

# Funkcionalni premaz od PCL-a s dodatkom cinkovog oksida kao zaštita otisaka

---

**Golik Krizmanić, Marina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:991971>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

Marina Golik Krizmanić



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Smjer: tehničko-tehnološki

# ZAVRŠNI RAD

## FUNKCIONALNI PREMAZ OD PCL-A S DODATKOM CINKOVA OKSIDA KAO ZAŠTITA OTISAKA

Mentor:

Doc. dr. sc. Tomislav Cigula

Student:

Marina Golik Krizmanić

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 Marini Golik Krizmanić, JMBAG 0036492007, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani završnog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada završnog rada, pod naslovom: Funkcionalni premaz od PCL-a s dodatkom cinkovog oskida kao zaštita otisaka, pod mentorstvom doc. dr. sc. Tomislava Cigule.

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

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

  
Dekan  
Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

## SAŽETAK

Da bi se ambalaža od papira i kartona zaštitila od vanjskih utjecaja, često se stavljaju različiti polimeri na njenu površinu u obliku laka ili premaza. Polikaprolakton je jedan od biorazgradivih polimera koji se može koristiti u te svrhe.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj funkcionalnog premaza od polikaprolaktona sa dodatkom nanočestica cinkova oksida na svojstva otisaka i ambalažnog materijala.

Pripremljeni su uzorci premaza sastavljenog od polikaprolaktona, nanočestica ZnO i etil-acetata, a nakon nanošenja na otiske, uzorcima su ispitane kolorimetrijske vrijednosti, sjaj i propusnost na vlagu. Premazima je ispitana viskoznost.

Rezultati istraživanja pokazali su da premazivanje uzrokuje potamnjenje otisaka, no dodatkom nanočestica ZnO se taj efekt smanjuje kod crne boje. Propusnost na vodenu paru smanjuje se dodatkom nanočestica, a one pozitivno djeluju na barijerna svojstva tijekom starenja uzoraka na papiru za umjetnički tisak, dok na ofsetnom papiru nema utjecaja. Dodavanje nanočestica uzrokuje povećanje viskoznosti premaza.

Ovo istraživanje je pokazalo da PCL premazi sa dodatkom ZnO mogu biti korišteni za premazivanje ambalažnih proizvoda, no potrebno je izvršiti korekcije osnovnog otiska, kako bi se poništila promjena u boji uzrokovana premazivanjem, prvenstveno kod otiskivanja magente. Nadalje, vidljivo je, prvenstveno na papiru za umjetnički tisak da dodatak nanočestica u najvišoj ispitivanoj koncentraciji može poboljšati barijerna svojstva materijala prema vodenoj pari, no istovremeno su tijekom starenja ti uzorci pokazali najveće smanjenje sjaja.

Dodatno, s obzirom na to da povećanje masenog udjela nanočestica ZnO u premazu uzrokuje povećanje viskoznosti premaza, potrebno je pratiti ovo svojstvo kod izbora tehnike apliciranja.

Ključne riječi: ambalaža, premaz, polikaprolakton, cinkov oksid

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Ambalaža .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Funkcije ambalaže .....	2
2.1.2. Podjela s obzirom na materijal.....	4
2.1.3. Papirnata i kartonska ambalaža.....	4
<b>2.2. Biopolimeri.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. PCL .....	7
<b>2.3. Nanočestice.....</b>	<b>8</b>
2.3.1. Cinkov oksid .....	9
<b>2.4. Lakovi i premazi.....</b>	<b>10</b>
2.4.1. Funkcionalni premazi .....	11
<b>2.5. Izrada ambalaže .....</b>	<b>11</b>
2.5.1. Ofsetni tisak .....	14
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Priprema uzoraka .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Metode ispitivanja i mjerni uređaji.....</b>	<b>20</b>
3.2.1. CIE $L^*a^*b^*$ .....	20
3.2.2. Sjaj .....	23
3.2.3. Propusnost na vodenu paru .....	24
3.2.4. Viskoznost premaza .....	26
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Rezultati mjerenja CIE <math>L^*a^*b^*</math> vrijednosti .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. Rezultati mjerenja sjaja .....</b>	<b>41</b>
<b>4.3. Rezultati mjerenja propusnosti na vodenu paru .....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. Rezultati mjerenja viskoznosti premaza .....</b>	<b>48</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>49</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>51</b>

## 1. UVOD

Ambalaža je svugdje oko nas. Može biti izrađena od raznih materijala, no najčešće su u uporabi papirnata (ili kartonska) i polimerna ambalaža. Svaki materijal ima određena svojstva. Neka svojstva pridonose kvaliteti ambalaže, a druga su problematična pa se često osnovni materijal kombinira s nekim drugim koji ima bolja svojstva u problematičnom području. Loša svojstva papira su npr. propusnost na vlagu i relativno brzo starenje materijala. S druge strane polimeri, oni sintetički, derivirani iz fosilnih goriva, gotovo i ne propuštaju vlagu te su znatno otporniji na vremenske uvjete od papira. Zato se papirnata ambalaža često premazuje polimernim premazima da bi poprimila određenu otpornost. No, s obzirom da ova vrsta sintetičkih polimera ima vrlo dugo vrijeme raspadanja, takvi premazi smanjuju reciklabilnost papira te su zato ekološki nepovoljni. Nasreću, postoji i druga vrsta polimera, a to su biopolimeri, tj. biološki razgradivi polimeri, kao što su škrob, celuloza, želatina, PLA, PCL... Oni sami po sebi nemaju dovoljno dobra svojstva da bi štitili papir pa se upotrebljavaju u kombinaciji sa drugim materijalima iz prirode, npr. cinkov oksid, silicijev oksid, titanijev oksid... U današnje vrijeme se vrlo često koriste dodatci koji su u nano-veličini te pomiješani sa biopolimerom čine tzv. kompozitni materijal koji se u slučaju papirnatih ambalaža koristi kao premaz. Premaz ima funkciju zaštite ambalaže pa se naziva funkcionalni premaz. U skladu s navedenim, u ovom radu će se ispitati primjenjivost i funkcionalnost zaštitnog premaza od biopolimera (polikaprolaktona, PCL) u koji je dodan cinkov oksid u nanoveličini (do 100 nm).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Ambalaža

„Ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađen, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača. Ambalaža predstavlja i nepovratne predmete namijenjene za izradu ambalaže koja će se koristiti za spomenute namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje ili povezivanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe [1].“  
Različite oblike i vrste ambalaže možete vidjeti na slici 1.



*Slika 1 Raznovrsnost ambalaže*

*(Izvor: <https://www.kleestudio.com/en/e-commerce> )*

#### 2.1.1. Funkcije ambalaže

Zadaće ambalaže su zaštititi proizvod od okoline, ali i okolinu od proizvoda, olakšati skladištenje i transport, pomoći prodati proizvod te omogućiti nesmetanu uporabu proizvoda. Ako želimo kvalitetnu ambalažu, pri izradi moramo razmišljati o četiri funkcije:

1. Zaštitna
2. Skladišno-transportna



### 3. Prodajna

### 4. Uporabna

#### 1. Zaštitna funkcija

Proizvodi promjenom vanjskih uvjeta mijenjaju svoja svojstva što u većini slučajeva nije poželjno. Promjene se mogu dogoditi zbog mehaničko-fizikalnih utjecaja, npr. udarci, zbog kemijskih reakcija, npr. oksidacija, vremenskih uvjeta - vlage u zraku, UV zračenja... Da bi se to spriječilo, koristimo ambalažu kao zaštitu. Ponekad je proizvod štetan za okolinu, npr. kemikalije, pa ambalaža treba zaštititi okolinu od utjecaja proizvoda.

#### 2. Skladišno-transportna funkcija

Troškovi skladištenja i transporta proizvoda mogu se smanjiti ako se prostor u kojem se skladišti ili transportira racionalno iskoristi. Ambalaža mora biti prilagođena proizvodu tako da bude što više iskorištena, a samim time da i skladišni i transportni prostor budu što više iskorišteni, tj. popunjeni. Trebala bi biti takvog oblika, idealno kvadratičastog, koji omogućuje funkcionalno i stabilno slaganje i povezivanje.

#### 3. Prodajna funkcija

Ambalaža svojim izgledom privlači kupce da se odluče baš za taj proizvod. Trebala bi uvjeriti potencijalnog kupca da će proizvod zadovoljiti njegove želje i potrebe. Da bi se ostvarila ova funkcija, potrebno je napraviti istraživanje tržišta, odrediti ciljane skupine, biti upoznat sa pravilima vizualne komunikacije te uzimajući sve to u obzir, osmisliti prikladan dizajn.

#### 4. Uporabna funkcija

Nekim proizvodima je teže rukovati, npr. tekućine, pa ambalaža olakšava njihovu uporabu. Ponekad ambalaža pruža sigurnost pri rukovanju, daje dodatne informacije kako upotrijebiti proizvod, omogućava prenamjenu ili reciklažu. Ambalaži se dodaju neki dijelovi, npr. ručkice i čepovi, da bi ostvarila svoju uporabnu funkciju [2].

### 2.1.2. Podjela s obzirom na materijal

Ovisno o proizvodu i o funkcijama koje ambalaža treba ispuniti, odabire se najprikladniji materijal za njenu izradu. Također je bitno obratiti pažnju na cijenu materijala jer će o njoj ovisiti cijena ambalaže, a samim time i upakiranog proizvoda. O vrsti ambalažnog materijala ovise i tehnologija kojom će se ambalaža izraditi, veličina, izgled i oblik koje je moguće ostvariti tim materijalom.

Ambalažu možemo podijeliti s obzirom na sirovine od kojih je napravljena, tj. s obzirom na ambalažni materijal na: papirna i kartonska (slika 2), drvena, metalna, staklena, tekstilna, polimerna, kombinirana višeslojna (laminati), keramička i dr. [2]



*Slika 2 Ambalaža od papira i kartona u raznim oblicima  
(Izvor: <http://oneindiaonepeople.com/eco-friendly-alternatives-to-plastic> )*

### 2.1.3. Papirnata i kartonska ambalaža

Papir i karton mogu biti jednaki materijali po sastavu, no razlikuju se po gramaturi. Gramatura je masa jednog kvadratnog metra materijala, mjerna jedinica je  $\text{g/m}^2$  [3]. Oštra granica ne postoji, no može se reći da se proizvod smatra papirom ako ima gramaturu do  $200 \text{ g/m}^2$ , kartonom  $200\text{-}500 \text{ g/m}^2$ , a sve iznad  $500 \text{ g/m}^2$  se naziva ljepenka [4]. U različitim literaturama se mogu pronaći drugačiji podaci o granicama jer se one ne mogu točno odrediti.

Zbog razlike u gramaturi, razlikuju se i fizička svojstva papira i kartona. Što je gramatura veća, materijal ima veću čvrstoću pa je tako karton puno čvršći od papira te je pogodniji za izradu kutija, osobito za transportnu ambalažu. S druge strane, papir je

fleksibilniji pa služi za izradu raznih vrećica ili kao neoblikovana ambalaža za izravno zamatanje proizvoda [2].

Osnovna sirovina za izradu ova dva materijala su drvo i jednogodišnje biljke. Ove sirovine u sebi sadrže celulozna vlakanca koja se raznim postupcima prerade izdvajaju od ostatka mase. Dodaje se voda i drugi dodaci (npr. punila, keljiva...) koji će poboljšati kvalitetu papira, da bi se dobila papirna pulpa. Ona se izlijeva na sito papirstroja te prolazi preko raznih valjaka (za sušenje, prešanje, zaglađivanje i sl.) da bi naposljetku iz papirstroja izašao papir željene debljine, teksture itd.

Papir (ili karton) može sadržavati i druge komponente, npr. drvenjaču, koja će mu dati smeđu boju i krtost. Kartoni mogu biti i višeslojni. Kod takvih je kartona svaki sloj različitog sastava i različitih svojstava. Vanjski ili gornji sloj je većinom glađi, izrađen od kvalitetnije sirovine i svjetlije je boje da bi se na njemu mogao ostvariti što kvalitetniji otisak.

Da bi se dobili trajniji papiri, npr. za novčanice, za izradu se koristi otpadni tekstilni materijal. U proizvodnji papira se u sve većoj mjeri koriste i sekundarna celulozna vlakanca, dobivena recikliranjem starog papira.

Svojstva papira se, osim pri izradi, mogu mijenjati premazivanjem gotovog papira. Premazani papiri su povoljniji za tisak fotografija i ostalih visokokvalitetnih grafičkih proizvoda, jer imaju glađu i ujednačeniju površinu, dok je grublja površina nepremazanih papira idealna za pisanje olovkom.

Premazi za papir se izrađuju od polimera. Često korišteni polimeri (PE, PET) su nerazgradivi pa premazivanje takvim premazima papirnatu ambalažu čini manje reciklabilnom [5]. To se, uz porast ekološke svijesti čovječanstva, pokušava izbjeći korištenjem premaza od biopolimera sa dodatkom nanočestica koje se mogu naći i u prirodi.

## **2.2. Biopolimeri**

Biorazgradivi polimeri su nova generacija materijala koji su još uvijek u razvoju. Privlače pozornost svih koji se bave održivim razvojem jer predstavljaju moguću zamjenu za konvencionalnu plastiku, tj. nerazgradive polimere. Biopolimeri se oduvijek nalaze u čovjekovoj okolini, a posljednjih se godina sve više koriste. Sastavni su dio

hrane i odjeće, medicinskih materijala, ambalaže, tj. koriste se u različitim proizvodima specifične ili široke proizvodnje [6].

Biopolimeri se obzirom na porijeklo mogu podijeliti na:

1. Biljni – škrob, celuloza, pektin...
2. Životinjski – kazein, proteini sirutke, želatina
3. Mikrobiološki – PHA(polihidroksialkanoat), PHB (polihidroksibutirat)
4. Kemijski sintetizirani – PLA (polilaktid), PCL (polikaprolakton)

Prema navedenom se vidi da nisu svi biopolimeri prirodnog porijekla, ali im je svima zajedničko da su podložni biološkoj razgradnji.

Postoji nekoliko stupnjeva biorazgradivosti. Biorazgradivost može označavati potpunu mineralizaciju materijala pomoću mikroorganizama (npr. kompostiranje) ili promjenu u kemijskoj strukturi materijala zbog bioloških aktivnosti (vremenski uvjeti, prisutnost enzima, UV zračenje i sl.) [7].

Mikroorganizmi poput bakterija, gljivica ili algi konzumiraju biorazgradivi materijal, razlažu ga i pretvaraju u prirodne komponente: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, vodu i humus. Za ovaj su proces, osim prisutnosti mikroorganizama, potrebni odgovarajuća temperatura i vrijeme. Industrijsko kompostiranje traje do 6 mjeseci, no u okolišu taj proces može potrajati jednu pa i više godina [8].

Korištenje ovakvih materijala uvelike će smanjiti onečišćenje okoliša koje je produkt dugogodišnjeg korištenja 'loših' polimera (otpornih na koroziju, vremenske uvjete i biorazgradnju).

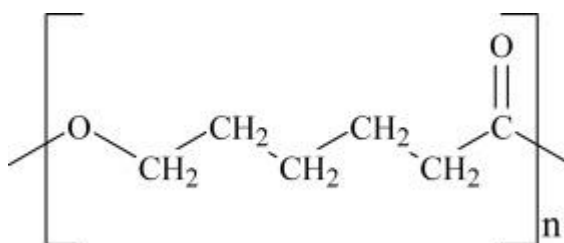
Neki od važnijih proizvoda za koje su biorazgradivi polimeri namijenjeni su:

- Spremnici i vrećice za kupovinu
- Potrošni proizvodi (britvice, tanjuri, pribor za jelo...)
- Elektronika (sučelje kompjutera)
- Automobilski dijelovi (unutarnje obloge, blatobrani)
- Zdravstvena pomagala (proteze)
- Primjena u poljoprivredi (plastični staklenici) [6]

### 2.2.1. PCL

Polikaprolakton (PCL, eng. Polycaprolactone) je sintetski biorazgradivi polimer, točnije poliester, koji se proizvodi iz sirove nafte [9]. Strukturna formula PCL-a je prikazana na slici 3.

