

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Emilija Perica



Sveučilište u Zagrebu
Grafčki fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

OTPORNOST TERMOKOMNIH OTISAKA PREMA OTIRANJU

Mentor:

doc. dr. sc. Sonja Jamnicki

Student:

Emilija Perica

Zagreb, 2016.

SAŽETAK

U ovom je završnom radu provedeno ispitivanje otpornosti otisaka offsetnih termokromnih boja prema otiranju. U svrhu pronalaženja optimalne tiskovne podloge za navedene boje, otiskivanje se izvršilo na različitim tiskovnim podlogama. Tako su se dvije offsetne termokromne boje (vinsko crvena i zelena) u laboratorijskim uvjetima tiskale na nekoliko papirnih tiskovnih podloga, koje su se razlikovale u svojstvima i obradi površine (premazani i nepremazani papiri / polukartoni). Prije samog otiskivanja, izvršena su ispitivanja glatkosti korištenih tiskovnih podloga kako bi se mogao odrediti eventualan utjecaj tiskovne podloge na stupanj otiranja boje. Nakon otiskivanja i sušenja, otisci su izloženi laboratorijskom otiranju (*engl. Rub test*) pod različitim, definiranim pritiscima. Otiskivanje je vršeno na uređaju Prufbau Multipurpose Printability Testing System, dok je za test otiranja korišten tribometar Hanatek RT4 Rub and Abrasion tester. Na otiscima termokromnih boja izvršena su kolorimetrijska mjerenja prije i nakon njihovog izlaganja otiranju kako bi se odredila razlika u obojenju, te je također izvršena vizualna procjena u svrhu određivanja stupnja prijenosa boje na podlogu za otiranje.

Termokromne boje analizirane u sklopu ovog istraživanja pokazale su se najstabilnijima na nepremazanim, upojnim tiskovnim podlogama.

Ključne riječi:

termokromna boja, promjene obojenja, otiranje, tiskovna podloga, ispitivanje

S A D R Ź A J

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj rada	3
2. Teorijski dio.....	4
2.1. Tiskarske boje	4
2.1.1. Sastav tiskarskih boja.....	4
2.1.2. Sušenje tiskarskih boja.....	6
2.2. Površinska svojstva papira	7
2.3. Važnost provođenja testa otiranja	8
2.4. Kromogeni materijali	9
2.5. Termokromne boje	9
2.5.1. Termokromne boje na bazi tekućih kristala	10
2.5.2. Termokromne boje na bazi leuko bojila.....	11
2.5.3. Otiskivanje termokromnih boja	13
2.5.4. Primjena termokromnih tiskarskih boja u marketingu.....	15
2.5.4.1. Primjeri termokromnih boja u marketingu.....	16
3. Eksperimentalni dio	18
3.1. Plan rada i metodologija istraživanja	18
3.2. Korišteni materijali.....	18
3.3. Korišteni uređaji i metode	20
3.4. Rezultati istraživanja.....	27
3.4.1. Rezultati ispitivanja glatkosti papira metodom po Bekk-u	27
3.4.2. Otiranje.....	29
4. Diskusija rezultata istraživanja	36
5. Zaključak.....	37
6. Literatura	38
7. Popis tablica i slika	41

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.

Svaki kvalitetan tisak, a posebno onaj koji se odnosi na ambalažu, podrazumijeva otiske koji trebaju imati zadovoljavajuću otpornost na otiranje, savijanje i sljepljivanje. Takvi otisci trebaju dobro prijanjati uz tiskovnu podlogu i biti fleksibilniji, svjetlostalni, kemijski stabilni, otporni na toplinu, duboko smrzavanje, lakiranje, laminiranje itd. Otiranje je jedan od čimbenika koji može bitno utjecati na kvalitetu i izgled finalnog proizvoda (otiska). Do otiranja može doći još za vrijeme tiska (mehaničkim djelovanjem prilikom prijenosa otiska između tiskovnih agregata ili prilikom savijanja na stroju za savijanje). Otiranje se može pojaviti i tijekom transporta ambalaže od tiskare do krajnjeg korisnika i prilikom manipulacije ambalažom [1].

Kromogene tiskarske boje su boje koje uslijed vanjskog podražaja mijenjaju obojenje te na taj način daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost. Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su termokromni i fotokromni materijali. Termokromne tiskarske boje spadaju u grupu kromogenih boja koje mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene temperature. Sve češće se koriste u području tzv. „pametne ambalaže“, kod sigurnosnog tiska i u komercijalne svrhe. Uz zaštitnu i dekorativnu ulogu dodaju i funkcionalni aspekt. One se najčešće otiskuju na prehrambenoj ambalaži gdje dolaze u funkciji temperaturnih indikatora.

Termokromne boje 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 inkapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. 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. Problematika primjene termokromnih boja uvelike je vezana uz otpornost na svjetlo. Tako da se danas većinom koriste samo za primjene koje neće biti izložene direktnom sunčevom svjetlu [2].

1.1 Cilj rada

Ispitivanja provedena unutar ovog završnog rada imala su za cilj odrediti otpornost otisaka termokromnih boja prema otiranju.

Osim da što točnije prikaže original, cilj je svake grafičke reprodukcije i taj da taj prikaz čim dulje ostane nepromijenjen, odnosno da se što manje mijenja s obzirom na različite vanjske utjecaje.

Termokromne boje predstavljaju relativno nova rješenja u oblikovanju tzv. pametne ambalaže. One se najčešće otiskuju na prehrambenoj ambalaži gdje dolaze u funkciji temperaturnih indikatora. Budući da su koloranti u termokromnim bojama mikrokapsulirani, te boje su osjetljivije na abraziju od konvencionalnih tiskarskih boja, pa se ne preporuča izlaganje takvih otisaka oštrim mehaničkim uvjetima. Zbog toga je u ovom radu istražena mehanička otpornost termokromnih boja otisnutih na različitim tiskovnim podlogama kako bi se u što većoj mjeri definirala kvaliteta otisaka i kako bi se za primjenu tih boja odredila optimalna tiskovna podloga.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Tiskarske boje

Tiskarskom bojom podrazumijevamo supstancu koja posjeduje određeno obojenje i ima sposobnost da se u toku procesa tiska veže za podlogu na koju se otiskuje. To su složeni koloidni i/ili molekularni disperzni sustavi, a sastavljene su od pigmenata i/ili bojila, punila (pomoćnog pigmenta), veziva (ulja, smola, otapala), sušila (sikativa) te različitih dodataka. Disperzni sustav tiskarske boje sastoji se od čvrste disperzne faze (pigmenta) u tekućem disperznom sredstvu (vezivu), koji ujedno predstavljaju osnovne komponente [3,4].

2.1.1 Sastav tiskarskih boja

Tiskarske boje sastavljene su od:

- pigmenata i/ili bojila
- punila (pomoćnog pigmenta)
- veziva (ulja, smola, otapala)
- sušila (sikativa)
- različitih dodataka

Pigmenti (*engl. pigment*) su krute, kemijski čiste tvari koje pomiješane s prikladnim vezivom daju obojenje boji, a po prirodi su netopivi u vezivu, ali se u njemu moraju dobro dispergirati i dobro njime močiti. U vezivu su dispergirani u finom usitnjenju sve do nanometarskih čestica, te s njime čine koloidne disperzije. Osnovni su dio tiskarske boje, vidljiv oku pri tisku koji joj daje određenu konzistenciju. Pigmenti se najopćenitije dijele prema podrijetlu na prirodne i umjetne (sintetičke) te prema kemijskom sastavu na anorganske (kromova žuta, milori plava, titan-dioksid, molibdat narančasta, kadmijev pigment) i organske (azo pigmenti, soli kiselih boja, soli kompleksa lužnatih boja, ftalocijanini, VAT pigmenti i miješani tipovi) [5].

Bojila (*engl. dye, dyestuff*) su krute organske tvari koje daju obojenje tiskarskim bojama. Za razliku od pigmenata bojila se uglavnom potpuno otapaju u otapalu (vezivu) s kojima tvore molekularne disperzije. Upravo zbog disperzije na molekularnoj razini (zbog finog disperziteta) bojila su sjajna, vrlo izdašna i transparentna. Glavni nedostatak bojila je njihova mala molekularna masa. Prema podrijetlu bojila se dijele na prirodna i umjetna (dobivaju se sintezom iz aromatskih ugljikovodika i srodnih spojeva iz katrana kamenog ugljena) [5].

