracija SiO₂ nema značajan utjecaj na kolorimetrijske vrijednosti. Povećanje masenog udjela SiO₂ u nanokompozitu smanjuje sjaj. Maseni udio nanočestica u premazu uzrokuje smanjenje propusnosti na vodenu paru, no u ispitivanom rasponu koncentracija SiO₂ na ofsetnom papiru nije postignut napredak u odnosu na otisak bez premaza.

Ovo istraživanje pokazalo je da se premazi PCL s dodanim nanočesticama SiO₂ mogu koristiti u proizvodnji ambalaže, ali ispitivani raspon koncentracija nanočestica u premazu nije rezultiralo sa značajnim unaprjeđenjem ispitivanih svojstava.

Ključne riječi:

ambalaža, polikaprolakton, silicijev dioksid, ofsetni tisak, kolorimetrijska razlika

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
1.1.	Izbor teme završnog rada	1
1.2.	Cilj završnog rada	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1.	Ambalaža	2
2.1.1.	Podjela ambalaže.....	2
2.1.2.	Funkcije ambalaže.....	3
2.1.3.	Papirna i kartonska ambalaža	4
2.2.	Biorazgradivi polimeri	6
2.2.1.	Polikaprolakton	7
2.3.	Nanočestice	9
2.3.1.	Silicijev dioksid.....	9
2.4.	Polimerni kompoziti.....	10
2.4.1.	Polimerni nanokompoziti	11
2.5.	Izrada ambalaže.....	11
2.5.1.	Ofsetni tisak	12
2.5.2.	Tiskarske boje	14
2.5.3.	Lakovi i premazi	14
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1.	Priprema uzoraka	16
3.2.	Korištene mjerne metode	16
3.2.1.	Spektrofotometrija.....	16
3.2.2.	Sjajnost uzoraka	18
3.2.3.	Ispitivanje propusnosti na vodenu paru (WVTR)	18
3.3.	Korišteni mjerni uređaji	19
3.3.1.	Spektrofotometar.....	19
3.3.2.	Glossmetar	20
3.3.3.	Analitička vaga.....	20
4.	REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1.	Rezultati kolorimetrijskih mjerenja	22
4.2.	Rezultati mjerenja sjaja	26
4.3.	Rezultati propusnosti na vodenu paru	27
5.	ZAKLJUČAK	29
6.	LITERATURA.....	30

1. UVOD

1.1. Izbor teme završnog rada

U današnje vrijeme sve je veća primjena ambalaže što zahtijeva i sve više brige o zaštiti okoliša. Grafička industrija ima sve veći udio u tome jer obuhvaća djelatnosti poput izrade bojila, papira, lakova, tiskovnih formi i slično. Važno je smanjiti sječu stabala te što je više moguće reciklirati papir, reducirati hlapljive organske spojeve iz bojila i premaza, kao i smanjiti količine škarta boljim osmišljavanjem i dizajniranjem ambalaže.

Jedan od načina unapređenja je korištenje funkcionalnih premaza od biorazgradivih materijala. No kako je sve veća konkurencija tržišta veći su i standardi stoga je važno da takva ambalaža zadrži kvalitetu, funkcionalnost i konkurentu cijenu.

1.2. Cilj završnog rada

Cilj rada je ispitati kako funkcionalni premaz od biorazgradivog polimera polikaprolaktona s dodatkom silicijevog dioksida utječe na svojstva osnovnog materijala te unaprijediti sustav pakiranja uz zadržavanje kvalitativnih parametara, a smanjiti negativne učinke na okoliš.

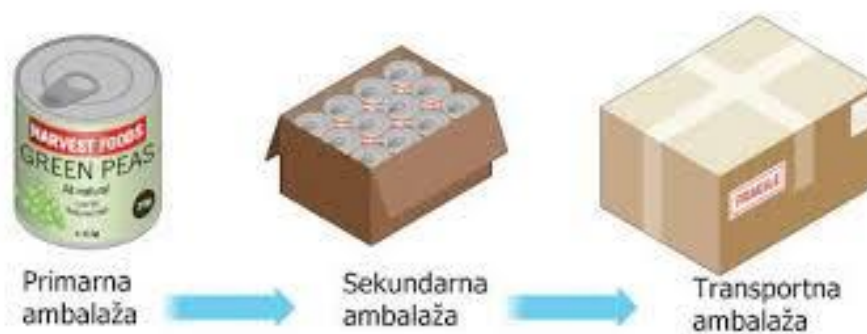
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ambalaža

Pojam ambalaže obuhvaća sredstva za pakiranje kao i pomoćna sredstva za pakiranje. Njena svrha je zaštita proizvoda od vanjskih utjecaja, ali i zaštita okoline od štetnih utjecaja samog proizvoda [1]. Zahvaljujući suvremenim dostignućima poput novih ambalažnih materijala, novih oblika ambalaže te novih tehnika pakovanja, počinje se pakovati i roba koja prije nije imala takvih mogućnosti. Također promjene u načinu života stanovništva dovode do potražnje za pakovanjem prehrambenih namirnica i roba široke potrošnje [2].

2.1.1. Podjela ambalaže

Ambalažu prema osnovnoj namjeni možemo podijeliti na primarnu, sekundarnu i tercijarnu ambalažu (Slika 1.).



Slika 1. Ambalaža prema osnovnoj namjeni

(Izvor: <https://repositorij.unin.hr/islandora/object/unin%3A152/datastream/PDF/view>)

Primarna ili prodajna ambalaža ima svrhu pakiranja robe široke potrošnje. Osim što prezentira robu kupcima, ambalaža štiti originalna svojstva poput mirisa, okusa i boje. Potiče kupca na kupnju te daje bitne informacije i omogućava lako korištenje proizvoda.

Sekundarna ili skupna ambalaža naziv je za ambalažnu jedinicu koja sadrži veći broj prodajnih jedinica pri čemu racionalizira pakiranje robe i olakšava njezino rukovanje u trgovinama. Proizvod je pristupačan u skupini i pojedinačno, odnosno ambalaža se može izdvojiti od proizvoda bez da utječe na njegova svojstva.

Tercijarna ili transportna ambalaža ima zadatak da prilikom transporta, skladištenja te manipulacijom robe zaštititi proizvod od bilo kakvih oštećenja, posebice od mehaničkih opterećenja te atmosferskih utjecaja. Većinom njezin izgled nije bitan za prodaju jer ne dolazi u kontakt sa kupcima.[2] Za izradu transportne ambalaže koriste se ovijajuće folije, trake za vezanje, kartonska ambalaža te ljepljive pakirne trake koje spajaju više skupnih ili prodajnih jedinica u cjelinu. [3]

2.1.2. Funkcije ambalaže

Ambalaža predstavlja trošak koji je opravdan tek kada se postigne neka korist veća ili barem jednaka trošku, a da bi se postigla korist ambalaža treba izvršiti određene funkcije. Razlikujemo četiri funkcije ambalaže, a to su zaštitna, skladišno-transportna, prodajna i upotrebna funkcija.

Zaštitna funkcija ambalaže ima svrhu zaštite robe od mehaničkog naprezanja, fizičkih i kemijskih te atmosferskih utjecaja, kao i od djelovanja insekata, glodavaca te mikroorganizama. Osim što štiti ambalažu od vanjskih utjecaja, štiti i okolinu od štetnih utjecaja određenih proizvoda. Tijekom transporta, manipulacije i skladištenja često može doći do oštećenja robe većinom kao posljedica mehaničkog naprezanja robe, a izazvanog djelovanjem mehaničkih sila. Razlikujemo dinamičke i statičke sile koje će oštetiti robu ukoliko je intenzitet njihova djelovanja veći od onog koji dopušta sama roba. Da bi se izbjegle posljedice poput drobljenja, razbijanja i savijanja, roba se pakira u ambalažu koja preuzima višak djelovanja sila te na taj način sprječava oštećenje robe.

Zahvaljujući skladišno-transportnoj funkciji prodajna cijena robe može biti niža, a roba konkurentnija na tržištu. Skladištenje robe uzrokuje određene troškove koji utječu na cijenu proizvoda. Nastoji se smanjiti troškove skladištenja, a u tome pomaže ambalaža sa dobro realiziranim skladišnim funkcijama. Skladištenje vremenski povezuje proizvodnju i prodaju, dok ih transport povezuje prostorno. Razlikujemo unutrašnji i vanjski transport, pri čemu se unutrašnji odnosi na transport od zadnjeg dijela u proizvodnom procesu do skladišta proizvođača, dok vanjski transport obuhvaća prijevoz robe javnim prometnicama odnosno brodski, željeznički, cestovni i zračni transport.

Kupac na policama trgovine treba zapaz

iti proizvod u mnoštvu istih ili sličnih, zatim se treba odlučiti na kupovinu baš tog proizvoda. Prodajna funkcija ambalaže obuhvaća racionalizaciju prodaje, pakovanje količine robe koja odgovara potrebama kupaca, povećanje opsega prodaje te garanciju kvalitete i kvantitete robe.

