

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Ela Legac



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko - tehnološki

ZAVRŠNI RAD

**Utjecaj tiskovne podloge na kolorimetrijske
karakteristike sitotiskarskih termokromnih boja**

Mentor:

doc.dr.sc. Rahela Kulčar

Student:

Ela Legac

Zagreb, 2017

SAŽETAK

U ovom završnom radu provedeno je eksperimentalno ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika termokromne sitotiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama. Korištena je boja na bazi leukobojila. Po svojim svojstvima, takve boje su reverzibilne, što znači da prilikom zagrijavanja prelaze iz jednog obojenja u drugo, te se hlađenjem vraćaju u prvobitno obojenje. U svrhu ovog eksperimentalnog ispitivanja termokromna sitotiskarska boja je otisnuta na pet različitih tiskovnih podloga (papira). Za ispitivanje otisnutih uzoraka, te određivanje njihovih kolorimetrijskih karakteristika koristio se spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+ i računalni program SpectraSuite. Kako bi se optičke karakteristike termokromnih boja mogle odrediti, uzorci su zagrijavani, te potom hlađeni uređajem koji je posebno dizajniran za mjerenje termokromnih boja. Taj uređaj se naziva EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija. Nakon izvršenih mjerenja, dobiveni rezultati su obrađeni i interpretirani grafovima. Karakterističan graf kojim se najbolje opisuju karakteristike termokromnih boja, te njihova promjena su histereze. Termokromni sustav ima memoriju, tj. nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije trenutno postignutog stanja. Takav fenomen se naziva histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava sa histerezom. Ovo ispitivanje je pokazalo kako promjena obojenja nije točna na definiranoj temperaturi aktivacije (T_A) kako je to navedeno od proizvođača. Do promjene dolazi na temperaturama približnim T_A , te se boja ne ponaša jednako na različitim tiskovnim podlogama. Pokazalo se da glatki papiri s većim udjelom vlage i pepela (punila) povoljnije djeluju na termokromnu promjenu prilikom zagrijavanja, te da je usporavaju prilikom hlađenja.

KLJUČNE RIJEČI:

Termokromna sitotiskarska boja, tiskovne podloge, spektrofotometar, kolorimetrijske karakteristike, histereza

ABSTRACT

In this thesis, the study was conducted to determine colorimetric characteristics of thermochromatic screen printing on different printing surfaces. The color which was used is based on leuco dyes. By its properties, such colors are reversible, which means that during the heating process their coloration changes, and by cooling down the color goes back into the original state. For this experimental study, thermochromatic leuco dye was printed on five different printing surfaces (papers). For examination of printed samples and determination of their colorimetric characteristics, the spectrophotometer Ocean Optics USB 2000+ and computer software SpectraSuite were used. To determine optical characteristics of thermochromatic colors, samples were first heated, and afterwards cooled in the device which is specially design for this purpose. This device is called EK Water Block, EKWB d.o.o, Slovenija. After all measurements were done, given results were processed and interpreted in charts. Chart which best describes characteristics of thermochromatic colors is called hysteresis. Thermochromatic system has a memory, or in other words, it is not possible to predict the output without knowing the way with which it came before currently accomplished state. Such a phenomenon is called hysteresis. Thermochromatic materials belong to a dozen of physical systems with hysteresis. This examination showed that change in coloring does not apply for activation temperature (TA), as defined by manufacturer, but rather on the temperatures near TA. Also, it was concluded that the color does not act the same on different printing surfaces and that smooth papers with a bigger amount of moisture and ash (filler) have a better effect on thermochromatic change during the heating process, and a lower effect during cooling.

KEY WORDS:

Thermochromic screenprinting ink, printing surfaces, spectrophotometer, colorimetric characteristics, hysteresis

SADRŽAJ

1. UVOD	6
2. TEORIJSKI DIO	7
2.2. Tekući kristali.....	8
2.3. Leukobojila	9
2.4. Tehnike tiska termokromnih boja	13
2.5. UV sušenje termokromnih boja	14
2.6. Mjerenje boja	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Izbor boje	17
3.2. Sušenje boje	17
3.3. Izbor tiskovne podloge.....	19
3.4. Tehnika tiska	20
3.5. Spektrofotometrijsko mjerenje - određivanje kolorimetrijskih karakteristika ...	21
3.6. Sustav zagrijavanja i hlađenja	23
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
4.1. Rezultati mjerenja spektralnih refleksija termokromne boje na različitim vrstama tiskovne podloge	25
4.2. Razlike kolorimetrijskih parametara između uzoraka u zagrijanom i ohlađenom stanju	32
5. ZAKLJUČCI.....	44
6. LITERATURA	45

1. UVOD

Cilj ovog završnog rada je ustanoviti utjecaj karakteristika tiskovnih podloga na kolorimetrijske karakteristike izabrane termokromne sitotiskarske boje.

Ispitivanje se provodilo na pet uzoraka različitih tiskovnih podloga na kojima je bila otisnuta identična termokromna sitotiskarska boja. Boja koja se koristila bila je termokromna sitotiskarska boja koja mijenja obojenje iz tamnoljubičastog u ružičasto pri temperaturi aktivacije od 31 °C. Korištene tiskovne podloge su sve odreda bile papiri namijenjeni tisku na etikete pića (Niklaselect (Ni), Alukett Spezial Fashion (ASF), Niklakett Medium Fashion (NMF) i Chromolux (Chr)) ili, u jednom slučaju, čak i poštanskih markica (Stamp). Njima su bile određivane karakteristike poput hrapavosti, udjela vlage, pepela (punila), te pH vrijednosti. Uspoređivanjem izmjerenih kolorimetrijskih vrijednosti u obliku grafova došlo se do zaključaka kako promjena u boji nikad nije isprekidana i/ili nagla, već je polagana i kontinuirana. Do promjene ne dolazi nužno na samoj temperaturi aktivacije, već to zavisi o primjenjenoj tiskovnoj podlozi. Karakteristike tiskovnih podloga poput hrapavosti, udjela vlage i pepela (punila) imaju utjecaja na termokromnu promjenu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Termokromne boje

Boje koje mijenjaju obojenje pod utjecajem temperature, odnosno temperaturne promjene, nazivamo termokromnim bojama. S obzirom da se mogu nalaziti u dva optička stanja, obojenom i neobojenom, neki ih nazivaju i dinamičkim bojama. [1]

Možemo ih podijeliti na dva načina: s obzirom na vrstu i s obzirom na trajnost promjene optičkog stanja.

S obzirom na vrstu, termokromne boje mogu biti na bazi tekućih kristala ili na bazi leukobojila. One na bazi tekućih kristala mijenjaju svoje obojenje kroz cijeli vidljivi spektar, a ukoliko su na bazi leukobojila mijenjaju obojenje iz obojenog u obojeno, ili obratno, ili iz jedne boje u drugu. U današnje vrijeme se najčešće koristi sustav na bazi leukobojila. Termin "sustav" koristi se iz razloga jer ti materijali nisu bojila u konvencionalnom smislu.

Nadalje, kad govorimo o trajnosti promjene optičkog stanja, spomenute boje mogu biti ireverzibilne ili reverzibilne. Ireverzibilne nakon promjene obojenja nisu u mogućnosti vratiti se u početno obojenje (jednokratna; trajna promjena obojenja), dok reverzibilne jesu (promjena u boji je višekratna).

Ireverzibilne boje mogu biti bezbojne ili obojene na početku, te što se više premašuje vrijednost temperature na kojoj se događa promjena, obojenje je intenzivnije.

Najčešća primjena takvih boja je u medicinske svrhe kao indikator pravilne sterilizacije proizvoda, te kao indikator svježine namirnica koje imaju kratki vijek trajanja. [1]

Općenito, termokromne boje postaju sve važnije u grafičkoj industriji, te nalaze primjenu u sklopu sigurnosnog tiska, pametne ambalaže itd.

Mogu se aplicirati na gotovo sve tiskovne podloge (npr.: papir, tekstil, metal, staklo itd.) koristeći određene konvencionalne tehnike tiska: fleksotisak, duboki tisak, ofsetni tisak ili sitotisak.

2.2. Tekući kristali

Sustav na bazi tekućih kristala promjenom temperature mijenja svoje obojenje kroz cijeli vidljivi spektar svjetlosti iz razloga što je veoma osjetljiv na temperaturne promjene. Zbog tog razloga, a i zbog potrebe za visoko specijaliziranom tehnikom rukovanja i tiska (što rezultira i višom cijenom takvih otisaka), njegova je upotreba značajno manja u odnosu na sustav na bazi leukobojila. Koristi se kod delikatnih proizvoda gdje promjena u temperaturi mora biti precizno određena, poput proizvoda s medicinskom svrhom, termometara, akvarija itd., te je zanimljiva upotreba kod mjerenja tjelesnih temperatura na ergonomski dizajniranom namještaju. [2]

Takve boje se mogu otiskivati na raznim materijalima, na papiru i kartonu, PVC-u, poliesteru i sl.

Tekući kristali imaju pravilnu, "kristalnu" strukturu, no budući da su u tekućem agregatnom stanju, njihove molekule imaju mogućnost gibanja. Pritom je važno naglasiti da se tim gibanjem ne narušava pravilna "kristalna" struktura tekućih kristala. To je omogućeno zbog laganog zagrijavanja kojim krute kristale talimo. Time molekule tekućih kristala dobivaju mogućnost da se izvijaju i kreću. Zbog toga dolazi do promjena u valnim duljinama reflektiranog svjetla uslijed čega kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u prvobitno stanje.

Termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo samo u određenom temperaturnom rasponu kojeg nazivamo širinom pojasa (bandwidth), rasponom igre boja (color play interval), širinom pojasa boja, aktivacijskom širinom pojasa ili optičkim aktivacijskim rasponom. [1]

Svjetlo se reflektira od dužih valnih duljina (crvena) do kraćih valnih duljina (plava), sve dok se ne dostigne temperaturna točka prekida (clearing point) (Možemo je nazvati i: temperatura plave točke, krajnja plava temperatura, gornji temperaturni limit ili kritična temperatura). Tada tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru. [1]

Logički možemo zaključiti da je širina pojasa temperaturni raspon između početne crvene točke i temperature plave točke.

Trenutno na tržištu postoje dva tipa termokromnih tekućih kristala s obzirom na širinu pojasa: uskopojasni i širokopojasni. Uskopojasni najčešće imaju temperaturni raspon između $0,5^{\circ}\text{C}$ do 4°C , a širokopojasni od 5°C do 30°C . Danas postoje i sa temperaturnim rasponom od -30°C do 100°C . [1]

2.3. Leukobojila

Termokromne boje na bazi leukobojila su reverzibilni termokromni organski materijali koji se obično sastoje od tri komponente: bojila (koloranta), kolor razvijača i otapala. Za postizanje željenog efekta spomenute komponente se miješaju u određenim omjerima i obično se mikrokapsuliraju radi zaštite sustava za kasniju upotrebu.

Najčešće korišteni koloranti pripadaju skupini spiro-laktona poput ftalida ili fluorana. Slaba kiselina razvijača otvara prsten bezbojnog laktona čime se dobiva obojenje.[1]

Kao razvijač najčešće je korišten Bisphenol A, a od organskih otapala masne kiseline, amidi i alkoholi.[1]

Reverzibilna promjena boje se pojavljuje kroz dvije reakcije, između bojila i razvijača, te između otapala i razvijača. Prva od te dvije reakcije prevladava na nižim temperaturama, gdje otapalo u krutom stanju tvori obojenje s bojilo-razvijač kompleksom. Povećanjem temperature otapalo prelazi u tekuće agregatno stanje. Takvo otapalo uzrokuje raspad bojilo-razvijač kompleksa, čime se uvjetuje dominacija reakcije otapalo-razvijača zbog čega sustav prelazi u bezbojno stanje. Kada se temperaturni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a bojilo i razvijač ponovno spoje čime se boja vrati u početno stanje.