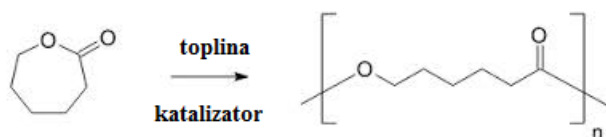
PCL je biokompatibilan, biorazgradiv, bioresorbabilan, alifatski poliester koji pripada grupi poli- $\alpha$ -hidroksi kiselina. U istoj je kemijskoj skupini kao polilaktična i poliglikolna kiselina [10].



Slika 3 Strukturna formula polikaprolaktona

(Izvor: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/octanoate> )

Polikaprolakton se dobiva polimerizacijom, otvaranjem prstena  $\epsilon$ -kaprolaktona uz prisustvo katalizatora (slika 4) [9].



Slika 4 Polimerizacija otvaranjem prstena

(Izvor: Završni rad „Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom  $n\text{TiO}_2$ “, Vesna Bijelić, FKIT, Zagreb 2015.)

PCL je sintetiziran 1930-ih. U biomedicini se koristi dulje od 70 godina, za sve od šavova do 3D otisnutih zamjenskih tkiva i organa [10].

Polikaprolakton je povoljan za izradu implantata jer u ljudskom i životinjskom tijelu nedostaju enzimi koji bi ga razgradili. PCL na odbačenoj ambalaži razgrađuju bakterije i gljivice.

PCL se u medicini primjenjuje za izradu implantata i udlaga, a može služiti i kao nosač lijekova s kontroliranim otpuštanjem ili materijal za modeliranje i 3D tisak. U estetici se koristi PCL *filler* koji stimulira kolagen [10].

U prodaji dolazi u obliku sitnih perlica (slika 5).



*Slika 5 PCL u obliku perlica*

*(Izvor: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone> )*

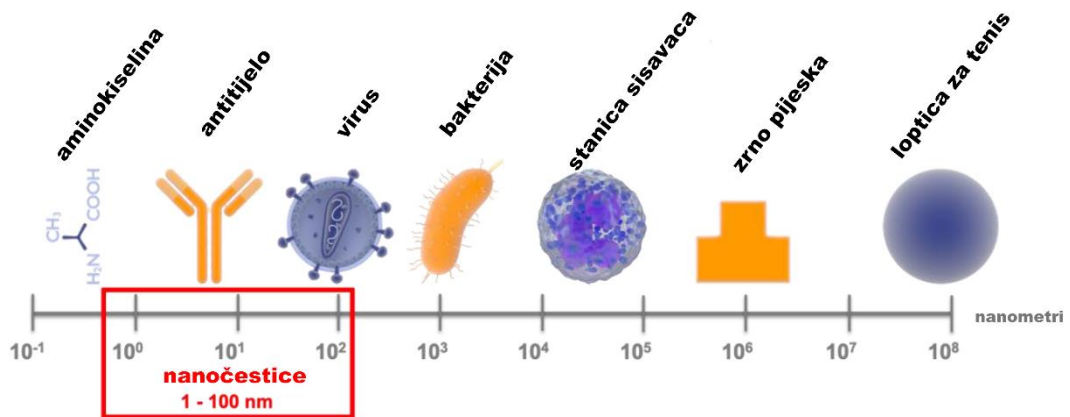
PCL je hidrofoban. Ima temperaturu staklenog prijelaza od  $-60^{\circ}\text{C}$  te nisku točku taljenja u rasponu od  $59^{\circ}$  do  $64^{\circ}\text{C}$ . Također, ima bolja viskoelastična svojstva od ostalih biorazgradivih polimera pa se stoga lako prerađuje i preoblikuje te pruža široki raspon primjene (vlakna, micle, filmovi, nanovlakna, pjene itd.). Moguće ga je pomiješati s drugim polimerima da bi se dobili kopolimeri različite biorazgradivosti i fizikalno-kemijskih svojstava [10].

### **2.3. Nanočestice**

Nanočesticama se smatraju čestice veličine 1-100nm. Sastoje se od svega nekoliko stotina atoma te su nevidljive ljudskom oku. Za usporedbu, standardni uredski papir ( $80\text{g}/\text{m}^2$ ) je debljine 100.000nm. Na slici 6 možete vidjeti koliko su nanočestice male u usporedbi sa ostalim tijelima.

Svojstva materijala se mijenjaju ovisno o veličini čestica pa tako nanočestice mogu imati potpuno različita fizikalna i kemijska svojstva u odnosu na isti materijal u masi. Ta promjena svojstava se događa zbog promjene omjera površine i volumena. Kod nanočestica je površina puno veća u odnosu na volumen, samim time je na površini i više atoma koji će čestici dati dominantna svojstva. Zbog toga, nanočestice posjeduju

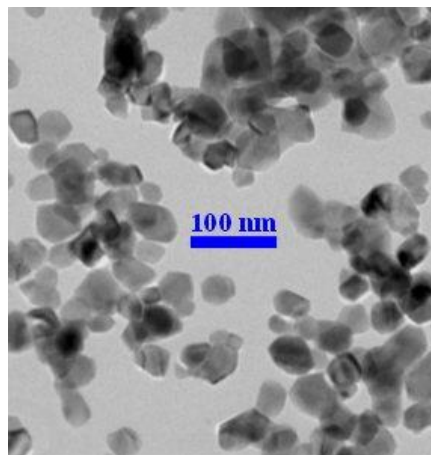
ne očekivana optička, fizička i kemijska svojstva, npr. puno bolje apsorbiraju sunčevo zračenje nego tanki filmovi istog materijala [11].



Slika 6 Usporedba veličine nanočestica i drugih tijela  
(Izvor: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/4/658/htm> )

### 2.3.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid (ZnO) formira bezbojne heksagonalne kristale (slika 7) ili bijeli prah (slika 8). Zagrijavanjem poprima žutu boju, a hlađenjem ponovno postaje bijel. Hlapi na temperaturi od  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a sublimira (prelazi iz krutog u plinovito stanje) na  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [12].



Slika 7 Čestice ZnO pod mikroskopom  
(Izvor: <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/29904> )

ZnO ima vrlo široku i raznoliku primjenu, od kozmetičke i farmaceutske industrije do proizvodnje automobilskih guma. Korišten kao dodatak, poboljšava proces vulkanizacije, a zbog dobre provodljivosti pomaže ukloniti toplinu nastalu vrtnjom kotača s gumom. Cinkov oksid se dodaje u cement kako bi se povećala otpornost na vodu i produljilo vrijeme obrade. Cinkov prah i 'cinkovo bjelilo' se koriste za popunjavanje pukotina ili kao bijela ili siva boja u slikarstvu i soboslikarstvu. U kozmetici i farmaciji se koristi za zaštitu od UV zračenja, paste, ljepljive vrpce i flastere za rane itd [12].



*Slika 8 Cinkov oksid u prahu*

(Izvor: <https://www.dbipottery.com/product-category/raw-materials/basic-materials/2-5kg-basic-materials/> )

Iako su cink i njegovi spojevi otrovni, nanočestice umiješane u drugi materijal su neotrovne. Također, ne reagiraju sa hranom ili ambalažnim materijalom, nemaju okusa ni mirisa [13].

#### **2.4. Lakovi i premazi**

Gotovo svaka ambalaža na sebi sadrži otiske, neki služe prodajnoj funkciji ambalaže, a drugi su informacije važne za transport i skladištenje. Upravo se tijekom transporta i skladištenja ti otisci mogu oštetiti djelovanjem mehaničkih sila. Zato se kao završni sloj prilikom tiska koriste lakovi koji štite otisak od mogućih oštećenja. Ovi se lakovi temelje na organskim vezivima koja mogu biti tekućine, prašci i fizikalno ili kemijski



sušeci materijali. Odabir vrste laka ovisi o odabranoj tiskovnoj podlozi, zahtjevima premazivanja i tehnologiji koja se koristi za nanos.

Lakovi i premazi osim zaštitne funkcije mogu imati dekorativnu svrhu, npr. visoki sjaj, mat efekt, otisci s taktilnim svojstvima i sl. [14]

#### 2.4.1. Funkcionalni premazi

Funkcionalni premazi su oni premazi koji osim dekorativne i zaštitne funkcije (većinom zaštita od mehaničkih utjecaja), ispunjavaju još neke dodatne zadatke. O materijalu na kojem se premaz nalazi i za što se taj materijal koristi, ovisit će kakve funkcionalnosti premaz treba imati. Neke od funkcionalnosti su antistatičnost, antirefleksivnost, antibakterijska i samočišćuća svojstva. Od funkcionalnih premaza se očekuje da budu dugotrajni, obnovljivi, lako primjenjivi, ekonomični, odgovarajuće morfologije površine i ekološki prihvatljivi [15].

Djelovanje funkcionalnih premaza može biti usmjereno na bilo koju funkciju ambalaže. Od zaštitne funkcije, gdje premaz pomaže zaštititi proizvod od vanjskih utjecaja (npr. vlage), do prodajne funkcije. U tom slučaju premaz štiti otisak na ambalaži i samu ambalažu (npr. od UV zračenja) da bi ona što dulje očuvala svoj prvotni izgled.

## 2.5. Izrada ambalaže

Osnovni tijek proizvodnje (*eng. workflow*) svakog grafičkog proizvoda, pa tako i ambalaže, možete vidjeti na slici 9.



*Slika 9 Workflow grafičke proizvodnje*

### *Ideja*

Početak svakog proizvoda je ideja o njegovom izgledu, primjeni i ostalim karakteristikama. Prije početka izrade ambalaže mora se znati za koji proizvod će se

koristiti, od kojeg će materijala biti izrađena, koje zadaće treba ispunjavati, tko će ju koristiti itd. Bitno je znati zahtjeve naručitelja i mogućnosti proizvođača. Zatim dizajner stvara idejno rješenje za izgled proizvoda, a često se u ambalažu uključuju i interaktivne komponente. Primjer multifunkcionalnog ambalažnog proizvoda možete vidjeti na slici 10.



*Slika 10 Kutija koja je ujedno podmetač prilikom jela  
(Izvor: <https://www.hongkiat.com/blog/interactive-packaging/> )*

### *Priprema*

Da bi od ideje nastao proizvod, potrebno ju je digitalizirati i prilagoditi proizvodnom procesu. Za izradu kartonske (ili papirnate) ambalaže, većinom se radi o kutijama, potrebno je u posebnim programima izraditi prirez kutije. Prirez je dvodimenzionalni model na materijalu koji se nakon izrezivanja može složiti u funkcionalnu (trodimenzionalnu) kutiju. Na digitalnom prikazu prireza se moraju posložiti grafički elementi (slike, tekst, ilustracije...), te linije reza, savijanja, žlijebljenja, perforiranja i sl. Prirezi se moraju montirati na arak na kojem će biti otisnuti, tako raspoređeni da se pazi na ekonomičnost proizvodnje (potrošnja materijala).

Paralelno s izradom vizualnog rješenja i pripremom tiskovne forme, kao izlaznog materijala grafičke pripreme, potrebno je napraviti i pripremu materijala potrebnog za

izradu željenog proizvoda, npr. rezanje papira/kartona na arke odgovarajuće dimenzije, priprema boje, planiranje vremena za proizvodne strojeve i sl.

### *Tisak*

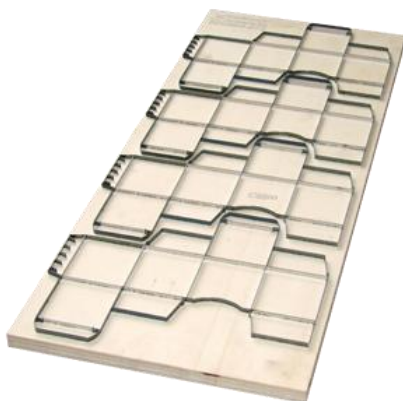
Od svih tehnika tiska, za tisak kartonske ambalaže najčešće se koristi ofset. Arci se umeću u jedinicu za ulaganje, prolaze kroz jednu ili nekoliko tiskovnih jedinica i sušenje te na kraju izlaze u izlagačoj jedinici. Osnovnih tiskovnih jedinica je četiri, većinom služe za tisak CMYK boja (cijan, magenta, žuta i crna). Danas strojevi za tisak, osim četiri osnovne, posjeduju još nekoliko tiskovnih jedinica. Dodatne jedinice mogu služiti za obostrani tisak (ponovno koristeći CMYK), lakiranje ili posebne spotne boje (pantone). U ovom se koraku nanašaju funkcionalni premazi. Kvaliteta tiska će prvenstveno ovisiti o vrsti papira na koji se otiskuje. Premazani papiri/kartoni će dati puno življe boje od nepremazanih i samim time bolju kvalitetu otisaka, što se može vidjeti na slici 11. Zato se premazani papiri koriste za ambalažu na kojoj se nalaze slike.



*Slika 11 Razlika između fotografija na nepremazanom (lijevo) i premazanom (desno) papiru (Izvor: <https://www.theprintgroupaust.com.au/information-bank/the-difference-between-coated-and-uncoated-paper-stock.html> )*

### *Dorada*

Otisnuti arci odlaze na doradu. Dorada, kod izrade kutija, označava štancanje i žlijebljenje araka, savijanje i slaganje kutija uz eventualno lijepljenje ili pakiranje nesloženih, ali zalijepljenih kutija, ako će se one slagati prilikom pakiranja proizvoda. Štancanje je proces koji se odvija na posebnom stroju, pritiskivanjem arka alatom – štancom (slika 12). Štancanjem se iz arka izrezuju prirezi kutija te se istovremeno u prirez utiskuju linije žlijebljenja ili perforiranja koje omogućuju lakše savijanje debljih materijala.



*Slika 12 Primjer alata za štancanje, u ploču su utisnute čelične trake - linije reza i savijanja (Izvor: <http://stamparijasombor.com/kako-napraviti-pripremu-za-stampu/>)*

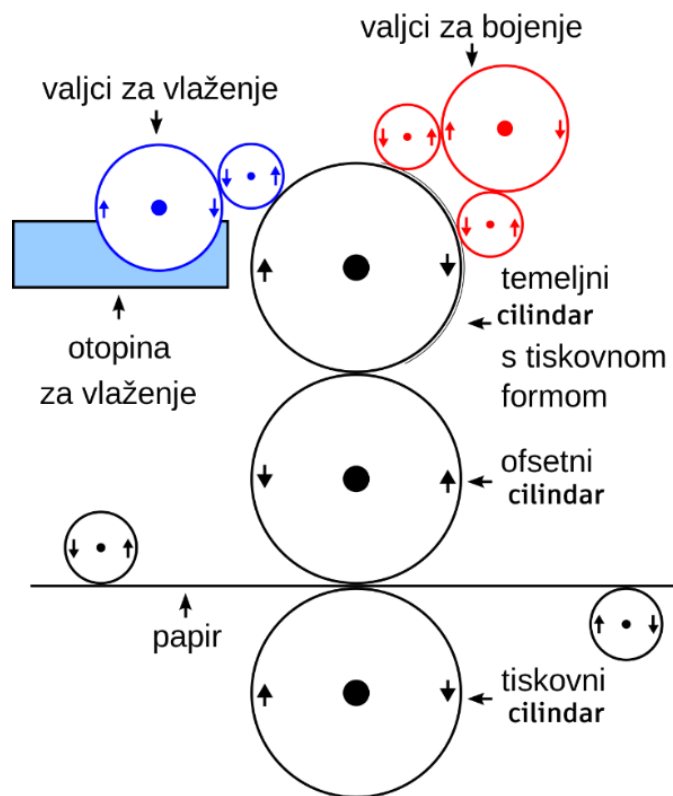
#### 2.5.1. Ofsetni tisak

Ofsetni tisak (ofset, eng. offset) je indirektna tehnika plošnog tiska. Plošni tisak je karakterističan po tome što su slobodne i tiskovne površine gotovo u istoj ravnini, razlika u visini je nekoliko mikrometara. Da bi se ostvarilo selektivno prihvaćanje boje na tiskovnu formu, tiskovne i slobodne površine su izrađene od materijala sa suprotnim svojstvima.

Tiskovne površine su oleofilne i hidrofobne, a slobodne površine su hidrofilne te, nakon nanošenja otopine za vlaženje, oleofobne. Tiskovna boja se prihvaća samo na oleofilne površine [16].