Ambalaža treba omogućiti laku i nesmetanu upotrebu robe ,a to se postiže upotrebom funkcijom koja obuhvaća olakšavanje upotrebe robe, upotrebu ispražnjene ambalaže kao i ukrasno djelovanje ambalaže. Stoga je važno da ambalaža kupca zadovolji odnosom kvalitete i cijene kao i upotrebljivošću ambalaže. [2]

2.1.3. Papirna i kartonska ambalaža

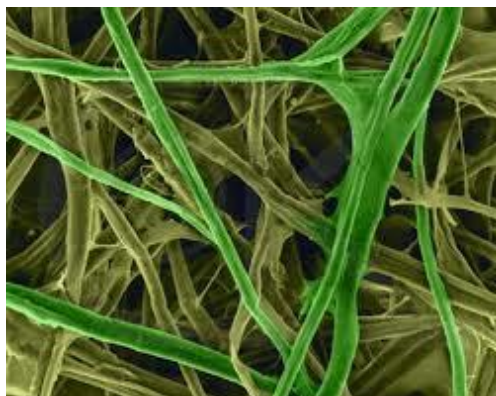
Papirna i kartonska ambalaža (Slika 2.) danas je jedna od važnijih zahvaljujući svojim dobrim svojstvima, niskim cijenama, biorazgradivosti, mogućnosti recikliranja i oplemenjivanja. Papir i karton nastali su ukrštavanjem, preplitanjem i međusobnim povezivanjem vlakanaca te se razlikuju po debljini i gramaturi. Jedna od predloženih podjela jest da je papir gramature do 150 g/m² i debljine do 0,3 mm , karton je gramature od 150 do 450 g/m² i debljine od 0,3 do 2,0 mm, dok je ljepenka gramature iznad 450 g/m² i debljine iznad 2,0 mm. [4]



Slika 2. Kartonska ambalaža

(Izvor: <https://www.kartonaza.hr/>)

Papir je dvodimenzionalna tvorevina mrežaste strukture izrađena od celuloznih vlakana koja se međusobno isprepliću (Slika 3.).



Slika 3. Mrežasta struktura papira

(Izvor: http://materijali.grf.unizg.hr/media/PAPIR%20vjezba%201_new.pdf)

Proizvodi se na papir-stroju iz suspenzije celuloznih vlakana u vodi. Osnovni sastojci papira su vlakna i dodaci vlaknima. Vlakna mogu biti biljnog i životinjskog porijekla, mineralna i sintetska. Dodaci za izradu papira su punila, keljiva i bojila. Najčešće sirovine koje se koriste za izradu papira su celuloza, drvenjača, stari papir i polutvorina. Bezdrveni papiri ne sadrže poluceluloze i drvenjače te se za njihovu proizvodnju može upotrijebiti sulfitna i sulfatna celuloza. Od sulfitne celuloze se proizvode papiri kojima je bitna boja i svojstva površine, dok se od sulfatne proizvode papiri za koje je važna čvrstoća na kidanje kao i druga mehanička svojstva. Kako je drvenjača jeftina sirovina, od nje se češće proizvode kartoni i ljepenke te novinski papir. Pri izradi papira te njihovom načinu dorade razlikujemo nepremazane i premazane papire. Premazani papiri mogu biti jednostrano premazani i takve nazivamo „kromo“ papirima, a obostrano premazani papiri često zvan kao papiri za umjetnički tisak odnosno „kustdruck“ papiri, koji mogu biti sjajnog ili mat premaza. [5]

Karton je materijal sastavljen od tri ili više slojeva celuloznih vlakana, a proizvodi se na stroju s okruglim sitom s više korita za pulpu. Količina recikliranih vlakana definira mehanička, optička i kemijska svojstva kao i cijenu kartona. Ima široku primjenu radi velikog udjela recikliranog papira te mogućnosti ponovnog recikliranja nakon upotrebe. Karton kojemu je gornji sloj izrađen od bijelih recikliranih vlakana bez sita naziva se kromo-nadomjestak. Nakon izrade karton se može površinski obraditi kalandriranjem ili premazivanjem. [6,7]

Ljepenka je višeslojni karton koji se ne može saviti, a slojevi su mu jednake kvalitete. Ima vrlo dobra mehanička svojstva. Razlikujemo sivu, smeđu i bijelu ljepenkicu ovisno o sirovinama koje su se koristile pri izradi. Ukoliko je ljepenka izrađena od valovitih i ravnih međusobno slijepljenih slojeva onda se ona naziva valovitom ljepenkicom. [2]

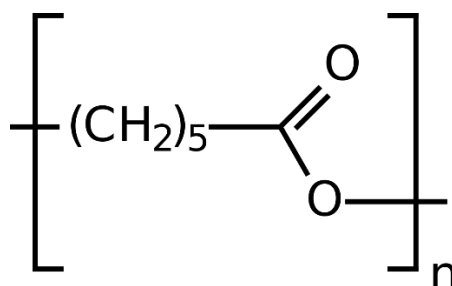
2.2. Biorazgradivi polimeri

Biorazgradnja je vrsta razgradnje izazvana djelovanjem mikroorganizama poput gljivica, algi i bakterija. Biomasa, ugljikov dioksid i metan produkti su biorazgradnje. Razlikujemo dvije vrste biorazgradnje, aerobnu i anaerobnu biorazgradnju. Aerobna biorazgradnja odvija se uz prisutnost kisika pri čemu se stvara ugljikov dioksid, dok se anaerobna biorazgradnja odvija bez prisutnosti kisika stvarajući metan. Ukoliko se biorazgradivi materijali pretvaraju u plin, vodu, minerale i ostatke biomase može se reći da se odvija proces mineralizacije. Razgradnjom polimera pod utjecajem vanjskih čimbenika poput topline, kemikalija i svjetlosti dolazi do promjene svojstava često zvano kao „starenje“ polimera. Te promjene većinom su neželjene kada se događaju tijekom uporabe, no mogu biti i poželjne u slučaju biorazgradnje. [8]

Biorazgradivi polimeri su vrsta polimernih materijala koji nastaju postupkom biosinteze u živim organizmima ili se kemijski sintetiziraju iz bioloških materijala. Razlikujemo bioizvorne polimere koji nastaju biosintezom u prirodi te polimere s bioosnovom koji nastaju sintezom monomerne jedinice na osnovi bioresursa. Neki od biopolimera su biorazgradivi što znači da se uz pomoć mikroorganizama razlažu na vodu i ugljikov dioksid, a neki su kompostabilni odnosno kompostiraju se i razlažu u otprilike šest mjeseci te pritom ne stvaraju nikakve štetne spojeve [7]. Konvencionalne polimere mikroorganizmi ne mogu razgraditi jer imaju duge lančane molekule koje su međusobno dobro vezane. Biorazgradivi polimeri imaju kemijsku strukturu koja daje posebne uporabne karakteristike, također ambalaža izrađena od tih polimera sprječava gubitak vlage [9].

2.2.1. Polikaprolakton

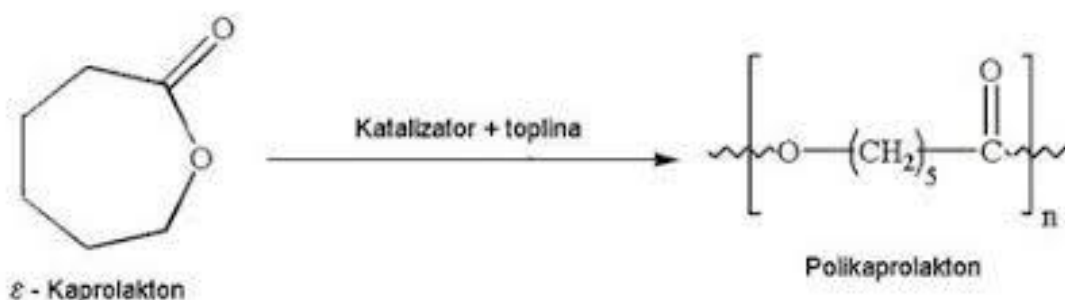
Polikaprolakton je biorazgradivi alifatski polimer, sintetiziran ranih 1930-ih godina.



Slika 4: Strukturna formula polikaprolaktona

(Izvor: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Polikaprolakton>)

Proizvodi se iz sirove nafte, a nastaje polimerizacijom otvaranjem prstena monomera ϵ -kaprolaktona (slika). Razlikujemo anionske, kationske, slobodno radikalske i koordinacijske mehanizme koji mogu utjecati na polimerizaciju polikaprolaktona. Za kataliziranje polimerizacije koriste se katalizatori poput kositrenog-oktoata, dok se alkoholi malih molekulskih masa koriste za kontrolu molekulske mase polimera. [10]



Slika 5: Polimerizacija ϵ -kaprolaktona

(Izvor: <https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A450/datastream/PDF/view>)

Moguće je proizvesti polikaprolakton različite molekulske mase i disperziteta, promjenom uvjeta tijekom reakcije poput promjene temperature i trajanja polimerizacije, omjera monomera i otapala, prisutnošću katalizatora te njegove vrste i koncentracije. Promjenom nekih od uvjeta dolazi i do različite degradacije PCL-a te njegovih mehaničkih svojstava. [11]

Polikaprolakton je hidrofoban i semikristalan polimer kojemu se kristalnost smanjuje povećanjem molekulske mase. Dobre je topljivosti i kompatibilnosti. Pri sobnoj temperaturi je mekan te nalikuje na gumu. Ima nekoliko neuobičajenih svojstava koja ga razlikuju od ostalih alifatskih poliestera, a to su niska temperatura staklišta od približno -60°C kao i niska temperatura taljenja od 67°C . Ima nisku tvrdoću i prekidnu čvrstoću te veliko prekidno produljenje. Smanjene je propusnosti na vodenu paru i povećanog svojstva vodootpornosti. Nemodificirani polikaprolakton uz pomoć mikroorganizama može se u potpunosti razgraditi, a proces je spor i traje dvije do tri godine. Dodatkom drugih polimera poboljšavaju mu se svojstva otpornosti na kidanje materijala i adheziju [7].

