

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Glibo Renato



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET



Smjer: Tehničko – tehnološki

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ ADHEZIJSKIH SVOJSTAVA TERMOKROMNE BOJE
NA NJEZINA KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA

Mentor:

prof.dr.sc. Rožić Mirela
Renato

Student:

Glibo

Zagreb, 2017. godine

SAŽETAK

Reverzibilna termokromna (TK) tiskarska boja otisnuta je ofsetnom tehnikom tiska na četiri različite tiskovne podloge. Prilikom određivanja kolorimetrijskih svojstava, svaki uzorak je zagrijavan od 35 °C do 75°C i tada ponovno hlađen do 20°C. Kako boja TK otiska ovisi o temperaturi, što ima za posljedicu histerezu boje, uočeno je da na histerezu boje utječe i tiskovna podloga. Kako bi se objasnio utjecaj podloge na kolorimetrijska svojstva, određeni su adhezijski parametri boje na papirima. Međupovršinska napetost, termodinamički rad adhezije te močenje mogu dati bolji uvid u ponašanje termokromne boje ovisno o papiru na kojemu su aplicirane.

KLJUČNE RIJEČI: termokromna boja, adhezija, kolorimetrijska svojstva

ABSTRACT

Reversible Thermochrome (TC) printing ink is printed by offset printing on four different printing substrates. When determining the colorimetric properties, each sample was heated from 35 °C to 75 °C and then cooled again to 20 °C. As the color of the TC prints depends on the temperature, which results in color hysteresis, it is noted that the color hysteresis is affected by the printing substrate. In order to explain the influence of the substrate on the colorimetric properties, paper adhesion parameters were determined. Intermediate tension, thermodynamic adhesion and wetting can give a better insight into the behavior of the thermochrome paint depending on the paper on which they are applied.

KEY WORDS: thermchromic ink, adhesion, colorimetric properties

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1 Odabir teme i cilj istraživanja.....	1
1.2 Hipoteza.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1 Pametni materijali.....	2
2.1.1 Samoliječivi materijali.....	3
2.1.2 SMM materijali.....	4
2.1.3 Samoosjetljiva tehnologija.....	6
2.2 Termokromni materijali kao pametni materijali.....	7
2.2.1 Termokromne boje: Tekući kristali.....	8
2.2.2 Termokromne boje: Leuko boje.....	10
2.2.2.1 Sustavi razvodnjavanja otapala leuko bojama.....	11
2.2.2.2 Struktura leuko boje.....	13
2.2.2.3 Svjetlostalnost leuko boje.....	14
2.3 Owens – Wendt metoda.....	15
3. ESKPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1 Materijali.....	17
3.1.1 Tiskarska boja.....	17
3.1.2 Podloge.....	17
3.2 Postupci mjerenja.....	18
3.2.1 Određivanje površinskih svojstava (kontaktni kut, slobodna energija površine i močenje).....	18
3.2.2 Tehnika tiska.....	18
3.2.3 Sustav grijanja i hlađenja.....	19
3.2.4 Optička geometrija pri mjerenju vrijednosti boje.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
4.1 Adhezija.....	21
4.1.1 Kontaktni kutovi.....	21
4.1.2 Slobodna energija površine.....	22
4.1.3 Parametri adhezije.....	23

4.2 Kolorimetrija.....	26
4.2.1 Krivulje spektranih refleksija.....	26
4.2.1.1 Usporedba krivulja spektralnih refleksija otisnutih podloga na temperaturi aktivacije (63°C) tijekom zagrijavanja i hlađenja.....	31
4.2.2 CIE a^* , b^* i c^* dijagrami uzoraka i histereza (CIE L^*T dijagram).....	33
5. ZAKLJUČCI.....	43
6. LITERATURA.....	44

1. UVOD

1.1 Odabir teme i cilj istraživanja

Ovim radom ispituju se kolorimetrijska svojstva reverzibilne termokromne ofsetne tiskarske boje na različitim papirnim podlogama te utjecaj podloge na kolorimetrijska svojstva. Eksperimenti se izvode u laboratorijima ispitivanjem svakog uzorka određenim mjernim uređajima. Ulazni parametri istraživanja su četiri različite tiskovne podloge, jedna reverzibilna termokromna ofsetna tiskarska boja, standardni promatrač prema CIE kolorimetrijskom sustavu, standardni iluminant s pripadnom spektralnom raspodjelom $S(\lambda)$, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta $R(\lambda)$, te adhezijski parametri korištenih podloga. Podloge prvo prolaze mjerenja kontaktnih kutova te određivanja specifične energije površine. Iz određenih specifičnih površinskih energija, računaju se adhezijski parametri: termodinamički rad adhezije, međupovršinska napetost te močenje. Zatim se provode kolorimetrijska ispitivanja mjerenjem difuzne refleksije kojom se određuju jednoznačne mjerljive fizikalne veličine u CIELAB prostoru boja ispitivanog uzorka pri temperaturama u rasponu od 35°C do 75°C za vrijeme zagrijavanja te na istim temperaturama hlađenjem do 20°C.

1.2 Hipoteza

Inovativna tehnologija kojom se proizvod u ističe na prenapućenom tržištu jest jedna od specifičnih karakteristika koju termokromni materijali s mehanizmom reverzibilnosti pružaju. No, koliko se zna o njenoj strukturi i utjecajima papirne podloge na kolorimetrijska svojstva. Metodama ispitivanja adhezijskih faktora, omogućen je izračun adhezijskih parametara koje obradom podataka dovode do određivanja karakteristika papirnih podloga. Kolorimetrijskom analitičkom metodom postignuta je obrada svih relevantnih podataka za izradbu krivulja refleksije u ovisnosti o faktorima temperature, tiskovne podloge ispitivanog uzorka, i termalnoj povijesti. Spajanjem dvaju istraživanja dolazi se do krajnjeg zaključka i početne hipoteze istraživanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Pametni materijali

Pametne materijale teško je definirati jednoznačnim terminima, iako se u tehničkoj literaturi i popularnom tisku često raspravlja, ne postoji univerzalno prihvaćena definicija točno onoga što su "pametni" ili "inteligentni" materijali. Mnogi smatraju da su oni materijali koji osjete neki poticaj iz vanjskog okruženja i stvaraju koristan odgovor, no to bi uključilo konvencionalne materijale za osjetila kao što su piezoelektrični ili magnetostruktivni spojevi koje neki autori kategoriziraju kao "pametni". Možda je bolje misliti na odgovor koji se često naziva „pametno ponašanje“, koje se pojavljuje kada iz okruženja reagira i reagira na koristan, pouzdani i reproducibilan način, a ne na sam materijal. Pametni materijali široko se promoviraju kao ključna tehnologija koja će poduprijeti sve vrste novih proizvoda s jedinstvenim mogućnostima. Doista, Svjetsko savjetodavno vijeće Svjetskog gospodarskog foruma o razvijenim tehnologijama u 2013. godini identificiralo je klasu pametnih materijala, materijala za samoliječenje, kao jedan od deset najboljih i najzahtjevnijih tehnoloških trendova koji mogu pomoći u postizanju održivog razvoja u budućim desetljećima. Neke vlasti tvrde da nema takvih stvari kao pametni materijali sami po sebi, već samo materijali koji pokazuju određene karakteristike koje se mogu iskoristiti u proizvodima, sustavima ili strukturama koje zauzvrat pokazuju "pametno" ponašanje. Primjeri takvog ponašanja uključuju odgovore na vanjske podražaje kao što su samoosjetljivi, samoizliječivi, samo-aktivirajući, samo-dijagnostički i promjena oblika. Stoga se pametni materijali mogu smatrati onima koji pružaju sredstvo za postizanje aktivnog "pametnog" odgovora u proizvodu koji inače nedostaje i ima potencijal davanja mnoštvo poboljšanih mogućnosti i funkcionalnosti koje se mogu upotrijebiti u razvoju neke tehnologije i proizvodnji [1].

2.1.1 Samoliječivi materijali

Materijali za samoliječenje (*eng. Self-healing materials, SH*) mogu se smatrati materijalima koji reagiraju na oštećenja automatski pokretanjem nekog oblika popravka. Privukli su mnogo više zanimanja od same akademske zajednice, kao što su vojna i automobilska industrija. Dokazao je i predloženo mnogo kompozicija SH mehanizama, no SH polimeri su najintenzivnije ispitivano polje. Od mogućih pristupa jedan je korištenje staklene kapilare ili vlakna ugrađena u kompozitni materijal i punjenje rezultiranje porozne mreže s monomerom. Kada dođe do oštećenja kao što je pukotina, to uzrokuje otpuštanje monomera i cijevi koje sadrže sredstvo za stvrdnjavanje koji također puknu i pomiješaju se s monomerom uzrokujući popunjavanje oštećenja. Sličan pristup obuhvaća stavljanje monomera u mikrokapsule. Kada pukotina dođe do mikrokapsule, kapsula puca i monomer upada u pukotinu, gdje može polimerizirati i pokrenuti popravak. Da bi se taj proces mogao odviti na sobnoj temperaturi i da sredstva ostaju u monomernom stanju unutar kapsule, u materijal je potrebno ugraditi katalizator. Katalizator snižava energetska barijeru reakcije i omogućava polimerizaciju monomera bez upotrebe i dovođenja topline. Prvi potpuno autonomni SH materijal prijavljen je u časopisu Nature u 2001 (Vol. 409, str. 794-7), a razvila ga je skupina sa Sveučilišta Illinois u Urbana Champaignu [2]. Bio je to epoksidni sustav koji koristi mikrokapsule koje sadrže sredstvo i katalizator u funkciji iscjeljivanja, a od tada je ovaj koncept privukao sve veći interes.

Proizvodi su SH premazi koji se mogu koristiti s elastomerima, termoizolacijskim prevlakama i praškastim premazima i temelje se na dvostupanjskim sustavima vinil terminiranih polidimetilsiloksanskih (PDMS) smola i njihovih odgovarajućih sredstava za polimerizaciju. Dostava ljekovitih sredstava na oštećenu regiju preko mikrovaskularne mreže nadvladava značajno ograničenje SH materijala na osnovi mikrokapsulacije to jest konačnu opskrbu ljekovitim sredstvom sadržanim u kapsulama.

Grede s mikrovaskularnim mrežama u podlozi i krhke prevlake koje sadrže katalizator su testirane tako da su napunjene u četverostupanjskom savijanju kako bi se izazvalo pucanje u ovojnici koje je detektirano s akustičnim osjetnikom emisije. Nakon dovoljnog perioda ozdravljenja to jest popunjavanja pukotine, premazi su ponovno napunjeni kako bi ponovno otvorili pukotine i ponovili proces ozdravljenja. Mikrovaskularni mehanizam za isporuku pruža obnovljivi izvor za lijekovita sredstva čime se omogućuje ponovljeno iscjeljenje prijeloma i značajno produljuje života ovih materijala [2].

2.1.2 SMM materijali

Materijali koji mijenjaju oblik su najzreliji od navedenih tehnologija, a većina se temelji na metalnim materijalima oblika memorije (*eng. Shape-memory material, SMM*). Oni pokazuju svojstvo "pamćenja" svog izvornog oblika na koji se vraćaju nakon deformacije kada se podvrgavaju toplinskom ili drugim poticajima. Većina današnjih SMM-a su legure oblika memorije (*eng. Shape-memory alloy, SMA*) koje se temelje na nikal-titan materijalu, Nitinolu, akronimu koji odražava konstitutivne elemente materijala i mjesto izvornog otkrića, američkog Naval Ordnance Laboratory. SMA su široko dostupni u različitim fizičkim oblicima, a poznato je da približno 20 različitih binarnih, ternarnih i kvarternarnih slitina pokazuju efekt memorije oblika. Sposobnost nekih SMA materijala je da se oporave na unaprijed definirani oblik pri zagrijavanju iznad temperatura transformacije i povratak na alternativni oblik hlađenja poznat je kao dvosmjerni učinak oblika memorije. Osim toplinskih podražaja, neki SMA materijali mijenjaju oblik kada se podvrgavaju magnetskim poljima: legure feromagnetskih oblika oblika memorije, koje su 1996. otkrivene na MIT-u. Dodatna klasa SMM materijala su polimeri oblika memorije (*eng. Shape-memory polymer, SMP*) koji se mogu aktivirati toplinom, magnetskim poljem ili svjetlošću i prvi put su proizvedeni komercijalno 1984., te mogu zadržati dva ili ponekad tri oblika.

Samoaktiviranje je blisko povezano s promjenom oblika i uključuje upotrebu materijala koji stvaraju značajan napor ili pomak kao odgovor na vanjski poticaj.

