

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

**ZAVRŠNI RAD**

Petra Čerina



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

# ZAVRŠNI RAD

## UV STABILNOST TERMOKROMNE BOJE

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Mirela Rožić

Student:

Petra Čerina

Zagreb, 2014

**Zahvale:**

*Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc Mireli Rožić na svom uloženom trudu, savjetovanju i pomoći kod izrade završnog rada.*

*Također se zahvaljujem i dr.sc. Raheli Kulčar na svom odvojenom vremenu i pomoći kod izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.*

## SAŽETAK

Cilj ispitivanja je utvrditi utjecaj prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila u papiru na UV stabilnost termokromne boje. Laboratorijski listovi pripremljeni su uz dodatak 20% punila (kalcijev karbonat i zeolit). Prirodni zeolit dodavan je kalcijevom karbonatu u različitim masenim udjelima (20 i 60%). Laboratorijski listovi pripremljeni su u skladu s ISO 5269-1. Za izradu otisaka korišten je laboratorijski uređaj IGT A2. Uzorci su bili izloženi procesu umjetnog starenja u komori za starenje Solarbox 1500e (CO.FO.ME.GRA) u različitim vremenskim intervalima tijekom 40 sati.  $\Delta(E,a^*,b^*,c^*,L^*)$  promjene ovisno o vremenu ubrzanog starenja vrlo su velike već nakon 1 sata. Najmanje  $\Delta(E,a^*,b^*,c^*,L^*)$  promjene dobivene su u uzorku s 20% klinoptilolita, a najveće u uzorku sa 60% klinoptilolita. Klinoptilolit kao punilo povoljno utječe na UV stabilnost termokromne boje u manjim koncentracijama, a u većim koncentracijama najvjerojatnije dolaze do izražaja fotokatalitička oksidacijska svojstva prisutnih Fe-oksida u uzorku prirodnog zeolita.

## KLJUČNE RIJEČI

UV stabilnost, termokromne boje, zeolit, klinoptilolit, kalcijev karbonat

## **ABSTRACT**

The aim of the test was to determine the effect of natural zeolite clinoptilolite as a filler in paper onto stability of UV termochromic color. Laboratory sheets were prepared by adding 20% of filler (calcium carbonate and zeolite). Natural zeolite was added to the calcium carbonate in various proportions by weight (20 to 60%). Laboratory sheets have been prepared in accordance with ISO 5269-1. To create prints, the laboratory device IGT A2 was used. The samples were subjected to artificial aging process in chamber aging Suntest XLS + at various intervals for 40 hours.  $\Delta(E, a^*, b^*, c^*, L^*)$  changes depending on the time of accelerated aging are very large, about after 1 hour. The smallest  $\Delta(E, a^*, b^*, c^*, L^*)$  changes are expected in the sample with 20% clinoptilolite, and the largest in the sample with 60% clinoptilolite. Clinoptilolite as filler has beneficial effect on the UV stability of termochromic colors in lower concentrations, and higher concentrations likely to come to the fore oxidation properties of Fe-oxides present in the sample of natural zeolite.

## **KEY WORDS**

UV stability, termochromic color, zeolite, clinoptilolite, calcium carbonate

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Zeoliti i njihova struktura .....	3
2.2. Svojstva zeolita.....	7
2.3. Adsorpcijska svojstva zeolita.....	8
2.4. Klinoptilolit.....	11
2.5. Termokromne boje.....	13
2.5.1. Tekući kristali .....	14
2.5.2. Leukobojila .....	15
2.5.3. Termokromni materijali.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
3.1. Priprava uzorka papira (tiskovnih podloga).....	18
3.2. Termokromna boja i metoda tiska .....	19
3.3. Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otiska.....	19
3.4. Ubrzano starenje otisaka ksenonskim svjetlom .....	22
4. REZULTATI .....	23
5. RASPRAVA .....	32
6. ZAKLJUČAK.....	34
7. LITERATURA .....	35

## 1.UVOD

Tiskarske boje danas se koriste na cijelom nizu različitih proizvoda, od ambalaže, komercijalnog tiska, zaštitnih dokumenata, keramike i tekstila. Uloga boje je vrlo često ključan faktor pri izboru nekog proizvoda. Kromogene tiskarske boje su s tog stajališta zanimljive jer uslijed vanjskoj podražaja mijenjaju boju te na taj način daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost. Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su termokromni i fotokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature [15].

Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaača i otapala. Kako bi se postigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično ukapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijaača te između otapala i razvijaača. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama na kojima otapalo i kolorant tvore obojeni kompleks. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojilo – razvijaač. Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijaač i bojilo se ponovno spoje te se boja vrati u prvobitno stanje [15].

Raspon u mogućnosti aplikacija takvih termokromnih materijala izrazito se povećao postupkom mikrokapsulacije kako bi se sistem zaštitio od neželjenih reakcija s okolinom. Svaka mikrokapsula sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje obojenja. Termokromne tiskarske boje mješavina su termokromnih pigmenata i veziva. Budući da su termokromni pigmenti mikrokapsulirani, ne toleriraju se oštri mehanički uvjeti. Na funkcionalnost termokromnih boja mogu nepovoljno utjecati UV zračenje, temperatura iznad otprilike 200 - 230 °C i agresivna otapala. Njihova slaba postojanost na UV zračenje ograničava proizvode da budu na dulje vrijeme izloženi vanjskim uvjetima [Rahela]. Problematika primjene termokromnih bojila uvelike je vezana uz otpornost na svjetlo. Tako da se danas većinom koriste samo za primjene koje neće biti izložene direktnom sunčevom svjetlu. Povećanje postojanosti termokromnih boja na UV zračenje predmet je sve češćih istraživanja. Iz rezultata rada [15] došlo se do zaključka da je

polimerna ovojnica mnogo stabilnija nego što je to samo polimerno vezivo termokromne boje.

Eksperimentalno istraživanje obuhvaća ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika komercijalno dostupne termokromne boje otisnute na laboratorijskim papirima. Cilj ispitivanja je utvrditi utjecaj prirodnog zeolita klinoptilolita kao punila na UV stabilnost termokromne boje. Na nestarenim i starenim uzorcima određene su kolorimetrijske vrijednosti  $CIE L^*a^*b^*C^*$  i definirana ukupna razlika između boja prema formuli  $CIEDE2000$ . U najnovijim radovima [1] pokazalo se da prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje, čime se povećava učinkovitost zaštite pamučnim materijalima. Porozna struktura zeolita privlači i odstranjuje molekule slobodnih radikala, što čini zeolit efikasnim fotostabilizatorom i antioksidansom [2].

U skladu s tim, ovaj rad je pokušaj modificiranja površine papira česticama zeolita radi postizanja bolje UV zaštite.

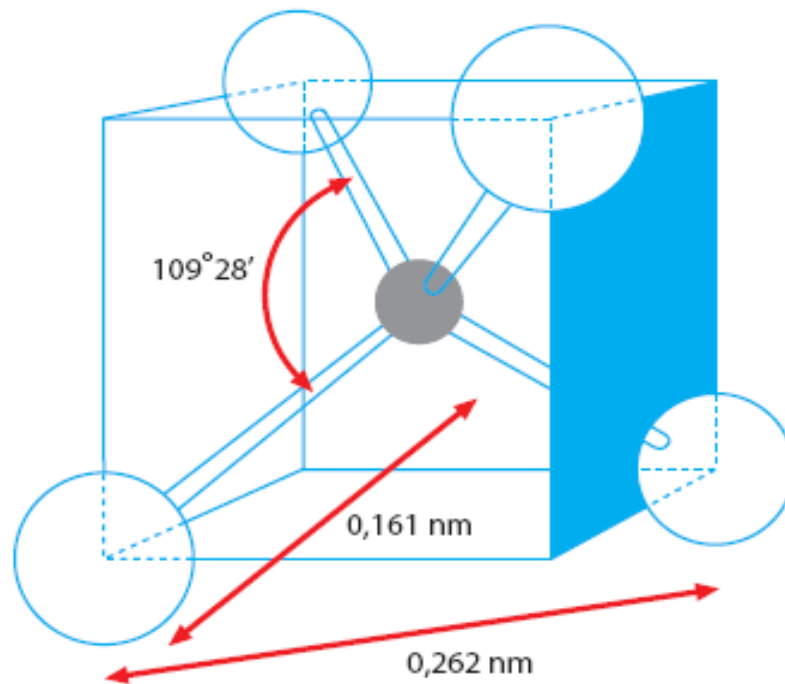


## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Zeoliti i njihova struktura

Naziv zeolit dolazi od grčkog naziva *zeo lithos* što znači kamenje koje vrije, zbog vizualnog efekta primijećenog kod zagrijanog zeolita. Pvi prirodni mineral zeolita otkrio je *Freiherr Axel Frederick Cronstedt* 1756. godine. Sintetski zeoliti se proizvode od 1943. god. prije čega su smatrani običnim mineraloškim kuriozitetima. Poznato je oko 40 vrsta prirodnih i preko 200 vrsta sintetskih zeolita. Zeoliti čine vie od 90% mnogih sedimentnih stijena vulkanskog podrijetla., nalaze se urasli u šupljinama mladih efuzivnih stijena i njihovih tufova, rašireni su i u starim eruptivnim stijenama i kristalnim škriljcima. U strukturi zeolita nalazi se posebna vrsta zeolitne vode koja nije niti konstitucijska niti kristalna, zagrijavanjem ta voda napušta zeolit, a po potrebi se može i vratiti. Zeoliti se hidratizirani prirodni i sintetski alumosilikati, prostorno – mrežaste strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine [3].

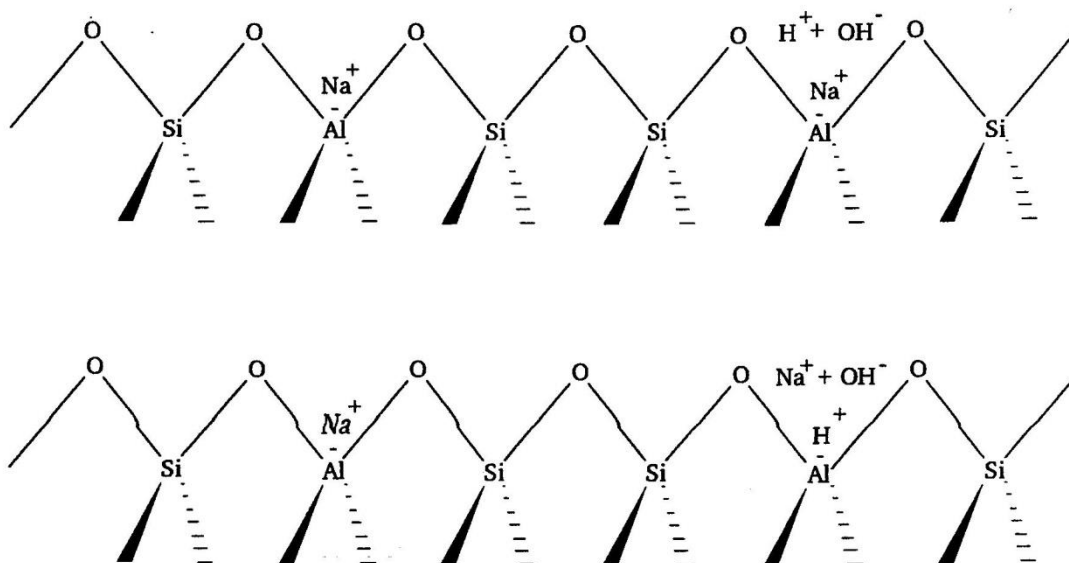
Za razliku od ostalih poroznih materijala karakteriziranih određenom raspodjelom veličina pora koje su raspoređene u raznim smjerovima, oblik i veličina šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi konstantni su i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. Veličina i oblik strukturnih šupljina i kanala te njihov međusobni položaj ovise o tipu zeolita, a efektivni otvor kanala često ovisi i o vrsti prisutnih kationa [3].



