

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Antonija Čuljak



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: tehničko tehnološki

ZAVRŠNI RAD

**Utjecaj boje podloge na efekt termokromnih boja na
bazi tekućih kristala**

Mentor:
Izv.Prof.dr.sc.Nina Knešaurek

Student:
Antonija Čuljak

Zagreb, 2014

Sažetak

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 na bazi tekućih kristala preporučljivo je otiskivati na crnoj podlozi. U ovom radu ispitat će se razlika u efektu koji je vidljiv kada se za podlogu upotrijebi neka druga boja. Evaluacija termokromnih otisaka napraviti će se kroz spektrofotometrijsko mjerenje kolorimetrijskih karakteristika uz korištenje sistema za varijabilno temperaturno mjerenje kako bi se zabilježila promjena kroz cijeli spektar. Rezultati će biti prikazani u CIELAB sustavu.

Ključne riječi

Termokromne boje, CIELAB sustav, tekući kristali

Abstract

Thermochromic inks with liquid crystal can be printed on a different materials, from plastic, including polyester and PVC, on paper and cardboard. For a better visual effect of color liquid crystal is advisable to set sail on a black background. This paper will examine the differences in effects that is visible when the substrate used some other color. Evaluation of thermochromic prints will be made through spectrophotometric measurement of colorimetric characteristics using the system for variable temperature measurement to be recorded changes throughout the entire range. Results will be displayed in the CIELAB system.

Key words

Thermochromic inks, CIELAB sustav, liquid crystals

-SADRŽAJ-

1. UVOD	1
2. TEORETSKI DIO	2
2.1. TERMOKROMNI MATERIJALI	2
2.2. TERMOKROMNA BOJILA I PIGMENTI	2
2.2.1. Leukobojila.....	3
2.3. TEKUĆI KRISTALI.....	4
2.3.1. Kolesterički i nematički tekući kristali	4
2.3.2. Temperaturno osjetljive i neosjetljive formulacije.....	6
2.3.3. Svojstva promjene boje.....	6
2.3.4. Primjena tekućih kristala.....	8
2.4. KOLORIMETRIJA-„MJERENJE BOJA“	9
2.4.1. CIELAB koordinate boja.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURNE REFERENCE	25

1. UVOD

Tiskarske boje koje se mijenjaju pod utjecajem vanjskih stimulusa od sve veće su važnosti u grafičkoj tehnologiji i dizajnu. Termokromne tiskarske boje dobivaju iz dana u dan nova područja primjene, jer daju proizvodima nove specifične karakteristike. Budući da se termokromne tiskarske boje znatno razlikuju od konvencionalnih tiskarskih boja, metodologija pristupa istraživanju karakteristika ovih boja mora se tome i prilagoditi.

Cilj ovog istraživanja je uz pomoć spektrofotometrijskog mjerenja kolorimetrijskih karakteristika te uz korištenje sistema za varijabilno temperaturno mjerenje zabilježiti promjene kroz cijeli spektar, te tako odrediti kako boja podloge utječe na efekt termokromnih boja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. TERMOKROMNI MATERIJALI

Kromogeni materijali su materijali koji mijenjaju boju pod utjecajem vanjskih faktora (temperature, svjetlosti, napona). Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su upravo termokromni i fotokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature. Termokromni materijali 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 leukojojila.

Termokromne boje danas imaju veliku primjenu, ponajviše u prehrambenoj industriji odnosno na pakiranju prehrambenih proizvoda. One pokazuju da li je namirnica svježa ili nije, također indikatori pokazuju da li je proizvod prikladno skladišten ili nije. Također u području sigurnosnih dokumenata koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet te kako bi se sakrile informacije. U komercijalne svrhe pronađene su mnogobrojne mogućnosti primjene, od dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. [1.]

Termokromizam je svoju primjenu pronašao i u tekstilnoj industriji, no tekstil proizveden od termokromnih vlakana još se nije pojavio na tržištu. Termokromizam se najpovoljnije aplicira na tekstil tehnikom sitotiska, korištenjem termokromnih boja.

2.2 TERMOKROMNA BOJILA I PIGMENTI

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 mogu 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 leukobojava. Sustav koji je danas u najčešćoj upotrebi je onaj na bazi leukobojava. Termin "sustav" koristi se iz razloga jer ti materijali nisu bojila u konvencionalnom smislu.[2.]

2.2.1 Leukobojava

Leuco boje su sastavljene od velikih organskih molekula, čija je struktura utemeljena na nekoliko šesterokutnih prstenova ugljikovih atoma sa pomoćnim skupinama koje su na njih vezane. Ove vrste spojeva mogu apsorbirati određene valne duljine boje, prilikom spajanja strukture. To znači da atomi ugljika dijele jedan od svojih „rezervnih elektrona“ preko cijelog prstena, stvarajući strukturu sličnu onoj grafita. Spojeni sustav može apsorbirati određene boje u svijetlu. Leuco boje karakteriziraju dva stanja, u jednom struktura nije spojena i kao takva ne daje boju, dok je u drugom spojena, te kao rezultat dobivamo određenu boju. U ovoj vrsti termokromnih boja, leuco spojevi su pomiješani sa otapalom koje je obično u krutom stanju. Laganim porastom temperature dolazi do topljenja otapala, te se otapa boja i slaba kiselina, čime dolazi do promjene u konjugiranu strukturu, što uzrokuje definiranu boju. Prilikom hlađenja boje, dolazi do odvajanja spojene strukture i samim time boja nestaje. Leuco boje obično sadrže obojenje ispod odgovarajuće specificirane temperature, te nakon aktivacije postaju bezbojne odnosno transparentne. Pojedine leuco boje mijenjaju boju iz jedne u drugu. Leuco boje, ovisno o različitim temperaturama aktivacije nalazimo u intervalu od -15°C do 65°C, međutim, većina aplikacija je ograničena na tri standardne temperature, hladno (20°C), ljudski dodir (31°C) i toplo (43°C). Pigmenti leuco boja su

mješavina bojila, organskih kiselina i otapala koji su mikrokapsulirani u zaštitnom sloju kako bi se zaštitio sadržaj od neželjenih učinaka okoliša. Aktivacijska temperatura predstavlja graničnu temperaturu gdje otapalo mijenja stanje iz krutog u tekuće, uzrokujući kontakt komponenata koje uzrokuju obojenje pri obojenom stanju te njihovu odvojenost pri neobojenom stanju.[3.]

2.3 TEKUĆI KRISTALI

2.3.1 Kolesterički i nematički tekući kristali

Termokromni tekući kristali, kao što im samo ime govori, reagiraju na promjene temperature mjenjanjem boje.