Tehnologija ostaje u istraživanju, a kompoziti koji sadrže piezoelektrične elemente, magnetostruktivne elemente, SMA i elektroheološke tekućine su primjeri eksperimentalnih materijala koji pokazuju tu sposobnost. U konačnici, nadamo se da će se razvijati komponente i strukture koje mogu generirati velike pomake kada se podvrgavaju električnim, toplinskim ili mehaničkim poticajima. Iako nisu samo-aktiviraju, SMA su korišteni u linearnim i rotacionim pogonima. Linearni i rotirajući SMA pokretači nude niz prednosti u odnosu na konvencionalne uređaje kao što su mirni i kompaktniji rad, energetski učinkovitiji te su manje težine. Oni djeluju kroz tekuće grijanje SMA elemenata i koriste se u širokom rasponu industrija u svim vrstama primjena, uključujući inzulinske pumpe, elektroničke brave vrata, ventile za vodu, automatima za prodaju, ventilima u automobilskim sjedalima za aktivaciju pneumatika lumbalne potpore, mehanizme automatskog fokusiranja u telefonskim kamerama i protupožarnim ventilima. General Motors koristio je SMA aktuator za otvaranje ventila koji otpušta zrak iz prtljažnika u modelu Corvette 2014. godine [2]. Primjer čistog termički aktiviranog uređaja su opruge u prozorima staklenika koji se automatski otvaraju i zatvaraju na određenoj temperaturi. Primjene u zdravstvenoj zaštiti su široko rasprostranjene i uključuju čvor za osteotomije u ortopedskoj kirurgiji, u zubnim zavjesama i u stentnim graftovima gdje materijal daje sposobnost prilagodbe obliku određenih krvnih žila kada je izložen tjelesnoj temperaturi. Ostale primjene uključuju naftu, vodu i hidrauličku cijevnu spojnicu u vojnoj, zrakoplovnoj i petrokemijskoj industriji, antidjelujući uređaji u tuševima koji uvode hladnu vodu ako temperatura postane previsoka, termostati vozila, električni prekidači i uređaji za zaštitu telekomunikacijskih mreža od munje.

2.1.3 Samoosjetljiva tehnologija

Samoosjetljiva podloga temeljena je na nekoliko pametnih svrhovitosti i podrazumijeva prepoznavanje sposobnosti u materijalima koji u sebi ne posjeduju ovu imovinu, kao što su beton, plastika, tekstil, papir, metali i kompoziti te se mogu koristiti za provedbu samodijagnostičke, samoizlječivosti ili drugih vrsta pametnog ponašanja. Može se postići upotrebom polja s ugrađenim senzorskim elementima, ugradnjom osjetilnih materijala u druge materijale ili tzv. "Senzorske kože" koje se mogu koristiti za premazivanje strukture ili komponente. Samoosjetljiva tehnologija može potencijalno iskoristiti širok raspon osjetilnih fenomena koji stvaraju električnu ili neku drugu (npr. Kolorimetrijsku / vizualnu) promjenu. Fibre Bragg rešetke (FBG) koji su klasa raspodijeljenih svjetlovodnih senzora temeljenih na optičkim vlaknima privukli su veliki interes jer se vlakna mogu ugraditi u različite kompozitne materijale kao što su elastomeri i polimeri za otkrivanje varijabli kao što su stres i naprezanje, pritisak, vibracija, udar i temperatura.

Kada je FBG senzor ugrađen u kompozitnu strukturu, promjena strukture rezultirala je rešetkom koja se podvrgava asimilarnom trajanju. Ovaj koncept je u razvoju od 1990-ih i unatoč opsežnom istraživanju, koji je podržan u zrakoplovnoj i vojnoj industriji, ti materijali još uvijek nisu raspoređeni, dijelom zbog poteškoća u proizvodnji.

Osjetljive kože veliki interes privlače od istraživačke zajednice, a osim korištenja FBG senzora, možda i najčešće proučavanog pristupa, prototipovi su nedavno razvijeni na Georgia Institutu za tehnologiju koji koriste takozvani "piezopototronički" efekt čime se dodirivanjem kože generira svjetlost zahvaljujući pikselima koji sadrže polja minijaturnih n-ZnO nanomrežnih / p-GaN LED dioda. Polja mogu detektirati promjene tlaka manjih od 10 kPa, što je ekvivalent dodiru nježnoj slavini s jagodicom prsta i mogla bi se naći na zaslonima osjetljivim na dodir, robotici i izradi bioloških slika.

Također, pametna pakiranja i označavanje potencijalno su vrlo velika količina samoosjetljive aplikacije. RFID tehnologija i barkodovi uveliko se koriste u ambalaži, ali nisu "pametni". Upitno je jesu li jednostavne i spadaju li temperaturno osjetljive oznake koje mijenjaju boju u ovu kategoriju. Tehnologija koja se može klasificirati kao ponuda istinski pametnih značajki komercijalizira Norveška Thin Film Electronics ASA. Tvrtka je razvila jednokratne, pametne naljepnice na temelju fleksibilne tiskane elektronike koja pruža digitalne podatke o temperaturi i toplinskoj izloženosti. Veličina od oko 3 x 1,5 inča i struktura od pet slojeva mogu omogućiti praćenje kvalitete podataka na razini stavki za proizvode kao što su lijekovi i kvarljiva hrana. Etikete koriste tehnologiju feroelektričnog polimera za pohranjivanje informacija, pri čemu se lanci polimera neposredno pomiču između dviju pozicija koje predstavljaju binarnu "0" i "1" kako bi se pohranili nepostojani podaci [2].

2.2 Termokromni materijali kao pametni materijali

Termokromnost je specifična sposobnost tvari, atomske skupine ili materijala na promjenu svog optičkog stanja. Materijali koji unutar svoje kompleksne strukture posjeduju dinamički mehanizam promjene obojenosti obzirom na promjenu temperature kojom se na kompleksnu tvorevinu djeluje, uvode inovaciju na tržište nudeći pritom unaprijeđenje prijenosa informacije o produktu. Termokromne mehanizme djelimo prema kriteriju trajanja na reverzibilne (višekratna i temporalna promjena u boji) i ireverzibilne (jednokratna i permanentna promjena u boji). Termokromnost u grafičkoj industriji ima široku primjenu upravo radi novog kanala komunikacije informacije krajnjem korisniku. Stoga, mehanizam termokromnosti pronalazi svoje implikacije u pogledu pametnih ambalaža, sigurnosnog tiska, mnoštva promotivnih i marketinških vizualnih predodžba.

Tiskarske boje s inkapsuliranim termokromnim kompleksnim sustavima mogu imati različite karakteristične temperature aktivacije, temperaturni raspon u kojem termokromne komponente aktivno reflektiraju vidljivu svjetlost određene valne duljine. Od kompleksnih sustava koji su objedinjeni pod jedinstvenim nazivom termokromne boje, najviše se koriste leukobojila, dok oni na bazi tekućih kristala nalaze svoju primjenu kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana, npr. sobnih temperatura, hladnjaka, kapacitetnih prostorija za skladištenje namirnica sa kraćim rokom trajanja, medicinske svrhe itd. [3].

Termokromni materijali u današnjem svijetu svoju primjenu pronašli u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Upravo radi toga, 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 je li proizvod ispravno bio skladišten u hladnjaku. U području sigurnosnih dokumenata koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet te kako bi se sakrile informacije.

2.2.1 Termokromne boje: Tekući kristali

Termokromni tekući kristali pokazuju različite boje na različitim temperaturama zbog selektivnog odsjaja specifičnih valnih duljina svjetlosti iz njihovih struktura. U odgovarajućem temperaturnom rasponu određeni organski materijali mogu formirati stabilne međufaze (mezofaze) pri prolasku iz kristaliničnih krutih u izotropna stanja. Mezofaze s visokim stupnjem strukturalnog poretka nazivaju se tekući kristali; U tim stanjima translacijski red je minimalan, a stupanj orijentacijskog poretka je visok. Prijelazi između faza nastalih utjecajem temperature ili otapala nazivaju se termotropni i liotropni mezomorfizam.

Termotropne mezofaze mogu se podijeliti u tri osnovne vrste, ovisno o stupnju redosljeda izlaganja. To su nematična, kolesterska (uvijena ili kiralna nematika) i smektik.

Od ovih tipova faza, najznačajniji sustavi tekućeg kristala temelje se na kiralnim molekulama koje tvore kolesterske mezofaze, koji se koriste za proizvodnju termokromnih bojila. U kolesterinskom tekućem kristalu, promjene u temperaturi rezultiraju toplinskom ekspanzijom, što dovodi do promjena razmaka slojeva i time nagiba, pa će promatrana boja varirati s temperaturom. Budući da visina varira kontinuirano dok se temperatura mijenja, boja će se mijenjati od crne do crvene do narančaste, žute, zelene, plave, ljubičaste i opet crne boje. Podrijetlo termokromizma leži u selektivnoj refleksiji svjetlosti pomoću tekućeg kristala; Valne duljine reflektirane svjetlosti su proporcionalne duljini nagnute polovice mezofaze, kao i indeks loma materijala. To je varijacija duljine pukotina s temperaturom koja uzrokuje promjene reflektirane valne duljine, svojstvo koje je korišteno u toplinskom mapiranju elektroničkih komponenti, aerodinamičkim ispitivanjima i medicinskim primjenama. Da bi se ti termokromni efekti koristili u tkanini, tekući kristalni materijal mora biti mikrokapsuliran, a mikrokapsule se primjenjuju u obliku prikladnog pigmenta smole. Potraga za poboljšanim materijalima za prikaz tekućih kristala dovela je do otkrića termokromizma u cijano-bifenilima. Ovi materijali sada su komercijalno dostupni kao mikrokapsulirane suspenzije tekućeg kristala u vodi za upotrebu u bojama i tintama na bazi vode.

Iako se ovom metodom mogu postići suptilni i vrlo osjetljivi učinci boja, tekući kristali imaju ograničene krajnje namjene tekstila zbog visoke cijene i male gustoće boje. Osim toga, kako bi se maksimizirao vizualni efekt, oni moraju biti tiskani na crnoj pozadini. Ipak, termokromni tekući kristali mogu imati raznolik raspon boja i korisne promjene boje između 30 i 120 °C, često s vrlo osjetljivom temperaturom. Primjena termokromnih tekućih kristala u potrošačkim proizvodima treba uzeti u obzir uvjete pod kojima će se koristiti. Na primjer, razvijena je termokromna pređa koja se može pletiti u odjeću; To uključuje termokromnu tekuću kristalnu jezgru okruženu omotom prozirne sintetske smole. Pređa je termokromna, ali je otporna na razgradnju topline i zadržava svoju boju kada je izložena otapalima za suho čišćenje.

Drugi postupak opisuje uporabu tekućih kristala za termokromni završetak na kožnim proizvodima: temeljni temeljni premaz slijedi sloj mikrokapsuliranih termokromskih tekućih kristala nakon čega slijedi zaštitni pokrov [4].

Naravno, termokromni tekući kristali su korisni samo kada su u tekućoj kristalnoj fazi, koja je mesofazna (međufazna faza tvari) između izotropne tekućine (visoka temperatura) i kristalne čvrste supstance (niske temperature) koja ograničava raspon temperature njihove primjenjivosti.

2.2.2 Termokromne boje: Leuko boje

Osim tekućih kristala, način dobivanja termokromnih polimera jest sjedinjavanje termokromnog materijala u polimernu matricu. Obje komponente grade zasebne faze i ne utječu na faznu strukturu druge komponente. U tu svrhu prikladni su mikrokapsulirani sustavi otapala-razvodnika-otapala, anorganski pigmenti i konjugirani polimeri. Razvojni kompleksi leuko boja su daleko najvažniji sustavi za postizanje termokromnih svojstava za različite polimerne materijale realiziranjem zasebne faze termokromnog sustava u ne-termokromnom polimernom matriksu. S obzirom na njihovu važnost za razvoj termokromnih materijala, karakteristike tih kompleksa su mnogo detaljnije od onih anorganskih termokromnih pigmenata ili termokromnih konjugiranih polimera.

2.2.2.1 Sustavi razvodnjavanja otapala leuko bojama

Sastoje se od elektronskog kromogenog spoja (leko boja), akceptora elektrona (razvijač) i matrične komponente (otapalo). Najčešći kromogeni spojevi koji doniraju elektrone su fenilmetan i fluorni derivati koji nose laktonski prstenasti dio. Takve takozvane Leuko boje ili obojivači boje su u stanju laktacije u obliku laktone bezbojne ili slabo žute boje. Na reakciju s elektron-akceptorom dolazi do otvaranja laktonskog prstena koji rezultira stvaranjem zwitterionske strukture. Kao rezultat ove reakcije, konjugirani π -elektronski sustav boje je produžen, a

najdulji vrh apsorpcije valne duljine se prebacuje od UV-a do vidljivog raspona. Tako bojilo postaje obojano. Dodavanje odgovarajuće komponente otapala omogućuje reakciju stvaranja boje da bude reverzibilna s temperaturom. Sustavi razvodnika-otapala s bojilima obojeni su u krutom stanju i pretvaraju se u bezbojnu tekućinu zagrijavanjem iznad temperature taljenja. U rastaljenom stanju otapalo djeluje kao inhibitor reakcije stvaranja boje, te ne ometa stvaranje boje u krutom stanju. Primjer reverzibilnog sustava termo-kromnog leuko boja-razvijenog-otapala je smjesa 1 mas.% 2-kloro-6-dietilamino-3-metilfluorana, 5 mas.% 2,2'-bis (4-hidroksifenil) -propana i 94 Wt% 1-heksadekanola. Kod hlađenja ispod 48° C bezbojna rastaljena otopina stvara crvenkastu boju kada se kristalizacija odvije.

Reakcija obojenja leuko boja, poznata je već preko 50 godina, no detaljan molekularni mehanizam reakcije i dalje nije poznat. Do prije 20 godina, jedini model koji se raspravljao u literaturi protonski pokretani je mehanizam otvaranja i zatvaranja prstena. Prema ovom modelu, kiselost razvijaača je mjera za njegovu djelotvornost vođenja ravnoteže otvaranja prstena i zatvaranja prstena leuko bojila prema njihovoj boji u otvorenom obliku prstena. U mnogim slučajevima, ovaj jednostavan model ne uspijeva objasniti mnoge eksperimentalne rezultate. Istraživanjem binarnog sustava kristalne ljubičaste lakton leuko boje (CVL) i razvijaača bisfenola A (BPA) prvo su otkrila da se leuko bojilo-razvijaač kompleksi formiraju u obojenom čvrstom stanju.

