



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Maja Stržić Jakovljević

TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE NA BAZI TEKUĆIH KRISTALA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof.dr.sc. Branka Lozo

prof.dr.sc. Marta Klanjšek Gunde

Zagreb, 2018



University of Zagreb

Faculty of Graphic Arts

Maja Stržić Jakovljević

LIQUID CRYSTAL - BASED THERMOCHROMIC PRINTING INKS

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Full professor Branka Lozo
Associate professor Marta Klanjšek Gunde

Zagreb, 2018

UDK BROJ: 667.5:53.096:543.42:655

Povjerenstvo za ocjenu doktorskoga rada:

1. doc. dr. sc. Rahela Kulčar, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. doc. dr. sc. Sonja Jamnicki Hanzer, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. prof. dr. sc. Diana Gregor Svetec, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, vanjska članica

Povjerenstvo za obranu doktorskoga rada:

1. doc. dr. sc. Rahela Kulčar, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. doc. dr. sc. Sonja Jamnicki Hanzer, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. prof. dr. sc. Diana Gregor Svetec, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, vanjska članica
4. doc. dr. sc. Ante Poljičak, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, zamjenski član
5. doc. dr. sc. Lidija Slemenik Perše, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, zamjenska vanjska članica

Mentorice:

prof. dr. sc. Branka Lozo, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
izv. prof. dr. sc. Marta Klanjšek Gunde, Kemijski inštitut, Ljubljana

Datum obrane doktorskoga rada: 9. travnja 2018.

Mjesto obrane doktorskoga rada: Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorskoga rada donijelo je sljedeću odluku:

„Obrabila s ocjenom magna cum laude (*s velikom pohvalom*) jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

Informacije o mentorima

Prof. dr. sc. Branka Lozo, znanstvena savjetnica u trajnom zvanju, djevojački Vodopija, rođena je 1. studenog 1961. godine u Zagrebu gdje je završila Klasičnu gimnaziju i diplomirala 1986. godine na Sveučilištu u Zagrebu na Zajedničkom studiju grafičke tehnologije, te doktorirala 2005. godine na Grafičkom fakultetu. Dobitnica je Rektorove nagrade za ak. god. 1984/85. Od 1987. godine zaposlena je na istom fakultetu na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme koje je voditeljica. Predaje na preddiplomskom, diplomskom i doktorskom studiju, te je bila mentorica za dva obranjena doktorata. Na Naravoslovnotehniškoj fakulteti Sveučilišta u Ljubljani je bila gostujući znanstvenik ak. god. 2006/07, a od 2009. godine je profesor na Doktorskom studiju, te mentorica doktorata u izradi.

U znanstveno-nastavno zvanje docentice izabrana je 2006, izvanredne profesorice 2011, te redovne profesorice 2015. godine. U znanstveno zvanje znanstvene savjetnice u trajnom zvanju izabrana je 2017. godine.

Usavršavala se na Laboratory of Forest Products Chemistry na Helsinki University of Technology, na PFI institutu na Norwegian University of Science and Technology u Trondheimu, te na CTP institutu u Grenoble-u kao stipendist Europske fondacije za znanost.

Bila je članica Matičnog odbora za područje tehničkih znanosti – polje kemijskog inženjerstva, rudarstva, nafte i geološkog inženjerstva, metalurgije, tekstilne tehnologije i grafičke tehnologije u mandatu od 2013. do 2017. godine.

Za međunarodnu udruhu „Iarigai“ je Glavni tajnik od 2015. godine nadalje. Za europsku udruhu „Efpro“ je članica Upravnog odbora.

Za kongres NIP/Printing technology 2014. godine u Philadelphiji bila je General Chair, kao i Publication Chair 2013. godine u Seatllu, te je dobitnica The Society for Imaginng Science and Technology nagrade 2015. godine.

Bila je voditeljica jednog nacionalnog MZOS i dva bilateralna znanstvena projekta sa Slovenijom i Njemačkom, te hrvatski koordinator u više međunarodnih projekata COST, dok je za COST FP1104 bila Grant Holder.

Prof. dr. sc. Marta Klanjšek Gunde rođena je 10. prosinca 1958. godine u Ljubljani. 1982. godine diplomirala je na Sveučilištu u Ljubljani na Fakultetu matematike i fizike, gdje je 1996. godine i doktorirala. Od 1982. godine zaposlena je na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani. Izabrana je u zvanje izvanrednog profesora informacijske tehnologije i grafike na Naravnoslovnotehniškoj fakulteti Sveučilišta u Ljubljani, gdje predaje na Doktorskom studiju. Mentorica je ukupno šest obranjenih doktorskih disertacija i tri disertacije u izradi.

U periodu između 1998. i 2016. godine bila je voditeljica ukupno šest znanstveno istraživačkih projekata Nacionalne istraživačke agencije, a između 2006. i 2012. godine vodila je i pet bilateralnih projekata.

Dobitnica je brojnih međunarodnih i nacionalnih priznanja i nagrada, od kojih su posljednje tri Rektorova nagrada Sveučilišta u Ljubljani za najbolju inovaciju (2015. godina), priznanje časopisa Dyes & Pigments za izvanredni doprinos u recenziranju znanstvenih radova (2015. godina), te srebrna plaketa Lighting Engineering Society of Slovenia (2016. godina). Članica je uredničkog odbora časopisa National Geographic Junior (od 2003), National Geographic (slovensko izdanje, od 2006) i Vakuunist (od 2010). Kao recenzent znanstvenih radova angažirana je u više desetaka znanstvenih časopisa i publikacija.

Od 2001. godine predstavnica je Slovenije u CIE (Commission Internationale de L'Eclairage, International Commission on Illumination), Division 1 (Vision and colour). Bila je članica dvaju tehničkih odbora u CIE: TC2 - 53 Multi - Geometry Color Measurements of Gonio - apparent Materials and Metrics for Evaluation (chair dr Gerhard Roessler, Gretag - Macbeth, Germany, 2002),: TC1 - 66 Indoor daylight illuminant (chair prof.dr. Janos Shanda, University of Veszprem, Hungary, 2005).

za mog Luku

*Od srca se zahvaljujem svojim mentoricama **prof. dr. sc. Branki Lozo** i **izv. prof. dr. sc. Marti Klanjšek Gunde** na pomoći, podršci, strpljenju i razumijevanju tijekom nastajanja ove doktorske disertacije. Beskrajno sam zahvalna na svim iskustvima kroz koja smo zajedno prolazile, te na vašem ohrabrenju i poticanju od početka istraživanja tijekom stipendije u Ljubljani do samog cilja - u Zagrebu. Hvala vam što ste mi otvorile vrata znanosti kroz domaće i međunarodne projekte, suradnje i stipendije, te na svim prilikama za učenje, rast i razvoj.*

*Zahvaljujem se članicama Povjerenstva za ocjenu doktorske disertacije, **prof. dr. sc. Diani Gregor Svetec**, **doc. dr. sc. Sonji Jamnicki Hanzer** i **doc. dr. sc. Raheli Kulčar** na svim sugestijama, savjetima i diskusiji koji su doprinijeli kvaliteti ove doktorske disertacije.*

*Veliko hvala kolegi **Dagu Knepru (Sitopapir d.o.o., Hrvatska udruga sitotiskara)** na entuzijazmu i pomoći u pripremi i tisku uzoraka korištenih u eksperimentalnom dijelu disertacije, na zajedničkom rješavanju problema i prepreka, te razmjeni iskustava.*

*Dragoj prijateljici i kolegici **dr. sc. Mojci Friškovec (Cetis d.o.o.)** od srca se zahvaljujem na pomoći prilikom kupnje boje korištene u istraživanju, konstruktivnim diskusijama, na poticaju i ohrabrenju. Hvala na potpori, strpljenju i divnom prijateljstvu.*

*Kolegi i prijatelju **doc. dr. sc. Anti Poljičku** zahvaljujem se na podršci, poticaju i ohrabrenju, te spremnosti na diskusiju u bilo kojem trenutku.*

*Zahvaljujem se svim ostalim kolegama s **Kemijskog inštituta u Ljubljani** i **Grafičkog fakulteta u Zagrebu** na pomoći i podršci.*

*Beskrajno sam zahvalna **mojoj dragoj obitelji** i **prijateljima** na razumijevanju i podršci tijekom ovog dugog puta.*

*Posebna kategorija zahvale pripada **mojoj mami Anđeli** koja je sa mnom prošla naizgled nemoguće putovanje. Uvijek si vjerovala u mene, hvala ti mama!*

Maja Stržić Jakovljević
Zagreb, travanj 2018.

SAŽETAK

Cilj predloženog istraživanja je cjelovita karakterizacija optičkih efekata termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala. Temperaturno ovisni optički efekt ove vrste tiskarskih boja razlikuje se od konvencionalnih tiskarskih boja, ali i od termokromnih tiskarskih boja na bazi leuko bojila. Selektivna refleksija upadnog svjetla od specifične spiralne strukture termokromnih tekućih kristala u definiranim uvjetima uzrokuje postupnu promjenu obojenja kroz cijeli vidljivi spektar. Mehanizam termokromnog efekta bazira se na temperaturnoj promjeni unutar radnog područja funkcionalnog materijala, a spomenuti efekt ispitivanih boja detaljno je prikazan i objašnjen u predloženoj disertaciji. U provedenom istraživanju definirani su posebni uvjeti stupnjevitog zagrijavanja i hlađenja uzoraka za provedbu mjerenja temperaturno ovisnog optičkog efekta. Otisnuta tiskarska boja podvrgnuta je spektroskopskim mjerenjima primjenjujući različite geometrije mjerenja. Dokazano je da se potpuna optička analiza termokromnog efekta tiskarskih boja na bazi tekućih kristala može postići sfernom geometrijom mjerenja (8° :di), uređajima s različitim promjerima integracijskih sfera. Kolorimetrijskom obradom podataka dobivenih mjerenjima provedena je karakterizacija termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala. Dokazano je da se termokromni efekt tiskarskih boja na bazi tekućih kristala detaljno može prikazati pomoću $(a*b^*)$ i $L^*(T)$ dijagrama. Kolorimetrijske vrijednosti promjene obojenja i svjetline termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala u ovisnosti o temperaturi prikazane u navedenim dijagramima pokazuju dinamiku optičkog efekta boje unutar i izvan njenog aktivacijskog područja. Istražen je utjecaj vrste i tona tiskovne podloge, te uvjeta tiska na optički efekt ispitivanih boja. Dokazano je da na termokromni efekt ispitivanih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala utječu površinska svojstva papirne tiskovne podloge, na način da je termokromni efekt otisnute ispitivane boje jače izražen na nepremazanom papiru u odnosu na sjajno premazani papir. Ovakav efekt uzrokovan je mehanizmom sušenja tiskarske boje i upojnošću tiskovne podloge. Istražen je i utjecaj tona tiskovne podloge na optički efekt ispitivanih boja. Rezultati istraživanja pokazuju da optička gustoća crne tiskovne podloge mora iznositi minimalno 0,72 za razvoj optimalnog termokromnog efekta tiskarskih boja na bazi tekućih kristala. Temeljem rezultata istraživanja i specifikacije sustava temperaturno ovisnog efekta konstruiran je komunikacijski mehanizam karakterističan isključivo za termokromne boje na bazi tekućih kristala. Opisani mehanizam omogućava analizu samog termokromnog materijala bez utjecaja tiskovne podloge ili debljine nanosa boje na otisku. Otisnuta tiskarska boja podvrgnuta je ispitivanju svjetlostalnosti sa i bez primjene zaštitnog UV laka. Dokazano je da termokromne

tiskarske boje na bazi tekućih kristala imaju nisku svjetlostalnost, koja se primjenom zaštitnog UV laka na otisnutu boju neznatno poboljšava. Iz tog se razloga termokromna tiskarska boja na bazi tekućih kristala ne preporuča za vanjske aplikacije i aplikacije u zatvorenim prostorima koje zahtijevaju neprekidno izlaganje svjetlu s komponentom UV zračenja kratkih valnih duljina u periodima duljim od dva tjedna. Predloženo istraživanje obuhvaća i područje mogućih aplikacija koje je uz primjere primjene temperaturnih indikatora detaljno razrađeno.

Ključne riječi: termokromne tiskarske boje, mikrokapsulacija, optički efekt tekućih kristala, efekt "igre boja", parametri tiska, spektroskopija i mjerna geometrija

ABSTRACT

Thermochromic printing inks change color in dependence of surrounding temperature. This color change occurs inside the microcapsules containing thermo-responsive materials. There are two basic types of thermo-responsive materials; leucodye-based composites and thermochromic liquid crystals. Liquid crystal thermochromic printing inks start a color change at the defined activation temperature (T_A), but the color change occurs in several degrees wide region above the T_A . The color change temperature range is called activation region but can also be called "the color play interval". Outside the activation region this kind of printing ink is colorless. Within the activation region the color changes throughout the whole visible spectrum from red, orange, yellow, green, blue to violet, the effect known as "color play". Within "the color play interval", the spectral color with given wavelength λ appears when the elongated molecules of the active material inside the microcapsules develop a helical superstructure with pitch equal to λ . As the temperature raises the helical pitches shrink causing the shift of the peak in the reflectance spectra towards shorter wavelengths, therefore the color of the material changes towards blue shades. Thermochromic effect of liquid crystal thermochromic printing inks is a result of temperature dependent helical pitch.

Temperature dependent optical effect achieved by liquid crystals is quite different from conventional printing inks and thermochromic leucodye-based printing inks and is explained in detail in this research. Special conditions are needed to observe and measure the colors of printed liquid crystal thermochromic ink samples. The presented research is focused on optical properties of water-based liquid crystal printing inks, screen-printed in several ink layers on various types and colors of printing substrates. The characterization of optical properties is determined by spectroscopic measurements. The "color play" effect was quantified by spectral reflectance applying ($45^\circ:0^\circ$) and ($8^\circ:di$) geometries. The measured temperature dependent iridescent colors were calculated and presented as CIELAB colorimetric values, showing the "color play" effect throughout the visible spectra.

The results show that liquid crystal thermochromic printing inks reflect incident light in a rather narrow spectral region. The temperature dependent iridescent colors are seen very clearly when the ink is printed over black background, while on the white substrate is hardly visible.

This research shows that thermochromic liquid crystal printing inks reflect the light by spreading it in a way that the (45°a:0°) measurement geometry cannot capture the entire color play effect. This is an important practical message as this geometry is commonly used for spectrometric evaluation of samples with no angular dependent effects, i.e. for samples whose color is based on the absorption of light. The problem was solved by integrating sphere accessories, which collect (spatially integrate) the radiant flux reflected by the sample. The best results were obtained by larger diameter integration sphere.

Communication mechanism has been designed specifically for liquid crystal thermochromic printing inks based on their temperature dependence. The proposed mechanism enables the analysis of the active thermochromic material without any colorimetric influence of printing substrate or applied printing ink layers.

In the research special attention is devoted to stability of the samples printed with liquid crystal thermochromic printing inks. According to the available literature, the stability of this kind of printing inks has not been evaluated yet. The samples were exposed to daylight for varying time periods. The samples were also exposed to defined light and temperature conditions in a special laboratory climate chamber. The changes of the dynamic color due to light exposure were measured resulting with poor dynamic color stability.

Temperature dependant optical properties of liquid crystal thermochromic printing inks enable their usage in various fields of application. The presented application examples, in conjunction to performed measurements can contribute to faster development of new kinds of indicators based on liquid crystal thermochromic printing inks, in the areas of functional packaging, security printing and others.

Keywords: thermochromic printing inks, microencapsulation, optical effect of liquid crystals, "color play" effect, printing conditions, spectroscopy and measurement geometry

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Svrha i ciljevi istraživanja	1
1.2. Hipoteze doktorske disertacije	2
2. TEORETSKI DIO	3
2.1. Kromogene tiskarske boje	3
2.2. Termokromne tiskarske boje	3
2.2.1. Termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila	5
2.2.2. Termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala	6
2.3. Optička svojstva termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala	10
2.4. Primjena termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala	14
2.4.1. Mikrokapsulacija	14
2.4.2. Karakteristike tiskovne podloge za boje na bazi tekućih kristala	16
2.4.3. Tisak i sušenje boja na bazi tekućih kristala	17
2.4.4. Stabilnost i zaštita tiskarskih boja na bazi tekućih kristala	18
2.4.5. Primjeri primjene termokromnih boja na bazi tekućih kristala	20
2.5. Kolorimetrijsko ispitivanje boja i prikaz kromatičnih koordinata u CIELAB sustavu	25
2.6. Geometrije mjerenja boja	28
2.7. Terminologija, mjerenja i uređaji u spektroskopiji	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. Materijali	32
3.1.1. Termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala	32
3.1.2. Tiskovne podloge	33
3.1.3. Zaštitni lak	34

3.2. Tisak i priprema uzoraka	35
3.3. Metode ispitivanja optičkih svojstava termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala	37
3.3.1. Spektrometrijska ispitivanja	37
3.3.2. Sustav temperaturne regulacije uzoraka	39
3.3.3. Određivanje i analiza kolorimetrijskih karakteristika TTK boja	42
3.4. Ispitivanje svjetlostalnosti TTK boja	42
3.5. SEM analiza	43
3.6. Plan istraživanja	44
4. REZULTATI I RASPRAVA	45
4.1. Preliminarno istraživanje	47
4.1.1. Primjena direktne geometrije mjerenja u optičkoj karakterizaciji TTK boja	47
4.1.2. Primjena sferne geometrije mjerenja u optičkoj karakterizaciji TTK boja ...	51
4.1.2.1. Primjena sferne geometrije mjerenja laboratorijskog istraživačkog spektrometra u optičkoj karakterizaciji TTK boja	51
4.1.2.2. Primjena sferne geometrije mjerenja spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) u optičkoj karakterizaciji TTK boja	57
4.1.3. Utvrđivanje svojstava termostabilnosti TTK boja za potrebe spektroskopskih mjerenja	66
4.2. Prva faza istraživanja	68
4.2.1. Odabir parametara tiska	68
4.2.2. Utjecaj boje tiskovne podloge na optički efekt tiskarskih TTK boja	75
4.2.3. SEM analiza	79
4.3. Druga faza istraživanja	84
4.3.1. Komunikacijski mehanizam TTK boja	84
4.4. Treća faza istraživanja	91
4.4.1. Utvrđivanje svojstava svjetlostalnosti TTK boja	91
4.4.1.1. Izlaganje uzoraka prirodnom zračenju svjetla	91

4.4.1.2. Izlaganje uzoraka umjetnom zračenju svjetla i utjecaj lakiranja na optički efekt i svjetlostalnost TTK boja.....	97
4.4.1.3. SEM analiza.....	106
4.5. Četvrta faza istraživanja	109
4.5.1. Utjecaj tona tiskovne podloge na optički efekt TTK boja.....	109
4.5.2. Prijedlog primjene TTK boja.....	115
4.6. Plan budućih istraživanja	118
5. ZAKLJUČCI.....	119
5.1. Znanstveni doprinos	121
6. LITERATURA.....	122
PRILOZI	129
ŽIVOTOPIS	134
POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	135

1. UVOD

1.1. Svrha i ciljevi istraživanja

Termokromne tiskarske boje spadaju u skupinu kromogenih boja koje mijenjaju obojenje djelovanjem vanjskog utjecaja. Promjenu obojenja omogućava kromogeni materijal unutar tiskarske boje, koji je u slučaju termokromnih boja osjetljiv na promjenu temperature.