Ispravno ime za materijale je kolesterički tekući kristali. Termin „kolesterički“ je povijesni i potječe od činjenice da prve kemikalije koje su pokazivale karakteristična svojstva i strukturu ovog posebnog tipa tekućih kristala bili esteri kolesterola. Jako je važno razlikovati ove nesterolne materijale od kolesterolnih estera jer iako je mehanizam mjenjanja boje isti, imaju različita kemijska i fizička svojstva i mogu biti korišteni na razne načine da bi postigli različite efekte.

Nadalje tekuće kristale s obzirom na njihov kemijski sastav možemo podijeliti na dva tipa:

a) kolesteričke

formula se sastoji isključivo od kolesterolnih i ostalih izvedenih sterolnih kemikalija (slika 2.).

b) kiralno nematički

formula sastavljena isključivo od nesterolnih kemikalija.

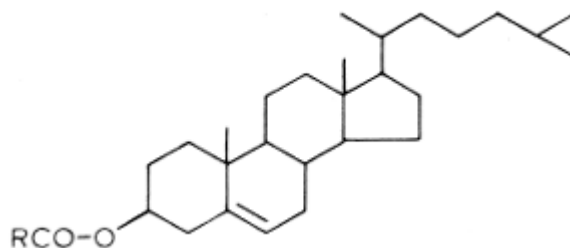
Treća kategorija prirodno proizlazi iz činjenice da kolesteričke i kiralno nematičke kemikalije mogu biti pomiješane i dati formulu koja pokazuje koninuitet fizičkih i kemijskih svojstava između 100% kolesteričkih i 100% kiralno nematičkih svojstava.

c) kombinacija

formula sadrži svojstva kolesteričkih i kiralno nematičkih komponenti.

Tipični konstitutivni spojevi koji su komercijalno dostupni sadrže sljedeće kemijske formule:

a) kolesterički



Slika 2. Kolesterički ester[5]

U strukturi R je najčešće ravnolančana alkilna grupa.

Formulacije tekućih kristala općenito, i kombinacije mješavina posebno, mogu sadržavati neke komponente koje, individualno izlažu svojstavo nematičkih tekućih kristalnih linija prije nego kolesteričke.

Mješavina kombinacija postaje sve važnija kako produžuju mogućnosti aplikacije i radna polja TLC formulacija, kombiniranjem odgovarajućih prednosti iz boje komponente kemikalija.

Tekuće kristale smo gore kategorizirali po njihovim kemijskim svojstvima. U svakom slučaju treba primijetiti da prema generalno prihvaćenoj nomenklaturi, svi tekući kristali su kolesterički, bili oni sterolni, nesterolni ili mješavina tih dvoje.

Terminologija razlikovanje kolesteričkih od kiralno nematičkih koja je gore navedena usvojena je nedavno kako bi se izbjegle zabune koje se mogu pojaviti kod rasprave o fizičkim i kemijskim svojstvima različitih formula. Ovo je posebno važno kada razmatramo prednosti i nedostatke jednog ili drugog tipa u posebnim primjenama.

U svijetu postoji velik broj dobrih izvora kolesteričkih i kiralnih sirovina.

Kolesterički tekući kristali koje smo opisali gore, spadaju u generalnu podjelu kao jedna od glavnih vrsta termotropnih tekućih kristala, kao suprotne liotropnim tekućim kristalima. Druga vrsta tekućih kristala su nematički.[4.6]

2.3.2. Temperaturno osjetljive i neosjetljive formulacije

Tekući kristali pokazuju boju selektivno reflektirajući vezanu bijelu svjetlost. Konvencionalne temperaturno osjetljive mješavine u tankim filmovima reflektiraju svjetlu skoro čistu boju koja kreće od bezbojne do crvene na datoj temperaturi, i kako temperatura raste prolazi do ostalih boja u vidljivom djelu spektra u slijedovima (narančasta, žuta, zelena, plava, ljubičasta) prije vraćanja u bezbojno (crno). Promjene boja su reverzibilne i prilikom hlađenja slijed mijenjanja boja se vraća.

Temperaturno neosjetljive formulacije također se mogu napraviti. Ovakve mješavine reflektiraju samo jednu boju ispod određene temperaturne izmjene, i mijenja se u bezbojno.

Sve mješavine tekućih kristala trebale bi biti promatrane nasuprot ne reflektirajuće površine (idealno crno- totalna apsorpcija) za najbolju vizualizaciju boja.

Učinci koji su opisani gore su učinci na tankom filmu. Sveukupno, materijali reflektiraju svjetlo, ali prevladavajući promatrani efekt je prelijevanje koje je uzrokovano refleksijom i difrakcijom na reflektiranoj i raspršenoj podlozi.[3,4]

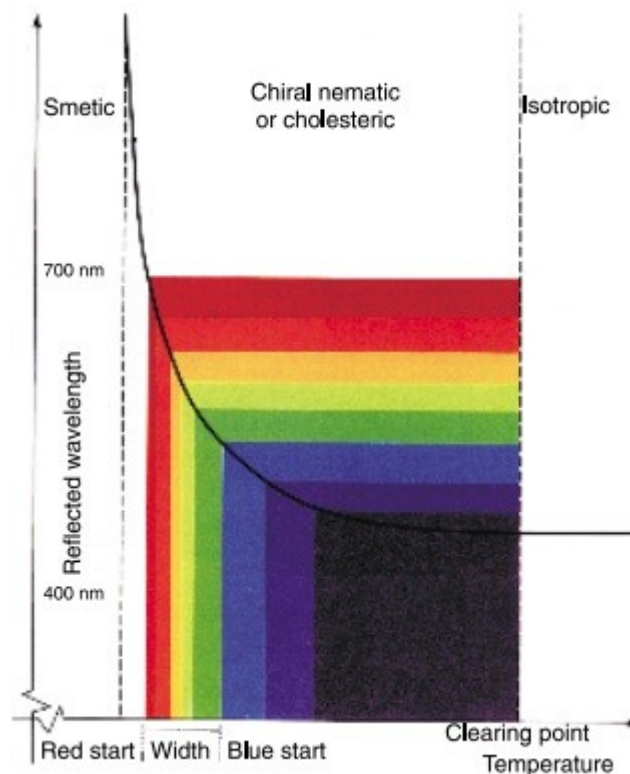
2.3.3. Svojstava promjene boje

Temperaturno osjetljive TLC mješavine kao i produkti od njih napravljeni imaju karakteristični temperaturni raspon između početne crvene i početne plave temperature, te igru boja pri širini pojasa (definirano od Hallcrest-a, proizvođača termokromnih boja)(slika 3.) 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.

