

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB

ZAVRŠNI RAD

Andrija Budimir

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET U ZAGREBU

Smjer: Tehničko-tehnološki smjer

ZAVRŠNI RAD

Načini otiskivanja termokromnih boja

Mentor:

prof. dr. sc. Igor Zjakić

Student:

Andrija Budimir

Zagreb, 2017.

SAŽETAK

Termokromne tiskarske boje spadaju u skupinu kromogenih materijala što znači da mijenjaju obojenje pod utjecajem nekog vanjskog podražaja. One mijenjaju obojenje pod utjecajem promjene okolne temperature, u području aktivacijske temperature same boje. Termokromne boje dijele se na leukoboje i na boje na bazi tekućih kristala po vrsti nositelja obojenja termokromne boje, te po revezibilnosti na revezibilna i irevezibilna. Tako kod termokromnih boja na bazi leukobojila promjena tona boje može biti revezibilna ili ireverzibilna, dok kod boja na bazi tekućih kristala promjena tona je uvijek revezibilna. To znači da po prestanku djelovanja uzroka ton boje se vraća u prvobitno stanje i postupak se može ponoviti. Kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala u temperaturnim područjima izvan aktivacijske temperature nema promjene obojenja. Korištenje termokromnih boja kroz različite tehnike tiska daje lepezu mogućnosti primjene istih u mnogim područjima grafičke industrije i šire.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1 Pametni materijali.....	3
2.2 Kromogeni materijali i boje.....	4
2.3 Termokromni materijali.....	5
2.4 Termokromne boje	7
2.4.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala.....	9
2.4.2 Termokromne boje na bazi leukobojila	13
2.5 Mikrokapsulacija termokromnih boja	14
2.6 Postojanost termokromnih boja.....	16
2.7 Tehnike otiskivanja termokromnih boja.....	16
2.8 Primjena termokromnih boja.....	19
3. ZAKLJUČCI.....	27
4. LITERATURA	28

1. UVOD

Kromogeni materijali mijenjaju obojenje pod utjecajem nekog vanjskog podražaja. S obzirom na vrstu vanjskog podražaja na kojeg boje mogu reagirati kromogene tiskarske boje se dijele na:

- Termokromne- utjecaj promjene temperature
- Fotokromne- utjecaj promjene svjetla
- Elektrokromne- reagiraju na promjenu električnog polja
- Piezokromne- podražaj je pritisak
- Halokromne- podražaj je promjena pH obojenja
- Biokromne- utjecaj biokemijske reakcije

Termokromne tiskarske boje koje mijenjaju svoje obojenje pod utjecajem vanjskih podražaja, odnosno okolne temperature, sve sve češće susrećemo u grafičkoj industriji upravo zbog svoje atraktivnosti i svrsi specifičnih karakteristika što dovodi do širokog područja primjene samog materijala. Postoje dvije osnovne skupine termokromnih boja, a baziraju se na leuko bojilima i na bazi tekućih kristala. Ove dvije formulacije termokromnih boja razlikuju se po mogućnostima promjene obojenja unutar vidljivog spektra, jednostavnosti primjene, točnosti indikacije temperature. Za obje podjele izuzetno je važna temperatura aktivacije, u kojoj dolazi do promjene obojenja. Kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala u temperaturnom području izvan aktivacijske temperature stanje je neobojano. Razlika termokromnih boja na bazi tekućih kristala u odnosu na termokromne boje na bazi leukobojila je igra boja gdje svaka boja prikazuje različitu temperaturu, a promjena je uzrokovana ljudskom ili okolnom toplinom.

Kod termokromnih boja na bazi leukobojila promjena može biti reverzibilna i ireverzibilna, dok je kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala ta promjena samo reverzibilna. Termokromne boje prije same upotrebe potrebno je mikrokapsulirati. Primjena termokromnih boja u današnje vrijeme je kod „pametne ambalaže“ gdje se koriste kao indikatori svježine i temperature raznih proizvoda. Osim kod pametne ambalaže primjenjuju se u području sigurnosnog tiska, kao dekoracije i sl.

Termokromne boje najviše se primjenjuju kao temperaturni indikatori primjerice kod prostorija, hladnjaka, indikatora tjelesne temperature pa sve do indikatora sa posebnom namjenom kao što je određivanje radijacije, tekstilnoj idustriji, marketingu i dr.

Svrha ovoga rada je istražiti i navesti opća svojstva termokromnih boja, načine otiskivanja te uporabu i primjenu istih u grafičkoj industriji i u drugim područjima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Pametni materijali

Pametni materijali ili „inteligentni“ sustavi reagiraju ovisno o svojoj okolini, na koristan i predvidljiv način. Oni proizvodu uz zaštitne i dekorativne uloge daju i funkcionalni aspekt. Inteligencija ovih pametnih premaza ovisi o njihovoj sposobnosti da reagiraju na vanjske podražaje, koji mogu biti fizikalni, kemijski ili mehanički. [1] Pametni materijali otvaraju nove načine komuniciranja, povezivanja i automatizacije u našim životima. Danas se takvi materijali primjenjuju u različite svrhe, pa tako na primjer, fotokromni materijali koriste se u lećama naočala koje mijenjaju obojenje stakla što je količina svjetla veća. Pametni materijali s ireverzibilnim termokromnim bojama mogu poslužiti kao dokaz da su se poštivali potrebni temperaturni uvjeti tijekom skladištenja i transporta proizvoda osjetljivih na toplinu, kao što su npr. farmaceutski proizvodi i smrznuta hrana. Koriste se kao pametna ambalaža, to su indikatori svježine i temperature proizvoda koji nam pokazuju da su se poštivali uvjeti skladištenja materijala osjetljivih na toplinu, sigurnosni tisak na čekove, ulaznice, razne recepte i u komercijalne svrhe. [2] Ovi materijali rezultat su istraživanja na različitim područjima i otvaraju nove mogućnosti primjene. Predviđeno je da će ključ 21. stoljeća za konkurentsku prednost biti razvoj proizvoda s većim stupnjem funkcionalnosti te da će pametni materijali odigrati ključnu ulogu u tom razvoju. Oni daju proizvodu veću zaštitu, dekorativnost, dodatnu funkcionalnost, nove specifične karakteristike korištenja, a time i veliku dodatnu tržišnu vrijednost. Takvi materijali imaju jednu ili više karakteristika koje se mogu kontrolirano mijenjati u odnosu na vanjske podražaje, kao što je na primjer: unutarnja napetost, temperatura, vlaga, pH, električno ili magnetsko polje i sl.

Neki od pametnih materijala su:

- piezoelektrični – promjenom mehaničke unutarnje napetosti ti materijali proizvode prostornu raspodjelu električnog naboja, koji rezultira električnim signalom
- materijali s memorijom za oblik – materijali u kojima velike deformacije mogu biti izazvane temperaturom
- kromogeni materijali – materijali koji mijenjaju boju pod utjecajem vanjskih faktora (temperature, svjetlosti, napona)
- pH osjetljivi polimeri – materijali koji mijenjaju volumen kada se pH vrijednost okoline promijeni
- magnetno-reološki – tekućine koje mijenjaju agregatno stanje pod utjecajem magnetskog polja
- fotomehanički materijali – materijali koji se mijenjaju pod utjecajem svjetla [1].

