

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Melita Petrić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

Smjer: Dizajn grafičkih proizvoda

ZAVRŠNI RAD

**SVJETLOSTABILNOST SITOTISKARSKIH
TERMOKROMNIH BOJA**

Mentor:

Doc. dr. sc. Rahela Kulčar

Student:

Melita Petrić

Zagreb, 2017

SAŽETAK

Tematika ovog završnog rada temelji se na termokromnim bojama i njihovoj primjeni. Svrha rada je eksperimentalno ispitivanje u kojem se istražuje postojanost i trajnost termokromne boje na vanjske utjecaje. Ispitivana vrsta boje je UV sitotiskarska termokromna boja koja je otisnuta na dvije različite vrste podloge kako bi se ispitala mogućnost utjecaja papira na bržu odnosno sporiju degradaciju otiska. Tehnika tiska koja se koristila je sitotisak, a podloge su Niklaselect i Stamp papiri. Otisci su izloženi starenju od 6, 12, 18 i 24 sata, te nakon toga izmjereni spektrofotometrom (Ocean Optics USB 2000+) na različitim temperaturama (od 15 do 65 °C), što je omogućeno termostatičkim cirkulatorom (EK WaterBlocks, EKWB d.o.o, Slovenija). Rezultati su prikazani grafovima dobivenih spektralnih krivulja te promjena stanja – histereze. Dobiveni rezultati pokazuju da podloga utječe na degradaciju otiska, a nakon 24 sata nestaje i termokromnog efekta.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Pametni materijali.....	2
2.2. Kromogeni materijali.....	3
2.3. Termokromni materijali.....	4
2.4. Tekući kristali.....	7
2.5. Leukobojila	7
2.6. Tehnike tiska termokromnih boja.....	9
2.7. Mjerenje boja.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	11
3.1. Izbor papira.....	11
3.2. Izbor boje.....	12
3.3. Tehnika tiska.....	12
3.4. Sušenje boja.....	12
3.5. Starenje uzoraka.....	13
3.6. Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika...	14
3.7. Sustav zagrijavanja i hlađenja	16
4. REZULTATI I DISKUSIJA	17
4.1. Spektralne krivulje refleksije.....	17
4.2. CIE LAB parametri boje	26
4.3. Vizualna procjena uzoraka	34
5. ZAKLJUČAK.....	37
6. LITERATURA	38

1. UVOD

Na funkcionalnost termokromnih boja može nepovoljno utjecati UV zračenje. Neka istraživanja pokazala su da na postojanost boje utječe i sam materijal na koji se otiskuje. Mnogo papira na koje se danas otiskuje imaju relativno nizak pH i mogu utjecati na mikrokapsulu, osim toga optička bjelila u papiru mogla bi također imati utjecaj na mikrokapsulu i bržu degradaciju otiska. U ovom radu otisci će biti podvrgnuti procesu ubrzanog starenja u komori za starenje, a njihova degradacija pratit će se kolorimetrijskim mjerenjem uzoraka kroz proces zagrijavanja i hlađenja kako bi se utvrdilo kada nestaje efekt promjene boje.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pametni materijali

Pod pojmom „pametni“ misli se na materijale koji mijenjaju svoju mikrostrukturu i svojstva pod djelovanjem okolnih uvjeta (temperature, mehaničkog naprezanja, kemijskog djelovanja, električnog ili magnetnog polja, svjetlosti i dr.) [1].

Koriste se u područjima gdje je ta promjena korisna, a samim tim proizvod postaje funkcionalan. Upotreba takvih materijala unaprijeđuje današnju tehnologiju te olakšava radnje u različitim područjima. Neki od češće spomenutih pametnih materijala su:

- *Piezoelektrični*: s promjenom mehaničke unutarnje napetosti ti materijali proizvode prostornu raspodjelu električnog naboja, koji rezultira električnim signalom (npr. piezoelektrični mikrofoni pretvaraju promjene u naponu, koje nastaju radi zvučnih valova, u električni signal)
- *Materijali s memorijom za oblik (shapememorymaterials)*: ti materijali imaju sposobnost zapamtiti svoj prvobitni oblik i po deformaciji se zagrijavanjem vrate nazad u prvobitno stanje (primjena u medicini – navojne cijevi u arterijama koje se proširuju povećanjem tjelesne temperature kako bi se omogućio povećani protok krvi).
- *Kromogeni materijali*: materijali koji mijenjaju boju pod utjecajem vanjskih faktora (temperature, svjetlosti, napona).
- *Magnetno-reološki*: tekućine koje mijenjaju agregatno stanje pod utjecajem magnetskog polja (primjena – mogu se koristiti za izgradnju prigušivača koji suzbijaju vibracije. Mogu se montirati u zgrade i mostove za suzbijanje štetnog djelovanja kod jakih vjetrova i potresa) [2]
- *Elektroaktivni polimer*: mijenja svoj volumen kad se podvrgne električnom naboju. (primjena – kod izrade vojne opreme, antikorozivnih premaza i dr. U budućnosti bi se mogao koristiti u medicini za stvaranje umjetnih mišića te u svrhu razvoja zrakoplovne industrije.) [3]

Zbog svoje kompleksnosti pametni materijali dio su interdisciplinarnog područja istraživanja. Oni daju proizvodu veću zaštitu, dekorativnost, dodatnu funkcionalnost, nove specifične karakteristike korištenja, a time i veliku dodatnu tržišnu vrijednost [2].

2.2. Kromogeni materijali

Kromizam je proces pri kojem dolazi do promjene boje nekog spoja uslijed vanjskog podražaja. Materijali koji mijenjaju obojenje uslijed kromizma se nazivaju kromogeni materijali. Kao takvi mijenjaju optičke karakteristike pod utjecajem svog okruženja pri čemu se događaju mikrostrukturne promjene potaknute temperaturom, svjetlošću, otapalom, pritiskom, elektronima i slično. Promjene mogu biti reverzibilne ili ireverzibilne. Kromogeni materijali svrstavaju se u kategorije, ovisno o izvoru energije koji je uzrok izmjene optičkih karakteristika. Najraširenije vrste kromogenih materijala su:

- *Fotokromni materijali:* materijali u ovoj kategoriji mijenjaju boju kada se intenzitet dolaznog svjetla mijenja. Dobro poznati proizvod koji je razvijen na ovom principu su fotokromne sunčane naočale. Leće ovakvih naočala postaju tamnije s porastom UV intenziteta i optimiziraju svjetlost koja prolazi kroz njih. Kada je UV intenzitet manji, npr. u unutrašnjosti objekta, leće su transparentne te olakšavaju korisniku gledanje kroz njih.
- *Termokromni materijali:* reagiraju kod promjene temperature, promjenom boje. Dobro poznati proizvod koji koristi ovaj fenomen je keramička šalica koja mijenja obojenje kada se u nju natoči vrući napitak. Transformacija je reverzibilna, boja šalice se vraća u originalno stanje kada se ohladi do temperature prostorije.
- *Piezokromni materijali:* pokazuju promjenu boje kada se primjeni mehanički stimulans. Ovi materijali su prije dosta istraživani zbog svoje potencijalne upotrebe pri otkrivanju pritiska osobito na mjestima prijeloma, korozije, zamora ili puzanja (beton, građevinski materijali).
- *Elektrokromni materijali:* su karakterizirani optičkom promjenom prilikom izmjene električnog polja u svojoj blizini. Velika upotreba takvih materijela je kod ogledala koja detektiraju bljesak i automatski ga kompenziraju naročito kod noćne vožnje. Elektrokromizam je vjerojatno najprilagodljiviji među svim kromatskim tehnologijama jer ga je najjednostavnije kontrolirati i može se koristiti u kombinaciji s različitim stimulansima kao što je pritisak ili temperatura.

- *Biokromni materijali*: kao materijal su razvijeni kako bi detektirali i izvjestili prisutnost patogena, promjenom boje. Primjena ovih materijala je kod pakiranja hrane.
- *Magnetokromni materijali*: reagiraju na varijacije u magnetnom polju primjenjenom na materijalu [4].

Kromogeni materijali imaju svoj doprinos u arhitekturi što se tiče udobnosti u prostoru, štednje energije, termalne i svjetlosne izvedbe. Kod dizajna proizvoda, također je ostvaren napredak u komunikaciji između proizvoda i korisnika. Modificiranjem boje, kromogeni materijali daju informaciju korisniku o stanju proizvoda što se često primjenjuje na ambalaži hrane i pića, pri čemu mogu prikazati temperaturu proizvoda (česta primjena na ambalaži pića), ili količinu mikroorganizama i plinova u hrani. Upravo zbog svojstva interaktivnosti, povećana im je funkcionalnost, estetski su zanimljiviji te čuvaju energiju i smanjuju potrošnju.

Tiskarske boje danas se koriste u cijelom nizu različitih proizvoda, od ambalaže, komercijalnog tiska, zaštitnih dokumenata, keramike i tekstila. Uloga boje je vrlo često ključan faktor pri izboru nekog proizvoda. Kromogene tiskarske boje su s tog stajališta zanimljivije jer uslijed vanjskog podražaja mijenjaju boju te na taj način daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost [2].

2.3. Termokromni materijali

Termokromne boje su razvijene prije više od 20 godina od strane Pilot corporation of Japan (Small, 1996). Primarno su korištene u plastici i tekstu na komercijalnom tržištu sa odjećom obojenom termokromnim bojama te su postale vrlo popularne u obliku „prstena raspoloženja“. Noviji primjeri komercijalnih proizvoda tiskanih termokromnim bojama su indikatori trajnosti baterija i temperaturni indikatori na limenkama pića [5].

Termokromni materijali baziraju se na promjeni optičkih karakteristika uslijed promjene temperature. Promjena termokromnog materijala može biti reverzibilna (povratna) i ireverzibilna (nepovratna). Također boja termokromnog materijala se može mijenjati iz boje u boju, ili iz obojenog u neobojeno stanje (u medicini kao indikator sterilnosti). Ove boje se mogu svrstati u dvije veće skupine na temelju komponenti u sastavu prema

kojima se razlikuju. To su: termokromne boje na bazi tekućih kristala i termokromne boje na bazi leukobočila.

Danas su termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Tako danas postoje indikatori na bocama piva, vina, vode, koji upućuju na idealnu temperaturu za konzumiranje, zatim indikatori na dječjim bočicama koji imaju funkciju upozorenja, indikatori svježine na namirnicama koji su pokazatelji svježine proizvoda, a na kartonima mlijeka apliciraju se indikatori koji pokazuju da li je mlijeko bio prikladno skladišteno. U području sigurnosnih dokumenata koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio indentitet te kako bi se sakrile informacije [2].

Koriste se i u dizajnu posuđa, gdje se porastom temperature, kod npr. zagrijane tave, mijenja boja. Kao tapete, kao temperaturni senzori, pokretači ili prekidači sa mogućnošću aktivacije drugog uređaja bez potrebe za strujom te na mnogim drugim područjima. Neke primjene prikazane su na slikama 1, 2 i 3.



Slika 1. Primjena termokromnih boja na ambalaži cjevica (ireverzibilna promjena)

(izvor: <http://www.ctiinks.com/irreversible-inks>)



Slika 2. Primjena termokromnih boja na ambalaži mesa (ireverzibilna promjena)

(izvor: <http://www.ctiinks.com/irreversible-inks>)



Slika 3. Primjena termokromnih boja na limenci pića (reverzibilna promjena)

(izvor: <http://www.ctiinks.com/know-its-the-right-temperature>)

Ovi materijali, uz fotokromne imaju naširu primjenu među kromogenim materijalima. Boje mogu biti korištene u kombinaciji sa skoro svakom podlogom (papir, tekstil, metal, drvo i dr.) kroz proces tiska kao što je fleksotisak, duboki tisak, offset, sitotisak, itd [4].

2.4. Tekući kristali

Za postojanje tekućih kristala poznato je od devetnaestog stoljeća, a njihova upotreba u prikazima je relativno nova tehnologija primjene [6].

Tekući kristali su materijali koji postoje u obliku koji je između tekućeg i krutog stanja [6].