Punila (*engl. extenders*) tiskarskih boja (pomoćni pigmenti) su krute anorganske tvari (kemijski čiste tvari) prirodnog ili umjetnog (veća upotreba) podrijetla. Djelomično zamjenjuju skupe pigmente te smanjuju cijenu tiskarskih boja i mijenjaju reološka svojstva tiskarskih boja. U pravilu ne mijenjaju ton tiskarske boje, ali mogu smanjiti intenzitet obojenja. Punila su fino zrnati bijeli anorganski prašci. Kao i pigmenti, netopiva su u vezivima. Zajedno s vezivima daju transparentnu disperziju. Najpoznatija punila su barijev sulfat, milovka ili talk, kaolin, magnezijev karbonat, aluminijski hidroksid, kalcijev karbonat, glina i silicijev dioksid [6].

Vezivo je tekuća komponenta tiskarskih boja koja služi da čestice pigmenata veže u masu odgovarajuće konzistencije te da boji osigura neophodna kemijsko-fizikalna svojstva. Zadatak mu je da čestice pigmenata izolira jedne od drugih i da ih drži u jednoličnoj disperziji sve do dolaska boje na tiskovnu podlogu. Vezivo po sastavu može biti: viskozna tekuća tvar (različita ulja), otopina dobivena otapanjem krute smole u ulju (guste boje), otopina dobivena otapanjem krute smole u organskom otapalu (rijetke boje), vodena emulzija dobivena emulgiranjem krute smole s vodom.

Veziva za tiskarske boje možemo podijeliti u osnovne četiri skupine: **nesušiva veziva** (izrađena na temelju nesusivih ulja), **sušiva veziva** (izrađena na temelju sušivih ulja), **kompozicijska veziva** (mješavina sušivih i nesusivih ulja i raznih smola) te **hlapljiva veziva** (izrađena na temelju smola otopljenih u organskim otapalima) [7].

Sušila (sikativi) su tvari koje se dodaju tiskarskoj boji u cilju poboljšanja njene sušivosti, ubrzavaju sušenje tiskarskih boja koje se suše oksipolimerizacijom. Po kemijskom sastavu su organski spojevi, najčešće oleati, rezinati i naftenati kobalta (Co), mangana (Mn) i olova (Pb). Kod svih sikativa na sušenje djeluju kationi, dok o anionima ovisi topivost sikativa u vezivu boje. Sušila se međusobno razlikuju po brzini i načinu sušenja [7].

Dodaci tiskarskim bojama poboljšavaju određena svojstva boja ili otklanjaju nepoželjne pojave u tisku. Trebaju se lako povezati (inkorporirati) s vezivom ili gotovom tiskarskom bojom. Dodaci tiskarskih boja su voskovi, ulja i masti, antioksidansi, tvari za močenje, mirisi itd. [7].

2.1.2 Sušenje tiskarskih boja

Dobar otisak je onaj otisak gdje je postignuta dobra povezanost tiskarske boje s podlogom na koju se tiska. Otisak mora biti otporan prema otiranju, brisanju i pritisku, a to je u direktnoj vezi sa sušenjem boje. Adekvatno sušenje utječe i na pravilan rad strojeva za tisak jer se boja ne smije sušiti na valjcima za vrijeme tiska ili u periodima kratkog mirovanja stroja. Razlikujemo sušenje koje nastaje oksidacijom (oksipolimerizacijom) veziva, sušenje prodiranjem (upijanjem) veziva u tiskovnu podlogu, sušenje hlapljenjem (isparavanjem) otapala i sušenje taloženjem. To su ujedno 4 glavna mehanizma pomoću kojih se suše tiskarske boje iako se u praksi boje suše kombinacijom navedenih mehanizama. Brzina sušenja ovisna je o svojstvu sušivosti boje (vrsta i sastav veziva), svojstvima upojnosti podloge na koju se tiska (neupojna, slabo upojna, upojna), debljini otisnutog sloja boje, konzistenciji boje, doziranju boje na stroju, vlažnosti i temperaturi (mikroklimi) radioničke atmosfere, visini kupa u kojem je otisnuta naklada izložena sušenju. Pojam sušenje uključuje sve procese koji se odvijaju nakon prijenosa boje na tiskovnu podlogu, omogućavajući čvrstu vezu boje s podlogom te odgovarajuću doradu i uporabu samog grafičkog proizvoda. U konvencionalnim tehnikama tiska otiskuje se s tekućom bojom na tiskovnu podlogu nakon čega se boja treba osušiti u što kraćem vremenskom roku, odnosno iz tekućeg prijeći u kruto agregatno stanje. Sušenje otisnutog sloja boje općenito dijelimo u dvije faze: početno

sušenje (prihvatanje) boje (*engl. set*) kojim otisak postaje „suh na dodir“ te završno otvrdnjavanje (*engl. dry*) kojim otisak postaje potpuno suh. Sušenje boje popraćeno je brojnim kemijskim i fizikalnim procesima koji ovise o svojstvima veziva [8].

2.2 Površinska svojstva papira

Površinska svojstva papira kao što su primjerice upojnost, glatkost i hrapavost nemaju prevelikog utjecaja na nesmetano odvijanje tiska (*engl. Runnability*), ali uvelike utječu na konačnu kvalitetu otiska (*engl. Printability*) [9].

Pod glatkošću neke površine podrazumijevamo približavanje te površine idealnoj ravnini. Hrapavost je devijacija od idealne ravnine. Glatkost ovisi o rasporedu vlaknaca na površini, količini i finoći punila, stupnju mljevenja i načinu glačanja papira. Istraživanja su pokazala da manje gladak, mekši papir daje bolji otisak od papira koji je glađi, ali tvrd [10].

Otiranje je problem koji se najčešće javlja kod papira s relativno grubom strukturom, kojima je površina znatno abrazivnija u usporedbi s površinom glatko premazanih papira. Ako su otisnute površine u kontaktu te se trljaju pod pritiskom, može doći i do čupanja boje s podloge.

Premazi kod sjajno premazanih papira sastoje se od finih pigmenata koji im omogućavaju glatku površinu niske abrazivnosti. Premazi kod mat premazanih papira sastoje se od grubih čestica pigmenata, nepravilnog oblika koje raspršuju zrake svjetlosti u svim smjerovima. Površina tih papira je znatno abrazivnija, grublje strukture što rezultira jačim otiranjem tiskarske boje koja je u trenutku dodirivanja dviju tiskovnih podloga, jedini sloj između njih. Za vrijeme i nakon procesa tiska otisnuta tiskovna podloga dolazi u kontakt s mnogim površinama, najčešće drugim tiskovnim podlogama prilikom čega je izložena određenom stupnju abrazivnog trošenja. U tom trenutku otpornost tiskarske boje i papira prema otiranju dolazi do izražaja [11, 12].

2.3 Važnost provođenja testa otiranja

Otpornost prema otiranju je karakteristika kojom se ispitivanjem određuje otpornost gotovog (suhog) otiska na skidanje (razmazivanje) sloja boje uslijed trenja prilikom trljanja dvaju otisaka ili prilikom trljanja ispitivanog otiska i nekog drugog materijala. Određena otpornost na trljanje zahtijeva se od svih otisaka, no ovo je ispitivanje naročito bitno za ambalažu s tiskom. Kod takvih je proizvoda otisak izložen trljanju s metalom pri izradi i punjenju ambalaže, a trljanje među otiscima je izrazito pri transportu. Međutim, dobra otpornost prema otiranju danas se traži od gotovo svakog otisnutog grafičkog proizvoda uključujući i dnevne tiskovine. Zbog toga otisnuti materijal mora posjedovati određenu otpornosti prema otiranju (abrazivnom trošenju), a tiskarska boja mora biti pripremljena na takav način da se otpornost prema otiranju poveća [13].

Testovi otiranja provode se u svrhu pokazatelja ponašanja otisaka u različitim uvjetima i okolnostima rukovanja otisnutim materijalom. Otisnuti materijal, a s njim u kombinaciji i tiskarska boja trebala bi posjedovati određenu otpornost prema abrazivnom trošenju. Do problema s otiranjem najčešće dolazi zbog toga što ne postoji standardna boja koja bi se mogla otisnuti na svim vrstama papira, odnosno tiskovnim podlogama. Zbog toga tiskar mora odabrati posebno formuliranu boju dobre otpornosti prema otiranju ili pak onu za koju je već ustanovljeno da ima dobru otpornost prema otiranju u kombinaciji s odabranom tiskovnom podlogom.