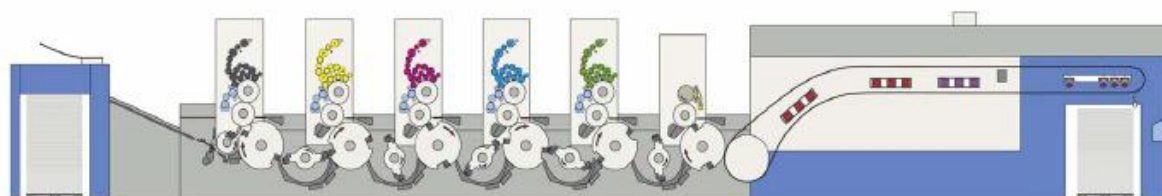
Ofset je indirektna tehnika tiska jer se boja ne prenosi direktno sa temeljnog cilindra (na koji je montirana tiskovna forma) na tiskovni cilindar (koji nosi tiskovnu podlogu), već se između njih nalazi još jedan cilindar - ofsetni cilindar koji je presvučen gumenom navlakom. Dakle, na tiskovnu formu se prvo nanosi otopina za vlaženje, ona se prihvaća samo na slobodne površine, zatim se nanosi boja koja se prihvaća samo na tiskovne površine. Ofsetni cilindar (gumena navlaka) preuzima boju s tiskovne forme i prenosi ju do tiskovne podloge. Tako nastaje otisak u ofsetu.

Na slici 13 su prikazana tri cilindra, uređaj za vlaženje i uređaj za obojenje.



*Slika 13 Osnovni dijelovi ofsetne tiskarske jedinice  
(Izvor: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Ofsetni\\_tisak](https://hr.wikipedia.org/wiki/Ofsetni_tisak) )*

Osnovne cjeline ofsetnog stroja za tisak na arke su: uređaj za ulaganje, jedinica za vlaženje, jedinica za bojenje, sustav cilindara, uređaj za sušenje, uređaj za izlaganje, pogon i komande. Presjek ofsetnog stroja možete vidjeti na slici 14.



*Slika 14 Shematski prikaz tiskarskog stroja sa mogućnošću tiska 5 boja i jedinicom za lakiranje (Izvor: Macinić D., (2013.) Utjecaj lakiranja na mehanička svojstva ambalaže, diplomski rad, Grafički fakultet)*

#### *Jedinica za lakiranje*

Jedinica za lakiranje se nalazi iza zadnje tiskarske jedinice, kada je riječ o in-line lakiranju. Za lakiranje se koristi tiskovna forma za fleksotisak pa u ovoj jedinici nema

ofsetnog cilindra. Uređaj za nanošenje laka na tiskovnu formu se sastoji od komore s rakelom i anilox valjka. Anilox valjak (slika 15) je tvrdi valjak na čijoj je površini mnoštvo sitnih udubljenja nazvanih ćelijama. Različita linijatura i dubina (volumen) tih ćelija prenose različitu količinu laka. Anilox valjak stoga služi za reguliranje količine laka koja će se prenijeti na tiskovnu formu te s nje na tiskovnu podlogu [17].



*Slika 15 Anilox valjak i razne mogućnosti oblika ćelija*

*(Izvor: <https://www.jctprinting.com/product/en/list/Anilox-roller-1.html> )*

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprema uzoraka

##### *Materijali za tisak*

Za ovo istraživanje izabrane su dvije karakteristične tiskovne podloge, papir za umjetnički tisak kao predstavnik premazanih papira te standardni ofsetni papir kao predstavnik nepremazanih papira. Stoga su korišteni sjajni papir za umjetnički tisak (tzv. kunstdruck papir) gramature 300 g/m<sup>2</sup>. Proizvodi ga UPM pod tvorničkim nazivom 'Finesse gloss'. Nepremazani papir bio je ofsetni papir gramature 300 g/m<sup>2</sup>, proizvođača Sappi, tvorničkog naziva 'Tauro offset'. Korištene boje su procesne *coldset* boje za ofsetni tisak iz arka proizvođača SunChemical CMYK (cijan, magenta, žuta, crna).

##### *Tisak*

Uzorci su otisnuti u tiskari Kerschoffset na stroju KBA Rapida 105 u strogo kontroliranim uvjetima sukladno standardu ISO 12647-2:2013.

##### *Priprema premaza*

PCL je prvo potrebno otopiti u etil-acetatu, a zatim se dodaje točno definirana masa nanočestica ZnO. Da bi se dobio premaz, smjesu je potrebno homogenizirati pomoću uređaja Hielscher UP100H (slika 16) pri sobnoj temperaturi 5 minuta.

Ovaj uređaj homogenizira uzorke uz pomoć ultrazvučnih valova [18].



*Slika 16 Uređaj Hielscher UP100H*

*(Izvor: <https://www.medicalexpo.com/prod/hielscher-ultrasonics/product-109913-729334.html> )*

ZnO se dodaje u količinama od 0%, 0,1%, 0,5% i 1% masenog udjela (w) u PCL, tako da masa PCL-a i nanočestica zajedno uvijek iznosi 10 g. Masa korištenog etil-acetata iznosi 90 g. On služi samo kao otapalo te nakon nanošenja hlapi. Dakle, pripremljena su četiri premaza s različitim udjelima ZnO, a njihovi sastavi se nalaze u tablici 1.

*Tablica 1 Sastavi četiri pripremljena premaza*

	Etil-acetat	PCL	ZnO
1.	90 g	10 g	0 g
2.	90 g	9,99 g	0,01 g
3.	90 g	9,95 g	0,05 g
4.	90 g	9,9 g	0,1 g

*Premazivanje otisaka*

Otisci su premazivani pomoću uređaja, tzv. coatera, K202 Control Coater (slika 17) prema standardu ISO 187:1990. Prije premazivanja se papir stavi na uređaj i pričvrsti kopčom. Izabere se štap sa odgovarajućom dubinom navoja, stavi ga se u nosače te prisloni uz papir. Ispred štapa se na papir nanese manja količina premaza, u ravnom potezu paralelno sa štapom. Zatim se uključi uređaj koji sam izvrši premazivanje povlačenjem štapa po površini papira. Uz uređaj dolazi više štapa koji omogućuju različite debljine premaza jer je svaki štap omotan žicom različite debljine i gustoće namatanja. Za ovaj je eksperiment korišten štap br.3 koji prema standardu definira debljinu mokrog premaza od 24 mikrometra.



*Slika 17 K202 Control Coater*

(Izvor: <http://www.matsuo-sangyo.co.jp/en/products/K-Control-Coater.html> )



Pripremljeno je 20 uzoraka na ofsetnom papiru te 20 uzoraka na kunstdruck papiru za svaku od četiri korištene boje. Po 5 uzoraka od svake kombinacije boje i papira je premazano sa premazima različitih udjela ZnO (5 x 0%, 5 x 0,1%, 5 x 0,5% i 5 x 1%) .

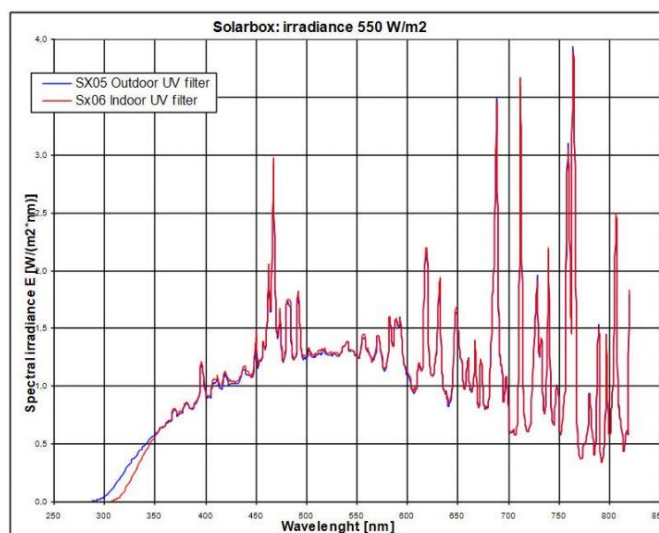
#### *Ubrzano starenje*

Ubrzano starenje materijala je provedeno pomoću komore SolarBox 1500e CO. FO. ME. GRA. (slika 18). Navedeni uređaj koristi Xenon izvor svjetla, a s obzirom na to da je predmet istraživanja bio proizvod koji se koristi u unutrašnjosti, uključen je UV filter. Navedeni izvor svjetla sukladan je EN ISO 4892 – dio 1-3. Na slici 19 je prikazana raspodjela svjetlosnog zračenja sa vanjskim (plava linija) i unutarnjim (crvena linija) UV filtrom.



*Slika 18 SolarBox 1500E*

*(Izvor: <https://cofomegra.it/en/solarbox-1500e-3000e/> )*



*Slika 19 Raspodjela svjetlosnog zračenja Xenon izvora u uređaju Solarbox 1500 e*

*(Izvor: <https://www.senze-instruments.com/solar-box.html> )*

Korištena je testna metoda 3, prema standardu ASTM D 3424-01, *Standard Test Method for Evaluating the Relative Lightfastness and Weatherability of Printed Matter*. Metoda 3 je simulacija ubrzanog starenja za proizvode koji se skladište/postavljaju u unutrašnjosti, tj. tamo gdje izvor svjetla ne uključuje UV dio spektra. Tijekom ekspozicije energija izvora svjetla je iznosila  $550 \text{ W/m}^2$ , a temperatura  $50^\circ\text{C}$ . Prema proračunu tvrtke proizvođača, predviđa se da je prirodno starenje u trajanju od jednog mjeseca ekvivalentno 30 sati ubrzanog starenja u uređaju. Provedene su ekspozicije uzoraka u trajanju 1 mjeseca ( $59 \text{ MJ/m}^2$ ), 3 mjeseca ( $177 \text{ MJ/m}^2$ ) i 6 mjeseci ( $354 \text{ MJ/m}^2$ ). Starenju su izloženi samo uzorci na papiru za umjetnički tisak s obzirom na to da ofsetni papir nije često korišten u proizvodima visoke i dugotrajne kvalitete.

### **3.2. Metode ispitivanja i mjerni uređaji**

Pripremljenim uzorcima su izmjerene CIE  $L^*a^*b^*$  vrijednosti, sjaj te propusnost na vlagu. Sva tri mjerenja su provedena prije i poslije premazivanja i sušenja. Uzorci su podvrgnuti ubrzanom starenju tijekom kojeg su još tri puta provedena mjerenja (nakon 1, 3 i 6 mjeseci).

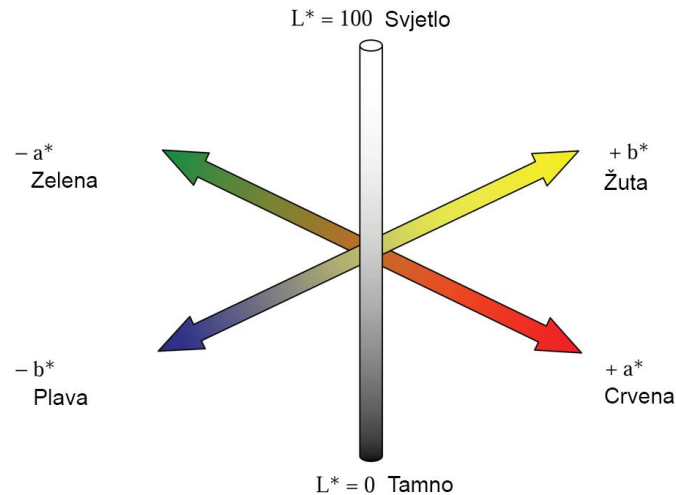
Ispitivan je i utjecaj udjela ZnO na viskoznost premaza.

#### **3.2.1. CIE $L^*a^*b^*$**

CIE (*Commission internationale de l'éclairage*) je međunarodna komisija za rasvjetu, nezavisna je i neprofitabilna organizacija, a bavi se tehničkim, znanstvenim i kulturološkim aspektima rasvjete, svjetla, boje i prostora boja.

CIE je 1976. g. definirala CIE  $L^*a^*b^*$ , trodimenzionalni prostor boja baziran na starijim sustavima boja: CIEXYZ, Munsellovom sustavu boja i teoriji suprotnih parova boja. Tri vrijednosti kojima su bile definirane boje u Munsellovom sustavu su ton, kromatičnost i svjetlina, a u CIE  $L^*a^*b^*$  prostoru svaka je boja definirana sa položajem na tri osi:  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  (slika 20).  $L^*$  je akromatska os koja označava svjetlinu. Za bijelu boju je vrijednost  $L^* = 100$ , a za crnu  $L^* = 0$ . Osi  $a^*$  i  $b^*$  su kromatske osi. Os  $a^*$  je orijentirana u smjeru crveno-zeleno, a os  $b^*$  u smjeru žuto-plavo. Pozitivni dijelovi tih osi su

usmjereni prema crvenom (+a\*) i žutom (+b\*) stimulusu, a negativni su u smjeru zelenog (-a\*) i plavog (-b\*) stimulusa. Centar kromatskih osi je akromatičan, kromatičnost raste udaljavanjem od centra. [19]



*Slika 20 Tri osi CIE L\*a\*b\* prostora boja*

*(Izvor: Završni rad „Prostor boja“, Ana Komugović, GRF, Zagreb, 2015.)*

U ovom je istraživanju za mjerenje L\*a\*b\* vrijednosti korišten uređaj SpectroDens proizvođača Techcon te software SpectroConnect kojim je omogućeno povezivanje uređaja s računalom i prijenos podataka u Excel.

SpectroDens (slika 21) je uređaj koji kombinira kvalitete vrlo preciznog spektrofotometra i za uporabu jednostavnog denzitometra. Nakon mjerenja prikazuje sve podatke o boji na ugrađenom ekranu (L\*a\*b\* vrijednosti, spektralnu krivulju, optičku gustoću i sl.) [20].



*Slika 21 SpectroDens uređaj*

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

Na uređaju su korištene postavke izvora svjetla D50 i standardnog promatrača 2°. Prije mjerenja je uređaj kalibriran na apsolutno bijelu površinu.

Nakon što su provedena tri mjerenja po uzorku, prije i nakon premazivanja, izračunata je aritmetička sredina i standardna devijacija za svaki udio ZnO te razlika između rezultata prije i poslije premazivanja. Izračunata je kolorimetrijska razlika u odnosu na ciljane vrijednosti propisane standardom ISO 12647-2:2013 (citiran u tablicama 2 i 3) korištenjem formule (1):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_0 - L_1)^2 + (a_0 - a_1)^2 + (b_0 - b_1)^2} \quad (1)$$

S obzirom da je ova formula zastarjela, izračunata je i kolorimetrijska razlika pomoću preciznije formule CIEDE2000 ( $\Delta E_{00}$ ) koja je ugrađena u Excel koristeći *plugin* tvrtke FOGRA [21].

Nakon starenja uzoraka, izmjerene su L\*a\*b\* vrijednosti samo za papir za umjetnički tisak te su također izračunate aritmetička sredina i standardna devijacija.

*Tablica 2 Ciljane vrijednosti za premazane papire (CDI)*

	<b>bb</b>		
	L*	a*	b*
Paper	93	1	-7
Cyan	55	-34	-52
Magenta	47	74	-5
Yellow	87	-4	90
Black	16	0	0

Tablica 3 Ciljane vrijednosti za nepremazane papire (CD5)

	<b>bb</b>		
	L*	a*	b*
Paper	92	2	-10
Cyan	58	-22	-47
Magenta	54	58	-4
Yellow	86	-3	70
Black	32	1	0

### 3.2.2. Sjaj

Sjaj (*eng. gloss*) je svojstvo površine koje se pojavljuje zbog zrcalne refleksije. Ona se događa na glatkim površinama, kada se sve zrake upadnog svjetla reflektiraju u istom smjeru, pod kutem jednakim kutu upadne zrake [22].

Sjaj se najčešće mjeri pod kutovima od 20°, 60° i 85° tako da su izvor svjetlosti i mjerni uređaj postavljeni pod jednakim kutom u odnosu na os okomitu na reflektirajuću površinu. Dobivena vrijednost se iskazuje u jedinicama sjaja (*eng. gloss units*, kratica GU). Referentna vrijednost se dobiva mjerenjem sjaja visoko-poliranog crnog staklenog standarda kojemu sjaj iznosi 100 GU. Za mjerenje pod 60° površine se dijele na površine niskog (<10 GU), srednjeg (10-70 GU) i visokog sjaja (>70 GU). Visoki sjaj se preciznije može izmjeriti pod 20°, a niski pod 85° [23].