Pojam „tekući kristali“ ponekad zvuči neobično budući da molekule „tekućine“ općenito postoje u nasumičnoj konfiguraciji, dok „kristalna“ struktura podrazumijeva uredan raspored molekula. Takva simetrična geometrija znači da su kristali krutine, a njihove molekule su u nemogućnosti gibanja. Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali budući da su tekući, njihove molekule su u mogućnosti da se međusobno izvijaju i kreću. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije, pojavljuju se promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju [7, 8].

Termokromne boje na bazi tekućih kristala osjetljive su na male promjene u temperaturi za razliku od termokromnih boja na bazi leukobojila. Razlikuju se po tome što kod boja s tekućim kristalima s porastom temperature reflektiraju svjetlo od dugih valnih duljina do kratkih valnih duljina, dok se ne dosegne točka prekida, a kod boja na bazi leukobojila, variranjem temperature, boje se izmjenjuju iz boje u boju ili iz neobojenog u obojeno stanje. Ukratko rečeno termokromne boje na bazi tekućih kristala promjenom temperature reagiraju kontinuiranim miješanjem spektra, što znači da mogu registrirati promjenu u temperaturi čak od 1 °C i te promjene prikazati kroz seriju boja.

Termokromne boje na bazi tekućih kristala su skuplje te su kompliciranije za korištenje od boja na bazi leukobojila [4].

Primjena tekućih kristala je česta kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana, npr. kod sobnih termometara, hladnjaka, akvarija, te u medicinske svrhe itd. [2].

2.5. Leukobojila

Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaača i otapala. Kako bi se postigao

željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično ukapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene [9, 10].

Koloranti koji se najčešće koriste pripadaju grupi spiro-laktone kao što su ftalidi ili fluorani. Djelovanjem slabe kiseline razvijaju dolazi do otvaranja prstena bezbojnog laktone te se dobiva obojena forma. Kao razvijaju najčešće se koristi Bisphenol A, a kao organska otapala koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi [2].

Trokomponentni organski termokromni kompozit (leukobojilo-razvijaju-otapalo) mora biti optimiziran kako bi se osigurao visoki kontrast boje između dva stanja (obojenog i bezbojnog), prihvatljiva stabilnost boje u oba ekvilibrijska stanja i brzi odziv na temperaturu [2].

Raspon u mogućnosti aplikacija takvih termokromnih materijala izrazito se povećao postupkom mikrokapsulacije kako bi se sistem zaštitio od neželjenih reakcija s okolinom. Svaka mikrokapsula, ili tzv. leukobojilo, sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje obojenja. Mikrokapsule moraju biti otporne na standardno miješanje i proces primjene [2].

Mikrokapsule u termokromnim tiskarskim bojama nisu inertne i netopive kao konvencionalni pigmenti. Njihova veličina je od 3-5 μm , što je 10 puta veće od konvencionalnih pigmentnih čestica. [2]

Prema temperaturi aktivacije, termokromne boje dijele se u tri osnovne skupine:

- Hladne (cold), $T_A = 10^\circ\text{C}$
- Temperaturu ljudskog tijela (bodyheat), $T_A = 31^\circ\text{C}$
- Vruće (warm), $T_A = 45^\circ\text{C}$

Obično su ove boje, obojene ispod aktivacijske temperature, a bezboje se i postanu transparentne iznad aktivacijske temperature. Efekt promjene iz boje u boju, postiže se miješanjem termokromnih pigmenta različitih aktivacijskih temperatura ili miješanjem termokromnih boja s konvencionalnim bojama.

Kod anorganskih pigmenta (metalne soli i metalni oksidi), smatra se da se termokromni efekt pojavljuje na temperaturi iznad 100°C i da je ireverzibilan. Prednost anorganskih pigmenta je njihova termostabilnost iznad 200°C i njihova postojanost na UV zračenje u tolikoj mjeri da su moguće i primjene u kojima će biti izložene vanjskim vremenskim uvjetima. Međutim većina anorganskih pigmenta je toksična [2].

U usporedbi sa termokromnim bojama na bazi tekućih kristala, boje na bazi leukobojila puno više se koriste jer su cijene pristupačnije, praktičnije su za korištenje, no nisu precizne i mogu biti dizajnirane za promjene boje u rangu od $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.6. Tehnike tiska termokromnih boja

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsuliranim „pigmentom“ danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom [11].

Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi boja dobro prekrivala podlogu, to znači da je pokrivenost ovih boja slaba. Najbolje rezultate daje sitotisak, zatim duboki tisak, fleksotisak, dok najslabije rezultate daje ofsetni tisak. Razlog za to je debljina nanosa koju možemo postići određenom tehnikom tiska [2].

Sitotisak se razvija u zadnjih 150 godina. To je tehnika propusnog tiska, gdje se bojilo protiskuje kroz tiskovnu formu (šablonu) na tiskovnu podlogu. Tiskovna forma je građena tako da mrežica sita koja je pričvršćena na okvir ima zatvorene očice gdje su slobodne površine, a otvorene gdje su tiskovni elementi. Zatim se pomoću rakela bojilo protiskuje kroz otvorene očice na tiskovnu podlogu [12].

Sitotisak je najsvestranija tiskarska tehnika, koja se uspješno koristi i u drugim industrijskim granama (tekstilna industrija, elektronička industrija, auto industrija itd.). Dobre osobine sitotiska odlikuju se u mogućnosti tiska na različitim oblicima i vrstama tiskovnih podloga (drvo, tekstil, staklo, keramika, guma, plastika, koža, juta, karton i papir) [13].

Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i papirnatim i plastičnim vrećama [2].

Jedno od glavnih tržišta sitotiska je i tekstilna industrija, a također ovo je i tehnika koju koriste mnogi umjetnici za stvaranje umjetničkih djela [2].

2.7. Mjerenje boja

Nastanak i doživljaj boje ovisi o spektralnom sastavu svjetla koje pada na promatrani predmet, molekularnoj strukturi materijala s kojeg se svjetlo reflektira ili propušta te čovjekovim osjetom boje putem vidnog sustava i mozga [14].

Instrumentalna ili objektivna kvalifikacija nekog obojenja prema CIE kolorimetrijskom sistemu definira se kao mjerenje boja. Instrumenti za mjerenje kromatske komponente boje uključuju: kolorimetre, spektrometre, spektrofotometre i spektoradiometre. Dobivene vrijednosti (tristimulusne vrijednosti, kromatične koordinate) se definiraju kao kolorimetrijske veličine. Svi instrumenti prema metodi mjerenja se mogu kvalificirati u grupu koja direktno mjeri tristimulusne vrijednosti ili u grupu uređaja koja preračunava te vrijednosti iz spektralnog mjernja [2].

CIELAB prostor boja zasnovan je na suprotnoj teoriji boja. Funkcija svjetline L^* daje skalu neutralne boje od crne do bijele (od 0 do 100 jedinica svjetline), a kromatičnost boje definira se u odnosu na neutralnu os koja ima vrijednost 0 kromatičnosti. CIE a^* je koordinata za crveno – zelenu os, a CIE b^* za žuto – plavu os. CIE $L^*a^*b^*$ svoju primjenu nalazi u formulaciji boja, procesnoj kontroli i kontroli kvalitete. Svaka boja definira se svjetlinom i kromatičnošću s tri točke na svakoj osi. Kako bi se došlo do CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja, potrebna je računaska operacija primjenjujući XYZ vrijednosti za objekt i bijelu točku izvora svjetlosti X_0, Y_0, Z_0 [14].

Suvremeni spektrofotometri sadrže informacije o CIE standardnom promatraču, krivuljama spektralne emisije za mnoge standardne izvore svjetla i mikroračunalo za izračunavanje CIE tristimulusnih vrijednosti. Na temelju CIE koordinata koje se mogu izračunati za boje pod različitim izvorima svjetla, može se odrediti boja [14].

Spektrofotometar mjeri refleksiju ili transmisiju na području različitih valnih duljina. Intervali valne duljine najčešće su od 1- 10 nm. Ovi spektralni podaci mogu se pretvoriti u krivulje spektralne refleksije ili u CIELAB ili x,y vrijednosti. Spektrofotometrijske krivulje se mogu u velikoj mjeri promijeniti s geometrijskim rasporedom te izborom vrste rasvjete unutar spektrofotometra [2].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada je ispitati postojanost termokromnih boja na izloženost vanjskim uvjetima, odnosno iz dobivenih rezultata doći do zaključka da li bi ova vrsta termokromnih boja bila pogodna za tisak proizvoda koji bi bio izlagan vanjskim uvjetima. Eksperimentalni dio temelji se na ispitivanju svjetlostabilnosti termokromne boje otisnute na dvije različite vrste papira kako bi se utvrdilo dali neke karakteristike papira mogu nepovoljno utjecati na bržu degradaciju termokromnih uzoraka koji su izloženi vanjskim uvjetima.

3.1. Izbor papira

U ispitivanje su uključene dvije vrste papira zbog pretpostavke da podloga utječe na postojanost termokromne boje kroz vrijeme izlaganja. Papiri koji su se koristili su Niklaselect sa optičkim bjelilima i Stamp papiri bez optičkih bjelila, kako bi se uvidjelo dali taj parametar ima utjecaj na bržu degradaciju boje kroz izloženo vrijeme starenja. U tablici 1. prikazane su osnovne karakteristike odabranih tiskovnih podloga. Niklaselect papiri koriste se za izradu deklaracija za vina, piva i ostala pića dok se Stamp papiri koriste kao naljepnica u obliku poštanske marke.

Tablica 1. Osnovne karakteristike tiskovnih podloga

Vrsta tiskovne podloge	Gramatura (g/m ²)	Optička bjelila	Hrapavost	Vlaga	Pepeo	pH
Niklaselect	90	DA	0,64	4,18%	33,29	9,069
Stamp	96	NE	0,666	4,84%	14,98	8,971

Hrapavost ovih podloga ispitana je TR200 TimeSurfTester uređajem, a vlaga OHAUS vlagometrom. Udio pepela određuje se prema TAPPI metodi T211om-02, spaljivanjem u mufolnoj peći na 525 °C. pH papira odredio se prema metodi iz sveučilišnog udžbenika, Analiza ambalažnog materijala (Galić, Ciković, Berković)[15].

Udio pepela koji se dodaje smanjuje kiselost papira, a prilikom izrade ove podloge dodan je u sastavu kalcijeva karbonata (CaCO₃). pH vrijednost papira bitna je zbog toga što se starenjem smanjuje lužnatost, a s obzirom na razliku udjela pepela i pH vrijednosti između ove dvije podloge, pretpostavlja se da će ti parametri imati utjecaj na boju uzorka tijekom procesa starenja.

3.2. Izbor boje

Uzorci su otisnuti termokromnom bojom proizvođača Chromatic Technologies, (CTI 31°C *Burgundy to pink*). Radi se o UV termokromnoj boji na bazi leukobojila. Aktivacijska temperatura boje je 31°C, što znači da je ispod toga obojenje ljubičasto, a od te temperature prema višima, mijenja svoje obojenje i poprima ružičasti izgled. Promjena boje je reverzibilna što znači da će se hlađenjem i daljnjim promjenama ona prilagođavati prema temperaturi kojoj je izložena.

CTI 31°C je UV sitotiskarskatermokromna boja, proizvođača koji je jedan od najvećih dobavljača termokromnih boja u svijetu. Idealne su za tisak na umetke u časopisima, uključujući specijalnu ambalažu, naljepnice i slično što ostavlja bolji dojam na korisnika, a proizvod prolazi bolje zamijećen. Slika 4. prikazuje navedenu sitotiskarsku boju, kako izgleda prema brošuri proizvođača.



Slika 4. Prikaz boje iz brošure proizvođača ispod (lijevo) i iznad (desno) aktivacijske temperature

(izvor: <http://www.ctiinks.com/downloads>)

3.3. Tehnika tiska

CTI sitotiskarskatermokromna boja otisnuta je na poluautomatskom sitotiskarskom stroju korištenjem poliesterske mrežice 120/34Y.

3.4. Sušenje boja

Sušenje boja provedeno je na UV sušioniku Akрилprint L (Technigraf, Njemačka).