Primjena polikaprolaktona

Zahvaljujući svojoj biorazgradivosti, biokompatibilnosti, prilagodljivim svojstvima te niskoj cijeni njegova primjena postaje sve raznovrsnija. Široke je primjene u biomedicini, koristi se za prekrivanje rana, zatvaranje rana u obliku šavova te kirurških spojnica. Pogodan je za pripremu 3D nosača za inženjerstvo koštanog tkiva. Polimerni filmovi koriste se kao aplikacije u zubnom, kožnom i tetivnom tkivu, a za to može poslužiti PCL formiranjem kompozita. Primjenjuje se i za izradu stomatoloških kompozita za punjenje korijenskih kanala zuba. Služi za kontrolirani prijenos lijeka. Koristi se i u estetskoj medicini i kozmetici tako što ubrizgavanjem u bore simulira proizvodnju kolagena. Nedostatak primjene kod bora je trajanje samo od 1 do 4 godina. PCL se primjenjuje za izradu biorazgradivih filmova za pakiranje. Najčešće se koristi u obliku mješavine u filmovima zbog niske elastičnosti i brze razgradnje. [12]

2.3. Nanočestice

Nanotehnologija istražuje i opisuje materiju manju od 100 nanometara, kako bi se stvorile strukture s novim svojstvima odnosno različitih veličina, sastava i oblika. Razvija se velikom brzinom, a primjenjuje se u različitim industrijama pokrivajući područja kemije, biologije, fizike i informatike. Omogućuje dobivanje novih, jeftinijih i lakših materijala.

Nanomaterijali su oni kojima je barem jedna dimenzija manja od 100 nm. Razlikuju se prema veličini, sastavu, morfologiji, aglomeraciji i ujednačenosti. Oblik i odnosi unutar nanočestice utječu na njenu veličinu i morfologiju. Dodaju se materijalima kako bi im se poboljšala tvrdoća, čvrstoća i druga mehanička svojstva. Postoje u obliku aerosola, suspenzija ili u aglomeriranom stanju. Prema nastanku razlikujemo namjerno načinjene i slučajne nanočestice. Sve se više počinju primjenjivati u ambalažnoj industriji, posebice za prehrambenu ambalažu za koju je izuzetno bitno skladištenje kao i uvjeti transporta. Nanočestice omogućavaju antibakterijsku i UV zaštitu proizvoda, kao i izradu ambalaže boljih barijernih i mehaničkih svojstava. Iako nanočestice imaju poželjna svojstva, ona u isto vrijeme mogu biti i štetna te je bitno provoditi istraživanja kako bi se smanjili mogući rizici. [7, 13]

2.3.1. Silicijev dioksid

Silicijev dioksid (SiO_2) (Slika 6.) ili silika prirodni je mineral kremen koji se može pronaći u prirodi u 17 različitih oblika od kojih su najpoznatiji kvarc i opal. Vrlo je tvrda i inertna tvar otporna na kemikalije te gotovo netopljiva u kiselinama i vodi. Nije samozapaljiv kao nanočestica. Kako je glavni sastojak pijeska, može ga se naći u mnogim vrstama kamenja. Razlikujemo dvije skupine, kristalni i amorfni silicijev dioksid. Amorfni SiO_2 se klasificira prema načinu proizvodnje. Silika gelovi i silikati dobivaju se „vlažnim“ procesom, dok se pirogene ili „dimljene“ silike dobivaju na visokim temperaturama.



Slika 6. Silicijev dioksid

(Izvor: <http://ba.silicasupplier.com/precipitated-silica-powder/silica-used-for-animal-feed-as-anticaking.html>)

Glavne primjene su mu kao dodatak u proizvodnji gume i plastike, u građevini kao ojačavajuće punilo, u biomedicini kao stabilna i netoksična platforma za isporuke lijekova i terapije. Zbog svojih svojstava raspršivanja svjetlosti primjenjuje se u kozmetici. Također se koristi za izradu lakova i površinskih premaza te im poboljšava tvrdoću i otpornost na ogrebotine. Nanočestice su se počele primjenjivati i u prehrambenoj industriji kako bi poboljšale teksturu, izgled i okus prehrambenih proizvoda pa se u tu svrhu silicijev dioksid dodaje u hranu poput kuhinjske soli i začina kao tvar protiv slijepljanja i taloženja. [7,14]

2.4. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi u kojima je u polimernoj matrici dispergirano punilo. Punila se dodaju kako bi snizila cijenu proizvoda i poboljšala svojstva polimera. Da bi došlo do poboljšanja svojstva, interakcija između polimera i punila mora biti zadovoljavajuća, te se punilo mora dobro dispergirati u polimernoj matrici. Dodavanjem klasičnih mikropunila poboljšavaju se mehanička svojstva, a smanjuje se električna provodljivost i propusnost na kisik i vodenu paru. Zbog narušavanja nekih svojstva, poput gustoće i smanjenja prozirnosti, sve se više primjenjuju nanopunila.

2.4.1. Polimerni nanokompoziti

Polimerni nanokompoziti su sustavi u kojima je u polimernoj matrici dispergirano punilo nanometarskih dimenzija. S obzirom na strukturu razlikujemo tri vrste nanopunila (Slika 7.). Nanopunila s jednom nanometarskom dimenzijom su u obliku pločica, ljuskica ili listića. Nanopunila u obliku cijevi ili vlakna su s dvije nanometarske dimenzije. Istoosne čestice su nanopunila sa sve tri nanometarske dimenzije.[10]



Slika 7. Vrste nanopunila s obzirom na strukturu

(Izvor: Haviđić K., Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PCL kompozita, Diplomski rad)

Kako bi polimerni nanokompoziti imali dobra svojstva potrebno je razdvojiti čestice punila povezane jakim međučestičnim vezama te uspostaviti vezu polimer-nanočestica. Polimerni nanokompoziti imaju bolja optička, fizikalno-kemijska, mehanička i toplinska svojstva u odnosu na čisti polimer. Razlika u veličini čestice punila, veličina međupovršine, morfologija kompozita kao i udio matrice u međufaznom sloju dovode do različitih svojstava između nanokompozita i mikrokompozita. [15]

2.5. Izrada ambalaže

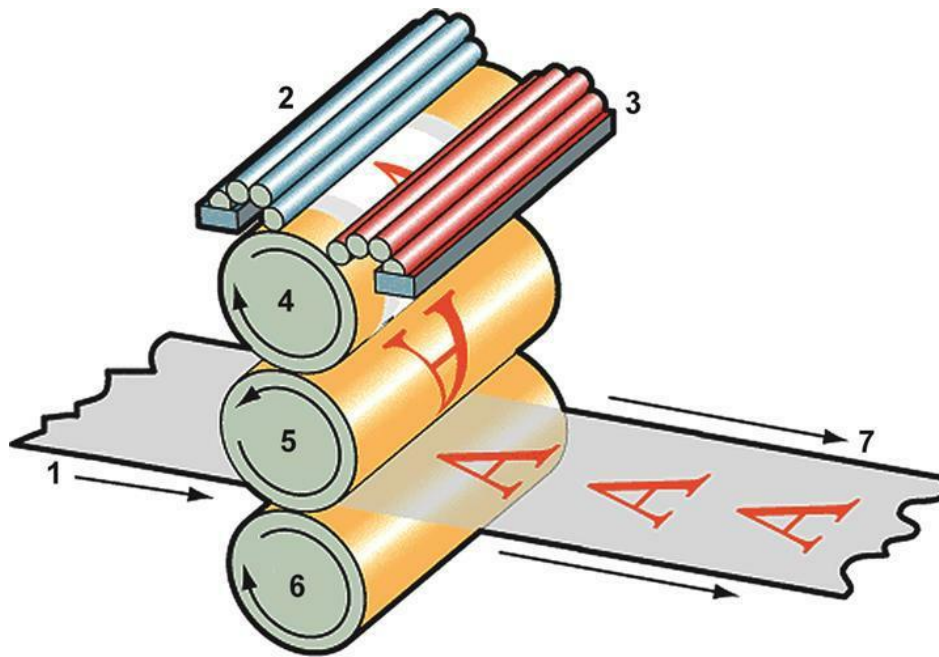
Izrada svakog grafičkog proizvoda pa tako i kartonskih kutija započinje od ideje koja dovodi do stvaranja teksta, slika i ilustracija. Tim ljudi zajednički dolazi do rješenja te u suradnji s proizvođačem ambalaže dogovara realizaciju svoje vizije. Nacrt proizvoda dizajnira se najčešće računalno putem jednog od mnogih komercijalnih računalnih programa. Kada je dizajn gotov, stvara se grafička računalna priprema tiska koja sadrži razne zapise proizvoda kao što su separacije boja, doradne linije i ostale informacije potrebne da se kvalitetno izradi proizvod. Nakon odobrene pripreme stvara se RIP