Termokromne tiskarske boje mogu biti proizvedene na bazi leuko bojila ili na bazi tekućih kristala. Uz boje na bazi leuko bojila vežu se brojne aplikacije, dok su tiskarske boje na bazi tekućih kristala za sada rjeđe u upotrebi. Dostupni izvori sadrže tek mali dio istraživanja karakteristika, specifičnosti i primjene termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala (TTK boja). Iako termokromni tekući kristali kao materijal nisu novost, njihova primjena u tiskarskim bojama novijeg je datuma. Dostupni izvori uglavnom navode dizajnersku i dekorativnu primjenu TTK boja, dok se primjena u funkcionalnim grafičkim aplikacijama praktički ne spominje.

Cilj ovog istraživanja je cjelovita karakterizacija TTK boja uz definiranje optičkih efekata koje manifestiraju te boje i specifikaciju njenih temperaturnih ovisnosti. Karakterizacija optičkog efekta TTK boja provoditi će se spektrometrijskim mjerenjima uz primjenu različitih geometrija mjerenja, s ciljem definiranja geometrije mjerenja koja u potpunosti omogućava karakterizaciju optičkog efekta TTK boja. Jedan od ciljeva ovog istraživanja je i razvoj komunikacijskog mehanizma temeljenog na temperaturnoj ovisnosti boje, koja se pojavljuje unutar aktivnog područja funkcionalnog termokromnog materijala. Zbog toga su potrebni posebni uvjeti za promatranje i mjerenje TTK boje, koji će u ovom istraživanju biti definirani. Svojstva TTK boje će se razmatrati s obzirom na različite vrste i ton tiskovnih podloga na koje je otisnuta, te debljinu nanosa boje. Istražiti će se i svojstva svjetlostalnosti TTK boja, koja prema dostupnim izvorima nisu bila istražena. Svjetlostalnost će se ispitati izlaganjem otisaka TTK boje prirodnom i umjetnom izvoru svjetla u definiranim uvjetima. Ispitati će se i utjecaj lakiranja na optički efekt i svjetlostalnost TTK boje. Temeljem provedenih ispitivanja razraditi će se područje mogućih aplikacija, uz konkretne primjere primjene TTK boje.

1.2. Hipoteze doktorske disertacije

Temeljem provedenih istraživanja u pripremnoj fazi postavljaju se sljedeće hipoteze doktorske disertacije:

- Optički efekti termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala drugačiji su od optičkih efekata boja na bazi leuko bojila, ali i ostalih konvencionalnih tiskarskih boja.
- Za karakterizaciju primjene termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala najpovoljnija je kolorimetrijska obrada.
- Kolorimetrijsko mjerenje termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala može se izvoditi u kontroliranim uvjetima uz dobru ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantifikaciju optičkog efekta ove vrste boja.
- Za sveobuhvatnu optičku analizu i provođenje kolorimetrijskih mjerenja termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala dostatna je geometrija mjerenja ($45^\circ:0^\circ$) koja se koristi u grafičkoj tehnologiji.
- Na temelju specifikacije sustava temperaturno ovisnog efekta kojeg manifestiraju termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala moguće je konstruirati komunikacijski mehanizam karakterističan isključivo za tu vrstu tiskarskih boja.
- Svojstva svjetlostanosti termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala slična su svojstvima svjetlostalnosti boja na bazi leuko bojila, a mogu se poboljšati primjenom UV zaštitnog laka.

2. TEORETSKI DIO

2.1. Kromogene tiskarske boje

Tiskarske boje koje mijenjaju optičke karakteristike kao reakciju na neki vanjski podražaj nazivaju se kromogenim bojama. Kromizam se definira kao proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene obojenja nekog spoja. S obzirom na specifične podražaje koji uzrokuju tu promjenu, kromogeni materijali klasificiraju se kao termokromni (temperatura), fotokromni (svjetlo), piezokromni (pritisak), elektrokromni (električno polje), halokromni (pH vrijednost), ionokromni (koncentracija iona) ili biokromni (biokemijska reakcija). Reverzibilne boje mijenjaju ton boje za vrijeme trajanja uzroka promjene i potom se vraćaju u prvobitno stanje. Ireverzibilne boje zadržavaju promijenjeni ton boje i nakon prestanka djelovanja uzroka promjene boje, bez povratne reakcije. Kromogene tiskarske boje funkcionalni su grafički materijali budući da reagiraju na navedene specifične podražaje iz okoline na koristan i predvidljiv način (Aitken *et al.*, 1996; White i LeBlanc, 1999; Seeboth *et al.*, 2007). Promjena obojenja kod kromogenih boja jasno je vidljiva bez upotrebe dodatne mjerne opreme. Prednosti ove vrste tiskarskih boja dolaze do izražaja u primjeni, koja je za sada najraširenija u područjima pametne ambalaže, sigurnosnog tiska, zaštite robnih marki i marketingu (Kulčar *et al.*, 2010). Od svih vrsta kromogenih tiskarskih boja na tržištu, trenutno se najčešće primjenjuju fotokromne i termokromne boje (Kulčar, 2010). Koriste se za izradu temperaturnih indikatora i indikatora svježine proizvoda. U kombinaciji s RFID tehnologijom mogu se koristiti za izradu kompleksnih etiketa koje sadrže veliki broj podataka o proizvodu, skladištenju, transportu i roku trajanja, čime proizvod postiže dodanu vrijednost (Lozo, 2016). Svojstva i prednosti kromogenih tiskarskih boja u sustavima pametne ambalaže osiguravaju konkurentnost na zahtjevnom tržištu. Najnoviji trendovi u grafičkoj industriji nalažu daljnja istraživanja i širenje primjene ovih funkcionalnih materijala.

2.2 Termokromne tiskarske boje

Termokromizam se definira kao promjena obojenja materijala u ovisnosti o temperaturi. Termokromni materijali općenito mogu biti monomeri ili polimeri, organskog ili anorganskog sastava i mogu se sastojati od jedne ili više komponenti (Seeboth i Löttsch, 2014; Seeboth *et al.*, 2014). Termokromne tiskarske boje (*grč.* thermos - toplina, chrôma - boja) sastoje se od mikrokapsuliranog aktivnog termokromnog materijala dispergiranog u vezivu. Odabir tehnike

tiska uvjetuje sastav veziva termokromne tiskarske boje i definira mehanizam sušenja boje. Nositelj obojenja ove vrste tiskarskih boja je mikrokapsulirani aktivni termokromni materijal koji ima funkciju pigmenta. Ovako formuliran sustav nositelja obojenja upućuje na veliku razliku u odnosu na pigmente koji dominiraju kao nositelji obojenja u konvencionalnim tiskarskim bojama. Aktivni termokromni materijal boja na bazi tekućih kristala potrebno je zaštititi mikrokapsulama od štetnih utjecaja okoline. Ovisno o vrsti aktivnog kromogenog materijala unutar mikrokapsula, njihova veličina može sezati do 50 μm , što je i do 10 puta više od veličine konvencionalnih pigmenata tiskarskih boja.

Za razliku od pigmenata, mikrokapsule nisu potpuno inertne i netopive, što ima dodatni utjecaj na trajnost boje i otiska (Kulčar, 2010). Osim zaštite, mikrokapsulacija aktivnog kromogenog materijala omogućuje miješanje različitih vrsta kromogenih tiskarskih boja, kao i miješanje kromogenih i konvencionalnih tiskarskih boja.

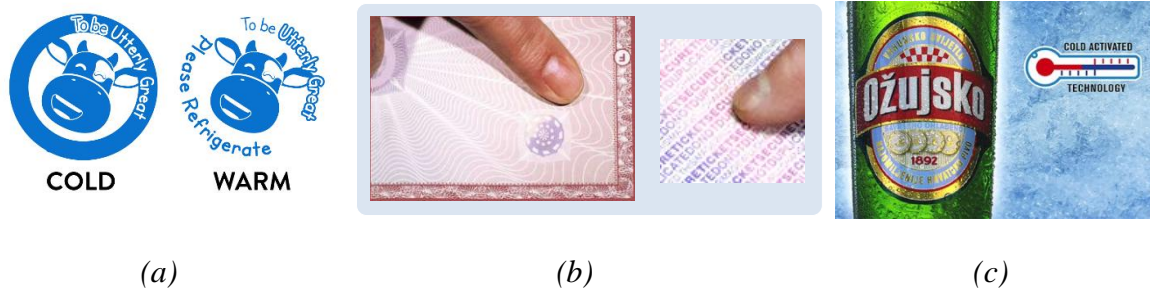
Ovisno o tipu mikrokapsuliranog aktivnog termokromnog materijala, termokromne tiskarske boje dijele se na boje na bazi leuko bojila (*engl.* thermochromic leuco dyes) i boje na bazi tekućih kristala (*engl.* thermochromic liquid crystals). Osnovna razlika između ove dvije vrste termokromnih boja je u mogućnostima promjene obojenja unutar vidljivog spektra. Neovisno o vrsti mikrokapsuliranog aktivnog termokromnog materijala, do promjene obojenja dolazi na temperaturi aktivacije, T_A (*engl.* activation temperature). Kod termokromnih boja na bazi leuko bojila (*grč.* leukos - bijelo) T_A uzrokuje promjenu obojenja iz obojenog u neobojeno stanje, ili u nekim slučajevima iz jedne boje u drugu. Kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala T_A uzrokuje kontinuiranu promjenu obojenja duž cijelog vidljivog spektra. Budući da se ove boje mogu nalaziti u više različitih optičkih stanja, u literaturi se nazivaju i dinamičkim bojama (White i LeBlanc, 1999; Seeboth *et al.*, 2007; Seeboth i Löttsch, 2008; Kulčar, 2010).

Kao i druge vrste kromogenih boja, termokromne boje dijele se prema kriteriju trajanja promjene obojenja na reverzibilne i ireverzibilne. Kod idealne reverzibilne termokromne boje promjena obojenja je povratna, odnosno višekratna, što znači da se boja uzorka vraća u početno stanje nakon cijelog ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Ireverzibilne termokromne boje mogu u početku biti obojene ili neobojene, a nakon što se dostigne T_A nepovratno mijenjaju ton boje, odnosno promjena obojenja je jednokratna i trajna.

2.2.1. Termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila

Boje na bazi leuko bojila obično su u obojenom stanju ispod aktivacijske temperature T_A , a prelaze u neobojeno stanje iznad T_A . Sastoje se uglavnom od organskog materijala najmanje triju komponenti; bojila (koloranta), razvijača i otapala (Seeboth i Löttsch, 2008; Kulčar, 2010; Kulčar *et al.*, 2012; Panák *et al.*, 2012). Komponente su dozirane u točno određenim omjerima i mikrokapsulirane, kako bi termokromni efekt bio optimalan. Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije usporedne reakcije, između bojila i razvijača te između otapala i razvijača. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature, odnosno dosežanjem T_A otapalo prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojila i razvijača, čime interakcija između otapala i razvijača postaje dominantna. Ovom reakcijom boja iz obojenog stanja prelazi u neobojeno stanje. Ponovnim hlađenjem termokromnog kompleksa otapalo se stvrdne, a razvijač i bojilo ponovno tvore obojeni kompleks, odnosno boja se vraća u prvobitno stanje (MacLaren i White, 2003). Kod boja na bazi leuko bojila temperatura aktivacije T_A je temperatura na kojoj se otapa otapalo. Veličina mikrokapsula trokomponentnih leuko organskih mješavina manja je od 50 μm (White i LeBlanc, 1999; Christie *et al.*, 2007; Bamfield i Hutchings, 2010; Wang *et al.*, 2010; Kulčar *et al.*, 2011 i 2012; Panák *et al.*, 2010 i 2015). Kulčar *et al.* provodili su opsežna spektrometrijska ispitivanja leuko tiskarskih boja, koja su rezultirala refleksijskim spektrima $R(\lambda)$ u vidljivom dijelu spektra. Podaci dobiveni ispitivanjem koristili su se za izračun kolorimetrijskih parametara u CIELAB prostoru boja te se njima opisala dinamika termokromnih boja. Dinamika ovih boja najbolje se opisuje krivuljom histereze. Kod reverzibilnih boja na bazi leuko bojila stupnjevit porast i smanjenje temperature uzrokuju različit efekt obojenja tijekom reverzibilne reakcije. Efekt histereze karakterističan je upravo za termokromne boje na bazi leuko bojila i njime se boja termokromnog uzorka može opisati kao funkcija temperature. Veća površina krivulje histereze označava veće kolorimetrijske razlike termokromnog uzorka izmjenjenog na istoj temperaturi prilikom zagrijavanja i hlađenja (Kulčar *et al.*, 2012; Panák *et al.*, 2012; Panák *et al.*, 2015; Hajzeri *et al.*, 2015). Na tržištu su dostupne reverzibilne i ireverzibilne boje na bazi leuko bojila s različitim aktivacijskim temperaturama T_A koje se uglavnom kreću od -15°C i 65°C . Većina aplikacija koje su u široj primjeni ograničene su na tri kategorije T_A ; na hladno ($\sim 10^\circ\text{C}$), na temperaturu blisku ljudskom tijelu ($\sim 31^\circ\text{C}$) i na vruće ($\sim 43^\circ\text{C}$) (Kulčar *et al.*, 2011). Reverzibilne termokromne boje s nižim T_A često se koriste kao indikatori koji upućuju na optimalnu temperaturu

rashlađenih pića za konzumaciju, te kao indikatori svježine i temperature u prehrambenoj industriji (Slika 1a). Termokromne boje koje se aktiviraju temperaturom ljudskog tijela mogu primjerice djelomičnim tiskom na dokumentima sakrivati određene informacije o autentičnosti, slojem koji dodiranjem postaje transparentan (Slika 1b). Visoke T_A često se koriste za aplikacije koje upućuju korisnika na previsoku temperaturu hrane ili pića za konzumaciju. Primjer takve primjene su temperaturni indikatori na dječjim bočicama koji služe kao upozorenje u slučaju previsokih temperatura (Slika 1c). Najčešća primjena ireverzibilnih termokromnih boja na bazi leuko bojila je za sterilizacijske indikatore u medicini te indikatore svježine lako kvarljivih prehrambenih proizvoda (Bamfield i Hutchings, 2010; Kulčar, 2010).

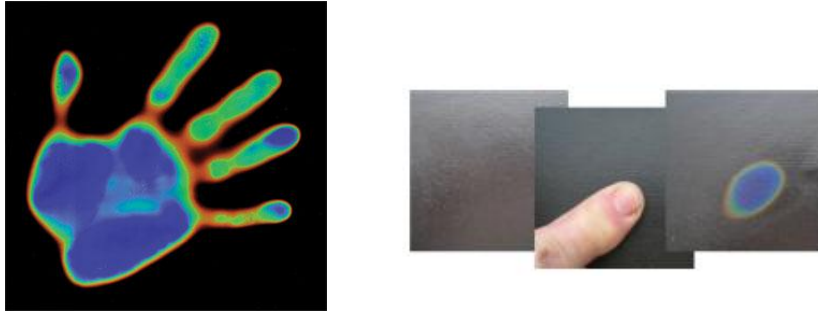


Slika 1. Primjeri primjene termokromnih boja na bazi leuko bojila u ambalažnoj industriji prehrambenih proizvoda (a) (LCR Hallcrest, Safetemp™, 2015), sigurnosnom tisku (b) (FX Pigments Pvt. Ltd., 2015), te za temperaturne indikatore rashlađenih pića (c) (ActInPak, 2016)

2.2.2. Termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mijenjaju svoje obojenje promjenom okolne temperature, no promjena obojenja započinje na definiranoj T_A i odvija se u području od nekoliko stupnjeva Celzijusa iznad T_A . To se područje naziva temperaturni aktivacijski raspon (*engl.* bandwidth, temperature activation region). Unutar tog raspona postupnim porastom temperature boja se mijenja redosljedom jednakom spektralnoj distribuciji boja prilikom loma vidljive svjetlosti, na isti način kao što je vidljivo pojavom duge, pa se u opisu termokromnog efekta ovih boja ponekad koristi izraz dugine boje (*engl.* rainbow color) (Slika 2). Izvan temperaturnog aktivacijskog raspona boja na bazi tekućih kristala je neobojena.

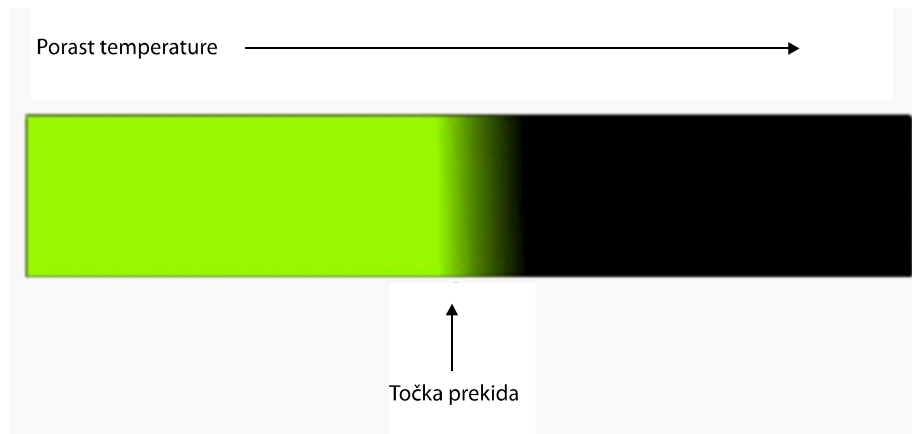
Promjena obojenja unutar aktivacijskog raspona započinje približno na T_A crvenom bojom, koja porastom temperature prelazi u narančastu, žutu, zelenu, plavu i potom ljubičasto plavu boju. Iznad gornje granice aktivacijskog područja ljubičasto plava boja postupno gubi svoj intenzitet obojenja te na određenoj temperaturnoj točki prelazi u potpuno neobojeno stanje. Ta se temperaturna točka naziva točka prekida (*engl.* clearing point) (LCR Hallcrest, 2014).



Slika 2. Otisnuta termokromna boja na bazi tekućih kristala (H.W.Sands Corp., 2015; Klanjšek Gunde et al., 2014)

Specifikacije proizvođača termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala sadrže informacije o T_A boje, temperaturnom aktivacijskom rasponu i točki prekida (H.W.Sands Corp., 2015). Termokromni efekt koji se manifestira optičkim promjenama unutar aktivacijskog područja boje na bazi tekućih kristala u literaturi se naziva igra boja (*engl.* color play). Temperaturni aktivacijski raspon boje naziva se još i raspon igre boja (*engl.* colour play interval) i u literaturi se definira kao raspon u kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo (Aitken *et al.*, 1996; Christie i Bryant, 2005; Christie *et al.*, 2007; Bamfield i Hutchings, 2010).