Slika 5. UV sušionik Akрилprint L (Technigraf, Njemačka)

(izvor:<http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>)

3.5. Starenje uzoraka

Starenje uzoraka provedeno je u uređaju SOLARBOX 1500 koji je prikazan na slici 6. Energiju zračenja u SOLARBOX-u osigurava jedna superiorna xenonska svjetiljka, hladena zrakom, koja stvara razinu zračenja do dva puta veću od Sunca. Uređaj za mjerenje vremenskog utjecaja mora kontrolirati zračenje kako bi ostvarili točne rezultate ispitivanja. SOLARBOX omogućuje konstantno mjerenje i kontrolu zračenja tijekom svakog ispitivanja, kompenziranje svjetiljke i UV filter starenja preko zatvorene petlje zračenja sa senzorom uskog pojasa upravljanja osjetilima. Ravnomjerno zračenje jamči parabolično reflektivna komora s xenon svjetiljkom u fokusu [15].

Temperatura je još jedna komponenta okruženja, a u prirodnom okruženju dolazi od infracrvenog dijela prirodnog Sunčevog svjetla. Objekt izložen izravnoj Sunčevoj svjetlosti uvijek je topliji od zraka koji ga okružuje. Na isti način SOLARBOX djeluje na ispitivane uzorke. Toplinu zračenja dobivenu iz Xenon svjetiljke kontinuirano nadzire i kontrolira B.S.T. (Black Standard Thermometer) ugrađenim u ravninu ispitnih ploča u blizini uzoraka. Uslijed toga, temperatura proizvodi ubrzano starenje, te je bitna kontrola B.S.T. tijekom izlaganja filtriranom xenonskom zračenju [15].

Uzorci su bili izloženi procesu umjetnog starenja u komori za starenje s različitim dozama zračenja koje ovise o različitim vremenskim intervalima izlaganja uzoraka procesu starenja ispitivanje je obuhvatilo praćenje uzorka kroz određeno vrijeme

starenja. Pratili su se promjene između nestaranog i starenih uzoraka na obje vrste papira. Uzorci su izloženi starenju od: 6, 12, 18 i 24 sata.



Slika 6. SOLARBOX 1500e uređaj korišten za starenje uzoraka

(izvor:

http://www.cofomegra.it/www.cofomegra.it/documents/SOLARBOX_catalog_eng.pdf)

3.6. Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Uzorci su mjereni na prethodno kalibriranom uređaju. Kao izvor svjetla korišten je Ocean Optics LS-1 tungsten halogen izvor svjetla koji zrači u valnom području od 360 do 2000 nm (Slika 8.). Za kolorimetrijsko mjerenje korišten je spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+ te računalni program SpectraSuite. Uređaj koristi integracijsku sferu ISP-50-8-R-GT (Slika 7.). Za svaku boju mjereno je puni otisnuti ton. Mjerenja su izvršena od 380 do 750 nm svakih 1 nm u skladu s (8°:di) geometrijom mjerenja.

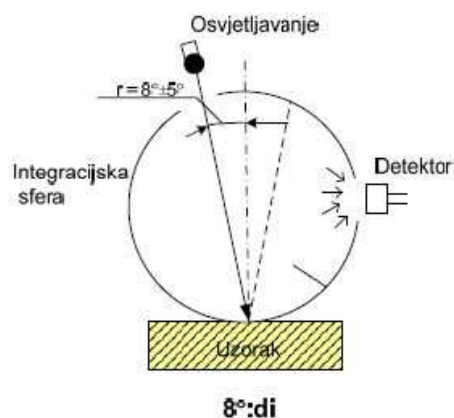


Slika 7. Spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+



Slika 8. izvor svjetla Ocean Optics LS-1

Kod sustava koji koriste integracijsku sferu osvjetljavanje i promatranje uzorka je ravnomjerno iz svih smjerova. Uzorak se osvjetljava difuznim svjetlom koje se reflektira s unutrašnjosti integracijske sfere. Geometrija mjerenja koja se koristila u istraživanju je $8^\circ:di$ što znači da instrument osvjetljava uzorak difuzno i detektira svjetlo pod kutem od 8° u odnosu na okomicu (8 ± 5 stupnjeva). Shema sustava s ovakvom geometrijom mjerenja prikazana je na slici 9.



Slika 9. shematski prikaz sustava geometrije mjerenja korištenog u istraživanju

Korištenjem navedenih uređaja, na različitim temperaturama, izmjerene su kolorimetrijske karakteristike CIE L^* , a^* , b^* i C^* , a iz tih parametara je izračunata

ukupna razlika u boji CIEDE2000 te su zabilježene spektralne krivulje refleksije za svaki uzorak na unaprijed određenim temperaturama.

3.7. Sustav zagrijavanja i hlađenja

Sustav za zagrijavanje/hlađenje potreban je u ovom istraživanju kako bi na željenim temperaturama mogli provoditi ispitivanje. Otisci se zagrijavaju/hlade na metalnoj pločici (EK WaterBlocks, EKWB d.o.o. Slovenija). Pločica je bakrena sa dodatnim slojem nikla kako bi produljili njezinu trajnost i omogućili bolje očitavanje rezultata. Osnovni sustav se uobičajeno koristi za hlađenje računalskih komponenti (vođeno hlađenje), dok je u ovom uređaju osnova sustava za hlađenje. Funkcija uređaja je da se može odrediti željena temperatura održavati konstantnom te zagrijavati ili hladiti na slijedeću. Zagrijavanje omogućuje grijač koji zagrijava tekućinu koja cirkulira kroz sustav. To je veoma bitno jer je ovo istraživanje bazirano na ispitivanju uzoraka na temperaturama od 15 do 60 °C. Kako bi termokromna boja mijenjala svoje stanje i kako bi se mogle očitati karakteristike boje na svakoj od zadanih temperatura mora biti omogućeno zagrijavanje i hlađenje. Temperaturu možemo namjestiti i očitati na upravljačkoj ploči. Slika 10. prikazuje termički cirkulator u toku ispitivanja.

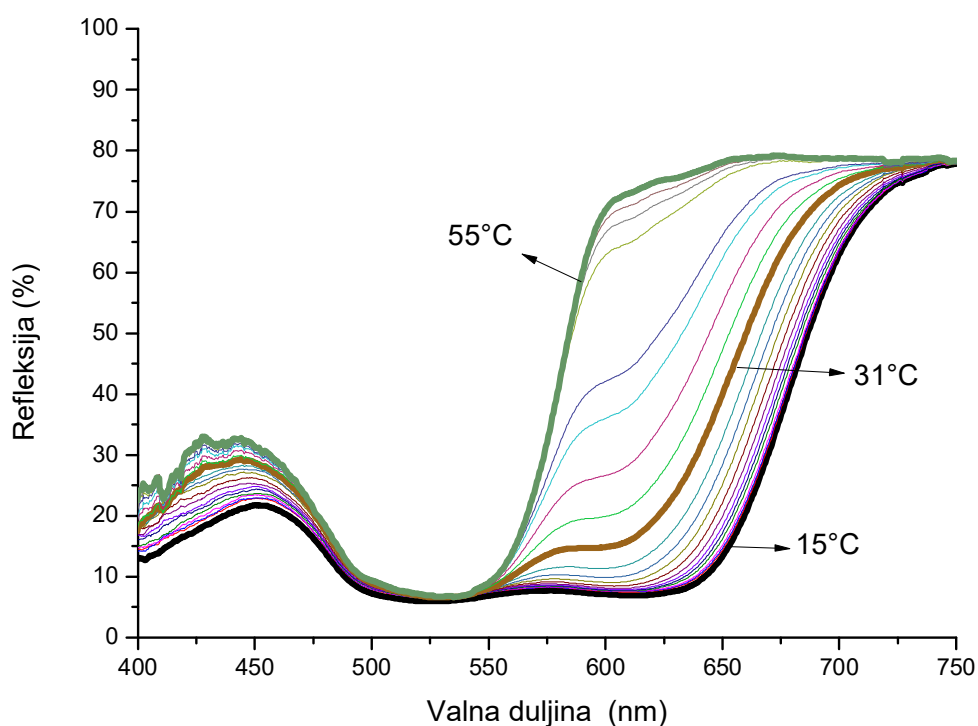


Slika 10. termički cirkulator, na metalnoj pločici položen je otisak i spektralni fotometar

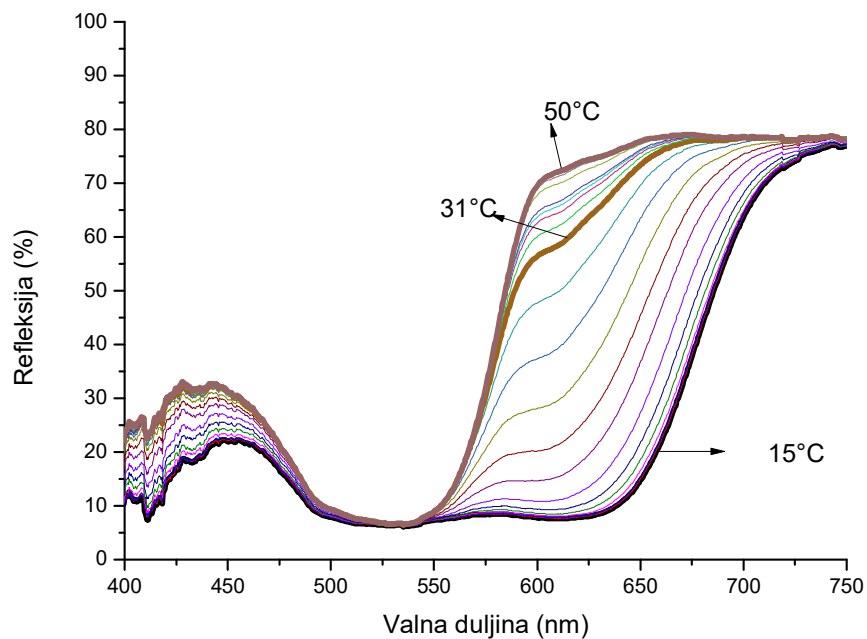
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Spektralne krivulje refleksije

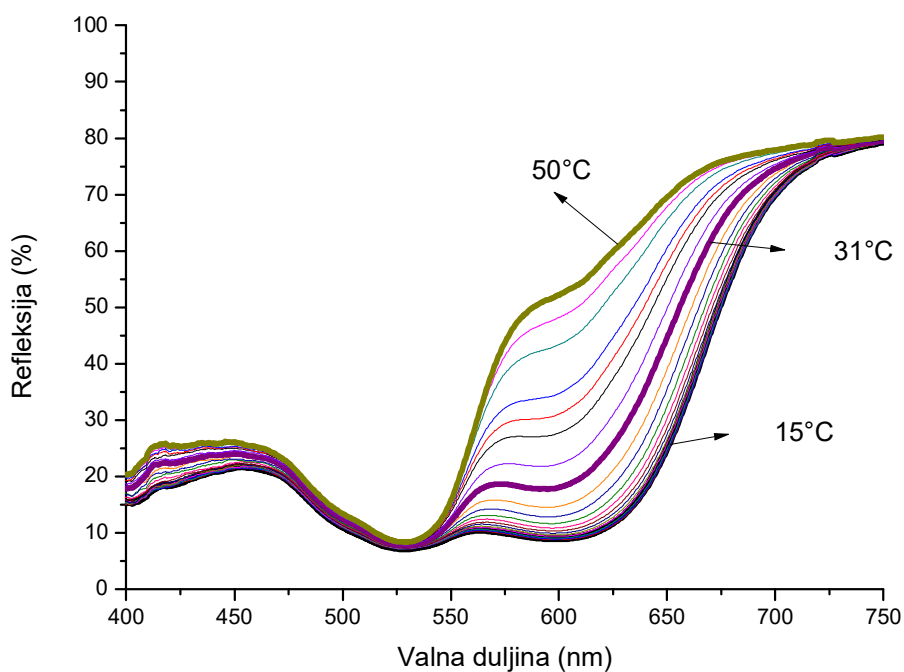
Termokromni otisci mjereni su na zadanim temperaturama uslijed čega su očitane spektralne krivulje za svaku temperaturu u rasponu valnih duljina od 400 do 750 nanometara. Na ovaj način prikazanje izgled i bojazorka s obzirom da se mijenja prema zadanoj temperaturi. Na slikama 11.-26. mogu se vidjeti očitavanja krivulja refleksije.