Kako bi se bojama povećala otpornost prema otiranju, najčešće im se u formulaciju dodaju voskovi ili pak sušiva ulja poput lanenog ulja. Na otiranje također može utjecati i vrsta, količina i veličina čestica pudera kojima se otisci pudraju u završnoj fazi tiskarskog procesa radi sprečavanja sljepljivanja otisnutih araka. Preporuča se izbjegavanje korištenja velikih i grubih čestica pudera. Kako bi otisci imali dobru otpornost prema otiranju, boja se mora do kraja osušiti. Preporučeno vrijeme sušenja otisaka nanesenih na premazane papire prije njihove dorade ili transporta iznosi najmanje 24 sata, dok se za nepremazane papire to vrijeme udvostručuje [2, 14].

2.4 Kromogeni materijali

Kromogeni materijali, odnosno kromogene tiskarske boje, mijenjaju obojenje, ton boje pod utjecajem nekog vanjskog podražaja. S obzirom na vrstu vanjskog podražaja na kojeg boje mogu reagirati kromogene tiskarske boje se dijele na: termokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene temperature), fotokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem svjetla), elektrokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene električnog polja u blizini), halokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene pH vrijednosti), piezokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem pritiska), biokromne boje (mijenjaju obojenje pod utjecajem biokemijske reakcije). Od svih navedenih vrsta, najviše se koriste fotokromne i termokromne boje. Osim podjele s obzirom na podražaj koji uzrokuje promjenu, kromogene se boje mogu podijeliti i s obzirom na trajanje same promjene, pa se prema tom kriteriju one dijele na reverzibilne i ireverzibilne boje. Reverzibilne boje mijenjaju obojenje samo za vrijeme trajanja podražaja (uzroka promjene), dok ireverzibilne boje zadržavaju promijenjeno obojenje i nakon što podražaj prestane djelovati .

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 [2, 15, 16].

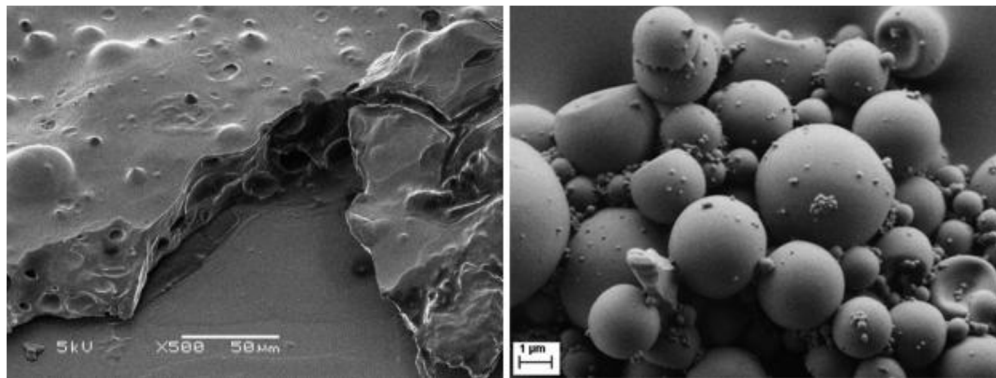
2.5 Termokromne boje

Termokromne boje spadaju u skupinu kromogenih tiskarskih boja i mijenjaju obojenje prilikom izlaganja određenim temperaturama. Ta promjena je klasificirana kao dio termokromizma, što je bilo koja promjena u boji uslijed izloženosti određenoj temperaturi.

Termokromni sustavi mogu biti reverzibilni (promjena u boji je višekratna) ili ireverzibilni (promjena boje je jednokratna i trajna). Ireverzibilne boje mogu u početku biti neobojene 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 (koriste se da upozore potrošača na opasnost), tiskarske boje s nižom aktivacijskom temperaturom mijenjaju se od intenzivnog obojenja prema obezbojenom (koriste se kao oznake na ambalaži indicirajući hlađenje proizvoda) i tiskarske boje s aktivacijskom temperaturom tjelesne temperature koje se aktiviraju na dodir (kosti ste se kao dekorativne oznake na ambalaži) .

Dva su tipa termokromnih tiskarskih boja: na bazi tekućih kristala i leuko bojila (slika 1.). Sustav koji je danas u najčešćoj upotrebi je onaj na bazi leuko bojila. Termin "sustav" koristi se iz razloga jer ti materijali nisu bojila u konvencionalnom smislu [2, 15].



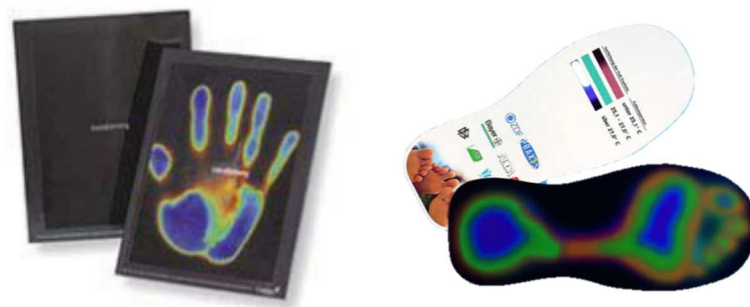
Slika 1. SEM snimka termokromne boje na bazi tekućih kristala (lijevo) i leuko bojila (desno)

[18]

2.5.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje na bazi tekućih kristala koriste se rjeđe od onih na bazi leuko bojila, jer su osjetljivi na mehanička oštećenja i s njima je teže raditi zbog njihove debljine, masnoće i ljepljivosti te zahtijevaju posebne uvjete prilikom otiskivanja i rukovanja. Prednost im je što su osjetljivije na temperaturne promjene, zbog čega se i koriste u slučajevima kada su bitne indikacije i jako malih temperaturnih pomaka. Mogu biti

otisnute na raznim materijalima, a za što bolji vizualni efekt boje preporuča se promatranje nasuprot crnoj pozadini (slika 2.). Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red kao i kristali, 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. Tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mijenjanje spektra boja u određenom rasponu temperature, a hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju [2, 15] .



Slika 2. Primjer termokromne boje na bazi tekućih kristala [24]

2.5.2 Termokromne boje na bazi leuko bojila

Boje na bazi leuko bojila češće se primjenjuju od onih na bazi tekućih kristala jer su snažnija i jeftinija, a najviše na ambalaži proizvoda koji zahtijevaju ne toliko precizne indikacije (slika 3.), na primjer kod ambalaže za kavu ili hladne napitke, gdje je dovoljno znati samo da li je napitak vruć, topao ili hladan, a koliko stupnjeva točno ima nam kao potrošačima u tom slučaju nije bitno.

Reverzibilni termokromni organski materijali najčešće se sastoje od najmanje tri komponentne, a to su bojila (koloranti), kolor razvijajući i otapala. Za postizanje željenog efekta te su komponente pomiješane u definiranim omjerima i obično su inkapsulirane u svrhu zaštite. Promjena boje pojavljuje se kroz dvije reakcije, odnosno između bojila i razvijajuća te između otapala i razvijajuća. Prva od ove dvije interakcije prevladava pri nižim temperaturama na kojima se otapalo nalazi u krutom stanju, tvoreći obojenje u kompleksu bojila i razvijajuća. Povećanjem temperature, otapalo prelazi u tekući oblik i uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijajuća, što sustav pretvara u bezbojno stanje. Prilikom ponovnog hlađenja, otapalo se stvrdne, a razvijajući i bojilo se vrata u prvobitno

stanje. Kod ireverzibilnih boja na bazi leuko bojila, nema vraćanja u prvobitno stanje. Druga interakcija između razvijaača i otapala smatra se najbitnijom za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Neke leuko tiskarske boje se mogu mijenjati iz jedne boje u drugu boju, a to se postiže bojama koje su kombinacija leuko bojila i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja. Temperatura na kojoj se događa proces obojenja i obezbojenja ovisi o temperaturi na kojoj se otapa otapalo i ona se naziva temperaturom aktivacije (T_A). Iako su termokromne boje na bazi leuko bojila dostupne u različitim temperaturama aktivacije, od -15°C do 65°C , većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, na hladno ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), na temperaturu ljudskog tijela ($\sim 31^{\circ}\text{C}$) i na vruće ($\sim 43^{\circ}\text{C}$). Budući da leuko bojila apsorbiraju svjetlo, moraju biti otisnute na što svjetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj [2,15].