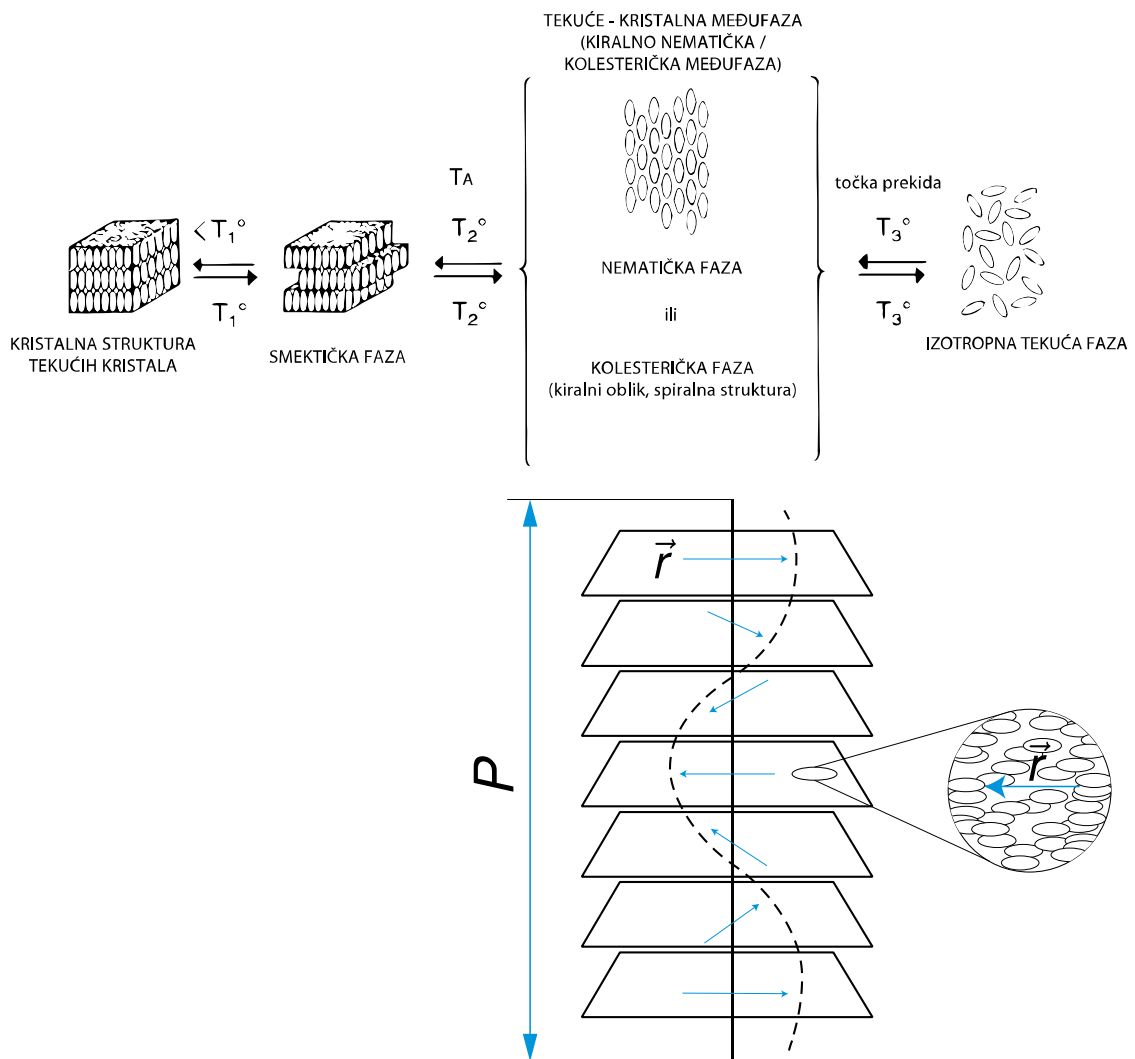
Prema tvrdnjama jednog od proizvođača tiskarskih boja na bazi tekućih kristala, ova vrsta boje može biti formulirana i tako da mijenja obojenje u samo jednu boju, odnosno ispod ili iznad T_A može prelaziti iz obojenog u neobojeno stanje i obrnuto. U tom slučaju efekt igre boja izostaje, odnosno promjena obojenja odvija se u samo jednom tonu (*engl.* single color change) (Slika 3) (LCR Hallcrest, Liquid crystal formulations, 2016).



Slika 3. Tekući kristali s jednobojnom promjenom obojenja (LCR Hallcrest, Liquid crystal formulations, 2016)

Molekule materijala koji tvore tekuće kristale izduljenih su oblika (*engl.* elongated molecules). Takav oblik molekula najznačajnije je svojstvo tekućih kristala, budući da njihov raspored u prostoru uzrokuje optički efekt igre boja. Na temperaturama nižim od T_A molekule su raspoređene u kristalnu strukturu. Postupnim porastom temperature tekući kristal prelazi u smektičku fazu (*engl.* smectic phase), u kojoj dolazi do paralelnog pomaka kristalnih ploha. Daljnjim porastom temperature tekući kristal prelazi u nematičku fazu (*engl.* nematic phase), koja kod nekih materijala može imati kiralni oblik. Kiralne molekule imaju karakterističnu spiralnu strukturu (*engl.* helix structure), koja se može održati u širini nekoliko stupnjeva Celzijusa. Daljnji porast temperature uzrokuje prijelaz tekućih kristala u izotropnu (tekuću) fazu (*engl.* isotropic liquid) (Slika 4).

Nematička faza koja oblikuje kiralni red jedina je faza koja je optički aktivna. Sage *et al* istraživali su nematičku fazu kolesteril acetata i benzoata, koje su generalizirali kao derivate kolesterola. Karakterističnu strukturu nazvali su kolesteričkom ili kiralno - nematičkom fazom. Prvo ime se često upotrebljava za strukturu svih tekućih kristala koji imaju optička svojstva boje u nekom temperaturnom intervalu. Kolesterička faza je međufaza između kristalne i izotropne faze i unutar nje se manifestira termokromni efekt tekućih kristala. Kod tiskarskih boja na bazi tekućih kristala temperaturni aktivacijski raspon, odnosno aktivno područje boje traje onoliko koliko i kolesterička međufaza (White i LeBlanc, 1999).



Slika 4. Shematski prikaz faznih promjena kolesteričkih i kiralno nematičkih tekućih kristala (LCR Hallcrest, 2014)

Tekuće - kristalnu fazu omogućavaju fleksibilni alkilni lanci na krajevima dugačkih organskih molekula tekućih kristala (*engl.* rod-like/rod-shaped molecules) (Sage, 2011; Seeboth i Löttsch, 2014). Kolesterička međufaza uvjetuje najmanje dvije fazne promjene u određenom temperaturnom području, koje za posljedicu imaju specifična dvojna svojstva tvari; svojstva kristala i svojstva tekućine. Molekule tekućih kristala imaju potpunu pozicijsku i orijentacijsku uređenost pri niskim temperaturama, dok pri visokim temperaturama dolazi do njihovog termičkog gibanja. U međufazi molekule tekućih kristala se još uvijek drže za kristalnu mrežu, ali radi termičkog gibanja njišu se oko svog ravnotežnog smjera i pozicije. Temperatura pri kojoj tekući kristal iz kristalnog stanja prelazi u međufazu naziva se prvo

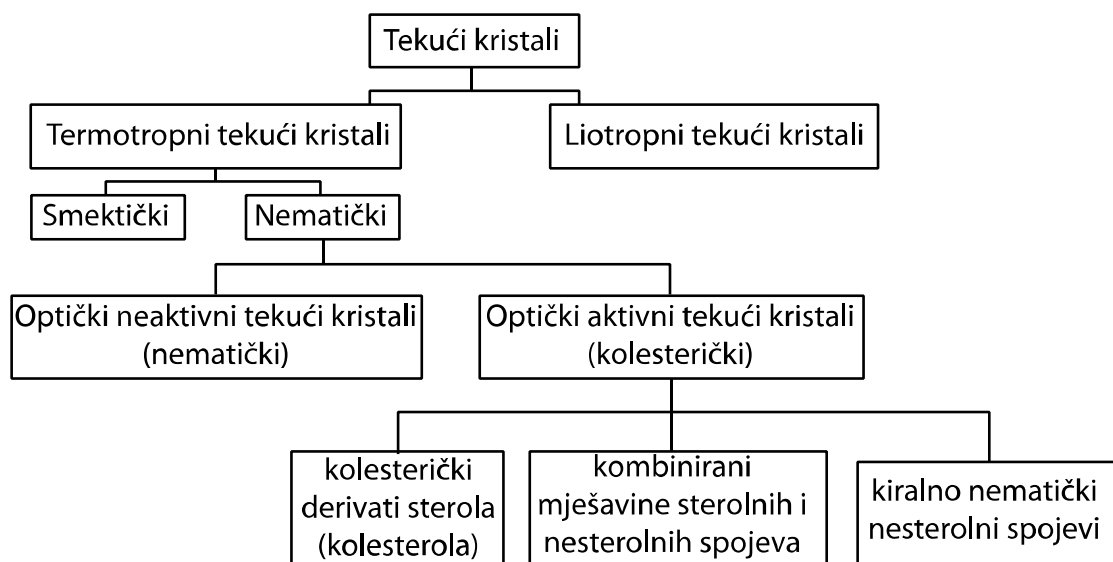
talište i označava T_A u kojoj boja započinje termokromni efekt. Daljnji porast temperature uzrokuje sve veće gibanje molekula i odmaka od ravnotežnog stanja. U kiralno nematičkoj fazi to znači da je udaljenost između susjednih molekula veća, što znači povećanje duljine spiralne strukture P (*engl.* pitch length). Kada se udaljenost između susjednih molekula tekućih kristala i dalje povećava, približava se temperaturi tališta što uzrokuje narušavanje stabilnosti kristalne strukture. Temperatura pri kojoj tekući kristal prelazi u izotropnu tekućinu označava prijelaz u tekuće stanje, pri čemu se svaka uređenost gubi, uz gibanje molekula. U ovoj fazi tekućeg kristala pozicijska uređenost molekulskih težišta izgubljena je djelomično ili u cijelosti (Vilfan i Mušević, 2002).

2.3. Optička svojstva termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala

Termokromni tekući kristali koji se najčešće primjenjuju u proizvodnji tiskarskih boja sastavljeni su od dugačkih molekula koje iz kristalne krutine faznom promjenom prelaze u izotropnu tekućinu. Međufaza između ova dva stanja predstavlja temperaturni aktivacijski raspon boje, a ovisno o svom kemijskom sastavu te fizičkim i kemijskim svojstvima, međufaza termokromnih tekućih kristala može biti kiralno nematička, kolesterička ili njihova međusobna kombinacija (Sage, 2011; LCR Hallcrest, 2014). Kolesterička međufaza dobila je svoj naziv po otkriću austrijskog kemičara Friedricha Richarda Reinitzera, koji je 1888. godine u svojim istraživanjima primijetio specifična optička svojstva tekućih kristala. Pri brzom hlađenju kolesteril acetata (derivata kolesterola), uočio je intenzivno obojenje, koje je pri padu temperature mijenjalo ton boje od plave preko svih boja u spektru sve do crvene. Više od stoljeća kasnije, temperaturno ovisne optičke promjene tekućih kristala uzrokovane kiralno nematičkom ili kolesteričnom međufazom još uvijek su predmetom intenzivnog znanstvenog interesa, posebno uzrok termokromnog efekta i komercijalna primjena (Sage, 2011).

Kiralno nematički i kolesterički tekući kristali spadaju u skupinu termotropnih (temperaturno ovisnih) tekućih kristala, kod kojih djelovanjem temperature dolazi do narušavanja strukture kristalne rešetke. Uz termotropne postoje i liotropni tekući kristali, kod kojih je otapalo uzrok narušavanja kristalne strukture. Termotropni tekući kristali se po svojoj kemijskoj strukturi dijele na nematičke i smektičke. Molekule smektičkih tekućih kristala imaju svojstvo visokog pozicijskog i orijentacijskog reda. Nematički tekući kristali karakteristični su po niskom pozicijskom i visokom orijentacijskom redu molekula. Smektički termotropni tekući kristali

nisu optički aktivni, dok se nematički dijele u optički aktivnu i optički neaktivnu skupinu. Optički aktivna skupina nematičkih tekućih kristala dijeli se prema kemijskom sastavu na kolesteričke, kiralno nematičke i kombinirane tekuće kristale. Klasifikacija termotropnih tekućih kristala prema strukturi, optičkoj aktivnosti i kemijskom sastavu prikazana je na Slici 5. Kolesterički tekući kristali sastoje se od derivata sterola, uglavnom derivata kolesterola. Kiralno nematički tekući kristali sastoje se od nesterolnih spojeva. Kombinirani tekući kristali su mješavine sterolnih i nesterolnih spojeva, a zajedničko svojstvo im je karakteristična spiralna struktura i iznimna optička aktivnost. Bez obzira na kemijski sastav, svi optički aktivni termokromni materijali nazivaju se kolesteričkim tekućim kristalima, iako ne moraju nužno sadržavati derivate kolesterola (Abdullah *et al.*, 2010; Tomašić, 2011; LCR Hallcrest, 2014).



Slika 5. Klasifikacija tekućih kristala prema strukturi i optičkoj aktivnosti (LCR Hallcrest, 2014)

Visoki stupanj strukturalne uređenosti kolesteričke međufaze glavno je obilježje tekućih kristala (Aitken *et al.*, 1996). Tekući kristali se u međufazi nalaze u stanju anizotropne tekućine, što znači da su kao vektori određeni veličinom i smjerom, odnosno da u različitim smjerovima imaju različita fizikalna svojstva (Stasiek i Kowalewski, 2002; Vilfan i Mušević, 2002; Bamfield i Hutchings, 2010; Seeboth i Löttsch, 2014). Unutar kolesteričke međufaze, odnosno aktivacijskog raspona boje, molekule tekućih kristala orijentirane su u određenom smjeru. Međufazu tekućih kristala karakteriziraju susjedni slojevi jednako orijentiranih

molekula koje se zakreću i vektor r , koji predstavlja smjer uzdužne osi molekula unutar pojedinog sloja, prati spiralni put (*engl.* helical path) (Slika 4) (LCR Hallcrest, 2014; Jakovljević *et al.*, 2016). Stupanj ovog efekta opisan je duljinom spiralne strukture P (*engl.* length of the helical path, pitch) koja je potrebna da se vektor r rotira za 360° . Vektor r (Slika 4) definiran je monomolekularnim orijentiranim molekulama tekućih kristala unutar pojedinog sloja. Unutar aktivacijskog područja boje tekući kristali formiraju spiralnu strukturu duljine P koja je ovisna o temperaturi.

Ukoliko je P usporedna s valnom duljinom upadne svjetlosti, te ako je upadna svjetlost paralelna sa spiralnom osi, svjetlo se reflektira na valnoj duljini jednakoj optičkoj vrijednosti P u odgovarajućem intervalu valnih duljina. Ova refleksija analogna je Braggovoj refleksiji od slojevite atomske strukture u kristalnim krutinama (Seeboth *et al.*, 2014). Matematički izraz Braggovog zakona za tekuće kristale glasi:

$$\lambda = nP \cdot \cos \vartheta, \quad (\text{jednadžba 1})$$

gdje je:

n - indeks refrakcije upadnog svjetla

P - duljina spiralne strukture

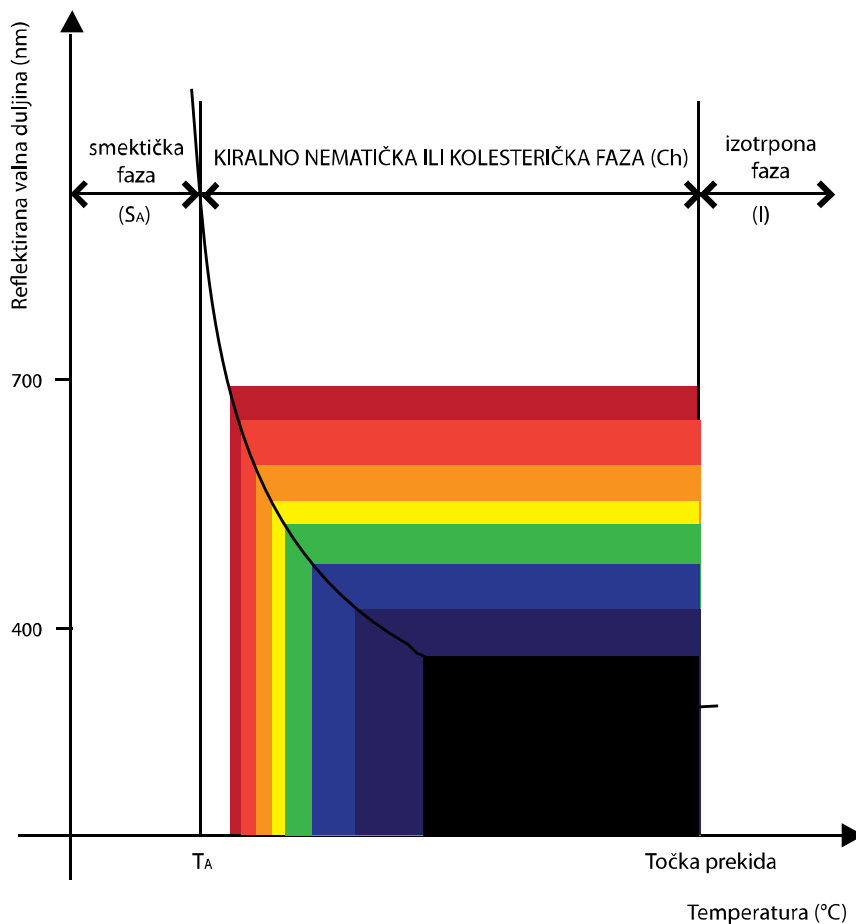
ϑ - kut između upadnog svjetla i smjera spiralne strukture

Boja koju vidimo ovisi o ϑ , a reflektirano svjetlo se porastom temperature pomiče prema kraćim valnim duljinama, odnosno P se smanjuje, prema kosinusnom zakonu (jednadžba 1) (Seeboth i Löttsch, 2014). Svjetlo koje se ne reflektira od molekularne strukture tekućih kristala se transmitira (Christie i Bryant, 2005; Sage, 2011; Jakovljević *et al.*, 2016).

Molekule tekućih kristala uspješno se prilagođavaju spiralnoj strukturi zbog svojstva kiralnosti. Kiralne molekule, od kojih su tekući kristali uglavnom sastavljeni, nemaju zrcalnu simetriju, odnosno mogu postojati u dva izomerna oblika (lijevom i desnom). Posljedica kiralnosti molekula tekućih kristala je optička aktivnost.

Optički efekt boja na bazi tekućih kristala uvjetovan je osnovnim fizičkim svojstvima tekućih kristala, a to su fazni prijelaz iz smektičke u kiralno nematičku ili kolesteričku međufazu (Slika 4), te formiranje spiralne strukture duljine P . Ukoliko dođe do refleksije upadne svjetlosti valne duljine $\lambda \sim P$ rezultat su refleksija svjetla s P ovisno o temperaturi, te

pomicanje vrijednosti refleksije prema kraćim valnim duljinama λ . Iz tog razloga efekt igre boja započinje crvenom bojom i postupnim porastom temperature prelazi u narančastu, žutu, zelenu, plavu i ljubičasto plavu boju. Termokromni efekt ove vrste tiskarskih boja temelji se na selektivnoj refleksiji svjetla od karakteristične molekularne strukture tekućih kristala (Jakovljević *et al.*, 2013; Seeboth *et al.*, 2014). Reflektirane valne duljine tekućih kristala u ovisnosti o temperaturi rezultiraju dominantnim efektom zelene i plave boje, koje se manifestiraju u širim rasponima valnih duljina, dok se crvena i žuta boja pojavljuju u mnogo užem području (Slika 6), što odgovara vizualnom dojmu efekta igre boja. Aktivacijsko područje boje ograničeno je smektičkom fazom ispod donje točke prekida (*eng.* lower clearing point), odnosno ispod T_A , te izotropnom (tekućom) fazom iznad gornje točke prekida. Unutar smektičke i izotropne faze boja na bazi tekućih kristala je u neaktiviranom, odnosno neobojenom stanju, a boja koja se mjeri u ovim fazama ovisi o boji tiskovne podloge (Smith *et al.*, 2001; Christie, Bryant, 2005).



Slika 6. Karakteristične valne duljine reflektirane svjetlosti tekućih kristala u ovisnosti o temperaturi (Stasiek i Kowalewski, 2002; Stasiek *et al.*, 2006)

U dosadašnjim istraživanjima kiralno nematička faza imala je ključnu ulogu u razumijevanju optičkih svojstava tekućih kristala. Objašnjenje odnosa svih faznih struktura kiralno nematičkih i kolesteričkih tekućih kristala predstavlja jedno od glavnih postignuća u ranom razvoju znanosti o tekućim kristalima (Sage, 2011).