Temperaturno neosjetljivi tekući kristali su definirani navođenjem boje i granične točke. Granična točka je temperatura iznad koje boja nestaje.

Iako je to individualno, smjese izlažu promjenu boje čak do 250°C i više. Za praktične svrhe radna temperatura za temperaturno osjetljive tekuće kristale je dostupna u rasponu od -30°C do 115°C, a za temperaturno neosjetljive formulacije sa graničnim točkama između -20°C do 80°C. 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.

Bitno je da se primijeti da su rasponi boja te granične točke, kao i točke zagrijavanja svih mješavina tekućih kristala jako osjetljive, i podložne bilo kakvim promjenama koje se izvode u bilo kojem koraku procesa. Potrebna je posebna pažnja kada god se radi s materijalima.[4,5,7]



Slika 3. Tipična krivulja ovisnosti refleksije valne duljine od temperaturi[12]

2.3.4. Primjena tekućih kristala

Svojstva promjene boje tekućih kristala produkt su jako delikatnog aranžmana molekula i materijala koji su ekstremno osjetljivi. Pored temperature promjene boje mogu biti pokrenute i mnogim drugim stvarima, kao što su električna polja, magnetska polja, tlak i razne nečistoće pored ostalog. Materijali tako imaju velik broj primjena, iako većina je i dalje povezana sa njihovom temperaturnom osjetljivošću i to je za sada, gledajući primjenu, njihovo najvažnije svojstvo. 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.

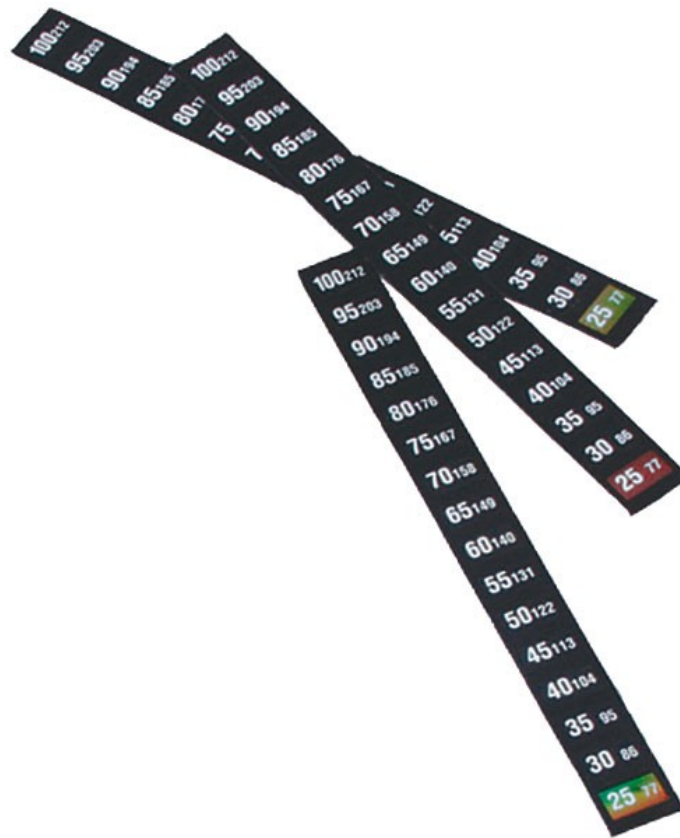
Najučestalije korištenje tekućih kristala je kao ljepljiva traka (indikator (slika 4.)), reverzibilne temperature, koja neprestano prati temperaturu, nudi vizualno očitavanje koje se kreće od tradicionalnih numeričkih prikaza ili prikaza na grafu, te može poslužiti kao znak ili upozorenje.

Ove samoljepljive etikete sastoje od niza elemenata osjetljivih na temperaturu, koji sadrže mikrokapsulirane termokromne tekuće kristale (TLC) obložene na crnoj podlozi. Svaki element mijenja boju, izrazito za postignutu temperaturu, i prolazi kroz boje spektra u nizu. TLC trake su kalibrirane tako da indikator koji pokazuje zelena ukazuje stvarnu temperaturu. Promjene boje su reverzibilne i reflektirane boje će se promatrati u obrnutom redoslijedu nakon hlađenja.

Elementi osjetljivi na temperaturu sadrže TLC molekule koje su vrlo osjetljive na temperaturu i mijenjaju položaj, obratno u odnosu na promjene u temperaturi. Ova promjena molekularne strukture utječe na valne duljine svjetlosti koja se apsorbira i reflektira od tekućih kristala, što je rezultiralo u očitaj promjeni boje svakog događaja temperature.

Kad se postigne određena temperatura indikatora, TLC molekule se lagano okreću uzrokujući apsorpciju crvenih i plavih dijelova vidljivog svjetla i reflektirajući zeleni

dio. To uzrokuje pojavu zelene boje. Kada se temperatura počne smanjivati, molekule se počinju okretati u suprotnom smjeru, a TLC odražavaju različite dijelove spektra.[8.]



Slika 4. Primjer TLC indikatora.[13]

2.4. KOLORIMetriJA-, „Mjerenje boja“

Za kvantitativno vrednovanje boje potrebno je definirati: standardnu vrstu izvora svjetlosti s njenom spektralnom raspodjelom $S(\lambda)$, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta $R(\lambda)$, vizualni sustav sa spektralnom osjetljivošću oka na svjetlost različitih valnih dužina, koja je predstavljena standardnim promatračem $(x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda))$.

Instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja prema CIE kolorimetrijskom sistemu definira se kao mjerenje boja. Instrumenti za mjerenje kromatske komponente boje uključuju: kolorimetre, spektrometre, spektrofotometre i spektroradiometre. Dobivene vrijednosti (tristimulusne vrijednosti, kromatične koordinate) se definiraju kao kolorimetrijske veličine. Svi instrumenti prema metodi

mjerenja se mogu kvalificirati u grupu koja direktno mjeri tristimulusne vrijednosti ili u grupu uređaja koja preračunava te vrijednosti iz spektralnog mjerenja.

Spektrofotometar mjeri refleksiju ili transmisiju na području različitih valnih duljina. Intervali valne duljine najčešće su 10 nm. Ovi spektralni podaci mogu se pretvoriti u krivulje spektralne refleksije ili u CIELAB ili x,y vrijednosti. Spektrofotometrijske krivulje se mogu u velikoj mjeri promijeniti s geometrijskim rasporedom izvora svjetlosti unutar spektrofotometra.[9.]