Metoda Job je korištena za određivanje omjera leuko boje-razvijaača u kompleksima. Utvrđeno je da je samo jedna molekula CVL povezana s četiri BPA molekule.

Autori studije istražili su binarni sustav iste leuko boje CVL u kombinaciji s razvijaačem lauril galatom (LG) i promatrali formiranje kompleksa u boji s ravnotežnom stehiometrijom (LG)₃CVL-a nakon hlađenja iz taline [5].

Infracrveni (IR) i Raman spektri pokazuju da se vezanje vodika između karboksilne skupine CVL-a otvorenog prstena i protona LG-a povećava u sustavu kada se formira kompleks. To dovodi do stabilizacije zwitterionskog prstena otvorenog stanja CVL molekule. Treći primjer formiranja kompleksa za razvijanje leuko boja koji se istražuje sastoji se od fluorne leuko boje 2'-anilino-6'- (N-etil-N-

izopentil) amino-3'-metilpiro [izobenzofuran-l (3H), 9'- (9H) ksanten] 3-on (S-205) i razvijaa BPA. Izoliran je leuko boja-razvijaa kompleks bojila s definiranim molarnim omjerom S-205: BPA = 1: 4 i spektroskopski je analiziran pomoću IR i nuklearne magnetske rezonancije. Vežanost vodikom takoaer je istaknuto u tom radu te je istaknuto da je glavni faktor za formiranje kompleksa u boji. Zabilježena su ispitivanja molekularne strukture tri boja-razvijaa kompleksai pigmenta pomoću kristalografije preko rendgenskih zraka. Svaki kompleks se sastoji od baze leuko bojila rodamina B u kombinaciji s jednim od sljedećih tri fenola: etil galat, etil ester 3,4-dihidroksibenzojeve kiseline ili 4-hidroksibenzofenon. Za sva tri kompleksa pronađen je samo ekvimolarni omjer kompleksnih partnera u molekularnim strukturama izoliranih obojenih vrsta. Utvrđeno je da za ispitane razvijaae s dvije ili tri hidroksilne skupine dolazi do vežanja vodika preko dvije OH⁻ skupine i zaključeno da to stabilizira cijeli kompleks elektronskom delokalizacijom [5].

2.2.2.2 Struktura leuko boje

Reverzibilni termokromni sustavi općenito se sastoje od najmanje tri komponente: leuko boja, razvijaa i otapala. Treća komponenta čini sustave još složenijima. Većina komponentata otapala opisanih u literaturi sastoji se od dugog ugljikovodičnog lanca koji nosi polarnu krajnju skupinu na jednoj strani lanca. Neki primjeri su 1-alkanoli, 1-alkilamidi i 1-alkanske kiseline s duljinom lanca od više od šest ugljikovih atoma. Ova struktura omogućuje disperzno-disperznu interakciju preko lanca ugljikovodika i polarno-polarnu interakciju preko polarne krajnje skupine.

U sustavu leuko boja-razvijaa-otapalo, osobito kod polarno-polarne, mogu se pojaviti interakcije između otapala i razvijaa. Reverzibilni termokromni učinak ovih sustava objašnjava se usporedbom između interakcija boja-razvijaa i razvijaa-otapalo. U krutom stanju interakcije s boja-razvijaaem prevladavaju i formiraju se obojeni boja-razvijaa kompleksi.

Kod zagrijavanja iz krute tvari u rastaljenu tvar, interakcije otapalo-razvijlač postaju dominantne. Kompleksi boja-otapalo su uništeni i odvija se dekolorizacija sustava. Doista, ispitivanja binarnih faznih dijagrama određenih sustava razvijlač-otapalo daju dokaze za stvaranje kompleksa razvijlač-otapalo s fiksnim stehiometrijskim omjerima. Zajednički taljeni spojevi sastavljeni od dvije molekule razvijlača i jedne molekule otapala opaženi su u dijagramima binarnih faza između različitih alkil galata (razvijlača) i 1-alkanola (otapalo). Drugi je primjer stvaranje 1:1 proton transfer kompleksa između fenola i amina.

Iako postoje brojni primjeri reverzibilnih sustava termokromnih leuko boja-razvijlač-otapalo sustava, vrlo je malo primjera reverzibilnih termokromnih dvokomponentnih sustava, u kojima jedna komponenta kombinira funkciju otapala i razvijlača. Za razliku od trokomponentnih sustava leuko boja-razvijlač-otapalo, reverzibilni dvokomponentni termokromni sustavi su bezbojni u čvrstom stanju i obojavaju se u rastaljenom stanju. Jedan primjer ovih sustava je 1:7 omjer smjesa fluorne leuko boje 2'- (o-kloroanilino) -6'-di-n-butilaminospiro [izobenzofuran-1 (3H), 9'- [9H] ksanten] 3-on s oktadecilfosfonskom kiselinom. Kod zagrijavanja iznad 100 °C smjesa se potpuno topi i postaje obojana. Hlađenje pri niskim vrijednostima rezultira kristalizacijom smjese na oko 70 °C praćeno dekolorizacijom, dok brzo zaustavljanje hlađenja zadržava obojeno stanje. Slična su ponašanja također uočena i za druge dvokomponentne termokromne smjese. Također je poznat termokromizam u fenol-aminskim kompleksima na bazi vodika koji su otopljeni u nepolarnim otapalima. Treba imati na umu da su u ovom sustavu prisutne tipične komponente razvijlača i otapala, ali bez leuko bojila.

Utvrđeno je da termokromsko ponašanje osobito ovisi o stehiometrijskom omjeru amina i fenola. Otopina 3,3'-dibromo-5,5'-dinitro-2,2'-bifenildiola i diizopropilamina s molekulskim omjerom 1:1 nije pokazala termokromizam, dok su otopine s omjerima 1:2 ili više pokazale termokromizam. Ovaj rezultat je objašnjen pretpostavljajući da su protonom prenesene vrste kompleksi u omjerima 1:2.

Autori zaključuju da se protonski preneseni kompleksi formiraju u polarnim otapalima pri niskoj temperaturi ako im se odgovarajuća vodikova veza između molekula fenola i amina može stabilizirati. Takvi eksperimenti potvrđuju složenost termokromizma u višekomponentnim sustavima. Čak je i kombinacija mehanizma s otvorenim prstenom i zatvorenim prstenom leuko bojila s kompleksima prenesenima protonom ili stvaranje spiralnih tekućih kristalnih nadogradnji u teoriji moguće [5].

2.2.2.3 Svjetlostalnost leuko boje

Svjetlostalnost leuko bojila je poprilično loša. Izbljeđivanje obojenog zwitterionskog oblika otvorenog prstena pojavljuje se izlaganjem UV svjetlu, kao i vidljivoj svjetlosti. Utvrđeno je da je fotostabilnost posebno osjetljiva na čimbenike okoline, poput supstrata i prisutnosti kisika i vode. Analiza međuprodukata i konačnih produkata foto dekompozicije leuko boja ukazuje na tri moguća puta: dealkilaciju alkilamino skupina putem stvaranja dušikova oksida, oksidativnog cijepanja reakcijom singlet kisikom ili redukcije pobuđene boje u kationskom stanju do bezbojnog leuko oblika.

Doprinos tih različitih putova do općeg procesa izbljeđivanja ovisi o eksperimentalnim uvjetima, kao i o specifičnom sustavu leuko boja-razvijač i njegovom okruženju. Istraživanja utjecaja stabilizatora na postupak izbljeđivanja leuko boja dovela su do otkrića pojedinih leuko boja-matriks-stabilizator sustava u kojima je proces izbivanja leuko boja gotovo potpuno zaustavljen. Međutim, niti jedan od ovih boja-matriks-stabilizator sustava ne posjeduje reverzibilna termokromna svojstva [5].

2.3 Odeđivanje slobodne površinske energije: Owens - Wendt metoda

U Owens-Wendtovoj metodi slobodna energija površine računa se po jednadžbi 1:

$$(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_1^p)^{0.5} = 0.5\gamma_1(1 + \cos\Theta) \quad [1]$$

Budući da se dvije nepoznanice, , pojavljuju u jednadžbi, ona nam nije dovoljna za određivanje slobodne energije površine polimera. Stoga se kontaktni kut mora mjeriti pomoću najmanje dvije mjerne tekućine, koje bi dale dvije jednadžbe u obliku navedene jednadžbe s različitim vrijednostima konstantnih koeficijenata. Kao rezultat toga, dobiven je sustav dviju linearnih jednadžbi 2 :

$$\begin{aligned} x + ay &= b(1 + \cos\Theta_1) \\ x + cy &= d(1 + \cos\Theta_2) \end{aligned} \quad [2]$$

Gdje su $x = (\gamma_s^d)^{0.5}$, $y = (\gamma_s^p)^{0.5}$, θ_1 i θ_2 vrijednosti kontaktnog kuta za dvije mjerne tekućine, a a , b , c i d su koeficijenti koji ovise o vrsti tih tekućina. Tekućina s dominantnom polarnom komponentom treba odabrati kao jednu od mjernih tekućina i disperzijsku tekućinu kao drugu. Zatim, na rješenje sustava utjecale bi minimalne moguće pogreške prilikom određivanja komponenti γ_1^d i γ_1^p .

Takvi uvjeti dobro ispunjavaju parovi tekućina odabranih iz slijedećeg skupa: voda (W), glicerol (G), formamid (F), dijodometan (D) i α -bromonaftalen (B). Na primjer, parovi tekućina poput WD, WB, GD, GB, FD i FB mogu se koristiti za mjerenje kontaktnog kuta.

Pristup Owens-Wendt jedan je od najčešćih metoda za izračunavanje slobodne energije površine polimernih materijala, a kombinacija vode i dijodometana najčešće se koriste kao mjerne tekućine [6].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio posvećen je ispitivanju utjecaja podloge na kolorimetrijska svojstva reverzibilnih termokromnih boja s leuko bojilima. Kako bi se objasnio utjecaj podloge na kolorimetrijska svojstva, određeni su adhezijski parametri boje na papirima.

3.1 Materijali

3.1.1 Tiskarska boja

Prilikom izvođenja istraživanja korištena je Chromatic Technology (CTI) ofsetna termokromna tiskarska boja na bazi leuko bojila koje na karakterističnoj temperaturi aktivacije (T_A), prema uputi proizvođača 63°C , mijenja obojenje iz crvene (Burgundy) u plavu (Blue) boju.

3.1.2 Podloge

Ispitivanje je provedeno na četiri različite papirne podloge kojima su slobodna energija površine i kontaktni kutevi izmjereni prije i nakon otiskivanja navedenim bojilom. Korišteno je četiri različita papira kao tiskovne podloge: voluminozni, 100% reciklirani, filter i sintetički papir. Filter papir *Whatman* koristio se kao primjer 100% čistog celuloznog papira bez aditivnih dodataka i punila. Struktura recikliranog papir (Evercopy+Clairefontaine) sastoji se od 100% recikliranih vlakana. Voluminozni papir *Munken Print White* 80 g/m^2 koristio se kao predložak voluminoznog uzorka. Sintetički papir *Yupo* 73 g/m^2 sastoji se od temeljnog sloja i obostrano laminiranih slojeva smjese ekstrudirane iz polipropilenskih ostataka. Papir takve vrste u grafičkoj industriji često se koristi primjerice za izradu ambalaža, plakata te korica knjiga.

3.2 Postupci mjerenja

3.2.1 Određivanje površinskih svojstava (kontaktni kut, slobodna energija površine, adhezijska svojstva)

Procjena slobodne energije površine čistog i papira otisnutog termokromnim bojilom provedena je mjerenjem kontaktnog kuta na *DataPhysics OCA 30 Goniometer* pomoću metode „Sessile Drop“. Standardne tekućine za ispitivanje čije su površinske napetosti poznate su demineralizirana voda, dijodometan i glicerol. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi ($23,0 \pm 0,2$) °C. Definirani volumen kapljice bio je 1 uL. Kontaktni kut u trenutku kontakta snimljen je pomoću CCD kamere i mjeren 1-2 s nakon što je kapljica formirana na površini podloge. Prosječna vrijednost od deset kapi na različitim mjestima istog uzorka uzeta je i prikazana kao srednja vrijednost \pm SD (standardna devijacija).

3.2.2 Tehnika tiska

Ispitivano bojilo (Chromatic technology CTI ofsetno bojilo) otisnuto je na podloge pomoću višenamjenskog tiskarskog instrumenta Prüfau Multipurpose Printability Tester II koji svojim funkcijama omogućuje dobivanje raznih probnih ofsetnih otisaka. Uređaj je sastavljen od četiri jedinice za razribavanje boje te dvije jedinice za otiskivanje koje omogućava detaljnu imitaciju ofsetnog tiska. Termokromne ofsetne boje niže su konzistencije stoga je potrebna veća količina boje pri razribavanju i nanašanju boje za dobivanje kvalitetnog otiska. Brzina otiskivanja iznosila je 3 m/s, pri čemu je snaga otiskivanja bila 600 N.