2.2 Kromogeni materijali i boje

Kromizam je proces u kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog spoja, a zasniva se u većini slučajeva na promjeni elektronskog stanja u molekuli [1]. Kromogeni materijali su vrlo učinkoviti, dajući mogućnost brze i precizne vizualne ocjene te ne zahtijevaju dodatnu opremu za kontrolu i provjeru. Mijenjaju svoja svojstva ovisno o određenim vanjskim podražajima na koji su osjetljivi. Kromogene pojave omogućuju integraciju senzora i izvršnog uređaja ili bilo kakve informacije u sami materijal. Najpoznatiji su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali. Postoji niz vanjskih utjecaja zbog kojih boje mijenjaju obojenje, a ovise o samoj vrsti boje i dijele se na:

- termokromne boje – mijenjaju obojenje pod utjecajem temperature,
- fotokromne boje – mijenjaju obojenje pod utjecajem svjetla,
- elektrokromne boje – mijenjaju obojenje promjenom električnog polja,
- piezokromne boje – osjetljive na pritisak,
- biokromne boje – promjena obojenja pod utjecajem biokemijske promjene.

Od ovih navedenih vrsta, po učestalosti primjene najdominantnije su fotokromne i termokromne boje.

Osim podjele kromogenih boja po načinu promjene obojenja postoji i podjela boja po trajanju same promjene, a one se dijele na reverzibilne i ireverzibilne. Dok reverzibilne boje mijenjaju ton boje uslijed trajanja uzroka promjene, ireverzibilne boje zadržavaju promijenjen ton boje i nakon prestanka djelovanja uzroka.

Tiskarske boje danas se koriste na cijelom nizu različitih proizvoda, od amabalaže, komercijalnog tiska, zaštitnih dokumenata, keramike i tekstila.

Kromogeni materijali su vrlo učinkoviti te ne zahtijevaju nikakvu opremu za kontrolu i provjeru. [1].

Za primjenu kromogenih materijala u tiskarskim bojama, u pravilu ih je potrebno zaštititi mikrokapsulama koje su i do 10 puta veće od konvencionalnih pigmenata u tiskarskim bojama. Za razliku od pigmenata, mikrokapsule nisu potpuno inertne i netopive, što ima dodatni utjecaj na trajnost boje i otiska

2.3 Termokromni materijali

Termokromni materijali spadaju u skupinu kromogenih materijala i do danas imaju najrašireniju primjenu, a mijenjaju obojenje prilikom izlaganja određenim temperaturama. Prvi put pojavljuju se sredinom 20-tog stoljeća, bazirani na tekućim kristalima. Tada je tehnologija termokromnih materijala bila potpuno nepoznata, pa je primjena bila komplicirana [2]. Termokromni materijali postepeno su se počeli razvijati, pa tako nastaju termokromne tiskarske boje. Dolazi do velikog zanimanja za termokromizam te su ubrzo bile otkrivene i druge skupine molekula koje imaju sposobnost promjene obojenja, boje na bazi leukobojila.

Najveći komercijalni uspjeh termokromne boje doživjele su 1970-te s tzv. prstenom raspoloženja (mood ring). Baziran na termokromnim materijalima na bazi tekućih kristala i mijenjaju obojenje ovisno o temperaturi prsta. Prsten radi na temelju raspoloženja, tamno plave je boje ako smo sretni, a mijenja se u crnu ako prevladava zabrinutost ili stres [3].

Termokromni materijali primjenjuju se u različitim granama industrije i funkcionalni dio su proizvoda. Svoju primjenu našli su u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature proizvoda. Isto tako i na ambalaži od piva ili vina kako bi ukazali na idealnu temperaturu za konzumiranje.

Primjenjuju se i u mliječnoj industriji, na ambalaži za mlijeko kao dokaz da je proizvod prikladno skladišten. Ukoliko se nalaze na ambalaži mogu sadržavati i dodatne informacije o proizvodu. U području sigurnosnog tiska koriste se kako bi se pojedine informacije sakrile i jednostavno utvrdio identitet. U komercijalne svrhe mogu se koristiti kao dekorativne šalice, zidne tapete, promotivne letke, nakit i slično. Pojavile su se i u tekstilnoj industriji gdje se na tekstil prenose tehnikom sitotiska, s obzirom da se tekstil od termokromnih vlaknaca još nije pojavio na tržištu. Nalaze se i na baterijama kao testeri koji se sastoje od otisnute strukture slojeva od kojih se jedan sloj bazira na električnoj provodnoj boji, a drugi na termokromnoj boji [1].

Termokromizam se može pojaviti u različitim vrstama polimera, kao termoplast, duroplast, gel, tiskarske boje, bojila i svih tipovi premaza. Ako je u sam polimer ugrađen termokromni aditiv on će izazvati termokromni efekt [1].



Slika 1. Primjene termokromnih boja [15,16,17]

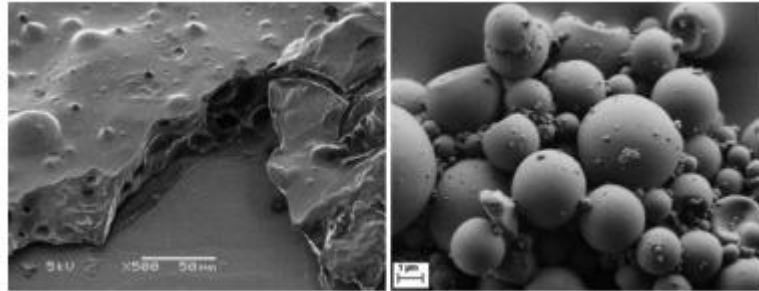
2.4 Termokromne boje

Termokromne tiskarske boje se svrstavaju u grupaciju kromogenih boja, odnosno onih, koje mijenjaju obojenje kao reakciju na neki vanjski utjecaj, te svoju sve češću primjenu nalaze u područjima tzv. „pametne ambalaže“. Njihovo osnovno svojstvo bazirano je na termokromizmu, tj. mogućnosti promjene obojenja ovisno o promjeni temperature. Termokromne boje dijele se u dva osnovna tipa, a to su boje na bazi tekućih kristala i leukobojila. Boje se razlikuju po mogućnosti promjene obojenja unutar vidljivog spektra, jednostavnosti primjene i točnosti indikacije temperature [4]. Promjena obojenja može biti reverzibilna gdje je promjena višekratna i povratna, što znači da materijal pod utjecajem temperature mijenja svoje obojenje, a nakon prestanka djelovanja temperature, obojenje se u kratkom vremenu vraća u prvobitno stanje. Drugi slučaj je ireverzibilna promjena obojenja gdje je promjena boje jednokratna i trajna, kada se izlože djelovanju visokih temperatura mijenjaju obojenje ili prvobitna boja postane intenzivnija. Nakon prestanka djelovanja temperature nema povratka sustava u prvobitno stanje.