2.4. Primjena termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala

Tiskarske boje na bazi tekućih kristala korisne su i upotrebljive jedino u aktivacijskom rasponu boje, odnosno kolesteričkoj međufazi. Jedinstvenost boja na bazi tekućih kristala očituje se u temperaturno ovisnom optičkom efektu igre boja, koji se može manifestirati na predvidiv i ponovljiv način. Aktivacijski rasponi boje mogu biti različiti, a dvije osnovne kategorije uključuju uskopojasne i širokopojasne boje na bazi tekućih kristala. Uskopojasni termokromni tekući kristali imaju temperaturni raspon između 0.5°C i 4°C u kojem aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo, dok je kod širokopojasnog tipa taj raspon između 5°C i 30°C . Na tržištu su dostupne uskopojasne i širokopojasne boje na bazi tekućih kristala s početnim T_A u području između -30°C i 120°C . Većina aplikacija se ipak temelji na T_A između 0°C i 50°C . Specifičnost boja na bazi tekućih kristala očituje se i u uvjetima koje je potrebno zadovoljiti za njihovu uspješnu primjenu. Osnovni zahtjevi za primjenu i optimalan vizualni efekt ove vrste boja su mikrokapsulacija i tisak na tiskovnu podlogu crne boje (Abdullah *et al.*, 2010; LCR Hallcrest, 2014; Seeboth i Löttsch, 2014; Seeboth *et al.*, 2014).

2.4.1. Mikrokapsulacija

Mikrokapsulacija aktivnog termokromnog materijala jedan je od osnovnih zahtjeva za uspješnu primjenu termokromnih boja. Aktivni termokromni materijal ovim se postupkom štiti od negativnih utjecaja okoline. U počecima primjene termokromni tekući kristali su se primjenjivali u tankim slojevima između dvije folije na crnoj podlozi. Pojavom mikrokapsulacije počinje razvoj i primjena tekućih kristala u tisku. Kod tiskarskih boja na bazi tekućih kristala mikrokapsule s termokromnim materijalom najčešće su dispergirane u vezivu. Mikrokapsula se sastoji od unutarnje i vanjske faze. Unutarnja faza sadrži termokromni materijal odnosno nositelja obojenja. Vrsta aktivnog termokromnog materijala unutar kapsule određuje mehanizam promjene obojenja koji se kod boja na bazi tekućih kristala razlikuje u odnosu na leuko bojila (Jakovljević *et al.*, 2013). Temperatura aktivacije

T_A određena je unutarnjom fazom mikrokapsule. Vanjska faza tvori zaštitni sloj oko prve, unutarnje faze i najčešće se sastoji od polimernog materijala topivog u vodi. Postoji nekoliko metoda mikrokapsulacije, a izbor metode ovisi o više faktora, kao što su kasnija primjena, željena veličina mikrokapsula, termalna stabilnost i ostalo (White i LeBlanc, 1999). U postupku mikrokapsulacije unutarnja faza miješa se velikom brzinom u vodi kako bi se termokromni materijal izdvojio u malim pojedinačnim kapljicama. Zatim se dodaje polimerni materijal koji tijekom miješanja obavija svaku pojedinačnu kapljicu termokromnog materijala i oko nje tvori tanku opnu. Nastale mikrokapsule s vodom tvore emulziju sličnu emulziji ulja u vodi. U procesu mikrokapsulacije uvjeti poput brzine miješanja, temperature i pH vrijednosti strogo su kontrolirani. Veličina mikrokapsula koja se u ovom procesu definira ovisi o odabranoj tehnici tiska i kasnijoj primjeni. U literaturi su navedeni različiti podaci o promjerima mikrokapsula tekućih kristala, a navode se rasponi između 5 i 50 μm (LCR Hallcrest, Color Change Basics, Microencapsulation, 2016), 10 i 150 μm (Stasiek i Kowalewski, 2002), te 10 i 15 μm (Abdullah *et al.*, 2010).

Mikrokapsulacijom se sprječava aglomeriranje čestica termokromnog materijala na bazi tekućih kristala. Proces mikrokapsulacije također omogućava miješanje više boja na bazi tekućih kristala različitih T_A , čime je moguće postići nekoliko temperaturnih aktivacijskih raspona unutar jedne boje. Svojstva pojedinačne mješavine tekućih kristala zaštićena su vanjskom fazom mikrokapsule.

Osim mikrokapsulacijom, termokromni materijali na bazi tekućih kristala mogu se zaštititi i pomoću nepropusnog materijala s obje strane u obliku laminiranih slojeva. U tom je slučaju nužno da je donji sloj supstrat crne boje. Na donji sloj nanosi se tekući kristal koji se s gornje strane štiti transparentnim nepropusnim slojem. Mikrokapsulacija je ipak trenutno najraširenija i najuspješnija metoda kemijske stabilizacije i zaštite tekućih kristala (LCR Hallcrest, 2014). Zaštita aktivnog termokromnog materijala mikrokapsulacijom također omogućava jednostavno rukovanje i tisak tankih slojeva na bilo koju vrstu tiskovne podloge (Jakovljević *et al.*, 2016).

2.4.2. Karakteristike tiskovne podloge za boje na bazi tekućih kristala

Uz mikrokapsulaciju, ton boje tiskovne podloge na koju se tiska boja na bazi tekućih kristala drugi je najvažniji zahtjev za uspješnu primjenu ove vrste boja. Kako bi optički efekt igre boja tekućih kristala bio što izraženiji preporuča se njihovo apliciranje na crnu ili vrlo tamnu podlogu. Upadno svjetlo koje se nije reflektiralo od tekućih kristala se transmitira kroz sloj boje i nailazi na tiskovnu podlogu. Daljnja refleksija/apsorpcija tog transmitiranog svjetla ovisi o tonu tiskovne podloge. Ukoliko se boja na bazi tekućih kristala promatra u odnosu na bijelu tiskovnu podlogu, tekući kristali i pozadina reflektiraju sve valne duljine i efekt igre boja nije vidljiv. Ukoliko je ton tiskovne podloge vrlo taman ili je podloga potpuno crna, transmitirano svjetlo se apsorbira i selektivna refleksija svjetla od tekućih kristala manifestira se kao efekt igre boja (Christie i Bryant, 2005; Bamfield i Hutchings, 2010; Sage, 2011).

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu se otiskivati na različite vrste tiskovnih podloga. Dosadašnja kolorimetrijska istraživanja mikrokapsuliranih boja na bazi tekućih kristala pretežno su se odnosila na njihovu aplikaciju na tekstilnu i poliestersku podlogu (Christie i Bryant, 2005; Ibrahim, 2012). Ograničavajući faktori kod upotrebe tekstila kao tiskovne podloge u radu s bojama na bazi tekućih kristala su niska zasićenost bojom kao rezultat, tamni ton tiskovne podloge kao jedan od uvjeta uspješne primjene te visoki troškovi primjene (White i LeBlanc, 1999).

Vrlo dobri rezultati optičkog efekta igre boja dobivaju se nanošenjem boje na bazi tekućih kristala na transparentnu plastičnu podlogu. Crna pozadina osigurava se dodatnim tiskom u crnoj boji ili (češće) laminacijom dodatnog sloja crne boje. Osim izvrsnih rezultata optičkog efekta, laminacijom se postiže i poboljšana zaštita od štetnih kemijskih utjecaja, ali i obostrana mehanička zaštita. Razvoj aplikacija koje bi se temeljile na tisku tekućih kristala na papirne tiskovne podloge trenutno se tek istražuje. U odnosu na plastičnu tiskovnu podlogu, primjena papira kao tiskovne podloge mogla bi osigurati niže troškove pojedinih aplikacija. No, rad s bojama na bazi tekućih kristala u kombinaciji s papirnim tiskovnim podlogama zahtijeva poseban oprez i pažnju kako bi se osigurali prihvatljivi i ponovljivi rezultati (Sage, 2011; Jakovljević *et al.*, 2016). Iz tog razloga većina aplikacija koje koriste boje na bazi tekućih kristala trenutno uključuje neupojne tiskovne podloge poput prozirne folije ili poliestera.

2.4.3. Tisak i sušenje boja na bazi tekućih kristala

Tiskarske boje s mikrokapsuliranim termokromnim materijalom mogu se otiskivati svim glavnim tehnikama tiska; ofsetnim tiskom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom. Termokromne boje na bazi tekućih kristala, kao i boje na bazi leuko bojila, imaju slabiju pokritnost tiskovne površine u odnosu na konvencionalne tiskarske boje. Jedan nanos boje obično nije dovoljan za potpuno prekrivanje tiskovne podloge uz optimalan termokromni efekt. Tehnika sitotiska za sada daje najbolje rezultate pri radu s termokromnim bojama. Jedna od prednosti sitotiska je postizanje debljih nanosa boje u odnosu na druge tehnike tiska. Za optimalni termokromni efekt boja na bazi tekućih kristala preporuča se debljina suhog sloja boje na otisku od 50 do 100 μm . Optimalna debljina sloja boje na otisku ovisi o uvjetima u tisku, karakteristikama tiskovne podloge i formulaciji same tiskarske boje. Debljina suhog sloja boje na otisku koja je veća od optimalne rezultira sporijom pojavom crvene boje iznad definirane T_A (LCR Hallcrest, 2014).

U tehnici sitotiska tiskarska boja protiskuje se kroz sito pomoću rakela na materijal na koji se otiskuje. U odnosu na ostale tehnike tiska, u sitotisku su potrebne manje pritisne sile pri prijenosu tiskarske boje na tiskovnu podlogu, što smanjuje mogućnost oštećenja mikrokapsula. Promjer mikrokapsula sitotiskarskih termokromnih boja u pravilu je veći u odnosu na mikrokapsule boja za ostale tehnike tiska. Ukoliko na veći promjer mikrokapsule utječe količina aktivnog termokromnog materijala unutarne faze, a ne sam polimerni materijal vanjske faze, vizualni termokromni efekt boja na bazi tekućih kristala je jače izražen. Manji promjer mikrokapsula znači i manju količinu termokromnog materijala unutar mikrokapsule, što uzrokuje slabiji termokromni efekt. Pretpostavlja se da manji promjer mikrokapsula termokromnih boja na bazi leuko bojila za ofsetnu tehniku tiska uzrokuje slabije rezultate termokromnih otisaka u odnosu na ostale tehnike tiska (Panák, 2010). U ofsetnoj tehnici tiska motiv s tiskovne forme prenosi se na tiskovnu podlogu ofsetnim cilindrom (indirektno). Pritisne sile tijekom ove tehnike tiska uvjetuju veću mehaničku stabilnost pigmenta, pa su veličine čestica pigmenta manjeg promjera u odnosu na sitotiskarske boje (Kulčar, 2010).

U pripremi tiskarske boje mikrokapsulirana tekuće - kristalna disperzija umješava se u polimerno vezivo. Permeabilnost mikrokapsula prema otapalima uvjetuje upotrebu polimera pogodnih za vodene disperzije. U tu svrhu koriste se polimeri topivi u vodi (poput polivinil alkohola) ili polimerne emulzije, kao što su akrili ili poliuretani, koji utječu na veću otpornost

mikrokapsula. Sastav veziva tiskarske boje uvjetuje odabir tehnike tiska i determinira način sušenja boje. Za razliku od boja niskih viskoznosti koje zahtijevaju otiskivanje tehnikama ink jet-a ili dubokog tiska, sitotisak kao najzastupljenija tehnika tiska u radu s bojama na bazi tekućih kristala zahtjeva visoku viskoznost tiskarske boje.

Kvalitetno formulirana tiskarska boja nakon tiska i sušenja ostaje na tiskovnoj podlozi u ravnomjernom sloju. Debljina mokrog sloja tiskarske boje na podlozi reducira se, odnosno sakuplja tijekom sušenja boje. Tijekom sušenja dolazi do deformacije mikrokapsula iz kružnog u eliptični oblik, čime se povećava površina svake mikrokapsule i refleksija svjetla od tekućih kristala. Stupanj deformacije mikrokapsule ovisi o prilagodljivosti vanjske polimerne faze mikrokapsule, koja je ograničena napetošću oko tekućeg sadržaja unutarnje faze (Sage, 2011; Seeboth i Löttsch, 2014; Jakovljević *et al.*, 2016).

2.4.4 Stabilnost i zaštita tiskarskih boja na bazi tekućih kristala

Termokromne tiskarske boje imaju svojstvo niske stabilnosti prilikom izlaganja svjetlu i visokim temperaturama. Istraživanja stabilnosti boja na bazi leuko bojila rezultirala su opadanjem dinamičkih svojstava boje te promjenom histereznih efekata (Klanjšek Gunde *et al.*, 2011). Navedene promjene rezultat su izlaganja boja na bazi leuko bojila visokim temperaturama (200°C) i UV zračenju u duljim vremenskim periodima (10 sati u kontinuitetu) (Friškovec *et al.*, 2013). Mikrokapsule tekućih kristala termokromne tiskarske boje iznimno su osjetljive na niz utjecaja iz okoline. Negativan utjecaj na funkcionalnost ovih boja imaju UV zračenje, hlapiva organska otapala (na primjer ketoni i esteri), masti, voskovi i monomeri prisutni u UV bojama. Ovisno o stupnju djelovanja navedenih spojeva na mikrokapsule tekućih kristala, može doći do postupnog oštećenja mikrokapsula i narušavanja stabilnosti boje ili do potpune degradacije mikrokapsula. Proces degradacije odvija se na polimernom materijalu vanjske faze mikrokapsule. Bez zaštitnog polimernog sloja tekući kristali zadržavaju stabilnost u periodu od nekoliko sati do nekoliko dana, ovisno o uvjetima kojima je tekući kristal izložen. Stabilnost mogu narušiti već i vrlo male količine štetnih spojeva koji uzrokuju promjenu optičkih svojstava boje pri definiranoj T_A . U slučaju potpune degradacije mikrokapsula, termokromni efekt nije moguće postići i boja gubi svoju osnovnu funkciju (LCR Hallcrest, 2014).

Tiskarske boje na bazi tekućih kristala, kao i boje na bazi leuko bojila, baziraju se na organskom materijalu, što doprinosi nestabilnosti mikrokapsula (White i LeBlanc, 1999). S

obzirom na osjetljivost organskih materijala na svjetlo, stabilnost organskih termokromnih „pigmenata“ niža je u odnosu na pigmente konvencionalnih tiskarskih boja. Zaštitni sloj koji apsorbira UV zračenje može pridonijeti očuvanju dinamičkih svojstava termokromne boje (Friškovec *et al.*, 2010 i 2013). Slaba postojanost termokromnih boja na UV zračenje ograničava njihovu primjenu na aplikacije koje ne podrazumijevaju direktno izlaganje sunčevom svjetlu (Kulčar, 2010; Kulčar *et al.*, 2012).

Mikrokapsulirane tiskarske boje na bazi tekućih kristala također imaju slabu otpornost na otiranje i abraziju. Svi navedeni štetni utjecaji uvjetuju zaštitu ove vrste tiskarskih boja. Preporuča se zaštita transparentnim laminatnim slojem koji ne sadrži plastifikatore i apsorbira UV zračenje. Boja na bazi tekućih kristala trebala bi biti potpuno suha prije apliciranja transparentnog sloja pomoću visoke temperature. Ipak, zaštita laminacijom može biti riskantan postupak ukoliko je temperatura samog procesa previsoka. Izlaganje boja na bazi tekućih kristala temperaturama višim od 50°C povećava opasnost od degradacije termokromnog materijala. Ukoliko se aplikacija s bojama na bazi tekućih kristala dulje vrijeme izlaže temperaturama višim od gornje granice aktivacijskog područja, odnosno točke prekida, narušavanje stabilnosti boje može uzrokovati pojavu histereznog efekta (Smith *et al.*, 2001; Abdullah *et al.*, 2010; LCR Hallcrest, 2014). Boje na bazi tekućih kristala moguće je zaštititi i određenim vrstama lakova ili premaza, za koje je također poželjno da apsorbiraju UV svjetlo te da njihova kemijska struktura nema negativan utjecaj na stabilnost mikrokapsula. Neovisno o tome koja vrsta zaštite mikrokapsulirane boje se koristi, preporučeno je ispitati optička svojstva probnog uzorka, kako bi se utvrdila kompatibilnost boje i zaštitnog materijala.

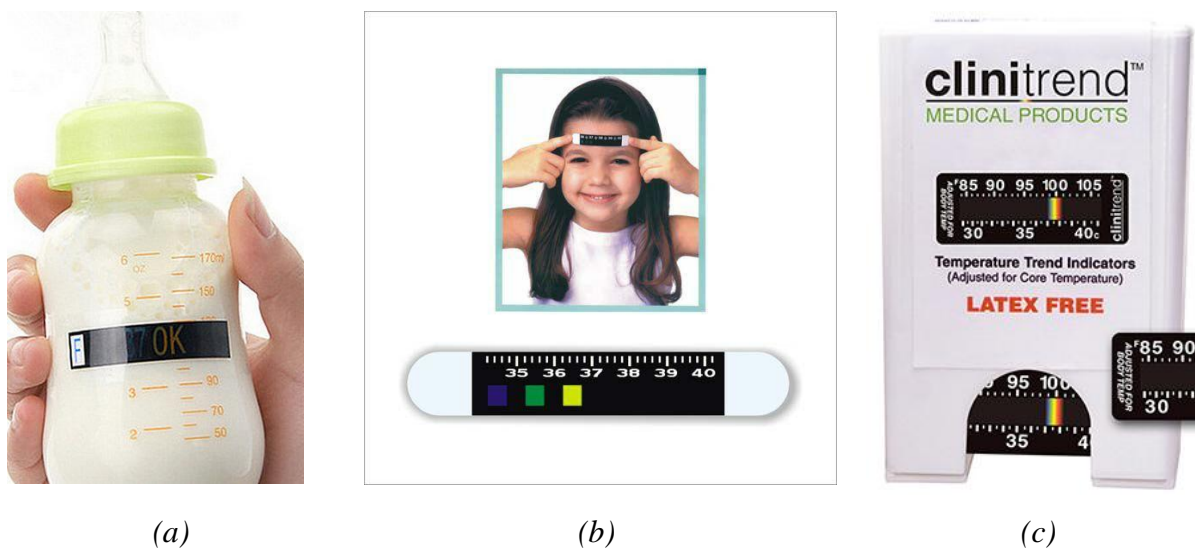
Važno je istaknuti da su stabilnost i životni vijek aplikacije koja koristi boju na bazi tekućih kristala povezani sa svim komponentama tog funkcionalnog sustava, a ne isključivo i samo s tekućim kristalima (Stasiek i Kowalewski, 2002; Sage, 2011; LCR Hallcrest, 2014). Tiskarsku boju na bazi tekućih kristala preporuča se skladištiti na suhom i tamnom mjestu, u definiranim temperaturnim uvjetima koji ovise o T_A (na primjer boja s $T_A = 25^\circ\text{C}$ čuva se na temperaturi između 20 i 25°C). Prema tvrdnji proizvođača, u navedenim uvjetima boja zadržava svoja svojstva i ima rok trajanja (*engl.* shelf life) do 6 mjeseci od trenutka proizvodnje.