3.2.3 Sustav grijanja i hlađenja

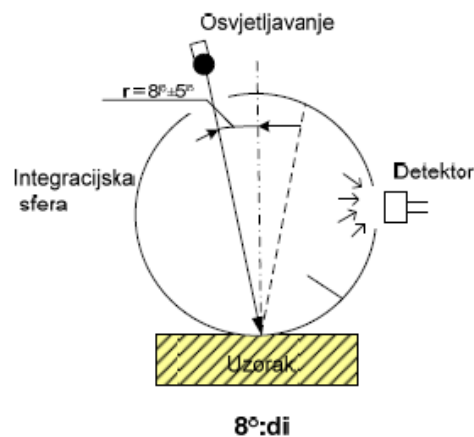
Ispitivani otisnuti uzorci izlagali su se toplinskoj energiji kako bi u termokromnoj tiskarskoj boji bio aktiviran mehanizam, vizualno vidljiv promjenom obojenja tiskarske boje. Uzorci su se zagrijavali i hladili pomoću *Full Cover Water Block (EK Water Blocks; Slovenia)* uređaja. Temperatura površine bakrene pločice premazane slojem nikla varirala je kao posljedica cirkulacije zagrijavane vode u cijevima podno površine pločice. Temperatura cirkulirajuće vode kontrolirala se i regulirala pomoću termostata i komandne jedinice. Preciznost regulirane i distribuirane temperature definirana je u 1°C. Prilikom procesa zagrijavanja uzorci su se izlagali temperaturnom nizu od 35°C – 75°C prvotno do 40°C u intervalu od 5°C, zatim u intervalima od 2°C sve do postignute temperature u iznosu od 58°C. Zatim, uzorci su se zagrijavali po 1°C do 68°C, nakon kojega su izmjerene vrijednosti na 70°C te na konačnoj temperaturi od 75°C. Uzorci su prilikom procesa hlađenja prolazili kroz jednake temperaturne vrijednosti istih intervala izmjene temperature do dostignutih 35°C te intervalima od 5°C do konačne vrijednosti od 20°C. Brzina zagrijavanja/hlađenja je bila aproksimativno 0.5°C/min. Ispitivana termokromna boja na nižim je temperaturama opisana nijansom crvene burgundy boje dok pri izloženosti višim temperaturama ($> T_A$) dolazi do obojenja uzorka u plavu boju. Ispitivana termokromna boja zagrijavanjem ($> T_A$) je na svim uzorcima papira dobila plavo obojenje, a ponovnim hlađenjem zadobila prvotnu nijansu crvene burgundy boje.

3.2.4 Optička geometrija pri mjerenju vrijednosti boje

Kolorimetrijska svojstva isptivane termokromne boje mjerile su se *Ocean Optics USB2000+* spektrofotometrom u kompletu s kompjuterskim programom *Optics SpectraSuite* za generiranje numeričkih CIE L^* , a^* , b^* i C^* vrijednosti iz detektiranih spektralnih refleksija u rasponu od 400 – 700 nanometara (nm). Vrsta iluminanta je D50 kojeg određuje kut od 2° (usko vidno polje) idealnog standardnog promatrača i definirana je prema CIE standardu.

Integracijska sfera dijametra 50 mm korištena je za osvjetljavanje uzoraka ravnomjerno iz svih smjerova i detekciju difuzno reflektiranog svjetla s uzoraka. Sfera je premazana s tvari koja visoko difuzno reflektira svjetlo (npr. barijev sulfat – BaSO₄).

Tijekom mjerenja refleksije integracijska sfera skuplja i detektira ulazno zračenje. Pregrade koje se nalaze u sferi sprečavaju da direktne zrake s izvora zračenja stignu do otvora na kojem se vrši mjerenje. Pri mjerenju boje, zrcalna refleksija može biti isključena ili uključena. U slučaju da želimo uključiti spektralnu komponentu reflektiranog svjetla u mjerenju, tada reflektirajuća površina s istom refleksijom kao i stijenka sfere moraju biti smještene u zrcalnoj slici mjernog otvora. Ako želimo isključiti komponentu sjaja, crna zamka se treba smjestiti na otvor umjesto na reflektirajuću površinu. Ako nas zanima stvarna boja, tada mjerimo s uključenim sjajem. U ovom istraživanju koristila se integracijska sfera sa uključenim sjajem (8°/di) [3].



Slika 1. Shematski prikaz korištenog sustava sa integracijskom sferom opisne specifikacije $n:D$ ($8^{\circ}/di$)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Adhezija

4.1.1 Kontaktni kutovi

Kontaktni kutovi triju različitih tekućina, različitih površinskih napetosti prikazanih u Tablici 1, određeni su na neotisnutim i otisnutim podlogama kako bi se odredila adhezijska svojstva.

Tablica 1. *Površinska napetost (γ) testnih tekućina i njihove disperzne γ^d i polarne γ^p komponente [7]*

Tekućina	Slobodna energija površine (mJ/m ²)		
	γ	γ^d	γ^p
Voda	72.80	21.80	51.00
Dijodometan	50.80	50.80	0.00
Glicerol	63.40	37.00	26.40

Kontaktni kutovi daju nam u uvid svojstvo površine, to jest je li površina hidrofobna ili hidrofilna.

Ako je kontaktni kut kapljice vode na površini veći od 90°, površina papira je hidrofobna, ako je manji od 90° onda je hidrofilna. Od korištenih papirnih podloga u istraživanju (Tablica 2), jedina podloga s hidrofilnom površinom jest čisti filter papir, bez otiska (kontaktni kut 17,1°). To svojstvo može se objasniti time da je filter papir u potpunosti izgrađen od celuloznih vlakana, koja su hidrofilna. Svi ostali papiri pokazuju hidrofobnu površinu, zbog dodatka različitih aditiva ili čak prisutnosti liginina u slučaju voluminoznog papira (najveći kontaktni kut 120°). Otisnuti papiri također pokazuju hidrofobnu površinu, iako otisci pokazuju manji kontaktni kut na vodu u odnosu na neotisnute papire, osim u slučaju filter papira.

Korištena termokromna boja kao vezivo sadrži vegetabilno ulje, u kojemu prisutne esterske skupine povećavaju hidrofilni karakter otisaka.

Najviše je to vidljivo u slučaju sintetskog papira na kojem nema upojnosti veziva u strukturu, pa sve komponente prilikom sušenja oksipolimerizacijom ostaju na površini papira. U slučaju ostalih papira, dolazi do upojnosti veziva u strukturu.

Tablica 2. *Kontaktne kutovi testnih tekućina na površini ispitivanih uzoraka*

UZORAK	Kontaktne kut $\theta/^\circ$		
	Voda	Glicerol	Dijodometan
Filter papir	17,1±4,50	51,8±2,53	25,5±3,82
Filter papir - print	103,69±3,04	96,57±4,46	51,18±3,71
Sintetski papir	113,0±4,91	108,5±1,76	60,3±2,65
Sintetski papir - print	98,80±1,05	84,03±1,14	49,24±2,00
100R papir	115,98±2,87	112,17±5,08	46,84±5,18
100R papir - print	109,15±2,77	107,31±3,64	58,44±2,60
Voluminozni papir	120,2±3,44	118,4±2,56	55,8±1,97
Voluminozni papir - print	118,42±2,09	108,44±2,58	61,79±4,26

4.1.2 Slobodna energija površine

Iz dobivenih kontaktnih kutova i koristeći Owens Wendt metodu izračuna, određena je slobodna energija površina uzoraka papira. Slobodna energija površine (γ) je zbroj disperzne (γ^d) i polarne (γ^p) komponente. Ova metoda proračuna integrirana je u softver (SCA20, Verzija 2.01) i provodi se automatski. Dobivena slobodna površinska energija i njezine komponente prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Slobodna energija površine (γ) ispitivanih podloga s otiskom i bez, te njihove disperzne γ^d i polarne γ^p komponente

UZORAK	Slobodna energija površine		
	γ (mJ m ⁻²) - OW		
	γ^d	γ^p	γ
Filter papir	34,6	29,14	63,74
Filter papir - otisak	29,39	0	29,39
Sintetski papir	23,99	0,2	24,19
Sintetski papir - otisak	32,86	0,2	33,06
100R papir	29,68	1,31	30,99
100R papir - otisak	24,35	0,04	24,39
Voluminozni papir	25,01	1,43	26,44
Voluminozni papir - otisak	24,38	0,65	25,04

Promatrajući površinske energije korištenih papira vidljivo je da filter papir ima najveću, kao i najveću polarnu komponentu što je karakteristično za hidrofilne površine. Kod ostalih korištenih papira, površinska energija proizlazi iz njihove disperzne komponente. Površinske energije otisaka u pravilu su manje od površinske energije čistih papira, osim u slučaju sintetskog papira što se može pripisati njegovoj neupojnosti. Iz ovog se može zaključiti da su interakcije između papira i boje uglavnom nepolarne.

4.1.3 Parametri adhezije

Iz dobivenih slobodnih energija površine, izračunati su adhezijski parametri. Termodinamički rad adhezije W_{12} između dvije faze izračunat je prema jednadžbi [3]:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad [3]$$

Gdje se indeks odnosi na slobodnu energiju površine svake krute tvari, u slučaju ovog istraživanja papira (γ_1) i papira s otiskom (γ_2) dok γ_{12} označava njihovu slobodnu energiju površine međufaze. Koristeći se modelom Owens-Wendt, slobodna energija površine međufaze određena je prema jednadžbi [4]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\left(\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p}\right) \quad [4]$$

Kao parametar adhezije, močenje (**S₁₂**) određeno je jednadžbom 5:

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad [5]$$

Optimalno prijanjanje, to jest optimalna adhezija, postiže se u slučaju kada su ispunjeni sljedeći uvjeti tri parametra adhezije: termodinamički rad adhezije (**W₁₂**) mora biti maksimalan [**W₁₂ = MAX**], međupovršinska napetost (**γ₁₂**) minimalna (što bliže nuli) [**γ₁₂ = 0**] te močenje (**S₁₂**) mora biti jednako ili veće od 0 [**S₁₂ >= 0**].

Tablica 4. *Parametri adhezije: termodinamički rad adhezije (W_{12}), međupovršinska napetost (γ_{12}), močenje (S_{12})*

Uzorak	Parametri adhezije(mJ m ⁻²)		
	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
Filter papir - otisak	29,35	63,77	4,99
Sintetski papir - otisak	0,69	56,55	-9,56
100R papir - otisak	1,15	54,22	5,44
Voluminozni papir - otisak	0,16	51,31	1,23

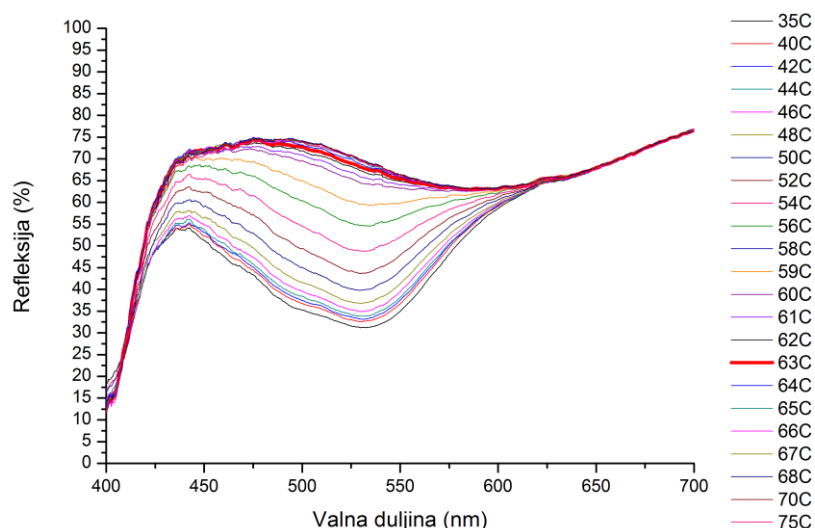
Iz Tablice 4 vidi se da je međupovršinska napetost na voluminoznom papiru najmanja od sva četiri uzorka papira. Slijede ga Sintetski < 100R < Filter. Jako velika međupovršinska napetost između boje i filter papira može se pripisati velikoj hidrofilnosti, to jest polarnim komponentama filter papira koje djelomično stvaraju odboje sile prema nepolarnim komponentama boje. Promatrajući termodinamički rad adhezije, najveći je postignut na filter papiru, te ga slijedi sintetski, zatim 100R te voluminozni. Promatramo li močenje, ono raste u nizu: voluminozni < filter < 100R < sintetski. Uzmemo li u obzir sva tri parametra, možemo zaključiti da je najoptimalniji rad adhezije ostignut na voluminoznom papiru. Promatrajući ostale papire, jakost adhezije termokromne boje na korištenim uzorcima smanjuje se u nizu: voluminozni papir > sintetski papir > 100R > filter papir. Najlošiju adheziju termokromne boje pokazuje filter papir zbog velike međupovršinske energije među komponentama bojila i papira.