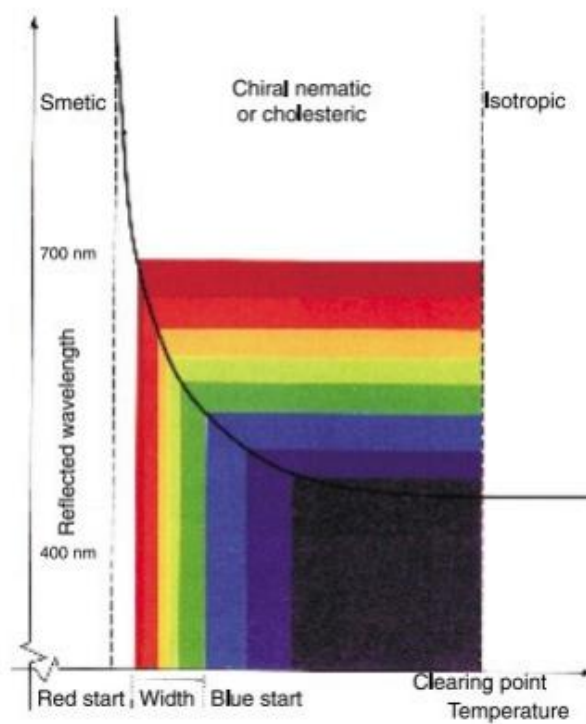
Temperatura aktivacije je granična temperatura pri kojoj dolazi do promjene obojenja/obezbojenja i jedini je parametar koji je dobiven od proizvođača. Ta temperatura je viša od početne akromatske temperature i niža od konačne akromatske temperature. Termokromne tiskarske boje s višom aktivacijskom temperaturom daju stabilnije i intenzivnije boje [1].

Dostupno je nekoliko vrsta termokromnih boja na tržištu: na bazi otapala, na bazi vode i UV boje. Koriste se prilikom otiskivanja u različitim tehnikama tiska (sitotisak, offset, fleksotisak). Za sad sitotisak daje najbolje rezultate, zbog debljine nanosa koji treba biti što veći jer je pokrivenost termokromnih boja slaba i potrebni su deblji nanosi boje. Prednost sitotiska je i otiskivanje na bilo koji materijal i format pa je područje primjene vrlo široko [5]. Mogu se aplicirati na gotovo sve podloge (papir, tekstil, drvo, metal, staklo i slično) koristeći tehnike tiska kao što su fleksografski tisak, duboki tisak, ofsetni tisak i sitotisak. Dostupnost boja na tržištu i njihova mogućnost primjene na različite podloge omogućile su i razvoj na području dizajna [2]. Termokromne boje su skuplje od običnih konvencionalnih boja. Postoje mnogobrojne tvrtke koje sve više koriste

termokromne boje i tim bojama otiskuju svoje proizvode kako bi na taj način privukli pozornost potrošača i kako bi se njihovi proizvodi razlikovali od onih koji koriste konvencionalne tiskarske boje sa samo jednom statičnom bojom.



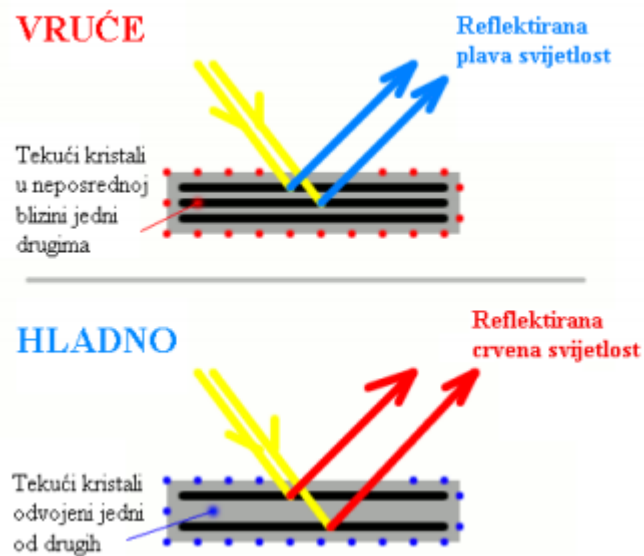
Slika 2. SEM snimka termokromne boje na bazi tekućih kristala (lijevo) i leuko bojila (desno) [4]



Slika 3. Tipična krivulja ovisnosti refleksije valne duljine od temperaturi[19]

2.4.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima, a za bolji vizualni efekt termokromne boje na bazi tekućih kristala preporuča se promatranje nasuprot crnoj pozadini.

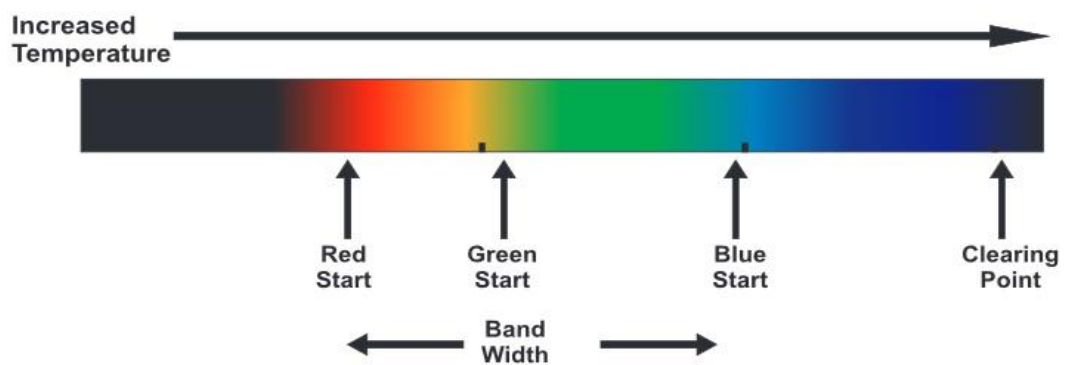


Slika 4. Princip termokromnih tekućih kristala [20]

Kristali su krutine čije su molekule u nemogućnosti gibanja, no molekule tekućih kristala mogu se međusobno kretati. Pogleda li se kroz mikroskop tekući kristal, može se vidjeti fluid koji pokazuje teksture. Tekući kristali ovise o uvjetima okoline. Pošto su kristali krutine, njihove molekule se ne mogu gibati dok tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali pošto su tekući njihove molekule se mogu gibati, međusobno izvijati. Pri nižim temperaturama tekući kristali su u kristalnom obliku, kruti, a pri niskim temperaturama ne reflektiraju svjetlo i pojavljuju se u crnoj boji. Postepenim zagrijavanjem dolazi do promjene boje iz crne kroz gotovo cijeli spektar boja. Kada temperatura raste dolazi do narušavanja geometrijskog reda. Prostor između molekula kristala se mijenja tako da mogu reflektirati svjetlo drugačije, a posljedica toga je promjena valne duljine reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju obojenje. Hlađenjem se

molekule vraćaju na svoje prvobitne položaje, pa se i samo obojenje vraća u početnu boju.