U ovom je istraživanju za mjerenje sjaja korišten uređaj Glossmeter 407, proizvođača Elcometer, prikazan na slici 22. Glossmeter 407 usmjerava zrake svjetlosti prema površini pod kutovima od 20°, 60° i 85° te mjeri reflektiranu svjetlost. Za ovo su istraživanje uzete u obzir samo vrijednosti sjaja izmjerene pod 60°. Na svakom uzorku su napravljena po dva mjerenja prije i poslije nanošenja premaza. Nakon starenja je izmjeren sjaj samo uzoraka na papiru za umjetnički tisak. Izračunata je aritmetička sredina za svaki udio ZnO te razlika vrijednosti sjaja prije i poslije premazivanja.



*Slika 22 Elcometer 407 Glossmeter, uređaj za mjerenje sjaja  
(Izvor: <https://www.apan.co.in/triple-angle-glossmeter-3248657.html> )*

### 3.2.3. Propusnost na vodenu paru

Propusnost vodene pare (*eng. Water vapor permeability*, propusnost vlage) je jedan od glavnih pokazatelja učinkovitosti ambalažnog materijala [23].

Propusnost pare označava sposobnost materijala da propusti vodenu paru ili bilo koji drugi plin (materijal nema za sve plinove isti iznos propusnosti). To je brzina kojom para prolazi kroz materijal u određenim okolnostima (temperatura, debljina materijala, tlak itd.). Što materijal ima veću propusnost na vlagu, znači da para brže prolazi kroz njega. U praksi je često poželjno da materijal sprječava prolazak plina iznutra prema van ili obrnuto. Za mnoge je prehrambene i medicinske proizvode važno da ne dođu u kontakt s vlagom pa se pakiraju u ambalažni materijal koji ima slabu propusnost vodene pare iz okoline [24].

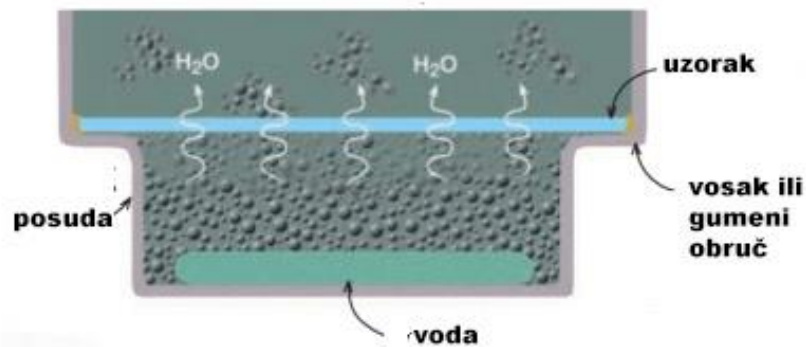
Za ispitivanje propusnosti pripremljenih uzoraka na vlagu korištena je 'metoda šalice' (*eng. cup method*). Navedena metoda se može izvoditi na dva načina, mjerenjem pare koja ulazi u posudu ili mjerenjem pare koja iz nje izlazi [23].

Za potrebe ovog rada korištena je druga metoda, tj. mjerenje pare koja je izašla iz testne posude.

Korištena posuda mora biti nekorodirajuća i nepropusna za vodu ili vodenu paru.

Idealna dubina posude je oko 20mm, a treba imati i rub koji će držati uzorak. U posudu

se ulije destilirana voda. Uzorkom se poklopi otvor posude, uzorak ne smije dodirivati vodu, a rubovi se moraju dobro zatvoriti voskom ili gumenim obručem [23]. Slika 23 prikazuje konačan izgled pričvršćenog uzorka.



Slika 23 Prikaz prolaska vodene pare kroz uzorak

(Izvor: <http://en.labthink.com/en-us/literatures/an-outline-of-standard-for-cup-method-water-vapor-permeability-testing.html> )

Otvor kroz koji prolazi vodena para je krug promjera 35mm. Posuda s uzorkom je stavljena u eksikator. U eksikator je također stavljena 96% sulfatna kiselina koja služi kao sredstvo za održavanje relativne vlažnosti (oko 50%).

Mjerena je masa uzorka prije stavljanja u eksikator ( $m_0$ ) te nakon 24 ( $m_2$ ) i 48 ( $m_3$ ) sati provedenih u eksikatoru. Izmjerene mase su uvrštene u formulu (2) da bi se dobio koeficijent propusnosti vlage (*eng. water vapor transmission rate*, kratica WVTR). Koeficijent je preračunat tako da rezultat prikazuje masu vodene pare koja u jednom danu prođe kroz površinu od 1 m<sup>2</sup> (mjerna jedinica je g/dan\*m<sup>2</sup>).

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

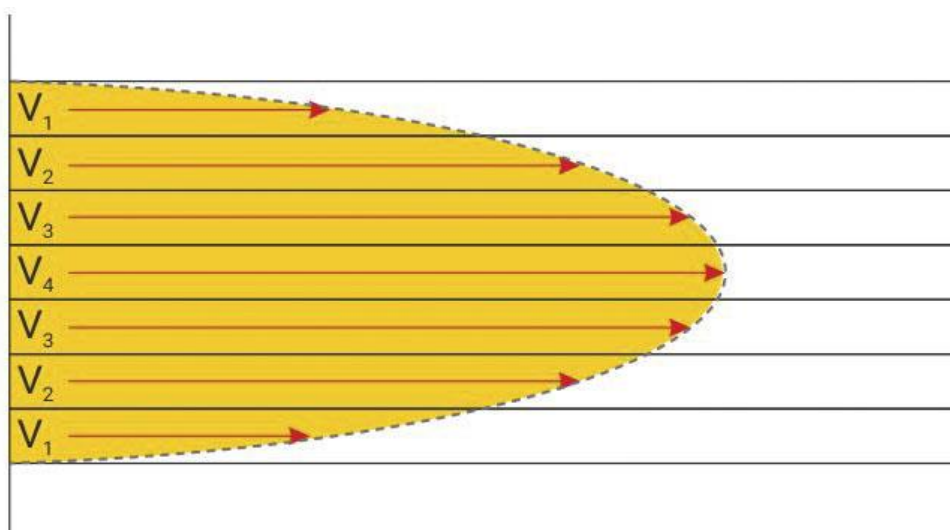
Korišteno je 10 uzoraka, 5 uzoraka na premazanom, papiru za umjetnički tisak i 5 na nepremazanom, ofsetnom papiru. Četiri uzorka su premazana premazima različitog udjela ZnO, a peti je nepremazani.

Mjerenje je ponovljeno nakon ubrzanog starenja (samo nakon 6 mjeseci, bez međufaza) te su izračunate razlike između WVTR prije i poslije starenja.

### 3.2.4. Viskoznost premaza

Viskoznost (viskozitet) je svojstvo fluida (plinova i tekućina) da se odupiru tečenju, tj. relativnom gibanju susjednih slojeva. Ovisi o strukturi tvari i temperaturi (smanjuje se porastom temperature). Viskoznost je trenje koje nastaje među molekulama fluida prilikom premještanja njegovih slojeva tijekom deformacije pod utjecajem odgovarajućeg naprezanja. Do te pojave dolazi kada se slojevi fluida gibaju različitim brzinama (slika 24) [25].

Oznaka za viskoznost je grčko slovo  $\eta$  (eta), a mjerna jedinica SI sustava je Pa\*s.



*Slika 24 Brzina istjecanja slojeva u tekućini*

(Izvor: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/86f1fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/kemija-2/m02/j01/index.html> )

Za mjerenje viskoznosti premaza je korištena metoda kojom se mjeri viskoznost tiskarske boje. Korišteni uređaj za određivanje viskoznosti bio je rotacioni rheometar RheolabQC tvrtke Anton Paar (slika 25). Mjerenje je vršeno pod kontroliranom temperaturom od 21°C uz konstantnu brzinu vrtnje. Uzorak se nakon ulijevanja u testnu posudu kondicionira pomoću vodene kupelji 5 minuta te se pokreće test. Prikazani rezultati su 150 s nakon početka testa obzirom da je primijećeno povećanje viskoznosti kroz vrijeme, vjerojatna posljedica hlapljenja etil-acetata.





*Slika 25 Rotacionalni rheometar RheolabQC*

*(Izvor: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rotational-rheometer-rheolabqc/> )*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati mjerenja CIE L\*a\*b\* vrijednosti

Na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike može se provesti jednostavno ocjenjivanje odstupanja boja od standarda, prema sljedećim kriterijima:

$\Delta E < 0,2$       razlika boja se ne vidi

$\Delta E = (0,2 - 1)$       razlika boja se primjećuje

$\Delta E = (1 - 3)$       razlika boja se vidi

$\Delta E = (3 - 6)$       razlika boja se dobro vidi

$\Delta E > 6$       očigledna odstupanja boja [26]

U tablicama 4, 6, 8 i 10 su prikazane srednje vrijednosti mjerenja L\*a\*b\* vrijednosti CMYK boja prije i poslije premazivanja uzoraka na papiru za umjetnički tisak premazima različitih udjela ZnO.

U tablicama 5, 7, 9 i 11 su prikazane srednje vrijednosti mjerenja L\*a\*b\* vrijednosti CMYK boja na papiru za umjetnički tisak za vrijeme ubrzanog starenja. Izmjerene su vrijednosti nakon simuliranih 1,3 i 6 mjeseci.

Na slikama 26, 27, 28 i 29 je grafički prikazana izračunata kolorimetrijska razlika izmjerenih boja u odnosu na referentne vrijednosti prema standardu (Tablica 2), također prije i poslije premazivanja premazima različitih udjela ZnO te tijekom ubrzanog starenja (1, 3, i 6 mjeseci). Razlika je izračunata koristeći formulu (1), koristeći izračunate srednje vrijednosti L\*a\*b\* koordinata.

#### ***Magenta boja na papiru za umjetnički tisak***

Iz tablice 4 se vidi da je nakon premazivanja magenta otiska na papiru za umjetnički tisak došlo do promjene b\* koordinate koja je pomaknuta prema žutoj boji (+b).

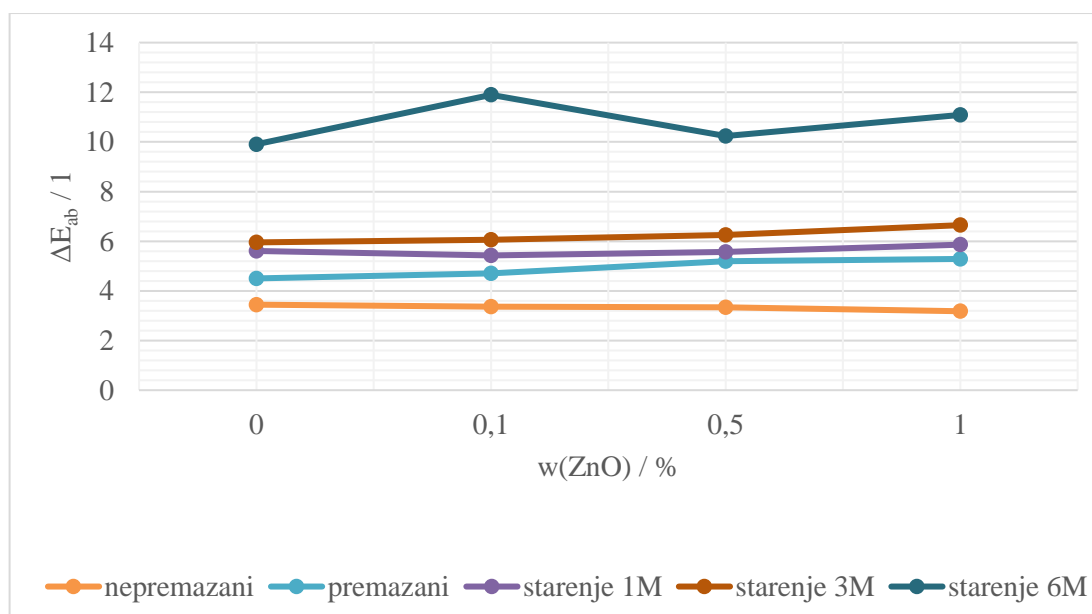
Tijekom starenja (tablica 5), svjetlina se povećava (otisak blijedi), a koordinate a\* i b\* se smanjuju, tj. pomiču prema zelenoj (-a) i plavoj (-b) boji.

Tablica 4 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO

w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	46,994	74,337	-1,571	47,079	74,588	-0,537
0,1	47,057	74,165	-1,646	46,981	74,965	-0,395
0,5	46,993	74,165	-1,669	47,044	74,572	0,1627
1	46,869	74,013	-1,821	47,249	73,983	0,2813

Tablica 5 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  izmjerene tijekom procesa ubrzanog starenja

w(ZnO) %	1M			3M			6M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	47,957	74,453	0,507	49,543	72,117	0,043	53,443	67,437	-1,323
0,1	47,887	74,257	0,350	49,943	71,583	-0,287	54,770	65,520	-1,963
0,5	47,730	73,963	0,520	49,503	71,780	0,283	53,407	66,877	-1,407
1	48,223	73,387	0,700	49,770	70,890	0,180	53,740	66,083	-1,133



Slika 26 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za magenta boju na papiru za umjetnički tisak

Na grafičkom prikazu (slika 26) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ).

Premazivanjem se te razlike povećavaju i može se primijetiti da se s povećanjem udjela ZnO razlika u odnosu na ciljane vrijednosti povećava čak izvan dozvoljenih tolerancija na uzorku s masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Ubrzano starenje povećava razlike u boji te je već nakon najkraćeg simuliranog vremena magenta izvan dozvoljenih tolerancija.

### **Žuta boja na papiru za umjetnički tisak**

*Tablica 6 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO*

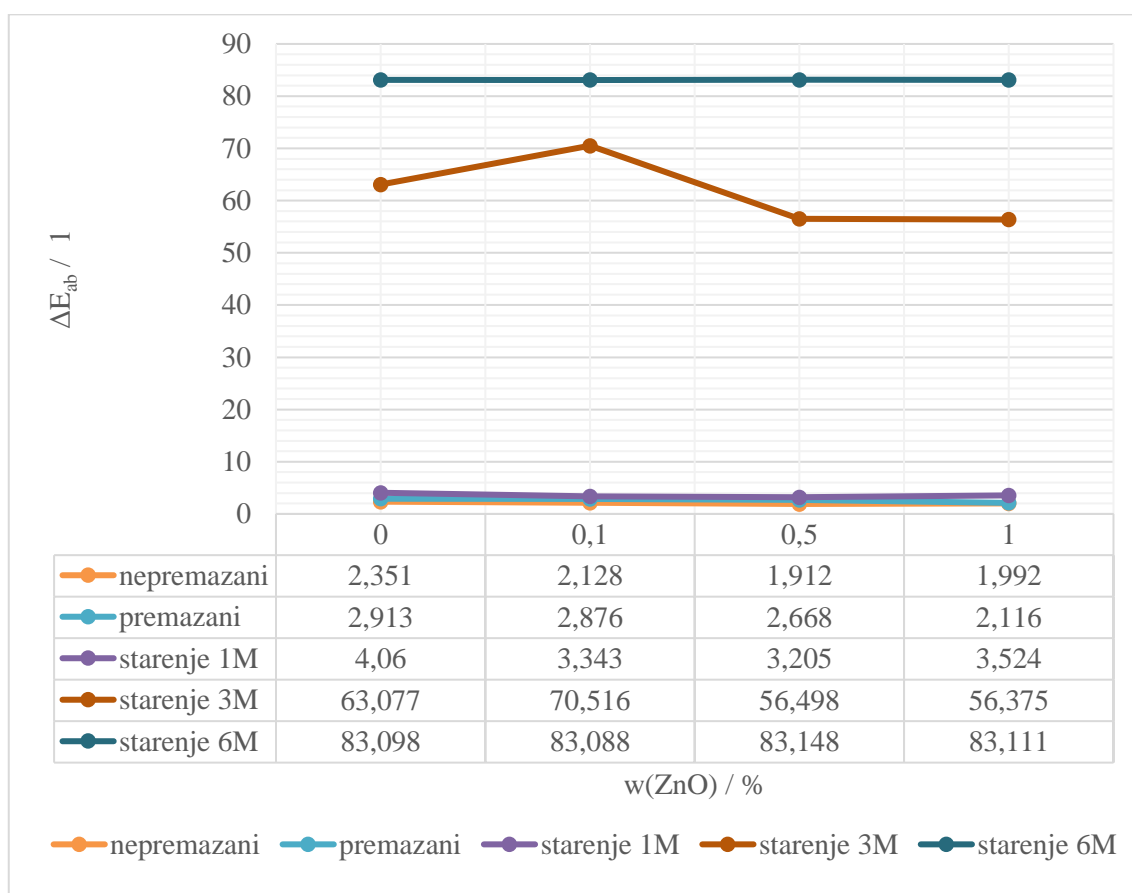
w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	86,846	-4,406	92,311	86,789	-4,730	92,812
0,1	86,622	-4,474	92,040	86,859	-4,750	92,773
0,5	86,388	-4,491	91,743	86,971	-4,739	92,563
1	86,364	-4,529	91,812	86,863	-4,747	91,975

Nakon premazivanja otisaka žute boje na papiru za umjetnički tisak, ne dolazi do značajnih promjena u boji, tj. nema većih promjena  $L^*a^*b^*$  koordinata, što je vidljivo u tablici 6.