Slika 3. Primjer termokromne boje na bazi leuko bojila [24]

2.5.3 Otiskivanje termokromnih boja

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsuliranim „pigmentom“ danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: offsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom. Osim gotovih pripremljenih tiskarskih boja na izboru su i prah, odnosno pigmenti, ali i disperzije. Pokritnost termokromnih boja je slaba pa su potrebni deblji nanosi boje kako bi se dobio bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila podloga. Najbolje rezultate najčešće daje sitotisak, zatim duboki tisak, fleksotisak, dok najslabije rezultate daje offsetni tisak. Razlog za to je debljina nanosa koju možemo postići određenom tehnikom tiska. Glavna prednost sitotiska je ta što je tom tehnikom moguće otiskivati na skoro bilo koji materijal i format pa je i područje primjene vrlo široko. Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i na papirnatim i plastičnim vrećama. U industrijskim primjenama otiskuje se na površinu CD-a i DVD-a, na keramičke pločice, prijenosna računala i na komponente tiskane elektronike kao što su RFID oznake. Jedno od glavnih tržišta sitotiska je i tekstilna industrija, a također ovo je i tehnika koju koriste mnogi umjetnici za stvaranje umjetničkih djela. Kod sitotiska je moguće primijeniti vrlo debeli sloj boje. Budući da su termokromne tiskarske boje pri specifičnoj temperaturi obojene, a iznad nje obojene, moguće ih je kombinirati s drugim termokromnim bojama i/ili s konvencionalnim bojama te na taj način povećati i opseg boja. Offsetni tisak pripada indirektnom tisku budući da se slika s tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi offsetnim cilindrom. Zbog toga je potrebno da su čestice pigmenta offsetnih boja manje nego one u sitotiskarskim bojama, jer na taj način imaju i veću mehaničku stabilnost. Kod termokromnih tiskarskih boja situacija je ista, termokromne offsetne boje imaju manje kapsule nego sitotiskarske termokromne boje [2].

Tablica 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge [17, 18]

Vrste termokromnih boja	Prikladne tiskovne podloge	Karakteristike
Epoksi boje za sitotisak	Staklo i keramika; također se može tiskati na plastici i metalu (aluminij, nehrđajući čelik)	Jednom osušena, boja pokazuje veliku otpornost na abraziju i deterđente. Pri tisku na staklo, boja u većini slučajeva stvara otisak otporan na sredstava za pranje posuđa.
Boje za tampon tisak	Prikladne tiskovne podloge uključuju plastične materijale (ABS, poliamidi, polikarbonati, prethodno obrađeni polietilen- PE i polipropilen- PP), papir, karton, staklo i keramiku	Na brojnim tiskovnim podlogama ove boje imaju prihvatljivu otpornost na abraziju ukoliko je sušenje provedeno u optimalnim uvjetima.
Offsetne boje za tisak na arke	Upojni papir i kartoni (ljepenke)	Aplikacije kao što su etikete, naljepnice, karte i ostalo
Boje za sitotisak temeljene na otapalima	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku (obrađeni polietilen i obrađeni polipropilen, polikarbonat), premazani papir i karton (ljepenka)	Boja pokazuje dobru otpornost na otiranje
Uv sušeće fleksografske boje	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku (TC polietilen i TC polipropilen), papir, premazani papir i karton (ljepenka)	Prikladan za tisak <i>in-line</i> na velikom rasponu tiskovnih podloga za aplikacije kao što su etikete, naljepnice, karte, kartone/ljepenke, omogućuju da je boja potpuno suha nakon izlaganja UV svjetlu
Uv sušeće sitotiskarske boje	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući papir, plastiku (polietilen, TC polipropilen), premazani papir i karton (ljepenka)	Pokazuje dobru otpornost na otiranje; ako se traži visok stupanj otpornosti tada se preporuča lakiranje ili laminiranje otisaka zaštitnim slojem
Boja za fleksotisak bazirana na vodi	Upojni papir i karton (ljepenka)	Prikladna za tisak <i>in-line</i> na papir, karton i ljepenuku za aplikacije kao što su etikete,

		naljepnice, karte i panele; pokazuje dobru otpornost na otiranje na upojnim podlogama; lak ili laminate treba upotrijebiti ako se zahtijeva visok stupanj otpornosti ili ako će proizvod nakon tiskanja biti izložen u vlažnim uvjetima
Boja na bazi vode za bakrotisak	Upojni papiri i karton (ljepenka)	Za aplikacije kao što su etikete, naljepnice, karte i kartone
Tekstilna boja za sitotisak bazirana na vodi	Tekstilne podloge	Po tiskanju posjeduju mat efekt; boja pokazuje visoku postojanost prema suhim i mokrim uvjetima, kao i otpornost na ručno pranje ako je osušena prema preporukama; ne smije se izlagati strojnom pranju
Sitotiskarska boja bazirana na vodi	Upojni papir i i karton (ljepenka)	Za aplikacije kao što su etikete, naljepnice, karte i kartone; otisci posjeduju mat efekt

2.5.4 Primjena termokromnih tiskarskih boja

Iako su se pojavile na tržištu još davnih 70-ih, termokromne boje su se tek zadnjih godina počele intenzivnije koristiti. U današnje vrijeme imaju dvije glavne uloge korištenja, a to su funkcionalna i dekorativna upotreba.

Termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli su 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.

U komercijalne svrhe pronađene su mnogobrojne mogućnosti primjene, od dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. 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.

Uređaji koji ambalažu čine „pametnom“ mogu se podijeliti u 3 skupine. Prva skupina su vanjski indikatori koji su pričvršćeni na vanjski dio ambalaže. U ovu skupinu spadaju vremensko-temperaturni indikatori i indikatori oštećenja ambalaže. Druga skupina su unutrašnji indikatori koji su pričvršćeni s unutrašnje strane ambalaže. Neki od tih indikatora su indikatori kisika, ugljičnog dioksida, i mikrobiološki indikatori. Treća skupina su indikatori koji daju bolje i detaljnije informacije o proizvodu. Ova skupina uključuje posebne kodove (Matrix, QR i slične) koji mogu pohraniti puno informacija o samom proizvodu i uređaje koji omogućuju praćenje, zaštitu od krađe i krivotvorenja. Studija provedena na nizozemskom KCPK institutu pokazala je da su potrošači spremni platiti više za proizvod čija ambalaža ima vremensko-temperaturni indikator ili indikator svježine zbog toga što im je to dodatna garancija da je proizvod koji konzumiraju siguran, kvalitetan i svjež. U vezi indikatora, potrošače najviše brine potencijalna nepouzdanost indikatora, zdravstvena ispravnost hrane koja je u doticaju s indikatorom i kako oni utječu na okoliš (reciklaža) [2, 17].

2.5.4.1 Primjeri termokromnih boja u marketingu

Jedan primjer takvog proizvoda su testeri na baterijama koji se sastoje od otisnute strukture slojeva. Jedan sloj bazira se na električno provodnoj boji, a drugi na termokromnoj tiskarskoj boji.

Mnoge poznate marke prehrambenih proizvoda prepoznale su prednosti termokromnih boja u otiskivanju ambalaže (slika 4.).

Neke od njih su Coca Cola, Bacardi, Guinness koji na etiketama prikazuju kada je piće dovoljno rashlađeno, Pizza Hut da je jelo dovoljno vruće i Mars čokoladice određene skrivene poruke [17].



Slika 4. Primjeri oznaka otisnutih termokromnim bojama [24]

Kod domaćih proizvođača, termokromne boje su korištene za etikete na alkoholnim pićima (Ožujsko i Pan), gdje su kao temperaturni indikatori pokazivale je li piće dovoljno rashlađeno za konzumaciju.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Plan rada i metodologija istraživanja

Cilj ovog istraživanja je ispitati otpornost termokromnih boja otisnutih na različitim papirnatim tiskovnim podlogama (papiri i polukartoni) na otiranje. Svi su uzorci prije ispitivanja klimatizirani u standardnim uvjetima prema ISO 187 standardu ($23 \pm 1^\circ\text{C}$, $50 \pm 2\%$ relativne vlažnosti zraka). Svim je ispitivanim podlogama Bekkovom metodom prethodno određena glatkost.

Testovi ispitivanja otpornosti na otiranje provedeni su na tribometru Hanatek. Sustav radi na principu rotacije disk na disk uz točno definiran pritisak i broj okretaja (otiranja), pri čemu se ispitivani otisak stavlja na gornji, a bijeli nepremazani offsetni papir na donji disk.

Ispitivani uzorci podvrgnuti su vizualnoj procjeni i kolorimetrijskim mjerenjima. Vizualna procjena izvršena je nakon provedenih testova otiranja pod standardnim dnevnim svjetlom (Iluminant D 65) u Macbeth Judge II uređaju. Svrha kolorimetrijskih mjerenja bilo je utvrđivanje oštećenja na otiscima, kao posljedice otiranja, koja se manifestiraju promjenom u obojenju. Iz tog razloga kolorimetrijska su mjerenja vršena prije i nakon provedenih testova otiranja.