2.4.5. Primjeri primjene termokromnih boja na bazi tekućih kristala

Svojstva niske stabilnosti i svjetlostalnosti boja na bazi tekućih kristala najveća su prepreka njihovoj široj komercijalnoj primjeni. Znanstvena istraživanja koja potvrđuju tu činjenicu stavljaju naglasak na potrebu za poboljšanjem ovih svojstava u budućnosti. Promjena optičkih svojstava boje kao posljedica dugotrajnijeg izlaganja temperaturama višim od 50 °C također doprinosi ograničenjima u primjeni. Zahtjev crne podloge u primjeni tiskarskih boja na bazi tekućih kristala djeluje kao negativan faktor u manjoj mjeri. Primjeri primjene tekućih kristala dostupni u literaturi temelje se na mješavinama i premazima mikrokapsuliranih tekućih kristala koji se u mnogo slučajeva po svojstvima izjednačavaju s tiskarskim bojama. Mikrokapsulirani tekući kristali na tržištu su dostupni u tekućem obliku, u obliku spreja, premaza i tiskarskih boja (Abdullah *et al.*, 2010; LCR Hallcrest, 2014). Najčešće se ipak nude različite vrste gotovih otisnutih proizvoda s bojama na bazi tekućih kristala. U ponudi je široka paleta proizvoda za različite namjene, pa je uz svaki zaseban proizvod dostupna specifikacija s opisom mogućnosti i uputama za upotrebu.

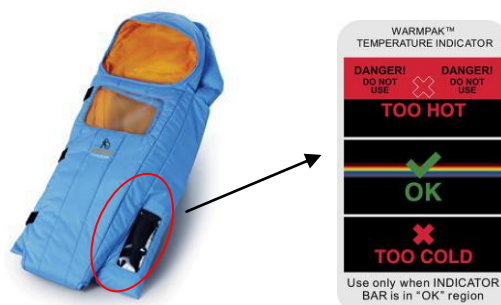
Intenzivni razvoj i znanstveno istraživanje u području tekućih kristala ukazali su na brojne mogućnosti primjene ovih kompleksnih materijala. Reverzibilna promjena obojenja uz efekt igre boja funkcionalna su svojstva boja na bazi tekućih kristala i koriste se uglavnom u aplikacijama koje prate temperaturne uvjete okoline ili supstrata, odnosno proizvoda na koji su aplicirane. Najčešće se primjenjuju za različite vrste temperaturnih indikatora, kao što su stupnjeviti indikatori temperature prostorije. Većina indikatora ove vrste sastoji se od tri sloja; crni pozadinski sloj, sloj otisnute boje na bazi tekućih kristala, te zaštitni sloj od prozirnog poliestera (Seeboth i Löttsch, 2008). Indikatori u obliku naljepnica su fleksibilni, mogu se aplicirati na bilo koji tip podloge i u mnogo slučajeva mogu zamijeniti digitalne termometre. Prednosti temperaturnih indikatora s bojama na bazi tekućih kristala su jednostavnost očitavanja i primjene.

Tekući kristali s višim T_A koriste se za indikatore upozorenja na dječjoj opremi kao što su bočice za hranu i piće (Slika 7a) ili kadice za kupanje. Indikatori upozorenja mogu se postavljati direktno na površine koje se zagrijevaju do temperature opasne za kontakt s kožom, poput vanjske strane pećnice, radijatora i slično. Indikatori povišene tjelesne temperature proizvode se u obliku trakica koje se naslanjaju na čelo i vjerojatno spadaju u jedan od najpoznatijih proizvoda temeljenih na tekućim kristalima (Slika 7b, c).



Slika 7. Primjena boje na bazi tekućih kristala kod indikatora temperature sadržaja dječje bočice (a) (AliExpress, 2016) i indikatora tjelesne temperature (b, c) (Rediff 2016, LCR Hallcrest ClinitrendTM, 2016)

Temperaturni indikatori mogu biti otisnuti i u kombinacijama više boja na bazi tekućih kristala različitih T_A . Primjer primjene takve vrste indikatora prikazan je na Slici 8, a koristi se u indicaciji temperature medicinskih grijača, kojima se regulira temperatura novorođenčadi kod zdravstvenih komplikacija, kao što je pothlađenost nastala uslijed niske porođajne težine. Temperaturni uvjeti kontroliraju se vizualno i nije potreban dodatni izvor energije za njihovo nadziranje.



Slika 8. Primjena indikatora za praćenje temperaturnih uvjeta na medicinskom grijaču (LCR Hallcrest, SafeTempTM Temperature Indicators, 2016)

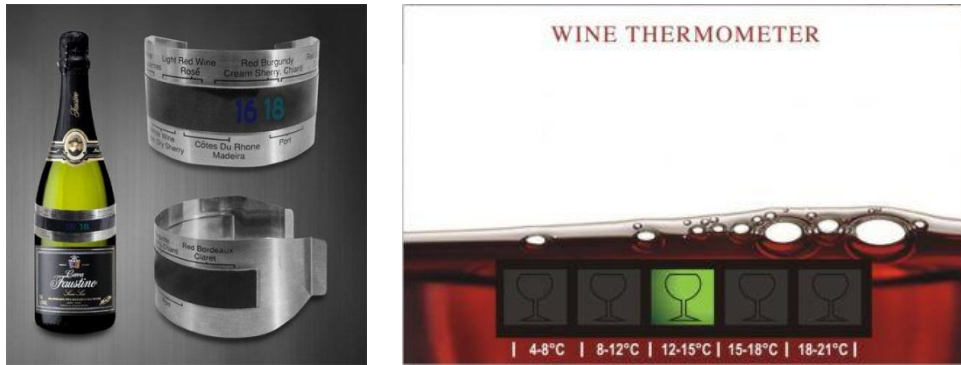
Kao indikatori praćenja temperaturnih uvjeta tekući kristali mogu osigurati vizualnu kontrolu pakiranih i skladištenih proizvoda ili praćenje proizvodnih uvjeta ukoliko se koriste u pogonu (Jakovljević *et al.*, 2012). Primjer primjene indikatora koji se koristi u kontroli temperaturnih uvjeta hrane i kozmetičkih proizvoda na policama trgovina prikazan je na Slici 9. Ovaj tip indikatora temelji se na jednobojnoj promjeni obojenja tekućih kristala i aktivira se samo u slučaju nedozvoljenih temperaturnih uvjeta u neposrednoj okolini određenog proizvoda. Primjenom ovakvih indikatora mogu se pratiti promjene temperaturnih uvjeta do kojih može doći zbog neispravne ventilacije, kvarova rashladnih uređaja i slično.



Slika 9. Temperaturni indikatori na bazi tekućih kristala za kontrolu proizvoda na policama trgovina (LCR Hallcrest, SafeTemp™ Temperature Indicators, 2016)

U literaturi se navodi primjena indikatora na bazi tekućih kristala kod nadzora temperaturnih uvjeta skladištenja cjepiva i zaliha krvi (Sage, 2011).

Niže T_A tekućih kristala pogodne su za indikatore na ambalaži namirnica koje se čuvaju ili konzumiraju na preporučenoj optimalnoj temperaturi, kao što su određene vrste vina (Slika 10). Primjer na Slici 10 prikazuje temperaturni indikator s bojom na bazi tekućih kristala za butelju vina, koji je dizajniran tako da se u obliku metalnog prstena stavlja na bocu i može koristiti više puta (Bamfield i Hutchings, 2010; Sage, 2011; LCR Hallcrest, 2014; Huizhou Fortime Colourchange Technology Co., Ltd, 2016). Kvalitetan kontakt staklene površine i temperaturnog indikatora presudan je faktor u pravilnoj indikaciji temperature.



Slika 10. Temperaturni indikatori s bojom na bazi tekućih kristala namijenjeni za vinske butelje (Huizhou Fortime Colourchange Technology Co., Ltd, 2016)

Na tržištu su dostupni mikrokapsulirani tekući kristali otisnuti na poliestersku podlogu namijenjeni za vizualizaciju temperaturnih promjena materijala nastalih kao posljedica vodljivosti, zračenja, konvekcije, trenja ili izolacije. Mješavine na bazi tekućih kristala koriste se za testiranje elektroničkih sklopova, budući da je njihovom primjenom moguće uočiti prekinute strujne krugove i neispravne uređaje. Proizvodi temeljeni na kolesteričkim tekućim kristalima koriste se u studijama vizualizacije toka i prijenosa topline (Christie i Bryant, 2005; Kakade *et al.*, 2009; Abdullah *et al.*, 2010; LCR Hallcrest Research & Testing Products, 2016).

Mikrokapsulirani tekući kristali mogu se koristiti u temperaturnom mapiranju površina kako bi se utvrdila raspodjela, stabilnost i varijacija temperature u određenim uvjetima i u određenom vremenskom periodu. Ova se metoda nazive tekuće kristalna termografija (*engl.* liquid crystal thermography) (Abdullah *et al.*, 2010; Sage, 2011; Seeboth i Löttsch, 2014).

Otisci termokromnom bojom na bazi tekućih kristala ne mogu biti reproducirani fotokopiranjem, pa je njihova primjena moguća u području sigurnosnog tiska i zaštite robnih marki. Jedinstveni efekt igre boja koji je moguće detaljno podešavati prilikom proizvodnje ovih tiskarskih boja može biti prednost u primjeni ako se radi o sustavima zaštite. Za potrebe sigurnosnog tiska na tržištu se nalaze i pod imenom optički varijabilne boje (*engl.* optically variable inks). U kombinaciji s hologramima ili fluorescentnim bojama kolesterički tekući kristali mogu se koristiti kao dodatna zaštita kod čekova, putovnica i ostalih vrijednosnih dokumenata. S obzirom na to da je boja izvan aktivacijskog područja transparentna, određena informacija ili natpis može se pojavljivati samo u određenom temperaturnom rasponu, odnosno aktivacijskom području boje (Kerry i Butler, 2008; Bamfield i Hutchings, 2010).

U kombinaciji s vodljivim bojama, boje na bazi tekućih kristala primjenjuju se za izradu baterijskih testera.

Proizvodi temeljeni na kolesteričkim tekućim kristalima koristili su se u području medicinske termografije kao pomoć pri neinvazivnoj dijagnostici poremećaja cirkulacije, malignih bolesti i upalnih stanja. Kasniji pad cijene infracrvenih kamera uz ostale prednosti te tehnologije doveo je do sve manje upotrebe tekućih kristala u navedenom području. Određene vrste tekućih kristala vrlo visokih T_A (iznad 100°C) koriste se kao indikatori sterilizacije u laboratorijima (Christie i Bryant, 2005; Stasiek *et al.*, 2006; Abdullah *et al.*, 2010; Sage, 2011; Chowdhury *et al.*, 2013).

Postoji određeni broj aplikacija temeljenih na bojama na bazi tekućih kristala čija primjena nije zaživjela u širokoj komercijalnoj upotrebi, poput detektora radijacije, detektora hlapivih kemijskih spojeva, te indikatora razine sadržaja u spremnicima (Slika 11) (LCR Hallcrest, 2014).



*Slika 11. Indikator razine sadržaja plinskog spremnika
(A Good Life Innovations Company, 2015)*

Mogućnosti i područje primjene boja na bazi tekućih kristala mogu se proširiti posebnim modifikacijama efekta igre boja. Ako se u boju na bazi tekućih kristala dodaju određena bojila, promjena obojenja odvija se u drugačijim tonovima. Osim već spomenutog tona tiskovne podloge, na efekt igre boja može se dodatno utjecati zaštitnim lakovima i premazima u određenoj boji. Primjena dvije ili više boja na bazi tekućih kristala različitih T_A na istu tiskovnu podlogu osiguravaju jedinstveni višestruki efekt igre boja.

2.5. Kolorimetrijsko ispitivanje boja i prikaz kromatičnih koordinata u CIELAB sustavu

U percepciji boje, odnosno njenom psihofizičkom doživljaju sudjeluju tri faktora; izvor svjetla, objekt i vizualni sustav. Instrumentalna ili objektivna kvantifikacija obojenja definira se kao mjerenje boja, a CIELAB sustav se u tu svrhu najčešće koristi. Ime je dobio po međunarodnom udruženju za osvjetljenje koje je utemeljitelj znanosti o boji CIE (*fra.* Comission Internationale de l'éclairage). CIELAB prostor boja temelji se na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji. Prednost CIELAB sustava u odnosu na ostale prostore boja je akromatska os svjetline, koja je uvedena kao treća dimenzija. Jednake udaljenosti u različitim dijelovima sustava bliže su percepciji ljudskog oka, pa se CIELAB sustav smatra najprikladnijim za kvantitativnu interpretaciju boje. Kvantitativno vrednovanje boje zahtijeva definiranje standardnog iluminanta, odnosno standardnu vrstu rasvjete i njenu spektralnu raspodjelu, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta, te vizualni sustav sa spektralnom osjetljivosti oka na svjetlost različitih valnih dužina, koja je predstavljena standardnim promatračem.

Kolorimetrijske vrijednosti otisaka i kvantifikacija obojenja može se instrumentalno odrediti mjernim uređajima kao što su spektrometri, kolorimetri, spektrofotometri i spektroradiometri. Spektrometar je uređaj koji mjeri spektralnu refleksiju ili transmisiju u području različitih valnih duljina. Podaci koji se dobivaju spektralnim ispitivanjem su tristimulusne vrijednosti ili kromatične koordinate, definirane kao kolorimetrijske vrijednosti. Prema metodi mjerenja svi instrumenti se mogu klasificirati u skupinu uređaja koja direktno mjeri kolorimetrijske vrijednosti ili u skupinu uređaja koja preračunava te vrijednosti iz spektralnog mjerenja (Berns, 2000). Tristimulusne vrijednosti X , Y i Z izračunavaju se prema sljedećoj formuli:

$$X = k \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

$$k = 100 / \int S(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

Raspon integrala je 380 - 780nm.

$S(\lambda)$ predstavlja relativnu količinu energije koju zrači standardna vrsta rasvjete u pojedinim dijelovima spektra.

$R(\lambda)$ predstavlja spektralnu refleksiju uzorka.

$\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ i $\bar{z}(\lambda)$ su teorijske funkcije uspoređivanja boja.

k - normalizacijska konstanta koja se koristi da bi raspon tristimulusnih vrijednosti bio 0 - 100, te Y za izvor svjetlosti bio 100.

Koordinate CIELAB prostora boja izračunavaju se iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X , Y i Z , preko definiranih matematičkih izraza:

$$L^* = 116 (Y / Y_n)^{1/3} - 16, \quad \text{ako je } (Y / Y_n) > 0.008856$$

$$L^* = 903,3 (Y / Y_n), \quad \text{ako je } (Y / Y_n) \leq 0.008856$$

$$a^* = 500 [f(X / X_n) - f(Y / Y_n)]$$

$$b^* = 200 [f(Y / Y_n) - f(Z / Z_n)],$$

gdje vrijedi:

$$f(X) = (X)^{1/3}, \quad \text{ako je } X > 0.008856$$

$$f(X/X_n) = 7,787 (X) + 16/116, \quad \text{ako je } X \leq 0.008856$$

$$f(Y) = (Y)^{1/3}, \quad \text{ako je } Y > 0.008856$$

$$f(Y/Y_n) = 7,787 (Y) + 16/116, \quad \text{ako je } Y \leq 0.008856$$

$$f(Z) = (Z)^{1/3}, \quad \text{ako je } Z > 0.008856$$

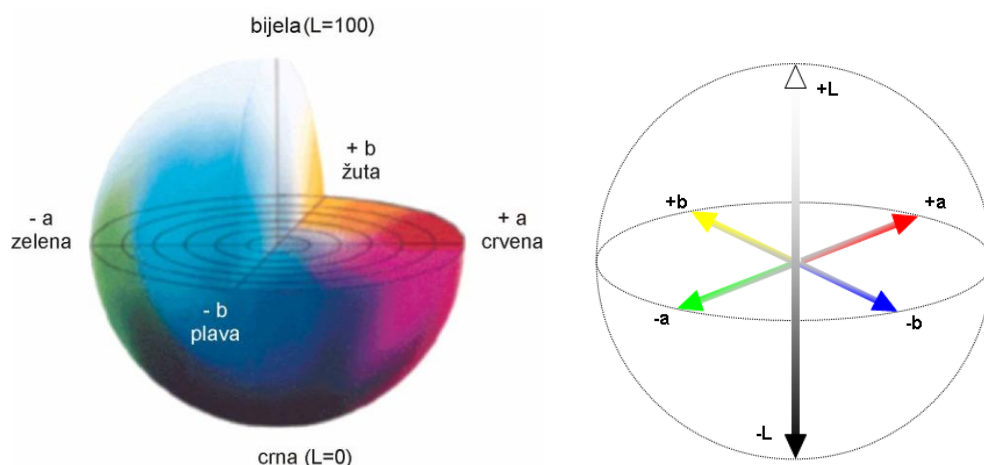
$$f(Z/Z_n) = 7,787 (Z) + 16/116, \quad \text{ako je } Z \leq 0.008856$$

X , Y i Z su u ovom matematičkom izrazu tristimulusne vrijednosti promatrane boje, a X_n , Y_n i Z_n tristimulusne vrijednosti određenog bijelog standarda. X , Y i Z vrijednosti dobivamo iz izmjerene spektralne refleksije $R(\lambda)$, relativne spektralne raspodjele svjetla $S(\lambda)$, funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante k . Normalizacijska konstanta k je određena na temelju dogovora, kojim vrijednost boje Y za idealno bijelo tijelo iznosi 100. Funkcije spektralnih vrijednosti $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ opisuju odziv oka na svjetlost određene valne duljine i definiraju CIE idealnog standardnog promatrača za vidno polje, kojeg određuje kut od 2° (usko vidno polje) ili kut od 10° (široko vidno polje). CIE komisija preporuča standardnog promatrača CIE 2° za kolorimetrijske kalkulacije reprodukcije boja (Berns, 2000).

CIE komisija također je definirala nekoliko standardnih vrsta svjetlosti koji se koriste u kolorimetriji. D50 je standardna vrsta svjetlosti koja se koristi u grafičkoj industriji dok su D65 i C standardne vrste svjetlosti koje se koriste u papirnoj industriji.

$L^*a^*b^*$ kolorimetrijske veličine prikazuju se u trodimenzionalnom CIELAB prostoru boja (Slika 12). Koordinatni sustav ovog sistema sastoji se od tri koordinatne osi, gdje koordinata a^* predstavlja crveno - zelenu os, koordinata b^* žuto - plavu os, a koordinata L^* vrijednost svjetline (*engl.* lightness). Svjetlina ima raspon od 0 do 100, gdje 0 označava crnu, a 100 bijelu boju. Kromatičnost boje C^* (*engl.* chroma) definirana je kao udaljenost između položaja određene boje i ishodišta sustava, te se povećava pomicanjem položaja boje prema rubu sustava. Prema CIE 1976 kromatičnost boje izračunava se matematičkim izrazom:

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$



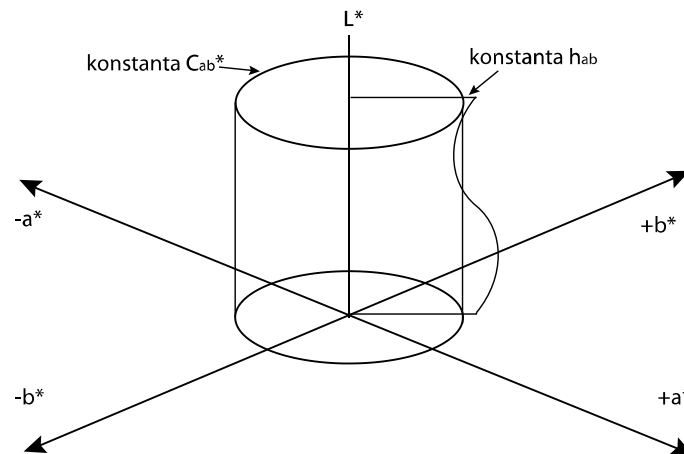
Slika 12. Prikaz trodimenzionalnog CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja (CIELAB Color Space, 2016; Color models, CIELAB Color Space, 2016)

Kut kromatičnosti (*engl.* hue angle) također je određen prema CIE 1976:

$$h_{ab} = \arctan (b^*/a^*)$$

Kut kromatičnosti boje h_{ab} nalazi se u CIELAB sustavu između 0° i 90° ukoliko su vrijednosti a^* i b^* pozitivne, između 90° i 180° ako je vrijednost b^* pozitivna dok je a^* negativna, između 180° i 270° ukoliko su a^* i b^* negativni, te između 270° i 360° ako je b^* vrijednost

negativna dok je a^* pozitivna (Slika 13). Slika 13 prikazuje strukturu CIELAB prostora boja s površinom konstante kromatičnosti i kuta kromatičnosti boje. Svjetlina L^* jedini je promjenjivi parametar u tom području (Golob i Golob, 2001; Schanda, 2007).