Iz tablice 7 se može zaključiti da žuta boja starenjem gotovo nestaje. To se može vidjeti po koordinati  $b^*$  koja se drastično smanjila. Svjetlina se povećala, a koordinata  $a^*$  se pomaknula prema crvenoj boji (+a)

*Tablica 7 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  izmjerene tijekom procesa ubrzanog starenja*

w(ZnO) %	1M			3M			6M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	88,897	-5,047	86,567	91,217	-3,170	27,070	91,907	0,123	7,150
0,1	88,780	-5,117	87,400	91,383	-2,090	19,647	91,720	0,007	7,143
0,5	88,657	-5,070	87,473	90,540	-4,113	33,613	91,483	-0,130	7,063
1	88,560	-5,013	87,007	90,603	-4,107	33,740	91,470	0,020	7,107



Slika 27 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za žutu boju na papiru za umjetnički tisak

Na grafičkom prikazu i u podatkovnoj tablici (slika 27) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ). Premazivanjem se te razlike ne povećavaju značajno, a nakon simuliranih mjesec dana ubranog starenja, razlike su i dalje unutar dozvoljene tolerancije. Veliko povećanje razlika se očituje nakon 3 mjeseca ubranog starenja, a nakon 6 mjeseci boja gotovo i ne postoji. Također, može se primijetiti da su dodane čestice ZnO usporile smanjenje  $b^*$  koordinate tijekom ubranog starenja nakon 1 i 3 mjeseca.

## *Cijan boja na papiru za umjetnički tisak*

*Tablica 8 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO*

w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	54,877	-34,679	-50,604	54,656	-34,505	-50,977
0,1	54,809	-34,551	-50,443	54,616	-34,536	-50,945
0,5	54,719	-34,619	-50,468	54,514	-34,441	-51,089
1	54,573	-34,606	-50,437	54,435	-34,148	-50,903

Iz tablice 8 je vidljivo da nakon premazivanja nema veće promjene cijan boje na papiru za umjetnički tisak.

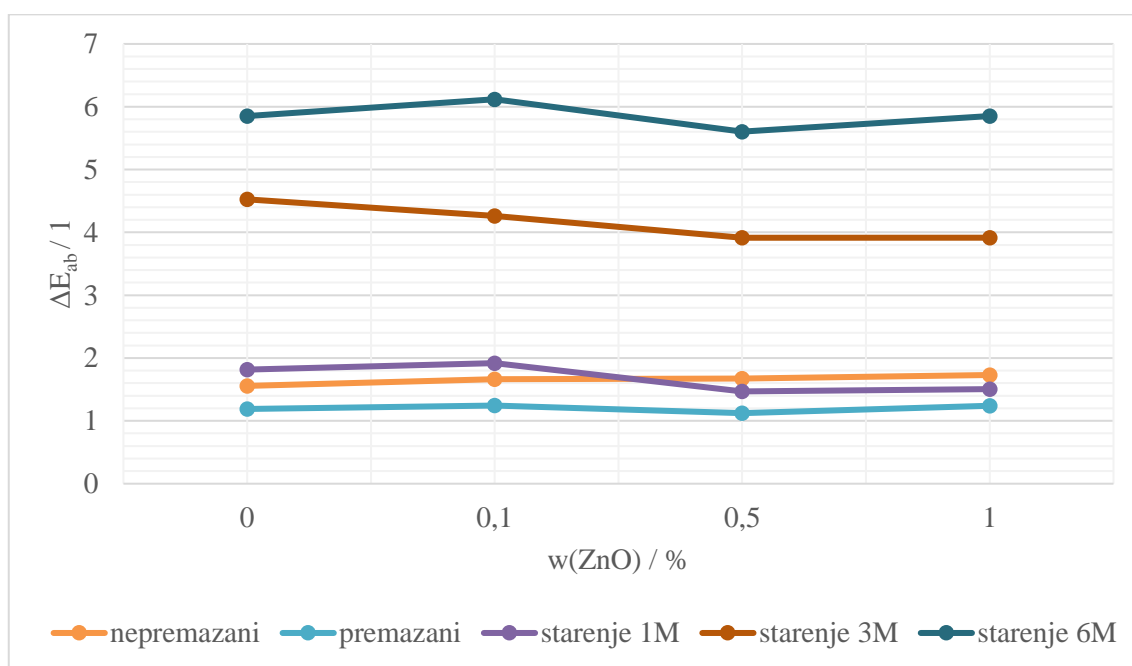
Starenjem (tablica 9) se svjetlina gotovo ne mijenja, koordinata  $a^*$  se pomiče prema plavoj (-a), a koordinata  $b^*$  prema crvenoj (+b) boji.

*Tablica 9 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  izmjerene tijekom procesa ubrzanog starenja*

w(ZnO) %	1M			3M			6M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	55,540	-35,290	-50,840	55,280	-36,713	-48,343	54,980	-37,403	-47,240
0,1	55,300	-35,300	-50,620	55,050	-36,487	-48,540	54,743	-37,347	-46,883
0,5	55,253	-34,967	-50,923	55,090	-36,200	-48,763	54,843	-36,953	-47,240
1	55,357	-34,720	-50,730	55,093	-35,887	-48,570	54,977	-36,463	-46,690

Na grafičkom prikazu (slika 28) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ).

Premazivanjem se kolorimetrijske razlike smanjuju. Nakon jednog mjeseca ubrzanog starenja, razlike se povećavaju, a nakon 3 mjeseca su te razlike još uvijek unutar dozvoljene tolerancije. Nakon 6 mjeseci, razlike prelaze  $\Delta E_{ab} = 5$ . Najmanju kolorimetrijsku razliku tijekom vremena pokazuje uzorak s masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$ .



Slika 28 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za cijan boju na papiru za umjetnički tisak

### Crna boja na papiru za umjetnički tisak

Tablica 10 Srednje vrijednosti L\*a\*b\* prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO

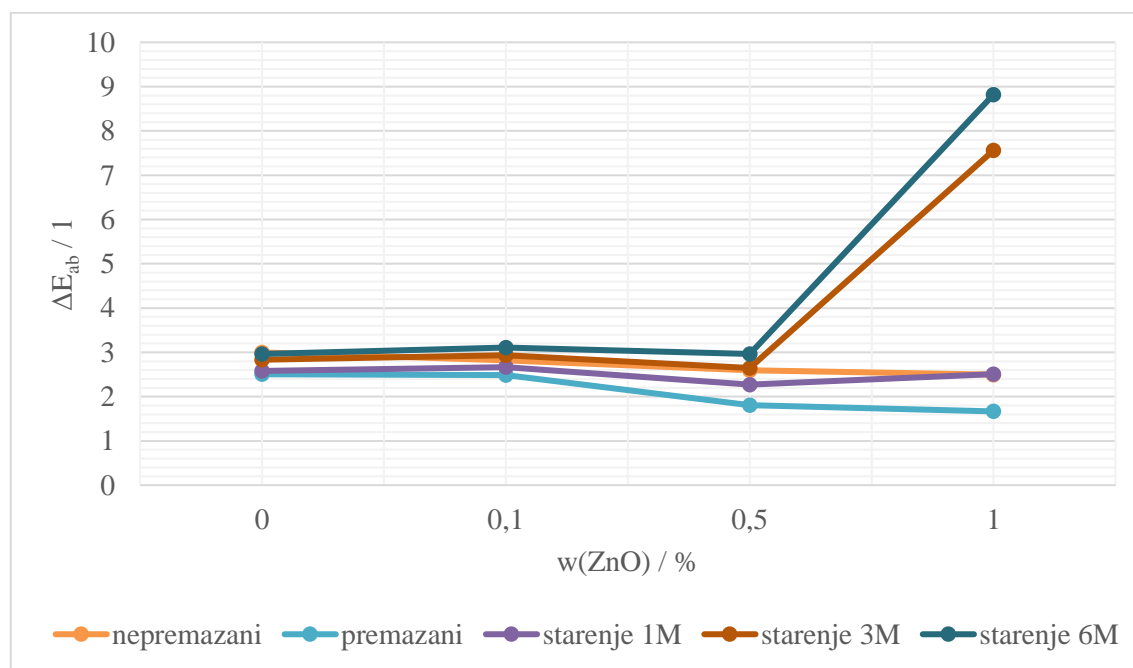
w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	18,359	0,778	1,679	16,154	0,850	2,351
0,1	18,144	0,719	1,683	16,074	0,911	2,309
0,5	17,897	0,704	1,619	16,367	0,851	1,553
1	17,765	0,689	1,624	17,101	0,835	0,930

Nakon premazivanja (tablica 10) smanjila se svjetlina crne boje, najmanje kod uzoraka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Koordinate  $a^*$  i  $b^*$  se nisu značajno promijenile premazivanjem, kao ni starenjem.

Nakon starenja (tablica 11) promijenila se samo svjetlina, najviše kod uzoraka s masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ , a kod uzoraka s masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$  se svjetlina gotovo nije promijenila.

Tablica 11 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  izmjerene tijekom procesa ubrzanog starenja

w(ZnO) %	1M			3M			6M		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	16,653	0,990	2,290	16,947	1,043	2,460	17,077	0,973	2,583
0,1	16,667	1,003	2,377	16,887	1,003	2,610	16,803	1,023	2,823
0,5	17,657	0,850	1,300	17,933	0,850	1,593	18,337	0,853	1,610
1	18,243	0,847	0,720	23,517	0,767	0,260	24,793	0,703	0,007



Slika 29 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za crnu boju na papiru za umjetnički tisak

Na grafičkom prikazu (slika 29) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ).

Premazivanjem se te razlike smanjuju, pogotovo kod uzoraka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$  i  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Kolorimetrijske razlike prelaze dozvoljenu toleranciju



tek nakon simulacije ubrzanog starenja od 3 mjeseca i to samo za uzorke sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ .

U tablicama 12, 13, 14 i 15 su prikazani rezultati mjerenja  $L^*a^*b^*$  vrijednosti CMYK boja prije i poslije premazivanja uzoraka na ofsetnom papiru premazima različitih udjela ZnO.

Na slikama 30, 31, 32 i 33 je grafički prikazana kolorimetrijska razlika izmjerenih boja u odnosu na referentne vrijednosti (Tablica 3), također prije i poslije premazivanja premazima različitih udjela ZnO.

### ***Magenta boja na ofsetnom papiru***

*Tablica 12 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO*

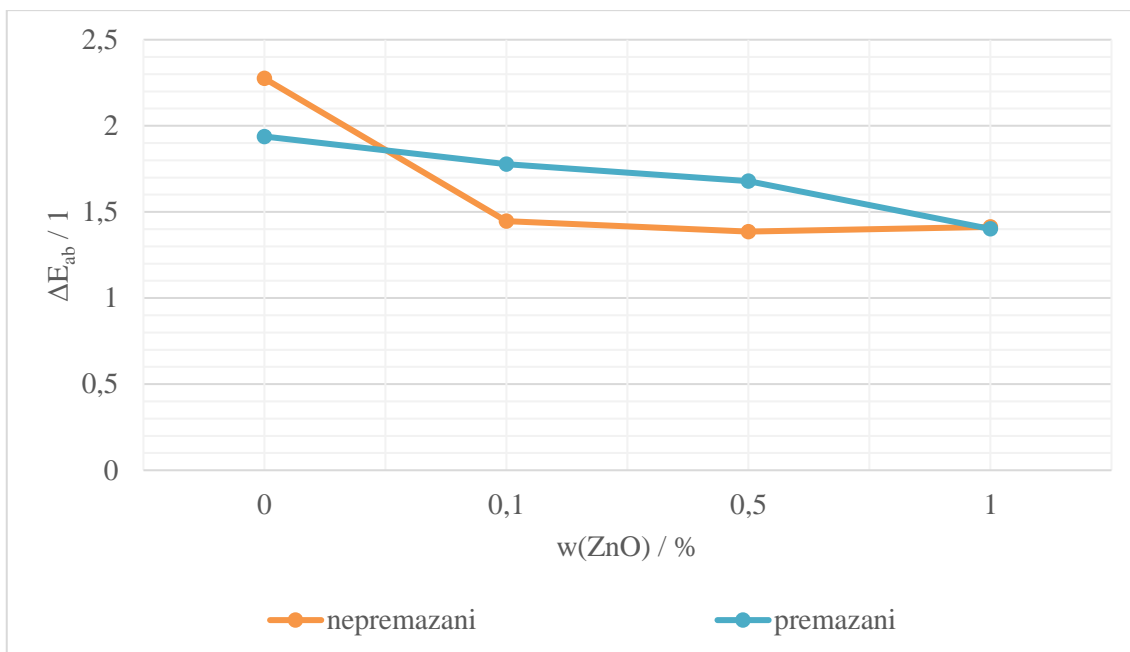
w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0	56,232	58,433	-4,081	54,950	58,753	-5,512
0,1	55,238	57,255	-4,067	54,771	58,841	-5,363
0,5	55,248	57,419	-4,161	54,650	58,958	-5,215
1	55,217	57,289	-4,107	54,548	58,925	-4,899

Iz tablice 12 je vidljivo da se svjetlina magenta boje na ofsetnom papiru značajnije smanjila samo kod uzoraka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0\%$ . Koordinata  $a^*$  se pomaknula prema crvenoj (+a), a koordinata  $b^*$  prema zelenoj (-b) boji.

Na grafičkom prikazu (slika 30) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ).

Premazivanjem premazom sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0\%$  se kolorimetrijska razlika smanjuje, sa  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$  i  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$  se razlika povećava, a kod uzorka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  nema promjene kolorimetrijske razlike.

Promatranjem tablice 12 također se može primijetiti da premazivanje uzrokuje smanjenje svjetline uzoraka.



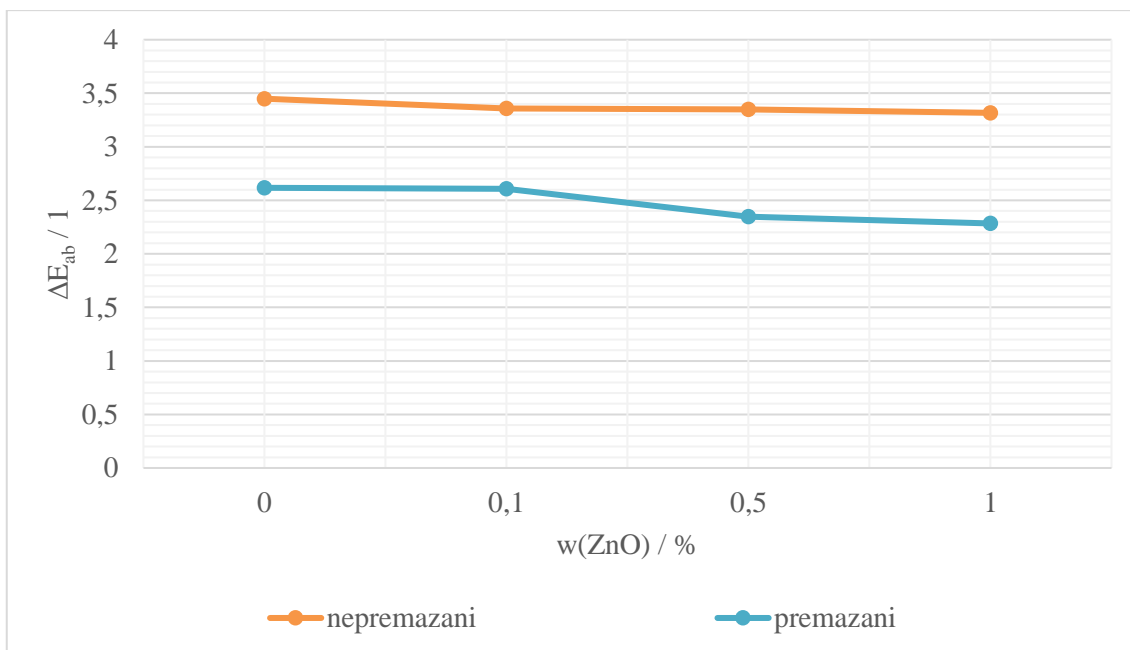
Slika 30 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za magenta boju na ofsetnom papiru

### Žuta boja na ofsetnom papiru

Tablica 13 Srednje vrijednosti L\*a\*b\* prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO

w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	88,836	-3,681	68,159	87,722	-3,817	68,206
0,1	87,298	-4,107	67,109	87,523	-3,855	68,065
0,5	87,267	-4,088	67,097	87,543	-3,902	68,478
1	87,201	-4,056	67,094	87,554	-3,858	68,563

Nakon premazivanja (tablica 13) vidljivo je smanjenje svjetline kod uzoraka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0\%$  te pomak koordinate  $b^*$  prema žutoj boji kod uzoraka sa  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$  i  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ .



*Slika 31 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za žutu boju na ofsetnom papiru*

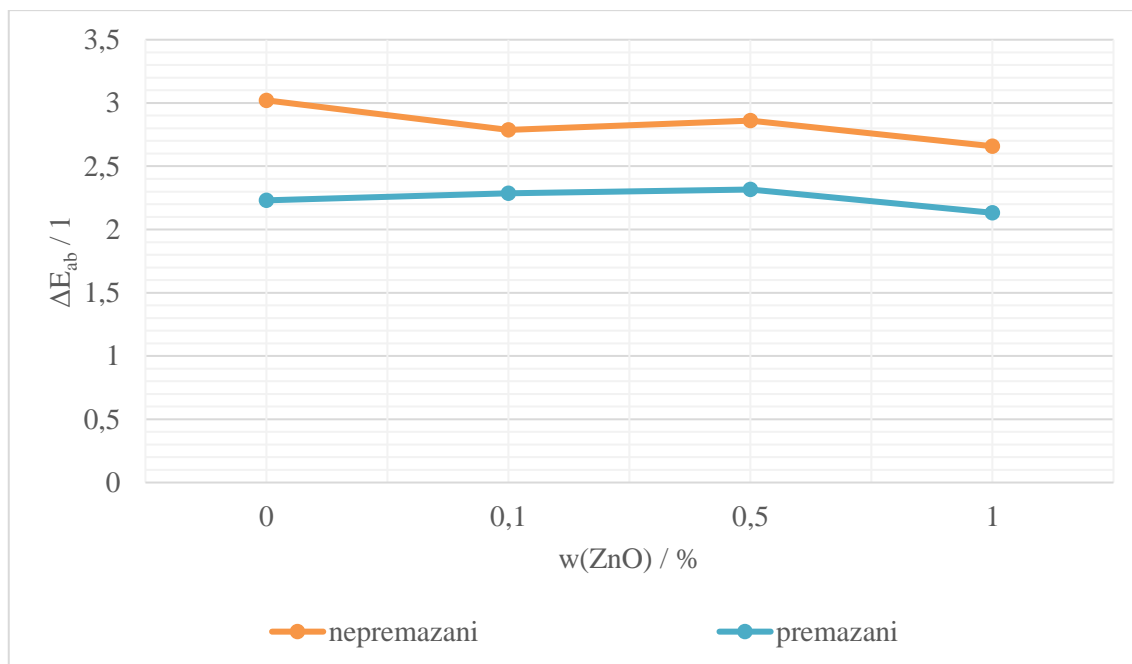
Na grafičkom prikazu (slika 31) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ). Žutoj boji na ofsetnom papiru premazivanjem su smanjene kolorimetrijske razlike, a najveća promjena je vidljiva kod uzoraka sa masenim udjelima  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$  i  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ .

### ***Cijan boja na ofsetnom papiru***

*Tablica 14 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO*

w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	60,648	-21,519	-45,627	59,835	-21,868	-45,741
0,1	59,676	-21,358	-44,869	59,576	-21,755	-45,364
0,5	59,687	-21,326	-44,790	59,599	-21,807	-45,336
1	59,411	-21,305	-44,858	59,397	-21,783	-45,403

Iz tablice 14 je vidljivo da premazivanjem nije došlo do većih promjena cijan boje.



*Slika 32 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za cijan boju na ofsetnom papiru*

Na grafičkom prikazu (slika 32) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ).

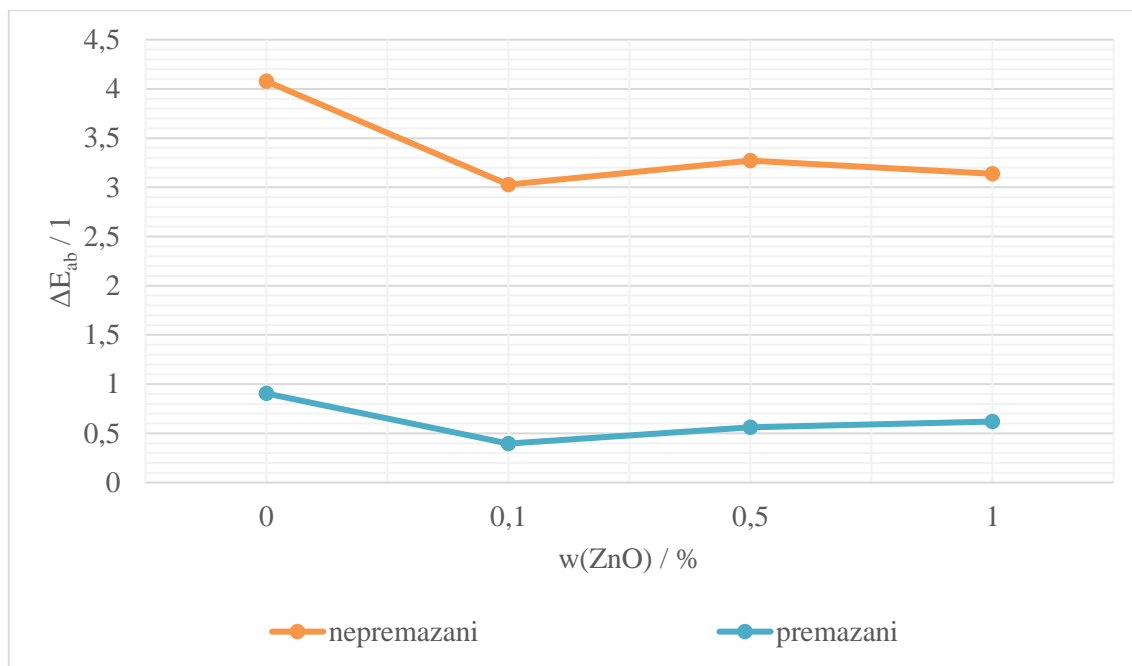
Premazivanjem je smanjena kolorimetrijska razlika cijan boje otisnute na ofsetnom papiru, najveće smanjenje se dogodilo kod uzorka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0\%$ .

### **Crna boja na ofsetnom papiru**

*Tablica 15 Srednje vrijednosti  $L^*a^*b^*$  prije i nakon premazivanja papira PCL premazima s različitim udjelom ZnO*

w(ZnO) %	prije premazivanja			nakon premazivanja		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	35,945	1,354	0,967	32,885	0,968	0,186
0,1	34,890	1,091	0,899	32,329	0,816	0,122
0,5	35,148	1,139	0,883	32,509	0,869	0,199
1	34,977	1,157	0,974	32,582	0,811	0,109

Crnoj boji otisnutoj na ofsetnom papiru se nakon premazivanja (tablica 15) smanjila svjetlina, a koordinate  $a^*$  i  $b^*$  se nisu značajnije promijenile.



*Slika 33 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za crnu boju na ofsetnom papiru*

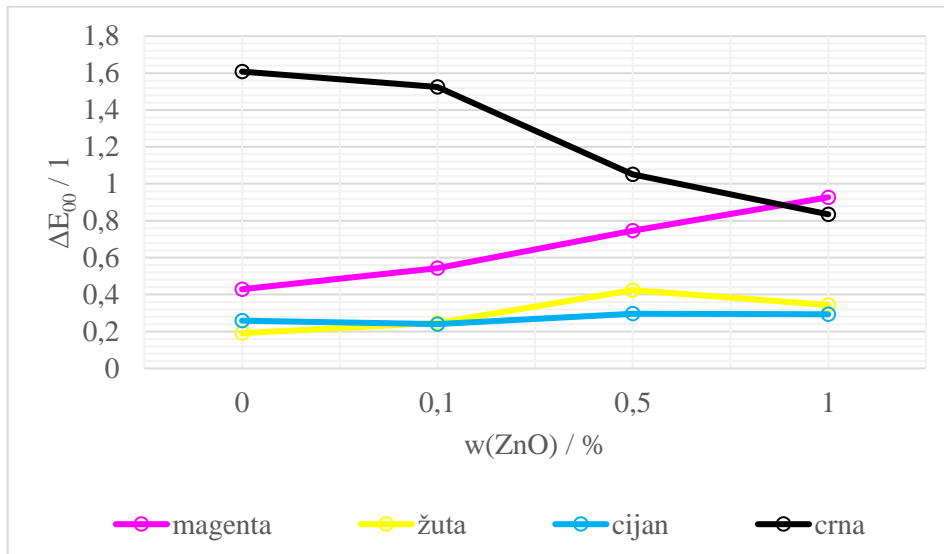
Na grafičkom prikazu (slika 32) je vidljivo da je proces tiska u skladu sa standardom i očekivane vrijednosti su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{ab} = 5$ ). Premazivanjem se razlika  $\Delta E_{ab}$  smanjila kod svih izmjerenih uzoraka, a najviše kod onoga čiji premaz ne sadrži nanočestice ZnO. Kao što je primijećeno kod ostalih boja, premazivanje uzrokuje smanjenje svjetline otiska te je zbog nešto više svjetline originala, premazivanje smanjilo razliku u odnosu na ciljane vrijednosti, no treba imati u vidu da bi se isti mehanizam ponovio i da je originalni otisak u ciljanoj vrijednosti, pa bi premazivanje povećalo razliku u boji u odnosu na standard.

***Razlika u boji između premazanih i nepremazanih uzoraka CIE  $\Delta E_{00}$  u ovisnosti o udjelu ZnO i otisnutoj boji***

Slika 34 prikazuje kolorimetrijsku razliku izračunatu po formuli CIEDE2000 za CMYK boje na papiru za umjetnički tisak. Kolorimetrijska razlika je prikazana u ovisnosti o udjelu ZnO u premazu.

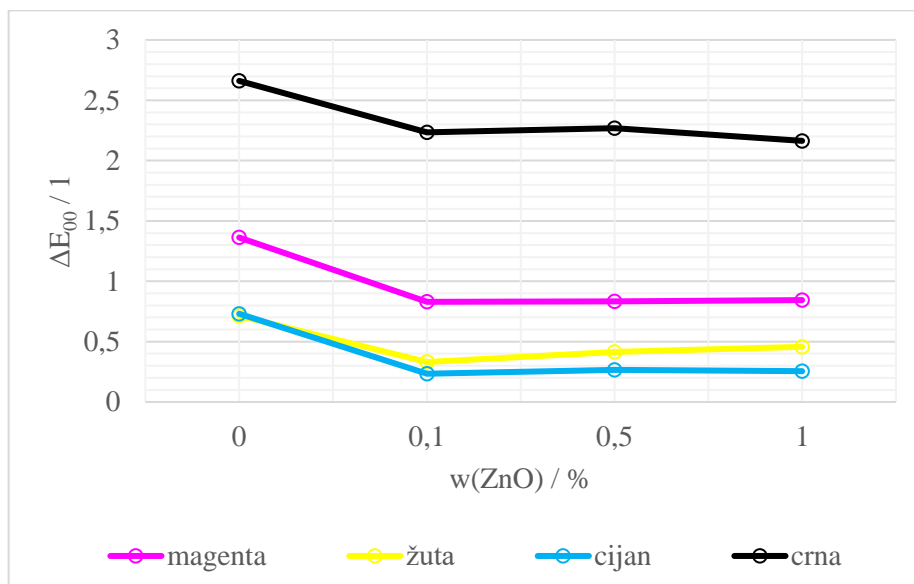
Vrijednosti svih boja su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{00} = 3$ ). Kolorimetrijska razlika boja prije i poslije premazivanja porastom masenog udjela

w(ZnO) smanjuje se za crnu boju, a povećava za magentu. Kod cijan i žute boje nema značajnije promjene s obzirom na udio ZnO.



Slika 34 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za CMYK boje na papiru za umjetnički tisak

Slika 35 prikazuje kolorimetrijsku razliku izračunatu po formuli CIEDE2000 za CMYK boje na ofsetnom papiru. Kolorimetrijska razlika je prikazana u ovisnosti o udjelu ZnO u premazu. Vrijednosti svih boja su unutar uobičajeno dozvoljene tolerancije ( $\Delta E_{00} = 3$ ). Kolorimetrijska razlika svih boja prije i poslije premazivanja pada dodatkom ZnO.



Slika 35 Grafički prikaz ovisnosti kolorimetrijske razlike o masenom udjelu ZnO za CMYK boje na ofsetnom papiru

Najveće odstupanje se kod obje vrste papira vidi na crnoj boji, a najmanje na žutoj i cijan boji.

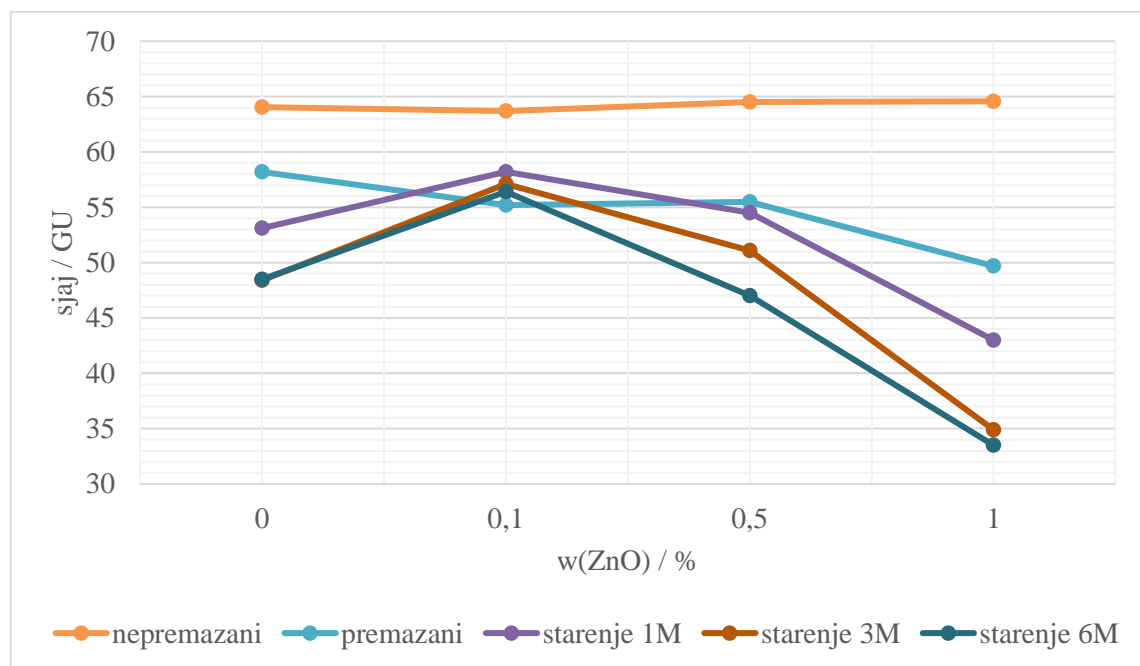
Obzirom da premazivanje najviše djeluje na svjetlinu otiska, najveća razlika se primjećuje na akromatskoj – crnoj boji. Obzirom da ZnO ima bijelu boju, dodavanjem u premaz se anulira utjecaj potamljivanja uzrokovan premazivanjem PCL-om.

#### 4.2. Rezultati mjerenja sjaja

Korišteni papir za umjetnički tisak je sjajno premazani papir pa samim time uzorci otisnuti na njemu imaju veći sjaj u odnosu na uzorke otisnute na (nepremazanom) ofsetnom papiru.

Slike 36-39 prikazuju mjerenja sjaja uzoraka na papiru za umjetnički tisak, a na slikama 40-43 su prikazani rezultati sjaja uzoraka na ofsetnom papiru.