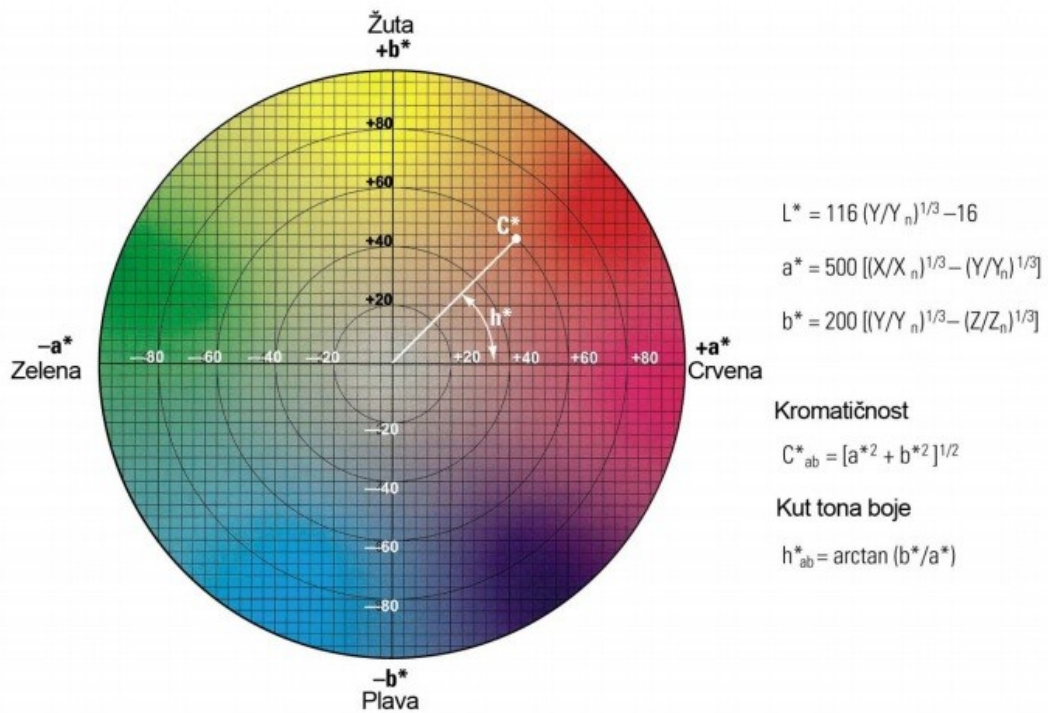
2.4.1. CIELAB koordinate boja

CIELAB je trodimenzionalni prostor boja baziran na percepciji boje standardnog promatrača.

Numeričke vrijednosti u CIELAB sustavu opisuju sve boje koje može razlikovati ljudsko oko. U

CIELAB sustavu boje su opisane pomoću tri osi: dvije kromatske, a (crvena i zelena) i b (plava i žuta).

Svjetlina L (luminance) je akromatska os mjeri se od 0 do 100 po vertikalnoj osi, gdje je 0 vrijednost za crnu, a 100 za bijelu.(slika 5.)



Slika 5. CIE Lab koordinatni sustav boja[10]

Kordinate CIELAB prostora boja izračunavamo iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z. Te vrijednosti dobivamo iz izmjerene spektralne refleksije $R(\lambda)$, relativne spektralne raspodjele svjetla $S(\lambda)$, funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante k . Normalizacijska konstanta k je određena na temelju dogovora, kojim vrijednost boje Y za idealno bijelo tijelo iznosi 100. Funkcije spektralnih vrijednosti $x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ opisuju odziv oka na svjetlost određene valne duljine i definiraju CIE idealnog standardnog promatrača za vidno polje, kojeg određuje kut od 2° (usko vidno polje) ili kut od 10° (široko vidno polje).[10.]

Kromatičnost boje, C^* , dana je kao udaljenost između položaja boje i ishodišta, a računa se kao:

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

Ukupna razlika boja ili kolorimetrijska razlika (ΔE^*) predstavlja razliku između dvije boje u CIE sustavu. Definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja, referentnog i uspoređivanog.[11]

Ukupna razlika u boji prema CIE 1976 (ΔE^*_{ab}) izračunava se sljedećom formulom:

$$\Delta E^*_{ab} = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

gdje su:

$$\Delta L^* = L^* - L^*_{ref},$$

$$\Delta a^* = a^* - a^*_{ref},$$

$$\Delta b^* = b^* - b^*_{ref},$$

Tijekom vremena, uočeni su nedostaci navedene fomule za ΔE^*_{ab} . Kolorimetrijske razlike računane prema toj formuli ne koreliraju dovoljno sa vizualnim procjenama. U cilju poboljšanja korelacije između vizualnih procjena i instrumentalnog mjerenja, 1994. godine CIE je predložila izmijenjenu formulu pod nazivom CIEDE1994 (ΔE^*_{94}). Ta formula prilagođava vrijednosti svjetline, zasićenja i tona tako što uzima u obzir faktore k i S , koji ispravljaju varijacije u percipiranoj veličini razlika boja u različitim područjima CIELAB prostora 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^* , koji utječe na poboljšanje sivih boja.[11]

Ukupna razlika boja prema ΔE^*_{00} definirana je matematičkim izrazom:

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

pri tome vrijedi:

- korekcija svjetlosti:

$$\Delta L' = L'_b - L'_s,$$

b = uzorak (*batch*), s = standard

$$L' = L^*$$

$$S_L = 1 + 0.015(L'_m - 50)^2 / [20 + (L'_m - 50)^2]^{1/2}$$

$$L'_m = (L'_b + L'_s) / 2$$

– korekcija krome:

$$\Delta C' = C'_b - C'_s,$$

$$C' = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$a' = a^*(1 + G)$$

$$G = 0.5 \{ 1 - [(C_m^{*7}) / (C_m^{*7} + 25^7)]^{1/2} \}$$

$$C_m^* = (C'_s + C'_b) / 2$$

– korekcija tona boje:

$$\Delta H' = 2(C'_b - C'_s)^{1/2} \sin(\Delta h' / 2)$$

$$\Delta h' = h'_b - h'_s$$

$h' = \arctan(b'/a')$, kut h' je izražen u stupnjevima od $0^\circ - 360^\circ$

$$S_H = 1 + 0.015 C'_m T$$

$$T = 1 - 0.17 \cos(h'_m - 30) + 0.24 \cos(2h'_m) + 0.32 \cos(3h'_m + 6) - 0.20 \cos(4h'_m - 63)$$

$$h'_m = (h'_s + h'_b) / 2$$

– korekcija orijentacije elipsa u plavom području:

$$R_T = -\sin(2\Delta\Theta) R_C$$

$$\Delta\Theta = 30 \exp\{- [(h'_m - 275) / 25]^2\}$$

$$R_C = 2 [C_m^7 / (C_m^7 + 25^7)]^{1/2}$$

Definiranje korištenja različitih formula za određivanje razlika u perceptualno uniformnim prostorima još uvijek nije u potpunosti završeno, što potvrđuje niz studija koje ukazuju na određene nedostatke i daju prijedloge daljnjih modifikacija. Za potrebe računanja kolorimetrijske razlike termokromnih boja u ovom radu, koristio se izraz CIEDE2000 (ΔE^*_{00}). Formula za izračunavanje implementirala se u Microsoft Excel-u. Kriteriji koji pokazuju koliko su velike razlike u boji su sljedeći:

(Tablica 1. Uočljivost razlika uzoraka prema CIEDE2000)[12]

ΔE^*_{00}	Opis
< 0,2	Razlika nije uočljiva,
< 0,5	Zanemariva razlika (preciznost instrumenta)
0,5 - 1	Jedva primjetna, vrlo mala razlika
1 - 3	Vidljiva, mala razlika
3 - 6	Dobro vidljiva, očita razlika
6 - 12	Vrlo dobro vidljiva, iznimno velika razlika
> 12	Nedopustiva razlika

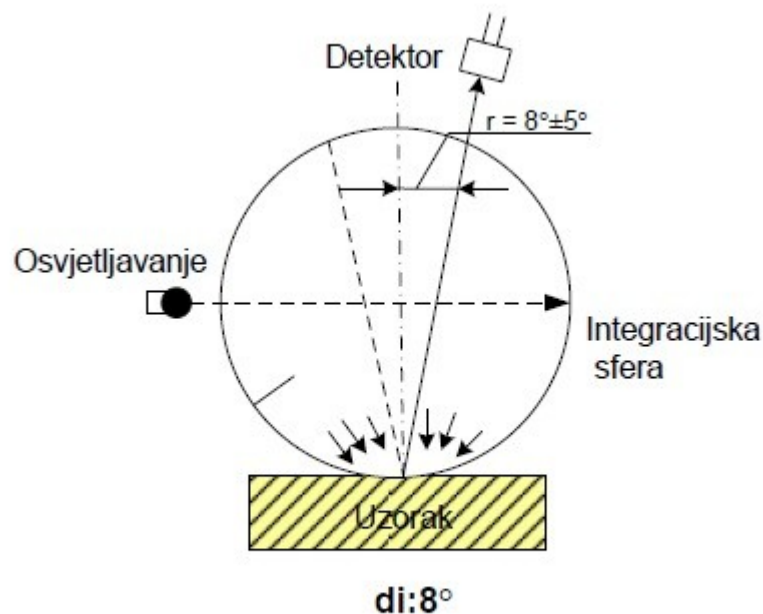
3. EKSPERIMENTALNI DIO

U praktičnom dijelu provodi se mjerenje na spektrofotometrijskom uređaju, pomoću kojega se određuje koliko boja podloge utječe na otisak termokromne boje.

Najprije je rađeno mjerenje za ljubičastu podlogu. Postavljena je otisnuta podloga na podlogu uređaja koji regulira temperaturu. Na tu podlogu pričvršćen je spektralni fotometar pomoću kojeg se za svaku određenu temperaturu (u ovom slučaju za svakih pola stupnja) očitavala vrijednosti. Zapisivane su vrijednosti L, a, b i C kroz cijelo mjerenje za svakih pola stupnja.

U eksperimentu je korištena termokromna boja na bazi tekućih kristala proizvođača H.W. Sands. Boja je na bazi vode, a temperaturni pojas u kojem ova boja aktivno reflektira vidljivo svjetlo je od 12° do 17° C. Termokromna boja je otisnuta na crni i ljubičasti mat nepremazani papir (160g/m²). Tiskana je na sitotiskarskom stroju.

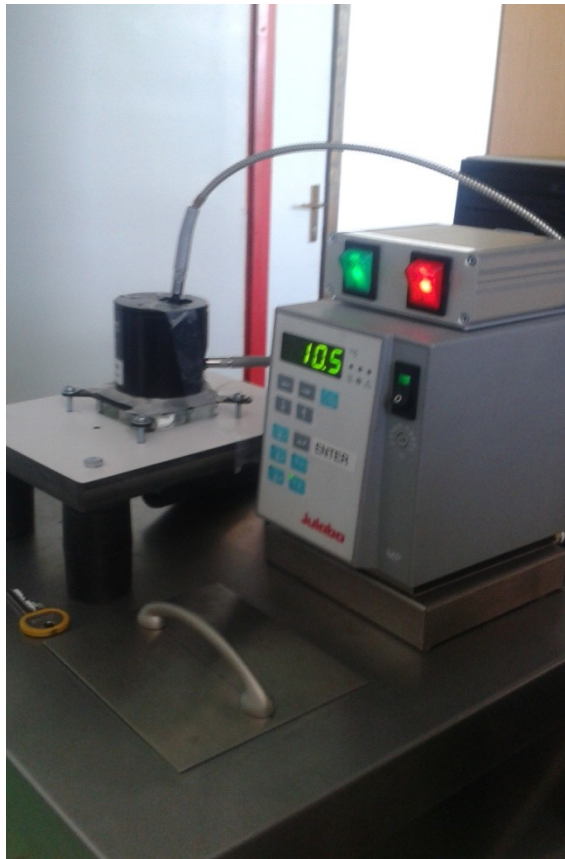
Spektralna refleksija uzoraka mjerena je na Ocean optics USB 2000+ spektrofotometru kojim smo mjerili u valnom području od 350 do 850 nm svakih jedan nanometar, te koristili 150 mm integracijsku sferu u skladu s (8°:di) geometrijom mjerenja (difuzna geometrija), (slika 6.).



Slika 6. Sustav s difuznom integracijskom sferom.[5]

Sustav za hlađenje/zagrijavanje posebno je dizajniran za ovo eksperimentalno istraživanje i mjerenje termokromnih boja.

Otisnuti uzorci su hlađeni/zagrijavani na bakrenoj pločici (EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija). Sustav je dizajniran za hlađenje procesora i grafičkih kartica na računalima velike snage. Upotrebljen je samo osnovni dio ovog mehanizma za vodeno hlađenje, bakrena pločica, dok je ostali dio sustava realiziran termostatičnim cirkulatorom koji omogućuje zagrijavanje i hlađenje površine bakrene pločice(slika 7.). Osnovna pločica načinjena je od elektrolitičkog bakra poliranog do $\pm 0,7 \mu\text{m}$ debljine. Voda cirkulira kroz vrlo tanki kanal, koji je načinjen od akrilnih materijala unutar pločice. Površina bakra je na vrhu vrlo tanka te je prednost u tome da je potrebna mala udaljenost za prijenos temperature od vode kroz pločicu te na kraju na uzorak.