**Slika 1.** Primarne strukturne jedinice [ $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedri] zeolita. U izoliranoj strukturnoj jedinici  $\text{SiO}_4$ , ukupni naboj je 4-. Zamjena atoma silicija aluminijem dovodi do ukupnog naboja 5-. Udaljenost O-O = 0,262 nm; udaljenost Si-O = 0,161 nm; kut O-Si-O =  $109^\circ 28'$ .

U grupi tektosilikata nalazimo  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  tetraedre međusobno spojene kisikovim atomima u prostoru u sva tri smjera. Kako je silicijev atom dovoljno malen, moguća je izomorfna zamjena aluminijem, koji je u zeolitima također tetrakoordiniran.

Tako se struktura zeolita sastoji od prostorne mreže  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedara spojenih kisikovim atomima, pa je odnos O/(Al+Si)=2. Radi neutralizacije negativnog naboja u  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju dosta veliku pokretljivost. Kompleksnost struktura zeolita rezultira zbog različitih načina povezivanja primarnih strukturnih jedinica [ $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedara] u polinuklearne komplekse.  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedri unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture karakteristične za zeolite. U nekim slučajevima rešetka zeolita može se promatrati kao poliedarska jedinica [3].



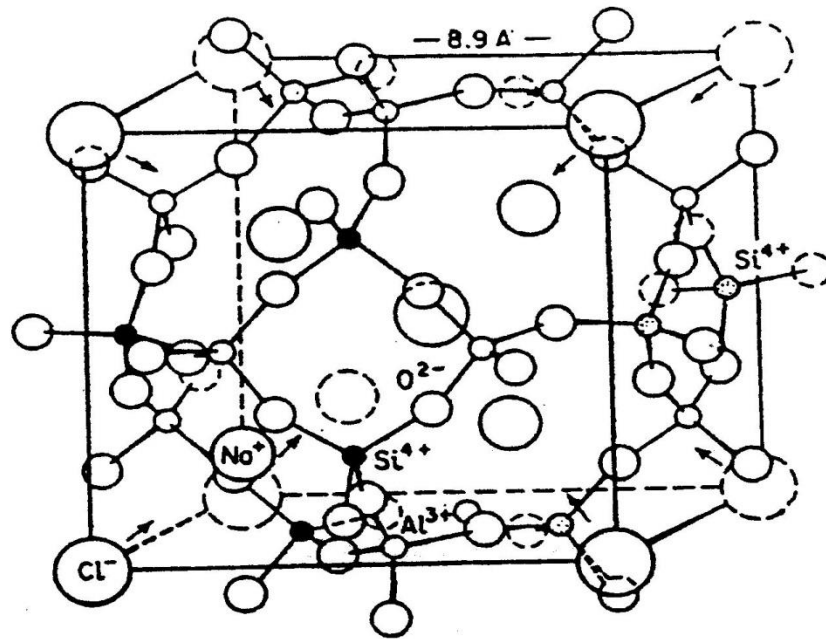
**Slika 1.** Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturalnih jedinica ( $\text{SiO}_4^-$  i  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetraedara) u kristalnoj rešetki zeolita i zamjena alkalijskih kationa s  $\text{H}^+$  ionima iz molekula vode

Opća strukturalna formula zeolita u oksidnom obliku može se pisati kao :  $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  gdje je  $n$  nabojni broj kationa M ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i sl.),  $x \geq 2$  i  $y$  ovisi o tipu zeolita. U kontaktu s otopinom elektrolita kationi iz zeolita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) koji kompenziraju negativni naboj alumosilikatne rešetke mogu se zamijeniti s drugim kationima iz otopine te s  $\text{H}^+$  ionima (slika 2.) pri čemu dolazi do porasta pH vrijednosti.

U ravnotežnim uvjetima vrijedi :



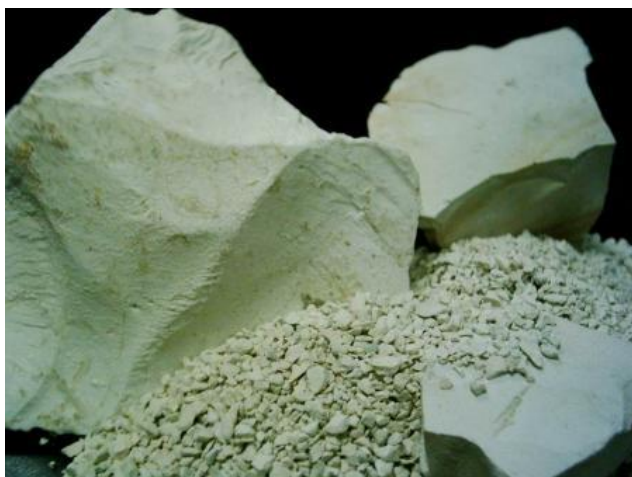
gdje su  $\text{Me}_1\text{Z}$  i  $\text{Me}_2\text{Z}$  koncentracije zamjenjivih kationa  $\text{Me}_1$  i  $\text{Me}_2$  u zeolitu,  $\text{Me}_1^{n+}$  i  $\text{Me}_2^{n+}$  su koncentracije istih kationa u otopini, a  $n$  je nabojni broj zamjenjivih kationa. [9] Proces je reverzibilan, pa se uspostavlja ravnoteža između krute faze (zeolita-s) i tekuće faze (otopine-l).



*Slika 3. Tipična trodimenzionalna prostorno-mrežna kristalna struktura rešetka karakteristična za zeolit [16]*

*(Izvor:Alireza Nezamzadeh-Ejchieh, Mehdi Amiri)*

Zeoliti su hidrirani prirodni i sintetski mikroporozni kristali sa čvrsto definiranim strukturama koje sadrže  $\text{AlO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  tetraedre povezane atomima kisika. Selektivno adsorbiraju vodu i izmjenjuju katione. Imaju raznovrsnu primjenu kao adsorbenti, ionski izmjenjuvači, katalizatori i graditelji deterdženata u industriji, poljoprivredi, veterinarskoj medicini, zdravstvu i zaštiti okoliša. Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni minerali, po sastavu alumosilikati, koji pretežno sadrže jednovalentne ili dvovalentne katione:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ . Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija talože se kao vulkanske nakupine i stijene. U velikim zalihama nalaze u oceanima. S obzirom na morfološku građu javljaju se u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni zeoliti.[16]



*Slika 4. Prirodni zeolit[18]*

*(Izvor: <http://ellhnikos-zeolithos.blogspot.com/2013/10/clinoptilolite.html>)*

## **2.2. Svojstva zeolita**

Zeoliti su bijeli, bezbojni kristali tvrdoće 3 -6 po Mohsu, imaju mnoštvo karakterističnih svojstava važnih za njiovu upotrebu:

- 1) Veliki stupanj hidratacije i lake dehidratacije. Šupljine i kanali u zeolitima sadrže vodu koja čini 10 –25% njihove mase. Zeolitna voda može se ukloniti grijanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzija. Postotak uklonjene vode prva je mjera određivanja kapaciteta sorpcije zeolita, pošto će slobodni volumen nakon izlaska molekule vode biti dostupan za sorpciju drugih molekula dovoljno malih da mogu prodrijeti u kanale.
- 2) Mala gustoća i veliki slobodni volumen dehidratiziranih zeolita. Dok su trodimenzionalne strukture kvarca i feldspata relativno guste ( $\rho=2,6 - 2,7 \text{ g cm}^{-3}$ ), strukture minerala zeolita su znatno otvorenije ( $\rho=2,1 - 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ ), pa su poznati slobodni volumeni dehidratiziranih zeolita do 50%
- 3) Stabilnost strukture nakon dehidratacije
- 4) Kation – izmjenjivačka svojstva
- 5) Jednolika veličina kanala
- 6) Sposobnost selektivne sorpcije plinova, tekućina i para
- 7) Katalitička svojstva
- 8) Specijalna električna svojstva

*Svojstva prirodnih zeolita su:*

- 1) Adsorbensi plinova, para i tekućina
- 2) Katalizatori u kemijskim procesima
- 3) Ionski izmjenjivači velikog kapaciteta i selektivnosti
- 4) Molekularna sita
- 5) Prirodni zeoliti se ne mogu uspoređivati sa onima sintetskim, zbog točno definiranih strukturnih i kemijskih svojstava, spektar njihove primjene stalno raste. Kod prirodnih zeolita kemijski sastav i čistoća variraju ovisno o području iz kojeg dolaze. Siromašniji mineralni depoziti sadrže svega 15-20% klinoptilolita, dok oni sa visokim sadržajem sadrže 90-95% klinoptilolita. Prirodni zeoliti, generalno, imaju veću termalnu stabilnost i bolju otpornost u kiseloj sredini nego mnogi uobičajeni komercijalni sintetički adsorbensi [3].

### **2.3. Adsorpcijska svojstva zeolita**

Uočeno je da zeolit zadržava svoju strukturu nakon dehidracije, osobiti habazit i mordenit. Godine 1840. A. Damour uočio je da se većina kristala zeolita može reverzibilno dehidratizirati bez promjene njihovih morfoloških svojstava. Ideju da se strukture dehidratiziranih zeolita sastoje od otvorenih poroznih rešetaka dao je G. Friedel, koji je uočio da zeoliti sorbiraju tekućine kao što su alkohol, benzen, kloroform, ugljikov disulfid i živa. Sorpciju plinova pomoću dehidratiziranog zeolita proučavao je 1909. F. Grandjean. Uočio je da habazit sorbira  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{J}_2$  i  $\text{Br}_2$ . kad se zagrije na veće temperature može sorbirati i pare Hg. Za dehidratizirane kristale habazita uočeno je da brzo sorbiraju i pare vode, metanola, etanola, i mravlje kiseline, međutim kad se podvrgnu acetonu, eteru, ili benzenu praktično ne dolazi do sorpcije. Mc Bain je iz toga zaključio da promjeri pora u kristalima habazita moraju biti manji od 0,5 nm. Da bi opisao taj fenomen selektivne sorpcije počeo je upotrebljavati izraz "molekularno sito". Također utvrđeno je da se na zeolit vrlo brzo adsorbiraju ugljikovodici kao to su propan, butan, pentan i heptan, pri temperaturi od  $100^\circ\text{C}$ , dok su razgranati ugljikovodici potpuno isključeni. Adsorpcijska ravnoteža je reverzibilna. Jako je malo istraživanja koja se bave praktičnom primjenom zeolita, posebno u

području smanjenja onečišćenja okoliša. Neke su od najinteresantnijih aktualnih ili budućih uporaba prirodnih zeolita kao sorbensa i molekularnih sita : sušenje prirodnih i tehničkih plinova, uklanjanje tragova vlage iz organskih tekućina, odvajanje ksilena, odvajanje olefina, uklanjanje CO<sub>2</sub> iz prirodnog plina, kriogeno odvajanje dušika i kisika iz zraka, uklanjanje sumpornih spojeva iz prirodnih i tehničkih plinova, odvajanje para vode i etanola, odvajanje ugljikovodika od CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>, te povećanje sadržaja kisika u zraku. Klinoptilolitni materijali često se primjenjuju npr. U SAD-u i Japanu, za uklanjanje neugodnih mirisa (toaleta, medicinskih sala, kanta za smeće, hladnjaka, životinjskih stelja i staja i dr.). Uporaba prirodnih zeolita u svrhu uklanjanja neugodnih mirisa započela je prije nekoliko godina proizvodnjom uložaka za cipele, punjenih usitnjenim klinoptilolitom [3].