datoteka iz koje se radi montaža tiskovnog arka i maketa proizvoda. Zbog ušteda u tisku bira se najoptimalniji format tiskovnog arka. Tisak se najčešće vrši iz četiri boje opisane u CMYK separaciji. Nakon tiska slijedi izrada vizualnih efekata poput otiskivanja vruće folije, ukoliko ih ima. Nakon otiskivanja vruće folije vrši se slijepi tisak određenih segmenata koji se žele dodatno istaknuti te tisak za slijepu (Braillevo pismo) koji je najzastupljeniji na ambalaži za farmaceutsku industriju. Slijepi tisak radi se na strojevima za štancanje gdje se koriste klišeji u dva dijela, matrica s udubljenim tiskovnim elementima i patrica sa izbočenim tiskovnim elementima. Nakon tiska dodatnih efekata slijedi proces štancanja i žljebljenja gdje se za štancanje koriste oštre čelične trake koje režu tiskovnu podlogu dok se za žljebljenje koriste tupe čelične trake koje ne režu tiskovnu podlogu već služe za lakše formiranje kutije. Nakon štancanja slijedi istrgavanje kutija te njihov pregled prije samog ulaska u ljepljivost gdje se kutije savijaju i lijepu. Gotov proizvod stavlja se u transportne kutije i odlaže na palete te je spreman za isporuku kupcu. [16,17]

2.5.1. Ofsetni tisak

Ofsetni tisak je indirektna tehnika otiskivanja, a pripada skupini plošnog tiska. Karakteriziraju ga tiskovni elementi i slobodne površine koji su približno u istoj ravnini. Tiskovni elementi su hidrofobni i oleofilni, a napravljeni su tako da odbijaju vodu odnosno otopinu za vlaženje te prihvaćaju tiskarsku boju. Slobodne površine za razliku od tiskovnih elemenata prihvaćaju otopinu za vlaženje te pomoću nje odbijaju bojilo, odnosno oni su hidrofilni i oleofobni.

Strojevi su sastavljeni od ulagaćeg, tiskarskog i izlagaćeg dijela. Arci s horizontalnog ulagaćeg stola prelazeći preko kosog ulagaćeg mosta, nakon prolaska dvostrukog ulaganja, dolaze do čeonih maraka. Tu se zaustavljaju, a bočna marka ih dovodi u registar. Danas je najzastupljenije stepenasto ulaganje araka što daje veću brzinu jer dok se jedan arak ulaže u tiskovnu jedinicu, drugi su već na putu prema njoj. Tiskovna jedinica sastavljena je od tri cilindra, a to su temeljni, ofsetni te tiskovni cilindar (Slika 8).



Slika 8. Ofsetni tisak

1.Ulaz papira, 2.Otopina za vlaženje, 3.Bojilo, 4.Temeljni cilindar, 5.Ofsetni cilindar, 6. Tiskovni cilindar

(Izvor: <https://proleksis.lzmk.hr/39534/>)

Na temeljnom cilindru nalazi se tiskovna forma. Tiskovne forme koje se danas najviše koriste su aluminijske jer su jeftine te daju kvalitetne otiske. Prednost aluminijskih ploča je što se mogu razvijati u CTP (Computer to Plate) sustavu. Danas se najčešće koristi automatska zamjena ploča s tiskovnom formom. Ofsetni cilindar je prijenosni cilindar koji ima navlaku od gumiranog platna te prenosi otisak na tiskovnu podlogu, koja se nalazi na tiskovnom cilindru. Prvo se nanosi otopina za vlaženje na cijelu tiskovnu formu pomoću valjaka. Prihvaća se za slobodne površine jer su hidrofilne, dok se na tiskovne elemente ne prihvaća jer su hidrofobni. Zatim se nanosi bojilo koje se ne može prihvatiti na slobodne površine zato što je na njima otopina za vlaženje koja je oleofobna, a prihvaća se na oleofilne tiskovne elemente. Nakon zadnje tiskovne jedinice, smješten je uređaj za sušenje. U izlagaćem dijelu, čija je funkcija konstantno izlaganje otisnutih araka, nalazi se i uređaj za pudranje koji nanosi puder na otisak da bi se spriječilo preslikavanje otisaka. Sušenje UV ili IR zračenjem je puno učinkovitije, ali i skuplje rješenje. Takvo sušenje povećava temperaturu otisaka, stoga je nakon toga potrebno hlađenje. Nakon toga vrpca dovodi suhe arke na izlagaći stol.[18]

2.5.2. Tiskarske boje

Tiskarske boje su mješavine pigmenata ili bojila, punila, veziva, sušila te ostalih dodataka. Boja za ofsetni tisak smatra se najsloženijom, zato što je izložena djelovanju otopine za vlaženje i jer mora podnijeti dvostruki prijelaz. Ne smije u većoj količini emulgirati s vodom iz otopine za vlaženje. Potrebno je uskladiti viskoznost boje ovisno o brzini tiska kako bi se dobio oštar otisak bez da dođe do „čupanja“ papira. Nanos boje do 2 μm je nešto tanji nego kod drugih tehnika tiska, stoga koncentracija pigmenta u boji treba biti velika. Najčešće se suše oksipolimerizacijom, hlapljenjem i penetracijom. Sastav boja ovisi o procesu sušenja, vrsti i svojstvima tiskovne podloge, konstrukciji stroja kao i njegovoj brzini, otopini za vlaženje i sloju boje na otisku. [19]

2.5.3. Lakovi i premazi

Lakovi i premazi koriste se za premazivanje otisnute površine kako bi otisku dali dodatan sjaj, mehaničku zaštitu, otpornost na ulja i masti, vodootpornost te zaštitu od kisika. Lakovi su otopine smole u organskim otapalima te su tekućeg stanja. Prvi lakovi, koji su se radili otapanjem nitroceluloze u špiritu, ne sadrže hlapljive organske spojeve (VOC) i lagani su za primjenu u ofsetu stoga se još uvijek koriste. Lakovi se mogu nanijeti na tiskarskom stroju na običnoj tiskovnoj jedinici. Mana lakova je da nakon duljeg vremena na određenim valnim duljinama mogu poprimiti žućkasti ton. Lakovi se nazivaju i tekućinama na bazi ulja dok su premazi najčešće krutine dispergirane u vodi.

Premazi se mogu nanositi na otisak u liniji na tiskarskom stroju ili posebno izvan stroja. Premazi na vodenoj osnovi ne sadržavaju VOC spojeve stoga u manjoj mjeri zagađuju okoliš. Često se izrađuju na bazi akrilnih smola, zahvaljujući kojima imaju visok sjaj i čvrstoću otiska. Takvi premazi se suše hlapljenjem vode, a mogu sušiti i penetracijom. Sušenje se može ubrzati puhanjem zraka. Za razliku od lakova, premazi sporije suše i pritom koriste više energije. Starenjem ne žute te su bez mirisa. Osim premaza na vodenoj bazi koriste se i UV i EB premazi. Mogu se nanositi pomoću prilagođene tiskovne jedinice ili off line na posebnom uređaju. Njihova prednost je što suše brzinom tiska te ih nije potrebno pudrati. Suše procesom polimerizacije unutar samog premaza.

Problem predstavlja zračenje uređaja za sušenje koji su štetni za ljude i okoliš. Kako bi se poboljšalo sušenje, u premaze se dodaju fotoinicijatori koji pokreću proces polimerizacije. Imaju dobru otpornost na lužine stoga se koriste za ambalažu u koju se pakiraju sapuni i deterdženti. UV premazi mogu imati neugodan miris te nisu pogodni za ambalažu prehrambenih proizvoda. Do poteškoća dolazi prilikom zbrinjavanja otisaka premazanih tim premazima. [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka

Za potrebe istraživanja korištene su dvije vrste papira gramature 300 g/m², papir za umjetnički tisak sjajnog premaza, tvorničkog naziva Finesse gloss od UPM proizvođača te ofsetni papir proizvođača Sappi, tvorničkog naziva Tauro offset. Otiskivanje se izvodilo pomoću procesnih boja (CMYK) od SunChemical proizvođača. Uzorci su se otiskivali u Kerschoffset tiskari na stroju KBA Rapida 105. Otiskivanje se provodilo u strogo kontroliranim uvjetima sukladno ISO 12647-2:2013 standardu.