Iako je reakcija formiranja leukobojila poznata više od 50 godina, detalji molekularnog mehanizma ove reakcije su još uvijek nejasni.[1]

Temperatura na kojoj se događa proces obojenja/obezbojenja jest temperatura na kojoj se otapa otapalo. Tu temperaturu nazivamo temperaturom izmjene (switching), dekolorizacijom (decolorisation) ili temperaturom aktivacije (activation temperature). [1]

Mikrokapsulacija je omogućila širu mogućnost primjene zbog toga što ona pruža zaštitu boji od neželjenih reakcija s okolinom.

Svaka mikrokapsula, odnosno leukobojilo, sadrži cijeli sustav potreban za stvaranje obojenja. Mikrokapsule su okruglog oblika, otporne na standardno miješanje i proces primjene. Nisu inertne i netopive kao konvencionalni pigmenti, a raspršenje svjetla je zanemarivo malo. Veličina im se kreće u rasponu od 3 - 5 μm , što je 10 puta veće od konvencionalnih čestica. [1]

Mikrokapsulacijom se najčešće proizvodi melamin ovojnica oko kompozitnog termokromnog materijala. Jedna od tehnika mikrokapsulacije miješa vodu, bojilo, ulje i melamin formaldehid kako bi se dobila fina emulzifikacija. Zbog karakteristika samih komponenti, ulje i bojilo završavaju u unutrašnjosti kapsule, a voda izvan nje zajedno s melamin formaldehidom sačinjava samu kapsulu. Dobivena supstanca je veoma tvrda, termalno stabilna i relativno nepromočiva, tj. neprobojna (gotovo je netopiva u većini otapala, no propustljiva je; s obzirom da je melamin formaldehid netopiv u vodi, kapsula neće promočiti vodu).[1]

Opisani leukobojilo-razvijatelj-otapalo kompleks je najznačajniji sustav za postizanje termokromnih karakteristika organskih materijala. On mora biti optimiziran zbog osiguravanja visokog kontrasta i prihvatljive stabilnosti boje između dva ekvilibrijska stanja, te njenog brzog odaziva na temperaturu.

Reakcije obojenja i obezbojenja smatraju se reverzibilnima i vjeruje se da je proces ponovljiv nekoliko tisuća puta. [1]

Budući da leukobojila apsorbiraju svjetlo, boje s takvom bazom moraju biti otisnute na što svijetlijoj podlozi, najbolje bijeloj.

Dostupne su boje s različitim temperaturama aktivacije, od -15°C do 65°C , no većina se kreće na tri standardna temperaturna područja: hladnom (oko 10°C), temperaturi ljudskog

tijela (oko 31 °C) i vrućem (oko 43 °C). Obično su leukobojila obojena ispod temperature aktivacije i postaju transparentna iznad nje. [1]

Postoje i leukobojila koja mijenjaju obojenje iz jedne boje u drugu. To se postiže miješanjem leukobojila i procesnih tiskarskih boja ili se koristi mješavina termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta otapanjem blijedi postajući bezbojna, stoga se boja mijenja u preostalu komponentu čiji pigment ima višu temperaturu topljenja.

Također, postoje reverzibilne dvokomponentne boje gdje jedna komponenta služi i kao razvijač, i kao otapalo. Takve boje su rijetke i u tvrdom stanju nebojene, a u tekućem obojene. [1]

Nadalje, možemo spomenuti postojanje anorganskih termokromnih pigmenata, koji su po svom kemijskom sastavu metalne soli i metalni oksidi. Smatra se da se termokromni efekt pojavljuje iznad 100 °C, i da je ireverzibilan. Prednost anorganskih pigmenata je njihova termostabilnost iznad 200 °C, te izrazito dobra postojanost na UV zračenje. Međutim, većina anorganskih pigmenata za takve primjene je toksična. [1]



Slika 1.: Termokromni pokazatelj rizika od zaleđivanja ceste [2]



Slika 2.:Termokromne zidne tapete [2]



Slika 3.: Termokromna boja na etiketi piva [2]

2.4. Tehnike tiska termokromnih boja

Termokromne boje je moguće otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom.

Osim tiskarskih boja, može se koristiti i prah (pigmenti), te disperzije. Kao boje za plastične mase koriste se one u obliku polimernih zrna.

Termokromne boje su slabo pokritne, stoga su potrebni deblji nanosi boje za postizanje boljih rezultata na otisku. Obično jedan nanos boje nije dovoljan. Određenom tehnikom tiska možemo dobiti određene nanose boje na otisku. S obzirom na to da sitotiskom dobivamo najdeblji nanos, ta tehnika tiska se smatra najboljom za tisak termokromnih boja. Potom po kvaliteti otiska slijede duboki tisak, fleksotisak, te je na posljednjem mjestu ofsetni tisak. [1]

Sitotisak nije dobar samo zbog mogućnosti debelog nanošenja boje, već i zbog činjenice da se njim može tiskati na bilo koji materijal i format. Zbog toga je područje primjene veoma široko. Primjerice, koristi se za tisak na plakate, postere, naljepnice, znakove, etikete, staklene i plastične kutije, te papirnate i plastične vrećice. Industrijska primjena se očituje kroz tisak na keramičke pločice, prijenosna računala, te komponente tiskane elektronike poput RFID oznaka. Sitotiskom se tiska i na tekstil, te je korišten i od strane umjetnika koji njime stvaraju umjetnička djela.

Za tisak u tehnici sitotiska potrebna nam je tiskovna forma koja se sastoji od okvira unutar kojeg je napeta mrežica (sito) na kojoj se nalazi matrica (klišej), te nam je uz to potreban gumeni nož koji se zove rakel. Boja se protiskuje kroz mrežicu pomoću rakel na tiskovnu podlogu. Područja na situ gdje ne želimo da boja prođe su blokirana fotopolimerom (slobodne površine), dok su otvorena područja ta koja formiraju otisak (tiskovni elementi).

Debljina boje se može donekle kontrolirati pritiskom, te oštrinom i kutem pod kojim koristimo rakel.

U tehnici sitotiska je moguće primjeniti vrlo debeli sloj boje. Najčešće se koristi nanos od 20 - 100 mikrometara. Primjerice, u ofsetu se koristi nanos od 0.5 - 2 mikrometara.

Postoje tri tipa boje koje koristimo u sitotisku: na bazi vode, na bazi otapala i UV sušeće boje.

2.5. UV sušenje termokromnih boja

Sušenje UV boja i lakova je omogućeno fotokemijskom reakcijom koja se naziva polimerizacija. Prilikom polimerizacije tekuća UV boja i lakovi prelaze u kruto stanje.

Proces se provodi korištenjem UV lampi. Utjecajem UV svjetla, fotoinicijatori unutar UV boje se transformiraju u slobodne elektrone. Tijekom procesa slobodni radikali konstantno traže tvar na koju će se vezati. U ovom slučaju te tvari su oligomeri ili monomeri. Prilikom vezivanja pigmenti i ostali aditivi se integriraju u polimerni lanac vezanih oligomera i monomera. Kada je proces gotov, UV boja je potpuno osušena, te dobivamo glatku površinu.

UV sušeće boje se sastoje od čestica pigmenata, veziva i fotoinicijatora. S obzirom da ovdje nema otapala, prilikom sušenja ne dolazi do njihovog hlapljenja, što je veoma pozitivno jer su te tvari izuzetno štetne za ljudsko zdravlje i općenito okoliš. Nadalje, 100% boje ostaje u osušenom filmu zbog čega je UV sušenje jedna od najčišćih tehnologija za okolinu.

Preduvjet za sušenje UV boja jest penetracija UV zraka kroz film, sve do podloge. Bijeli pigmenti i metalne boje reflektiraju UV zrake, crni pigmenti ih apsorbiraju, a previše pigmenta može spriječiti potpuno sušenje boje.

Neki od faktora koji utječu na efikasnost sušenja su: debljina sloja, pigmenti koji se dodaju u UV osnovu, tiskovna podloga, jakost UV lampe, efikasnost glave lampe, dizajn reflektora, spektralno područje zračenja i udaljenost lampe od podloge. [1]

Tri faktora definiraju postupak jedinice za sušenje: jakost UV lampe, energija koja stiže do podloge i energija zračenja.

Prednosti UV tehnologije: sušenje boje je trenutno (unutar jedne sekunde od izlaganja UV svjetlosti), prikladna je za materijale kod kojih je apsorpcija otežana (npr. plastika), ekološki prihvatljiva jer nema štetnih otapala, postiže se visoki sjaj, te dobra mehanička i temperaturna otpornost otisaka.

Nedostaci takve tehnologije leži u većim osnovnim troškovima, neosušena boja može stvoriti probleme ukoliko dođe u kontakt s kožom, postoje potencijalni problemi s UV zračenjem i akumulacijom ozona zbog čega su potrebne dodatne mjere zaštite, te akrilati uzrokuju karakterističan miris.

Nedovoljna energija sušenja ima direktan negativan učinak na adheziju boje koja je oslabljena, te na boju čija je površina osjetljiva i sklonija nepravilnostima zbog lošije interakcije boje s podlogom. Međutim, često je nedovoljno sušenje neprimjetno, već se prepoznaje po neugodnom mirisu koji je rezultat nedovršenog vezivanja monomera.

S obzirom da su UV boje osjetljive i na male količine UV svjetla (konkretno, posebno su osjetljive na UV-A svjetlo), dnevno i umjetno svjetlo, treba biti pažljiv prilikom rukovanja, tiskanja i skladištenja, pazeći da ne dođe prerano do polimerizacije.

Ukoliko izložimo otisak intenzivnom UV zračenju može doći do žutila papira. Ono nastaje zbog malog udjela optičkih bjelila u papiru, te fotokemijske reakcije u kojem veziva također požute. Općenito, papir je osjetljiv i sklon kemijskim promjenama, stoga se ne bi smjelo koristiti više UV zračenja nego što je potrebno. [1]

Važno je napomenuti da, što je papir bjelji, to je manje sklon tome da požuti. Zbog toga je veoma važna stabilnost optičkih bjelila.

UV sušionici se sastoje od živosrebrne lampe jer mogu sušiti velik broj tiskarskih boja. Njena najveća emisija je oko 365 nm, te može sušiti slojeve boje do 15 mikrometara debljine. Od te lampe dolazi oko 45% energije direktno na tiskovnu podlogu, dok je ostatak usmjeren na reflektor. Efikasni reflektori reflektiraju oko 55% primljene energije. Najčešći materijal koji se koristi za reflektore je aluminij koji može reflektirati i do 90% UV energije. [1]

2.6. Mjerenje boja

Boja je psihofizički doživljaj uzrokovan trima faktorima: promatranim objektom, svjetlošću koja na njega pada i vizualnim sustavom promatrača.

Za kvantitativno vrednovanje boje potrebno je odrediti standardnu vrstu rasvjete s njegovom spektralnom raspodjelom, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta, te vizualni sustav sa spektralnom osjetljivosti oka na svjetlost različitih valnih duljina (definirana standardnim promatračem).

Instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja prema CIE kolorimetrijskom sistemu definira se kao mjerenje boja. Za mjerenje boja možemo koristiti brojne instrumente: kolorimetre, spektrometre, spektrofotometre i spektroradiometre. Njihovim korištenjem direktno ili indirektno dobivamo kolorimetrijske veličine u obliku tristimulosnih vrijednosti ili kromatičnih koordinata. Kod indirektnih, uređaji iz mjerenja računaju kromatične koordinate.

Spektrofotometar mjeri refleksiju ili transmisiju na području različitih valnih duljina. Dobivene podatke možemo pretvoriti u krivulje spektralne refleksije, CIELAB ili x, y vrijednosti. Mogućnost promjene geometrijskog rasporeda izvora svjetlosti unutar spektrofotometra ima utjecaj na spomenutu krivulju. [1]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeno je ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika jedne termokromne sitotiskarske boje. S obzirom da je cilj rada vidjeti kako tiskovne podloge različitih karakteristika utječu na kolorimetrijske karakteristike te jedne boje, provedeno je ispitivanje na više otisaka. Izabrano je pet uzoraka na pet različitih vrsta papira.

3.1. Izbor boje

Za potrebe ovog rada korištena je sitotiskarska termokromna boja proizvođača CTI (*Chromatic Technologies, USA*). Odabrana boja je na bazi leukobojila. Njeno početno obojenje je tamnoljubičasto, te zagrijavanjem prelazi u ružičastu boju na temperaturi aktivacije od 31 °C. Hlađenjem, boja se vraća u prvobitno obojenje (reverzibilna termokromna boja).

3.2. Sušenje boje

Korištena boja je UV sušeća, što znači da se nakon tiska sušila u UV sušioniku. Konkretno, ova boja se sušila u Aktiprint L UV sušioniku.

Na sušioniku je omogućeno podešavanje količine UV zračenja koje pada na uzorak pomoću dva potenciometra. Jednim se podešava jakost lampe između 40 - 100%, a drugim brzina tekuće trake od 3 - 35 m/min. Širina tekuće trake je 120 mm. Pomoću zračnog podtlaka uzorak, koji putuje po tekućem traku, dobro prijanja za njegovu površinu. [1]

Sa UV integratorom, koji mjeri u spektralnom rasponu od 320 - 420 nm, izmjerena je količina UV zračenja koje pada na uzorak. Detektor na UV mjernoj sondi integratora registrira zrake i na LCD zaslonu ispisuje količinu primljene UV svjetlosti u mJ/cm^2 . Pomoću UV integratora izmjerene su količine UV svjetlosti pri različitim brzinama tekućeg traka za različite jakosti zračenja UV lampe kako bi se odredila količina svjetlosti koja pada na uzorke u sušioniku pri određenim uvjetima (jakost zračenja UV lampe, brzina tekuće trake). [1]

3.3. Izbor tiskovne podloge

U tablici 1. prikazane su osnovne karakteristike pet različitih vrsta papira koji su korišteni za ispitivanje.

Tablica 1.: Karakteristike korištenih tiskovnih podloga

Papir	Boja papira	Gramatura papira [g/m ²]	Hrapavost papira	Vlažnost papira [%]	Pepeo u papiru [%]	pH vrijednost papira	Primjena papira
Stamp	Bijela	96	0.666	4.84	14.98	8.97	Poštanske markice; određena prehrambena ambalaža
Ni	Bijela	70	0.640	4.18	33.29	9.07	Etikete za pivo
ASF	Srebrna	71	0.835	3.57	26.20	8.30	Etikete za pivo
NMF	Bijela	80	2.501	3.91	27.93	9.12	Etikete za pića (vino, pivo)
Chr	Bijela	80	0.521	5.45	28.85	10.71	Etikete za pića (vino, pivo)

Kako bi se saznale neke od prikazanih osnovnih karakteristika, provedena su ispitivanja na papiru.

Za hrapavost se koristio TR200TimeSurfTester, a za vlažnost papira OHAUS vlagometar.

Postotak pepela u papiru ustvari pokazuje udio punila u njemu. Očekivane vrijednosti za ovakve vrste papira je 5-30%. Iz dobivenih rezultata možemo vidjeti kako su svi papiri osim Ni u očekivanim granicama. Za određivanje postotka pepela se svaki zasebni uzorak spalio u mufolnoj peći na 525°C (prema TAPPI metodi T211om_02).

pH vrijednost papira se odredila pomoću slijedeće metode:

Odvagnuti uzorak papira od 1g prelio se s 20mL destilirane vode u staklenoj čaši. Miješao se staklenim štapićem dok se uzorak nije razmuljio u potpunosti. Potom se dodalo 50mL otopine natrijevog klorida. Otopina se neutralizira dodavanjem otopine NaOH ili HCl na $\text{pH} = 7 \pm 0.2$. Nakon što dobivena otopina odstoji sat vremena na temperaturi od 20°C, uz povremeno miješanje (2-3 puta u tih sat vremena), dekantira se sadržaj i odredi pH vrijednost otopine pomoću pH-metra, uranjanjem elektroda (indikator- staklena elektroda, referentna- kalomel elektroda; ili kombinirane elektrode). [5]

Ostale karakteristike papira očitane su iz tehničke specifikacije papira.

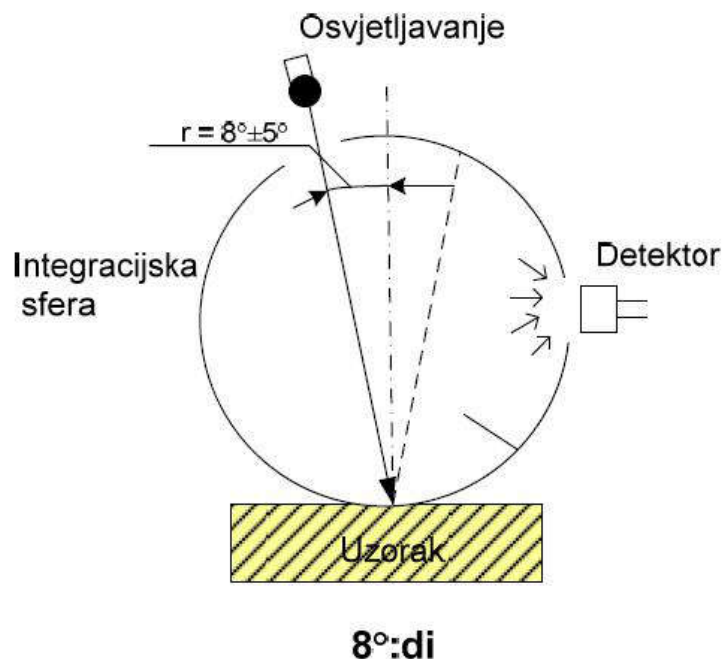
3.4. Tehnika tiska

Korištena sitotiskarska termokromna boja je otisnuta na poluautomatskom sitotiskarskom stroju. Radi se o ravnom (flet bet) sitotiskarskom stroju gdje se na ravnu radnu površinu stavlja tiskovna podloga (papir), te se tisak vrši prislanjanjem tiskovne forme na tiskovnu podlogu, te horizontalnim kretanjem rakela preko nje. Sito se automatski odiže tijekom kretanja rakela pod konstantnim kutem čime se postiže bolje odvajanje od podloge.

3.5. Spektrofotometrijsko mjerenje - određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Za mjerenje spektralne refleksije i dobivanje kolorimetrijskih parametara korišten je spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+ , te računalni program SpectraSuite. Uređaj koristi integracijsku sferu ISP-50-8-R-GT. Mjerenja su izvršena u vidljivom području svakih 1 nm, od 400 do 730nm, u skladu s (8°:di) geometrijom mjerenja. Slika 4. prikazuje shemu sustava geometrijskog mjerenja.

Dobiveni su parametri CIE L^*, a^*, b^* , pod standardom D50 CIE vrstom svjetlosti uz 2° standardni promatrač. Iz CIE L^*, a^*, b^* vrijednosti kasnije je izračunata i ukupna razlika u boji CIEDE2000.



Slika 4.: Shema sustava geometrijskog mjerenja [4]



Slika 5. Integracijska sfera Ocean Optics ISP-50-R-GT [4]

Za izvor svjetla koristio se Ocean Optics LS-1 tungsten halogen izvor svjetla koji zrači u valnom području od 360 do 2000 nm.



Slika 6. Izvor svjetla Ocean Optics LS-1 [4]

3.6. Sustav zagrijavanja i hlađenja

Sustav za zagrijavanje i hlađenje posebno je dizajniran za ovakvu vrstu eksperimentalnog istraživanja i mjerenja termokromnih boja.

Otisci su zagrijavani, pa potom hlađeni na metalnoj pločici (EK Water Blocks, EKWB d.o.o., Slovenija). Osnovni sustav je dizajniran za hlađenje računalnih komponenata, takozvano vodeno hlađenje. Kod ovog termostatičkog cirkulatora koristi se samo osnova sustava za hlađenje. Glavna karakteristika sustava je da može zagrijavati i hladiti po potrebi, te održavati stalnu temperaturu. Na upravljačkoj jedinici se namješta temperatura pločice te se sustav zagrijava/hladi po potrebi. Dakako, kada se pločica dovede na željenu temperaturu, može se održavati konstantnom ili se može podesiti njena promjena. Otisci se stavljaju na metalnu pločicu koja se zagrijava/hladi, dok kroz sustav cirkulira tekućina. U spremniku s tekućinom nalazi se grijač i sustav za hlađenje koji dovode tekućinu na željenu temperaturu. Kroz cijev iz spremnika do pločice dovodi se “svježa” tekućina na određenoj temperaturi, a drugim crijevom se od pločice do spremnika odvodi tekućina koja je prenijela svoju toplinu, te ona u spremniku ponovno preuzima toplinu i tako se proces ponavlja u krug.



Slika 7. Termostatički cirkulator EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija [4]



Slika 8. Mjerenje uzorka integracijskom sferom Ocean Optics ISP-50-8-R-GT na termostatskom cirkulatoru EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija [4]

4. REZULTATI I RASPRAVA

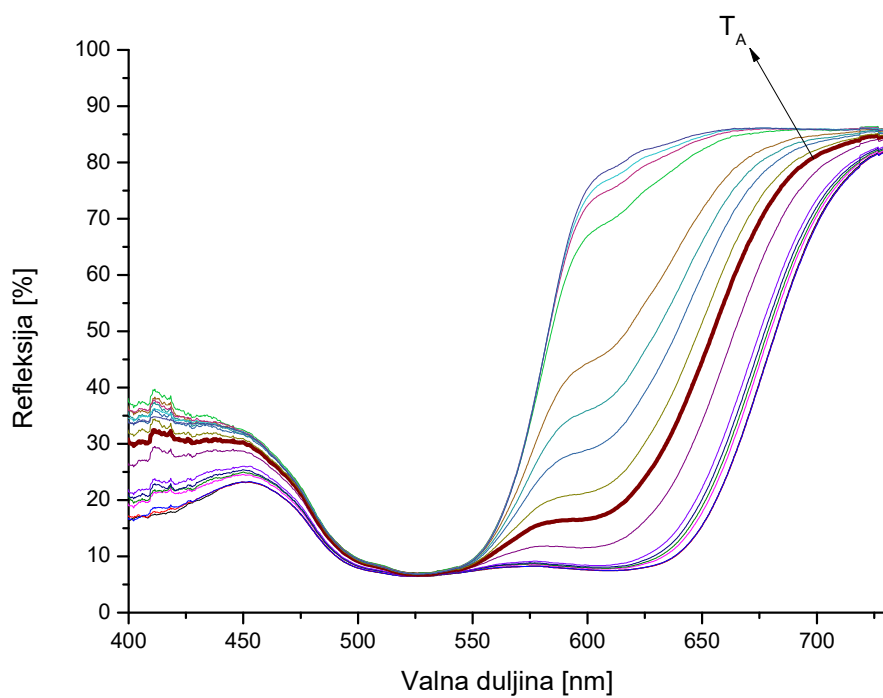
4.1. Rezultati mjerenja spektralnih refleksija termokromne boje na različitim vrstama tiskovne podloge

Za prikaz termokromne promjene tona boje otisnutih uzoraka, izvršena su mjerenja u temperaturnim ciklusima ovisno o T_A korištene termokromne boje. Pomoću krivulja spektralnih refleksija, te CIELAB sustava boja prikazane su promjene tona boje na pojedinačnim uzorcima.