**Tablica 1. Podjela zeolita prema obilježjima strukture alumosilikatne rešetke**

Skupina i ime	Formula jedinične ćelije	Vrsta poliedarske rešetke	Gustoća rešetke, <sup>a</sup> g/cm <sup>3</sup>	Slobodni volumen <sup>b</sup>	Veličina slobodnih kanala, nm <sup>c</sup>
<b>Skupina 1 (S4R)</b>					
Analcim	Na <sub>16</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> ]•16 H <sub>2</sub> O		1,85	0,18	0,26
Harmotom	Ba <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•12 H <sub>2</sub> O		1,59	0,31	0,42 · 0,44 0,42 · 0,44 0,28 · 0,48
Filipsit	(K, Na) <sub>10</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> ]•20 H <sub>2</sub> O		1,58	0,31	0,31 · 0,44 0,35
Gismondin	Ca <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]•16 H <sub>2</sub> O		1,52	0,46	0,46 · 0,63 0,36 · 0,28
P	Na <sub>6</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> ]•15 H <sub>2</sub> O		1,57	0,41	
Laumonit	Ca <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> ]•16 H <sub>2</sub> O		1,77	0,34	
Yugawaralit	Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•8 H <sub>2</sub> O		1,81	0,27	
<b>Skupina 2 (S6R)</b>					
Erionit	(Ca,Mg,K <sub>2</sub> ,Na <sub>2</sub> ) <sub>4,5</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> ]•27 H <sub>2</sub> O	ε, 23-edar	1,51	0,35	0,36 · 0,52 0,36 · 0,52 a
Ofretit	(K <sub>2</sub> Ca) <sub>2,7</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>5,4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12,6</sub> ]•15 H <sub>2</sub> O	ε, 14-edar	1,55	0,40	0,64 c 0,36 · 0,48
T	(Na <sub>1,2</sub> K <sub>2,8</sub> ) <sub>10</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> ]•14 H <sub>2</sub> O	ε, 23, 14-edar	1,50	0,40	0,32 · 0,51
Levinit	Ca <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•18 H <sub>2</sub> O	elipsoidni	1,54	0,40	
Sodalit	Na <sub>6</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]•7,5 H <sub>2</sub> O	17-edar β	1,72	0,35	0,22
<b>Skupina 3 (D4R)</b>					
A	Na <sub>12</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•27 H <sub>2</sub> O	α,β	1,27	0,47	0,42 0,42 0,42
N-A	Na <sub>4</sub> TMA <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> ]•21 H <sub>2</sub> O	α,β	1,30	0,50	
ZK-4	H <sub>2</sub> O	α,β	1,30	0,47	
<b>Skupina 4 (D6R)</b>					
Faujasit	(Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> CaMg) <sub>29,5</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>59</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>133</sub> ]•235 H <sub>2</sub> O	β, 26-edar	1,27	0,47	0,74
X		β, 26-edar	1,31	0,50	0,74
Y	Na <sub>56</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>136</sub> ]•250 H <sub>2</sub> O	β, 26-edar	1,25	0,48	0,74
Habazit	Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]•13 H <sub>2</sub> O	20-edar	1,45	0,47	0,37 · 0,42 0,36 · 0,39 a
Gmelinit		14-edar	1,46	0,44	0,70 c
<b>Skupina 5 (T<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)</b>					
Natrolit	Na <sub>16</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ]•16 H <sub>2</sub> O		1,76	0,23	0,26 · 0,39 0,26 · 0,39 0,26 · 0,39 0,26
Scolecit	Ca <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> ]•24 H <sub>2</sub> O		1,75	0,31	· 0,39 0,26 · 0,39 0,35 · 0,39
Mesolit	Na <sub>16</sub> Ca <sub>16</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>72</sub> ]•64 H <sub>2</sub> O		1,75	0,30	
Tomsonit	Na <sub>4</sub> Ca <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> ]•24 H <sub>2</sub> O		1,76	0,32	
Gonnardit	Na <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•14 H <sub>2</sub> O		1,74	0,31	
Edingtonit	Ba <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]•8 H <sub>2</sub> O		1,68	0,36	
<b>Skupina 6 (T<sub>8</sub>O<sub>16</sub>)</b>					
Mordenit	Na <sub>8</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub> ]•24 H <sub>2</sub> O		1,70	0,28	0,67 · 0,70 c 0,29 · 0,57 b 0,43 · 0,55 c 0,34 · 0,48
Ferrierit	Na <sub>1,5</sub> Mg <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>5,5</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30,5</sub> ]•18 H <sub>2</sub> O		1,76	0,28	b 0,32 · 0,53 a 0,37 · 0,44 c
Epistilbit	Ca <sub>3</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> ]•18 H <sub>2</sub> O		1,76	0,25	0,32 · 0,49
Bikitait	Li <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]•2 H <sub>2</sub> O		2,02	0,23	
<b>Skupina 7 (T<sub>10</sub>O<sub>20</sub>)</b>					
Hojlandit	Ca <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ]•24 H <sub>2</sub> O		1,69	0,39	0,40 × 0,55 a 0,40 × 0,72 c 0,40 × 0,55 a 0,40 × 0,72 c 0,41 × 0,62 a 0,27 × 0,57 c 0,27 × 0,41 c 0,23 × 0,50 a
Klinoptilolit	Na <sub>6</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> ]•24 H <sub>2</sub> O		1,71	0,34	
Stilbit	Ca <sub>4</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> ]•28 H <sub>2</sub> O		1,64	0,39	
Brewsterit	(Sr,Ba,Ca) <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]•10 H <sub>2</sub> O		1,77	0,26	

<sup>a</sup>Gustoća rešetke temelji se na dimenzijama jedinične ćelije dehidratiziranog zeolita (bez izmjenjivih kationa)

<sup>b</sup>Slobodni volumen izražen je kao cm<sup>3</sup> vode/cm<sup>3</sup> kristala <sup>c</sup>Veličina kanala odnosi se na najveće kanale



## 2.4 Klinoptilolit

Mineral prirodnog zeolita, klinoptilolit, je kristalne konfiguracije, tetraedarske građe, čvrsta prostorna mrežasta tvorevina kroz koju prolaze dugi kanali, u unutrašnjosti kanala nalaze se molekule vode i zemno alkalijski ioni. Budući da ne zauzimaju čvrste položaje, mogući su njihovi pomaci ovih iona u kristalnoj rešetki. U ionskom obliku mogu biti lako otpušteni i izmijenjeni, a da se pri tome ne mijenja karakter kristalne rešetke, što klinoptilolitu omogućava snažnu ionsku izmjenu. Njegovo pozitivno djelovanje na metabolizam živih bića, potvrđeno je u slučaju humane primjene. Ima antikancerogeno i antimetastatsko djelovanje. Znanstvenici ga definiraju kao najjači prirodni imunostimulator i antioksidans. Suština djelovanja se temelji na selektivnom adsorpcijskom kapacitetu, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnog i unutarstaničnog prostora što rezultira poboljšanjem izmjene tvari na razini stanice.

Brojna su nalazišta klinoptilolita u svijetu, a najpoznatija su na Kubi, u Australiji, SAD-u, te zemljama istočne i južne Europe. U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita na području Donjeg Jesenja kraj Krapine i Mursko Središće u Međimurju. [16]



**Slika 5. Klinoptilolit[19]**

(Izvor: <http://www.zeolites.blog.onet.pl/04/16/numer-48-klinoptilolit-czechy-honcova-hurka-u-priboru/>)

Tribomehanička aktivacija zeolita klinoptilolita je postupak usitnjavanja (donanorazine), pri čemu se također obavlja i postupak aktivacije nanočestica. Provodi se u patentiranom uređaju (Patent:PCT/1B99/00757) (slika 6). Pritom se ne izazivaju promjene u kemijskom sastavu, ali se mijenjaju određena fizikalno-kemijska svojstva: povećava se elektrostatički naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Važno je da kristalna kugla tijekom postupka aktivacije dobiva površinska napuknuća, pa postaje aktivna i u svome unutarnjem sloju. Nanočestice sadržane u jednom gramu mikroniziranoga klino ptilolita imaju ukupnu površinu od 50 000 m<sup>2</sup>, a protkane su s 50 milijuna km filtarskih mikrokanala, koji su veoma moćni terapijski mikrofiltri. Poznati mehanizmi djelovanja zeolita, kao i kapacitet njegova djelovanja ovim tehnološkim postupkom impresivno se umnožavaju. masa  $m = 60 \text{ g/m}^2$ , stabilizirana vrućim zrakom, izrađena od teksturirane multifilamentne pređe (50 dtex, 16f). Filamentna vlakna u pređi su kružnoga poprečnog presjeka, prosječnoga polumjera filameta  $r_0 = 9 \text{ m}$ , molarne mase poli(etilen-tereftalata)  $M_m = 192 \text{ g/mol}$ , gustoće poli(etilen-tereftalata)  $= 1,38 \text{ g/cm}^3$  te molarnog volumena  $V_m = 139 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . [17]



*Slika 6. Tribomehanička aktivacija (TMA) – a) TMA uređaj; b) TMA uređaj prije unosa čestica; c) TMA uređaj s česticama; d) čestice klinoptilolita pri unosu; e) sudar čestica pri kojem nastaju mikro i nanočestice; f) nanočestice klinoptilolita [6]*

(Izvor: A.M. GRANCARIĆ i sur.: Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita (2007.))

## 2.5 Termokromne boje

Termokromne tiskarske boje postaju sve važnije za razne primjene u grafičkoj industriji, kao što su pametna ambalaža, sigurnosni tisak i marketinški promotivni materijali kod kojih je sve traženija jedinstvena vrijednost produkta. Budući da se ove boje mogu nalaziti u dva optička stanja, obojenom i neobojenom, neki ih nazivaju i dinamičkim bojama. Termokromni sustavi mogu biti reverzibilni (promjena u boji je višekratna) ili ireverzibilni (promjena boje je jednokratna i trajna). Ireverzibilne boje

možu u početku biti nebojene ili obojene, a kada ih izložimo visokim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Kada prijeđu u drugo stanje, pri hlađenju se više ne mogu vratiti u prvobitno stanje. Obično je sustav takav da se boja počne razvijati na 65°C i u potpunosti se razvije na 90°C, iako više temperature boji daju još jači intenzitet. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicinske svrhe kao indikator da je proizvod bio pravilno steriliziran te kao indikator svježine na ambalaži namirnica koje imaju kratki vijek trajanja. Tiskarske boje s višom aktivacijskom temperaturom daju stabilnije i intenzivnije boje. Dva su tipa termokromnih tiskarskih boja: na bazi tekućih kristala i leukobojila. Sustav koji je danas u najčešćoj upotrebi je onaj na bazi leukobojila. Termin "sustav" koristi se iz razloga jer ti materijali nisu bojila u konvencionalnom smislu. [15]

### **2.5.1 Tekući kristali**

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima, od plastike, uključujući poliester i PVC, na papirima i kartonima. Za što bolji vizualni efekt boje treba promatrati nasuprot crnoj podlozi. Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali budući da su tekući, njihove molekule su u mogućnosti da se međusobno izvijaju i kreću. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije, pojavljuju se promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju.

Termokromni efekt, omogućen od strane određenih tipova tekućih kristala, poprilično se razlikuje od leukobojila, jer tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mjenjanje spektra boja u određenom rasponu temperature. Širina pojasa (bandwidth) je temperaturni raspon u kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Dok termokromni tekući kristali s porastom temperature, prolaze kroz svoju širinu pojasa reflektiraju vidljivo svjetlo od dužih valnih duljina (crvena) do kraćih valnih duljina (plava), sve dok se ne dosegne njihova temperaturna točka prekida.