Slika 7. Sustav za zagrijavanje i hlađenje

4.REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 2. Termokromna boja na ljubičastoj podlozi.

T^*	L^*	a^*	b^*	C^*
10	41,2	21,6	-13,3	25,4
10,5	42	16,8	-13,6	21,6
11	42,6	12,7	-12,7	18
11,5	42,7	9,4	-12,9	15,9
12	42,6	7,1	-13,5	15,2
12,5	42,3	5,6	-14,5	15,5
13	41,7	4,7	-16,2	16,8
13,5	40,9	5,0	-18,3	19
14	40	6,5	-20,6	21,6
14,5	39,2	8,7	-22,9	24,5
15	38,3	11,8	-25,6	28,2
15,5	37,6	14,6	-27,6	31,2
16	37,1	16,7	-29,1	33,6
16,5	36,6	19,1	-30,6	36
17	36,2	20,8	-31,3	37,6
17,5	36	21,8	-31,6	38,4
18	35,9	22,3	-31,5	38,4
18,5	35,8	22,6	-31,1	38,4
19	35,7	22,7	-30,5	38

19,5	35,6	22,6	-29,7	37,3
20	35,6	22,4	-29,2	36,7
20,5	35,5	22,2	-28,5	36,1
21	35,5	21,9	-27,8	35,3
21,5	35,5	21,6	-27,1	34,7
22	35,5	21,5	-26,7	34,2
22,5	35,5	21,3	-26,2	33,7
23	35,5	21,2	-25,9	33,4
23,5	35,5	21	-25,4	32,9
24	35,5	20,8	-25	32,5
24,5	35,5	20,8	-24,9	32,4
25	35,5	20,8	-24,4	32
25,5	35,5	20,6	-24,2	31,8
26	35,5	20,6	-24,1	31,8
26,5	35,5	20,5	-23,9	31,5
27	35,5	20,5	-23,7	31,4
27,5	35,5	20,5	-23,7	31,4
28	35,5	20,6	-23,6	31,3
28,5	35,5	20,5	-23,6	31,3
29	35,5	20,5	-23,4	31,3

Tablica 3. Termokromna boja na crnoj podlozi

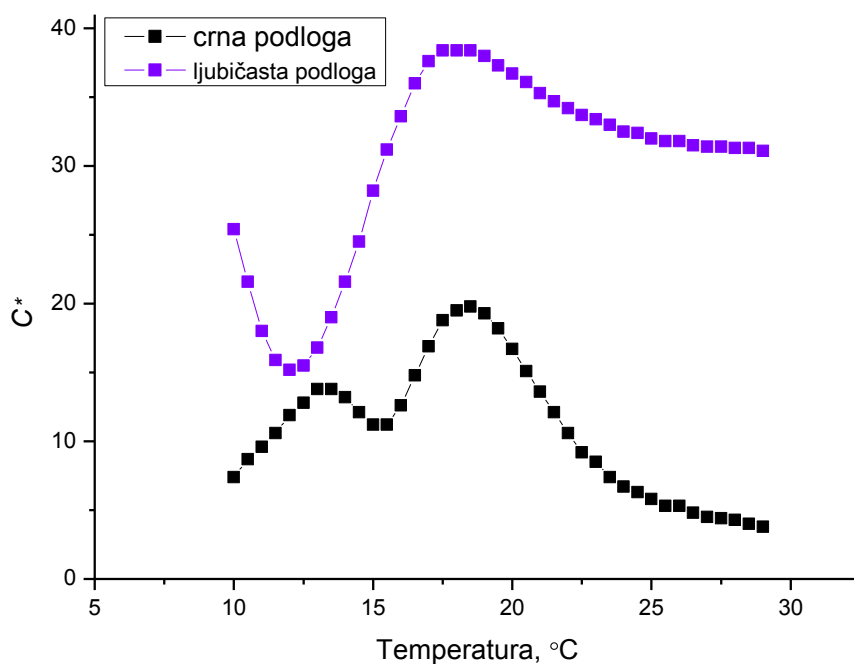
T^*	L^*	a^*	b^*	C^*
10	29,2	6,5	3,6	7,4
10,5	33	0,5	8,7	8,7
11	33,4	-3,3	9	9,6
11,5	33,6	-6,4	8,5	10,6
12	33,6	-9,1	7,6	11,9
12,5	33,4	-11	6,6	12,8
13	32,9	-12,9	4,8	13,8
13,5	32,3	-13,5	2,7	13,8
14	31,5	-13,2	0	13,2
14,5	30,6	-11,7	-3,1	12,1
15	29,7	-9,4	-6,1	11,2
15,5	28,9	-6,7	-8,9	11,2
16	28,1	-3,1	-12,2	12,6
16,5	27,4	0	-14,8	14,8
17	26,9	2,7	-16,7	16,9
17,5	26,4	5	-18,1	18,8
18	26,1	6,2	-18,5	19,5
18,5	25,9	7,1	-18,4	19,8

19	25,7	7,4	-17,8	19,3
19,5	25,6	7,3	-16,7	18,2
20	25,5	6,9	-15,2	16,7
20,5	25,4	6,3	-13,7	15,1
21	25,3	5,7	-12,3	13,6
21,5	25,3	5,2	-10,9	12,1
22	25,2	4,6	-9,6	10,6
22,5	25,2	4,1	-8,3	9,2
23	25,2	3,8	-7,6	8,5
23,5	25,2	3,4	-6,6	7,4
24	25,2	3,1	-5,9	6,7
24,5	25,2	3	-5,5	6,3
25	25,2	2,8	-5,1	5,8
25,5	25,2	2,7	-4,6	5,3
26	25,2	2,5	-4,5	5,3
26,6	25,2	2,5	-4,1	4,8
27	25,2	2,3	-3,8	4,5
27,5	25,2	2,2	-3,8	4,4
28	25,2	2,2	-3,7	4,3
28,5	25,2	2,1	-3,4	4

29	25,2	2,0	-3,2	3,8
29,5	25,2	2,1	-3,2	3,8
30	25,2	1,9	-3	3,6

Dijagrami napravljeni na osnovu mjerenja pokazuju traženi rezultat, a to je koliko boja podloge utječe na termokromne boje na bazi tekućih kristala.