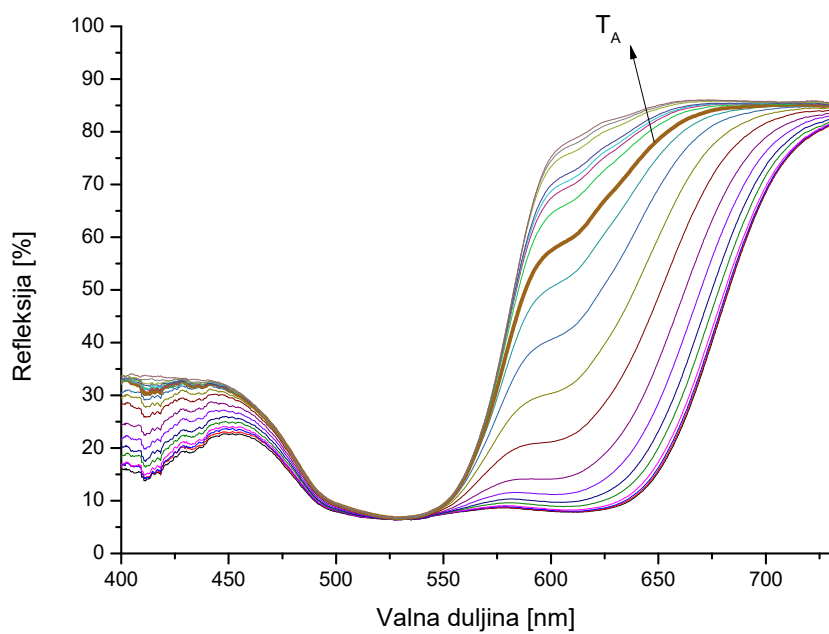
CTI ljubičasta mijenja se u ružičastu na temperaturi aktivacije od 31°C.

Tablica 2. Ciklus mjerenja termokromnih uzoraka ovisno o T_A

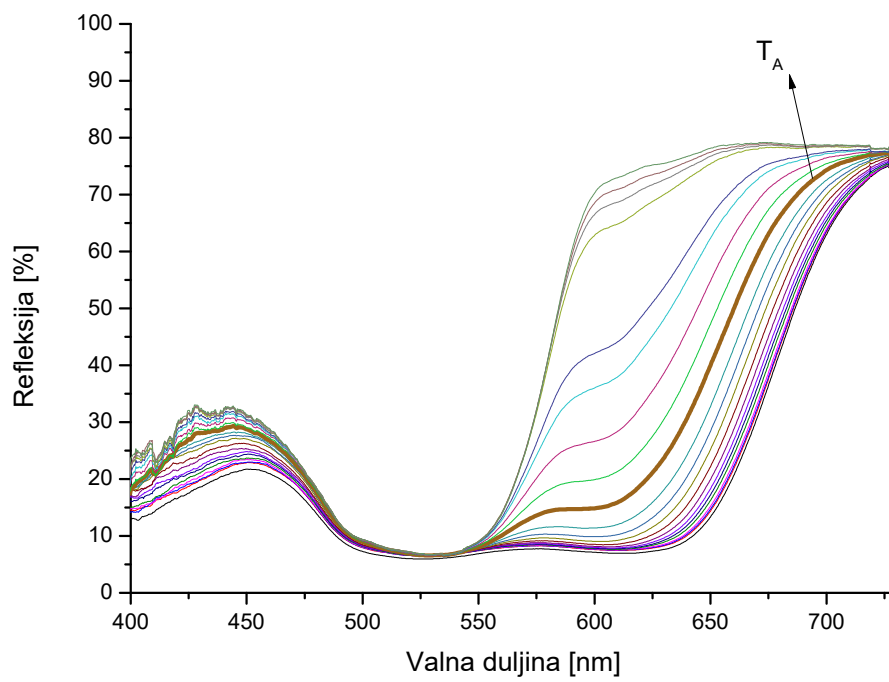
Uzorak	Ciklus mjerenja (zagrijavanje i hlađenje)
CTI ljubičasta boja	15 - 55°C (15 - 23 po 2°C, 23 - 35 po 1°C, 35 - 55 po 5°C)



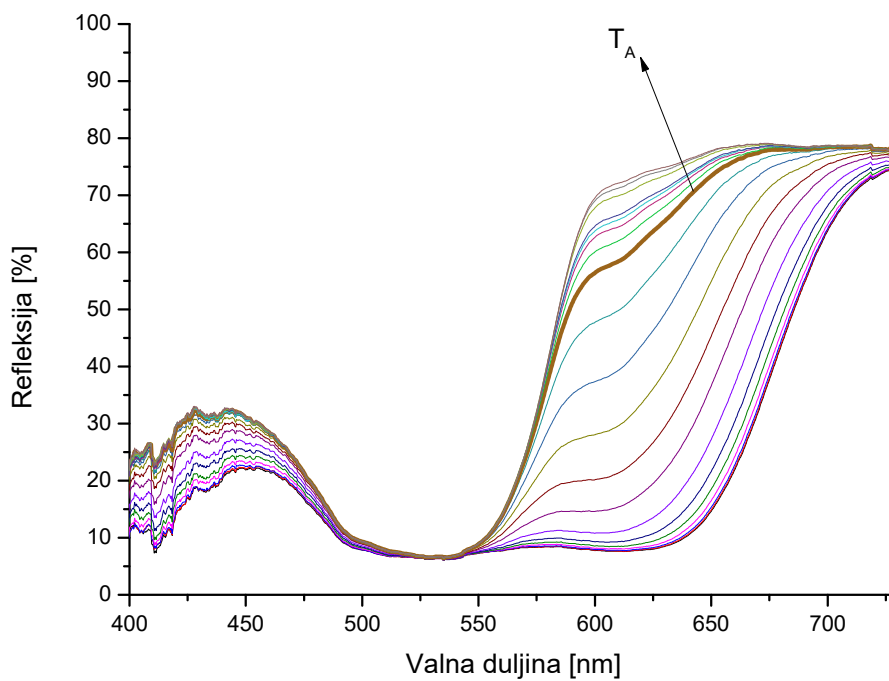
Slika 9. Krivulje spektralne refleksije na Stamp papiru, zagrijavanje



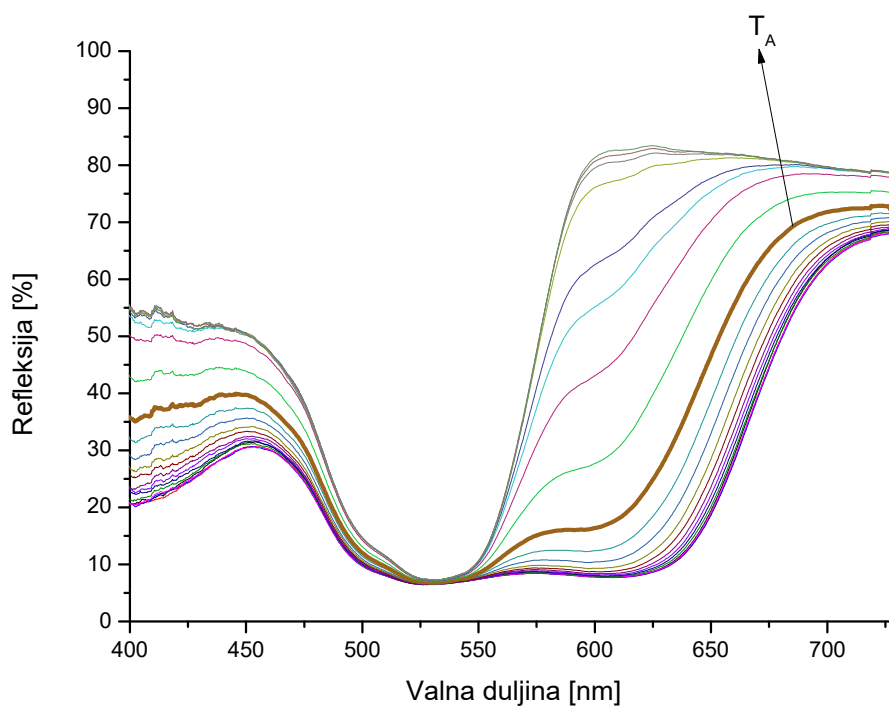
Slika 10. Krivulje spektralne refleksije na Stamp papiru, hlađenje



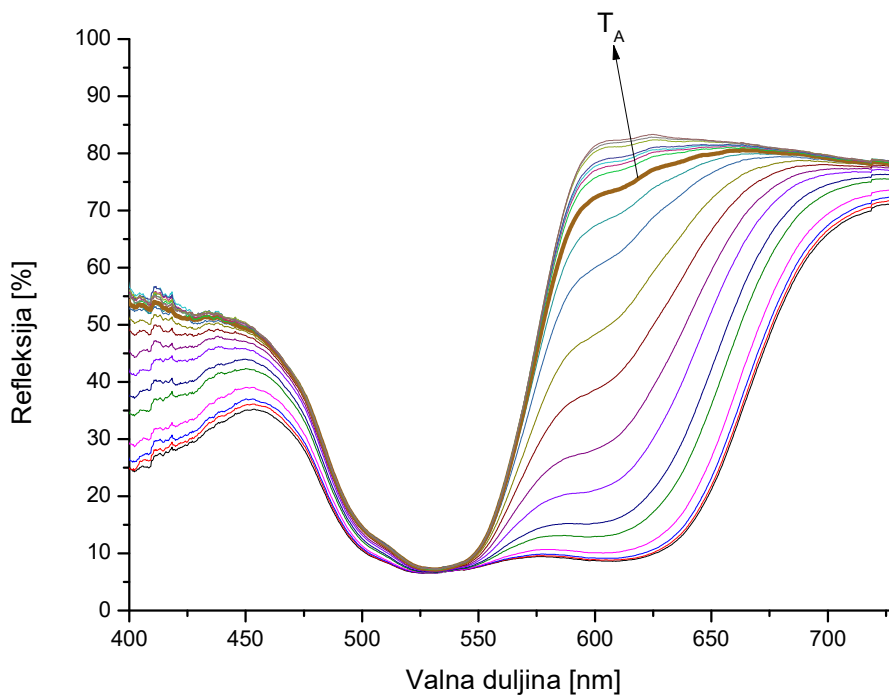
Slika 11. Krivulje spektralne refleksije na Ni papiru, zagrijavanje