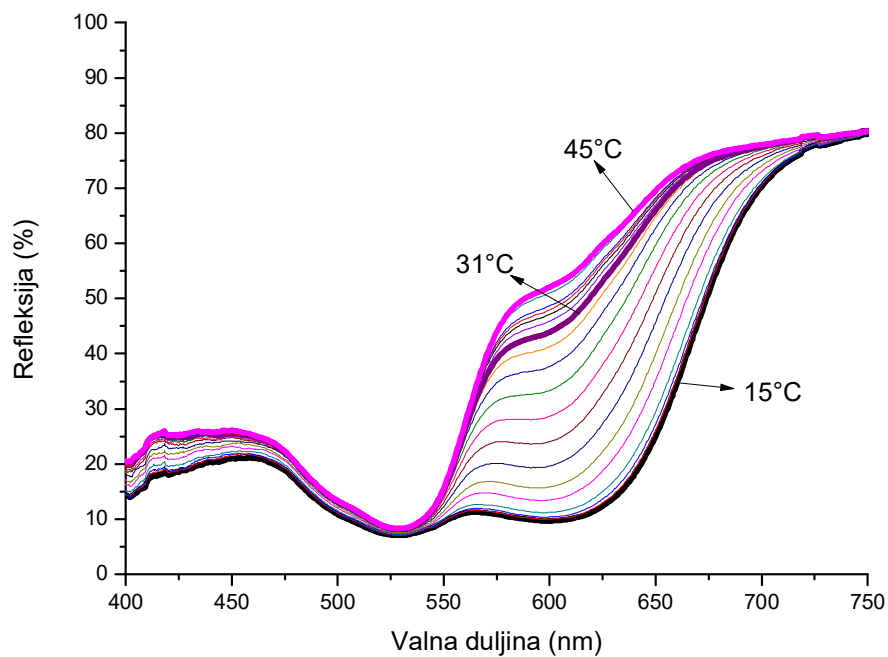
Slika 11. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na Niklaselect papiru (zagrijavanje)



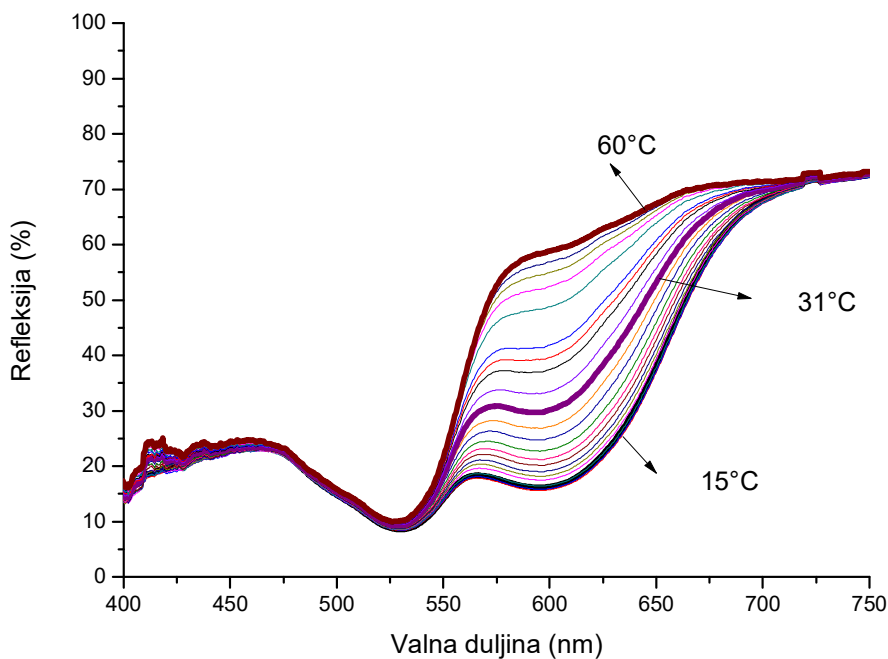
Slika 12. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na Niklaselect papiru (hlađenje)



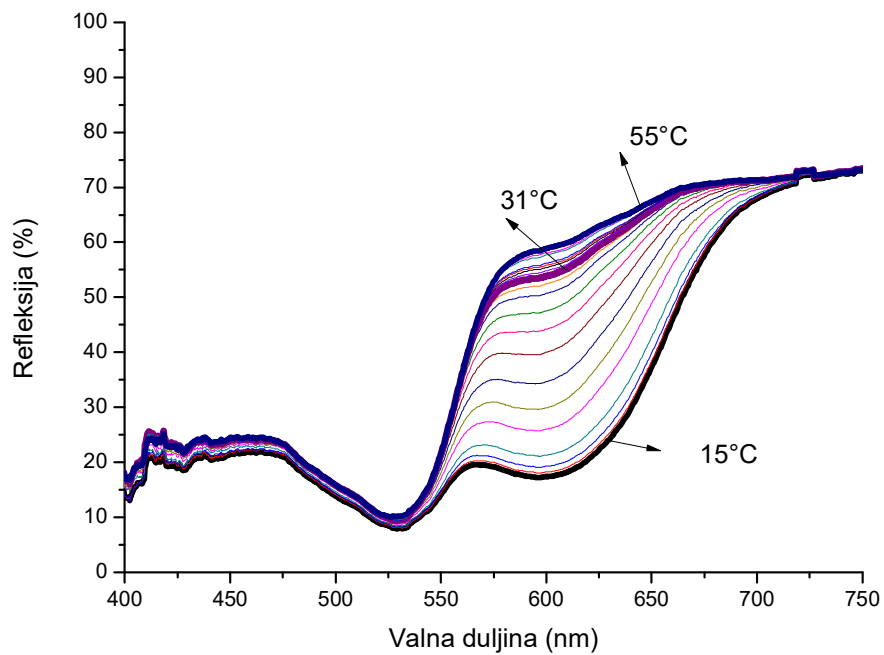
Slika 13. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na Niklaselect papiru (zagrijavanje)



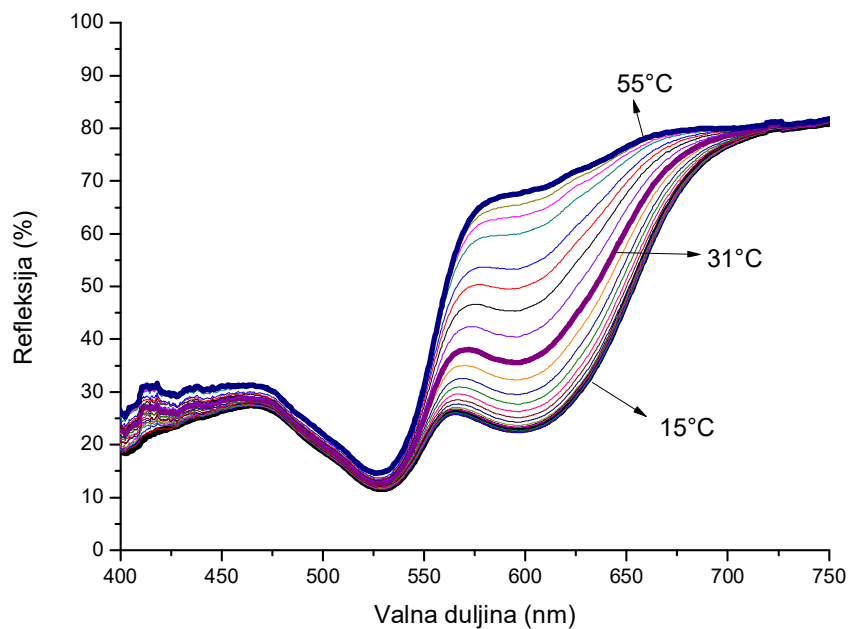
Slika 14. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na Niklaselect papiru (hlađenje)



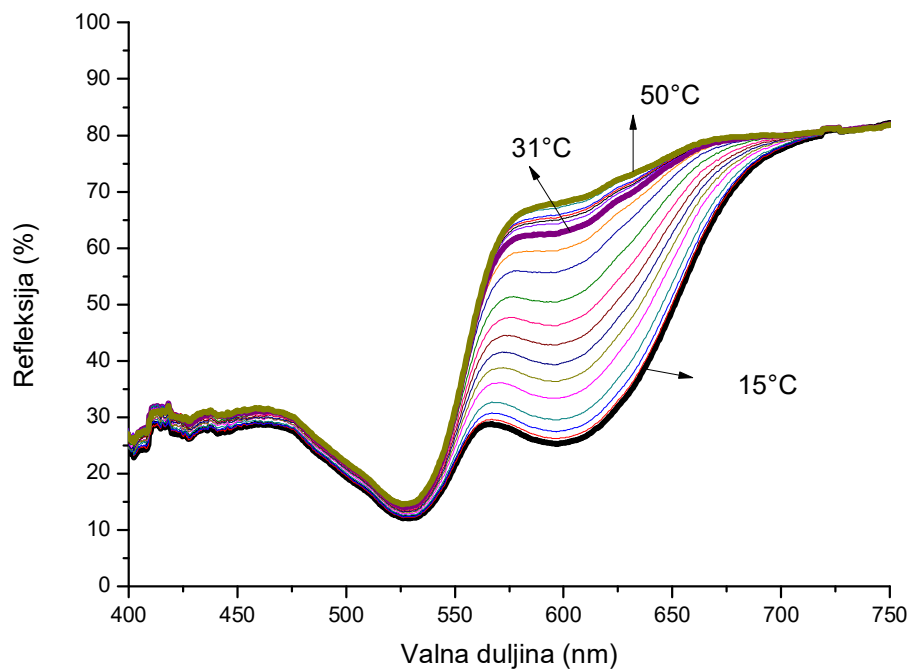
Slika 15. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na Niklaselect papiru (zagrijavanje)



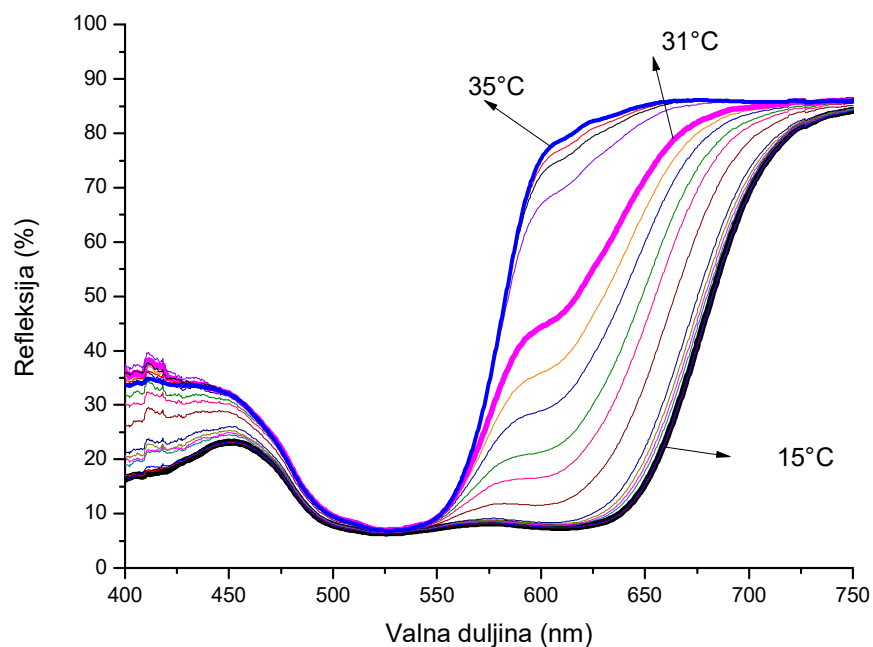
Slika 16. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na Niklaselect papiru (hlađenje)