Priprema premaza odvijala se u dva koraka. Prvi korak je otapanje polikaprolaktona u etil-acetatu pomoću magnetne mješalice u zapečaćenoj posudi, a drugi korak je dodavanje točno definirane mase nanočestice silicijevog dioksida te homogeniziranje pomoću uređaja Hirrlschler UP100H u trajanju od 5 minuta pri sobnoj temperaturi. Silicijev dioksid se dodavao u različitim postotcima odnosno 0, 0,1, 0,5 i 1%. Premazivanje se izvodilo prema ISO 187:1990 standardu pomoću coatera K202 Control Coater te je korišten štap broj 3 koji prema standardu definira debljinu mokrog premaza od 24 mikrometara.

3.2. Korištene mjerne metode

3.2.1. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je kvantitativno mjerenje refleksijskih ili prijenosnih svojstava materijala kao funkcije valne duljine. Mjerenja se rade spektrofotometrom [18]. Spektrofotometar je uređaj koji mjeri promjene u refleksiji, transmisiji ili zračenju, duž valnih duljina vidljivog dijela spektra, u intervalima. Rezultat mjerenja je spektrofotometrijska krivulja, a u grafičkoj industriji se najčešće koriste krivulje u valnom području od 350 nm do 750 nm. U uređaju se iz bijelog svjetla pomoću monokromatora izdvajaju pojedinačne valne duljine te se s njima osvjetljava bijeli standard i ispitivani uzorak. Postupak se provodi redom s monokromatskim svjetlima duž cijelog spektra. Reflektirani tokovi svjetla dovode se na fotoćeliju koja ih pretvara u električne impulse koje očitavamo kao refleksiju. Iz dobivenih refleksija i njima

pripadajućih valnih duljina određuje se vrijednost spektralne informacije iz čega se može konstruirati spektralna krivulja. [21]

CIE L*a*b* je trodimenzionalan prostor boja koji se temelji na objektivnom vrednovanju boja te je najbliži vizualnoj percepciji. Zasnovan je na teoriji suprotnih boja (crveno-zeleno, žuto-plavo). Boje su opisane pomoću tri osi, dvije kromatske i jednom akromatskom. Parametar L* odnosi se na svjetlinu i predstavlja akromatsku os i mjeri se od 0 do 100 po vertikalnoj osi, gdje je 0 vrijednost za crnu boju, a 100 vrijednost za bijelu boju. Parametari a* i b* predstavljaju kromatske osi pri čemu se a* odnosi na brojčanu vrijednost spektralno reflektiranog svjetla u relaciji crvena- zelena, a b* u relaciji žuta-plava.

Kolorimetrijska razlika (ΔE^*) je razlika između dvije boje u CIE sustavu, a definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja (referentnog i uspoređivanog). Kolorimetrijska razlika izračunava se prema slijedećoj formuli:

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

Opisuje kvalitetu reprodukcije odnosno pokazuje odstupanje reprodukcije od originala. Ocjenjivanje odstupanja boje sa stajališta promatrača može se provesti na osnovi kolorimetrijske razlike prema kriterijima u tablici 1.

Tablica 1. Ocjenjivanje odstupanja na osnovi kolorimetrijske razlike [22]

$\Delta E < 0,2$	razlika u boji nije vidljiva
$\Delta E = (0,2-1)$	razlika se primjećuje, vrlo mala razlika
$\Delta E = (1-3)$	razlika u boji je vidljiva, mala razlika
$\Delta E = (3-6)$	razlika u boji je dobro vidljiva, očita razlika
$\Delta E > 6$	razlika u boji je vrlo dobro vidljiva, očigledna odstupanja

Kolorimetrijska razlika ΔE_{2000} izračunava se prema slijedećoj formuli:

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_{LSL}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_{CS_C}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_{HSH}}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_{CS_C}} \frac{\Delta H'}{k_{CS_H}}} \quad (2)$$

3.2.2. Sjajnost uzoraka

Površina materijala reflektira zrake svjetlosti pri čemu razlikujemo zrcalnu i difuznu refleksiju koje su vezane uz sjajne i matirane površine. Upadni kut svjetlosti jednak je kutu odbijanja kod sjajnih površina, a kod matirane površine svjetlost se raspršuje u svim smjerovima. Mjerenje sjaja se osniva na uspoređivanju sjajnog standarda s ispitivanim papirom. Određuje udio svjetla koji se reflektira pod istim kutem pod kojim je upao, a uzorak je sjajniji što je udio tog svjetla veći. [23]

3.2.3. Ispitivanje propusnosti na vodenu paru (WVTR)

Ispitivanje propusnosti na vodenu paru izvodi se gravimetrijskom metodom. Načelo ispitivanja je vaganje analitičkom vagom masu posude na koju je pričvršćen uzorak. Kako je smjer prijenosa vodene pare različit gravimetrijska metoda može se provoditi na dva načina, metoda sušenja te vodena metoda. U obje metode koristi se isti princip, no suprotan je smjer propusnosti vlage. Kod metode sušenja u čašu se stavlja sredstvo za sušenje, koje unutrašnjost posude održava na relativnoj vlažnosti od 0%. U toj metodi vlaga prolazi kroz uzorak u posudu te je sredstvo za isušivanje apsorbira. Vodena metoda je suprotna, u posudu se stavlja voda, koja je relativno blizu uzorka, ali ga ne smije dodirivati i smatra se da je relativna vlažnost u posudi 100%. Molekule vode tada kroz uzorak izlaze u okolinu u kojoj je sredstvo za održavanje relativne vlažnosti i koje apsorbira molekule vode koje su prošle kroz uzorak. Uzorak se u određenim vremenskim intervalima važe te se određuje promjena mase posude s uzorkom.[24,25]

U ovom istraživanju korištena je vodena metoda kod koje je relativna vlažnost okruženja bila 50%, a vaganje uzorka se odvijalo nakon 24 i nakon 48 sati. U posudu se ulijeva 100 ml vode, a razina vode je približno 10 mm od uzorka.

3.3. Korišteni mjerni uređaji

3.3.1. Spektrofotometar

Spektrofotometar koji se koristio u svrhu istraživanja jest SpectroDens proizvođača Techkon sa softwareom SpectroConnect pomoću kojeg smo spojili spektrofotometar s računalom i prenijeli podatke u Excel.



Slika 9. SpectroDens

(Izvor: <https://www.techkon.com/spectrodens-en.html>)

Tehničke značajke:

- Mjerna geometrija: $0^\circ : 45^\circ$
- Spektralni raspon: 400-700 nm u koracima od 10 nm
- Mjerni otvor: 3 mm okrugli standard
- Izvor svjetla: LED, osigurava uvjete M0, M1, M2, M3 prema ISO 13655
- Vrijeme mjerenja: cca. 1 s po mjerenju , max. 10s u načinu skeniranja
- Bijela referenca: apsolutna i relativna (apsolutni bijeli standard integriran u konzolu za punjenje)
- Tipovi osvjetljenja: A, C, D50, D65, F 2/7/11
- Standardni promatrač: 2° , 10°
- Raspon mjerenja gustoće 0,00 – 2,50 D
- Ponovljivost: 0,01 D; 0,03 CIE $\Delta E^* a^* b^*$
- LCD zaslon s pozadinskim osvjetljenjem, anti-refleksni, 320 x 240 piksela
- Komunikacijski port USB; opcija WLAN modula
- Težina: 495 g
- Dimenzije: 62 x 50 x 185mm [26]

3.3.2. Glossmetar

Glossmetar je uređaj kojim se mjeri sjajnost uzorka. Glossmetar se postavi iznad uzorka zatim se pritisne gumb te se izvršava mjerenje pod kutevima od 20°, 60° i 80°. Za potrebe istraživanja uzimao se kut od 60°, a uzorak se mjerio na dva mjesta.



Slika 10. Glossmeter 407

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

Tehničke značajke:

- Kut mjerenja: 20°, 60° i 85°
- Automatski statistička obrada (max, min, std)
- Standardi: AS/NZS 1580.602.2, ASTM C 584, ASTM D 1455, ASTM D 2457, ASTM D 4039, ASTM D 523, DIN 67530, ECCA T2, EN 12373-11, EN 13523-2, ISO 2813, ISO 7668, JIS K 5600-4-7, JIS Z 8741, TAPPI T 653. [27]

3.3.3. Analitička vaga

Analitička vaga je mjerni uređaj za precizno određivanje mase tvari. Za ispitivanje propusnosti vodene pare korištena je analitička vaga Mettler Toledo XS205DU (slika 12.).

Tehničke značajke:

- Mjerni raspon: 0 – 81 g / 0 – 220 g
- Rezolucija: 0,01 mg/ 0,1 mg

- Ponovljivost: 0,02 mg/ 0,05 mg
- Linearnost: 0,2 mg
- Automatska interna (temperaturno kontrolirana) kalibracija
- RS232 [27]



Slika 11. Mettler Toledo XS205DU

(Izvor: <https://www.kwipped.com/rentals/product/mettler-toledo-xs205du-dual-range-analytical-balance/13276>)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati kolorimetrijskih mjerenja

Na otisnutim uzorcima vršena su spektrofotometrijska mjerenja na definiranim mjestima na uzorku prije i poslije premazivanja s nanokompozitom SiO₂ različitih koncentracija. Rezultati su dobiveni u CIE Lab prostoru boja, a nakon toga se računala razlika u boji ΔE_{00} te ΔE_{ab} . Kolorimetrijska razlika pokazuje koliko je odstupanje reprodukcije od originala te što je razlika bliža nuli to je odstupanje manje.