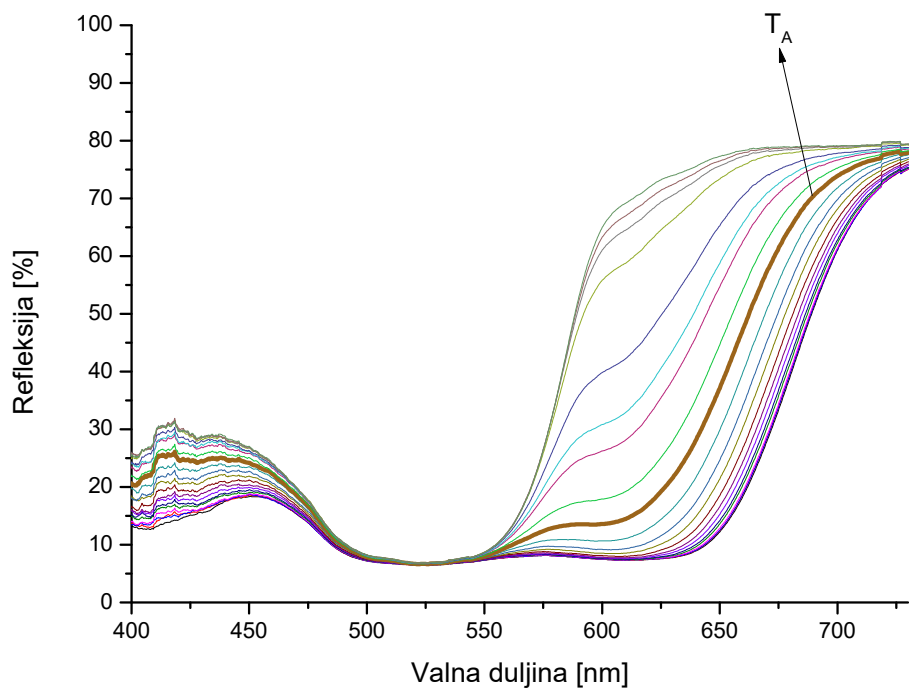
Slika 12. Krivulje spektralne refleksije na Ni papiru, hlađenje



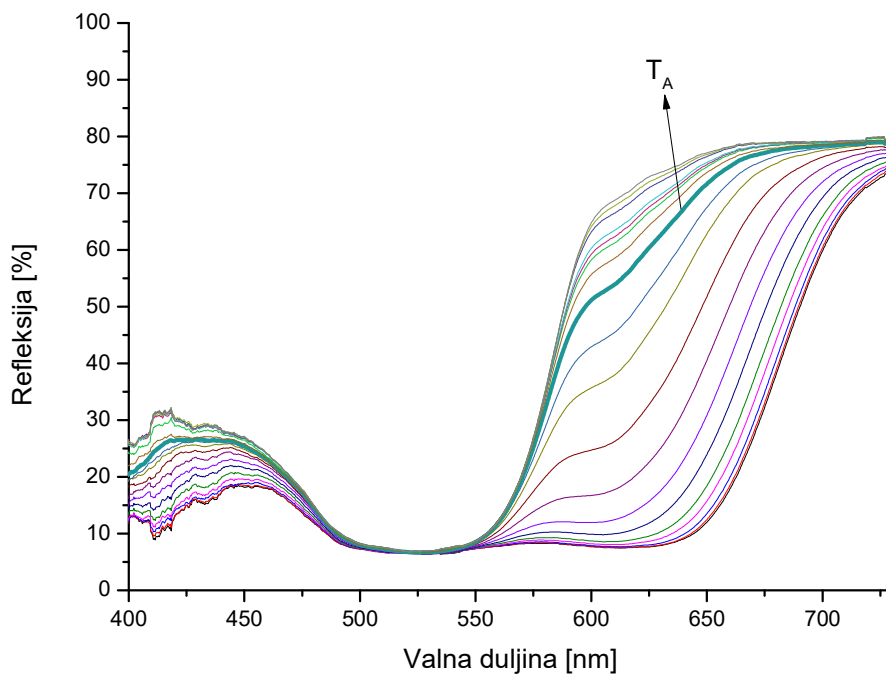
Slika 13. Krivulje spektralne refleksije na ASF papiru, zagrijavanje



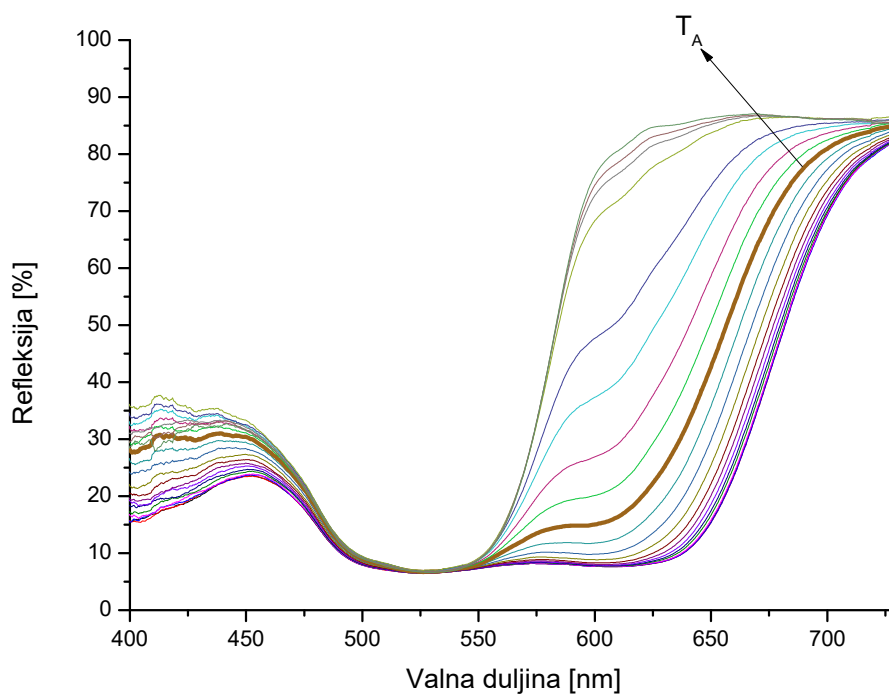
Slika 14. Krivulje spektralne refleksije na ASF papiru, hlađenje



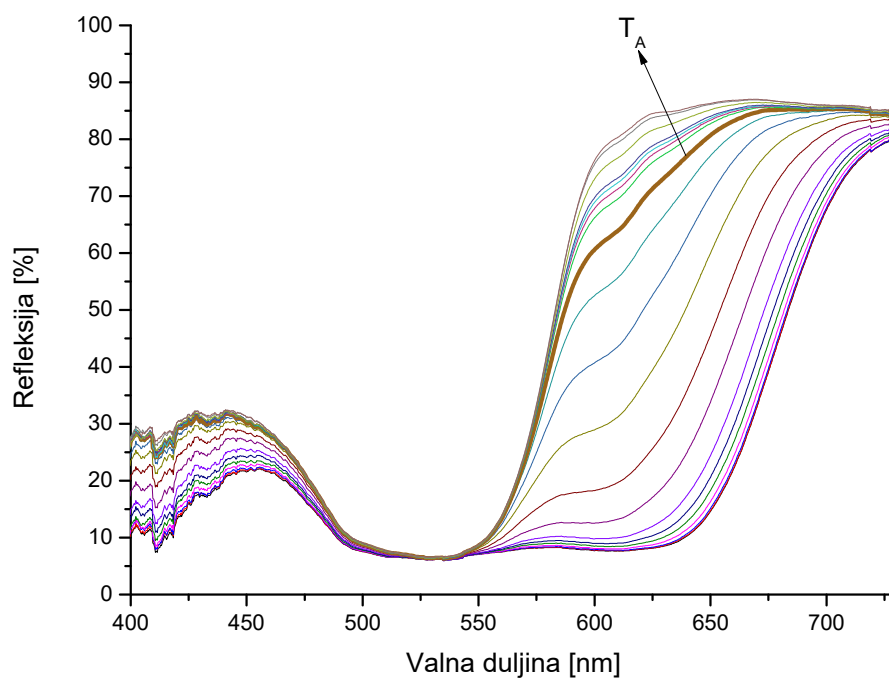
Slika 15. Krivulje spektralne refleksije na NMF papiru, zagrijavanje



Slika 16. Krivulje spektralne refleksije na NMF papiru, hlađenje



Slika 17. Krivulje spektralne refleksije na Chr papiru, zagrijavanje



Slika 18. Krivulje spektralne refleksije na Chr papiru, hlađenje

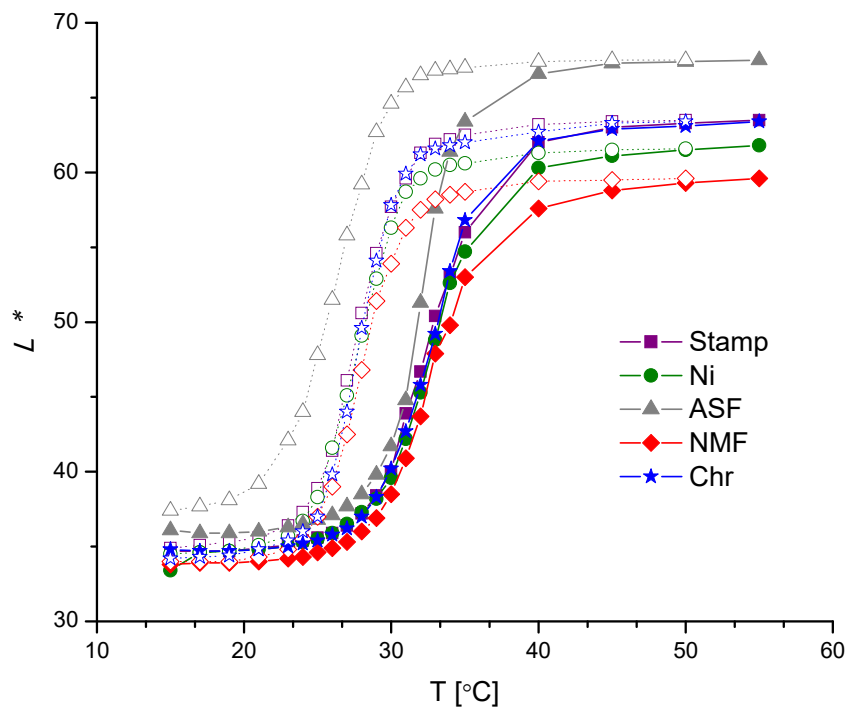
Iz krivulja spektralnih refleksija vidljivo je da termokromna promjena u svim slučajevima nije isprekidana, već polagana i kontinuirana. Promjena boje je iz ljubičaste u ružičastu prilikom zagrijavanja, i obratno prilikom hlađenja.

Primjetljivo je da faktori refleksije spektrofotometrijskih krivulja nisu isti čak ni za isti uzorak pri identičnoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. Na slikama (9 - 18) posebno se ističe da boja uzorka prilikom zagrijavanja na temperaturi aktivacije (T_A) nije identična onoj tijekom hlađenja.