Rezultati istraživanja prikazani su u tablicama. Usporedbom dobivenih rezultata donesen je zaključak ovog istraživanja.

3.2 Korišteni materijali

Termokromne boje tiskane su na dva sjajno premazana i dva nepremazana papira/polukartona.

Osnovne karakteristike odabranih tiskovnih podloga (gramatura, debljina i specifični volumen) prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Osnovna svojstva tiskovnih podloga

Vrsta tiskovne podloge	Gramatura (g/m ²)	Debljina (mm)	Specifični volumen (cm ³ /g)
Sjajno premazani papir	115	0,087	0,44
Sjajno premazani polukarton	200	0,173	1,50
Nepremazani papir	140	0,159	1,14
Nepremazani polukarton žuti	240	0,343	1,27

Boje odabrane za otiskivanje bile su dvije termokromne offsetne boje, proizvođača CTI®. To su bile vinsko crvena i zelena boja na uljnoj bazi s leuko bojilima kao nositeljima obojenja. Njihove aktivacijske temperature iznosile su 63°C za vinsko crvenu i 45°C za zelenu boju. Za obje boje bilo je karakteristično da počinju mijenjati obojenje povećanjem temperature kod oko 4°C s donje granice aktivacijske temperature te pri tom prelaze u drugu boju, vinsko crvena u plavu, a zelena u žutu. Promjena boje je reverzibilna, tj. početna boja vraća se hlađenjem. Kada je temperatura boje spuštena na otprilike 3°C s gornje granice aktivacijske temperature, otisak počinje dobivati prvotnu boju i nastavlja sve do potpunog obojenja.

Ove je boje potrebno tiskati na nepremazane, upojne podloge kod kojih boje pokazuju dobru stabilnost i otpornost prema otiranju. U standardnom offsetnom tisku preporuča se tisak u nekoliko nanosa (prolaza) kako bi se postigao zadovoljavajući intenzitet obojenja na odabranim tiskovnim podlogama. Ove boje nisu stabilne kod izlaganja vanjskom svjetlu pa je preporuka da ih se minimalno izlaže istom kako bi se izbjegla degradacija izazvana UV zračenjem. Isto tako osjetljive su na mnoge kemikalije pa proizvođač predlaže da se, kako boju tako i same otiske, skladišti na suhom i hladom mjestu (na temperaturi ne višoj od 27°C), dalje od kemikalija i utjecaja svjetlosti. Rok trajanja im je 12 mjeseci. Ove termokromne offsetne boje dostupne su u različitim bojama, a dostupne su i u drugim aktivacijskim temperaturama, od -5 do 60°C. Pogodne su tisak za sigurnost dokumenata, promotivne materijale, naljepnice s indikatorima temperature, igre, i sl. [19].

Tablica 3. Svojstva termokromnih boja [19]

Termokromne CTI® boje	Standardni offset tisak
Viskoznost (na 25°C)	180-300 poise
Udio hlapivih tvari	< 6,4%
Udio krute tvari	79 %
Preporučena podloga	Nepremazani papir

3.3 Korišteni uređaji i metode

Glatkost papira ispitana je na uređaju PTI-Line Bekk (slika 5.), prema TAPPI standardu T479.



Slika 5. Uređaj PTI-Line Bekk [21]

PTI-Line Bekk uređajem mjeri se glatkost papira i sličnih materijala metodom prema Bekk-u. Uređaj ima jednu mjernu glavu za ispitivanje glatkosti papira prema navedenom standardu. Sastoji se od zaslona osjetljivog na dodir koji omogućuje grafički prikaz rezultata, staklene pločice i mjerne glave te sadrži integrirano računalo. Ispitivanje se provodi na način da se uzorak za ispitivanje stavlja na staklenu pločicu iznad koje se nalazi mjerna glava, s ispitivanom stranom okrenutom prema dolje. Mjerenje započinje pritiskom tipke Start te se mjerna glava spušta na uzorak pritišćući ga na staklenu pločicu masom od 10 kg. Zatim se spremnik za zrak isprazni pomoću vakuumskih pumpi do unaprijed određenog tlaka od 50,7 kPa. U spremnik se usisava

preostali zrak između površine papira i staklene pločice sve dok tlak ne padne na 48.0 kPa. Količina preostalog zraka ovisi o hrapavosti ispitivanog materijala. Vrijeme potrebno za usisavanje potrebnog volumena zraka (10 ml) kako bi se postigao tlak u spremniku od 48.0 kPa, mjeri se u sekundama. Uređaj omogućuje mjerenja s 3 različita volumena zraka: 10 ml (1/1), 1 ml (1/10), 0.5 ml (1/20). Mjerno područje iznosi 10 cm², a instrument daje rezultate s točnošću od 0.01 sekundi. Ovim ispitivanjem mjeri se glatkost površine papira pod umjerenim pritiskom, a mjerenje se izvodi prema TAPPI standardu T 479 te se vrši na 5 uzoraka s obje strane papira. Glatkost papira prema Bekk-u izražava se u sekundama, a iznos je veći što je površina papira glada [20].

Tablica 4. Tehničke karakteristike uređaja PTI-Line Bekk [21]

Električni priključak	110 - 230 V / 50 - 60 Hz
Priključak vode	Ne
Komprimirani zrak	400 - 600 kPa
Dimenzije	(v) 27 x (š) 68 x (d) 60 cm

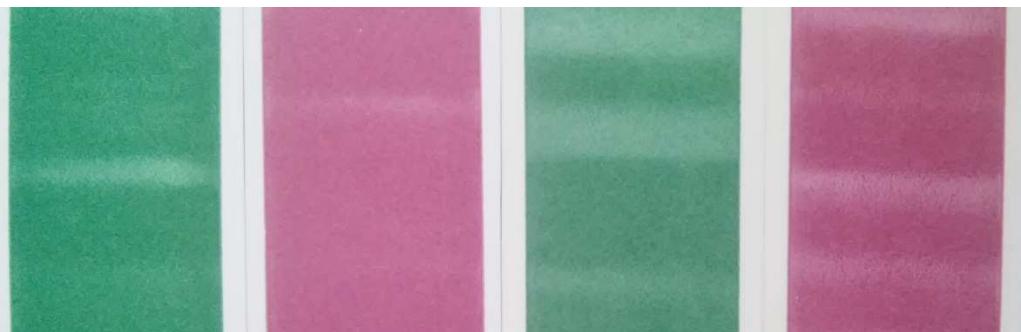
Otiskivanje odabranih boja provedeno je na stroju Prufbau Multipurpose Printability Testing System (slika 6.).



Slika 6. Uređaj Prufbau Multipurpose Printability Testing System

Osim za otiskivanje, ovaj uređaj služi i za ispitivanje interakcije boje i tiskovne podloge pod različitim uvjetima (tlak, temperatura, brzina). Omogućuje otiskivanje na raznim materijalima, kontrolu brzine tiska te kontrolu debljine nanosa boja. Prilikom otiskivanja na valjke za razribavanje laboratorijskom pipetom nanosilo se $1,5 \text{ cm}^3$ boje dok se otiskivanje provelo pri pritisku od 600 N. Za jednoliki nanos boje na svim uzorcima, nakon svakog otiskivanja na valjke za razribavanje dodalo se $0,1 \text{ cm}^3$. Otisnuti uzorci su se sušili na zraku pri sobnoj temperaturi, a test otiranja proveden je nakon isteka od minimalno 8 dana kako preporuča standard BS 3110 [21].

Nakon otiskivanja na sjajno premazanim papirima primijećeno je nejednoliko prihvaćanje tiskarske boje, odnosno otisci su djelovali vizualno neujednačeno (slika 7.). Na nepremazanim tiskovnim podlogama to nije bio slučaj, što je u skladu s preporukom proizvođača da boje treba tiskati na nepremazane tiskovne podloge (slika 8.).



Slika 7. Otisci zelene i vinsko crvene boje na premazanom polukartonu i papiru prije otiranja



Slika 8. Otisci zelene i vinsko crvene boje na nepremazanom žutom polukartonu i papiru prije otiranja

Uređaj Hanatek RT4 Rub and Abrasion Tester (slika 9.) korišten je za ispitivanje otpornosti otisaka prema otiranju po standardu BS 3110.