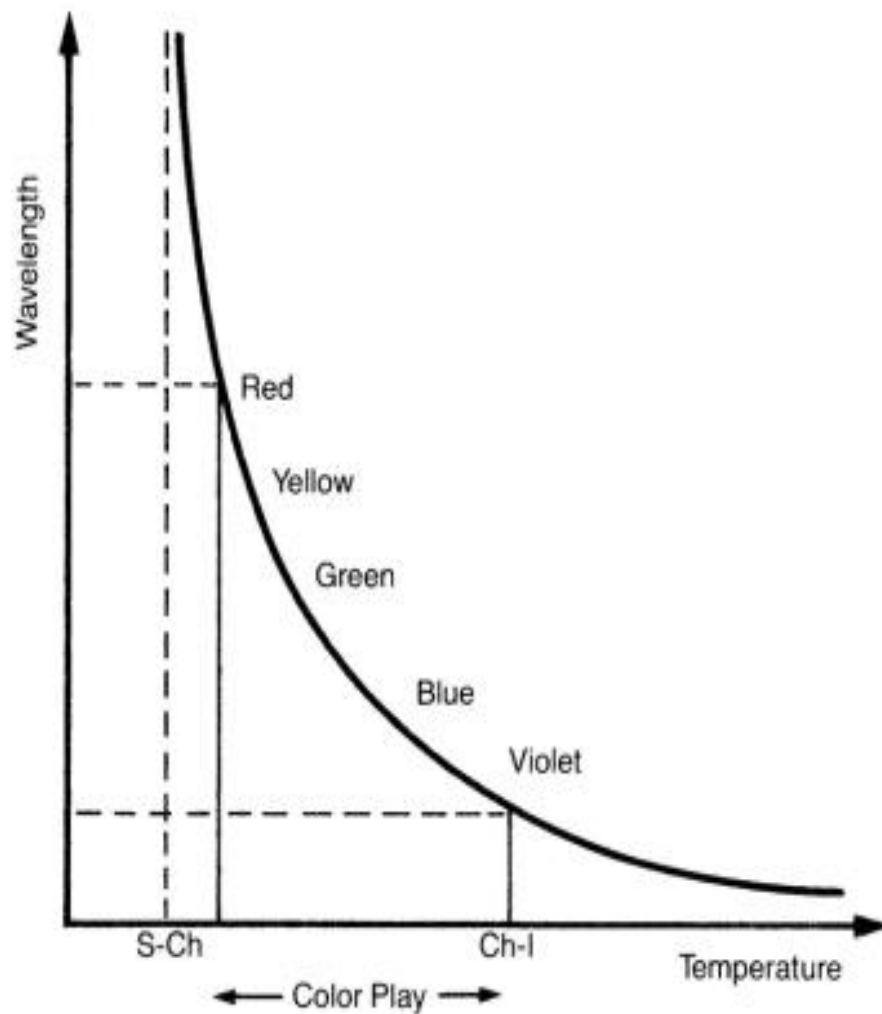
Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu kontinuirano mijenjati spektar boja u određenom temperaturnom rasponu. Širina pojasa (engl. „bandwidth“) je temperaturni raspon u kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Pri porastu temperature prolaze kroz svoju širinu pojasa (temperaturni raspon), te reflektiraju vidljivo svjetlo od dužih (crvena) do kraćih valnih duljina (plava), sve dok ne dosegnu temperaturnu točku prekida [1]. Temperaturna točka prekida (engl. „clearing point“) je temperatura na kojoj termokromni tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru i ponovno postaju transparentni. Dakle, širina pojasa je temperaturni raspon između početne (crvene) i temperaturne točke prekida (plave), jer je to područje na kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo [1].



Slika 5. Širina pojasa i raspon boja [21]

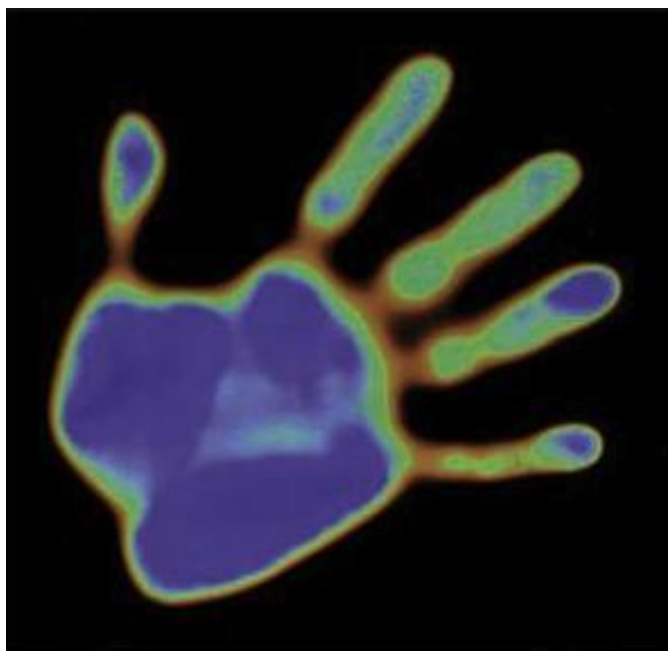
Termokromne boje na bazi tekućih kristala su osjetljive na polarne otopine, te se tijekom tiska treba izbjegavati hlapljiva organska otapala (često se koriste u sitotisku - ketoni, esteri itd.). Ta otapala mogu penetrirati u mikrokapsulu i narušiti mješavinu tekućih kristala, ili ju čak uništiti, te time promijeniti svojstva refleksije [6]. Također, termokromne boje na bazi tekućih kristala su osjetljive na UV zračenje i visoku temperaturu. Najbolje ih je čuvati na mjestu koje nije pod direktnim utjecajem sunčevog svjetla, na sobnoj temperaturi (20 - 25°C) [6]. Debljina nanosa boje je vrlo važan aspekt za dobivanje efekta kolornih promjena. Što je deblji nanos termokromne tiskarske boje, prije će nastupiti promjena obojenja (početna crvena).

Svojtvo promjene obojenja dobiveno je finim i vrlo osjetljivim rasporedom molekula, te se takva struktura može lako narušiti ili uništiti neadekvatnim korištenjem. Sve termokromne boje na bazi tekućih kristala započinju promjenu obojenja s crvenom, nakon čega slijedi zelena, pa plava boja. Promjena obojenja će prestati, te se vratiti u prvobitno, neobojeno stanje ukoliko se temperatura povisi dovoljno iznad raspona aktivacijske temperature [6].



Slika 6. Odnos valne duljine i temperature kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala [22]

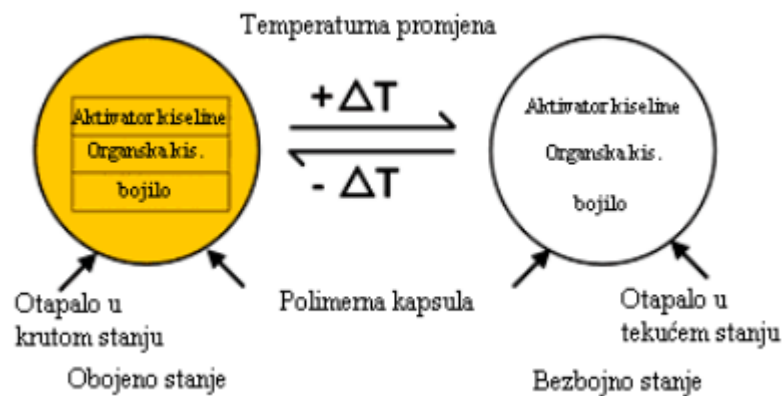
Slika 7 prikazuje termokromnu boju na bazi tekućih kristala otisnuta na crnoj tiskovnoj podlozi, koja se aktivirala kada je na nju položen dlan. Rezultat je promjena obojenja, gdje svaka boja predstavlja različitu temperaturu, te se postupak može iznova ponavljati. Danas postoje termokromne boje na bazi tekućih kristala s početnim aktivacijskim temperaturama u području od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].



Slika 7. Termokromna boja na bazi tekućih kristala, otisnuta na crnoj tiskovnoj podlozi [1]

2.4.2 Termokromne boje na bazi leukobojila

Termokromne boje na bazi leukobojila koriste se češće od boja na bazi tekućih kristala, a glavni razlog tome je što je sa bojama na bazi tekućih kristala teže raditi, zahtijevaju posebne uvjete kod otiskivanja i rukovanja.