Temperaturna točka prekida (clearing point) je temperatura na kojoj termokromni tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru. Iznad temperaturne točke prekida, termokromni tekući kristali ponovno postaju transparentni. S teoretske perspektive,

širina pojasa je temperaturni raspon između početne crvene i temperaturne točke prekida, ili temperature plave točke, jer je to područje na kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Trenutno su komercijalno dostupna dva tipa termokromnih tekućih kristala s obzirom na njihovu širinu pojasa, uskopojasni i širokopojasni. Uskopojasni termokromni tekući kristali najčešće imaju raspon širine pojasa, odnosno temperaturni raspon u kojem aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo, od 0.5 °C do 4 °C, dok širokopojasni najčešće imaju raspon širine pojasa od 5 °C do 30 °C. Danas postoje termokromni tekući kristali s početnim temperaturama u temperaturnom području od -30 °C do 100 °C. Primjena tekućih kristala je česta kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana, npr. kod sobnih termometara, hladnjaka, akvarija, te u medicinske svrhe itd. Tekući kristali se koriste rjeđe nego leukobojila, jer zahtijevaju visoko specijaliziranu tehniku rukovanja i otiskivanja. Oni su osjetljiviji na temperaturne promjene od leukobojila, što također znači da se koriste kod delikatnih eksperimenata i proizvoda gdje moraju biti zabilježene i najmanje temperaturne promjene. Leukobojila su u puno češćoj uporabi i koriste se kod različitih proizvoda koji ne zahtijevaju tako precizna temperaturna očitavanja. Također, sam materijal je puno skuplji u usporedbi s konvencionalnim bojama. [15]

## 2.5.2 Leukobojila

Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijača i otapala. Kako bi sepostigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično ukapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Koloranti koji se najčešće koriste pripadaju grupi spiro-laktona kao što su ftalidi ili fluorani. Djelovanjem slabe kiseline razvijača dolazi do otvaranja prstena bezbojnog laktona te se dobiva obojena forma. Kao razvijača najčešće se koristi Bisphenol A, a kao organska otapala koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi. Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijača te između otapala i razvijača. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama na kojima otapalo i kolorant tvore obojeni kompleks. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje

raspad kompleksa bojilo – razvijlač. Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijlači bojilo se ponovno spoje te se boja vrati uprvobitno stanje. Iako je reakcija formiranja boje leukobojila poznata preko 50 godina, ipak su detalji molekularnog mehanizma ove reakcije još uvijek nejasni. Leukobojilo-razvijlač-otapalo kompleks je daleko najvažniji sustav za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Temperaturu na kojoj se događa proces obojenja/obezbojenja kontrolira temperatura na kojoj se otapa otapalo. [15]

### 2.5.3 Termokromni materijali

Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su upravo termokromni i fotokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature. U laboratorijima su se počeli pojavljivati 60-ih godina 20. stoljeća te su bili bazirani na tekućim kristalima. Korištenje i zaštita termokromnih materijala bila je komplicirana, no kada je došlo do mikrokapsulacije termokromni materijali su se brzo počeli razvijati. Pojavile su se termokromne tiskarske boje, papiri i bojila. To je prouzročilo zanimanje za termokromizam te su ubrzo bile otkrivene i druge skupine molekula koje imaju sposobnost obojenja. Među njima su bila najpopularnija leukobojila. Najveći komercijalni uspjeh termokromne boje su doživjele 70-ih godinas tzv. prstenom raspoloženja (mood ring) te su tako sve više i više nove primjene dolazile na tržište u kojem su termokromne boje postale funkcionalni dio proizvoda.



*Slika 7. Primjer termokromnih boja[20]*

(Izvor: <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf>)

Danas su termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Tako danas postoje indikatori na bocama piva, vina, vode, koji upućuju na idealnu temperaturu za konzumiranje, zatim indikatori na dječjim bočicama koji imaju funkciju upozorenja, indikatori svježine na namirnicama koji su pokazatelji svježine proizvoda, a na kartonima mlijeka apliciraju se indikatori koji pokazuju da li je mlijeko bilo prikladno skladišteno u hladnjaku. U području sigurnosnih dokumenata koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet te kako bi se sakrile informacije. Pametni materijali od velikog su interesa i za umjetnike i dizajnere koji su inspirirani mogućnostima za razvoj novih smjerova kreativnog dizajna. Termokromni materijali omogućuju im stvaranje jedinstvenog dizajna velikih mogućnosti. Termokromizam se može pojaviti u različitim klasama polimera: termoplastima, duroplastima, gelovima, tiskarskim bojama, bojilima i svim tipovima premaza.

Sam polimer s ugrađenim termokromnim aditivom može izazvati termokromni efekt. S fizikalnog stanovišta porijeklo termokromnog efekta može biti raznoliko. Može se pojaviti kao karakteristika promjene u refleksiji svjetlosti, apsorpciji i/ili raspršenju s temperaturom.[15]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Priprava uzorka papira (tiskovnih podloga)

Za pripremu papirnih uzoraka korišten je laboratorijski uređaj za formiranje laboratorijskih listova. Uzorci gramature od 70 g/m<sup>2</sup> su pripremljeni u skladu s ISO 5269-1. Kemijska pulpa je dobivena u sulfat procesu od 50% mekog drva (bor) i 50% tvrdog drva (eukaliptusa). Izbijeljena kemijska celuloza je prešana u laboratorijskoj preši do 30 ° SR; 20% punivih krutih tvari dodaje se u pulpinu kašu. Kalcijev karbonat i prirodni zeolit su korišteni kao punilo u različitim omjerima, kao što je prikazano u tablici 1. Kationski škrob, sredstvo za zadržavanje i sredstvo za dimenzioniranje AKD su također korišteni u pripravi uzoraka. Laboratorijski papiri označeni su oznakama 0% Cl, 20% Cl i 60% Cl u skladu s udjelom klinoptilolita.

*Tablica 2. Struktura uzoraka prema vrsti sastava punila, aditiva i tipu vlakana*

Uzorak	Vlakno	Punilo (% CaCO <sub>3</sub> / % zeolit)	Škrob (%/krutina)	Sredstvo za dimenzioniranje (%/krutina)	Sredstvo za zadržavanje (%/krutina)	
0% Cl	bor/eukaliptus	100	0	0,5	2	0,01
20% Cl	bor/eukaliptus	80	20	0,5	2	0,01
60% Cl	bor/eukaliptus	40	60	0,5	2	0,01

Prirodni zeolit klinoptilolit potječe iz sedimentnog depozita u Donjem Jesenju, Hrvatska. Uzorak klinoptilolita samljeven je u kugličnom mlinu (Fritsch GmbH Pulverisette6). Raspodjela veličine čestica prirodnog zeolita je široka, srednji promjer čestica je 5,7 μm. Raspodjela veličine čestica kalcijevog karbonata je dosta uža, s tim je i srednji promjer čestica manji; 1,77 μm. Najveće čestice kalcijeva karbonata u uzorku su ispod 10 μm, dok je na uzorku klinoptilolita više od 40% čestica većih od 10 μm. Uzorak zeolita sadrži oko 60% klinoptilolita. Važni sastojci prisutni u koncentracijama od 10-15%, su feldspati (glinenci) i α-kvarc, dok je ilit prisutan u koncentraciji od 5%, a celadonit je prisutan u tragovima (<5%).



### 3.2. Termokromna boja i metoda tiska

Korištena je komercijalno dostupna ofsetna boja s  $T_A=27\text{ }^{\circ}\text{C}$  plave nijanse. Za izradu otisaka korišten je laboratorijski uređaj IGT A2. Na laboratorijskom uređaju, najprije se razribala tiskarska boja. Na valjke za razribavanje tiskarska boja nanesa je u količini od  $3\text{ cm}^3$ . Debljina otiska bila je cca.  $24\text{ }\mu\text{m}$ . Prilikom otiskivanja tiskarske boje, korišten je pritisak od  $550\text{ N/cm}^2$ . Termokromna boja je 30% pigmentirana a veličina čestica pigmenta  $6\text{ }\mu\text{m}$ .



*Slika 8. IGT Printability Tester C1 [21]*

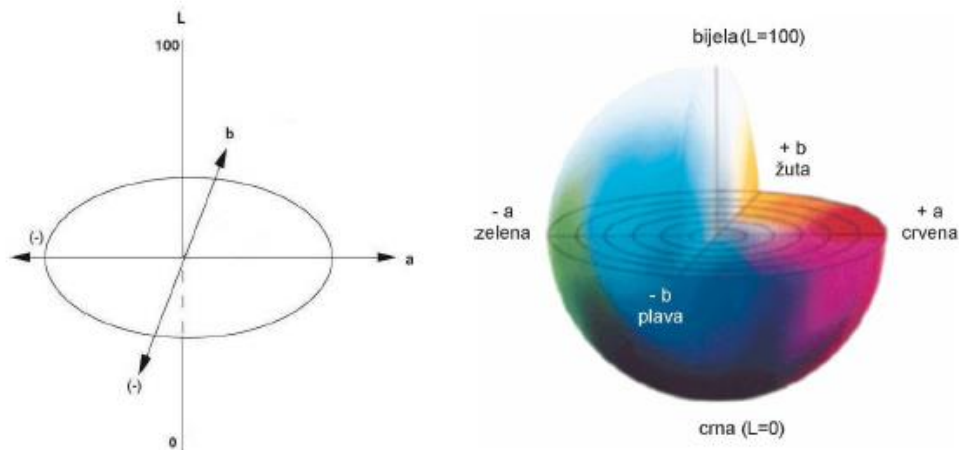
*(Izvor: <http://www.igt.com.sg/products/details/igt-printability-tester-c1-c1-5-c1-7-cx3-c1-t-ct1x3-cv1>)*

### 3.3. Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otiska

Kontrola kvalitete otisaka u grafičkoj industriji vrlo često se provodi pomoću prostora boja, a neki od njih su *CIE XYZ*, *CIE LUV*, *CIE Lab* itd. Za prikazivanje kolorimetrijskih vrijednosti laboratorijskih otisaka najčešće se koristi *CIE Lab* prostor boja te se pomoću ukupne razlike između boja *CIEDE2000* definira odstupanje boja uzrokovano određenim uvjetima. Za mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otisaka najčešće se koriste mjerni instrumenti poput spektrofotometra i kolorimetra.

*CIE* (fra. „*Comission Internationale de l'Eclairage*“) je internacionalna komisija za osvjetljenje i utemeljitelj znanosti o boji, razumijevanju nastanka boje, njenog instrumentalnog mjerenja i brojčanog vrednovanja. *CIE Lab* prostor boja (Slika 9) [4,5] temeljen je na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji. Sastoji se od koordinatnog sustava s tri koordinate ( $x, y$  i  $z$ ) gdje  $x$ - koordinata predstavlja vrijednost  $a^*$ ,  $y$ - koordinata vrijednost  $L^*$ , a  $z$ - koordinata vrijednost  $b^*$ . Vrijednost  $L^*$  ima raspon od 0 do 100, gdje 0 označava crni, a 100 bijeli ton boje, te prema tome ta

koordinata prikazuje svjetlinu (engl. "lightness"). Vrijednost  $a^*$  u negativnom dijelu koordinatne osi označava zeleni ton ( $-a^*$ ), a u pozitivnom dijelu crveni ton boje ( $+a^*$ ), dok vrijednost  $b^*$  u negativnom dijelu prikazuje plavi ton ( $-b^*$ ), a u pozitivnom dijelu osi žuti ton boje ( $+b^*$ ) [15].