Slika 9. Uređaj Hanatek Rub and Abrasion Tester [21]

Uređaj je namijenjen ispitivanju otpornosti otisaka (boja, premaza) na otiranje, struganje (abraziju) i utjecaj različitih otapala, sapuna i ulja na same otiske, odnosno skidanje sloja boje uslijed trenja koje nastaje trljanjem ispitivanog otiska i nekog drugog materijala. Ispitivanje je moguće provesti na otiscima otisnutim na različitim materijalima. Temeljni dio ovog uređaja čine dva diska različitih polumjera koji su cijelom površinom u dodiru. Djelovanjem motora diskovi rotiraju istim kutnim brzinama. Tijekom ispitivanja se ispitivani uzorak i bijeli offsetni papir nalaze na diskovima tako da je ispitivana strana uzorka okrenuta prema offsetnom papiru. Tlak među diskovima moguće je regulirati postavljanjem utega različite mase na gornji disk. Djelovanjem trenja između diskova, odnosno trljanjem ispitivanog uzorka i bijelog offsetnog papira dolazi do prijenosa boje s uzorka na papir. Tlak koji djeluje na uzorke iznosi 0.5, 1.0 i 2.0 p.s.i. (*engl. Pound per square inch- funta po kvadratnom inču*), što u SI sustavu iznosi 3.5, 6.9 i 13.8 kPa. Na uređaju se nalazi i cijev s dovodom zraka, tzv. fen, koja raspuhuje čestice prašine s uzorka tijekom ispitivanja. Broj okretaja (otiranja) moguće je regulirati prema potrebi (npr. na 20 ili 40 okretaja) [22].

Nakon otiranja uspoređujemo prijenos tiskarske boje s ispitivanog uzorka na offsetni papir, odnosno vizualno ga procjenjujemo kako bi odredili stupanj otpornosti otiska na otiranje.

Tablica 5. Tehničke karakteristike Hanatek uređaja [21]

Standardi	BS 3110
Tlak	0.5, 1.0 i 2.0 p.s.i.
Brzina	60 RPM
Težina	10 kg maksimum
Dimenzije	(v) 420 x (š) 350 x (d) 250 mm

Uz vizualnu procjenu otiranja izvršena su i spektrofotometrijska mjerenja promjene u obojenju otisaka prije i nakon njihovog izlaganja otiranju. Za razliku od vizualne procjene kod koje se uspoređuje prijenos tiskarske boje s ispitivanog uzorka na offsetni papir, kod spektrofotometrijskih mjerenja prati se promjena obojenja na samom otisku.

Spektrofotometar Ocean OpticsUSB 2000+ (slika 10.) omogućuje spektrometrijska mjerenja s vrlo kratkim vremenom integracije (1ms). Mjerenja su napravljena u CIELAB prostoru boja uz rasvjetu D65 i 10° standardnog promatrača [23].



Slika 10. Mjerenje kolorimetrijskih promjena pomoću spektrofotometra Ocean Optics USB 2000+ [18]

Pomoću spektrofotometra Ocean Optics USB2000+ izmjerene su CIELAB vrijednosti na otisnutim uzorcima, a dobivenim rezultatima omogućeno je izračunavanje vrijednosti CIEDE 2000 prema formuli:

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

Tablica 6. Tehničke karakteristike Ocean Optics USB2000+ spektrofotometra [21]

Raspon	200-1100 nm
Optička rezolucija	~0.3 – 10 nm
Odnos signal–šum	250:1
A/D rezolucija	16 bit
Dinamički raspon	8.5*10 ⁷ , 1300:1
Vrijeme integracije	1ms – 65 s
Linearnost	>99%

3.4 Rezultati istraživanja

3.4.1 Rezultati ispitivanja glatkosti papira metodom po Bekk-u

Tablice 7.-10. prikazuju rezultate ispitivanja glatkosti papira dobivene mjerenjem metodom po Bekk-u. Mjerenje je izvršeno na pustenoj i sitojoj strani papira (A, B). Zbog preporuke proizvođača da se boja otisne na upojnu tiskovnu podlogu, za otiskivanje je odabrana strana na kojoj je izmjerena manja glatkost (budući da je hrapavija strana papira u pravilu uvijek upojnija).

Tablica 7. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na sjajno premazanom papiru

	GLATKOST [s]	
	A	B
\bar{x}	886,5	914,5
σ	69,1	48,5

\bar{x} - aritmetička sredina pet mjerenja

σ - standardna devijacija

Tablica 8. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na sjajno premazanom polukartonu

	GLATKOST [s]	
	A	B
\bar{x}	314,3	441,6
σ	7,0	15,1

\bar{x} - aritmetička sredina pet mjerenja

σ - standardna devijacija

Tablica 9. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na nepremazanom papiru

	GLATKOST [s]	
	A	B
\bar{x}	13,8	15,7
σ	0,4	1,0

\bar{x} - aritmetička sredina pet mjerenja

σ - standardna devijacija

Tablica 10. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na nepremazanom žutom polukartonu

	GLATKOST [s]	
	A	B
\bar{x}	2,4	2,3
σ	0,1	0,1

\bar{x} - aritmetička sredina pet mjerenja

σ - standardna devijacija

3.4.2 Otiranje

a) Rezultati vizualne procjene otpornosti otisaka na otiranje

Dobiveni otisci na odabranim tiskovnim podlogama nakon sušenja su podvrgnuti procesu otiranja. Otiranje je provedeno u tri serije u kojima se mijenjao broj otiranja (20, 40) i pritisak na diskove u dodiru (3.5 kPa, 6.9 kPa i 13.8 kPa). Za svaki uzorak napravljena su po dva ispitivanja kako bi se odbacile moguće pogreške i odstupanja dobivena tijekom mjerenja. Provedeno je 40 otiranja (okretaja) pri pritiscima od 3.5 kPa i 6.9 kPa te 20 otiranja pri najvećem pritisku od 13.8 kPa. Nakon otiranja obavljena je vizualna procjena otiranja kod koje se određuje stupanj prijenosa tiskarske boje s otiska na offsetni papir za otiranje.

Tablice 11. i 12. prikazuju rezultate vizualne procjene otiranja otisaka za obje termokromne boje ocjenjene prema sljedećem kriteriju:

- 1- neprimjetno otiranje otisaka
- 2- male naznake otiranja otisaka
- 3- vidljivo otiranje otisaka
- 4- izraženo otiranje otisaka
- 5- vrlo izraženo otiranje otisaka

Tablica 11. Rezultati vizualne procjene stupnja otiranja otiska vinsko crvene termokromne boje

Vrsta tiskovne podloge	3,5 kPa 40 otiranja	6,9 kPa 40 otiranja	13,8 kPa 20 otiranja
Sjajno premazani papir	1	1	1
Sjajno premazani polukarton	1	1	2
Nepremazani papir	1	1	1
Nepremazani polukarton žuti	1	1	1

Tablica 12. Rezultati vizualne procjene stupnja otiranja otiska zelene termokromne boje

Vrsta tiskovne podloge	3,5 kPa 40 otiranja	6,9 kPa 40 otiranja	13,8 kPa 20 otiranja
Sjajno premazani papir	1	2	2
Sjajno premazani polukarton	1	1	2
Nepremazani papir	1	1	1
Nepremazani polukarton žuti	1	1	1

b) Kolorimetrijske promjene na otiscima nakon izlaganja otiranju

Tablice 13.-18. prikazuju CIE LAB vrijednosti otisnutih uzoraka za dvije ispitivane boje prije i nakon izlaganja istih otiranju te kolorimetrijske promjene boje CIEDE 2000. Na svakom otisnutom uzorku provedena su mjerenja na 3 različita mjesta te rezultati u tablici prikazuju aritmetičku sredinu navedenih 3 mjerenja.