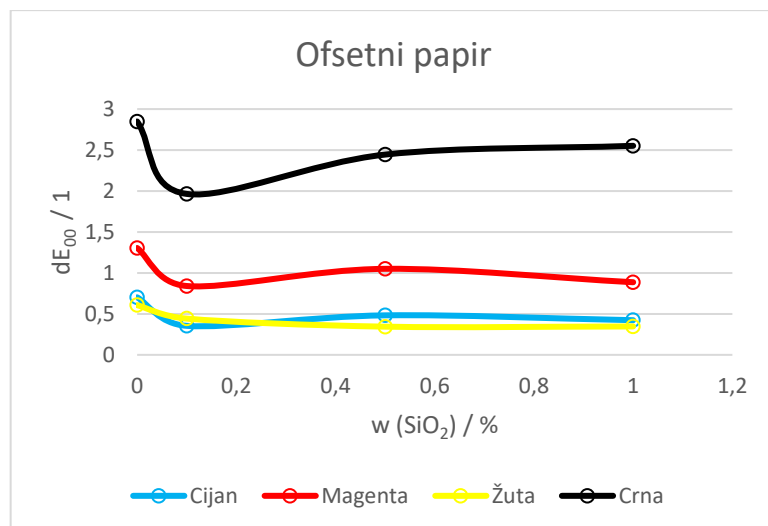
Tablica 2. L*a*b* koordinate za sve boje (CMYK) prije i nakon premazivanja na ofsetnom papiru

w (SiO ₂)/ %	Boja	Ofsetni papir					
		Nepremazano			Premazano		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	Cijan	60,67	-21,50	-45,62	59,90	-21,90	-45,94
	Magenta	56,23	58,43	-4,08	55,00	59,04	-5,40
	Žuta	88,84	-3,68	68,16	87,89	-3,70	68,36
	Crna	35,95	1,35	0,95	32,68	0,92	0,14
0,1	Cijan	60,01	-21,51	-45,02	60,10	-21,92	-46,10
	Magenta	55,59	57,78	-3,98	55,14	59,42	-5,32
	Žuta	87,98	-3,78	67,87	88,40	-3,49	69,06
	Crna	35,45	1,27	1,01	33,27	1,01	0,22
0,5	Cijan	60,20	-21,43	-45,47	59,71	-21,88	-45,80
	Magenta	55,96	58,19	-4,10	55,06	59,14	-5,41
	Žuta	88,42	-3,74	68,16	88,03	-3,72	69,11
	Crna	35,65	1,32	1,00	32,88	0,91	0,20
1	Cijan	60,15	-21,33	-45,17	59,80	-21,92	-45,66
	Magenta	55,71	57,95	-4,06	54,97	59,09	-5,12
	Žuta	88,13	-3,75	67,81	87,97	-3,72	69,14
	Crna	35,45	1,29	0,99	32,57	0,83	0,16

Tablica 3. L*a*b* koordinate za sve boje (CMYK) prije i nakon premazivanja na papiru za umjetnički tisak

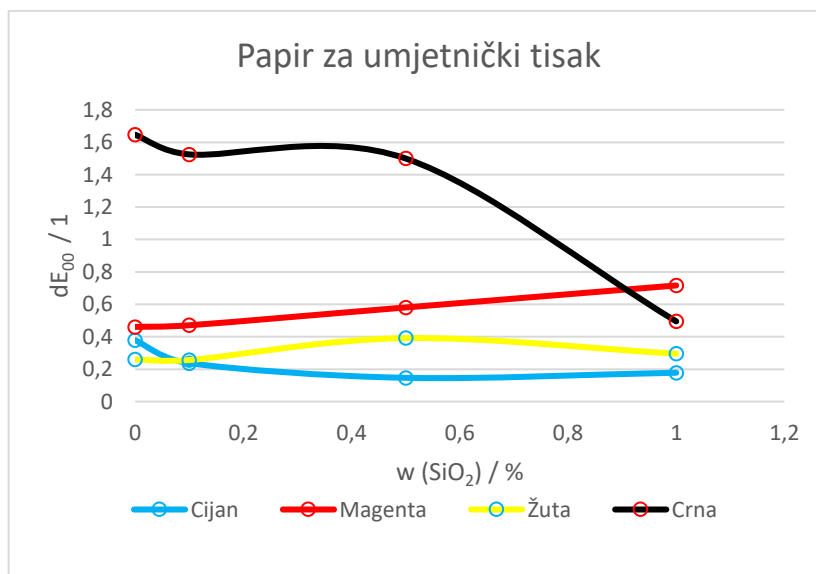
		Papir za umjetnički tisak					
		Nepremazano			Premazano		
w (SiO ₂)/ %	Boja	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	Cijan	54,88	-34,68	-50,60	54,50	-34,51	-50,87
	Magenta	46,99	74,34	-1,57	46,81	74,63	-0,53
	Žuta	86,85	-4,41	92,31	86,62	-4,81	92,66
	Crna	18,36	0,78	1,68	16,15	0,88	2,45
0,1	Cijan	54,74	-34,62	-50,44	54,55	-34,66	-50,96
	Magenta	46,73	74,07	-1,58	46,75	74,86	-0,51
	Žuta	86,52	-4,46	91,91	86,72	-4,75	92,80
	Crna	18,25	0,74	1,74	16,18	0,90	2,38
0,5	Cijan	54,82	-34,65	-50,59	54,81	-34,72	-51,09
	Magenta	46,89	74,16	-1,63	47,18	75,19	-0,51
	Žuta	86,74	-4,42	92,22	87,25	-4,62	93,29
	Crna	18,35	0,78	1,71	16,37	0,93	2,44
1	Cijan	54,70	-34,56	-50,56	54,77	-34,27	-50,84
	Magenta	46,78	74,07	-1,59	47,38	74,36	-0,60
	Žuta	86,59	-4,42	92,07	87,01	-4,66	92,04
	Crna	18,27	0,75	1,71	17,55	0,70	1,74

Rezultati mjerenja kolorimetrijske razlike ΔE_{00} na ofsetnom i papiru za umjetnički tisak za sve četiri boje (CMYK) grafički su prikazani na slikama 12. i 13. Prikazana je kolorimetrijska razlika u odnosu na maseni udio SiO₂ u pripremljenom premazu. Iz grafičkih prikaza može se uočiti da su odstupanja u boji uzrokovana premazivanjem nanokompozitima vrlo mala. Najveća zabilježena vrijednost je kod crne boje za premaz bez nanočestica na ofsetnom papiru ($\Delta E_{00} = 2,85$), no i to odstupanje je u skladu s uobičajenim prihvatljivim odstupanjem. Kod svih je boja primijećeno smanjenje razlika u odnosu na original s dodatkom nanočestica. Tendencija PCL-a je da „potamnjuje“ otiske [28] te je promjena u L* vrijednosti najznačajniji parametar razlike između originala i otiska. Također, premazi uobičajeno uzrokuju „požutivanje“ otiska, te je stoga očekivano najmanje primijećeni utjecaj na boje koje su na dominantno +/-b* koordinati CIE Lab prostora boja – cijan i žuta.



Slika. 12. Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike (ΔE_{00}) o masenom udjelu SiO_2 za CMYK boje na ofsetnom papiru

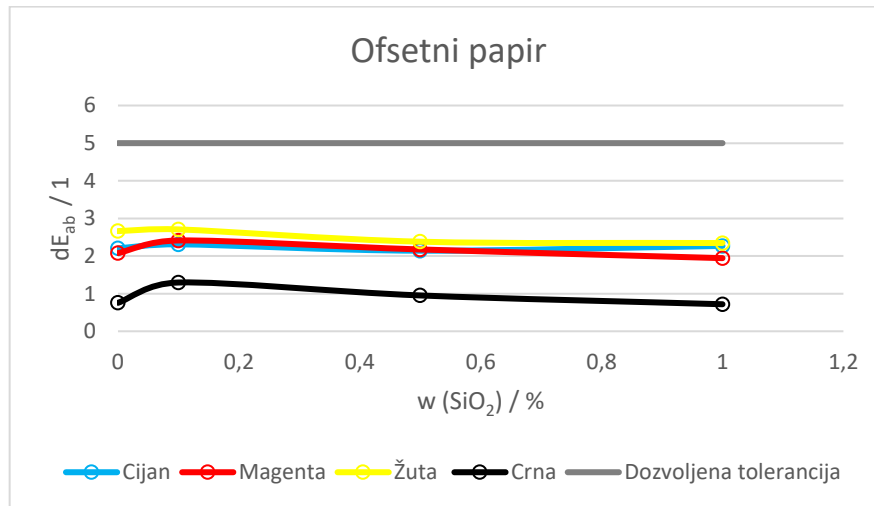
Na slici 13. koja prikazuje rezultate na papiru za umjetnički tisak može se uočiti da cijan, magenta i žuta postižu vrlo malo razliku u boji. Najveća razlika je kod crne boje s premazom u kojem nema nanočestica.