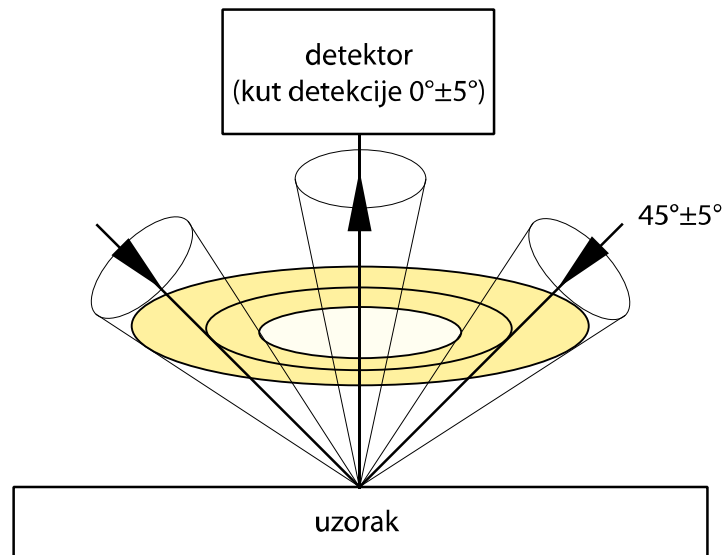


Slika 13. Trodimenzionalni prikaz CIELAB prostora boja s površinom konstante kromatičnosti C_{ab}^ i kuta kromatičnosti boje h_{ab}*

2.6. Geometrije mjerenja boja

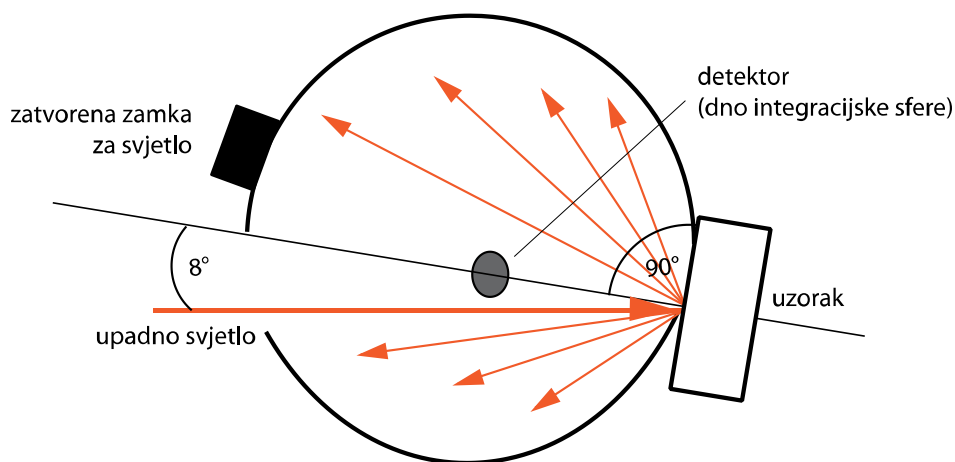
Osim standardnog promatrača, standardnih izvora svjetla i funkcija usuglašenog stimulusa boja, CIE komisija definirala je i geometrije mjerenja uzoraka. Boja izgleda drugačije s obzirom na uvjete promatranja, odnosno ovisno o kutu gledanja i kutu osvjetljavanja. Uvjeti mjerenja, odnosno kut pod kojim zraka svjetlosti prolazi od izvora do objekta, te kut pod kojim se reflektirano svjetlo prima pomoću detektora, naziva se optičkom geometrijom. Standardne geometrije mjerenja boje objekta mogu se podijeliti u dvije velike skupine, usmjerenu i geometriju mjerenja s integracijskom sferom (Berns, 2000). Geometrija mjerenja $45^\circ:n$ ($45^\circ:0^\circ$) podrazumijeva osvjetljavanje površine uzorka pod kutom od $45 \pm 5^\circ$ u odnosu na okomicu, uz detekciju svjetla u okomitom smjeru. Geometrija mjerenja $n:45^\circ$ ($0^\circ:45^\circ$) uključuje okomito osvjetljavanje površine uzorka ($0 \pm 5^\circ$), a svjetlo se detektira pod kutom od $45 \pm 5^\circ$ u odnosu na okomicu (Slika 14). Geometrija mjerenja ($0^\circ:45^\circ$), odnosno ($45^\circ:0^\circ$) spada u skupinu usmjerene geometrije. Geometrija mjerenja ($45^\circ:0^\circ$) može imati jednosmjerno ($45^\circ \times 0^\circ$) ili prstenasto osvjetljenje (*engl. annular/ring illumination*) ($45^\circ a:0^\circ$). Prstenasto

osvjetljenje koristi se za mjerenje površina neujednačene teksture (Schanda, 2007). U ovom radu korištena je geometrija mjerenja s prstenastim osvjetljenjem ($45^\circ a:0^\circ$) (Slika 14).



Slika 14. Shematski prikaz geometrije mjerenja ($45^\circ a:0^\circ$) s prstenastim osvjetljenjem

Kod instrumenata koji koriste integracijsku sferu, osvjetljavanje i promatranje uzorka je ravnomjerno iz svih smjerova. Uzorak se osvjetljava difuzno i reflektira s unutrašnjosti integracijske sfere, koja je premazana materijalom visokog stupnja difuzne refleksije (npr. barijev sulfat). Instrument s d:n ($de:8^\circ$) i D:n ($di:8^\circ$) optičkom geometrijom osvjetljava uzorak difuzno i detektira svjetlo pod kutom od 8° u odnosu na okomicu ($8^\circ \pm 5^\circ$) pomoću detektora integracijske sfere. Instrument s n:d ($8^\circ:de$), n:D ($8^\circ:di$) optičkom geometrijom osvjetljava uzorak pod kutom od 8° u odnosu na okomicu ($8^\circ \pm 5^\circ$) i sakuplja svjetlo koje se reflektiralo u svim smjerovima (Slika 15). Oznaka *i* u nazivu mjerne geometrije ($di:8^\circ$) ili ($8^\circ:di$) označava komponentu sjaja koja je uključena u mjerenje. U slučaju geometrija mjerenja ($de:8^\circ$) i ($8^\circ:de$) komponenta sjaja nije uključena u mjerenje. Ako se želi izmjeriti doživljaj i razlika u doživljaju boje koje registrira naše oko, uzimajući u obzir efekt teksture, potrebno je mjeriti s isključenom komponentom sjaja. Ako nas zanima stvarna boja, tada mjerimo s uključenim sjajem (Schanda, 2007). U ovom radu korištena je geometrija mjerenja ($8^\circ:di$) (Slika 15).



Slika 15. Shematski prikaz geometrije mjerenja ($8^\circ:di$) difuzne integracijske sfere

Mjerni instrumenti koji se koriste za spektrometrijska ispitivanja razlikuju se u mjernim područjima koja podržavaju, mjernim intervalima, rasponu i točnosti izmjerenih valnih duljina, osvjetljenju i drugim parametrima. Egzaktnost izmjerene boje ovisi o preciznosti izmjerenih tristimulusnih vrijednosti na koju utječu svi navedeni mjerni parametri.

Svaki spektrometar ima izvor bijelog svjetla najviše moguće stabilnosti i cijeli spektar mjeri relativno u odnosu na to svjetlo. Integracijske sfere mogu imati različite promjere. Sfere jednakih mjernih geometrija koje imaju veći promjer imaju veću mogućnost integracije svjetla u odnosu na sfere manjeg promjera, dok su sfere manjih promjera svjetlije.

2.7. Terminologija, mjerenja i uređaji u spektroskopiji

U ovom je poglavlju detaljno objašnjena terminologija vezana uz spektroskopiju, mjerenja i uređaje koji su u suvremenoj upotrebi. Pojam spektroskopije odnosi se na analizu interakcije elektromagnetskog vala i uzorka, odnosno tvari u odnosu na valnu duljinu ili frekvenciju elektromagnetskog vala. U počecima se u spektroskopiji koristilo samo svjetlo vidljivog dijela spektra, no koncept se postupno proširio po jednakim načelima interakcije elektromagnetskog vala bilo koje valne duljine (frekvencije) i analizirane tvari u ovisnosti o valnoj duljini ili frekvenciji. Ta se ovisnost naziva spektrom. Drugim riječima, svaki spektar sadrži podatke spomenute interakcije kao funkcije valne duljine ili frekvencije.

Koriste se različiti oblici spektralnih podataka koji se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine: podaci dobiveni kao apsolutne vrijednosti i podaci dobiveni kao relativne veličine. Mjerenja u kojima se podaci dobivaju kao relativne veličine su učestalija. Kod takve vrste

mjerenja spektralni podaci su dani u odnosu na referentni standard. Mjerni instrument kojim se provode spomenuta mjerenja naziva se spektrometar, a metoda mjerenja spektroskopija ili spektrometrija.

Apsolutna spektroskopska mjerenja od iznimne su važnosti u različitim poljima poput mjerenja solarne energije, radioaktivnog zračenja i toplinskih efekata. Izmjereni podaci prikazuju se kao energija elektromagnetskog vala koja nastaje nakon interakcije s uzorkom. Ta se energija dobiva i prikazuje u spektralnom obliku kao funkcija valne duljine ili frekvencije. Mjerni instrumenti kojima se provode ovakva mjerenja nazivaju se spektroradiometri, a izmjerene veličine izražavaju se u $W/m^2 \text{ nm}$. To znači da se mjerenjem dobiva vrijednost energije zračenja uzorka izražene u W/m^2 unutar spektralnog područja od 1 nm. Uređaji ovog tipa imaju mogućnost mjerenja u UV, vidljivom i IR dijelu spektra (λ od 0,2 do $50\mu\text{m}$). Ukoliko se mjeri ukupna količina energije zračenja bez spektralne ovisnosti koristi se radiometar i izmjerene veličine izražavaju se u W/m^2 .

Fotometrija je pojam koji je ograničen na osjetljivost ljudskog oka na vidljivo svjetlo. U fotometriji energija zračenja na određenoj valnoj duljini (mjeri se spomenutim radiometrom) određena je izmjerenim spektrom refleksije uzorka $R(\lambda)$ u ovisnosti o prosječnoj osjetljivosti ljudskog oka na svjetlinu $V(\lambda)$. Ova se funkcija naziva fotopijskom osjetljivošću, iz čega je proizašao termin fotometrija. Fotometrija podrazumijeva apsolutna mjerenja kod kojih se svaki spektar $R(\lambda)$ množi s funkcijom svjetline $V(\lambda)$. Mjerna jedinica svjetlosne snage (luminacijskog fluksa) je lumen. Tipični mjerni instrument je fotometar, kojim se primjerice može mjeriti razina osvjetljenja na radnom mjestu. Za konkretan primjer propisana vrijednost iznosi oko 100 luxa, odnosno $100 \text{ lumen}/m^2$, točna vrijednost ovisi o državi i njenim propisima (Image Engineering, 2018). Fotometri se zajedničkim imenom nazivaju i luxmetri. Ukoliko su fotometrijske veličine mjerene kao funkcija valne duljine ili frekvencije, a ne kao cjelina (integralna veličina), za mjerenja se koristi spektrofotometar. Spomenuti uređaj mjeri spektralnu ovisnost fotometrijske veličine. Ovakva mjerenja važna su u arhitekturi i uređenju interijera jer su pokazatelj onoga što ljudsko oko vidi.

Kolorimetrija nije proizašla iz spektrofotometrijskih mjerenja, već iz refleksijskih spektara izmjerenih relativno u odnosu na refleksiju standarda (spektrometar), bez komponente osjetljivosti ljudskog oka. Osjetljivost oka (standardni promatrač) pojavljuje se kasnije u izračunu kolorimetrijskih vrijednosti boje. U skladu s objašnjenom navedenom terminologijom razvidno je da su spektroskopska, odnosno spektrometrijska mjerenja prethodila kolorimetrijskoj analizi.

U ovom radu provedena su spektrometrijska mjerenja refleksijskih spektara koji su jednim dijelom analizirani direktno, dok su jednim dijelom korišteni kao ulazni podaci za kolorimetrijsku analizu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio obuhvaća analizu materijala koji su korišteni u istraživanju, pripremu uzoraka, te opis metoda koje su se koristile za ispitivanje termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala.

3.1. Materijali

3.1.1. Termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala

U eksperimentalnom dijelu istraživanja korištene su različite termokromne boje na bazi tekućih kristala (TTK) namijenjene tehnici sitotiska. Jedan od razloga za odabir tehnike sitotiska i upotrebe sitotiskarskih boja jest mogućnost tiska debljih nanosa boje u odnosu na druge tehnike. Svaka pojedina boja korištena u istraživanju označena je kraticom kako je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Korištene tiskarske boje na bazi tekućih kristala i njihova svojstva

Proizvođač	Oznaka	T_A (°C)	Temperaturni aktivacijski raspon (°C)	Temperaturna točka prekida (°C)
LCR Hallcrest (UK)	TTK 12	12	12 - 17	22 - 24
Printcolor (Švicarska)	TTK 25	25	25 - 30	44
LCR Hallcrest (UK)	TTK 33	33	33 - 38	~50
LCR Hallcrest (UK)	TTK 51	51	51 - 56	~70

U istraživanju optičkih karakteristika TTK boja korištene su sve navedene boje. Preliminarni dio istraživanja temelji se na ispitivanju svojstava samo jedne vrste boje, TTK 25, na što su utjecali opsežnost ispitivanja, dostupnost boja i njihova tržišna cijena u vrijeme provođenja ovog ispitivanja.

Sve vrste TTK boja korištene u ovom istraživanju su reverzibilne i suše na zraku, prodiranjem tiskarske boje u tiskovnu podlogu. Nakon otiskivanja tehnikom sitotiska TTK boje sušile su prolaskom kroz sušni tunel u kojem je temperatura zraka koji cirkulira bila $\sim 70^{\circ}\text{C}$.

3.1.2. Tiskovne podloge

TTK boje otisnute su na različite vrste papirnih tiskovnih podloga. Papirne tiskovne podloge korištene u istraživanju razlikuju se u tonu, odnosno boji, svojstvima površine papira, debljini i gramaturi, kako je prikazano u Tablici 2. Sivi klin (Tablica 2, Slika 16) je kao tiskovna podloga pretprocesiran, odnosno otisnut digitalnom tehnikom tiska na premazani papir.

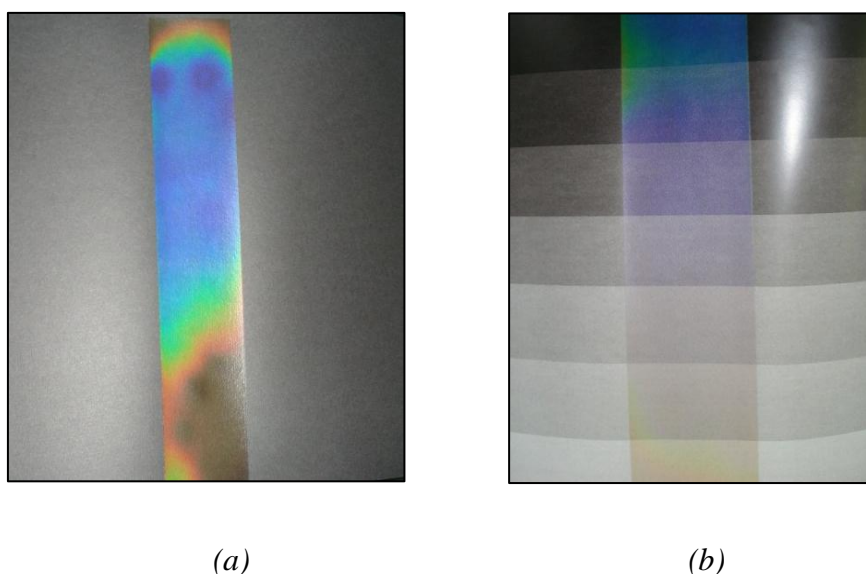
Tablica 2. Korištene papirne tiskovne podloge i njihova svojstva

Proizvođač	Ton/boja papira	Oznaka	Opis	debljina (μm)	gramatura (g/m^2)
Hahnemühle	Bijela	HB	nepremazani papir	239	160
Hahnemühle	Crna	HC	nepremazani papir	232	160
Mondi	sivi klin	MS	premazani papir	162	160
BYK	Crna	BC	sjajno premazani papir	350	260
BYK	Bijela	BB	sjajno premazani papir	350	260
Scotch Filmseries 30	Crna	SF	mat naljepnica	220*	240

* - debljina naljepnice s poledinom

Na odabir gramature i debljine odabranih tiskovnih podloga najviše je utjecao zahtjev za debljim nanosima TTK boje i njeno prodiranje u tiskovnu podlogu tijekom sušenja. Papirne tiskovne podloge nižih gramatura dimenzionalno su nestabilne u kombinaciji s ovom vrstom TTK boja.

Ton tiskovne podloge odabran je prema uputama proizvođača boje, koji predlaže tisak TTK boje na crnu tiskovnu podlogu. Upute i preporuke za apliciranje TTK boja ne sadrže objašnjenje utjecaja svjetlijih tonova tiskovne podloge na optički efekt TTK boja.



Slika 16. Otisak termokromnom bojom na bazi tekućih kristala na crnom mat papiru (a) i poljima sivog klina na sjajno premazanom papiru (b), različite faze aktivacije

3.1.3. Zaštitni lak

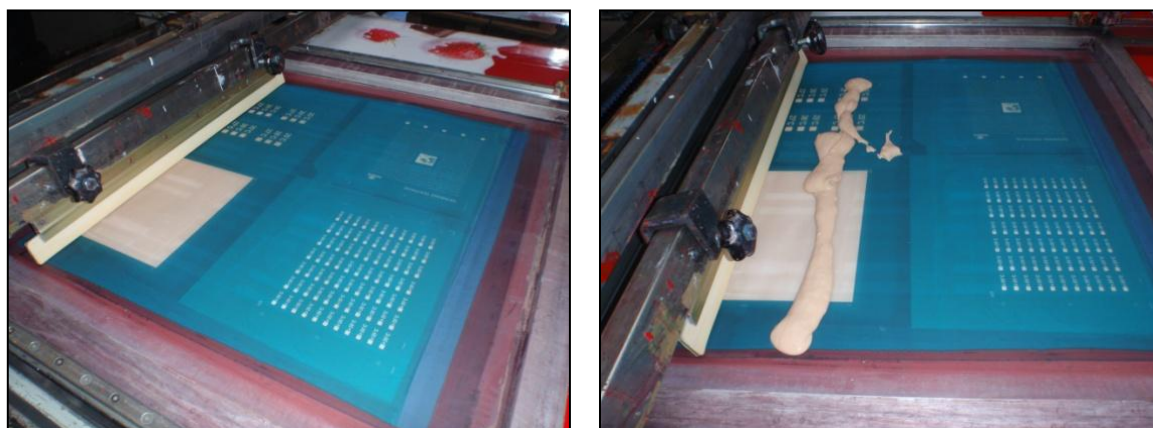
Zaštitni UV lak apliciran je na dva sloja suhe TTK boje tehnikom sitotiska, preko sitotiskarske poliesterske mrežice linijature 165/27. Kako je navedeno u Tablici 3, sušenje UV GL laka potpomognuto je UV zračenjem.