Tablica 13. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinsko crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 3,5 kPa i 40 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	52,79	32,67	-6,96	53,48	31,35	-5,98	0,99
Sjajno premazani polukarton	54,71	32,78	-8,36	55,47	31,27	-8,03	0,95
Nepremazani papir	58,34	29,35	-14,21	59,58	27,75	-12,23	0,99
Nepremazani polukarton žuti	54,56	20,66	3,15	55,27	20,07	3,07	0,76

Tablica 14. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 3,5 kPa i 40 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	51,70	-15,04	-6,96	52,50	-15,05	-6,58	0,84
Sjajno premazani polukarton	52,22	-15,97	-6,65	53,63	-16,03	-5,50	1,62
Nepremazani papir	56,89	-13,16	-8,04	56,92	-13,42	-6,47	1,20
Nepremazani polukarton žuti	51,73	-10,34	2,60	52,77	-10,10	1,98	1,15

Tablica 15. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinsko crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 6,9 kPa i 40 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	52,79	32,67	-6,96	53,57	31,60	-6,57	0,89
Sjajno premazani polukarton	54,71	32,78	-8,36	55,70	30,90	-7,57	1,26
Nepremazani papir	58,34	29,35	-14,21	59,65	27,80	-12,08	1,69
Nepremazani polukarton žuti	54,56	20,66	3,15	55,03	20,02	3,13	0,58

Tablica 16. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 6,9 kPa i 40 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	51,70	-15,04	-6,96	53,10	-15,42	-6,33	1,49
Sjajno premazani polukarton	52,22	-15,97	-6,65	53,67	-15,68	-5,42	1,67
Nepremazani papir	56,89	-13,16	-8,04	57,43	-13,22	-6,87	0,99
Nepremazani polukarton žuti	51,73	-10,34	2,60	52,33	-9,98	2,07	0,78

Tablica 17. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinsko crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 13,8 kPa i 20 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	52,79	32,67	-6,96	53,78	31,40	-6,70	1,10
Sjajno premazani polukarton	54,71	32,78	-8,36	55,75	30,90	-7,05	1,39
Nepremazani papir	58,34	29,35	-14,21	58,87	27,33	-11,15	1,81
Nepremazani polukarton žuti	54,56	20,66	3,15	55,57	19,82	2,98	1,08

Tablica 18. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 13,8 kPa i 20 okretaja

Tiskovna podloga	Prije otiranja			Nakon otiranja			CIEDE 2000
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Sjajno premazani papir	51,70	-15,04	-6,96	51,85	-14,70	-6,33	0,49
Sjajno premazani polukarton	52,22	-15,97	-6,65	53,32	-15,40	-5,72	1,29
Nepremazani papir	56,89	-13,16	-8,04	57,82	-13,22	-7,33	1,00
Nepremazani polukarton žuti	51,73	-10,34	2,60	52,58	-10,02	2,23	0,92

U sljedećim tablicama izdvojeni su i prikazani rezultati ukupne razlike boje (ΔE) određene na temelju rezultata kolorimetrijskih mjerenja za vinsko crvenu i zelenu boju pri svim radnim uvjetima otiranja.

Tablica 19. Rezultati ispitivanja otpornosti suhog otiska vinsko crvene boje prema otiranju (ukupna razlika boja CIEDE 2000)

Tiskovna podloga	3,5 kPa 40 otiranja	6,9 kPa 40 otiranja	13,8 kPa 20 otiranja
Sjajno premazani papir	0,99	0,89	1,10
Sjajno premazani polukarton	0,95	1,26	1,39
Nepremazani papir	0,99	1,69	1,81
Nepremazani polukarton žuti	0,76	0,58	1,08

Tablica 20. Rezultati ispitivanja otpornosti suhog otiska zelene boje prema otiranju (ukupna razlika boja CIEDE 2000)

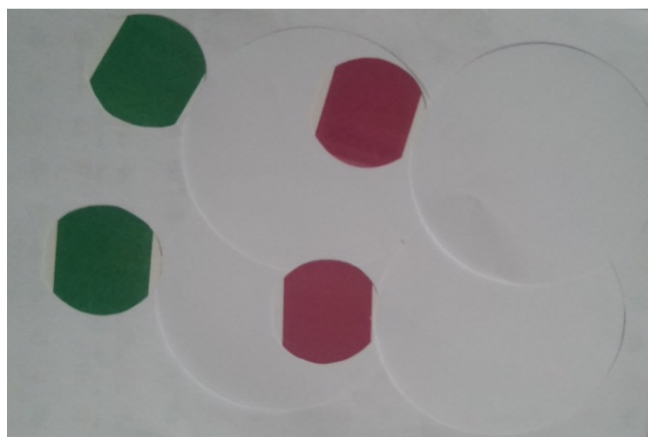
Tiskovna podloga	3,5 kPa 40 otiranja	6,9 kPa 40 otiranja	13,8 kPa 20 otiranja
Sjajno premazani papir	0,84	1,49	0,49
Sjajno premazani polukarton	1,62	1,67	1,29
Nepremazani papir	1,20	0,99	1,00
Nepremazani polukarton žuti	1,15	0,78	0,92

Iz dobivenih rezultata ukupne razlike boje CIEDE 2000 prema kriterijima iz tablice 21. možemo direktno odrediti kvalitetu reprodukcije, odnosno razinu oštećenja otiska.

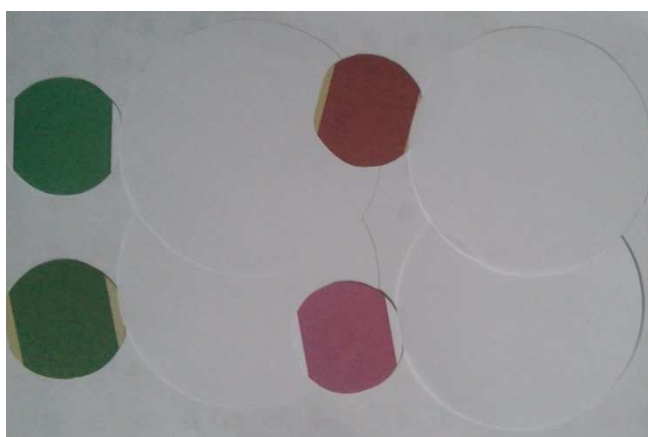
Tablica 21. Kriteriji za ukupnu razliku boje

Razlika u obojenju	Opis
<0,2	razlika se ne primjećuje, nije vidljiva
<0,5	zanemariva razlika (točnost instrumenta)
0,5 – 1	vidljiva, 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

Na slikama 11. i 12. prikazani su otisci zelene i vinski crvene boje na premazanom i nepremazanom nakon otiranja.



Slika 11. Otisci zelene i vinski crvene boje na premazanom polukartonu i papiru nakon otiranja



Slika 12. Otisci zelene i vinski crvene boje na nepremazanom žutom polukartonu i papiru nakon otiranja

4 DISKUSIJA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Rezultati određivanja glatkosti na odabranim tiskovnim podlogama (tablice 7.-10.) pokazuju da je najveća glatkost izmjerena kod sjajno premazanih uzoraka papira. Od dvije vrste sjajno premazanih uzoraka veća vrijednost glatkosti detektirana je kod sjajno premazanog papira (886,5 s) dok je sjajno premazani polukarton imao približno tri puta manju glatkost (314,3 s). Očekivano, glatkost nepremazanih uzoraka papira bila je znatno manja od glatkosti sjajno premazanih uzoraka. Najmanja vrijednost izmjerena je kod žutog polukartona (2,4 s), dok je kod nepremazanog papira glatkost iznosila 13,8 s.

Vizualna procjena otiranja (tablice 11. i 12.) ukazuje kako su obje termokromne boje pokazale dobru otpornost prema otiranju. Naime, kod svih otisnutih nepremazanih papira i polukartona zabilježeno je neprimjetno otiranje otisaka pri svim radnim pritiscima pod kojima se test otiranja provodio. Tek su kod sjajno premazanih uzoraka papira i polukartona zabilježene male naznake otiranja otisaka i to pri većim radnim pritiscima od 6,9 kPa i 13,8 kPa. Otisci otisnuti s vinsko crvenom bojom pokazali su veću otpornost prema otiranju u odnosu na otiske zelene boje budući da je kod velike većine vinsko crvenih otisaka zabilježeno neprimjetno otiranje boje.

Iz rezultata kolorimetrijskog određivanja promjena u obojenju (tablice 19. i 20.) može se uočiti da je kod premazanog papira i polukartona razlika u obojenju nešto malo izraženija nego kod nepremazanog papira i žutog polukartona, pogotovo pri većim pritiscima. Kod vinsko crvene boje na svim tiskovnim podlogama pri pritisku od 3,5 kPa izmjerena je vidljiva, vrlo mala razlika, a porastom pritiska rasla je i ukupna razlika boje pa je pri pritisku od 13,8 kPa kod svih tiskovnih podloga izmjerena vidljiva, mala razlika. Kod zelene boje se razlika boje pri najnižem pritisku od 3,5 kPa kretala između vidljive, vrlo male i male razlike, dok je pri najvećem pritisku od 13,8 kPa većinom izmjerena vidljiva, vrlo mala razlika. Kolorimetrijska mjerenja izvršena na otiscima vinsko crvene boje prije i nakon otiranja pokazala su veću razliku boje CIEDE 2000 od istih mjerenja izvršenih na otiscima zelene boje.

5 ZAKLJUČAK

Nakon izvršenog istraživanja i diskusije rezultata donesen je sljedeći zaključak.

Na svim odabranim tiskovnim podlogama, otisnute termokromne boje pokazale su relativno dobru otpornost prema otiranju. Vizualnom procjenom i kolorimetrijskim mjerenjem utvrđene su vrlo male naznake otiranja, odnosno male razlike u obojenju identificirane na samim otiscima.