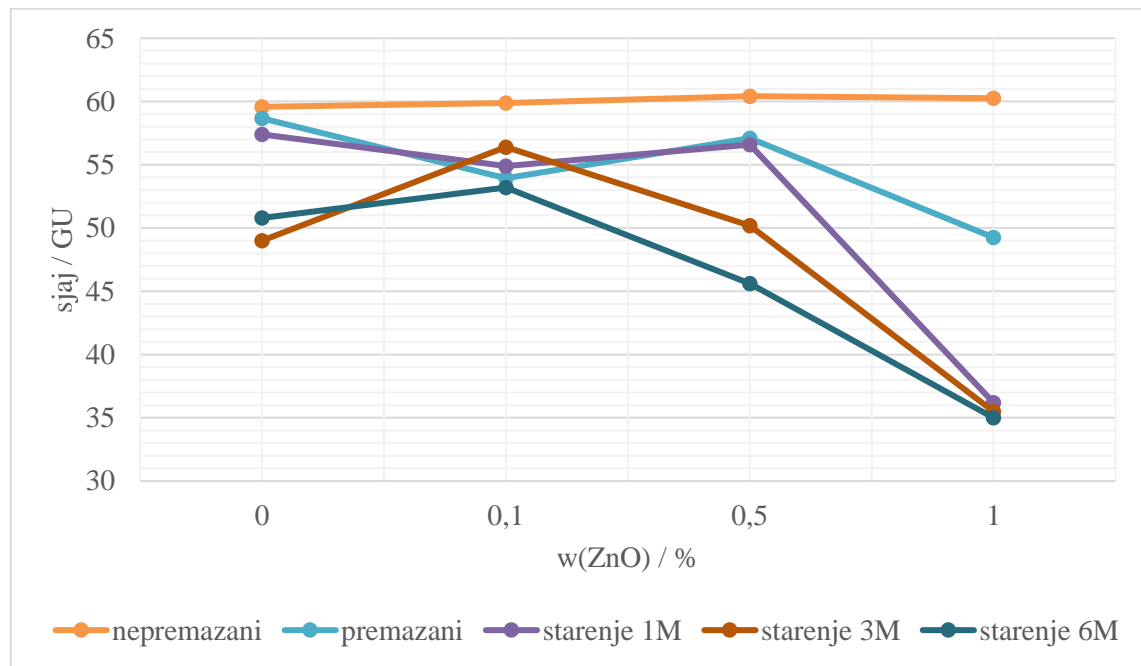
##### *Magenta boja na papiru za umjetnički tisak*



*Slika 36 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za magenta boju na papiru za umjetnički tisak*

Na grafičkom prikazu (slika 36) je vidljivo smanjenje sjaja uzoraka nakon premazivanja, pogotovo kod uzoraka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Nakon ubrzanog starenja, neovisno o trajanju simulacije, najveću vrijednost sjaja imaju uzorci premazani premazom sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$ .

### ***Žuta boja na papiru za umjetnički tisak***



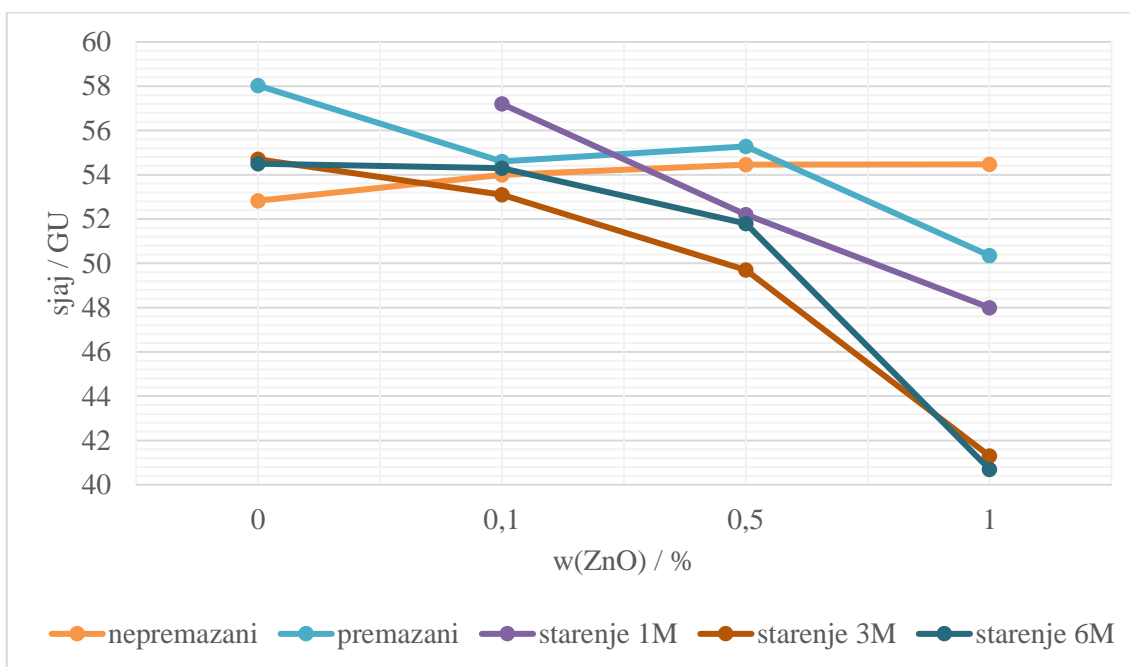
*Slika 37 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za žutu boju na papiru za umjetnički tisak*

Na grafičkom prikazu (slika 37) je vidljivo smanjenje sjaja nakon premazivanja kod svih uzoraka, osim uzorka sa premazom bez ZnO. Nakon ubrzanog starenja uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  ima vrlo niski sjaj, a najmanja promjena sjaja je kod uzorka sa  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$ .

### ***Cijan boja na papiru za umjetnički tisak***

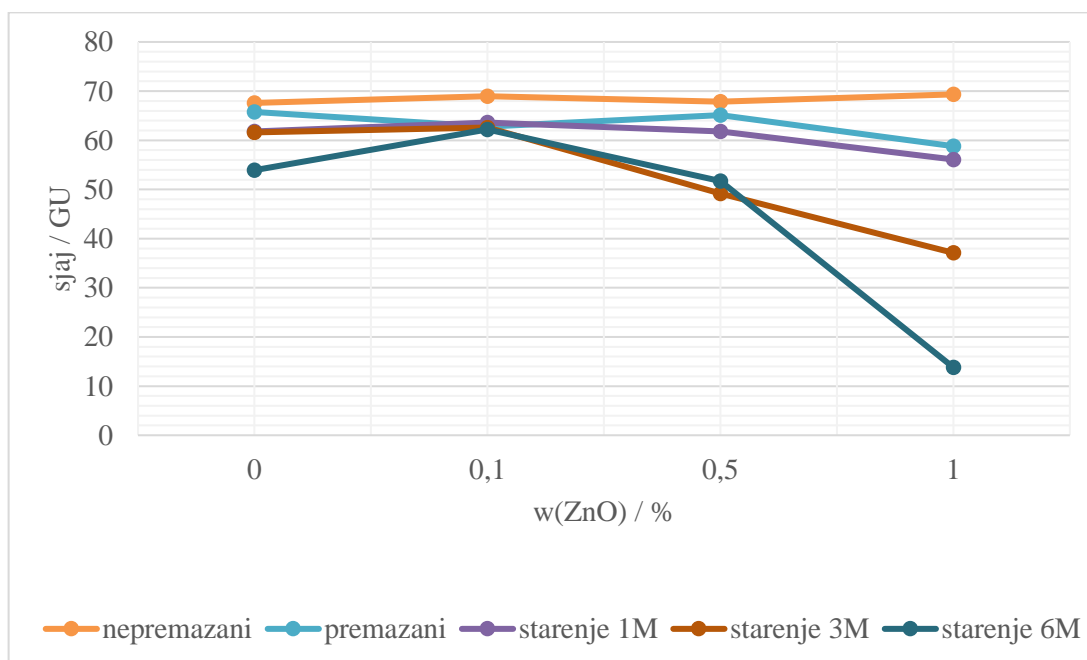
Na grafičkom prikazu (slika 38) je vidljivo povećanje sjaja nakon premazivanja kod svih uzoraka, osim uzorka sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  koji nakon ubrzanog starenja ima vrlo niski sjaj. Najveći sjaj u odnosu na nepremazani uzorak ima onaj s premazom bez nanočestica ZnO, čak i nakon ubrzanog starenja.





Slika 38 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za cijan boju na papiru za umjetnički tisak

### Crna boja na papiru za umjetnički tisak

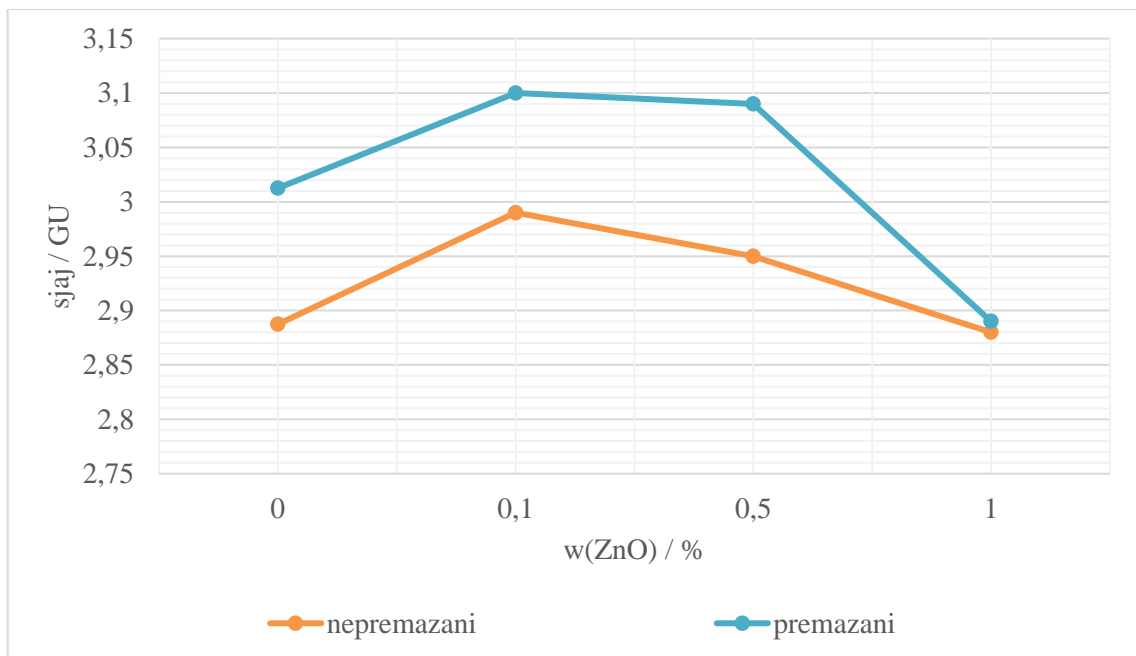


Slika 39 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za crnu boju na papiru za umjetnički tisak

Na grafičkom prikazu (slika 39) je vidljivo smanjenje sjaja nakon premazivanja kod svih uzoraka, osim uzorka sa premazom bez ZnO. Nakon ubrzanog starenja uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  ima vrlo niski sjaj, a najmanja promjena sjaja je kod uzorka sa  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$ .

Premazani papir korišten u ovom istraživanju ima visoku glatkost i premaz koji daje sjajni efekt stoga je premazivanje na gotovo svim uzorcima uzrokovalo smanjenje sjaja na ispitivanim uzorcima.

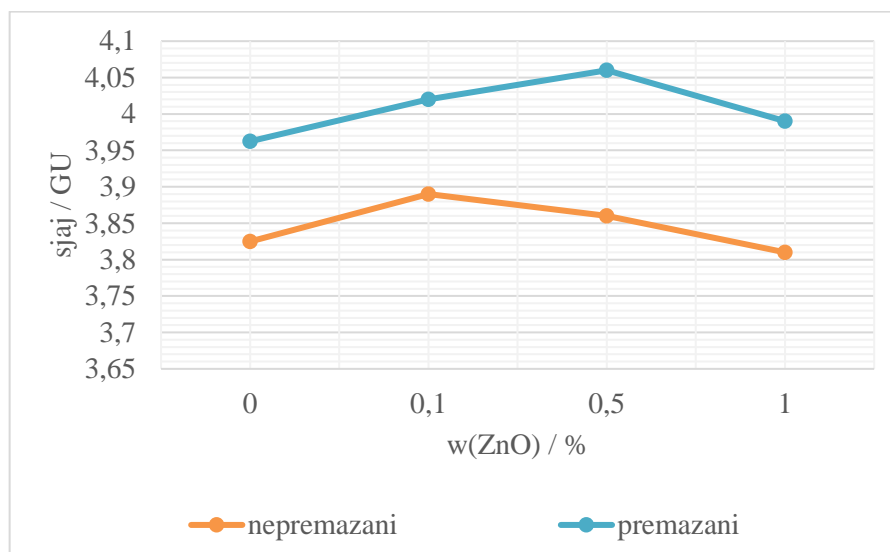
### *Magenta boja na ofsetnom papiru*



*Slika 40 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za magenta boju na ofsetnom papiru*

Na grafičkom prikazu (slika 40) je vidljivo povećanje sjaja nakon premazivanja za sve uzorke osim onoga sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Najveću razliku u sjaju prije i poslije premazivanja ima uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$ .

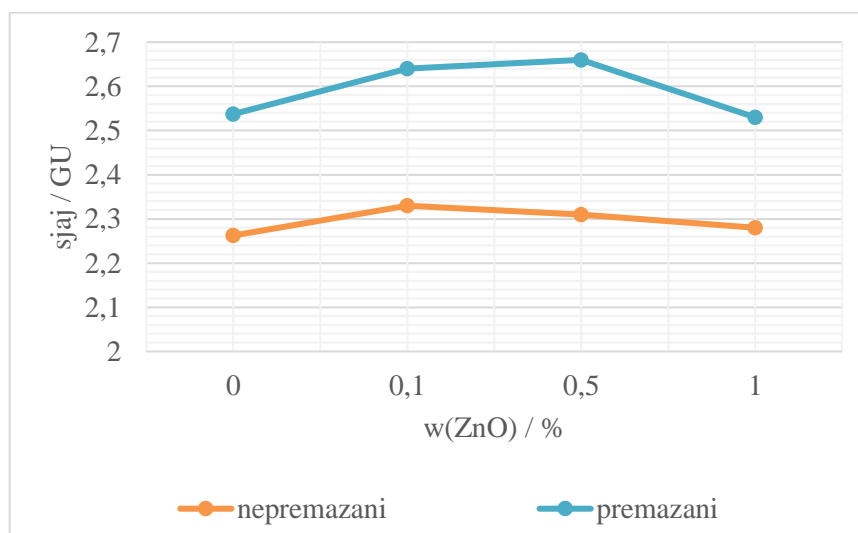
### ***Žuta boja na ofsetnom papiru***



*Slika 41 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za žutu boju na ofsetnom papiru*

Na grafičkom prikazu (slika 41) je vidljivo povećanje sjaja nakon premazivanja za sve uzorke. Najveću razliku u sjaju prije i poslije premazivanja ima uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$ .