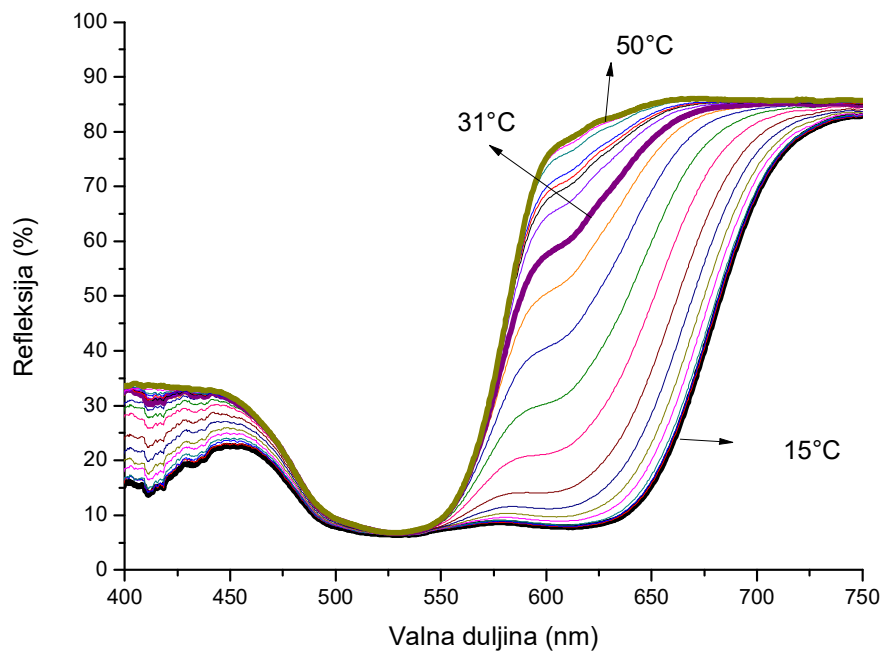
Slika 17. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 18 sati na Niklaselect papiru (zagrijavanje)



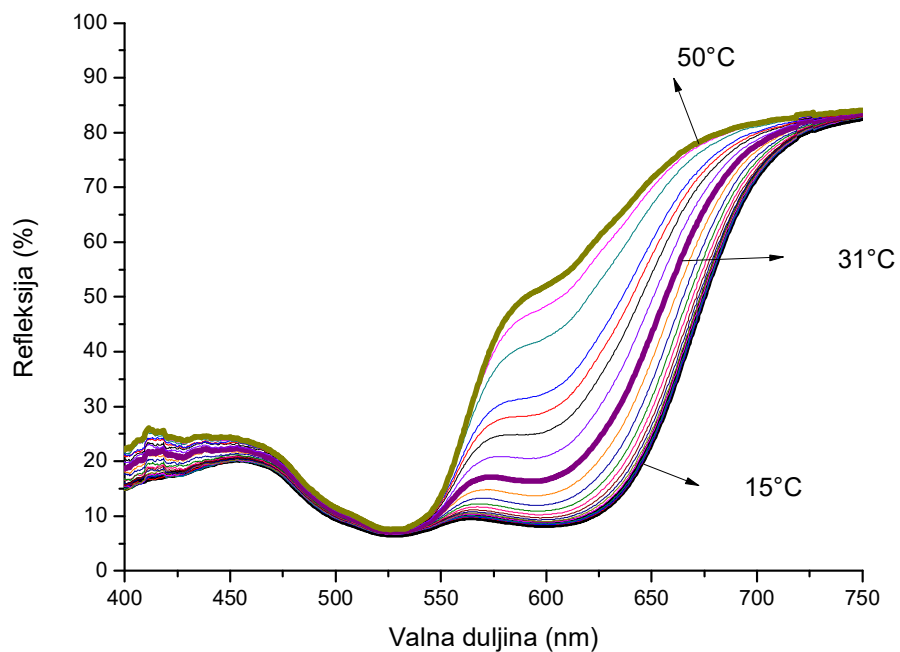
Slika 18. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 18 sati na Niklaselect papiru (hlađenje)



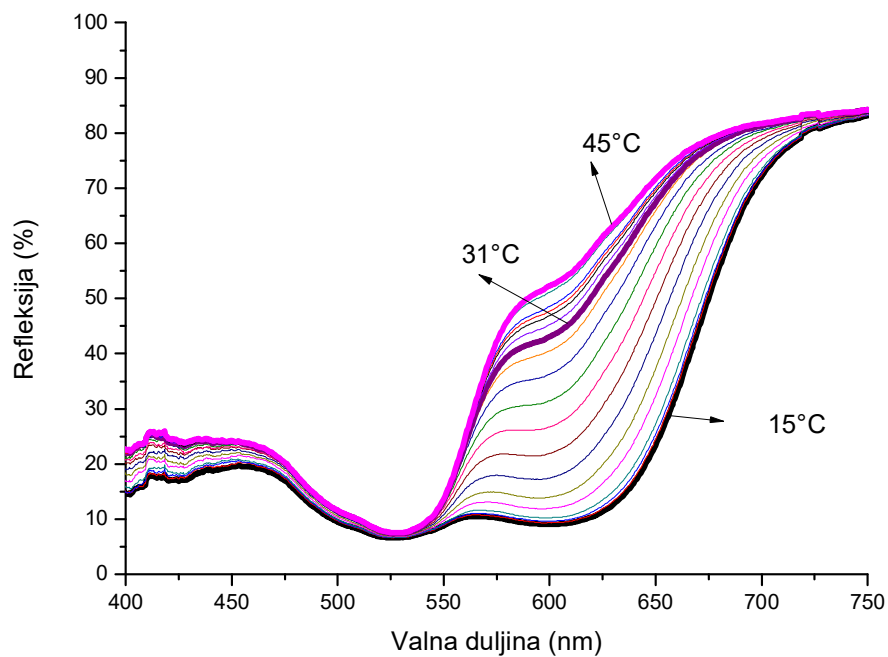
Slika 19. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na Stamp papiru (zagrijavanje)



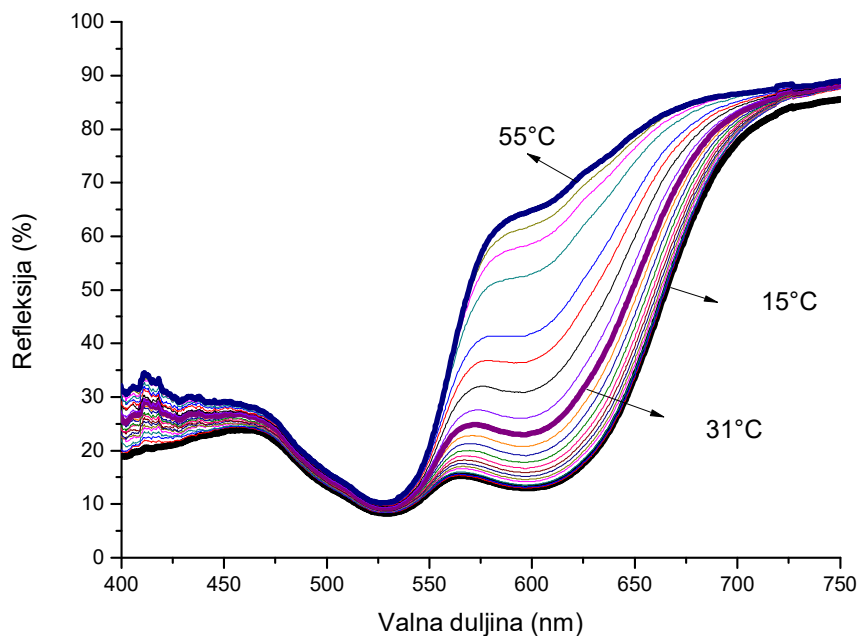
Slika 20. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na Stamp papiru (hlađenje)



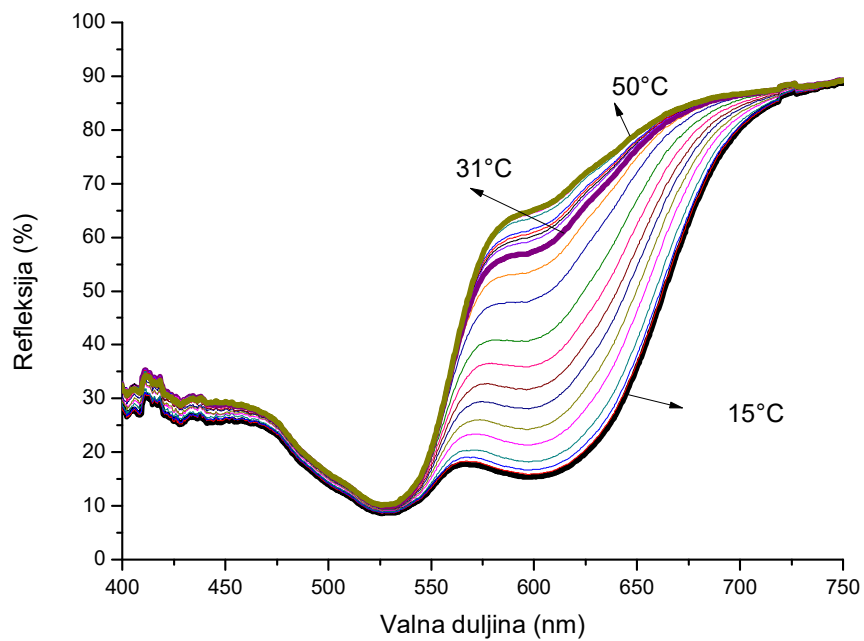
Slika 21. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na Stamp papiru (zagrijavanje)



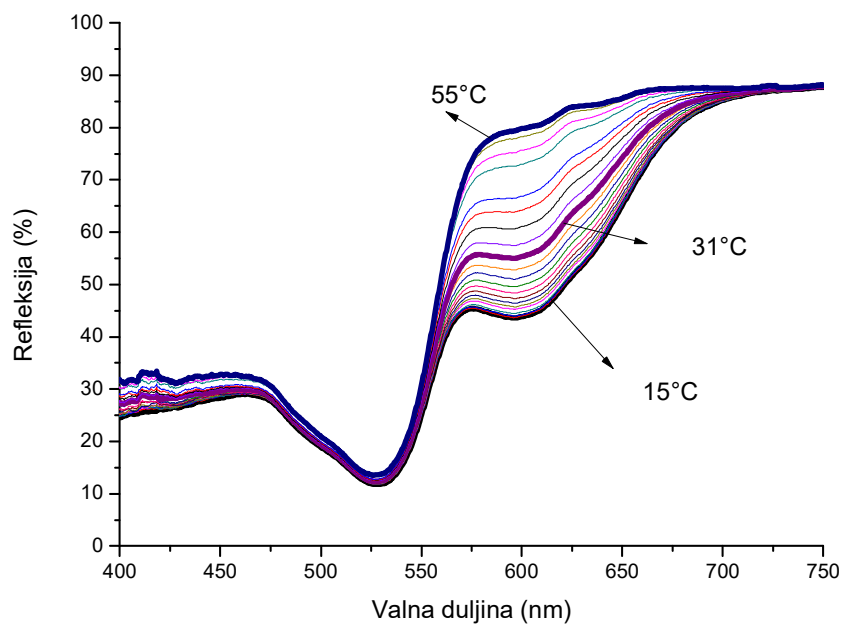
Slika 22. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na Stamp papiru (hlađenje)