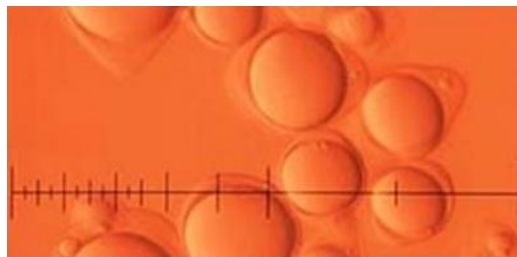
Slika 8. Princip reverzibilne termokromne reakcije boja na bazi leuco bojila [1]

Sastavljeni su od velikih organskih molekula, a struktura molekula definirana je od nekoliko šesterokutnih prstena ugljikovih atoma sa pomoćnim skupinama koje su vezane za njih. Prilikom spajanja njihove strukture mogu apsorbirati pojedine valne duljine [7]. Termokromni organski materijali sastoje se od bojila (koloranti), razvijaača i otapala, a kako bi dobili željeni efekt komponente moraju biti pomiješane u točno određenim omjerima. Promjena boje očituje se u dvije reakcije, između bojila i razvijaača, te otapala i razvijaača. Reakcija bojila i razvijaača odvija se pri nižim temperaturama gdje se otapalo nalazi u krutom stanju. Povećanjem temperature stanje otapala se mijenja iz krutog stanja u tekuće stanje što uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijaača, otapalo i razvijaač prevladavaju i cijeli sustav prelazi u bezbojno stanje. Kada se cijeli sustav ohladi otapalo prelazi u kruto stanje, a razvijaač i bojilo ponovno se spoje te se boja ponovno vraća u prvobitno stanje. Reakcija između otapala i razvijaača je mnogo važnija za postizanje termokromnog efekta [1].

Iako su termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila dostupne s različitim aktivacijskim temperaturama, od -15°C do 65°C , većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, na hladno ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), na temperaturu ljudskog tijela ($\sim 31^{\circ}\text{C}$) i na vruće ($\sim 43^{\circ}\text{C}$). Obično su leukobojila obojena ispod specifične, aktivacijske, 4 temperature i postaju obojena ili transparentna iznad aktivacijske temperature. Neka leuko tiskarska bojila se mijenjaju iz jedne u drugu boju. To se postiže bojama koje su kombinacija leukobojila i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja. Budući da leukobojila apsorbiraju svjetlo moraju biti otisnute na što svjetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj. Danas se navedene boje koriste u raznim aplikacijama, materijalima i proizvodima, najčešći primjeri su sigurnosni tisak, baterije, razni testeri i slično. Trajnost leukobojila smanjuje se u slučaju da je boja u kontaktu sa nekim otapalima ili izložena vrlo visokim temperaturama [8].

2.5 Mikrokapsulacija termokromnih boja

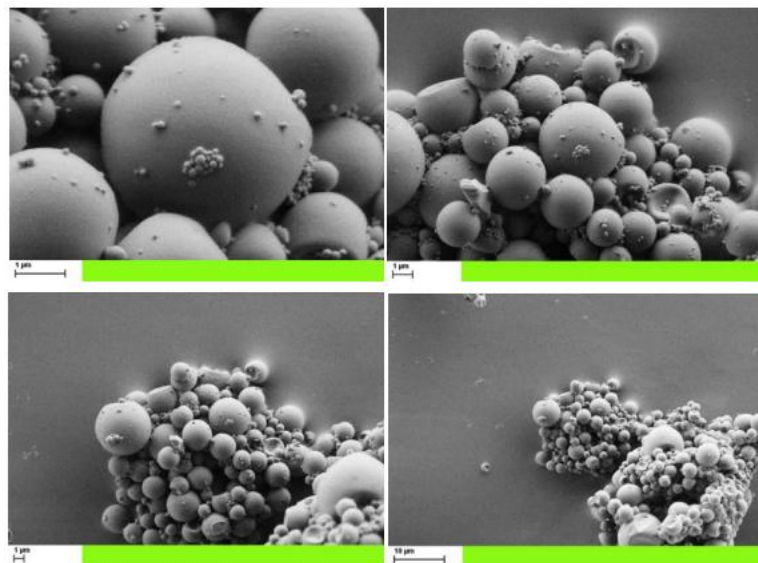
Kao što je navedeno, postoje dvije vrste termokromnih boja: boje na bazi tekućih kristala i boje na bazi leuko bojila. S ciljem zaštite tekućih kristala ili leuko bojila od vanjskih utjecaja (otapala, UV svjetla itd.), često se primjenjuje metoda mikrokapsulacije. Mikrokapsulacija (Slika 9) je najraširenija i najuspješnija metoda stabilizacije, pakiranja i zaštite tekućih kristala i leuko bojila [9].



Slika 9. Mikrokapsulacija termokromnih boja [9]

Mikrokapsula se sastoji od dvije faze. Prva (unutarnja) faza je tekući kristal ili leuko bojilo i nalazi se unutar kapsule, te je nositelj termokromnog svojstva. Druga faza se sastoji od materijala topivog u vodi, te okružuje prvu fazu i tvori zaštitni sloj oko nje. U postupku mikrokapsulacije, prva i druga faza se pomiješaju pri velikim brzinama kako bi se stvorilo ulje u vodenoj emulziji željenih veličina čestica. Veličina čestica obično iznosi između 5 - 50 μm za tekući kristal i 1 - 10 μm za leuko bojilo [8]. 6 Procesni uvjeti (brzina miješanja, temperatura i pH) se precizno kontroliraju i reguliraju kako bi se osiguralo da druga (vanjska) faza okružuje prvu fazu. Neke od značajnijih prednosti mikrokapsulacije tekućih kristala i leukobojava su:

- Olakšan je rad s unutarnjom fazom jer je ona zaštićena materijalom koji je topiv u vodi,
- Unutarnja faza s termokromnim svojstvom je zaštićena, te je manja mogućnost degradacije,
- Svaka pojedina kapljica tekućeg kristala je u potpunosti obložena, te sprječava kristalizaciju smjese,
- Mikrokapsule različitih tekućih kristala mogu se međusobno miješati da se dobije efekt prijelaza s više boja [9].



Slika 10. SEM snimke mikrokapsuliranog termokromnog kompozita [1]

2.6 Postojanost termokromnih boja

S obzirom da se pigmenti termokromnih tiskarskih boja nalaze u mikrokapsulama, važno je pažljivo rukovati s njima i ne izlagati ih grubim mehaničkim uvjetima. Nepovoljni uvjeti koji mogu imati negativan utjecaj na funkcionalnost termokromnih tiskarskih boja su: UV zračenje, visoka temperatura (iznad otprilike 200 - 230 °C) i agresivna otapala. Termokromne tiskarske boje su izrazito osjetljivije na vrlo visoku temperaturu, te se proizvodi koji sadržavaju takve tiskarske boje moraju zaštititi od neželjenog zagrijavanja. U usporedbi s konvencionalnim tiskarskim bojama, termokromne boje imaju manju stabilnost na UV zračenje, što ih ograničava da budu na dulje vrijeme izložene vanjskim uvjetima. Međutim, danas se na tržištu mogu pronaći i neke termokromne tiskarske boje s većom stabilnosti na UV zračenje. Povećanje stabilnosti termokromnih boja na UV zračenje je predmet sve češćih istraživanja [1]. Također veliku važnost igra i sam materijal na koji se otiskuje. Važno je da podloga na koju se otiskuje ima iste karakteristike kao i sama osnova boje. To znači da bi podloga na koju se otiskuje trebala imati neutralan pH. Najveći problemi vezani su uz papir jer mnogo papira koji se danas proizvode imaju relativno nizak pH i mogu utjecati na mikrokapsulu. Nizak pH može uzrokovati ozbiljno propadanje kapsule u samo nekoliko tjedana. Zbog toga je važno uzeti u obzir ovaj kemijski aspekt i koristiti papir s neutralnom pH vrijednosti kada god je to moguće [10].