Tablica 3. Korišten zaštitni lak i njegova svojstva

Proizvođač	Naziv	Oznaka	Način sušenja
WEILBURGER Graphics GmbH	SENOSCREEN - UV- GLANZLACK 363019	UV GL	UV zračenje

3.2. Tisak i priprema uzoraka

TTK boje otisnute su tehnikom sitotiska na poluautomatskom stroju uz različite linijature sitotiskarskih poliesterskih mrežica na HB, HC, MS i SF papirne podloge. Izrada sitotiskarskih mrežica, otiskivanje i sušenje odvijali su se u tiskari Suni Safari d.o.o. (Slika 17).



Slika 17. Tisak termokromih boja na bazi tekućih kristala

Tablica 4. Linijatura korištenih sitotiskarskih mrežica i slojevi otisnute TTK boje

TTK boja	Tiskovna podloga	Linijatura sitotiskarske mrežice*	Otvor mrežice** (μm)	Broj nanosa TTK
TLC 25	HB, HC	54/64	115	1, 2, 3, 4
		43/80	149	
		77/55	67	
TLC 25	BC, BB	43/80	149	1, 2, 3, 4
TLC 25	MS, SF	43/80	149	2
TLC 12	HC	43/80	149	2
TLC 33	HC	120/40	37	2
TLC 51	HC	120/40	37	2

* - prvi broj označava broj niti po cm^2 , a drugi promjer (debljinu) niti u μm

** - izvor podataka: Sefar, 2017 (Napomena: podaci o otvorima očica mrežice izraženi su teoretski kao orijentir i odnose se na linijaturu i određenu napetost mrežice na situ. Veličina

otvora se mijenja s obzirom na napetost mrežice, koja nije uvijek jednaka radi utjecaja vremena korištenja, temperature i formata okvira na koji je mrežica napeta.

Na svaku od navedenih papirnih tiskovnih podloga tiskan je puni ton boje u jednom i više slojeva, kako je prikazano u Tablici 4.

Preliminarna i prva faza istraživanja provedene su na uzorcima otisnutim TTK bojom TLC 25 na svim navedenim vrstama papirnih tiskovnih podloga. Odabir uvjeta tiska i tiskovnih podloga za ostale TTK boje temelji se na rezultatima preliminarnog istraživanja, koje ujedno predstavlja i najopsežniju fazu istraživanja.

TLC 25 boja otisnuta je na nepremazane HB i HC tiskovne podloge u tri različite linijature sitotiskarskih mrežica, kako bi se odredili optimalni uvjeti tiska. Iz tog je razloga tisak TLC 25 bojom na premazane BC i BB tiskovne podloge izveden pomoću samo jedne linijature sitotiskarske mrežice, kako je prikazano u Tablici 4. TTK boja je na BC i BB podloge nanescena tehnikom ručnog sitotiska. Na temelju dijela rezultata ove faze istraživanja donesena je odluka o tisku svih preostalih tiskovnih podloga s optimalna dva sloja TTK boje.

Papirna tiskovna podloga MS je pretprocesirana na stroju Konica Minolta C600, pomoću kojeg je otisnuto deset polja sivog klina, u rasponu od 0 do 100% pokrivenosti crnom bojom. TTK boja otisnuta je na sva polja sivog klina u punom tonu.

TTK boje TLC 12, 33 i 51 otisnute su na nepremazanu tiskovnu podlogu HC.

Otisci su se sušili toplim zrakom na temperaturi $\sim 70^{\circ}\text{C}$ u sušnom tunelu. Kombinirani sušni tunel konstruiran je u tiskari Sitopapir d.o.o. i služi za sušenje toplim ili hladnim zrakom, te ima i mogućnost UV sušenja otisaka.

Nakon nanošenja jednog sloja boje slijedilo je sušenje pomoću toplog zraka u jednom prolazu kroz sušni tunel. U slučaju višestrukih nanosa boje, TTK boja sušila se nakon svakog pojedinog nanosa boje dvostrukim prolaskom kroz sušni tunel.

Tijekom izrade sitotiskarskih mrežica, te tiska i sušenja TTK boje, u radnoj okolini nisu bili prisutni hlapivi organski spojevi zbog opasnosti od oštećenja mikrokapsula i narušavanja stabilnosti boje.

3.3. Metode ispitivanja optičkih svojstava termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala

3.3.1. Spektrometrijska ispitivanja

Spektrometrijska analiza efekata TTK boja provedena je na tri instrumenta koji se razlikuju po geometriji mjerenja. Spektrometar i1 (X-Rite) koristi direktnu, odnosno usmjerenu geometriju mjerenja, dok Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) i USB 2000+ (Ocean Optics) koriste sfernu geometriju mjerenja. Sva spektrometrijska ispitivanja TTK boja provedena su u temperaturnoj ovisnosti TTK boje pomoću sustava temperaturne regulacije uzoraka.

Spektrometar i1 (X-Rite) (Slika 18) ima geometriju mjerenja ($45^\circ\text{a}:0^\circ$) s tzv. prstenastim osvjetljenjem (*engl.* annular/ring illumination), što znači da je uzorak osvjetljen pod kutom od 45° iz svih smjerova. U takvom sustavu detektor mjeri svjetlost koja se reflektira pod kutom 0° . Ispitivanje je provedeno u području između 400 i 700 nm, svakih 10 nm. Mjerni otvor spektrometra i1 (X-Rite) ima promjer 4,5 mm, a izvor svjetla je volframova žarulja. Izmjerene kolorimetrijske vrijednosti CIELAB prikazuju se u računalnom programu Microsoft Excel, s kojim je spektrometar povezan.



Slika 18. Spektrometar i1 (X-Rite)

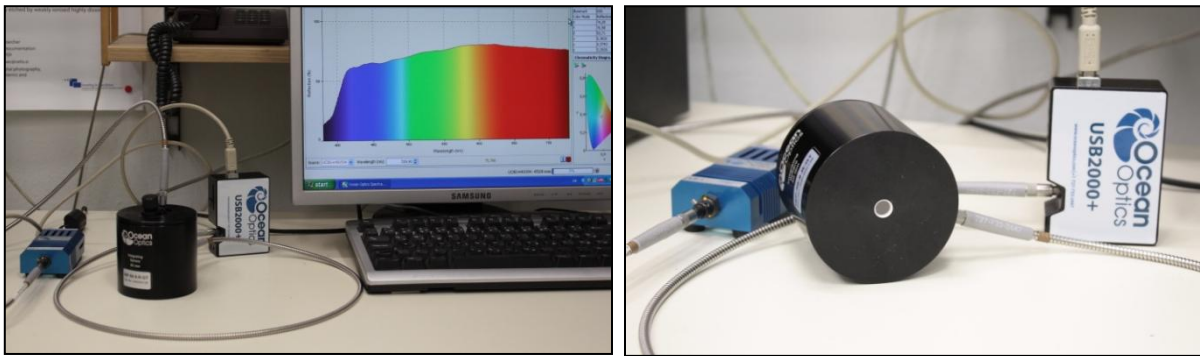
Spektrometar Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) (Slika 19) je uređaj s integracijskom sferom promjera 150 mm. Ova vrsta laboratorijskog spektrometra ima mogućnost korištenja geometrije mjerenja ($8^\circ:\text{di}$), koja podrazumijeva osvjetljavanje uzorka pod kutom 8° u odnosu na okomicu, te difuznu refleksiju s uključenom komponentom sjaja (*engl.* 8° illumination, diffuse reflection, specular included) (Applications and Use of Integrating Spheres, 2013).

Detektor integracijske sfere sakuplja svjetlo koje se reflektiralo od uzorka u svim smjerovima. Za mjerenja u UV području kao izvor svjetla koristi se deuterijska lampa, dok se za mjerenja u NIR i VIS području koristi halogena lampa. Na taj način omogućava se ispitivanje uzoraka u širokom spektralnom području, između 200 i 2500 nm. Promjer mjernog otvora uređaja je 20 mm. U ovom istraživanju mjerenje je provedeno u području između 200 i 1500 nm. Mjerenje je provedeno u širokom spektralnom području kako bi se pratila točna pozicija vrhova refleksijskih spektara i izvan vidljivog dijela spektra. Spektrometrijsko ispitivanje optičkih karakteristika TTK boja obuhvatilo je mjerenje refleksijskih spektara i izračun CIELAB kolorimetrijskih vrijednosti boje. Spektrometar Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) povezan je s računalnim programom UVWinLab, koji preuzima informacije tijekom mjerenja refleksijskih spektara uzoraka. Izmjereni refleksijski spektri koriste se u izračunu CIELAB kolorimetrijskih vrijednosti, određenih za standardnu vrstu rasvjete D50 i kut promatrača od 2°.



Slika 19. Spektrometar Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer)

USB 2000+ (Ocean Optics) (Slika 20) spektrometar omogućava spektrometrijska mjerenja s vrlo kratkim vremenom integracije. Integracijska sfera ovog uređaja ISP-50-8-R-GT ima promjer 50 mm. Izvor svjetla je volfram-halogena lampa. Mjerenje je provedeno u području između 350 i 750 nm, uz vrstu rasvjete D50 i standardni kut promatrača od 2°. USB 2000+ (Ocean Optics) spektrometar koristi računalni program Spectra Suite, koji preuzima informacije o rezultatima spektralnih refleksija uzoraka za svaku pojedinu temperaturu, uz numeričke podatke kolorimetrijskih parametara boje CIE $L^*a^*b^*$ i C^* (Slika 22).



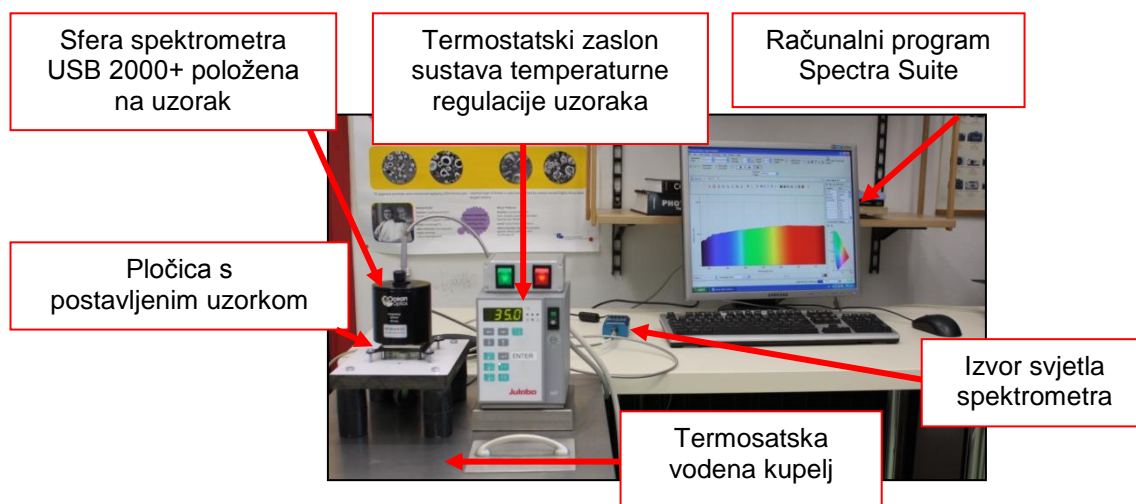
Slika 20. Spektrometar USB 2000+ (Ocean Optics)

3.3.2. Sustav temperaturne regulacije uzoraka

Sustav temperaturne regulacije uzoraka posebno je konstruiran za eksperimentalno istraživanje i mjerenje termokromnih boja (Kulčar, 2010; Friškovec, 2013). Uređaj je konstruiran i korišten u jednom dijelu istraživanja na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani, na Odjelu spektroskopije materijala. Slična inačica sustava temperaturne regulacije uzorka je bila konstruirana i za Grafički fakultet u Zagrebu, gdje se u ostatku istraživanja koristila na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme. S obzirom na to da se uređaj koristi za ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika termokromnih boja u različitim temperaturnim uvjetima, sustav ima mogućnost zagrijavanja i hlađenja te održavanja konstantne temperature uzoraka. Sustav se sastoji od termostatske vodene kupelji, pločice od nikla na koju se postavljaju uzorci, mjerača temperature u vodenoj kupelji i zaslona termostata. Na zaslonu termostata prikazuje se trenutna temperatura sustava, a isti zaslon služi za unos ciljane temperature (Slika 21). Sustav temperaturne regulacije uzoraka neophodan je dio opreme u radu s termokromnim bojama.



Slika 21. Sustav temperaturne regulacije uzoraka

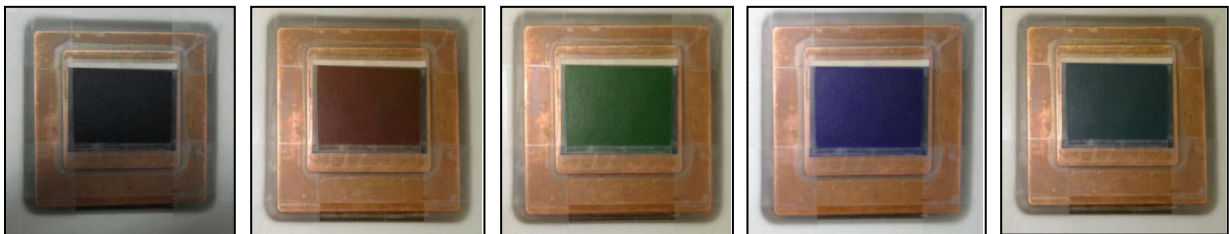


Slika 22. Sustav temperaturne regulacije uzoraka sa sferom spektrometra USB 2000+ (Ocean Optics), povezan s programom Spectra Suite

Termokromni uzorci dimenzija 5x5cm učvršćuju se na rubove nikalne pločice (Slika 21), ispod koje u tankim kapilarama cirkulira voda. Temperatura vode sustava podešava se na termostatskom zaslonu s točnošću od 0,1°C. Spremnik s vodom povezan je pomoću dvije cijevi s pločicom na koju se postavljaju uzorci. Kroz dovodnu cijev voda određene temperature dovodi se do pločice, dok se kroz odvodnu cijev voda odvodi nazad u spremnik, u kojem se temperatura ponovno podešava na definiranu vrijednost. Protok vode u kapilarama ispod nikalne pločice određuje temperaturu uzorka koji je postavljen na pločicu. Dobra

svojstva toplinske vodljivosti nikla (90,7 W/mK) osiguravaju prijenos temperature s površine pločice kroz papir na površinu uzorka (Periodni sustav elemenata, Toplinska svojstva nikla, 2017). Sustav temperaturne regulacije uzoraka može imati i bakrenu pločicu za postavljanje uzoraka (toplinska vodljivost bakra iznosi 401 W/mK) (Periodni sustav elemenata, Toplinska svojstva bakra, 2017). Pretpostavlja se da je odstupanje temperature površine uzoraka od temperature podešene na sustavu za temperaturnu regulaciju uzoraka manja od 1°C. Temperatura na površini mjerne pločice približno je jednaka temperaturi vode u sustavu temperaturne regulacije uzoraka samo kada je podešena temperatura približno jednaka temperaturi okolnog zraka. Ukoliko se mjerenje provodi na vrlo niskim temperaturama (primjerice pri 0°C), stvarna temperatura površine mjerne pločice nekoliko je stupnjeva viša od temperature vode. Ukoliko je okolna temperatura vrlo visoka (primjerice oko 80°C), stvarna temperatura površine mjerne pločice nekoliko je stupnjeva niža od temperature vode. Nikal ili bakar u ovom slučaju nema veći utjecaj.

Slika 23 prikazuje uzorke otisnute TTK bojom postavljene na bakrenu pločicu sustava temperaturne regulacije. Uzorci su fotografirani u različitim fazama aktivacije, unutar i izvan temperaturnog aktivacijskog raspona TTK boje.



Slika 23. Uzorci otisnuti TTK bojom na bakrenoj pločici sustava temperaturne regulacije uzoraka, različite faze aktivacije

Optičke karakteristike TTK boja ispitivane su u različitim temperaturnim intervalima, određenim u prvom redu temperaturom aktivacije T_A svake pojedine boje. Mjerenje je provedeno u koracima od 0.5, 1 ili 2°C.

3.3.3. Određivanje i analiza kolorimetrijskih karakteristika TTK boja

Kolorimetrijska svojstva TTK boja ispitana su u temperaturnoj ovisnosti boje. CIELAB kolorimetrijske vrijednosti izračunate su iz izmjerenih krivulja spektralnih refleksija R svakog pojedinog uzorka u određenom mjernom temperaturnom području. Dobivene kolorimetrijske vrijednosti CIELAB L^* , a^* , b^* i C^*_{ab} korištene su u konstruiranju dijagrama koji prikazuju navedene parametre u ovisnosti o temperaturi.

Specifičnost termokromnog efekta TTK boja u ovom radu prikazana je tzv. komunikacijskim mehanizmom. Termokromni efekt TTK boja ovakvim se mehanizmom prikazuje kao ovisnost maksimuma valnih duljina λ (nm) i faktora refleksije R o temperaturi. Svaka TTK boja koja razvije svoj termokromni efekt može se opisati, odnosno egzaktno prikazati ovim mehanizmom.

3.4. Ispitivanje svjetlostalnosti TTK boja

Solarbox 1500e (Slika 24) je komora koja služi za eksponiranje uzoraka filtriranom ksenonskom svjetlu. Komora omogućava simulaciju izlaganja uzoraka određenim uvjetima uz definiranje parametara temperature crnog tijela, iradijancije (ozračenja) i vremena izlaganja. Uzorci se u komori eksponiraju izvoru svjetla preko jednog od pripadajućih filtara, ovisno o tome radi li se o simulaciji izlaganja na otvorenom ili u zatvorenom prostoru, sa ili bez IR dijela spektra. U ovom istraživanju korišten je filtar S208/S408 za simulaciju zračenja dnevnog svjetla u zatvorenom prostoru, koji sadrži i dodatni IR sloj za filtriranje infracrvenog dijela spektra (iznad 700 nm). Spomenuti filtar sprječava dodatno zagrijavanje uzoraka tijekom eksponiranja. Svjetlostalnost uzoraka otisnutih TTK bojom ispitana je uz stalnu vrijednost iradijancije (ozračenja) od 550 W/m^2 i temperaturom crnog tijela (BST - Black Standard Temperature) 50°C , u različitim vremenskim intervalima. Parametri ispitivanja svjetlostalnosti TTK boje određeni su jednim dijelom na temelju ranije provedenog ispitivanja prirodnog starenja uzoraka s unutarnje strane prozorskog stakla.

TLC 33 tiskarska boja otisnuta na nepremazanoj HC tiskovnoj podlozi podvrgnuta je ispitivanju svjetlostalnosti u navedenim uvjetima. Ispitivanje svjetlostalnosti je upotpunjeno uzorcima otisnutim navedenom TTK bojom preko koje je nanesen zaštitni lak.