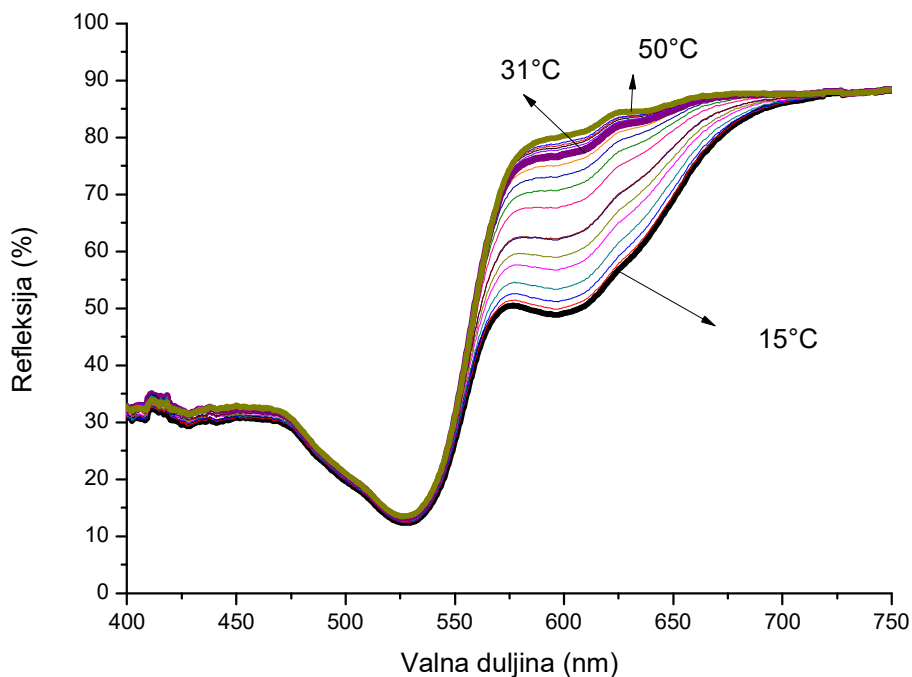
Slika 23. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na Stamp papiru (zagrijavanje)



Slika 24. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na Stamp papiru (hlađenje)



Slika 25. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 18 sati na Stamp papiru (zagrijavanje)

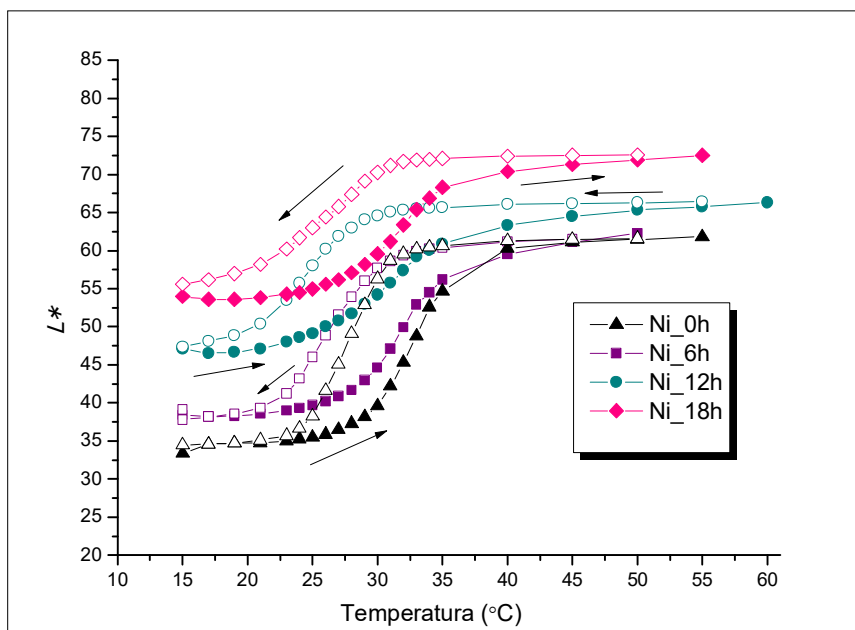


Slika 26. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 18 sati na Stamp papiru (hlađenje)

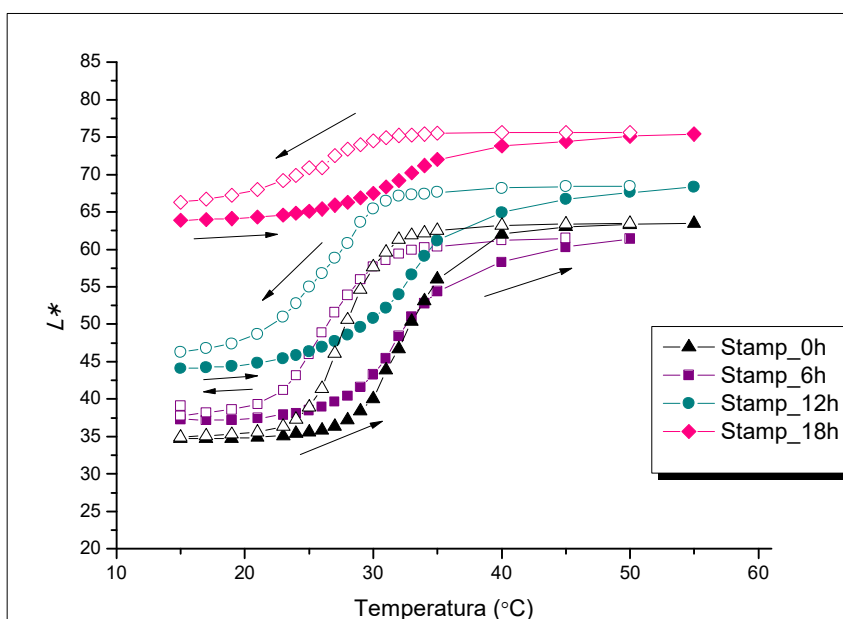
Kao što je vidljivo iz spektralnih krivulja, boja se do aktivacijske temperature (31°C) zadržava na ljubičastoj (burgundy), a nakon nje prelazi u rozu (pink). Starenjem uzorka, dinamika promjene boje na uzorku se mijenja. Reverzibilna promjena je i dalje prisutna na uzorku starenom 18 sati ali raspon i dinamika boja kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja se smanjuje što je posebno vidljivo na uzorku starenom 18 sati. Na uzorku starenom 24h nestaje i reverzibilni efekt. Iz grafova se može uočiti da nema nikakvih naglih promjena te da se boja kontinuirano mijenja promjenom temperature, postotak refleksije zagrijavanjem raste, a hlađenjem pada.

4.2. CIE LAB parametri boje

Na slikama 27. i 28. prikazani su grafovi ovisnosti svjetline (parametra L^*) o temperaturi uzorka. Iz takvog prikaza jasno se može iščitati put boje i histerezakoja se u ovakvim slučajevima pojavljuje. Puni simboli prikazuju zagrijavanje, a otvoreni simboli hlađenje.



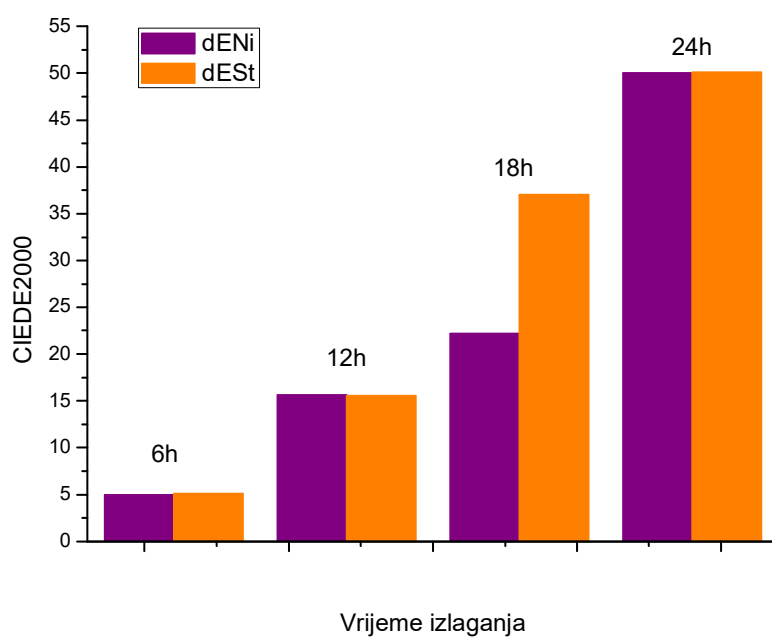
Slika 27. Usporedba CIELAB svjetline L^* Niklaselect uzoraka u ovisnosti o temperaturi



Slika 28. Usporedba CIELAB svjetline L^* Stamp uzoraka u ovisnosti o temperaturi

Histereza je pojava kod koje učinci nekog djelovanja kasne u odnosu na to djelovanje. Kod savršeno reverzibilnog procesa termokromni uzorak bi se trebao vratiti na istu boju u toku ciklusa zagrijavanje – hlađenje što u ovom istraživanju nije slučaj. To je zato što termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava s histerezom. To dokazuje da karakteristike uzoraka nije moguće prikazati samo pomoću temperature. Histereza se može prikazati s bilo kojim parametrom boje L^* , a^* , b^* , C^* .

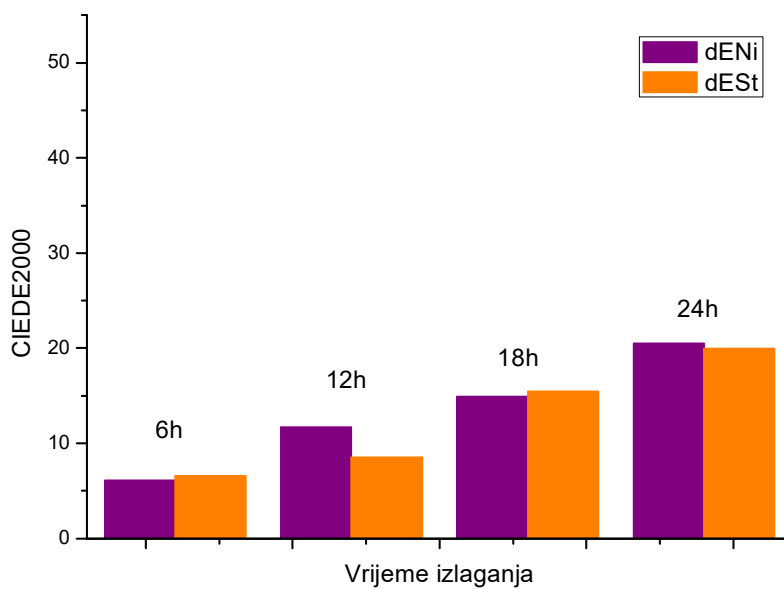
Iz slika 27. i 28. je jasno vidljivo da put boje prilikom zagrijavanja nije isti putu boje prilikom hlađenja. Jednako tako može se iščitati da je put boje prilikom zagrijavanja sve više različit putu boje prilikom hlađenja. Isto je vidljivo i na a^*/b^* grafovima (slike 31. i 32.).



Slika 29. Ukupna razlika u boji između Niklaselect i Stamp podloge pri temperaturi od 19°C

Tablica 2. Ukupna razlika u boji između nestaranog uzorka i starenih uzoraka na 19°C za oba otisnuta uzorka.

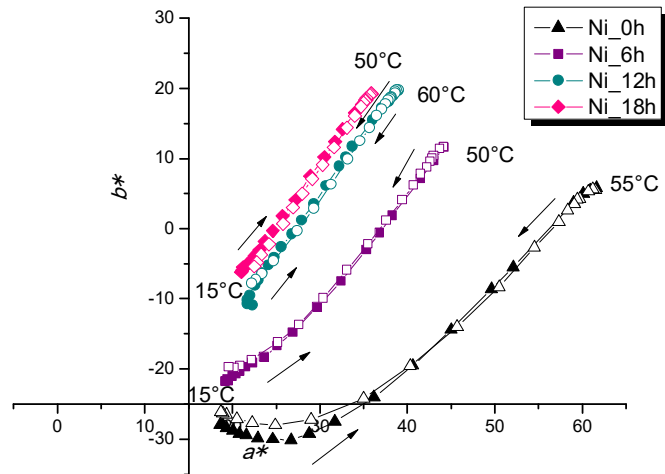
	T=19°C	Niklaselect	Stamp
CIEDE2000	6h	4.98	5.09
	12h	15.62	15.56
	18h	22.73	37.04
	24h	49.99	50.13



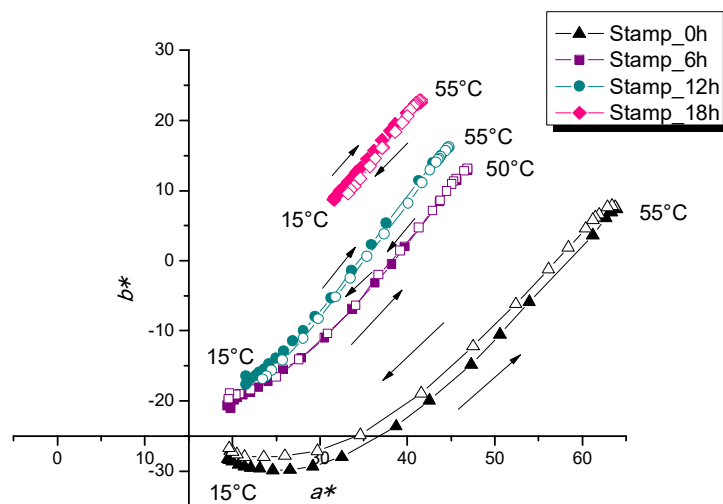
Slika 30. Ukupna razlika u boji između Niklaselect i Stamp podloge pri temperaturi od 45°C

Tablica 3.