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike (ΔE_{00}) o masenom udjelu SiO_2 za CMYK boje na papiru za umjetnički tisak

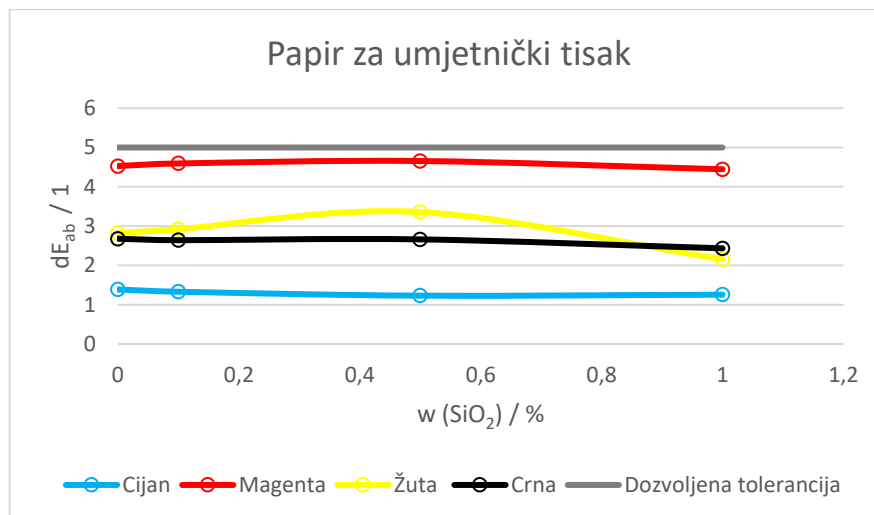
Na slikama 14. i 15. grafički je prikazana kolorimetrijska razlika ΔE_{ab} između premazanog papira i standardizirane vrijednosti (prema ISO 12647-2:2013) u odnosu na maseni udio SiO_2 . Na slici 14. prikazana je kolorimetrijska razlika ΔE_{ab} na ofsetnome

papiru u odnosu na ISO standard (ISO 12647- 2:2013) te se može uočiti da kolorimetrijska razlika nije značajna i da sve boje zadovoljavaju ISO standard (dozvoljena razlika u boji je $\Delta E_{ab} = 5$). Dodatno, može se uočiti da promjena masenog udjela SiO_2 bitno ne utječe na kolorimetrijsku razliku, iako je primjetno malo smanjenje razlike s povećanjem udjela SiO_2 na crnoj i magenti.



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike (ΔE_{ab}) o masenom udjelu SiO_2 za CMYK boje na ofsetnom papiru

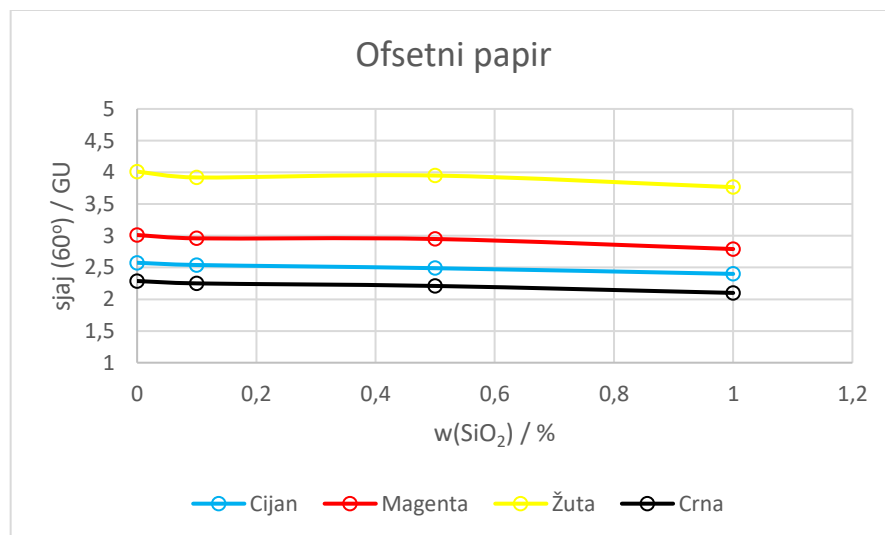
Na slici 15. prikazana je kolorimetrijska razlika ΔE_{ab} na papiru za umjetnički tisak u odnosu na ISO standard (ISO 12647- 2:2013). Promjenom masenog udjela SiO_2 ne dolazi do značajnih promjena te su sve boje unutar zadanog standarda.



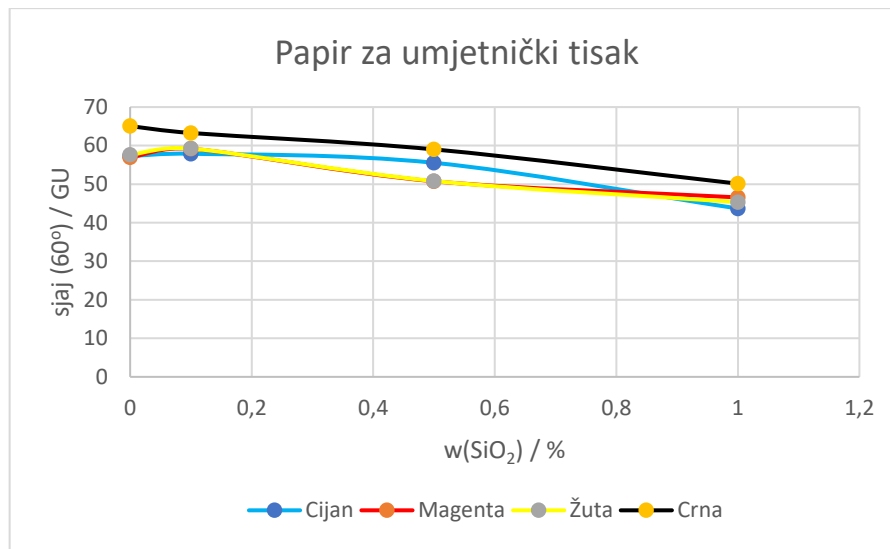
Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike (ΔE_{ab}) o masenom udjelu SiO_2 za CMYK boje na papiru za umjetnički tisak

4.2. Rezultati mjerenja sjaja

Na slikama 16. i 17. prikazani su rezultati mjerenja sjajnosti uzorka na ofsetnom papiru i papiru za umjetnički tisak. Prikazana je sjajnost za kut od 60° u ovisnosti o masenom udjelu SiO_2 za CMYK boje. Možemo uočiti da je velika razlika u sjajnosti ovisno o vrsti papira, papir za umjetnički tisak ima puno veću početnu sjajnost od ofsetnog papira. Na slici 16. prikazani su rezultati sjajnosti na ofsetnom papiru gdje možemo uočiti da nema značajne promjene sjaja promjenom masenog udjela SiO_2 . Razlog tome je u svojstvu papira koje je upojnije te strukturi koja je hrapava. Slika 17. prikazuje rezultate za uzorke na papiru za umjetnički tisak. Povećanjem masenog udjela SiO_2 sjajnost opada.



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti sjajnosti uzorka o masenom udjelu SiO_2 na ofsetnom papiru



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti sjajnosti uzorka o masenom udjelu SiO₂ na papiru za umjetnički tisak

Iako manje izraženo na ofsetnom papiru, na obje ispitane podloge vidljiv je trend smanjenja sjaj s povećanjem udjela nanočestice u nanokompozitu. Vjerojatno je to posljedica djelomične konglomeracije nanočestica koje sa svojim nakupinama umanjuju sjajnost otiska.

4.3. Rezultati propusnosti na vodenu paru

Propusnost vodene pare (WVTR) izračunava se prema jednadžbi:

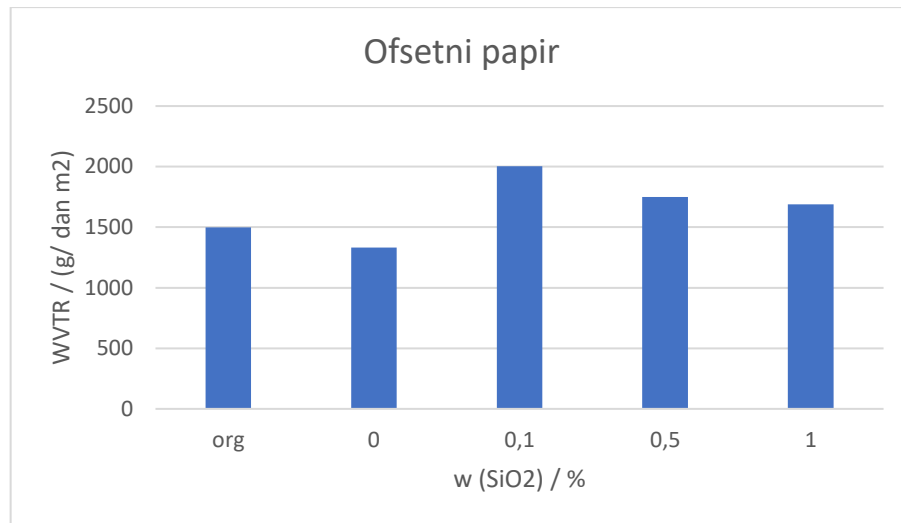
$$WVTR = m_0 - \frac{m_2 - m_3}{2} \quad (3)$$

pri čemu je m_0 – masa vode i posude s uzorkom na početku (g), m_2 – masa vode i posude s uzorkom nakon 24h (g), m_3 masa vode i posude s uzorkom nakon 48h (g).