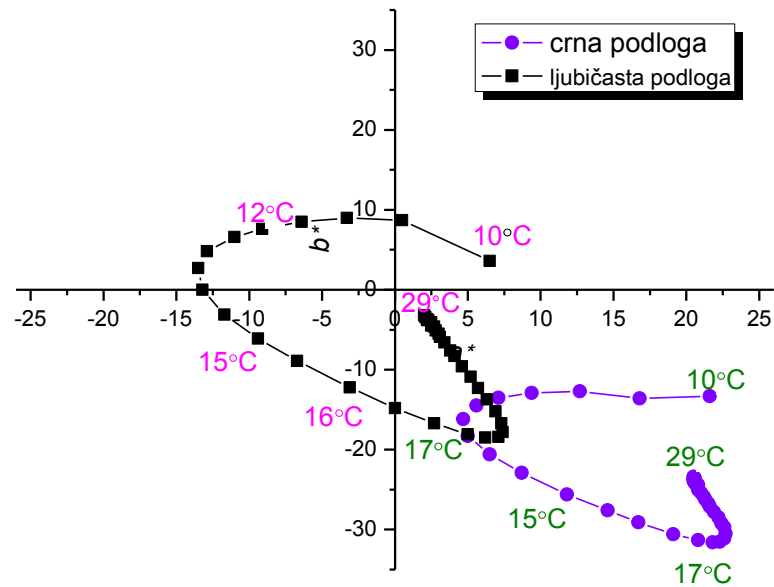
Prvi graf koji prikazuje utjecaj temperature na kromatičnost termokromnih boja otisnutih na crnoj i ljubičastoj podlozi (slika 8.) pokazuje da je kromatičnost veća za boju koja je otisnuta na ljubičastoj podlozi, veće je zasićenje boje.



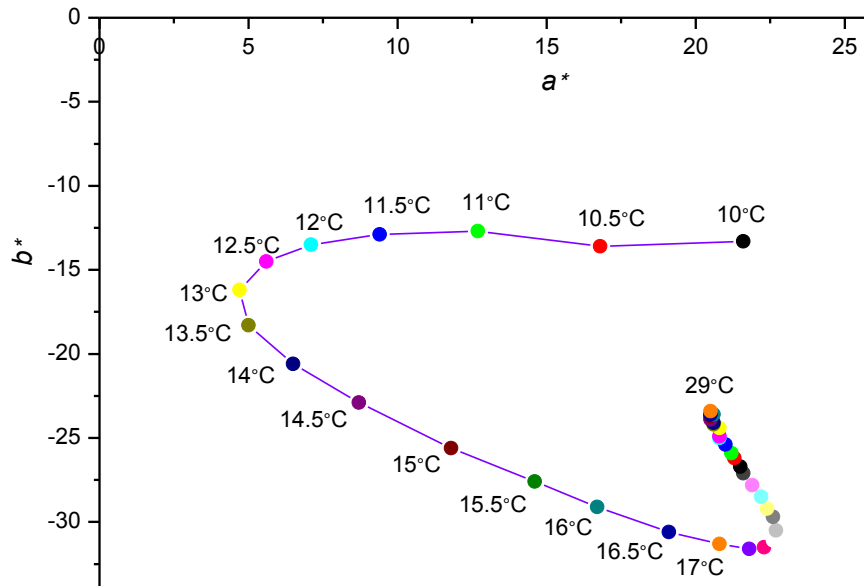
Slika 8. Utjecaj temperature na kromatičnost termokromnih boja otisnutih na crnoj i ljubičastoj podlozi

A* b* dijagram (slika 9.) najbolje pokazuje razliku između te dvije podloge. Crna podloga prolazi kroz cijeli spektar polazeći od crvene, preko žute, zelene cijan i malog udjela magente, dok se ljubičasta podloga pretežno nalazi u predjelu magente.

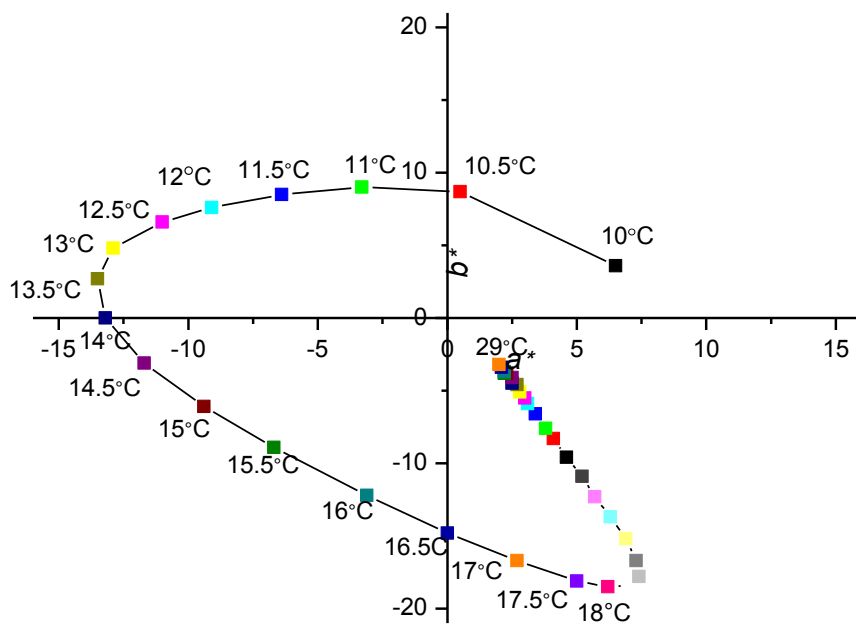
Slike 10 i 11 prikazuju iz bližeg područje koje obuhvaćaju te dvije boje otisnute sa istom TLC bojom.