2.7 Tehnike otiskivanja termokromnih boja

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsulama mogu se otiskivati svim glavnim tehnikama tiska (plošnim - ofset, propusnim - sitotisk, visokim - fleksotisk i dubokim tiskom). Pokritnost termokromnih boja je slaba, te su potrebni deblji nanosi ili više nanosa boje kako bi se dobio što bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila tiskovna podloga. Najbolji rezultati postižu se tehnikom sitotiska (omogućuje deblje nanose boje), zatim dubokim tiskom, fleksotiskom, a najslabije rezultate daje ofsetni tisak. Razlog za to je debljina nanosa koju možemo postići određenom tehnikom tiska.

Sitotisak je tehnika tiska kojom se boja protiskuje kroz mrežicu na materijal koji želimo otisnuti. Glavna prednost sitotiska je ta što je tom tehnikom moguće otiskivati na skoro bilo koji materijal i format pa je i područje primjene vrlo široko. Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i na papirnatim i plastičnim vrećama. U industrijskim primjenama otiskuje se na površinu CD-a i DVD-a, na keramičke pločice, prijenosna računala i na komponente tiskane elektronike kao što su RFID oznake. Jedno od glavnih tržišta sitotiska je i tekstilna industrija, a također ovo je i tehnika koju koriste mnogi umjetnici za stvaranje umjetničkih djela. Glavni dijelovi sitotiska su okvir za tiskanje, mrežica, matrica i gumeni nož (raket). Boja se gumenim nožem protiskuje kroz sito, koje ima funkciju tiskovne ploče, na tiskovnu podlogu. Područja na sitotiskarskoj mrežici gdje nema tiska blokirana su fotopolimerom, dok otvorena područja formiraju sliku koja će se otiskivati.

Debljina filma boje koja se otiskuje može se do određene mjere kontrolirati pomoću pritiska, oštine i kuta gumenog noža. Kod sitotiska je moguće primijeniti vrlo debeli sloj boje. Normalne vrijednosti su oko 20 - 100 μm , u usporedbi sa ofsetnim tiskom gdje je debljina nanosa oko 0,5 - 2 μm [11]. Postoje tri glavna tipa boja za sitotisak: na bazi vode, na bazi otapala i UV sušeće boje. Budući da su termokromne tiskarske boje pri specifičnoj temperaturi obojene, a iznad nje obojene, moguće ih je kombinirati s drugim termokromnim bojama i/ili s konvencionalnim bojama te na taj način povećati i opseg boja.

Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska. On je indirektna tehnika tiska jer se slika s tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi ofsetnim cilindrom. Zbog toga čestice pigmenata ofsetnih boja moraju biti manje nego one kod sitotiskarskih boja, jer na taj način imaju i veću mehaničku stabilnost. Kod termokromnih tiskarskih boja situacija je ista – takve ofsetne boje moraju imati manje kapsule nego sitotiskarske termokromne boje. Kod ofsetnog tiska, tiskovne elementi i slobodne površine su gotovo u istoj ravnini. Boju prenose radi razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima – tiskovni elementi su hidrofobni i oleofilni, te prihvaćaju na sebe tiskarsku boju, dok su slobodne površine hidrofilne i prihvaćaju na sebe otopinu za vlaženje. [12]

Vrste termokromnih boja	Prikladne tiskovne podloge	Karakteristike
Ofsetne boje za tisak na arke	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.
Boja za bakrotisak na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.
Boje za tampon tisak	Plastični materijali (ABS, poliamidi, polikarbonati, polietilen PE, polipropen PP), papir, karton, staklo, keramika	Na brojnim tiskovnim podlogama imaju prihvatljivu otpornost na abraziju ukoliko je sušenje provedeno u optimalnim uvjetima
Boja za fleksotisak na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	In-line tisak na papir, karton i ljepenku; za aplikacije kao što su naljepnice, karte i paneli; dobra otpornost na upojne podloge; lak ili laminate treba upotrijebiti ako se zahtijeva visok stupanj otpornosti
UV sušće fleksografske boje	Velik raspon tiskovnih podloga, uključujući plastike, papir, premazani papir, karton, ljepenka	In-line tisak - etikete, naljepnice, karte, kartoni, ljepenke; omogućuju da je boja potpuno suši nakon izlaganja UV svjetlu
Sitotiskarska boja na bazi vode	Upojni papir, karton, ljepenka	Aplikacije kao etikete, naljepnice, karte i sl.; otisci mogu imati mat efekt
Boje za sitotisak na bazi otapala	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastike	Boja pokazuje dobru otpornost na otiranje
Epoksi boje za sitotisak	Staklo, keramika, plastika, metal (aluminij, nehrđajući čelik)	Jednom osušena, boja pokazuje veliku otpornost na abraziju i deterdžente. Pri tisku na staklo, boja u većini slučajeva stvara otisak otporan na sredstva za pranje posuda.
UV sušće boje za sitotisak	Velik raspon tiskovnih podloga uključujući plastiku, papir, premazani papir, karton, ljepenka	Dobra otpornost na otiranje; ako se traži visok stupanj otpornosti, može se lakirati ili laminirati
Tekstilna boja za sitotisak na bazi vode	Tekstilne podloge	Po tiskanju posjeduju mat efekt; boja pokazuje otpornost prema suhim i mokrim uvjetima (npr. za ručno pranje)

Tablica 1. Vrste termokromnih boja s obzirom na tehniku tiska i prikladne tiskovne podloge [12]

2.8 Primjena termokromnih boja

Korištenje i zaštita termokromnih materijala je u početku bila komplicirana, dok se nije počela primjenjivati metoda mikrokapsulacije. Termokromni materijali su se tako počeli brže razvijati, te su se pojavile termokromne tiskarske boje, papiri i bojila. Ubrzo su se otkrile i druge skupine molekula koje imaju sposobnost obojenja, te su se razvile i termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila [2]. Iako su se termokromne boje pojavile na tržištu još davnih 1970-ih, tek su se zadnjih godina počele intenzivnije koristiti. U današnje vrijeme se uglavnom koriste na pametnim ambalažama (kao indikatori svježine i temperature proizvoda), u području sigurnosnog tiska koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet dokumenata, te kako bi se zaštitile pojedine informacije i otežalo krivotvorenje [2]. te u komercijalne svrhe kao promotivni materijali, dekorativna i dizajnerska rješenja. [4] Termokromne tiskarske boje su svoju primjenu pronašle i u tekstilnoj industriji, na način da se tehnikom sitotiska apliciraju na tekstil (Slika 5). Toplinski osjetljivi tekstil temelji se na fenomenu termokromizma tj. toplinski uvjetovanoj reverzibilnoj promjeni obojenja. Termokromni se pigmenti nalaze u obliku mikrokapsula, te su kao takvi nanešeni na tekstil primjenjujući odgovarajuću tehniku tiska. Sustav je sastavljen od komponenata koje su kapsulirane u krutu polimernu sferu, a to su pH osjetljivo bojilo (spiropiran ili fulgid) koja daje obojenje, zatim razvijач obojenja ili proton donor, najčešće slaba kiselina (derivat fenola) i pomoćno otapalo. Pametni tekstil svoju primjenu uvelike nalazi u medicini implementiran kao sredstvo zdravstvene skrbi, konkretno, radi se o pametnima odjevnim predmetima i plahtama za praćenje kronično oboljelih pacijenata. Termokromne boje i pigmenti nude značajan potencijal za estetski i funkcionalan dizajn tekstila, na području pametnih materijala. [13] Tijekom posljednjih godina razvijene su brojne aplikacije termokromnih boja, iako se nisu sve uspješno komercijalizirale. Termokromne boje na bazi leuko bojila koriste se češće od boja na bazi tekućih kristala, a glavni razlog tome je što je sa bojama na bazi tekućih kristala teže raditi, zahtijevaju posebne uvjete kod otiskivanja i rukovanja.