4.2 Kolorimetrija

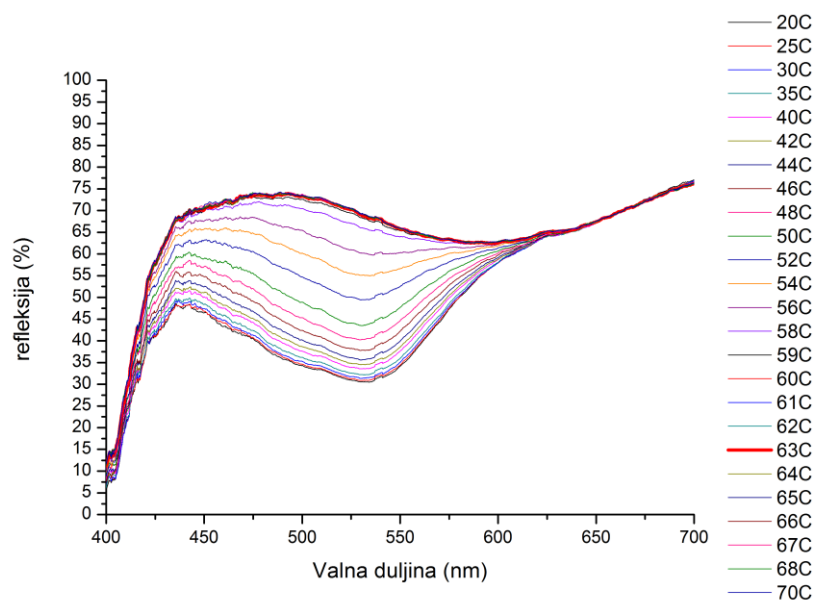
Dijagrami ovisnosti CIE L^* , a^* , b^* , C^* vrijednosti o temperaturi T i krivulje spektralne refleksije reverzibilne termokromne tiskarske boje na različitim papirnim podlogama iz dobivenih vrijednosti nakon mjerenja prikazani su na slikama 2-28.

4.2.1 Krivulje spektralnih refleksija

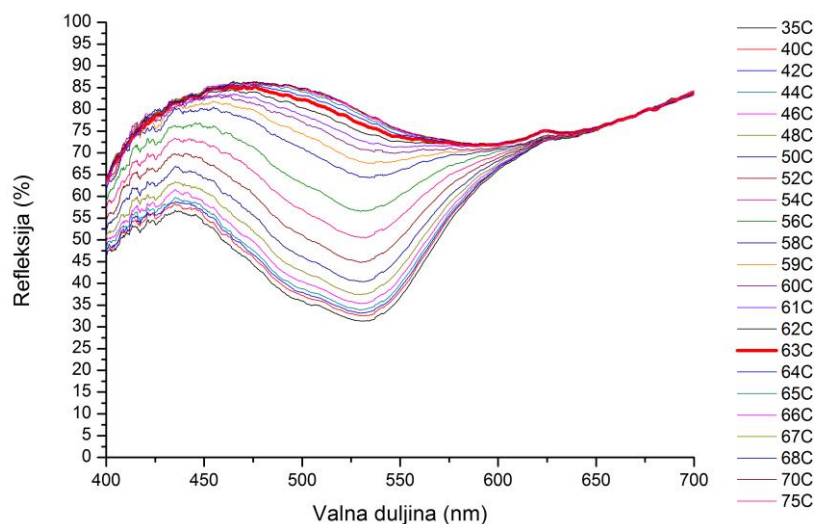
U svrhu prikazivanja promjene obojenja termokromne boje, na različitim temperaturama korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije s označenom temperaturom aktivacije (T_A) kao i CIE LAB sustav boja. Rezultati su prikazani dijagramima spektralnih refleksija kojima je na X-osi definirana temperatura u stupnjevima Celzijevim ($^{\circ}\text{C}$), dok je na Y-osi definirana spektralna refleksija izražena u postocima (%).



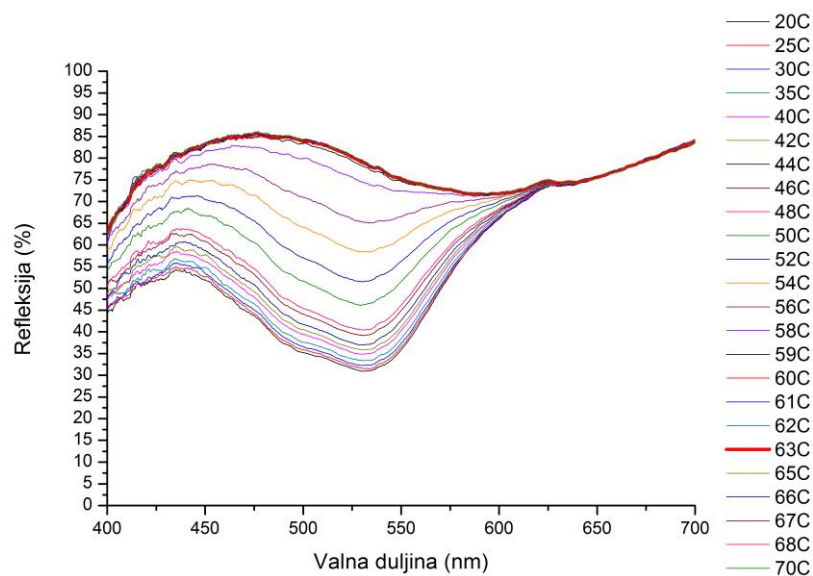
Slika 2. *Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na voluminoznom papiru s postepenim povećavanjem temperature ($35^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)*



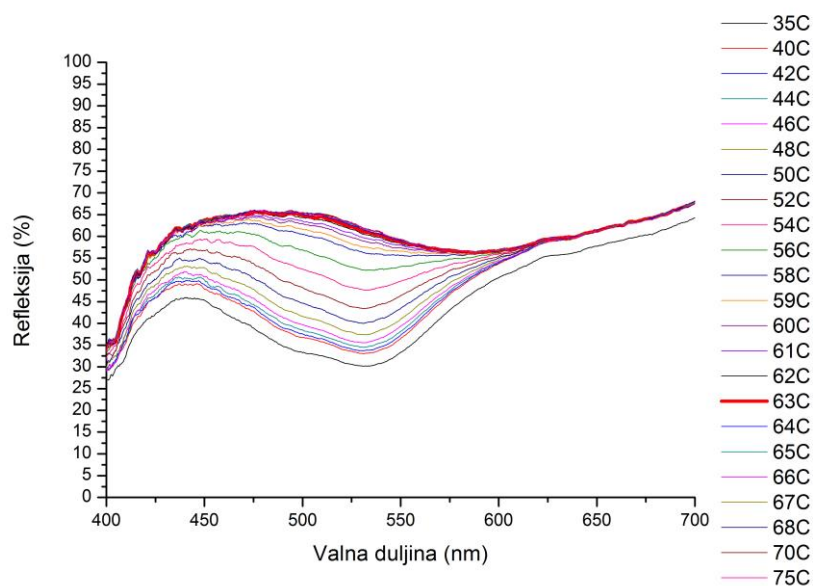
Slika 3. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na voluminoznom papiru s postepenim smanjivanjem temperature (70°C – 20°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)



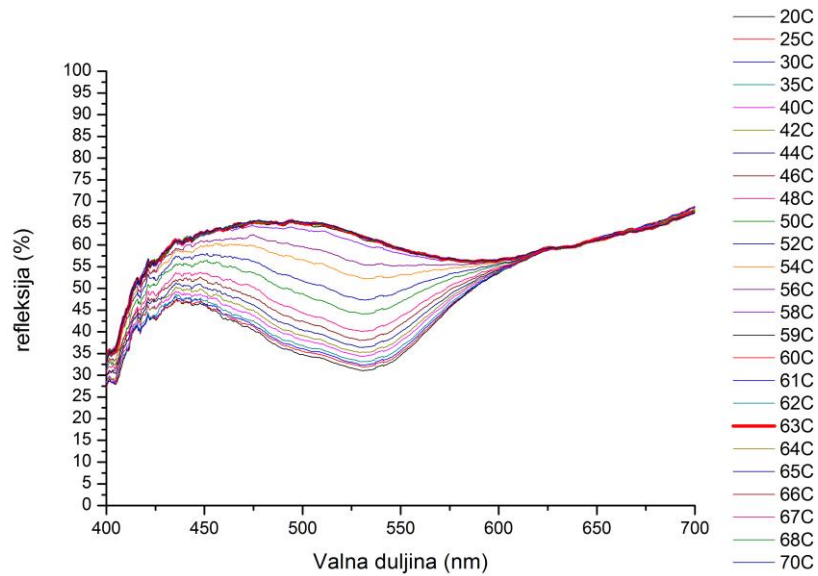
Slika 4. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na sintetičkom papiru s postepenim povećavanjem temperature (35°C – 75°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)



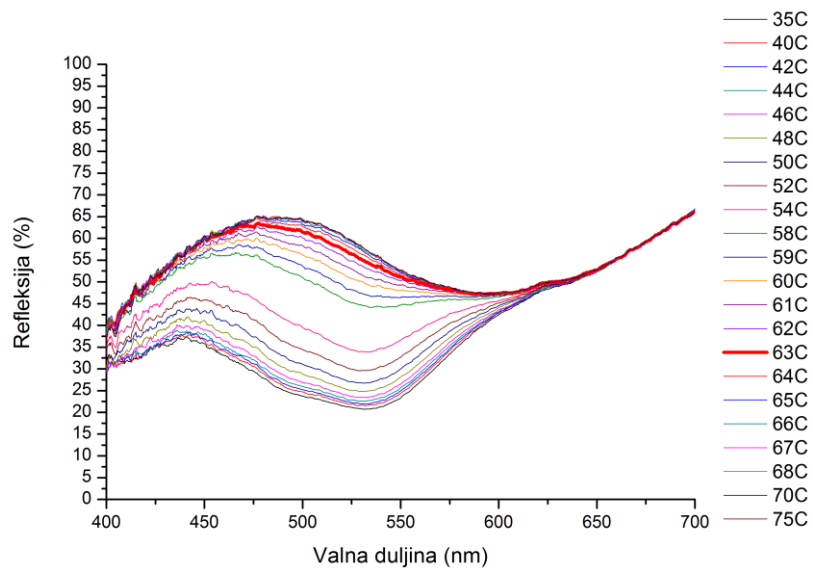
Slika 5. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na sintetičkom papiru s postepenim smanjivanjem temperature (70°C – 20°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)



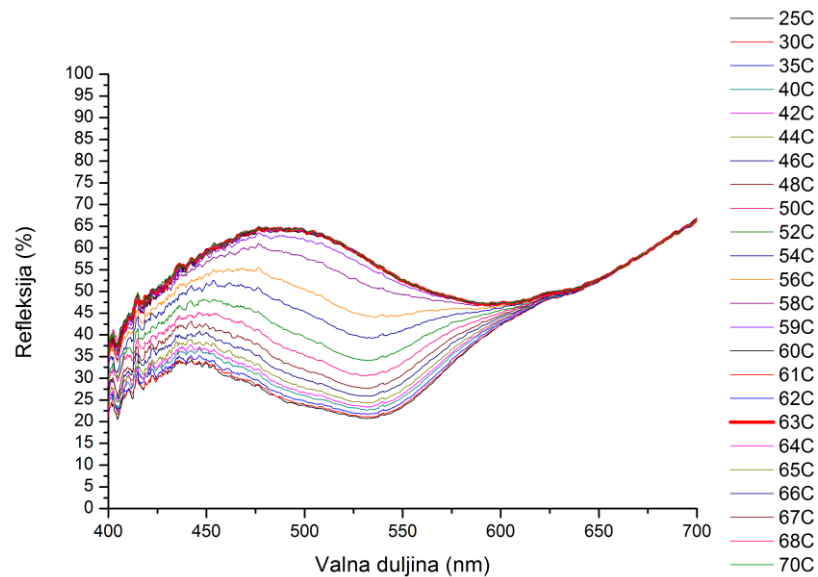
Slika 6. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na recikliranom papiru s postepenim povećavanjem temperature (35°C – 75°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)



Slika 7. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na recikliranom papiru s postepenim smanjivanjem temperature (70°C – 20°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)



Slika 8. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na filter papiru s postepenim povećavanjem temperature (35°C – 75°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)

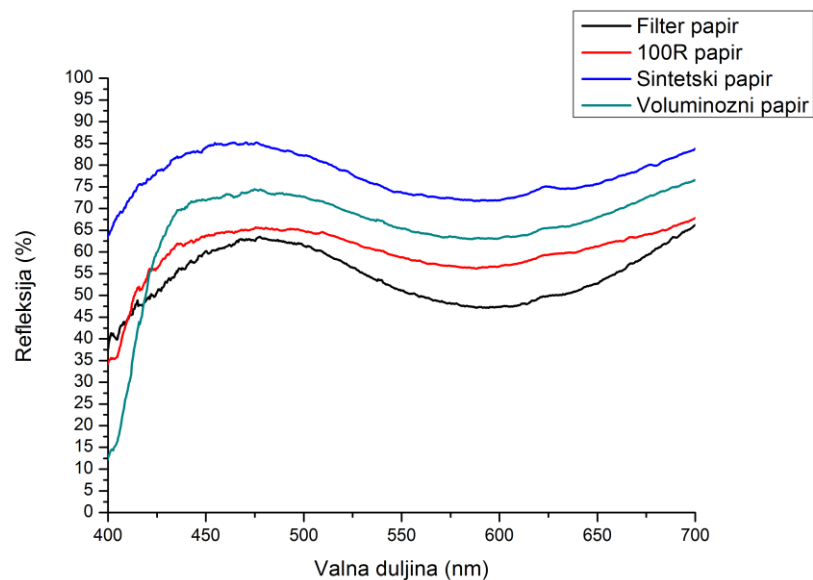


Slika 9. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju termokromnog otiska na filter papiru s postepenim smanjivanjem temperature (70°C – 25°C) i crvenom bojom istaknutom krivuljom temperature aktivacije (63°C)