**Slika 9.** Trodimenzionalni prikaz CIE Lab prostora boja[8,9]

(Izvor: Ming Ronnier, L., (2006), *Applying colour science in colour design*, ScienceDirect i Zjakić, I., (2007), *Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska*, Zagreb, Hrvatska Sveučilišna naklada)

Pomicanjem boje od ishodišta prema rubu sustava, njena kromatičnost raste. Kromatičnost boje,  $C^*$ , dana je kao udaljenost između položaja boje i ishodišta. Promjene u obojenju pojedine boje ili razlike u obojenju između dvije boje izražavaju se kolorimetrijskom, razlikom između boja. Zadnja revidirana formula za razliku u boji je *CIEDE2000*, koja osim svjetline, zasićenja i tona, uključuje različitosti između zasićenja i tona, zbog poboljšanja prikazivanja boja u plavom dijelu spektra, kao i faktor povećanja vrijednosti  $a^*$ , koje utječe na poboljšanje svih boja. Vrijednost *CIEDE2000* izračunavana je pomoću sljedeće jednadžbe [6] a uzorci koji nisu podvrgnuti procesu fotodegradacije su uzeti kao standardi:

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C^*}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H^*}{K_H S_H}\right)} \quad (2)$$

$\Delta L^*$  označava razliku u vrijednostima svjetline,  $\Delta C^*$  razliku u vrijednostima kromatičnosti te  $\Delta H^*$  razliku u vrijednostima tona.  $S_L$ ,  $S_C$  i  $S_H$  su funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton dok su  $K_L$ ,  $K_C$  i  $K_H$  faktori koji se definiraju s obzirom na uvjete promatranja, kao što su tekstura i pozadina.

Sa stajališta kontrole kvalitete u grafičkoj tehnologiji, kolorimetrijska razlika definira kvalitetu reprodukcije, odnosno prikazuje odstupanje reprodukcije od originala ili odstupanje referente od uspoređivane vrijednosti. Jednostavno ocjenjivanje odstupanja boja može se provesti na temelju vrijednosti kolorimetrijske razlike na osnovu kriterija koje prikazuje Tablica 3. [6].

**Tablica 3.** Kriteriji za određivanje razlika u boji

Vrijednost CIEDE2000 razlike boja	Tolerancija
<1	Prosječno ljudsko oko ne vidi razliku
1-2	Vrlo mala razlika - optimalno
2-3,5	Umjerena razlika
3,5-5	Razlika
>5	Velika razlika

Za dobivanje kolometrijskih vrijednosti boje na uzorcima, u ovome radu koristio se spektrofotometar Ocean Optics *USB2000+* i Ocean Optics Spectrasuite software. Za kalkulaciju *CIELAB* vrjednosti korištena je *D50* vrsta rasvjeta i  $2^\circ$  standardni promatrač. Spektrofotometar je uređaj za mjerenje promjena u refleksiji ili transmisiji u intervalima duž valnih duljina vidljivog dijela spektra. Rezultat mjerenja faktora refleksije ili transmisije u pojedinim intervalima (valnim područjima) je spektrofotometrijska krivulja.

### 3.4. Ubrzano starenje otisaka ksenonskim svjetlom

Za provođenje tretmana ubranog starenja otisaka pod ksenonskim svjetlom korišten je uređaj Solarbox 1500e (CO.FO.ME.GRA) (Slika 10.). Taj uređaj omogućava simulaciju vremenskih uvjeta na otvorenom i u zatvorenom prostoru, te osigurava kontrolu temperature, kiše i vlage. U njemu su uzorci eksponirani s filtriranim ksenonskim svjetlom u periodu od 1 do 40 sati i pri temperaturi od 60°C, a korišten je filter koji propušta UV i IR svjetlost (engl. „*indoor filter*“).



*Slika 10. Solarbox 300*

## 4. REZULTATI

U tablicama 4-6 prikazane su kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka prije ispitivanja (otisci na kojima nije proveden tretman ubrzanog starenja) na temperaturama 20, 27 i 30°C.

*Tablica 4. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka s 0% Cl prije ubrzanog starenja*

Temperatura/(°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$
20	51,8	3,0	-35,2	35,3
27	78,1	-1,0	-8,3	8,4
30	72,3	-0,4	-2,9	3,0

*Tablica 5. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka s 20% Cl prije ubrzanog starenja*

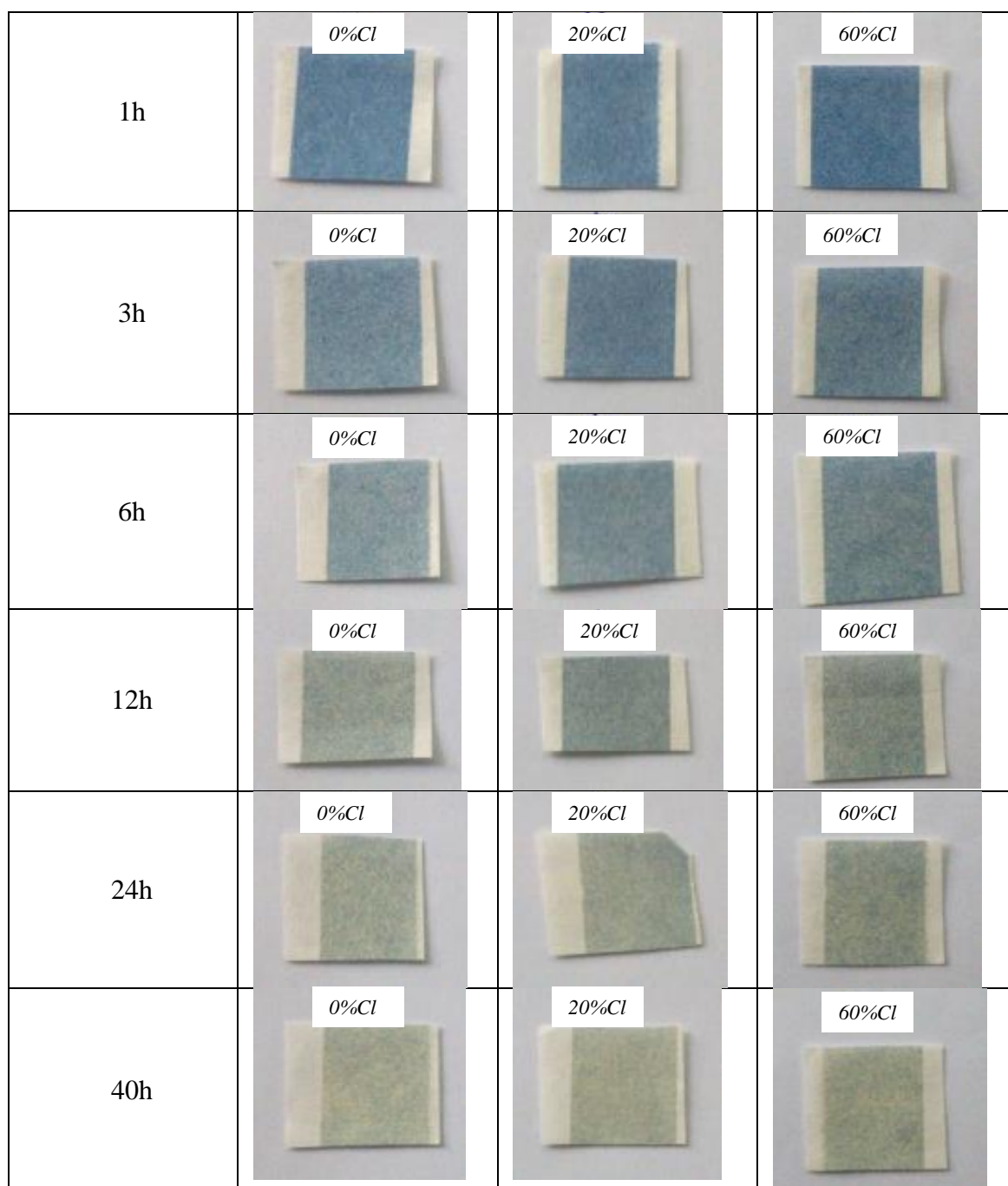
Temperatura/(°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$
20	52,0	3,4	-36,3	36,4
27	79,0	-0,8	-8,2	8,1
30	82,5	-0,3	-3,8	3,9

*Tablica 6. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka sa 60% Cl prije ubrzanog starenja*

Temperatura/(°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$
20	49,0	3,6	-36,4	36,6
27	77,6	-1,2	-7,4	7,4
30	81,4	-0,7	-2,8	2,8

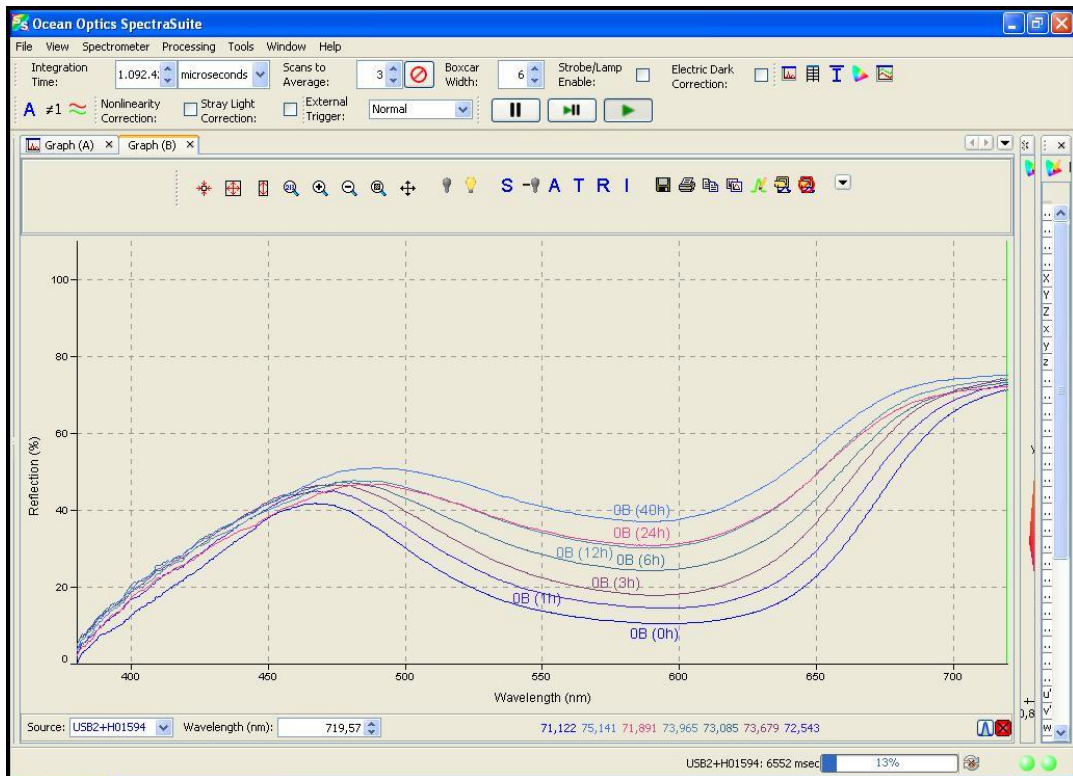
Iz tablica se vidi da uzorci porastom temperature postaju svijetliji. Dolazi do reakcije na temperaturne promjene.

Na slici 11. prikazani su uzorci nakon fotodegradacije. Vidi se da su uzorci u vremenu od 3 sata bitno fotodegradirali i da je fotodegradacija gotovo potpuno završena u prvih 12 sati ozračivanja. Uzorci su snimljeni na sobnoj temperaturi.