	T=45°C	Niklaselect	Stamp
CIEDE2000	6h	6.12	6.58
	12h	11.69	8.56
	18h	14.94	15.43
	24h	20.48	19.94

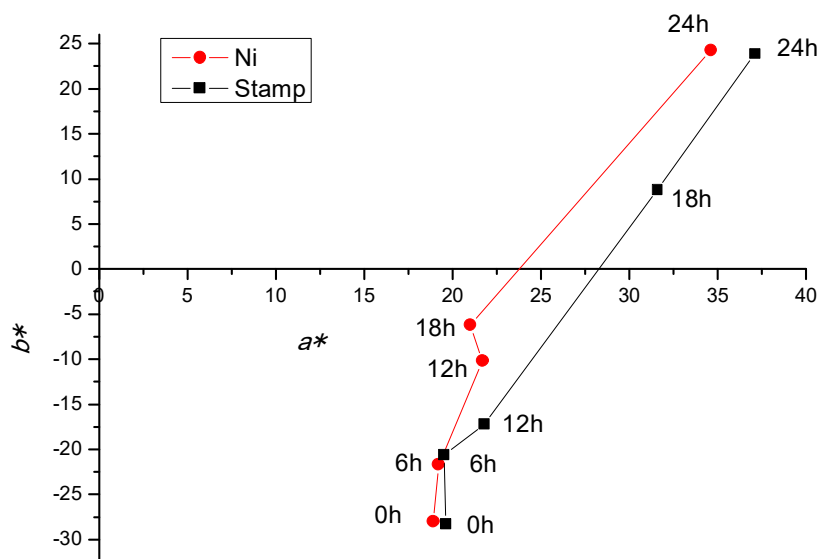


Slika 31. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti Niklaselect uzoraka u (a^*, b^*) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

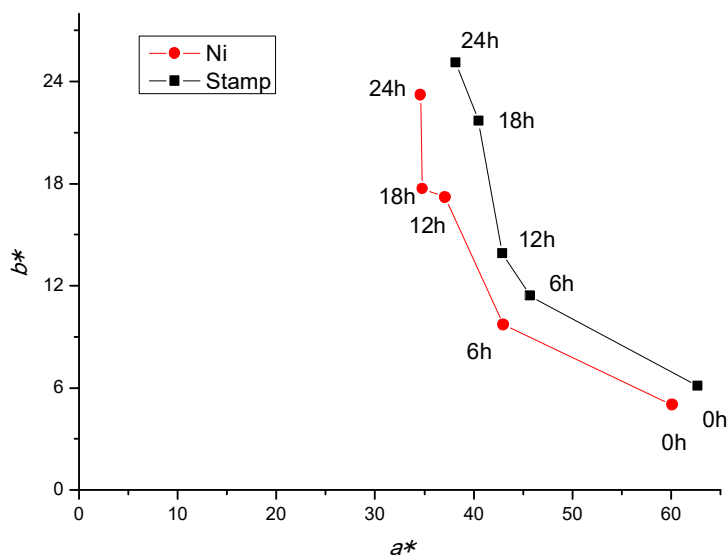


Slika 32. . Usporedba promjene CIELAB vrijednosti Stamp uzoraka u (a^*, b^*) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

Iz prethodnih grafova (slika 31. i 32.) vidljivo je kakose funkcionalnost termokromne boje starenjem izgubila. Ta promjena je izraženija kod Stamp papira (slika 32.) gdje je put boje uzorka starenog 18 sati znatno kraći od puta boje nestarenog uzorka. Iz ovog sustava se također može iščitati kako se boja sve više kreće prema području roze što je uzorak više staren.



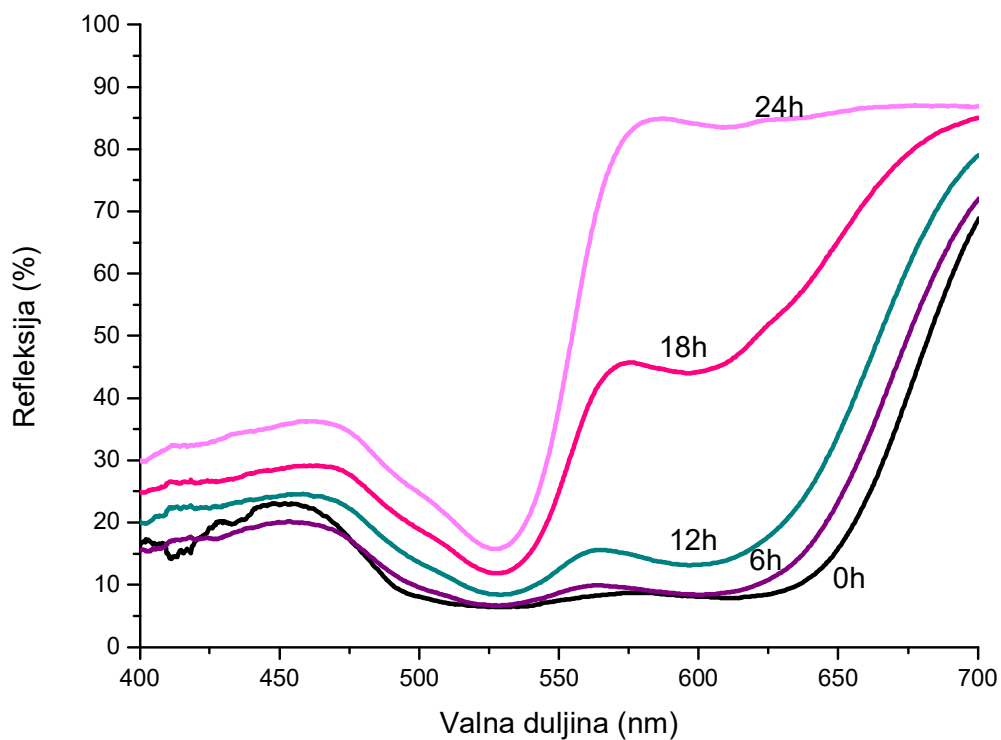
Slika 33. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti Stamp uzoraka u (a^*, b^*) dijagramu pri temperaturi od 19°C



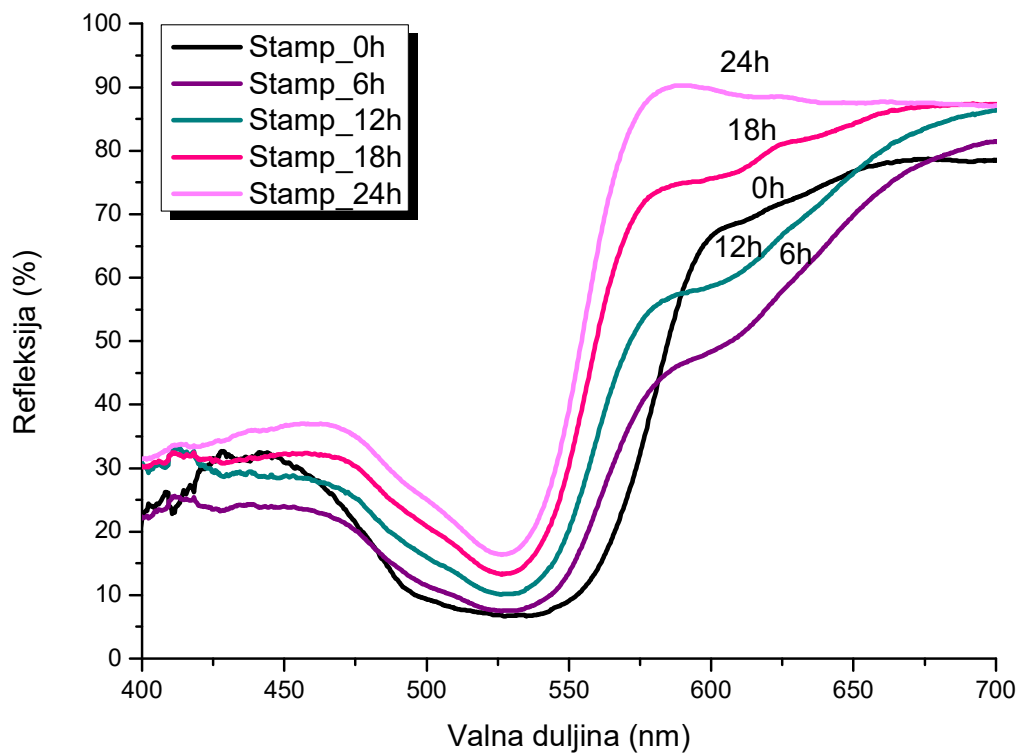
Slika 34. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti Stamp uzoraka u (a^*, b^*) dijagramu pri temperaturi od 45°C

Slike 33. i 34. prikazuju a^*/b^* graf na kojem je vidljiv položaj uzorkana temperaturama 19°C i 45°C za svaki od uzoraka. Uočava se razlika položaja već na početku kod nestarenih uzoraka, što dokazuje da podloga ima utjecaj na boju.

Niklaselect i Stamp papiri nemaju iste pozicije parametara boje pri istim uvjetima iako se nalaze blizu u ovom prostoru boja. Veća razlika se uočava kod uzoraka starenih 18 sati gdje ove dvije podloge imaju dosta veliku razliku u boji. Iz rezultata otisaka starenih 18 i 24 sata može se uočiti da termokromna boja više nema svoju funkciju, odnosno da se sa duljim starenjem smanjuje dinamika promjene boje, a nakon 24h nestaje i reverzibilni termokromni efekt.

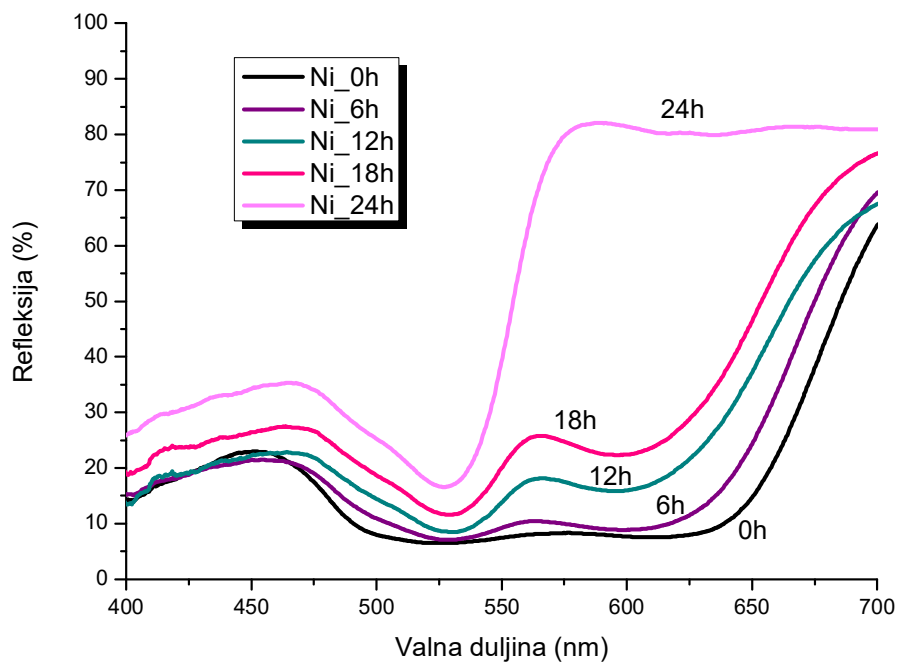


Slika 35. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 19°C na Stamp podlozi