Termokromne boje na bazi tekućih kristala zbog svojih jedinstvenih svojstava koriste se samo ako se mogu lako kontrolirati i ako su materijali napravljeni tako da se mogu predvidljivo ponašati za određeno vremensko razdoblje. Sama konzistencija tekućih kristala na radnim temperaturama varira između ulja i viskozne paste.

Zgodan primjer se može vidjeti na ambalaži poznatog američkog brenda piva, gdje plava boja pokazuje da je pivo dovoljno hladno i time optimalne temperature za posluživanje. (Slika 11.) Iako to nije od velike važnosti za samo konzumiranje proizvoda, opet je zgodan detalj koji je znatno pomogao promociji samog proizvoda. Na limenkama se nalazi planinski krajolik uz logotip tvrtke. Na sobnoj temperaturi planina je obojana u bijelo, a kada se limenka ohladi na optimalnu temperaturu za piće (7 stupnjeva Celzijusa) planina se oboji u živu, plavu boju. Ukoliko se pivo zagrije u ruci, obojenje planine se vraća u prvobitno stanje, a postupak promjene može se nekoliko puta ponoviti [8].



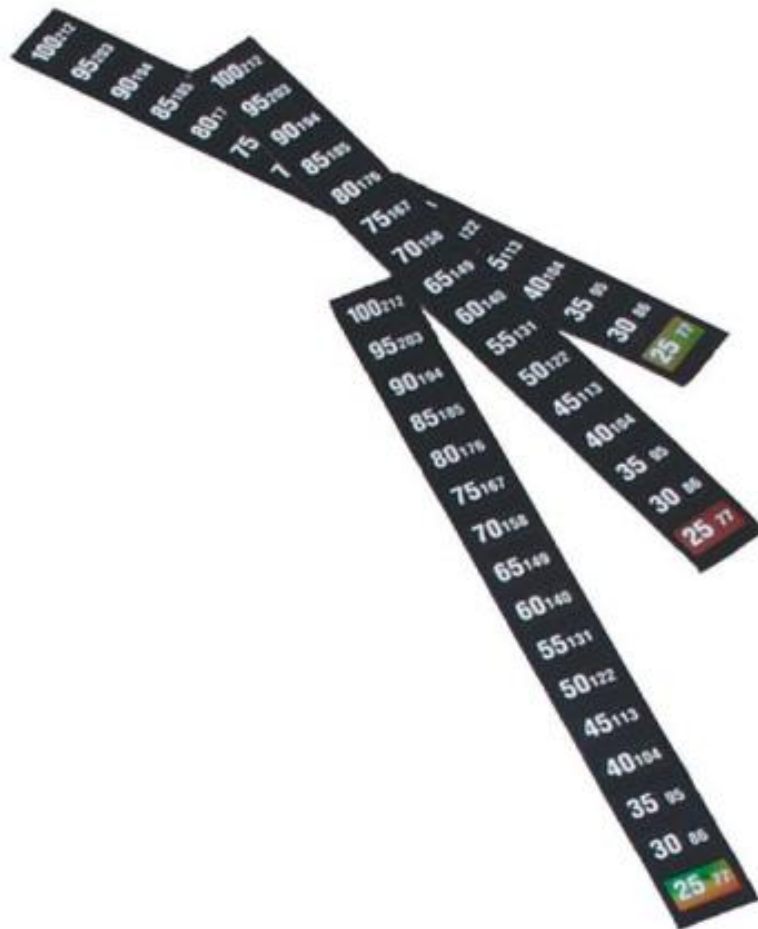
Slika 11. Promjena boje na ambalaži piva [4]

Ožujsko pivo, jedan od poznatijih hrvatskih pivskih brandova, na svoju ambalažu postavio je etiketu izrađenu pomoću termokromnih boja na bazi leukoboijila (slika 12.), koja pokazuje kada je idealna za konzumiranje. Termokromna etiketa reagira na temperaturu, tijekom hlađenja postupno mijenja obojenje iz bijele u plavu, gdje je na sobnoj temperaturi etiketa bijela, a na temperaturi od 7 stupnjeva Celzijusa ta etiketa mijenja obojenje u plavu kako bi signalizirao potrošaču da je pivo idealno ohlađeno.



Slika 12. Etiketa Ožujskog otisnuta termokromnom bojom

Temperaturni indikatori (Slika 13.) otisnuti termokromnim bojama na bazi tekućih kristala ne moraju nužno biti u obliku trake, mogu se pojaviti i u drugim raznim oblicima i veličinama. Temperaturni indikatori pokazuju promjenu temperature uz pomoć boje, a mogu se koristiti za praćenje promjene temperaturnog toka. Jeftini su, sigurni i jednostavni za korištenje.



Slika 13. Primjer TLC indikatora.[23]

Prednosti termokromnih boja je prepoznao i američki poznati „PizzaHut“, koji ih je počeo koristiti na svojim kutijama za dostavu. Na njima se nalazi temperaturni indikator koji pokazuje da li je pizza još uvijek vruća prilikom kućne isporuke kupcima, te se uz indikator nalazi natpis koji kupcu poručuje ukoliko pizza prilikom preuzimanje nije vruća, sljedeća narudžba će biti besplatna. (Slika 14.)



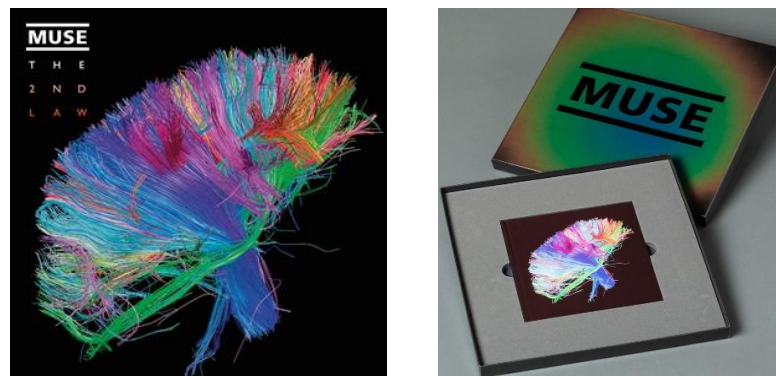
Slika 14. Kutija za pizzu s temperaturnim indikatorom [4]

Osim gore spomenutih primjera gdje je primjena termokromnih boja više u cilju marketinga proizvoda ili brenda, ona može imati i značajniju ulogu za samog korisnika kao kod bočica za bebe gdje termokromna boja služi kao indikator temperature tekućine u boci. (Slika 15.)