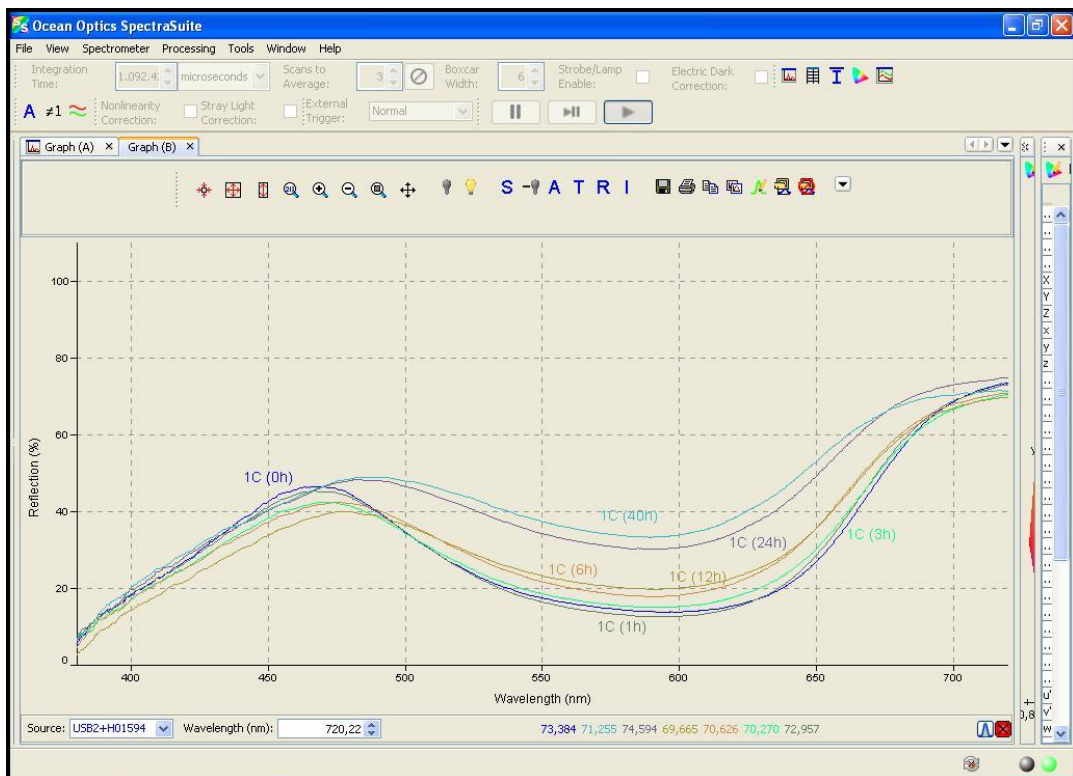


*Slika 11. Laboratorijski uzorci nakon fotodegradacije*

Na slikama 12-14. prikazane su krivulje refleksija otisaka na originalnim laboratorijskim uzorcima papira i na papirima na kojima je izveden tretman ubrzanog starenja. Krivulje refleksije izmjerene su na temperaturi 20<sup>0</sup>C. Starenjem uzoraka krivulje refleksije pomiču se prema većim valnim duljinama, a refleksijski maksimumi se povećavaju.

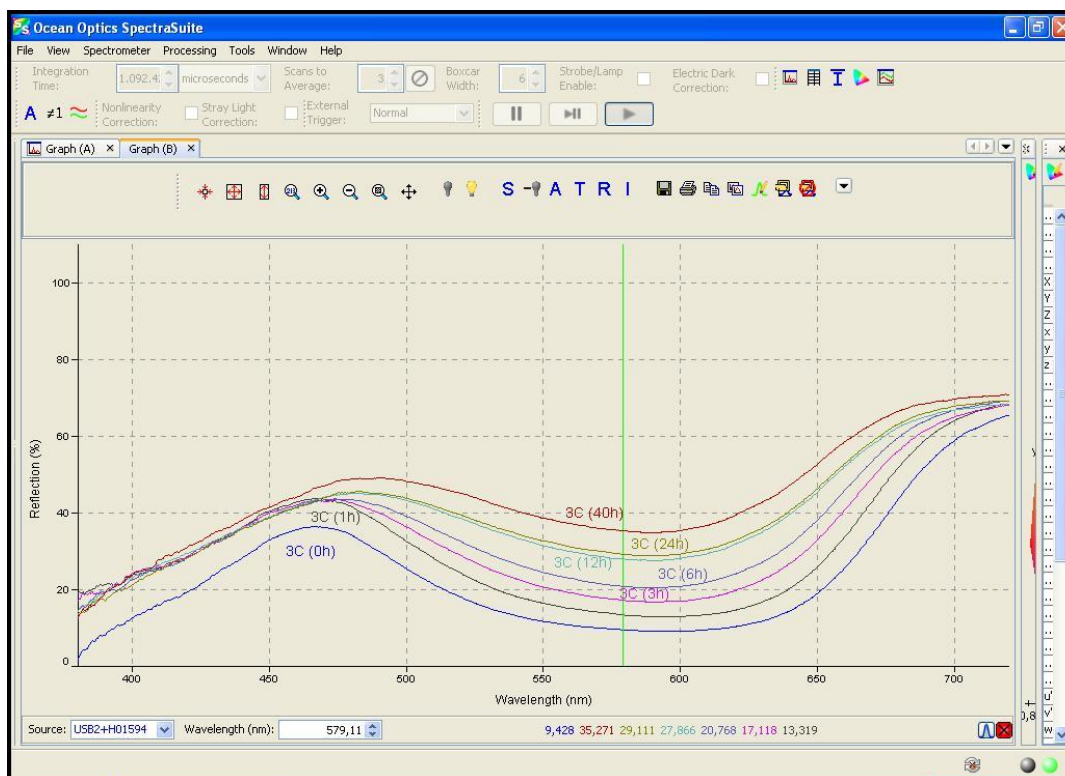


Slika 12. Starenje uzorka s 0% Cl, izmjereno pri temperaturi od 20°C, krivulje refleksije



Slika 13. Starenje uzorka s 20% Cl, izmjereno pri temperaturi od 20°C, krivulje refleksije



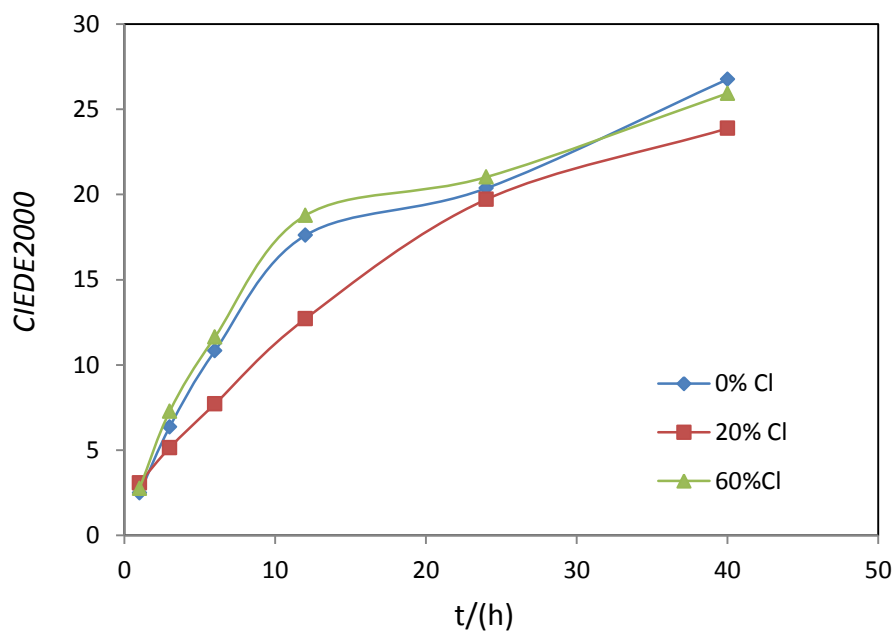


**Slika 14.** Starenje uzorka sa 60% Cl, izmjereno pri temperaturi od 20°C, krivulje refleksije

Na slikama (15 – 19) prikazane su kolorimetrijske vrijednosti i kolorimetrijske razlike laboratorijskih uzoraka na kojima je izveden tretman ubrzanog starenja. Kolorimetrijske vrijednosti izmjerene su na temperaturi 20°C. Brzu početnu promjenu kolorimetrijskih parametara slijedi sporija promjena. Brza promjena parametara postiže se za približno 12 sati, nakon čega slijedi sporija promjena izmjerenih parametara. To upućuje na difuziju kao mehanizam koji kontrolira brzinu fotodegradacije koja dovodi do promjene navedenih parametara. Dužim izlaganjem ubrzanom starenju intenzitet boje na svim uzorcima se gubi i nema reakcije uzoraka na temperaturne promjene.

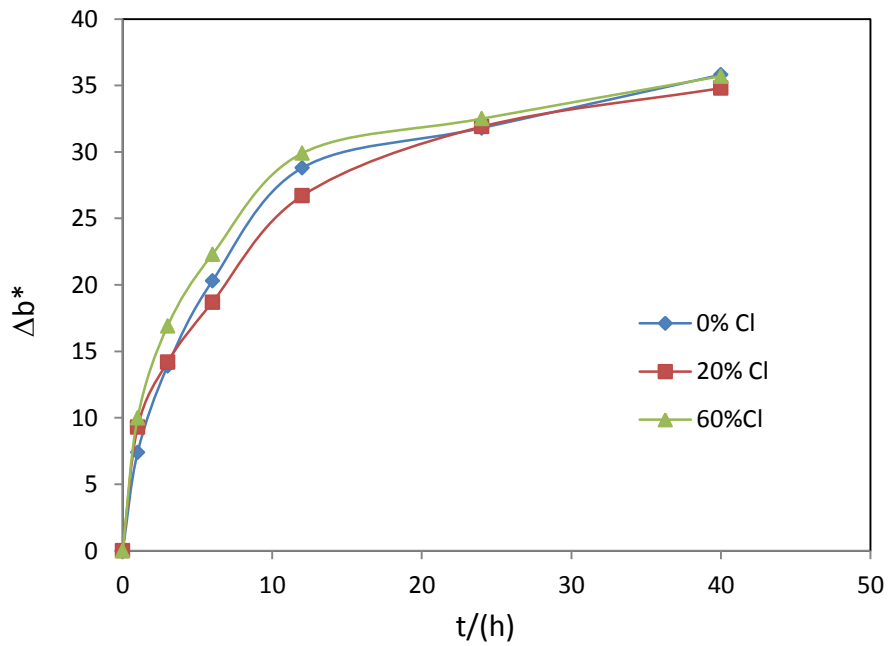
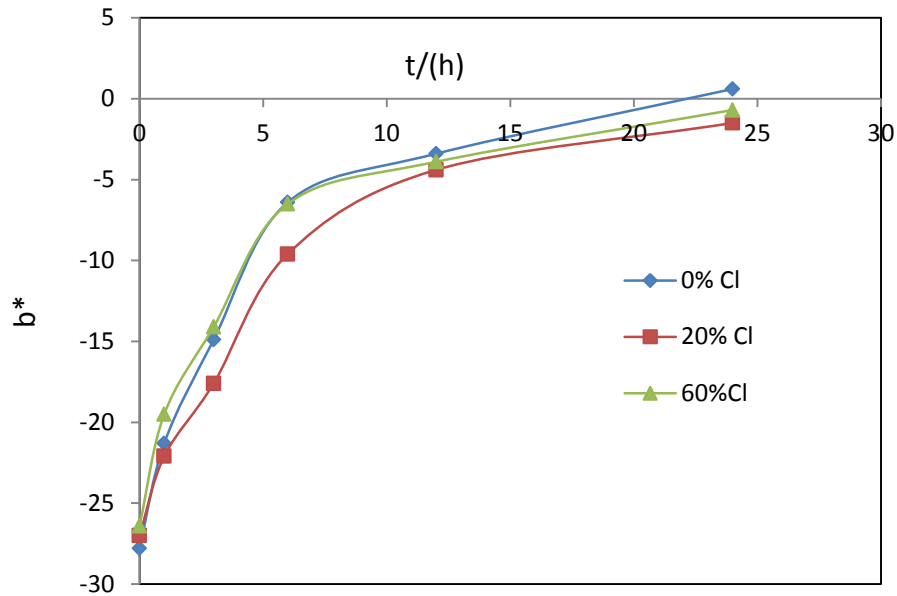
Pri istom vremenu izlaganja umjetnom starenju, najmanje *CIEDE2000* vrijednosti (razlike u obojenju) dobivene su u uzorku s 20% klinoptilolita. U uzorcima s 0% i 60% klinoptilolita dobivene su slične vrijednosti *CIEDE2000* s time da su one ipak nešto veće u uzorku sa 60% klinoptilolita. Nakon 24 sata *CIEDE2000* razlike između pojedinih uzoraka su sve manje (Slika 15).