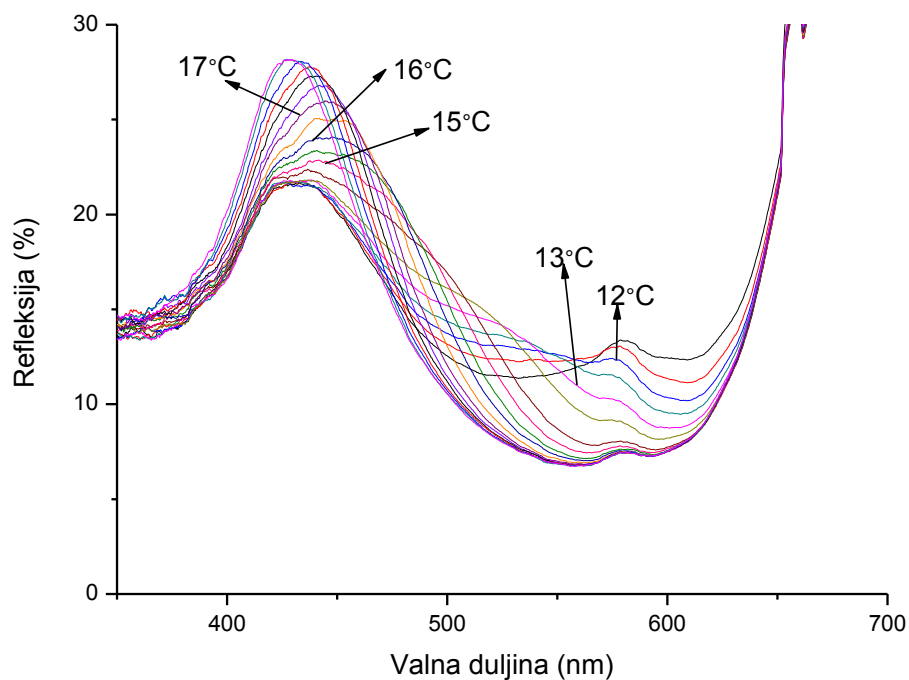
Slika 9. a^*b^* dijagram za termokromnu boju otisnutu na crnoj i ljubičastoj podlozi



Slika 10. a^*b^* dijagram za termokromnu boju otisnutu na ljubičastoj podlozi

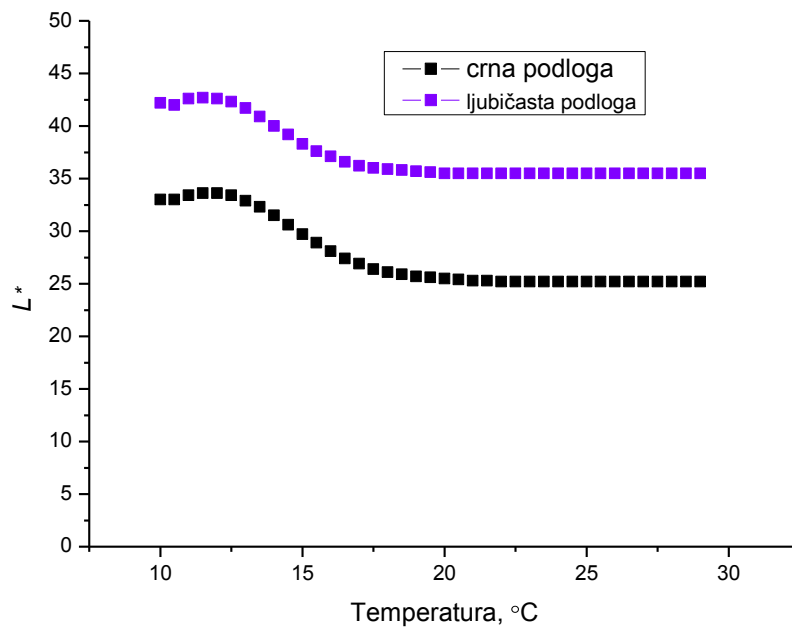


Slika 11. $a^* b^*$ dijagram za termokromnu boju otisnutu na crnoj podlozi



Slika 12. Refleksija termokromne boje na ljubičastoj podlozi na određenim temperaturama

Slika 13. Pokazuje ovisnost svjetline o temperaturi, ljubičasta podloga ima veću svjetlinu.



Slika 13. Utjecaj temperature na svjetlinu termokromnih boja otisnutih na crnoj i ljubičastoj podlozi.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu mjerenja koja su napravljena i rezultata koji su dobiveni može se zaključiti da je utjecaj boje podloge prilikom otiskivanja termokromnih boja od velike važnosti. Očito je da svaka podloga ne reflektira jednake spektre boja, te je jako bitno da o tom vodimo računa prije i prilikom otiskivanja termokromnih boja ukoliko želimo dobiti rezultate onako kako smo zamislili. Dakle jako je bitno da prije nego što otisnemo termokromnu boju na podlogu uradimo mjerenja ili istražimo kakve ćemo rezultate dobiti na određenoj podlozi. Također u ovom mjerenju utvrđeno je da ukoliko želimo dobiti a* b* grafikon na kojem se početna točka spaja sa završnom točkom, odnosno da dobijemo širi spektar refleksije potrebno je proširiti raspon temperature. Dakle početni mjerenja sa nižom temperaturom na primjer 6° C pa do 35° C.

6.LITERATURNE REFERENCE

1. Miodownik M.(2008), *The time for thermochromics, Materials today*,13.srpanj 2014.
2. Christie, R. M., Bryant I. D.(2006), *An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement. Coloration technology*, 13.srpanj 2014.
- 3.Pavić M.,(2012),*Razvoj interaktivnih 2D kodova tiskanih termokromnim bojama*,Diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- 4.Hallcrest Ink.,(1991), *Handbook of thermochromic liquid crystal technology*,12.srpanj.2014.
- 5.Kulčar R.,(2010), *Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV- termokromnih boja*, Doktorski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 15.srpanj.2014.
- 6.*** [http://www.wat.edu.pl/review/optor/10\(1\)1.pdf](http://www.wat.edu.pl/review/optor/10(1)1.pdf) -*Thermochromic liquid crystals applied for heat transfer research*,14.srpanj.2014.
- 7.*** http://lcrhallcrest.com/downloads/Thermochromic_LCs.pdf - *Thermochromic liquid crystals*, 16.srpanj.2014.
- 8.*** <http://www.colorchange.com/liquidcrystals> -*LCR Hallcrest, liquid crystals*,16.srpanj.2014.
- 9.http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI%203.dio.pdf –*Osnove o boji-3.dio*,8.srpanj.2014.
- 10.*** http://fotoproceni.grf.unizg.hr/media/Predavanja%20-%20Kvalitativne%20metode%20ispitivanja%20reprodukcije%20boja_2014.pdf - *Predavanja iz kolegija kvalitativne metode ispitivanja reprodukcije boja*,10.srpanj.2014.
11. Golob V., Golob D., *Teorija barvne metrike. V Interdisciplinarnost barve. Del 1, V znanosti*. Uredila S. Jeler, M. Kumar, Maribor, Društvo kolorista Slovenije, 2001.
- 11.*** http://file.scirp.org/Html/7-1010105_42466.htm -*The Use of Liquid Crystal Thermography in Selected Technical and Medical Applications*,11.srpanj.2014
12. Kumar, M. *Barvna odstopanja v ofsetnom tisku. V Interdisciplinarnost barve. 2.del: v aplikaciji*. Uredila S.Jeler in M.Kumar. Maribor: Društvo koloristov Slovenije, 2003.
13. *** <http://www.universityproducts.com/> - *University Products*,27. Kolovoz.2014.