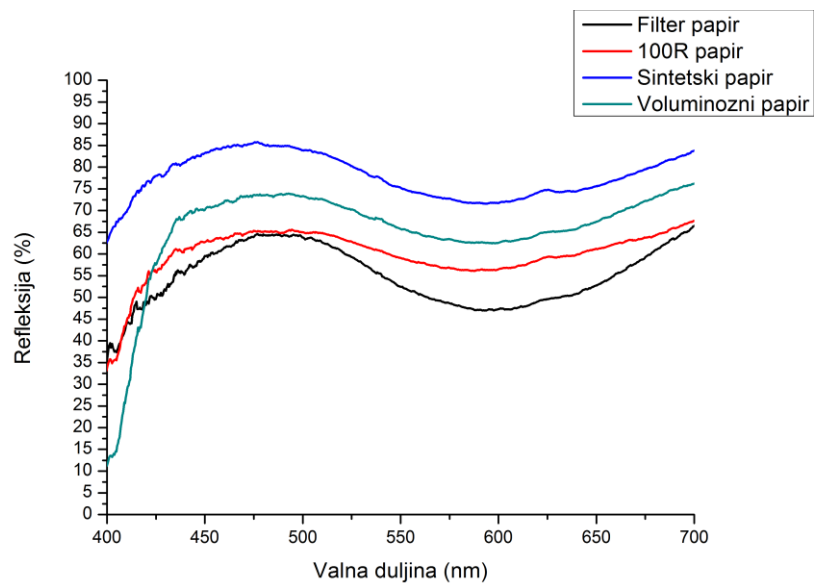
Iz krivulja spektralnih refleksija vidljivo je mijenjanje obojenja termokromnih uzoraka na dijagramu naglašenoj temperaturi aktivacije (63°C) iz crvene burgundy u plavu tijekom zagrijavanja te iz plave u crvenu burgundy tijekom procesa hlađenja. Nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene već su oba procesa u kontinuitetu. Također, važno je napomenuti da refleksije spektrofotometrijskih krivulja nisu iste za isti uzorak na istoj temperaturi tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja.

4.2.1.1 Usporedba krivlja spektralnih refleksija otisnutih podloga na temperaturi aktivacije (63°C) tijekom zagrijavanja i hlađenja

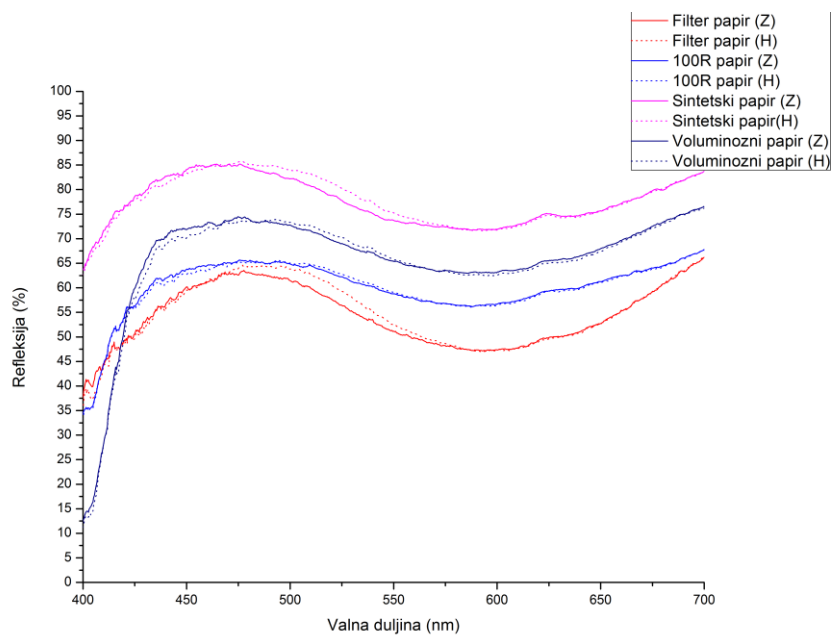
Krivlje spektralnih refleksija otisnutih podloga na temperaturi aktivacije (63°C) tijekom zagrijavanja i hlađenja za sve papire prikazane su na slikama 10 i 11. Najveću refleksiju pokazuje otisak na sintetskom papiru, slijedi ga voluminozni. Najmanju refleksiju pokazuje otisak na filter papiru.



Slika 10. Krivulje spektralnih refleksija otisnutih podloga tijekom procesa zagrijavanja na T_A (63°C)



Slika 11. Krivulje spektralnih refleksija otisnutih podloga tijekom procesa hlađenja na T_A (63°C)



Slika 12. Krivulje spektralnih refleksija otisnutih podloga tijekom procesa zagrijavanja (Z) i hlađenja (H) na T_A (63°C)

Usporedbom krivulja na temperaturi aktivacije (T_A) (Slika 12) zaključili smo da krivulje tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja nisu identične, no razlike su vrlo male i dolazimo do zaključka da su krivulje tijekom oba procesa slične. Nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene već su procesi i dalje u kontinuitetu.

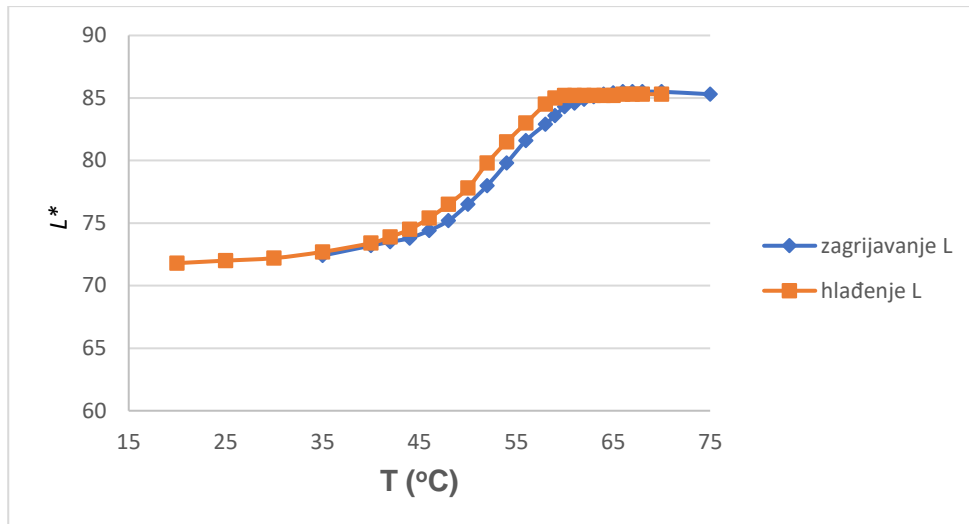
4.2.2. CIE a^* , b^* i c^* dijagrami uzoraka i histereza (CIE L^*T dijagram)

Iz rezultata dobivenih kolorimetrijskim ispitivanjem na sve četiri papirne tiskovne podloge, pomoću kompjutorskog programa *Microsoft Excel 2015* nacrtani su dijagrami ovisnosti CIE L^* , a^* , b^* i c^* o temperaturi tokom zagrijavanja i hlađenja uzoraka (Slike 13 – 28). Y-os definirana je CIE L^* , a^* , b^* i c^* vrijednostima dok je X-os definirana temperaturom uzoraka T u stupnjevima Celzijevim ($^{\circ}\text{C}$).

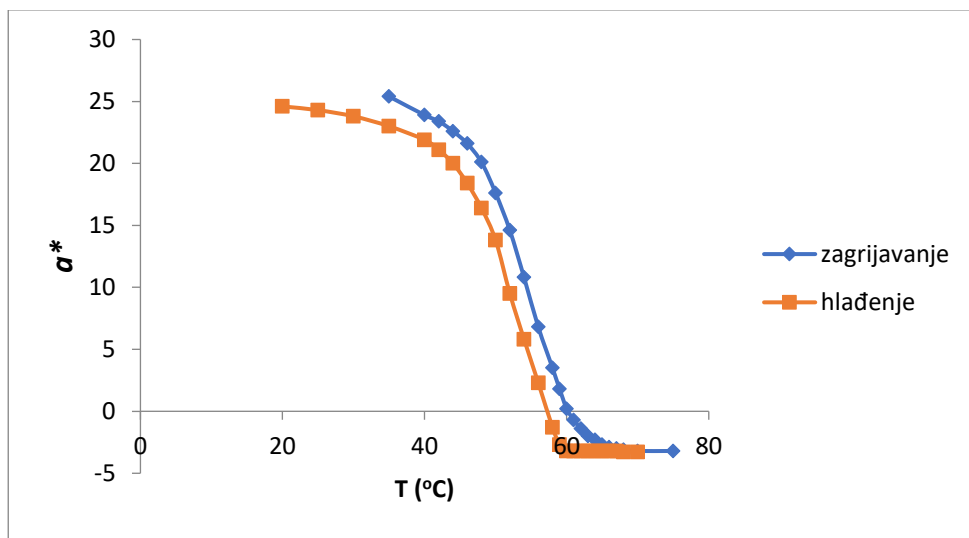
Termokromni sustav ima memoriju, takoreći nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije trenutno postignutog stanja. Takav fenomen se naziva histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sistema sa histerezom. Ovdje se radi o histerezi boje koja opisuje boju termokromnog uzorka kao funkciju temperature.

Reverzibilni termokromni proces ovisi o temperaturi koja se može prikazati kao funkcija promjene u svjetlini L^* u ovisnosti o temperaturi T . Obrnuti proces dešava se tijekom hlađenja, ali na nešto nižim temperaturama. Cijela $L^*(T)$ krivulja ima oblik petlje. Takvi rezultati pokazuju da boja termokromnog uzorka ne ovisi samo o temperaturi, već i o termalnoj povijesti, to jest je li određena boja postignuta tijekom zagrijavanja ili tijekom hlađenja uzorka [3].

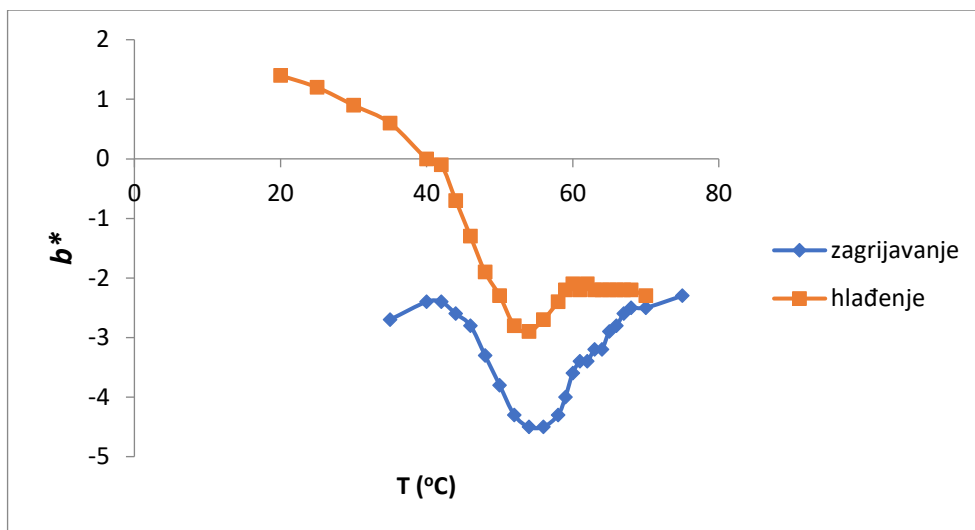
Proces zagrijavanja označavaju elementi plave boje i linija koja ih povezuje također plave boje. Proces hlađenja prikazan je elementima narančaste boje i linijom jednake narančaste boje koja ih povezuje.