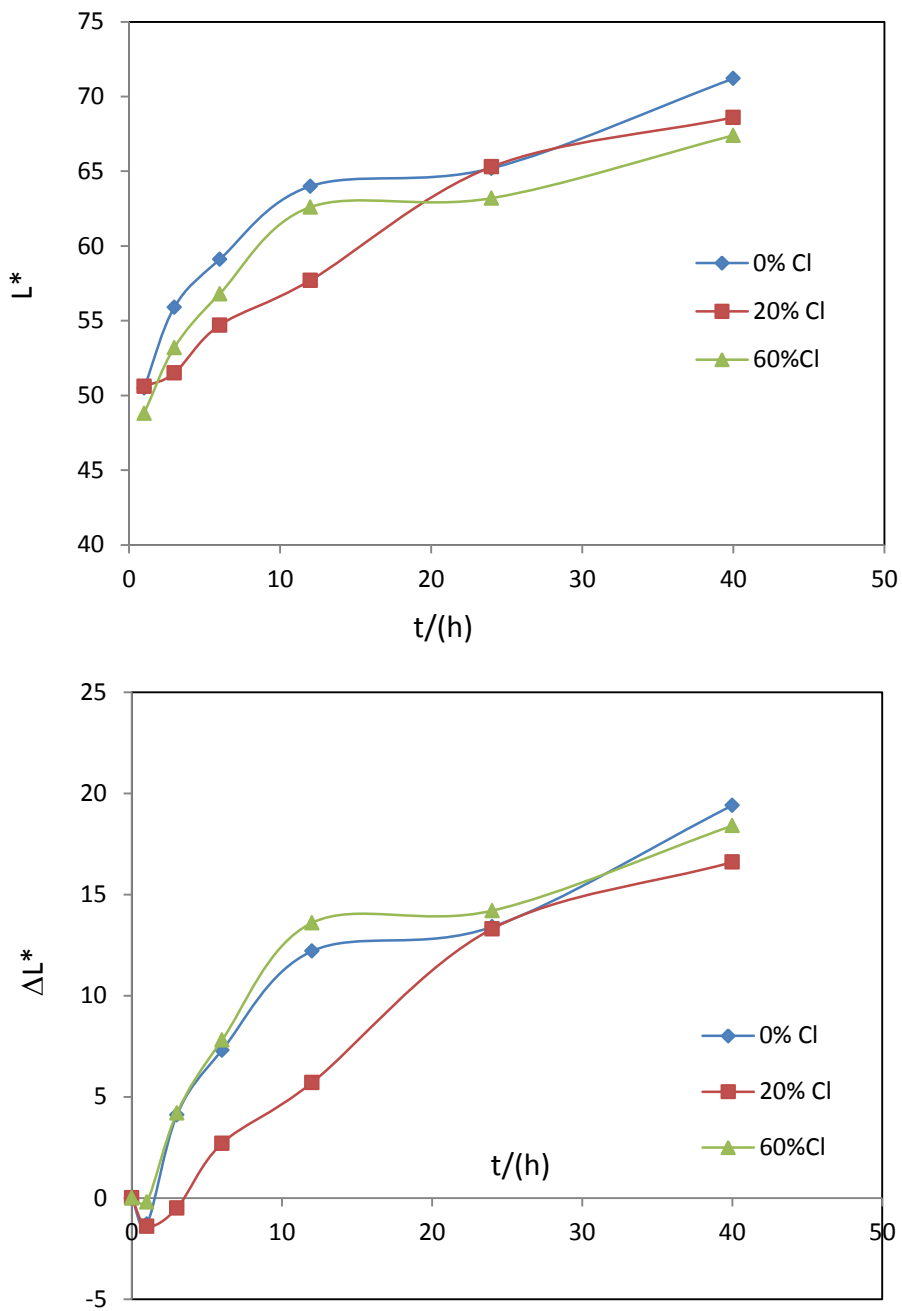
*Slika 15. Eksperimentalno dobiveni rezultati promjene parametra CIEDE2000 , ovisno o vremenu, izmjereno pri temperaturi od 20°C*

Pri istom vremenu izlaganja umjetnom starenju, najmanje  $\Delta b^*$  vrijednosti dobivene su u uzorku s 20% klinoptilolita. U uzorku s 20% *Cl* kolorna promjena je najmanje migrirala iz područja plave u područje žute boje. U uzorcima sa 60% klinoptilolita dobivene su veće  $\Delta b^*$  vrijednosti nego u uzorku s 0% *Cl*. Nakon 24 sata  $\Delta b$  razlike između pojedinih uzoraka također su sve manje (Slika 16).



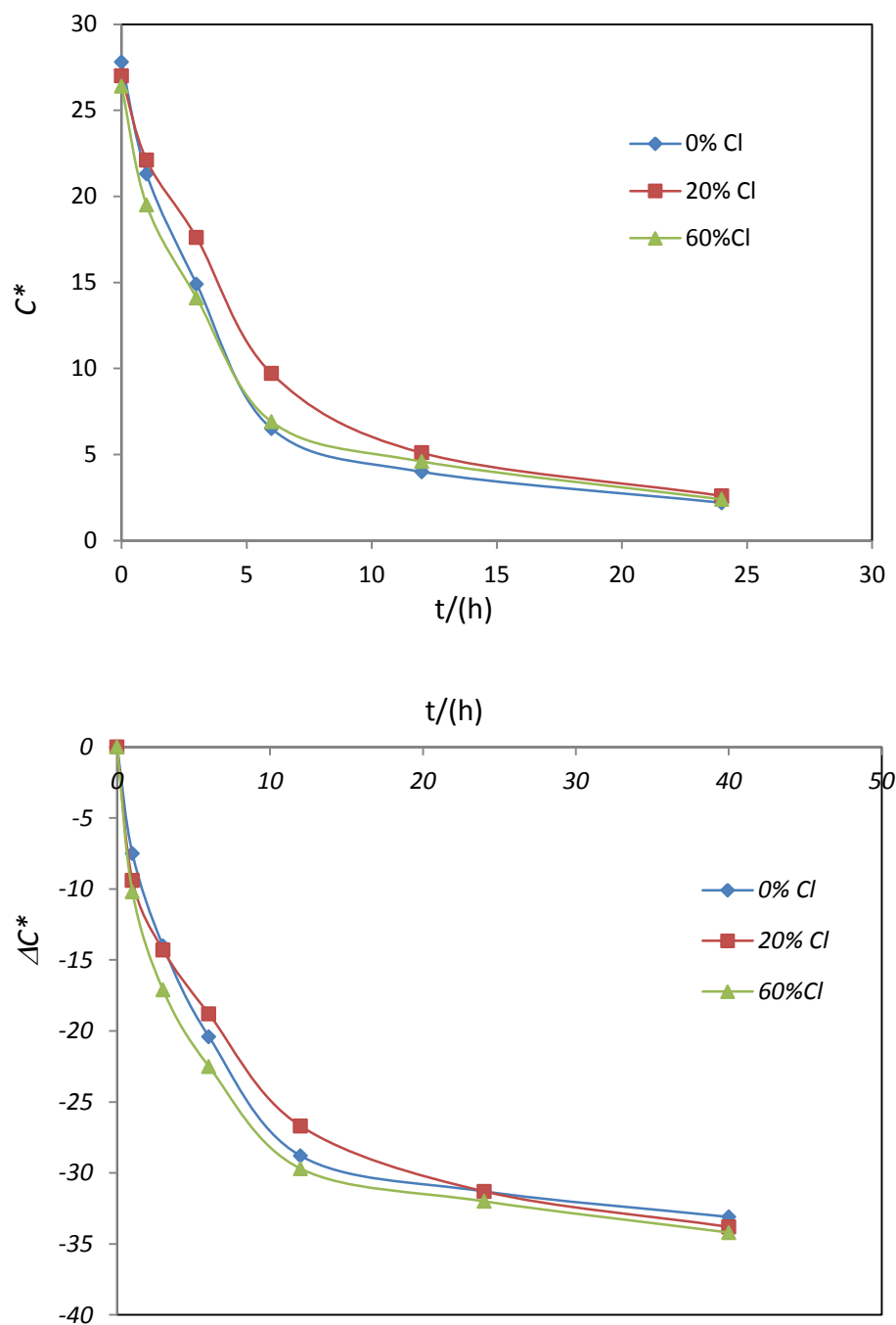
*Slika 16. Eksperimentalno dobiveni rezultati promjene parametra  $b^*$ , ovisno o vremenu, izmjereno pri temperaturi od  $20^\circ\text{C}$*

U prvih 24 sati izlaganja najveće promjene  $L^*$  vrijednosti dobivene su u uzorku sa 60% klinoptilolita, a najmanje u uzorku s 20%  $Cl$ . Otisci su postali svjetliji (Slika 17).



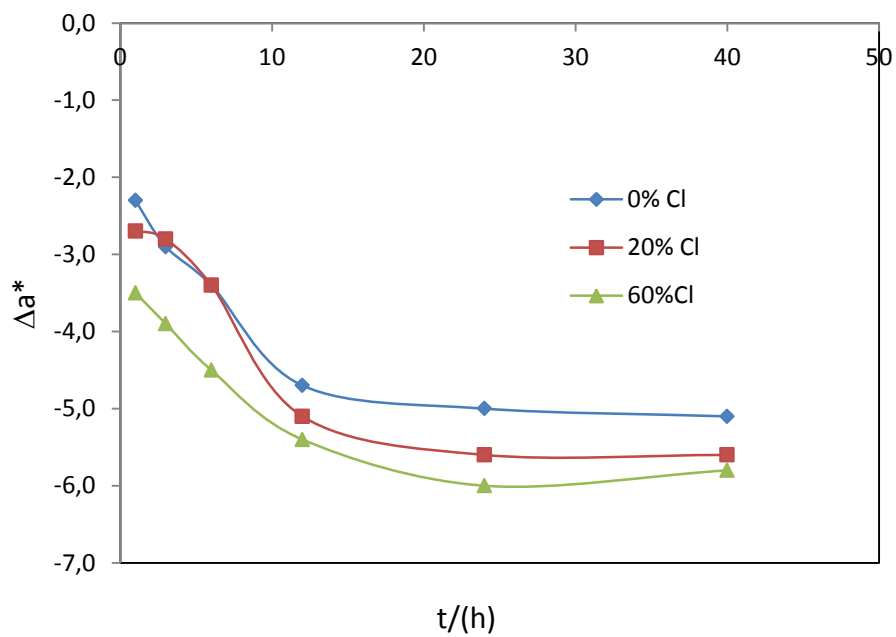
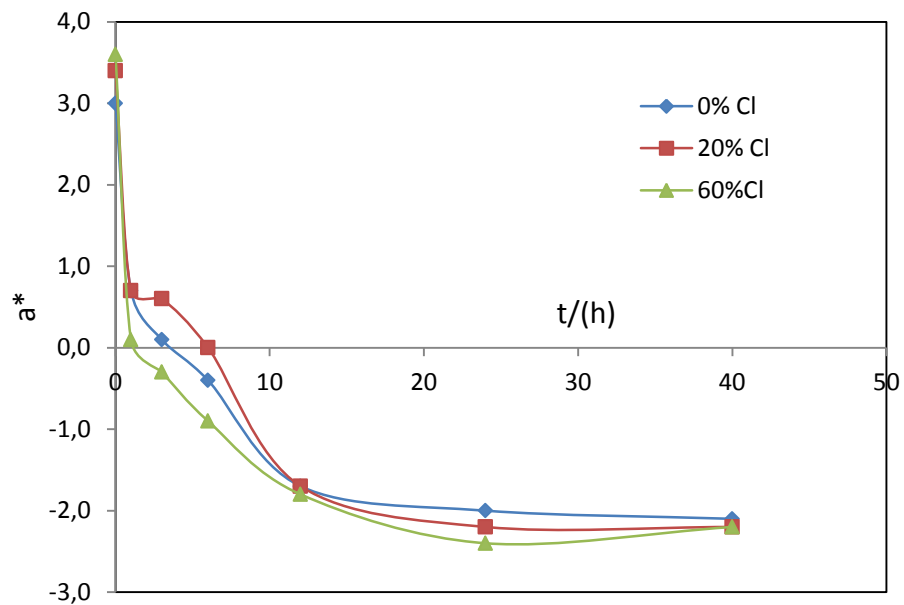
*Slika 17. Eksperimentalno dobiveni rezultati promjene parametra  $L^*$ , ovisno o vremenu, izmjereno pri temperaturi od  $20^\circ\text{C}$*

Kromatičnost se vremenom smanjuje. Najmanje smanjenje  $\Delta C^*$  dobiveno je u uzorku s 20% klinoptilolita. U uzorku sa 60% klinoptilolita dobivene su najveće promjene kromatičnosti (Slika 18).