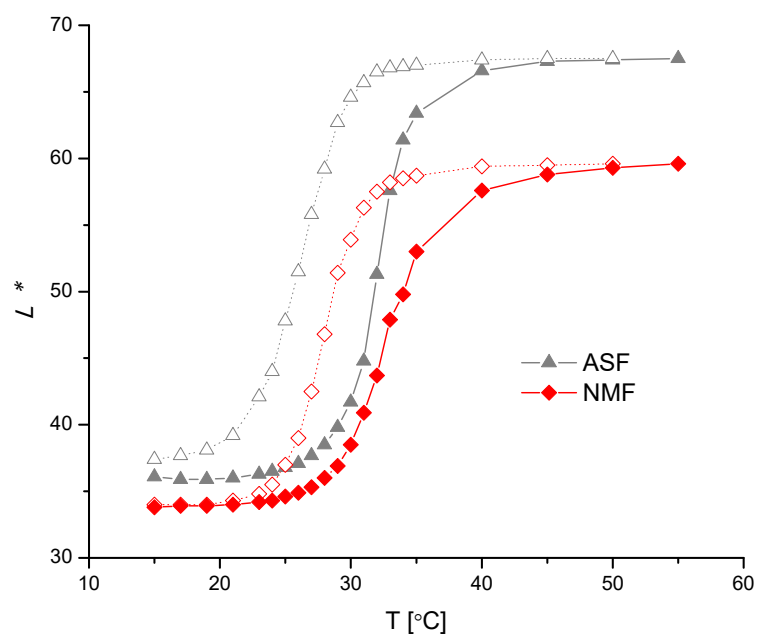
Kolorimetrijski parametri izračunati su iz vrijednosti izmjenjenih spektralnih refleksija korištenjem CIELAB prostora boja, pod standardom D50 CIE vrstom svjetlosti uz 2° standardni promatrač.

4.2. Razlike kolorimetrijskih parametara između uzoraka u zagrijanom i ohlađenom stanju

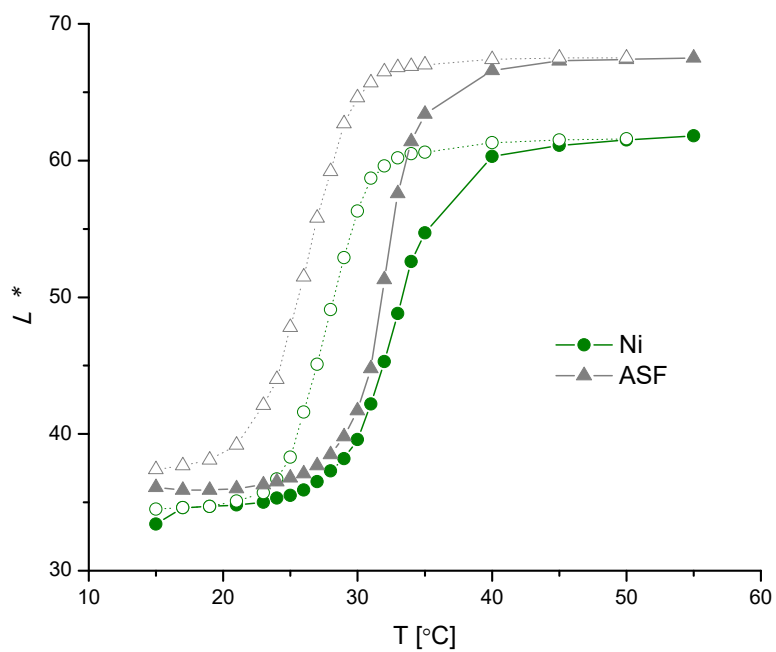
Na slikama od 19. do 24. prikazane su histereze termokromnih uzoraka tijekom zagrijavanja i hlađenja. Puni znakovi označavaju zagrijavanje, a otvoreni hlađenje.



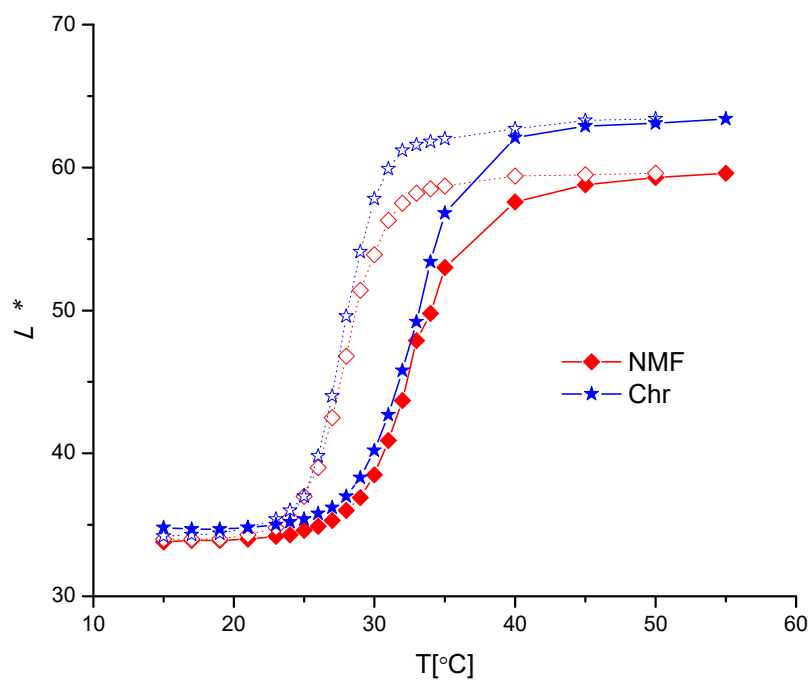
Slika 19.: Histereze termokromnih uzoraka na svim korištenim papirima



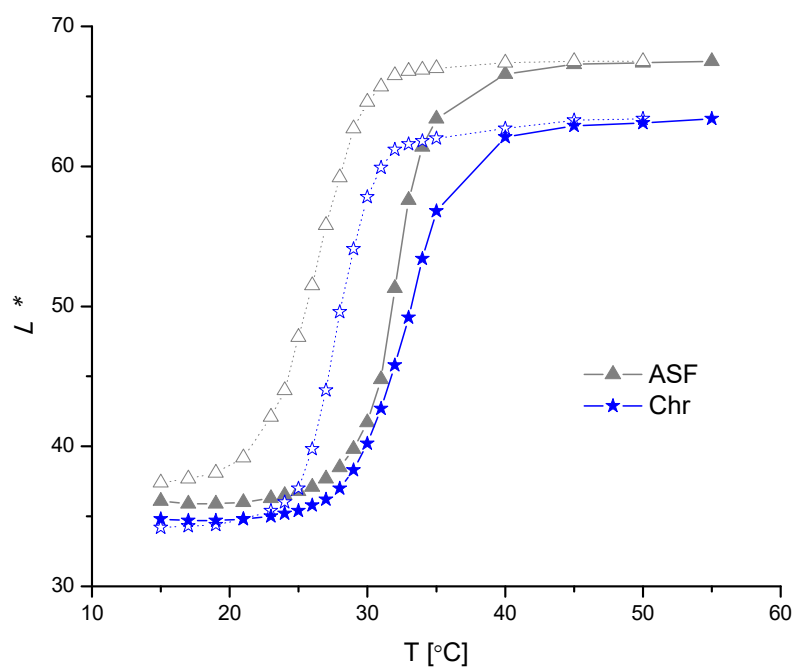
Slika 20.: Histerize termokromnih uzoraka na ASF i NMF papiru



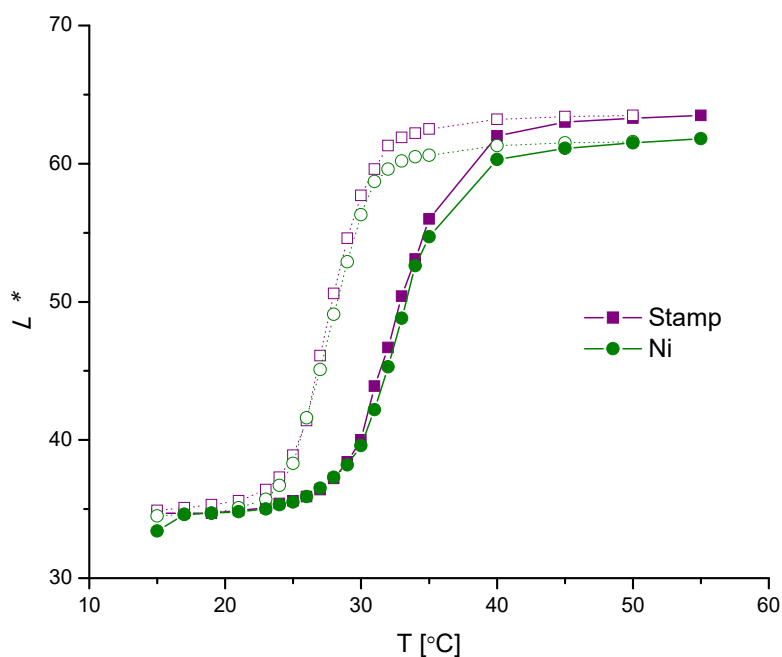
Slika 21.: Histerize termokromnih uzoraka na ASF i Ni papiru



Slika 22.: Histereze termokromnih uzoraka na Chr i NMF papiru



Slika 23.: Histereze termokromnih uzoraka na Chr i ASF papiru



Slika 24.: Histereze termokromnih uzoraka na Stamp i Ni papiru

Tablica 3.: Površine svih ispitivanih uzoraka, T_{\max} i $\text{CIEDE}_{2000_{\max}}$

Uzorak	Površina histereze	$T_{\max}(\text{°C})$	ΔE_{\max}
Stamp	226.22	30°C	24.27
Ni	158.12	30°C	22.96
ASF	516.67	29°C	28.11
NMF	213.17	31°C	21.55
Chr	264.73	30°C	24.60

Reverzibilni termokromni proces ovisi o temperaturi koja se može prikazati kao funkcija promjene u svjetlini L^* u ovisnosti o temperaturi. Obrnuti proces događa 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, odnosno da li je određen ton boje postignut tijekom zagrijavanja ili tijekom hlađenja uzorka. [1]

Kod savršeno reverzibilnog procesa termokromni uzorak se treba vratiti na isti ton boje nakon cijelog ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Histereza takvog uzorka ima zatvorenu petlju. Stupanj reverzibilnosti termokromnog uzorka može biti ocijenjen na temelju otvora na petlji histereze. Veličinu otvora histereze računamo kao razliku u tonu boje između uzorka pri zagrijavanju i hlađenju na istoj temperaturi (računata je vrijednost na najnižoj temperaturi od 15°C) korištenjem formule CIEDE2000. Rezultati računa su prikazani u tablici 4.

Međutim, nije moguće odrediti karakteristike takvog uzorka u određenom vremenu samo pomoću temperature. Termokromni sustav ima memoriju, tj. 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 s histerezom. Ovdje se radi o histerezi boje koja opisuje ton boje termokromnog uzorka kao funkciju temperature. [1]

Na temelju rezultata iz tablice 3. uočavamo da je najveća vrijednost površine histereze prisutna kod ASF uzorka što nam je pokazatelj velike promjene tona boje uzorka kroz cijeli ciklus zagrijavanja i hlađenja. Najmanju površinu histereze posjeduje Ni uzorak što je pokazatelj najbolje reverzibilnosti tog uzorka. Ostali uzorci (Stamp, NMF i Chr) imaju približno slične površine histereze što znači da prolaze sličnu promjenu tona boje kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja.