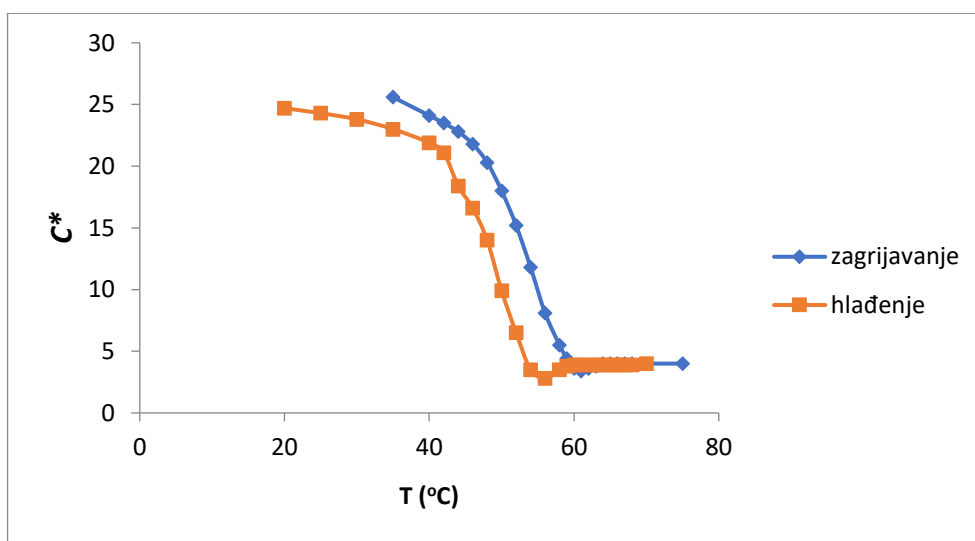
Slika 13. Dijagram ovisnosti CIE L^* o temperaturi (T) na voluminoznom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



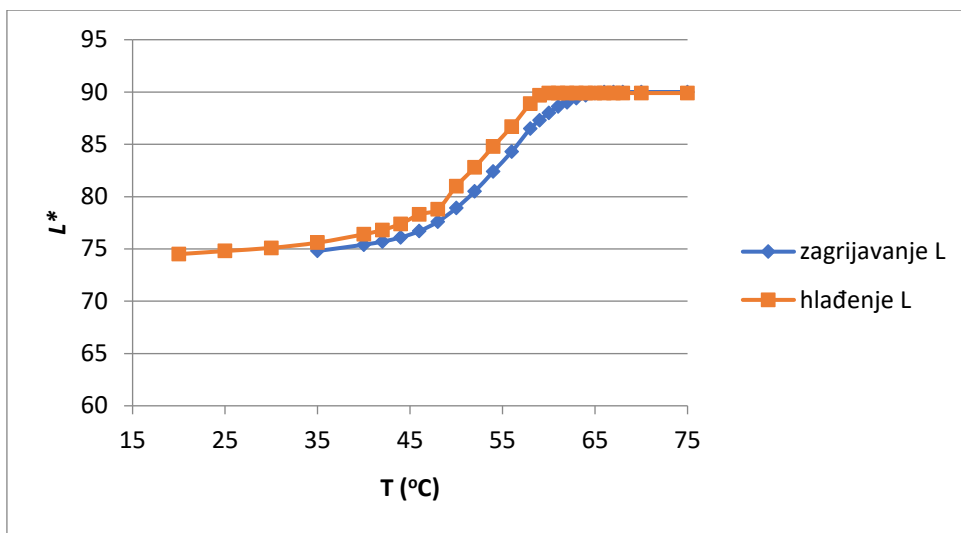
Slika 14. Dijagram ovisnosti CIE a^* o temperaturi (T) na voluminoznom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



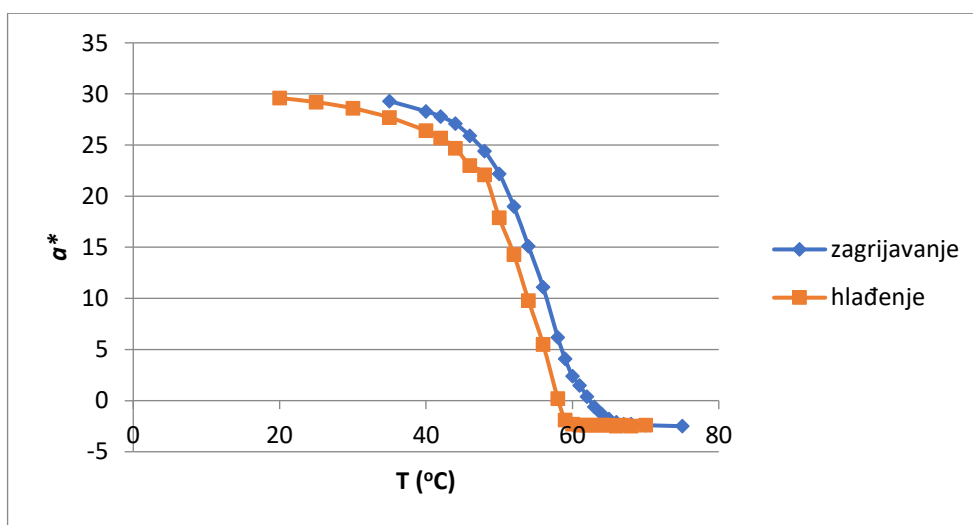
Slika 15. Dijagram ovisnosti CIE b^* o temperaturi (T) na voluminoznom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



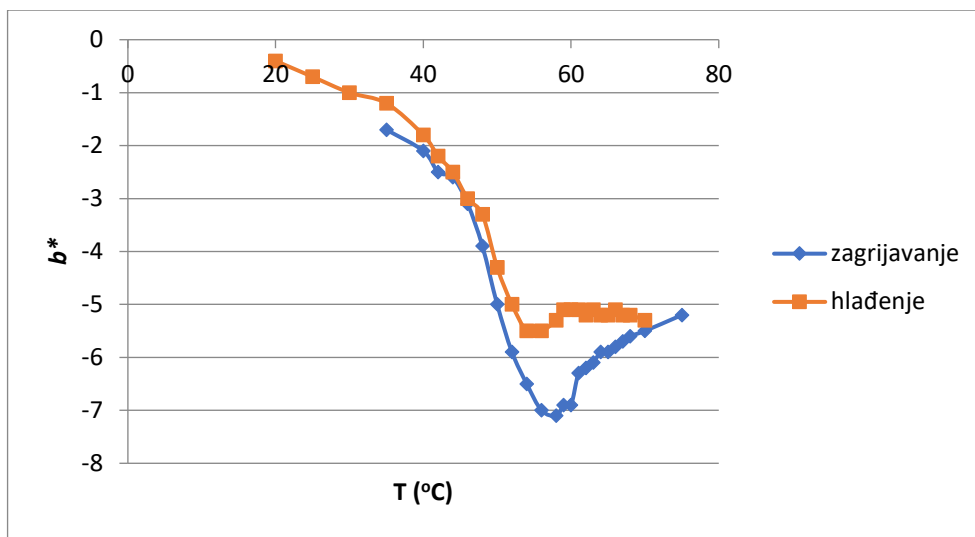
Slika 16. Dijagram ovisnosti CIE C^* o temperaturi (T) na voluminoznom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



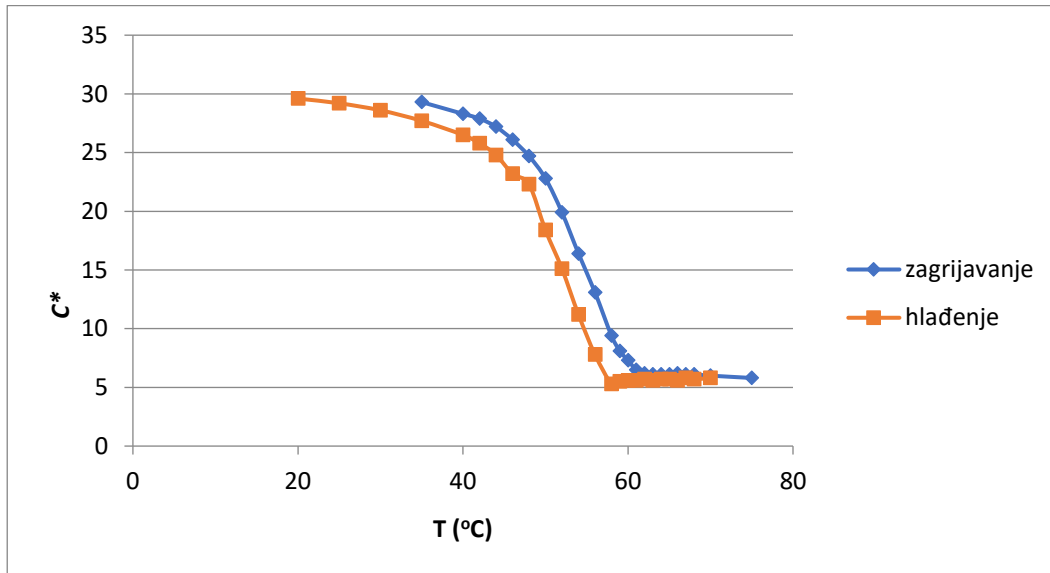
Slika 17. Dijagram ovisnosti CIE L^* o temperaturi (T) na sintetskom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



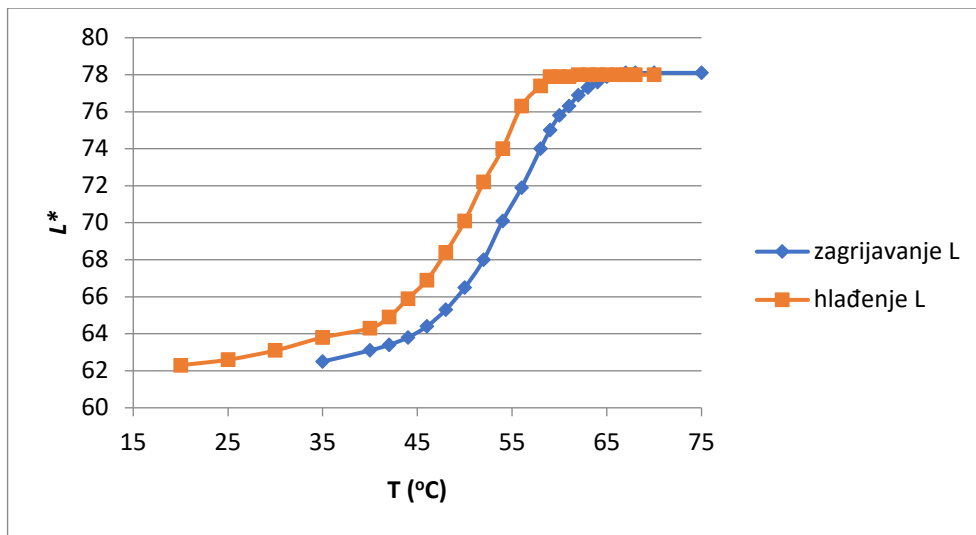
Slika 18. Dijagram ovisnosti CIE a^* o temperaturi (T) na sintetskom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



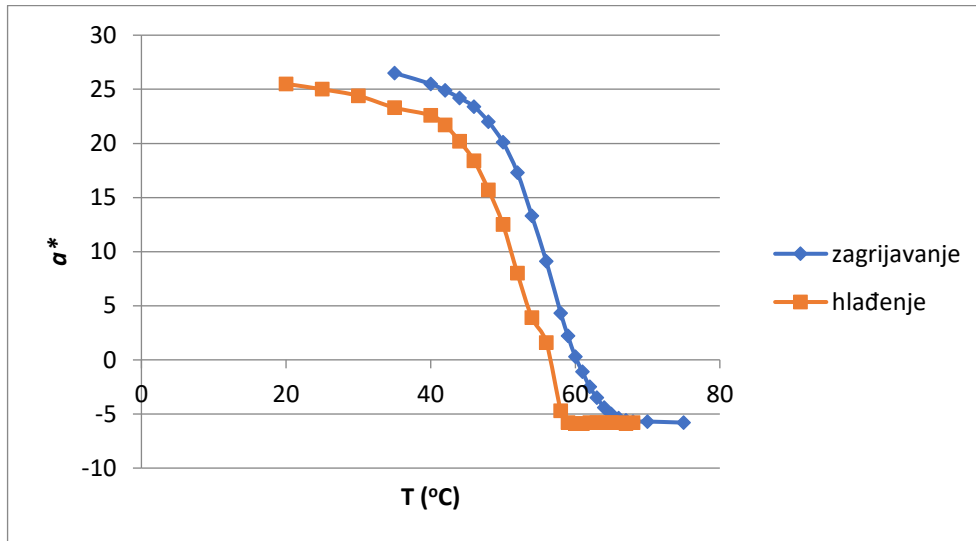
Slika 19. Dijagram ovisnosti CIE b^* o temperaturi (T) na sintetskom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



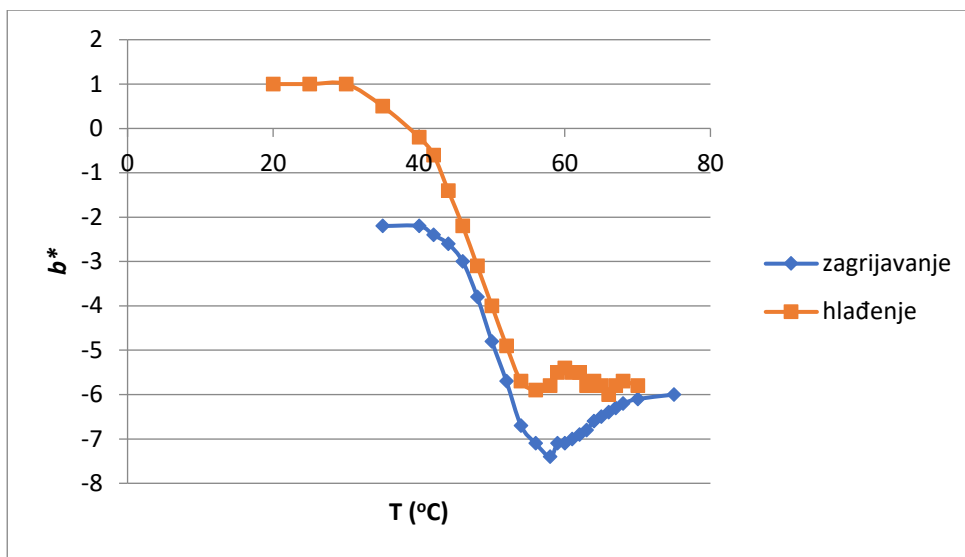
Slika 20. Dijagram ovisnosti CIE C^* o temperaturi (T) na sintetskom papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