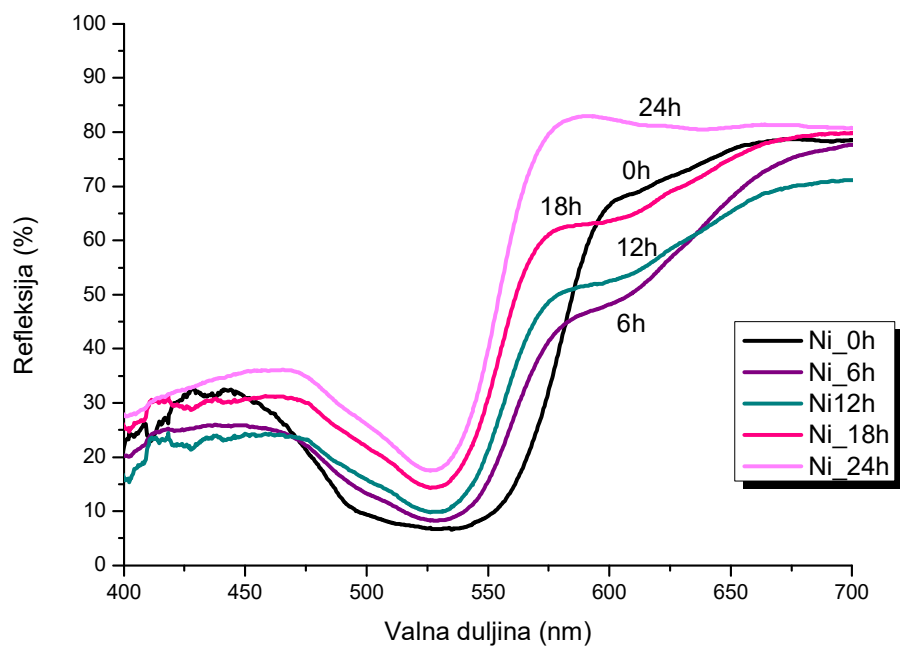


Slika 36. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 45°C na Stamp podlozi

Uspoređujući sliku 35. i sliku 36. jasno je vidljivo kako termokromna boja na uzorcima staranim do 12 sati ima svoju funkciju promjene boje, spektralne krivulje su pri temperaturi od 19°C dosta nisko u odnosu na one očitane pri temperaturi od 45°C. Iznad 12 sati termokromna promjena slabi. Kod uzorka staranog 24 sata nestaje termokromni efekt, tj. više nema reverzibilne promjene boje.



Slika 37. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 19°C na Niklaselect podlozi

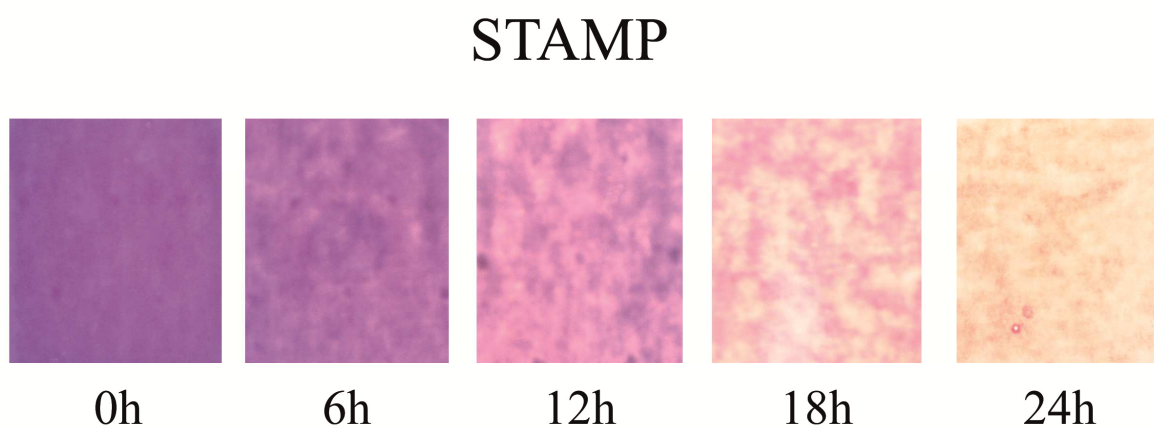


Slika 38. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 45°C na Niklaselect podlozi

Slučaj je sličan kao i kod Stamp podloge, iako Niklaselect ima nešto bolje rezultate. Iz tablice 2. može se zaključiti kako su razlike tijekom starenja nakon 6h i 12h na 19°C za oba uzorka poprilično slične dok se najveća promjena uočava tek nakon 18h starenja. Nakon 24h ta razlika se ponovno izjednačuje. Iz ovoga možemo zaključiti da Stamp pokazuje nešto bolju postojanost do 18h starenja u odnosu na Niklaselect.

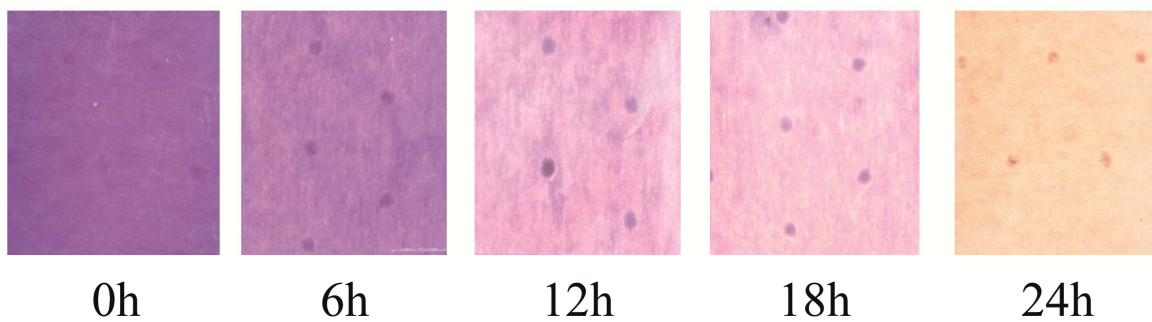
Na višoj temperaturi mjerenja 45°C ukupna razlika u boji između dva uzorka nakon 18h starenja približno je slična. Zaključak bi mogao biti da je boja koja je korištena u miješanju ove termokomne boje koja je prisutna na nižim temperaturama nepostojanija od boje koja je prisutna na višim temperaturama.

4.3. Vizualna procjena uzoraka

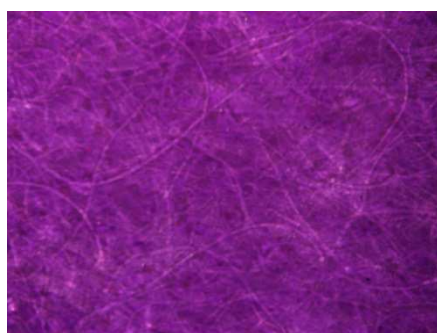


Slika 39. Fotografije uzoraka na Stamp podlozi

NIKLASELECT



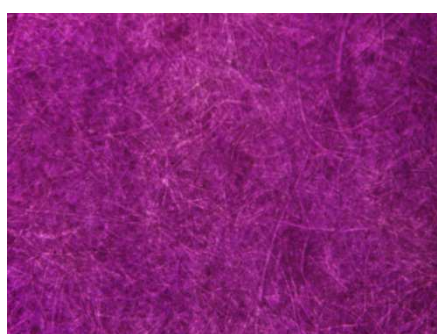
Slika 40. Fotografije uzoraka na Niklaselect podlozi



Niklaselectuzorak – nestaren



Niklaselect uzorak –staren 24h



Stamp uzorak – nestaren



Stamp uzorak – staren 24h

Slika 41. Mikroskopski snimak nestarenih uzoraka i uzoraka starenih 24h

Fotografije na slikama 39. i 40. fotografirane su pri sobnoj temperaturu (oko 22°C) što je ispod temperature aktivacije (31°C). Iz fotografija je jasno vidljivo kako se funkcija termokromne boje na otisku postupno smanjuje, te na uzorku staranom 24 h potpuno izgubi.

Na mikroskopskom snimku uočena je samo promjena u boji, promjena na mikrokapsulama nije vidljiva zbog nemogućnosti većeg povećanja (slika 41.). Osim toga, vezivo koje se nalazi na površini onemogućava dobru vidljivost mikrokapsula.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje je provedeno na dvije različite podloge kako bi se ispitao utjecajoptičkihbjelila, kao i sama podloga na funkciju termokromne boje kroz različita vremena starenja. Rezultati su pokazali da papir sa optičkim bjelilima, Niklaselect, ima nešto bolje rezultate od Stamp papira tj. na tim uzorcima termokromni efekt je duže prisutan. Razlog tome mogao bi bitiveći udio pepela u sastavu Niklaselect podloge koji smanjuje kiselost papira te utječe na njegovu pH vrijednost. Unatoč tome povećavajući vrijeme starenja, termokromni otisak ima značajno vidljive znakove propadanja već kod izlaganja od 12 h, dok kod starenja od 24 h oba uzorka potpuno degradiraju i gubi se termokromni efekt.

Dokazano je da se raspon boje koji bi se trebao kretati od ljubičaste do roze, staranjem smanjuje odmičući se od ljubičastih nijansi, te dolazi do pojave narančastih područja koja kod uzorka staranog 24 sata u potpunosti prekrivaju otisak.

U skladu sa rezultatima dobivenim iz eksperimentalnog dijela može se zaključiti da će ispitivana termokromna boja, CTI31 na vanjskim uvjetima biti funkcionalna i stabilna kratko vrijeme, što znači da nije pogodna za tisak na proizvode za koje je predviđeno da budu smješteni ili skladišteni duže vrijeme vani, tj. izloženi zračenju Sunca i vanjskim utjecajima.

6. LITERATURA

1. Tomislav Filetin, Inoviranje proizvoda i materijali,
http://titan.fsb.hr/~tfiletin/en/data/_uploaded/clanci/Filetin_Bilten%202_09.pdf,
(14.8.2017.)
2. Kulčar R., Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja,
doktorska disertacija, Grafički Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
3. <http://www.dom2.hr/component/k2/item/2080-inovativni-materijali-za-2012-godinu?tmpl=component&print=1>, (14.8.2017.)
4. Ferrara M., Bengisu M., Materials that Change Color, Springer International Publishing, 2014.
5. Johansson L., (2006), Creation of printed dynamic images,
Linköping Studies in Science and Technology; 2006. Thesis No. 1234. Norköping
6. Peter Bamfield, Chromic Phenomena – Technological Applications of Color Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2001, ISBN 0-85404-474-4
7. The printing ink manual, 5th edition, edited by R. H. Leach and R. J. Pierce, ISBN 978-0-948905-81-0
8. Christie, R. M., Bryant I. D., An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement. Coloration technology, 2006, Vol. 122, (4), 187-192
9. Aitken D., Burkinshaw S.M., Griffiths J., Towns A.D., Textile applications of thermochromic systems. Review of Progress on Coloration 1996;26:1-8.
10. Burkinshaw, S.M., Griffiths J., Towns A.D., Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive spirolactone – derived functional inks. Journal of Materials Chemistry 1998;8-267-83.
11. Gem'innov <http://www.geminov.com/geminov/cms/114/products.dhtml>,
(16.8.2017.)
12. Stanislav Bolanča, Kristijan Golubović, Tehnologija tiska od Gutenberga do danas,
http://bib.irb.hr/datoteka/436171.8_BOLANA-GOLUBOVI.pdf, (1.8.2017.)
13. Igor Majnarić, Kvaliteta digitalnih otisaka uvjetovana starenjem tiskovne podloge,
http://tisak.grf.unizg.hr/media/download_gallery/MR%20rad%20Igor%20Majnarić.pdf,
(21.8.2017.)
14. Mihoci M., Spektrofotometrijsko određivanje boje,
<http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvrti-683-685.pdf>, (5.8.2017.)
15. Galić, Ciković, Berković, Analiza ambalažnog materijala, Hinus, ISBN 987-953-6904-23-5

16. SOLARBOX,

http://www.cofomegra.it/www.cofomegra.it/documents/SOLARBOX_catalog_eng.pdf, (1.7.2017.)