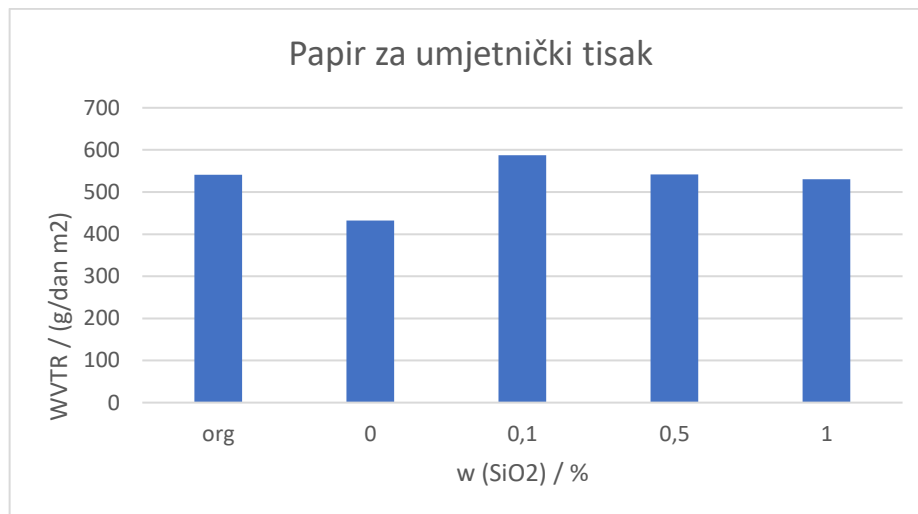
Za potrebe ovog eksperimenta mjerena je propusnost na vodenu paru samo na uzorku otisnutom crnom bojom na već ranije opisan način.

Na slikama 18. i 19. prikazani su rezultati brzine propusnosti na vodenu paru (WVTR). Iz rezultata može se uočiti da manju propusnost na vodenu paru imaju premazani papiri u odnosu na nepremazane. Nadalje, najmanju propusnost na vodenu paru pokazuju uzorci s premazom koji u sebi ne sadrži nanočestice, već su premazani samo s PCL-om. No, nakon povećanja propusnosti vodene pare kod uzorka s najnižim udjelom

nanočestica, dodatnim povećanjem udjela nanočestica SiO_2 se propusnost na vodenu paru smanjuje te poprima najnižu vrijednost među nanokompozitima kod onog s najvišom masom SiO_2 .



Slika 18. Brzina propusnosti vodene pare (WVTR) u ovisnosti sa masenim udjelom SiO_2 na ofsetnom papiru



Slika 19. Brzina propusnosti vodene pare (WVTR) u ovisnosti sa masenim udjelom SiO_2 na papiru za umjetnički tisak

Na ofsetnom papiru nanokompoziti nisu poboljšali propusnost na vodenu paru u odnosu na uzorak bez premaza, dok je na papiru za umjetnički tisak premaz s 1% SiO_2 imao manju propusnost na vodenu paru od uzorka bez premaza, ali i dalje višu od uzorka bez nanočestica.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati kako funkcionalni premaz od biorazgradivog polimera polikaprolaktona s dodatkom nanočestice silicijevog dioksida u različitim udjelima utječe na svojstva osnovnog materijala. Za provedbu ovog istraživanja pripremljeni su uzorci primarnih boja (CMYK) na ofsetnom papiru i papiru za umjetnički tisak. Na otisnutim uzorcima izvršena su ispitivanja sjaja, propusnosti na vodenu paru i kolorimetrijskih vrijednosti. Nakon premazivanja su provedena ista ispitivanja kako bi se provela evaluacija utjecaja premazivanja na otiske.

Iz provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Premazivanje otisaka uzrokuje najveću razliku u boji crne boje, dok cijan i žuta boja imaju najmanja odstupanja u boji
- Niti jedan pripremljeni uzorak nije kolorimetrijski odstupao od dozvoljene vrijednosti prema ISO standardu, tj. svi uzorci prolaze standardizirano otiskivanje u skladu s ISO 12647-2:2013
- Masena koncentracija silicijevog dioksida u istraživanom rasponu (0-1%) premazu nema značajan utjecaj na kolorimetrijske vrijednosti rezultirajući s najvećom razlikom $\Delta E_{00} = 2,85$
- Povećanje masenog udjela SiO_2 u nanokompozitu smanjuje sjaj na obje ispitivane tiskovne podloge sa značajnijom razlikom na papiru za umjetnički tisak
- Maseni udio nanočestica u premazu uzrokuje smanjenje propusnosti na vodenu paru, no u ispitivanom rasponu koncentracija SiO_2 na ofsetnom papiru nije postignut napredak u odnosu na otisak bez premaza, a na papiru za umjetnički tisak je smanjenje minimalno (2%)

Ovo istraživanje pokazalo je da se premazi PCL s dodanim nanočesticama SiO_2 mogu koristiti u proizvodnji ambalaže, ali ispitivani raspon koncentracija nanočestica u premazu nije rezultirala sa značajnim unaprjeđenjem ispitivanih svojstava.

6. LITERATURA

1. Mesaroš F., (1974.) Grafička enciklopedija, Tehnička knjiga, Zagreb
2. Stričević N., (1983.), Suvremena ambalaža I, Školska knjiga, Zagreb
3. <http://www.vodoskok.hr/prodajni-program/transportna-ambalaza/> (pristup: 23.7.2020.)
4. Stričević N., (1983.), Suvremena ambalaža II, Školska knjiga, Zagreb
5. http://materijali.grf.unizg.hr/media/PAPIR%20vjezba%201_new.pdf (pristup: 28.7.2020.)
6. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/10%20Karton%20i%20ljepjenka.pdf> (pristup: 28.7.2020.)
7. Bota J., (2017.), Optimizacija svojstva premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje, Doktorski rad, Grafički fakultet, Zagreb
8. Uglešić P., (2015.), Biorazgradivi polimeri i njihova primjena, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
9. Tokić I., Fruk G., Jeremić T., Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću, Journal of Central European Agriculture, Vol. 12 No. 1, 2011.
10. Haviđić K., (2017.), Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PCL kompozita, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
11. E. Malikmammadov, T.E.Tanir, A. Kiziltay, V. Hasirci, N. Hasirci (2017): PCL and PCL-Based Materials in Biomedical Applications, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, DOI: 10.1080/09205063.2017.1394711
12. Woodruff, M., Werner Hutmacher, D., The return of a forgotten polymer- Polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science 35 (2010) 1217-1256.
13. Jerković, Z., Pavlović G., "Ekološki aspekti primjene nanomaterijala- nanoekologija." Tedi 5, br. 5 (2015): 68-85. <https://hrcak.srce.hr/145216>
14. <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/silicon-dioxide/material-information> (pristup: 14.8.2020.)
15. Ivanković, M., "Polimerni nanokompoziti." Polimeri 28, br. 3 (2007): 156-167. <https://hrcak.srce.hr/18959>

16. <https://www.johnsbyrne.com/blog/the-folding-carton-manufacturing-process/> (pristup: 28.8.2020.)
17. <https://packagingschool.com/blog/2019/07/01/dieline-design/> (pristup: 28.8.2020.)
18. Bolanča S., (2013.), Tisak ambalaže, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
19. http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_visoki_offset.pdf (pristup: 20.8.2020.)
20. <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry> (pristup: 23.8.2020.)
21. http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%203.dio.pdf (pristup: 24.8.2020.)
22. http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%202.dio.pdf (pristup: 24.8.2020.)
23. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/opticka%20svojstva.pdf> (pristup: 24.8.2020.)
24. <https://www.labthinkinternational.com/literatures/breakthrough-made-in-water-vapor-permeability-instruments-of-gravimetric-method.html> (pristup: 31.8.2020.)
25. https://www.gbpitester.com/water-vapor-permeability-analyzer-cup-method_p29.html (pristup: 31.8.2020.)
26. <https://www.techkon.com/files/downloads/prospekte/SpectroDens%20Brochure%20Web.pdf> (pristup: 1.9.2020.)
27. https://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf (pristup: 1.9.2020.)
28. Bota, J., Vukoje, M., Brozović, M. i Hrnjak-Murčić, Z. (2017). Reduced Water Permeability of Biodegradable PCL Nanocomposite Coated Paperboard Packaging. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31 (4), 417-424. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1126>