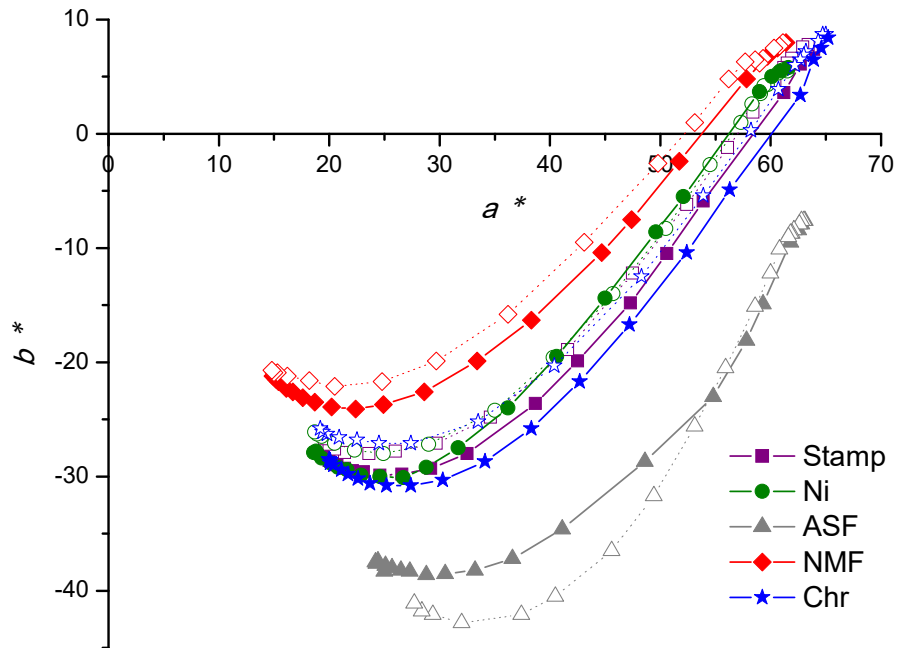
Tablica 4.: CIEDE2000 ukupna razlika u boji uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C (otvor histereze) i na 31°C (T_A)

Uzorak	T [°C]	L^* (zag.)	a^* (zag.)	b^* (zag.)	$L^*(hl.)$	$a^*(hl.)$	$b^*(hl.)$	CIEDE2000
Stamp	15	34.7	19.6	-28.2	34.9	19.6	-26.7	0.92
	31	43.9	38.7	-23.6	59.6	58.4	1.9	21.19
Ni	15	33.4	18.8	-27.8	34.5	18.7	-26.1	1.34
	31	42.2	36.2	-24	58.7	57.3	1	22.15
ASF	15	36.1	25	-38.3	37.4	27.7	-41.1	1.61
	31	44.8	41.1	-34.6	65.7	60.8	-10.1	24.24
NMF	15	33.8	14.9	-21.2	34	14.8	-20.7	0.33
	31	40.9	33.4	-19.9	56.3	56.2	4.8	21.55
Chr	15	34.8	20	-28.5	34.2	19.2	-25.8	1.48
	31	42.7	38.3	-25.8	59.9	60.7	3.9	23.70

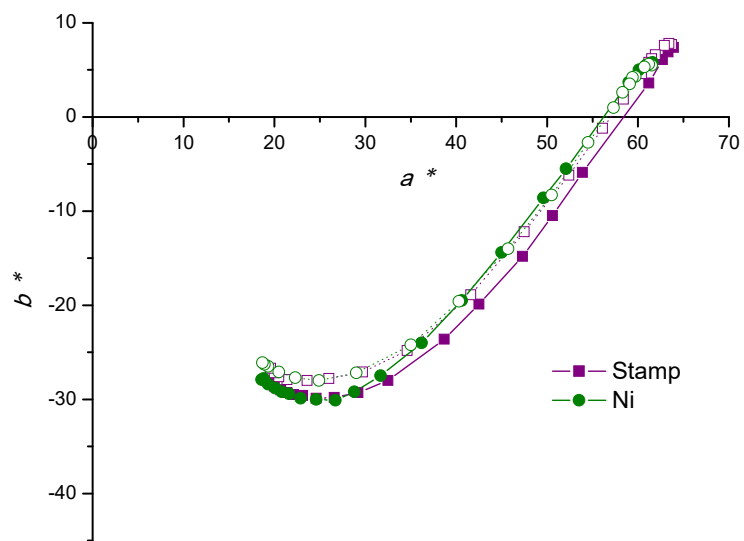
Iz tablice 4. vidljivo je da ASF uzorak ima najveću vrijednost CIEDE2000 na 15°C, tj. ima najveći otvor histereze tj. na tom uzorku vidljiva je najveća promjena boje na početku i na kraju ciklusa. Najmanju vrijednost CIEDE2000 otvora histereze ima NMF uzorak.

Osim toga, na slici 19. uočavamo da je ASF uzorak najsvjetliji, a NMF najtamniji. Jedan od razloga bi mogao biti taj što je ASF uzorak najmanje upojan, stoga vezivo i mikrokapsule ostaju na površini papira, tj. vezivo zbog neupojnosti istog u većem sloju prekriva mikrokapsule. Suprotno tome, NMF papir zbog svoje teksture i upojnosti dozvoljava vezivu penetraciju u površinu papira, stoga su mikrokapsule bolje vidljive što rezultira time da se otisak doima tamnije.

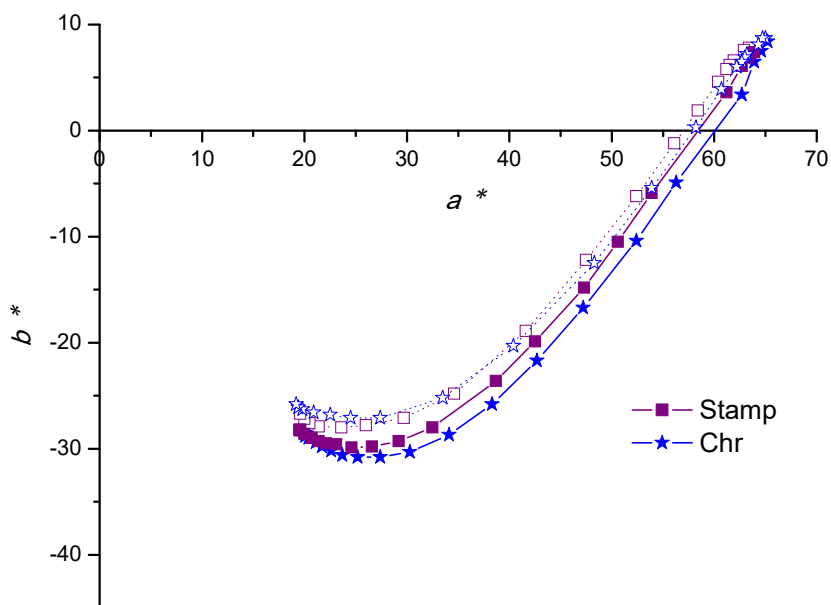
Na slikama od 25. do 29. prikazani su grafovi promjena CIE a^* , b^* vrijednosti tijekom zagrijavanja i hlađenja. Boja svih mjenjenih uzoraka se mijenja s promjenom temperature. Tijekom zagrijavanja, svaki uzorak mijenja svoje obojenje dok se u procesu hlađenja vraća u svoju početnu boju.



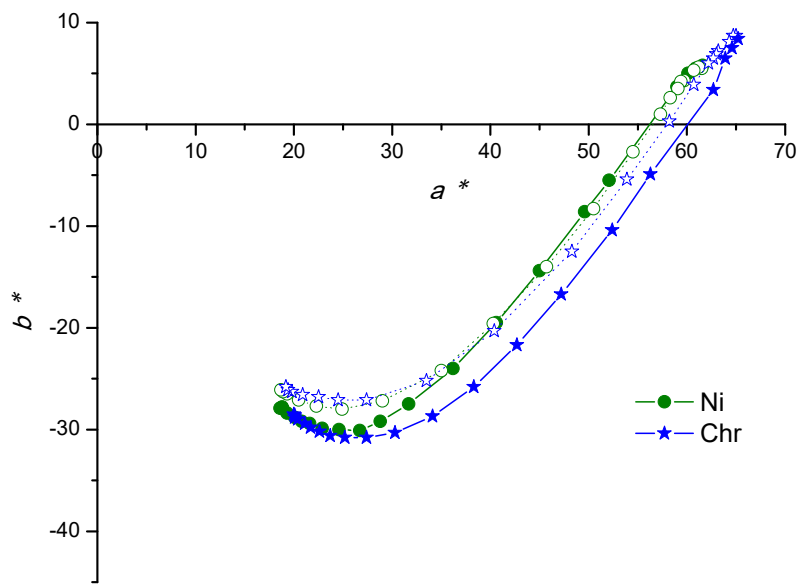
Slika 25.: Prikaz promjene CIE a^* , b^* vrijednosti svih uzoraka



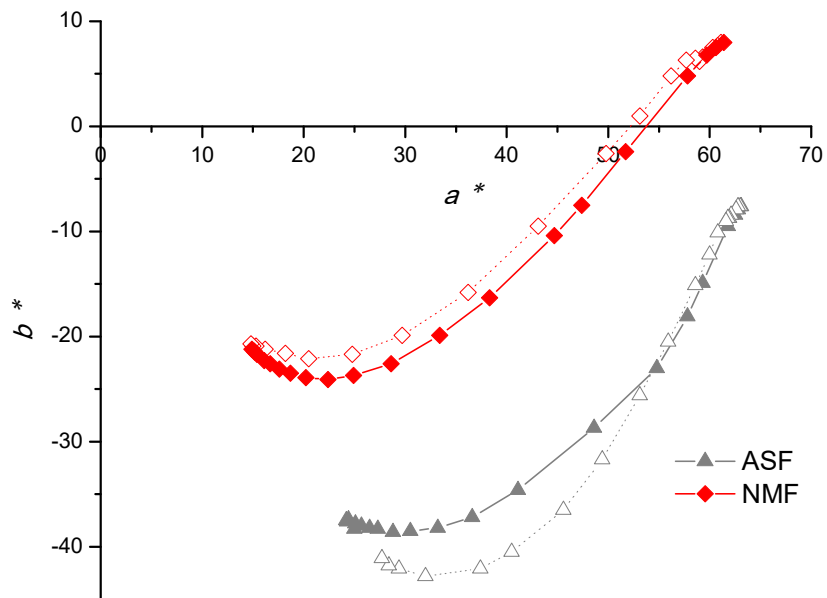
Slika 26.: Prikaz promjene CIE a^* , b^* vrijednosti St i Ni uzorka



Slika 27.: Prikaz promjene CIE a^* , b^* vrijednosti St i Chr uzorka



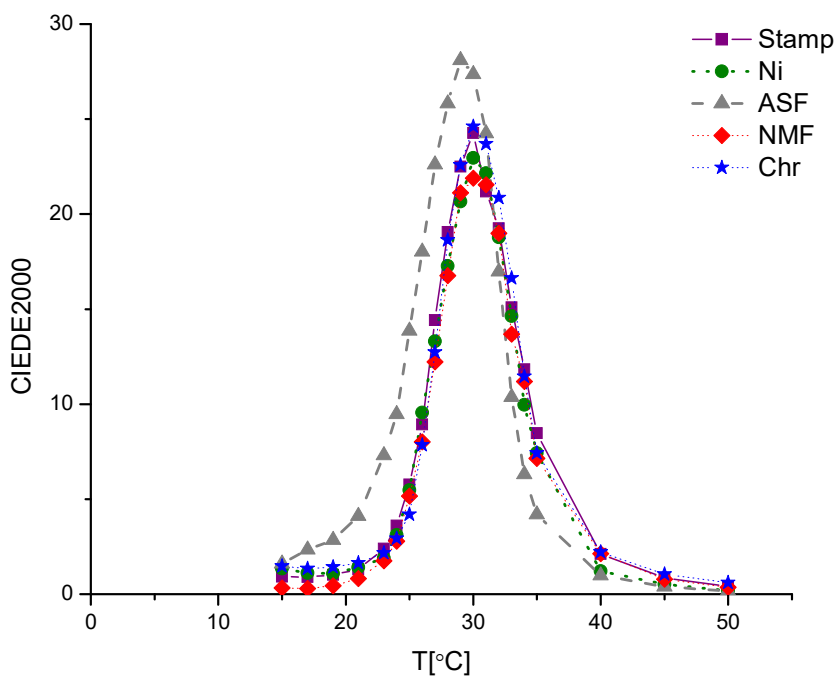
Slika 28.: Prikaz promjene CIE a^*, b^* vrijednosti Ni i Chr uzorka