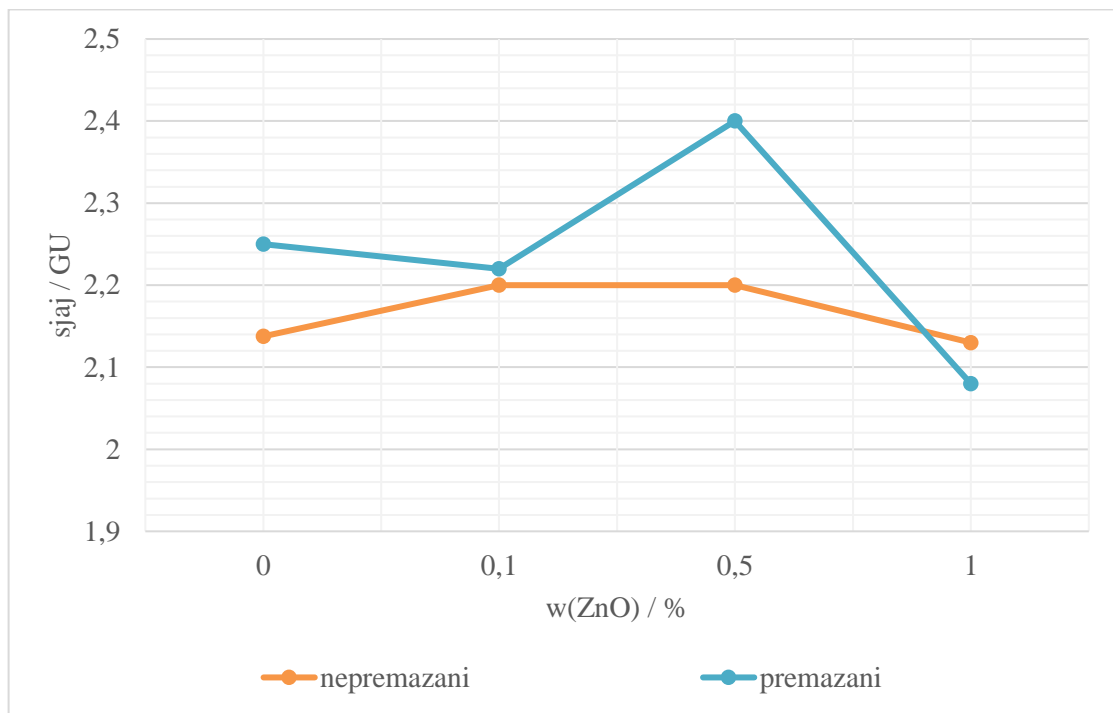
### ***Cijan boja na ofsetnom papiru***



*Slika 42 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za cijan boju na ofsetnom papiru*

Na grafičkom prikazu (slika 42) je vidljivo povećanje sjaja nakon premazivanja za sve uzorke. Najveću razliku u sjaju prije i poslije premazivanja ima uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$ .

### *Crna boja na ofsetnom papiru*



*Slika 43 Grafički prikaz ovisnosti sjaja otiska o udjelu ZnO u premazu za crnu boju na ofsetnom papiru*

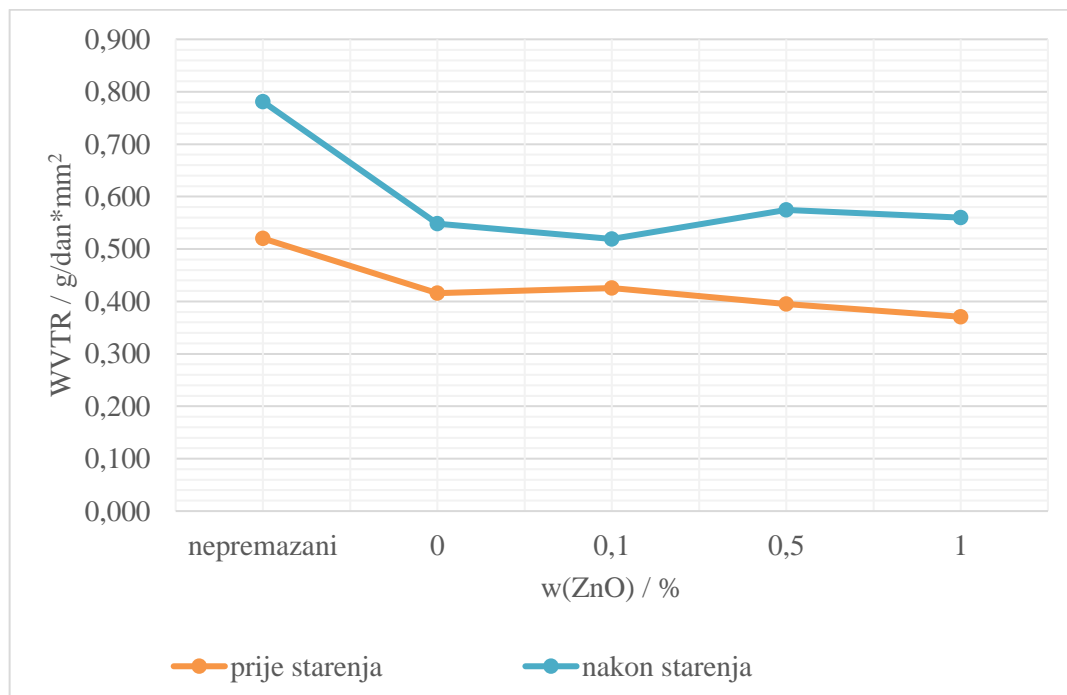
Na grafičkom prikazu (slika 43) je vidljivo povećanje sjaja nakon premazivanja za uzorke sa masenim udjelima  $w(\text{ZnO}) = 0\%$  i  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$ . Uzorku sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$  se vrijednost sjaja ne mijenja premazivanjem, a uzorku sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  sjaj se smanjuje. Za razliku od premazanog papira, premazivanje ofsetnog papira uzrokuje zaglađivanje površine te time povećanje sjaja. No obzirom da je osnovna vrijednost sjaja na uzrocima vrlo mala, povećanje nije značajno za vizualni doživljaj otisaka.

### 4.3. Rezultati mjerenja propusnosti na vodenu paru

Propusnost na vodenu paru je mjerena samo na po jednom uzorku (crne boje) od svake vrste papira.

Prije starenja najmanju propusnost na vodenu paru za obje vrste papira pokazuju papiri premazani premazom sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$ . Starenjem se propusnost papira za umjetnički tisak (slika 44) povećava, dok kod ofsetnog papira (slika 45) ta razlika nije velika. Najmanju povećanje propusnosti nakon starenja daje uzorak sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$ .

#### *Papir za umjetnički tisak*

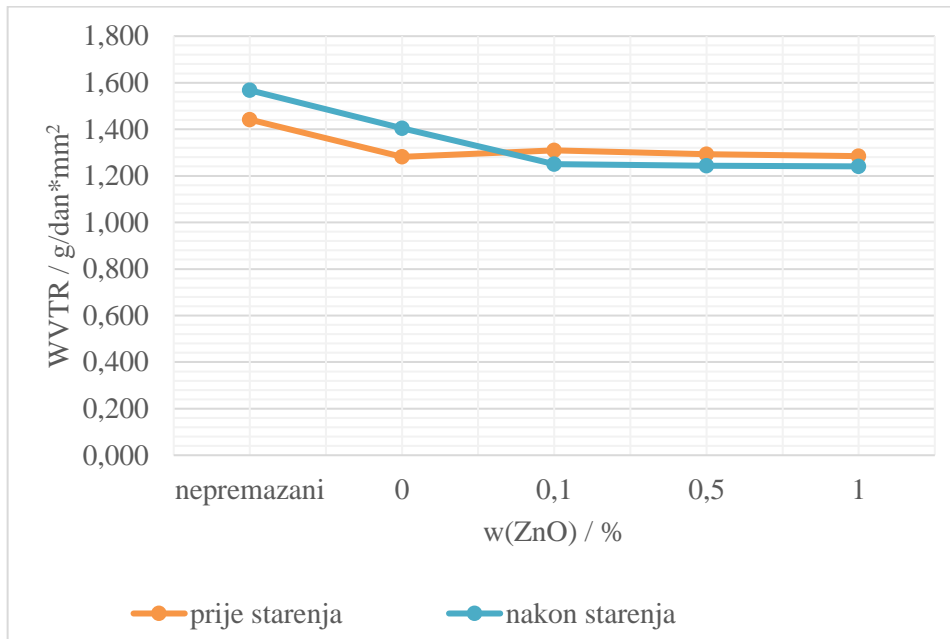


*Slika 44 Grafički prikaz razlike između propusnosti vlage papira za umjetnički tisak prije i nakon starenja ovisno o korištenom premazu*

#### *Ofsetni papir*

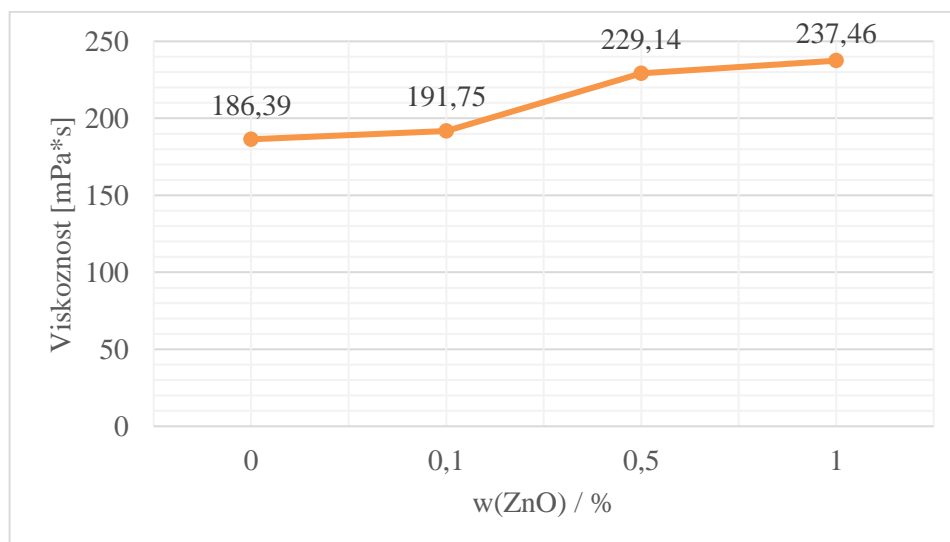
Gotovo zanemarivo djelovanje premaza na propusnost na vodenu paru uzoraka na ofsetnom papiru je vjerojatno posljedica upojnosti nepremazanog papira te ugrađivanje

premaza u strukturu papira, za razliku od papira za umjetnički tisak gdje premaz ostaje najvećim dijelom na površini.



Slika 45 Grafički prikaz razlike između propusnosti vlage ofsetnog papira prije i nakon starenja ovisno o korištenom premazu

#### 4.4. Rezultati mjerenja viskoznosti premaza



Slika 46 Grafički prikaz ovisnosti viskoznosti premaza o masenom udjelu ZnO

Iz grafičkog prikaza (slika 46) je vidljivo da se povećanjem masenog udjela ZnO povećava i viskoznost premaza.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj funkcionalnog premaza od polikaprolaktona sa dodatkom nanočestica cinkova oksida na svojstva otisaka i ambalažnog materijala. Pripremljeno je više uzoraka premaza sa različitim udjelima ZnO kako bi se utvrdila optimalna količina nanočestica u premazu. Uzorci premaza su nanoseni na prethodno pripremljene otiske CMYK boja na papiru za umjetnički tisak te ofsetnom papiru. Na uzorcima otisaka su provede mjerenja kolorimetrijskih vrijednosti, sjaja te propusnosti na vodenu paru. Sva mjerenja su provedena prije i nakon premazivanja uzoraka te tri puta tijekom procesa ubrzanog starenja. Uzorcima premaza sa različitim udjelima ZnO je izmjerena viskoznost.

Iz provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Za obje vrste papira, premazivanje najviše mijenja kolorimetrijske vrijednosti crne boje, a ima najmanji utjecaj na cijan i žutu boju
- Žuta boja na papiru za umjetnički tisak nestaje nakon simulacije ubrzanog starenja od 6 mjeseci, neovisno o udjelu ZnO
- Premaz sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,1\%$  pokazuje najmanji gubitak sjaja tijekom starenja uzoraka svih boja na papiru za umjetnički tisak, a onaj sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$  najveći gubitak sjaja nakon starenja
- Premaz povećava sjaj uzoraka otisnutih na ofsetnom papiru, a najveće povećanje je postignuto premazom sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 0,5\%$
- Najmanju propusnost na vodenu paru prije starenja, za obje vrste papira, ima premaz sa masenim udjelom  $w(\text{ZnO}) = 1\%$
- Povećanjem udjela nanočestica u premazu povećava se barijera na vodenu paru, a efekt je pojačan ubrzanim starenjem uzoraka papira za umjetnički tisak
- Starenje premazanih uzoraka na ofsetnom papiru nije uzrokovalo promjenu propusnosti na vodenu paru ako je u premazima zastupljen ZnO
- Viskoznost premaza raste povećanjem udjela ZnO u premazu

Ovo istraživanje je pokazalo da PCL premazi sa dodatkom ZnO mogu biti korišteni za premazivanje ambalažnih proizvoda, no potrebno je izvršiti korekcije osnovnog otiska kako bi se poništila promjena u boji uzrokovana premazivanjem, prvenstveno kod otiskivanja magente. Nadalje, vidljivo je, prvenstveno na papiru za umjetnički tisak da dodatak nanočestica u najvišoj ispitivanoj koncentraciji može poboljšati barijerna svojstva materijala prema vodenoj pari, no istovremeno tijekom starenja su ti uzorci pokazali najveće smanjenje sjaja.

Dodatno, obzirom da povećanje masenog udjela nanočestica ZnO u premazu uzrokuje povećanje viskoznosti premaza, potrebno je pratiti ovo svojstvo kod izbora tehnike apliciranja.



## 6. LITERATURA

1. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, NN 88/2015
2. Vukmanić M., (2016.) *Utjecaj prerade na debljinu valovitog kartona*, završni rad, Grafički fakultet, Zagreb
3. <https://www.papersizes.org/paper-weights.htm> (Pristup 25.8.2020.)
4. *papir*. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=46541> (Pristup 25.8.2020.)
5. <https://www.linkedin.com/pulse/recycling-paper-board-when-coating-richard-paradine> (Pristup 6.9.2020.)
6. <https://www.intechopen.com/books/composites-from-renewable-and-sustainable-materials/the-role-of-biopolymers-in-obtaining-environmentally-friendly-materials> (Pristup 27.8.2020.)
7. <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.171792> (Pristup 6.9.2020.)
8. InnProBio, *Biodegradability. Exposing some of the myths and facts*, dostupno na [https://www.biobasedconsultancy.com/uploads/files/InnProBio\\_Factsheet\\_n3.pdf](https://www.biobasedconsultancy.com/uploads/files/InnProBio_Factsheet_n3.pdf) (Pristup 6.9.2020.)
9. Bijelić V., (2015.) *Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO<sub>2</sub>*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
10. <https://www.dovepress.com/polycaprolactone-how-a-well-known-and-futuristic-polymer-has-become-an-peer-reviewed-fulltext-article-CCID> (Pristup 6.9.2020.)
11. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-are-nanoparticles> (Pristup 29.8.2020.)
12. <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/zinc-oxide/material-information> (Pristup 29.8.2020.)
13. <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-018-2532-3> (Pristup 6.9.2020.)
14. Golub F., (2019.) *Utjecaj količine funkcionalnih premaza na svojstva otisaka*, završni rad, Grafički fakultet, Zagreb
15. Marček D., (2019.) *Utjecaj oplemenjivanja na kvalitetu otisaka*, završni rad, Grafički fakultet, Zagreb

16. D. G. Wilson, (2005.) *Lithography primer*, GATFPress
17. Macinić D., *Utjecaj lakiranja na mehanička svojstva ambalaže*, diplomski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2013.
18. <https://www.medicalexpo.com/prod/hielscher-ultrasonics/product-109913-729334.html> (Pristup 3.9.2020.)
19. Komugović A., (2015.) *Prostor boja*, završni rad, Grafički fakultet, Zagreb
20. <https://www.techkon.com/spectrodens-en.html> (Pristup 5.9.2020.)
21. <https://www.fogra.org/en/fogra-fogracer-en/print/processstandard-digital/psd-downloads-e/psd-downloads-en.html> (Pristup 5.9.2020.)
22. [https://www.xrite.com/service-support/what\\_is\\_gloss](https://www.xrite.com/service-support/what_is_gloss) (Pristup 5.9.2020.)
23. Saunders D., (2016.) *Colour and gloss*, dostupno na [https://www.iiconservation.org/sites/default/files/news/attachments/7820-iic-itcc\\_2016\\_lecture\\_david\\_saunders\\_colour\\_and\\_gloss.pdf](https://www.iiconservation.org/sites/default/files/news/attachments/7820-iic-itcc_2016_lecture_david_saunders_colour_and_gloss.pdf), (Pristup 5.9.2020.)
24. <http://en.labthink.com/en-us/literatures/an-outline-of-standard-for-cup-method-water-vapor-permeability-testing.html> (Pristup 5.9.2020.)
25. <http://www.versaperm.com/What%20is%20Vapour%20Permeability.php> (Pristup 5.9.2020.)
26. Strgar Kurečić M., *Osnove o boji*, dostupno na [http://repro.grf.unizg.hr/media/download\\_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf](http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf) (Pristup 6.9.2020.)