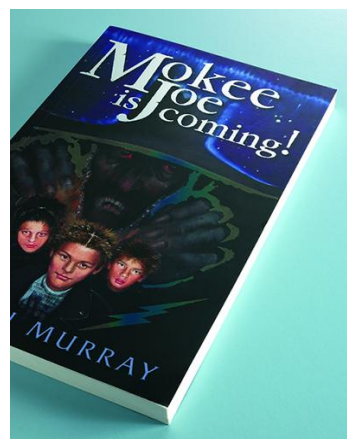
Slika 15. Bočica za bebe s indikatorom temperature [4]

Engleska rock grupa Muse željeli su temperaturno osjetljivu ambalažu za svoj album pod nazivom „The 2nd Law“. Prije toga ovakvi efekti termokromnih boja na bazi tekućih kristala koristili su se više za umjetnička djela. Kutijica se sastoji od otisnute termokromne boje na bazi tekućih kristala i zaštitne folije preko nje, kako bi dodatno zaštitila ambalažu. Rezultat toga je revolucionarna ambalaža izvedena od termokromne boje na bazi tekućih kristala, namijenjena za glazbene albume [14].



Slika 16. Primjena termokromne boje na bazi tekućih kristala na ambalaži [14]

Slika 17. prikazuje korice knjige „Mokee Joe is coming!“ autora P. Murray-a otisnute su termokromnom bojom na bazi tekućih kristala. Motiv na koricama dodirnom ljudske ruke mijenja obojenje i pojavljuje se igra boja gdje svaka boja predstavlja različitu temperaturu. Postupak se može iznova ponoviti.



Slika 17. Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu se koristiti i za izradu korica nekih knjiga

Termokromne tiskarske boje su svoju primjenu pronašle i u tekstilnoj industriji, na način da se tehnikom sitotiska apliciraju na tekstil. Međutim, tekstil proizveden od termokromnih vlaknaca se još nije pojavio na tržištu [1]. Kada bi osoba koja nosi majicu sa natpisom „Vani je jako hladno“ izašla iz tople prostorije van gdje je hladno, majica bi promijenila obojenje iz crne u plavu boju



Slika 18. Majica mijenja obojenje iz crne u plavu boju



Slika 19. Termokromne zidne tapete. Cvjetni uzorak se pojavljuje samo onda kada se tapeta zagrijava toplinom iz radijatora.

Termokromne boje svoju primjenu nalaze na širokom području, primjerice kao sigurnosne značajke na brojnim potvrđama, dokumentima i vrijednosnicama (Slika 20.), međutim, primjena takvih boja kao trik za prodaju maloprodajnih proizvoda predstavlja isplativije tržište. Prilikom temperature od 32°C dolazi do laganog nestajanja boje, što bi konkretno značilo promjenu obojenja prilikom ljudskog dodira. Provjera je vrlo jednostavna, trljanjem na zaštićenom mjestu utvrđujemo autentičnost dokumenta. [24]



Slika 20. Primjena termokromne boje u sigurnosne svrhe [24]

3. ZAKLJUČCI

Na osnovu iznešenih istraživanja i podataka može se zaključiti da se termokromne boje sve više primjenjuju kroz grafičku tehnologiju na široko područje uporabe. Primjeri kao što su primjene na koricama glazbenog albuma i korice knjige pokazali koriste se kao jedinstvena dizajnerska rješenja, kao i kod primjene na tapete i tekstilnoj industriji. Funkcionalnu primjenu imaju kao temperaturni indikatori za različite namjene. Termokromne boje sve se više upotrebljavaju na raznim proizvodima kod kojih mora biti zabilježena i najmanja temperaturna promjena te se ta tehnologija razvija i napreduje iz dana u dan. Očekuje se njihova šira primjena na gotovo svim proizvodima gdje su potrebna precizna temperaturna očitavanja. Termokromne tiskarske boje mogu se otiskivati svim glavnim tehnikama tiska a to su sitotiskom kao propusnom tehnikom, dubokom tehnikom, fleksotiskom kao visokom tehnikom tiska te ofsetom kao plošnom. Pokritnost termokromnih boja je slaba, te su potrebni deblji nanosi ili više nanosa boje kako bi otisak bio što bolji i kvalitetniji. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila tiskovna podloga upravo zbog slabe pokritnosti. Najbolji rezultati postižu se propusnom tehnikom sitotiska jer omogućuje najdeblje nanose boje, zatim dubokim tiskom, fleksotiskom, a najslabije rezultate daje ofsetni tisak zato što je debljina nanosa koju možemo postići tom tehnikom tiska izrazito mala.

4. LITERATURA

- [1] Kulčar R., (2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet
- [2] Tomašegović D., (2015). Spektrofotometarsko određivanje kolorimetrijskih karakteristika termokromnih boja na bazi leukobojava
- [3] <http://entertainment.howstuffworks.com/question443.html> 13.08.2017
- [4] <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf> Predavanja iz kolegija Primjena i ispitivanje grafičkih materijala, 2011/2012, Grafički fakultet
- [5] Vuksanović A. (2016) Razvoj termokromnih boja sa specifičnim optičkim efektom, diplomski rad, Grafički fakultet
- [6] H.W.Sands Corp., Thermochromic liquid Crystal Inks, Technical Data Sheet, <http://www.hwsands.com>, 14.08.2017
- [7] Pavić M.,(2012),Razvoj interaktivnih 2D kodova tiskanih termokromnim bojama,Diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- [8] <http://www.dyes-pigments.com/leuco-dyes.html> 14.08.2017
- [9] <http://www.hallcrest.com/color-change-basics/microencapsulation> – hallcrest, 14.08.2017.
- [10] US Patent; WO 96/10385; Small, Lyle, D.; Thermochromic ink formulations, nail lacquer and methods of use, 1996.
- [11] Kipphan, H.,Handbook of Print Media, Springer-Verlag, 2001.
- [12] Šprem L., (2014), Otpornost termokromnih otisaka prema abraziji, Završni rad, Grafički fakultet
- [13] <http://www.aic-color.org> – Journal of the International Colour Association, 21.08.2017

- [14] <http://modo.co.uk/projects/muse> 21.08.2017
- [15] <http://www.colourchanging.com.au/> 22.08.2017
- [16] <https://www.theindulgestore.com/products/walking-dead-heat-changing-mug-free-shipping> 22.08.2017
- [17] https://i.ytimg.com/vi/aHLIos0_-pA/hqdefault.jpg 22.08.2017
- [18] <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf> 24.08.2017
- [19] Kumar, M. Barvna odstopanja v ofsetnom tisku. V Interdisciplinarnost barve. 2.del: v aplikaciji. Uredila S.Jeler in M.Kumar. Maribor: Društvo koloristov Slovenije, 2003.
- [20] <http://www.explainthatstuff.com/thermochromic-materials.html> - Thermochromic color-changing materials 24.08.2017
- [21] <http://www.hallcrest.com/color-change-basics/faq> 26.08.2017
- [22] Handbook of Thermochromic liquid crystal technology, LCR Hallcrest, 2014
- [23] <http://www.universityproducts.com/> - University Products, 26.08.2017
- [24] http://www.protectedpaper.com/category_s/17.htm - Security technologies, 27.08.2017