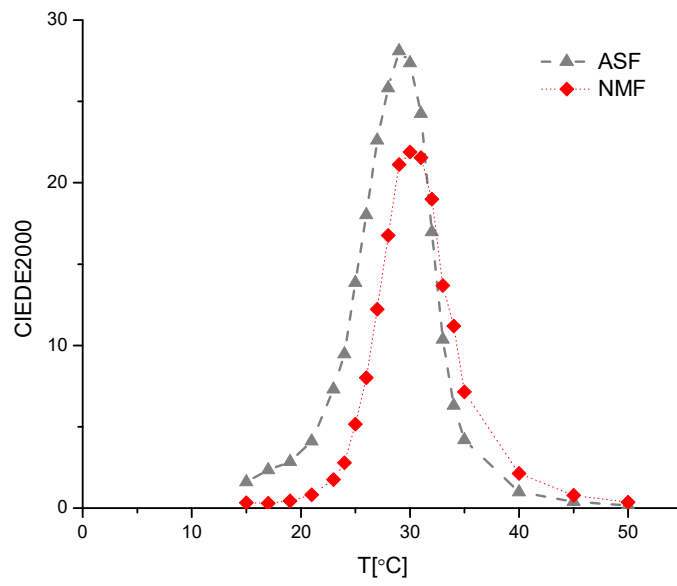
Slika 29.: Prikaz promjene CIE a^*, b^* vrijednosti Ni i Chr uzorka

Površina histereze može se prikazati i kao ukupna razlika u boji (CIEDE2000) pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi (slike 30 - 34). Položaj, visina i širina vrha funkcije definira oblik histereze.

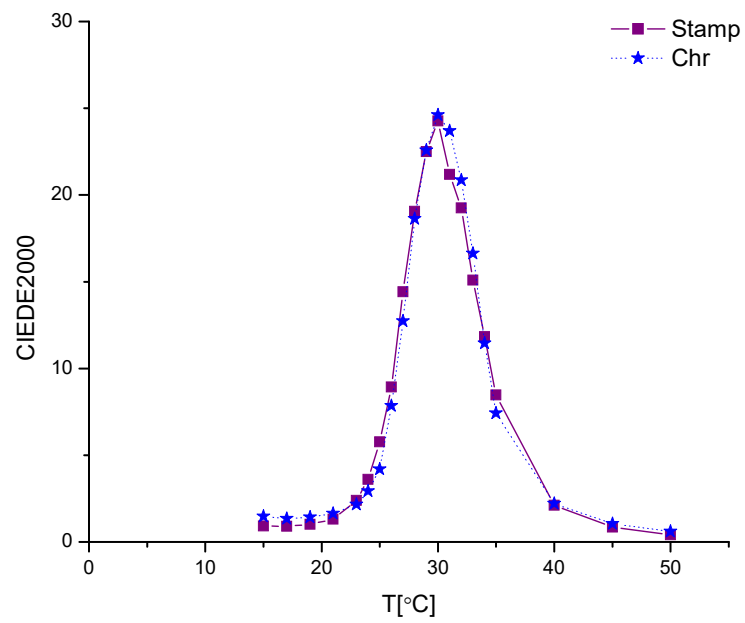
Vrhovi krivulja za različite uzorke su na različitim temperaturama, kao i razlika u širini krivulja. Vrijednosti su dane u tablici 3. (Površina histereze, T_{max} , ΔE_{max}). Manja širina histereze je posljedica većeg kolor gradijenta tijekom te promjene. Najveću širinu histereze ima ASF uzorak što rezultira manjim kolor gradijentom. Ostali uzorci imaju približno sličnu širinu histereze.



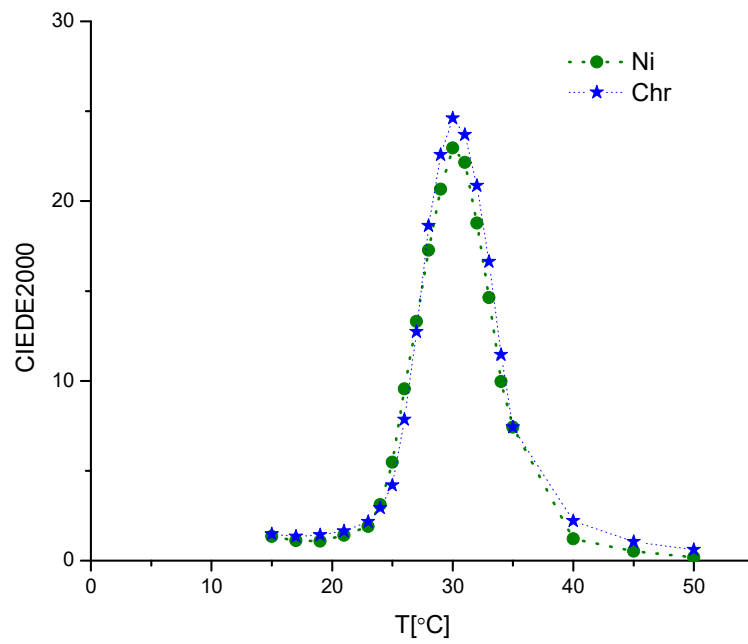
Slika 30.: CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi za sve korištene tiskovne podloge.



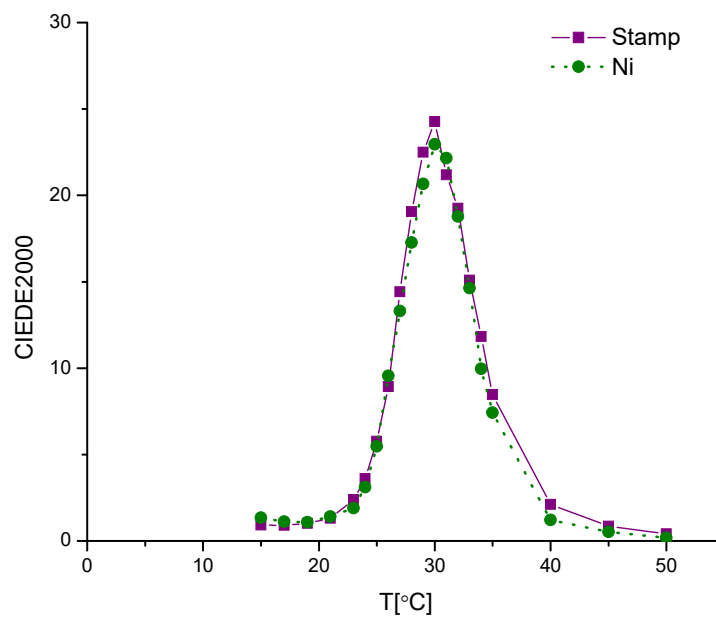
Slika 31.: CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi za ASF i NMF uzorak



Slika 32.: CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi za Stamp i Chr uzorak



Slika 33.: CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi za Ni i Chr uzorak



Slika 34.: CIEDE2000 ukupna razlika boje pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi za Ni i Stamp uzorak

Kao i iz dosadašnjih rezultata i iz slika 30-34 vidljivo je da je najveća razlika u boji između uzorka u zagrijanom i ohlađenom stanju prisutna kod otiska na ASF papiru. Potom slijede Chr, Stamp, Ni, te NMF papir. Primjećuje se da izračunate površine histereze (tablica 3.) odgovaraju ovakvoj opservaciji.

5. ZAKLJUČCI

Uspoređujući više uzoraka odabrane sitotiskarske termokromne boje na različitim tiskovnim podlogama, može se doći do više zaključaka.

Promjenom temperature, ton boje se mijenja polagano i kontinuirano, nikad isprekidano i/ili naglo. Promjena boje je iz ljubičaste u ružičastu prilikom zagrijavanja, i obratno prilikom hlađenja. Ton boje nije identičan za isti uzorak pri identičnoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja.

Iz histereza se može vidjeti kako boja ima svoju termalnu povijest. Oscilacije kod početnog stanja prije zagrijavanja i stanja nakon zagrijavanja, te hlađenja i ponovnog vraćanja k početnom stanju su značajne. Stupanj reverzibilnosti termokromnog uzorka može biti ocijenjen na temelju otvora petlje histereze. Odnosno, otvor histereze pokazuje koliko se razlikuje boja uzorka na početku i na kraju ciklusa. Najveća razlika je prisutna kod otiska na ASF papiru. Razlog je vjerojatno taj što ASF papir nije upojan, vezivo ne može prodrijeti u podlogu, pa u većoj mjeri prekriva sve mikrokapsule (iz istog je razloga i ASF uzorak najsvjetliji). Potom slijede Chr, Stamp, Ni i naposljetku NMF papir. NMF uzorak je najtamniji, a razlog bi mogao biti taj što taj papir zbog svoje teksture i upojnosti omogućava vezivu lakše prodiranje u površinu papira, stoga su i mikrokapsule bolje vidljive.

Najveća vrijednost površine histereze prisutna je kod ASF uzorka što nam je pokazatelj velike promjene tona boje uzorka kroz cijeli ciklus zagrijavanja i hlađenja. Najmanju površinu histereze posjeduje Ni uzorak što je pokazatelj najbolje reverzibilnosti tog

uzorka. Ostali uzorci (Stamp, NMF i Chr) imaju približno slične površine histereze što znači da prolaze sličnu promjenu tona boje kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja.

Manja širina histereze je posljedica većeg kolor gradijenta tijekom te promjene. Najveću širinu histereze ima ASF uzorak što znači da je i došlo do manjeg kolor gradijenta. Ostali uzorci imaju približno sličnu širinu histereze.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da boja otisaka s termokromnim bojama zbog svojih specifičnih karakteristika puno ovisi o karakteristikama podloge na koju se otiskuju, ali i da svojstva podloge utječu na cjelokupni termokromni proces, tj. na reverzibilnost uzorka. Posljedica toga je različiti termokromni efekt na proizvodu koji nosi takav otisak.

6. LITERATURA

1. Kulčar R. (2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, Doktorska disertacija, Grafički fakultet
2. Ferrara M., Bengisu M. (2014). *Materials that Change Color*, Springer International Publishing
3. Kerry J., Butler P. (2008). *Smart Packaging Technologies*, John Wiley & Sons, Inc.
4. Tomašegović D. (2015). Spektromotometrijsko određivanje kolorimetrijskih karakteristika termokromnih boja na bazi leukobojila, Završni rad, Grafički fakultet
5. Galić K., Ciković N., Berković K. (2000). *Analiza Ambalažnog Materijala*, Priručnik Sveučilišta u Zagrebu, Hinus