*Slika 18. Eksperimentalno dobiveni rezultati promjene parametra  $C^*$ , ovisno o vremenu, izmjereno pri temperaturi od  $20^\circ\text{C}$*

Najmanje  $a^*$  vrijednosti i najveće  $\Delta a^*$  vrijednosti dobivene su u uzorku sa 60% klinoptilolita. U tom uzorku kolorna promjena je migrirala najviše u područje zelene boje. Najmanja kolorna promjena u područje zelene boje dobivena je u uzorku s 0% Cl (Slika 19).



*Slika 19. Eksperimentalno dobiveni rezultati promjene parametra  $a^*$ , ovisno o vremenu, izmjereno pri temperaturi od 20°C*

## 5. RASPRAVA

Na stabilnost boja i polimera na svjetlo utječe mnogo čimbenika a oni u osnovi uključuju kemijsku strukturu boje, kemijsku strukturu supstrata, aditiva, atmosferski sastav (kisik, voda i/ili zagađivala), temperaturu, i spektralnu raspodjelu ulazne svjetlosti. Kemijske promjene kojima podliježu molekule nakon apsorpcije sunčevog zračenja su polje od velikog interesa organskim kemičarima i značajan napredak je učinjen u shvaćanju fotokemije boja i polimera i mehanizama njihove fotodegradacije. Kako bi se smanjili neželjeni degradacijski učinci sunčevog zračenja na obojene polimerne materijale, razmatrano je nekoliko pristupa od strukturnih modifikacija boja do upotrebe zaštitnih sredstava različitih vrsta. Razvijeno je mnoštvo aditiva koji se mogu upotrijebiti bilo prije, za vrijeme ili nakon procesa bojenja ili se mogu inkorporirati u polimer tokom njegove proizvodnje. Takvi aditivi mogu zaštititi boju, polimerni supstrat ili idealno oboje. Iako je znatan napredak postignut u upotrebi stabilizatora, još ostaju mnogi problemi. Postoji mnogo argumenata (dokaza) koji pokazuju da je velika većina puta fotodegradacije boja i polimera oksidativna po prirodi, pa ne čudi da slobodni radikali imaju važnu ulogu u pokretanju i napredovanju uključujućih složenih reakcija. Npr., jedan radikal može ukloniti vodik iz polimerne molekule kako bi nastao novi radikal, koji će u reakciji s kisikom proizvesti peroksidni radikal. On može ukloniti vodik proizvodeći polimer hidroperoksida i k tomu i drugi radikal. Hidroperoksidi su skloni termičkom i fotokemijskom homolitičkom cijepanju dajući dva radikala, HO $\cdot$  i polimer-O $\cdot$ , i stoga oni imaju glavnu ulogu u ubrzavanju i napredovanju slijedećih procesa degradacije [7].

Jasno da će bilo koja specija koja čisti (zahvaća) slobodne radikale ili reagira s hidroperoksidima na takav način da neutralizira učinak njihovog procesa napredovanja degradacije biti koristan fotostabilizator [8].

Porozna struktura zeolita privlači i odstranjuje molekule slobodnih radikala, što čini zeolit efikasnim fotostabilizatorom i antioksidansom. Tradicionalni antioksidansi snižavaju energiju slobodnih radikala i prekidaju lančane reakcije oksidacije, dok zeolit privlači i zahvaća slobodne radikale u svoju kompleksnu strukturu i deaktivira ih [2]. U radu [1] pokazalo se da prirodni zeoliti i raspršuju UV zračenje, čime se povećava učinkovitost zaštite pamučnim materijalima.

U ovom radu dodatak 20% prirodnog zeolita klinoptilolita u ukupnu masu punila rezultira nešto malo poboljšanom fotostabilizacijom otisnute termokromne boje. Međutim u svim uzorcima pa tako i u tim uzorcima vrijednosti *CIEDE2000* već nakon 1 sata ubrzane degradacije veće su od 2 što znači da su okom vidljive i stoga neprihvatljive.

Povećanje udjela prirodnog zeolita u ukupnoj masi punila negativno utječe na fotostabilnost termokromne boje. To se može objasniti time što je upotrebljeni zeolit prirodan a to znači da se na površini zeolitnog tufa nalaze adherirani i Fe hidro(oksidi) koji mogu djelovati kao fotokatalizatori u procesima oksidacije termokromne boje. U fotokatalitičkoj oksidaciji, energija svjetla uzrokuje pobuđivanje elektrona u česticama poluvodiča (FeO, TiO<sub>2</sub>, CuO). Nastaju nevezani elektroni i šupljine. Fotogenerirane šupljine reagiraju s adsorbiranim molekulama vode i nastaju ·OH radikali. Fotogenerirani elektroni reagiraju s adsorbiranim molekulama kisika pri čemu nastaju OOH radikali. ·OH i ·OOH radikali reagiraju s organskim specijama koje se onda razgrađuju [9]. Takvi fotokatalizatori s prijelaznim metalnim oksidima (FeO, ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>...) često se navode kao katalizatori oksidacije isparljivih organskih zagađivala (npr. toluena) [10]. Fe- zeolit Y obećavajući je katalizator za oksidaciju otopina bojila Acid red [11]. Učinkovitost fotodegradacije 2,4-diklorfenola upotrebom FeO-nanesenog na nanočestice zeolita P jako ovisi o eksperimentalnim uvjetima kao što su: pH, koncentracija supstrata, opterećenju s aktivnom komponentom FeO [12]. Prirodni klinoptilolit u koji je inkorporiran CuO upotrijebljen je kao fotokatalizator za degradaciju *p*-aminofenola u vodenoj otopini [13]. U radu [14] ispitivana je fotokatalitička aktivnost CuS inkorporiranog u klinoptilolit za dekolorizaciju smjese Methyl Orange and Bromocresol Green pod sunčevim svjetlom.

Pošto učinkovitost fotokatalizatora ovisi o njegovoj koncentraciji na površini zeolita u ovom radu se može pretpostaviti da u uzorcima s 20% klinoptilolita njihova koncentracija nije dovoljna da bi uzrokovala fotokatalitički oksidacijski učinak na termokromnu boju. Porastom udjela klinoptilolita u uzorcima raste i udio fotokatalizatora pa prevladava učinak fotokatalitičke oksidacije nad učinkom fotostabilizacije samog zeolita. Bolji rezultati vjerojatno bi se postigli da je kao punilo upotrijebljen čisti zeolit bez Fe-(hidro)oksida.

## 6. ZAKLJUČAK

Najmanje  $\Delta(E,a^*,b^*,c^*,L^*)$  promjene otisaka dobivene su u uzorku s 20% klinoptilolita, a najveće u uzorku sa 60% klinoptilolita u ukupnoj masi punila. U svim uzorcima vrijednosti *CIEDE2000* već nakon 1 sata ubrzane degradacije veće su od 2.

Na površini zeolitnog tufa nalaze se adherirani i Fe hidro(oksidi) koji mogu djelovati kao fotokatalizatori u procesima oksidacije termokromne boje. Porastom udjela klinoptilolita u uzorcima raste i udio fotokatalizatora pa prevladava učinak fotokatalitičke oksidacije nad učinkom fotostabilizacije zeolita.



## 7. LITERATURA

1. Rahela Kulčar,(2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja,doktorska disertacija,Zagreb
2. Ana Marija Grancarić, Anita Tarbuk, David McCall, Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranoga prirodnog zeolita (TMAZ), polimeri 28(2007) 4:219-224
3. Natural Power AntiOx Immune, Health & Energy Plus, ZEOLIT - MINERAL BUDUĆNOSTI kratak pregled rezultata naučnih istraživanja i analiza mnogobrojnih svjetski priznatih autora,1-7.
4. RADIĆ, Antonija,*Kinetika i mehanizam sorpcije metilenskog modrila na prirodnom zeolitu* / završni rad - preddiplomski studij. Zagreb : Grafički fakultet, 12.07. 2011.,52 str.
5. Y. Suzuki, H. Arakawa, A. Maezawa, S. Uchida, Ultrasonic enhancement of photocatalytic oxidation of surfactant, International Journal of Photoenergy, 1-4, Vol.1, 1999.
6. A.M. GRANCARIĆ i sur.: Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, Tekstil 56 (9) 543-553 (2007.)
7. \*\*\* <http://ellhnikos-zeolithos.blogspot.com/2013/10/clinoptilolite.html>
- 8.\*\*\*<http://www.zeolites.blog.onet.pl/04/16/numer-48-klinoptilolit-czechy-honcova-hurka-u-priboru/>)
9. Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Neda Moazzeni, Sunlight photodecolorization of a mixture of Methyl Orange and Bromocresol Green by CuS incorporated in a clinoptilolite zeolite as a heterogeneous catalyst, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 19, Issue 5, 25 September 2013, Pages 1433–1442
10. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf>
11. \*\*\*<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf>
- 12.\*\*\*<http://www.igt.com.sg/products/details/igt-printability-tester-c1-c1-5-c1-7-cx3-c1-t-ct1x3-cv1>
- 13.Ana Marija Grancarić, Anita Tarbuk, David McCall\* Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranoga prirodnog zeolita (TMAZ) Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
14. Ming Ronnier, L., (2006), Applying colour science in colour design, ScienceDirect

15. Zjakić, I., (2007), Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Zagreb, Hrvatska Sveučilišna naklada
16. M. R. Luo, G. Cui and B. Rigg, The Development of the CIE 2000 Colour Difference Formula: CIEDE2000, UK, Colour & Imaging Institute, University of Derby
17. J. C. V. P. Moura, A. M. F. Oliveira-Campos, J. Griffiths, The Effect of Additives on the Photostability of Dyed Polymers, *Dyes and Pigments*, Vol. 33, No. 3, pp. 173-196, 1997.
18. Maria Cristina Area, Herve Cheradame, Paper aging and degradation: recent findings and research methods, *BioResources* 6 (4) , 5307-5337, 2011.
19. W.J. Ma, QHuang, Y.Xu, Y.W.Chen, S.M.Zhu, S.B.Shen, Catalytic combustion of toluene over Fe–Mn mixed oxides supported on cordierite, *Ceramics International* 39 (2013) 277–281.
20. H. Hassan, B.H. Hameed, Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe–zeolite Y type catalyst, *Desalination* 276 (2011) 45–52.
21. Alireza Nezamzadeh-Ejhieh, Zahra Ghanbari-Mobarakeh, Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, in press