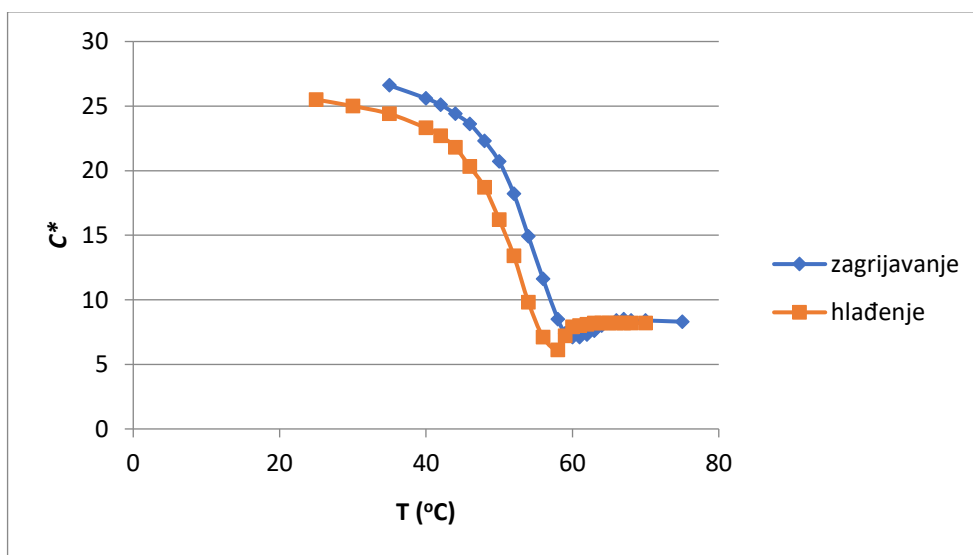
Slika 21. Dijagram ovisnosti CIE L^* o temperaturi (T) na filter papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



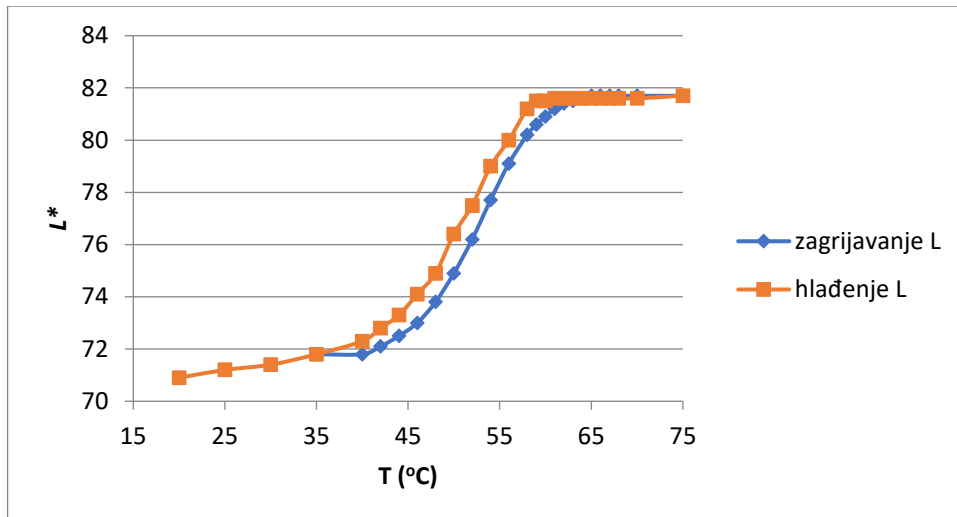
Slika 22. Dijagram ovisnosti CIE a^* o temperaturi (T) na filter papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



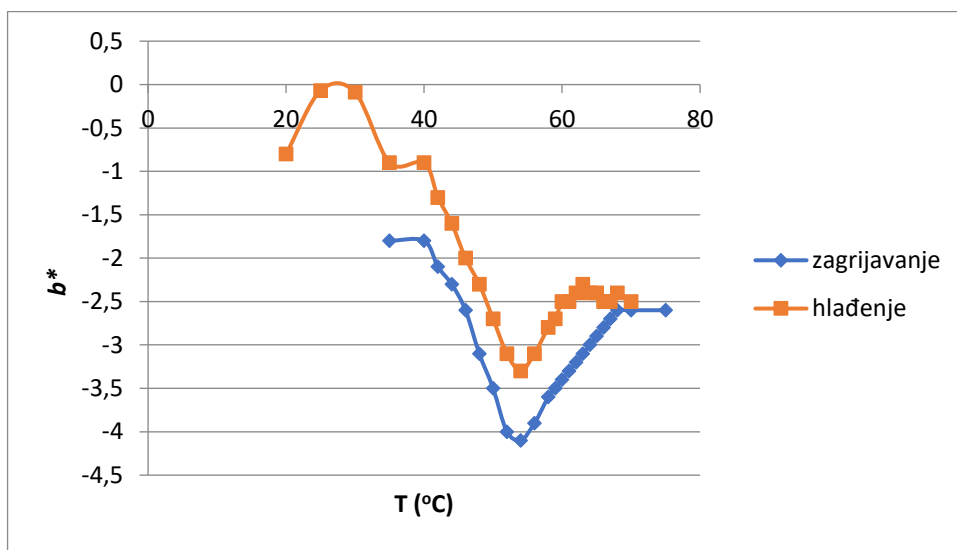
Slika 23. Dijagram ovisnosti CIE b^* o temperaturi (T) na filter papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



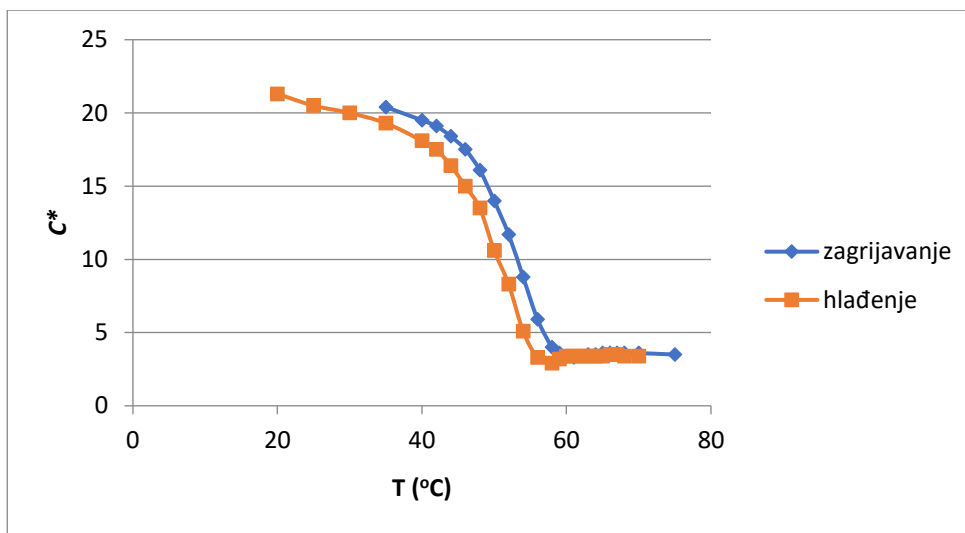
Slika 24. Dijagram ovisnosti CIE C^* o temperaturi (T) na filter papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



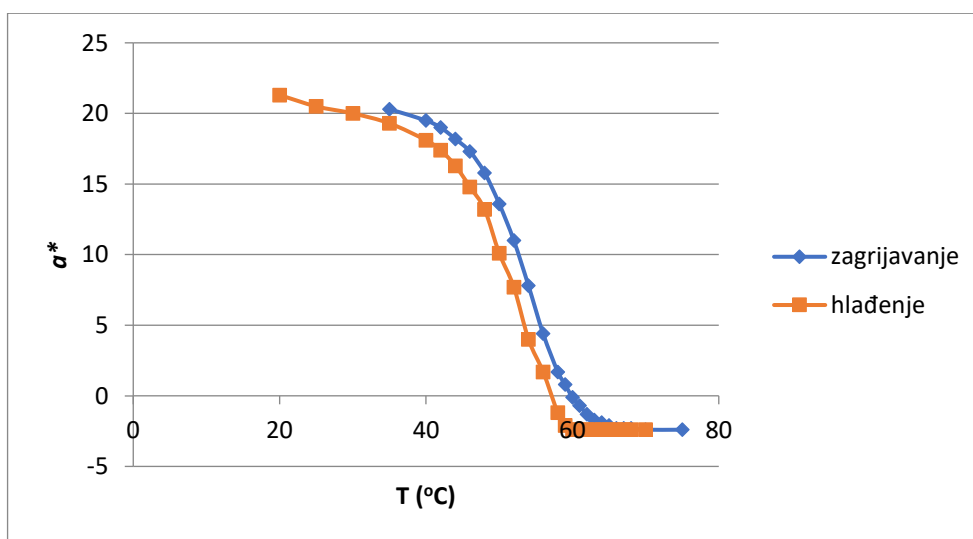
Slika 25. Dijagram ovisnosti CIE L^* o temperaturi (T) na 100R papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



Slika 26. Dijagram ovisnosti CIE b^* o temperaturi (T) na 100R papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



Slika 27. Dijagram ovisnosti CIE C^* o temperaturi (T) na 100R papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja



Slika 28. Dijagram ovisnosti CIE a^* o temperaturi (T) na 100R papiru tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja

Iz dijagrama dobivamo vizualni uvid o ovisnosti CIE L^* , a^* , b^* i C^* o temperaturi T tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja uzoraka.

Histereza se određuje iz $L^* T$ dijagrama. Histereza takvog uzorka ima zatvorenu petlju. Kod savršeno reverzibilnog procesa termokromni uzorak se treba vratiti na istu boju nakon cijelog ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Stupanj reverzibilnosti termokromnog uzorka može biti ocijenjen na temelju otvora na petlji histereze kod niske temperature [3].

Najmanji otvor na histerezi ima voluminozni papir, zatim sintetski, 100% reciklirani te najveći otvor ima filter papir koji je i adhezijom dokazano bio najlošiji. Međutim, nije moguće odrediti karakteristike uzoraka u određenom vremenu, samo pomoću temperature.

5. ZAKLJUČCI

Početni cilj rada bio je istražiti utjecaj adhezije na kolorimetrijska svojstva reverzibilne termokromne ofstene boje na četiri različite papirne podloge. Polazeći od hipoteza, provedbom adhezijskog i kolorimetrijskog mjerenja adekvatnim mehaničkim instrumentima u laboratorijima Grafičkog fakulteta, dobiveni rezultati obrađivali su se u za to kompatibilnoj programskoj jedinici čime se moglo nastaviti s daljnjom obradom podataka i izvođenjem zaključaka. Istraživanjem i detaljnijim uvidom u dinamička kolorimetrijska svojstva termokromne boje, donijeli su se zaključci o kvalitativnom svojstvu ispitivane boje, odstupanjima i faktorima odstupanja na različitim tiskovnim podlogama te utjecaju adhezije i adhezijskih parametara tiskarske boje na podlogu.

Provedenim istraživanjem nastojala se utvrditi mogućnost alternacije karakteristika reverzibilne termokromne ofsetne boje otiskivanjem na papirne podloge različitih komponenti sastavnica s nejednakim svojstvima adhezije koja je rezultat međupovršinskih interakcija boje i papira na interatomarnom i intermolekularnom nivou.

U ovom istraživanju utvrđeno je da se na različitim papirnim podlogama reverzibilna termokromna boja ponaša slično. No, mjerenjem adhezijskih svojstava papirnih podloga, dokazana je različitost u prijanjaju boje zbog različitog sastava korištenih papira. Ovo istraživanje je dovelo do saznanja da jakost adhezijskih sila između papira i boje itekako utječe na kolorimetrijska svojstva termokromne boje. Voluminozni papir pokazujući najoptimalniju adheziju također pokazuje i najmanji otvor petlje u L-T dijagramu (Slika 13), što znači najmanju razliku u boji tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja. Osim toga, rezultati adhezije za ostale korištene papire također potvrđuju ovo ponašanje, to jest da adhezija utječe na otvor petlje. Suprotno voluminoznom, otisak na filter papiru je najlošiji što pokazuju korimetrijska mjerenja jer pokazuje najveću razliku u boji u zagrijanom i ohlađenom stanju pri istoj temperaturi. Velika polarna komponenta filter papira stvara djelomičnu odbojnost prema hidrofobnoj termokromnoj boji, rezultirajući u velikoj međupovršinskoj napetosti, što se odražava na velikoj razlici u boji i velikom otvoru petlje u L-T dijagramu.

6. LITERATURA

- [1] Bogue R., (2012), *Smart materials: a review of recent development*, Assembly Automation, broj 32, 1. izdanje, str. 3. – 7., dostupno na:
<http://dx.doi.org/10.1108/01445151211198674>
- [2] Bogue R., (2014), *Smart materials: a review of capabilities and applications*, Assembly Automation, broj 34, 1. izdanje, str. 16-22, dostupno na:
<http://dx.doi.org/10.1108/AA-10-2013-094>
- [3] Kulčar R., (2010), *Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV - termokromnih boja*, doktorska disertacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, dostupno na:
<http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%-20Kulcar%20Rahela.pdf>
- [4] White M. A., LeBlanc M., (1999), *Thermochromism in Commercial Products*, Journal of Chemical Education, Vol. 76 No. 9, str. 1201 – 1204,
Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia B3H 4J3,
Canada
- [5] Seeboth A., Löttsch D. (2008), *Thermochromic Phenomena in Polymers*, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK
- [6] Żenkiewicz M., (2007), *Methods for the calculation of surface free energy of solids*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, broj 24, 1. izdanje, str. 137–145.
- [7] Vukoje M., Rožić M., Cigula T. (2016), The influence of thermochromic ink on recovered cardboard biodegradation, Proceedings of 8th international symposium on graphic engineering and design GRID 2016, Pavlović Ž (ed), pp 171–180, Grafički centar GRID, Novi Sad, Srbija