Od svih ispitivanih uzoraka nepremazani papir je ipak pokazao nešto bolja svojstva od ostalih premazanih uzoraka. Time smo potvrdili da je to optimalna podloga za odabrane termokromne tiskarske boje. Također, otisci otisnuti na nepremazanom žutom polukartonu pokazali su relativno dobru otpornost prema otiranju što je u skladu s preporukom proizvođača da se navedene boje koriste za tisak na upojnim, nepremazanim podlogama. Nešto manju otpornost prema otiranju pokazali su sjajni papir te sjajno premazani polukarton, međutim i kod njih su vizualnom procjenom utvrđene vrlo male naznake otiranja. Kolorimetrijskim mjerenjima dobiveni su rezultati ukupne razlike boje koji su pokazali da je otiranjem došlo do vidljivih, vrlo malih razlika kod manjih pritisaka, odnosno vidljivih, malih razlika pri većim pritiscima.

Iako su boje otisnute na premazanim tiskovnim podlogama pokazale relativno dobru otpornost na otiranje, ne preporučuje se otiskivati ove boje na takve podloge s obzirom na pojavu nejednoličnog nanosa boje u tisku na takvim podlogama.

6 LITERATURA

1. Zjakić I., Jamnicki S., Bertić I. (2007.) *Utjecaj otiranja na kvalitetu tiska ambalaže*, MATRIB 2007 ISBN: 978-953-7040-12-3, Vela Luka
2. Kulčar R., (2010). *Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja*, Doktorski rad, Grafički fakultet
3. ***http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodno%20predavanje_2014_15.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Uvodno predavanje*, 8. kolovoz 2015.
4. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_uvodna%20vjezba_2014_15.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Uvodna vježba*, 8. kolovoz 2015.
5. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_koloranti_2014_15.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Koloranti*, 8. kolovoz 2015.
6. ***[http://materijali.grf.unizg.hr/media/punila_cadje_bronce%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/punila_cadje_bronce%20[Compatibility%20Mode].pdf) / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Punila, čađe i bronce*, 8. kolovoz 2015.
7. ***[http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/Veziva%20TB%20[Compatibility%20Mode].pdf) / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Veziva*, 8. kolovoz 2015.
8. ***[http://materijali.grf.unizg.hr/media/susenje%20TB%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/susenje%20TB%20[Compatibility%20Mode].pdf) / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Sušenje tiskarskih boja*, 9. kolovoz 2015.
9. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/KATEGORIZACIJA%20SVOJSTAVA%20TI SKOVNIH%20PODLOGA.pdf> / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Kategorizacija svojstava tiskovnih podloga*, 9. kolovoz 2015.
10. *** <http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezba%20br%202.pdf> / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Vježba 2 iz kolegija Papir*, 9. kolovoz 2015.
11. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/6.%20vjezba_optika.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Optička svojstva papira*, 9. kolovoz 2015.

12. *** <http://www.na.sappi.com/education/probookshelf/technical-publications> - *Sappi /Technical Publications*, 9. kolovoz 2015.
13. Lozo B., Bolanča Z. (2002). *Tribološka ispitivanja otisaka s modelnim bojama*, Zbornik radova MATRIB 2002, Ćurković L., Grilec K.(ur.), 107-112, Vela Luka, lipanj2002., Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb
14. *** http://materijali.grf.unizg.hr/media/otiranje_vjezba%205.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Otiranje*, 9. kolovoz 2015.
15. Mandešević R, (2013.) *Termokromne boje kao zaštita kod neovlaštenog fotokopiranja*, Završni rad, Grafički fakultet
16. *** <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Kromogene%20tiskarske%20boje.pdf> / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Kromogene tiskarske boje*, 12. kolovoz 2015.
17. ***<http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Using%20thermochromic%20inks%20to%20reduce%20household%20food%20waste.pdf> – *wrap/ Thermochromic inks and reducing household food waste*, 12. kolovoz 2015.
18. Šprem L. (2014.), *Otpornost termokromnih otisaka prema abraziji*, Završni rad, Grafički fakultet
19. *** <http://www.heatactivatedink.com/pdf/DATA-Offset.pdf>, 13.srpnja 2015.
20. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezba%203.pdf> / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Vježba 3 iz kolegija Papir*, 13. srpnja 2015.
21. *** http://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf / *Katalog opreme*, 13. srpnja 2015.
22. ***http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_vjezba_5.pdf / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Vježba 5 iz kolegija Tiskarske boje*, 13.srpnja 2015.
23. ***http://fotoproceni.grf.unizg.hr/media/Predavanja%20%20Kvalitativne%20metode%20ispitivanja%20reprodukcije%20boja_2014.pdf / *Katedra za fotografske procese/ Nastavni materijali/ Predavanja iz kvalitativnih metoda ispitivanja reprodukcije boja*, 13. srpnja 2015.

24. ***<http://materijali.grf.unizg.hr/media/PGM%20vjezba%203%20Termokromne%20Otiskarske%20boje.pdf> / *Katedra za materijale u grafičkoj tehnologiji/ Nastavni materijali/ Termokromne tiskarske boje, 13.srpnja 2015.*

7 POPIS TABLICA I SLIKA

TABLICE

Tablica 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge (str. 14)

Tablica 2. Osnovna svojstva tiskovnih podloga (str. 19)

Tablica 3. Svojstva termokromnih boja (str. 20)

Tablica 4. Tehničke karakteristike uređaja PTI-Line Bekk (str. 21)

Tablica 5. Tehničke karakteristike Hanatek uređaja (str. 25)

Tablica 6. Tehničke karakteristike Ocean Optics USB2000+ spektrofotometra (str. 26)

Tablica 7. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na sjajno premazanom papiru (str. 27)

Tablica 8. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na sjajno premazanom polukartonu (str. 27)

Tablica 9. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na nepremazanom papiru (str. 28)

Tablica 10. Rezultati ispitivanja glatkosti papira, metodom prema Bekk-u, na nepremazanom žutom polukartonu (str. 28)

Tablica 11. Rezultati vizualne procjene stupnja otiranja otiska vinsko crvene termokromne boje (str. 30)

Tablica 12. Rezultati vizualne procjene stupnja otiranja otiska zelene termokromne boje (str. 30)

Tablica 13. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinski crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 3,5 kPa i 40 okretaja (str. 31)

Tablica 14. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 3,5 kPa i 40 okretaja (str. 31)

Tablica 15. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinski crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 6,9 kPa i 40 okretaja (str. 32)

Tablica 16. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 6,9 kPa i 40 okretaja (str. 32)

Tablica 17. Kolorimetrijske promjene na otiscima vinski crvene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 13,8 kPa i 20 okretaja (str. 33)

Tablica 18. Kolorimetrijske promjene na otiscima zelene boje nakon izlaganja otiranju pri uvjetima od 13,8 kPa i 20 okretaja (str. 33)

Tablica 19. Rezultati ispitivanja otpornosti suhog otiska vinski crvene boje prema otiranju (ukupna razlika boja CIEDE 2000) (str. 34)

Tablica 20. Rezultati ispitivanja otpornosti suhog otiska zelene boje prema otiranju (ukupna razlika boja CIEDE 2000) (str. 34)

Tablica 21. Kriteriji za ukupnu razliku boje (str. 35)

SLIKE

Slika 1. SEM snimka termokromne boje na bazi tekućih kristala (lijevo) i leuko bojila (desno) (str. 10)

Slika 2. Primjer termokromne boje na bazi tekućih kristala (str. 11)

Slika 3. Primjer termokromne boje na bazi leuko bojila (str. 12)

Slika 4. Primjeri oznaka otisnutih termokromnim bojama (str. 17)

Slika 5. Uređaj PTI-Line Bekk (str. 20)

Slika 6. Uređaj Prufbau Multipurpose Printability Testing System (str. 22)

Slika 7. Otisci zelene i vinski crvene boje na premazanom polukartonu i papiru prije otiranja (str. 23)

Slika 8. Otisci zelene i vinski crvene boje na nepremazanom žutom polukartonu i papiru prije otiranja (str. 23)

Slika 9. Uređaj Hanatek Rub and Abrasion Tester (str. 24)

Slika 10. Mjerenje kolorimetrijskih promjena pomoću spektrofotometra Ocean OpticsUSB 2000+ (str. 26)

Slika 11. Otisci zelene i vinski crvene boje na premazanom polukartonu i papiru nakon otiranja (str. 35)

Slika 12. Otisci zelene i vinski crvene boje na nepremazanom žutom polukartonu i papiru nakon otiranja (str. 35)