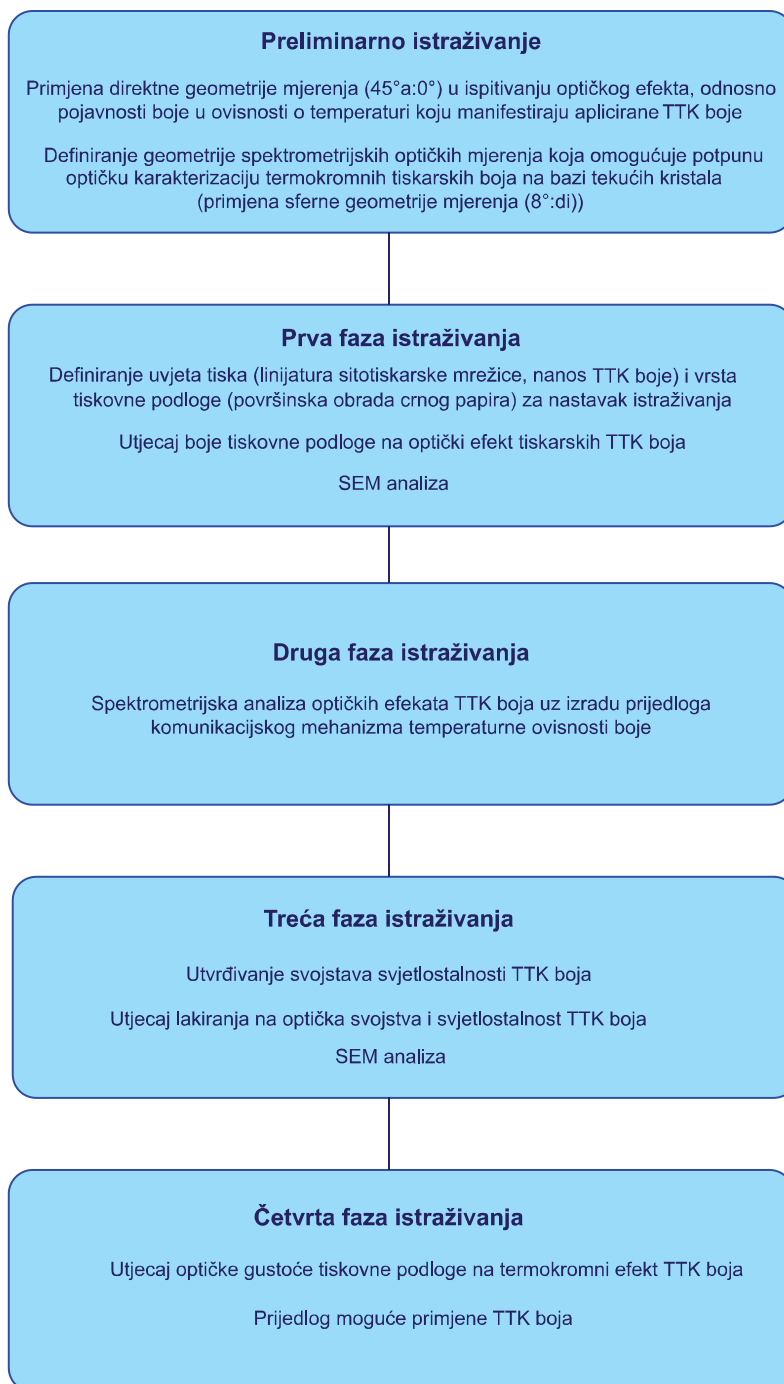
Slika 24. Komora Solarbox 1500e

3.5. SEM analiza

Za SEM analizu otisnute TTK boje korišten je pretražni elektronski mikroskop JSM 7000F. SEM analiza provedena je na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, na Zavodu za kemiju materijala. Pretražni elektronski mikroskop ovog tipa skenira površinu ispitivanih uzoraka precizno usmjerenim snopom elektrona i omogućava snimku visoke rezolucije istraživanog objekta pri velikim povećanjima. Neke od osnovnih karakteristika ovog uređaja su optička rezolucija od 1,2 nm i rad pri vrlo niskim radnim naponima čime je spriječeno površinsko elektrostatsko nabijanje uzorka (Institut Ruđer Bošković, Pretražni elektronski mikroskop, 2017). Provedena je SEM analiza veličine i distribucije čestica mikrokapsuliranog aktivnog termokromnog materijala otisnute TTK boje.

3.6. Plan istraživanja

Prema planu istraživanja, ispitivanje tiskarskih boja na bazi tekućih kristala provedeno je u četiri osnovne eksperimentalne faze, kao što je prikazano na shematskom prikazu 1.



Shematski prikaz 1. Prikaz tijeka istraživanja provedenog eksperimenta

4. REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 5. sadržan je matični prikaz pripremljenih uzoraka i provedenih ispitivanja. Pojedina ispitivanja su provedena selektivno na odabranim uzorcima, što se detaljno obrazlaže u raspravi. Plan istraživanja je proveden u četiri osnovne eksperimentalne faze kojima prethodi opsežno preliminarno istraživanje. Rezultati i rasprava u ovom se poglavlju prikazuju pojedinačno za svaku od navedenih faza istraživanja. Pojedini segmenti istraživanja protežu se i na više faza istraživanja.

Tablica 5. Matrični prikaz provedenih ispitivanja TTK boja na pripremljenim uzorcima

Pripremljeni uzorci				Provedena ispitivanja					
TTK boja	Tiskovna podloga	Otvor mrežice (μm)	Broj nanosa TTK boje	Zaštitni lak	Spektrometrijska ispitivanja		Određivanje i analiza kolorimetrijskih svojstava	Ispitivanje svjetlostalnosti	SEM analiza
					(45a°:0°)	(8°:d _i)			
TLC 25	HB, HC	115 149 67	1, 2, 3, 4		●	● ● ● ●	● ● ● ● ● ●		●
TLC 25	BC, BB	149	1, 2, 3, 4		●	●	● ● ● ● ● ●		●
TLC 25	MS, SF	149	2			●	●		●
TLC 12	HC	149	2			●	●		●
TLC 33	HC	37	2	●		●	●	●	●
TLC 51	HC	37	2			●	●		●

HB – bijeli nepremazani papir (Hahnemühle)

HC - crni nepremazani papir (Hahnemühle)

BC – bijeli sjajno premazani papir (BYK)

BB - crni sjajno premazani papir (BYK)

MS – premazani papir (Mondi)

SF – mat naljepnica (Scotch Filmseries 30)

● Spektrometrijska ispitivanja

● Određivanje i analiza kolorimetrijskih svojstava

● Ispitivanje svjetlostalnosti

● SEM analiza

4.1. Preliminarno istraživanje

Preliminarna faza istraživanja obuhvaća spektrometrijska ispitivanja optičkog efekta TTK boja. Uzorci su podvrgnuti zagrijavanju, pri čemu su izmjereni refleksijski spektri TTK boje u ovisnosti o temperaturi. Kolorimetrijske veličine izračunate su iz izmjerenih refleksijskih spektara pomoću CIELAB prostora boja. Ovakvim izračunom kolorimetrijske veličine CIELAB L^* , a^* , b^* izražene su kao funkcija temperature. Prema preporuci za grafičke aplikacije, pri izračunu su korišteni standardna vrsta svjetla D50 i standardni kut promatrača od 2° . Preliminarno ispitivanje optičkog efekta TTK boja započeto je primjenom direktne geometrija mjerenja ($45^\circ\text{a}:0^\circ$). U svrhu potpune optičke karakterizacije TTK boja u ovisnosti o temperaturi primijenjena je sferna geometrija mjerenja ($8^\circ:\text{di}$).

U preliminarnom istraživanju ispitana je i termostabilnost, kako bi se utvrdio utjecaj temperature TTK boje na rezultate spektrometrijskih ispitivanja.

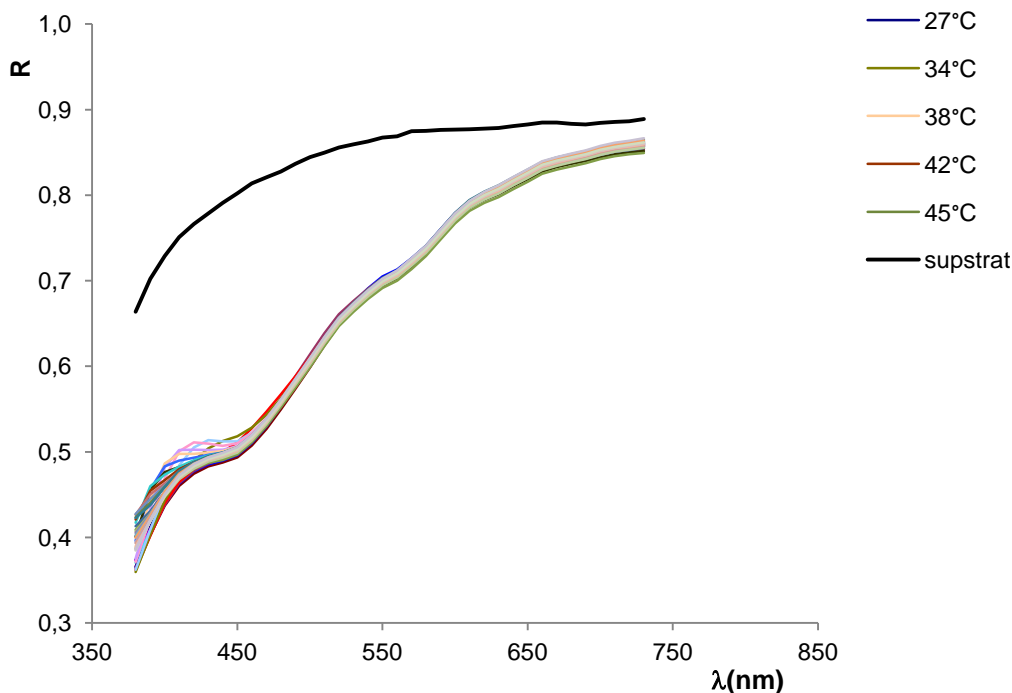
4.1.1. Primjena direktne geometrije mjerenja u optičkoj karakterizaciji TTK boja

U preliminarnoj fazi istraživanja provedeno je spektrometrijsko ispitivanje optičkog efekta TTK boja u ovisnosti o temperaturi. Pojavnost TTK boje, odnosno termokromni efekt koji ova vrsta tiskarske boje manifestira u ovisnosti o temperaturi ispitan je direktnom spektrometrijskom geometrijom mjerenja ($45^\circ\text{a}:0^\circ$) pomoću spektrometra i1 (X-Rite).

Uzorcima otisnutim na nepremazanoj papirnoj tiskovnoj podlozi bijele i crne boje izmjereni su refleksijski spektri o ovisnosti o temperaturi. Iz refleksijskih spektara uzoraka izračunate su kolorimetrijske veličine L^* , a^* , b^* CIELAB prostora boja (CIE Central Bureau, 2004; McDonald, 1997). Utjecaj boje tiskovne podloge na optički efekt TTK boja u ovoj je fazi ispitan samo djelomično, detaljna objašnjenja i rezultati tog dijela ispitivanja cjelovito su obuhvaćeni u prvoj fazi istraživanja u poglavlju 4.2.

Na Slikama 25. i 26. prikazani su refleksijski spektri uzoraka otisnutih TTK bojom TLC 25 na bijelom i crnom nepremazanom papiru (HB, HC), izmjereni direktnom spektrometrijskom geometrijom mjerenja ($45^\circ\text{a}:0^\circ$). Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 26°C do 60°C za oba uzorka. Ispitivanje na bijelom nepremazanom papiru (HB) provodilo se u koracima od 1°C , dok su se kod uzorka na crnom nepremazanom papiru (HC) mjerenja provodila u koracima od $0,5^\circ\text{C}$. Dinamika promjene obojenja koju prate refleksijski spektri uzoraka uvjetovala je mjerenje crne papirne podloge s manjim temperaturnim pomacima u

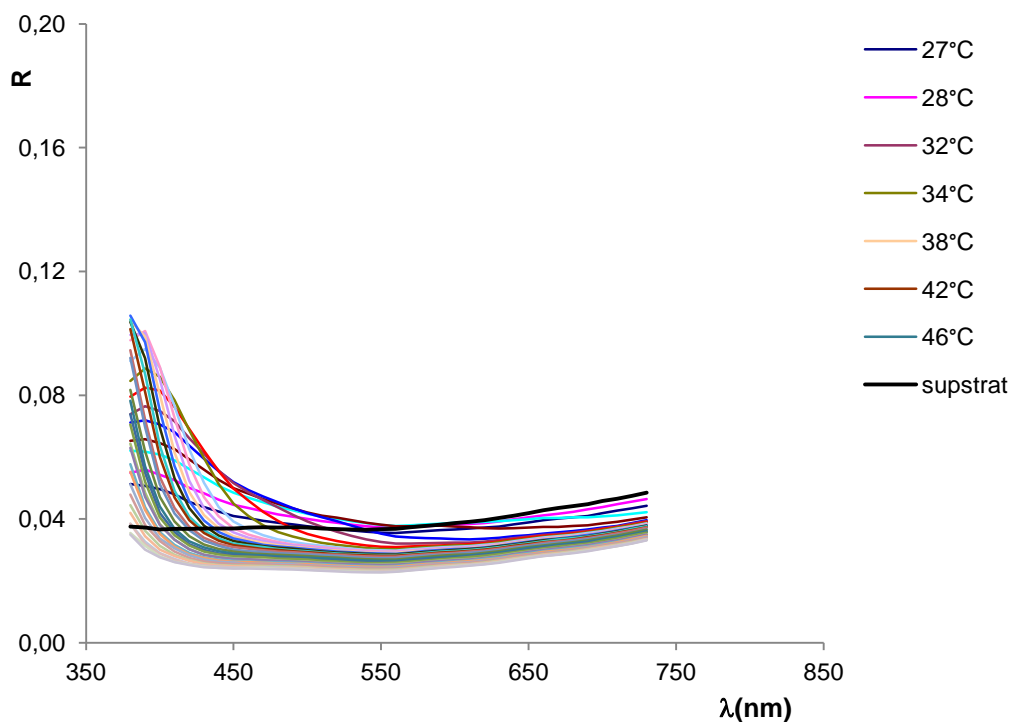
odnosu na bijelu tiskovnu podlogu, koja uzrokuje vrlo male razlike refleksijskih spektara u temperaturnoj ovisnosti. Spektralne refleksije uzoraka izmjerene su u području vidljivog dijela spektra, između 390 i 730 nm, svakih 10 nm. Svaka pojedina krivulja u navedenim dijagramima predstavlja spektar refleksije ispitivanog uzorka pri točno definiranoj temperaturnoj vrijednosti (podešenog na sustavu temperaturne regulacije uzoraka). Termokromni efekt TTK boje vizualno nije uočljiv na uzorcima otisnutim na papirnu tiskovnu podlogu bijele boje. Na tiskovnoj podlozi crne boje termokromni efekt se vizualno u potpunosti manifestira i obuhvaća stupnjevitu promjenu obojenja kroz sve boje u vidljivom dijelu spektra. Ovakav vizualni dojam pojavnosti termokromnog efekta TTK boje potvrđen je rezultatima spektrometrijskih mjerenja uzoraka, prikazanih na Slikama 25 i 26 (Jakovljević *et al.*, 2017).



Slika 25. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na bijelom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom i1 (X-Rite) (Jakovljević *et al.*, 2017)

Izmjereni refleksijski spektri na Slici 25 pokazuju vrlo male međusobne razlike unutar aktivacijskog područja TTK boje. CIELAB kolorimetrijske vrijednosti izračunate su iz refleksijskih spektara izmjenjenog uzorka i prikazane na Slici 27. Rezultati prikazani u CIELAB (a^*b^*) dijagramu na Slici 27a ukazuju na to da uzorak TTK boje otisnut na bijeloj tiskovnoj podlozi ne pokazuje gotovo nikakvu promjenu obojenja u temperaturnoj ovisnosti.

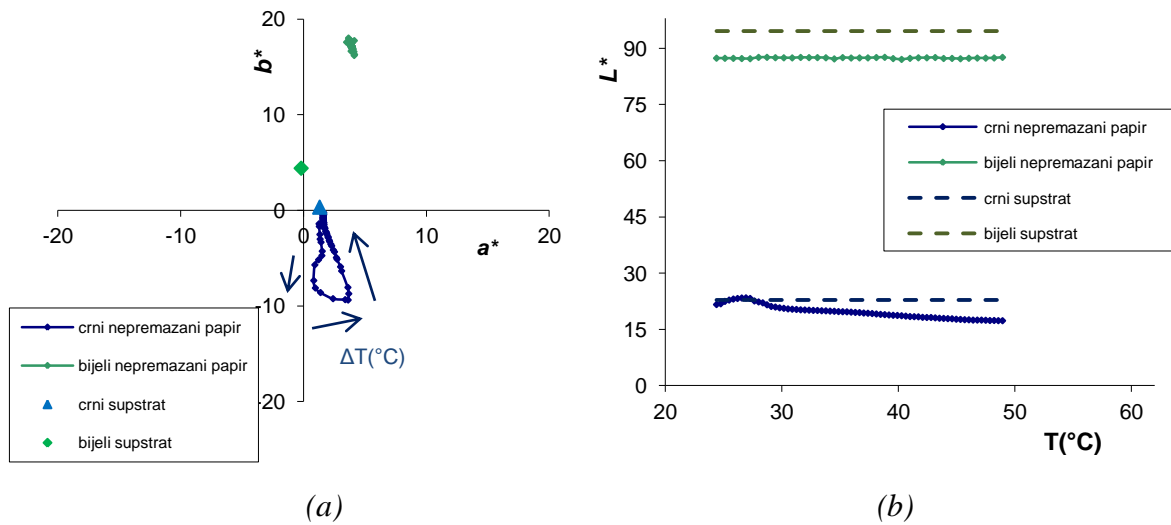
Najveća izmjerena razlika maksimuma refleksije dvije susjedne temperature spomenutog uzorka iznosi 0,002. Sličan rezultat pokazuju i vrijednosti svjetline L^* prikazane u temperaturnoj ovisnosti na $L^*(T)$ dijagramu (Slika 27b), gdje je vrijednost svjetline konstantna unutra cijelog aktivacijskog područja TTK boje. Ovakav rezultat u skladu je s vizualnim doživljajem termokromnog efekta TTK boje, koji u slučaju uzorka s tiskovnom podlogom bijele boje nije uočljiv.



Slika 26. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom i1 (X-Rite) (Jakovljević et al., 2017)

Na uzorku otisnutom TTK bojom na crnu tiskovnu podlogu temperaturno ovisna promjena obojenja jasno se vizualno uočava unutar vidljivog dijela spektra. Unutar aktivacijskog područja TTK boje svaka definirana vrijednost temperature opisana je jednim refleksijskim spektrom, kako je prikazano na Slici 26. Direktna geometrija spektrometrijskih mjerenja ($45^\circ \text{a}:0^\circ$) primijenjena na uzorak otisnut TTK bojom rezultira parcijalnom detekcijom maksimuma refleksije. Široki maksimumi refleksijskih spektara uočavaju se samo na kraćim valnim duljinama ($\lambda < 500\text{nm}$). Ovakav rezultat djelomično se može objasniti specifičnom distribucijom reflektiranog svjetla s analiziranog uzorka. Teoretski, širenje reflektiranog svjetla također može ovisiti o valnoj duljini maksimalne vrijednosti refleksije, odnosno o duljini spiralne strukture tekućih kristala (*engl.* pitch length P). Ukoliko je $P > 500\text{nm}$, svjetlo

koje se reflektira od TTK materijala praktički ne dopiyeva do detektora (Jakovljević *et al.*, 2017).



Slika 27. CIELAB (a^*b^*) (a) i $L^*(T)$ (b) dijagrami uzoraka otisnutih TLC 25 bojom na crnom i bijelom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom i1 (X-Rite) (Jakovljević *et al.*, 2017)

Na Slici 27a prikazan je CIELAB (a^*b^*) dijagram uzorka na crnoj i bijeloj papirnoj tiskovnoj podlozi. Dio dijagrama koji se odnosi na uzorak s crnom podlogom opisuje krivulju zatvorenog oblika, koja prikazuje stupnjevitu promjenu obojenja uzorka. Svaka pojedinačna točka na dijagramu prikazuje vrijednosti izračunate iz izmjerenih refleksijskih spektara pri definiranoj temperaturi. Polazišna točka pri kojoj je mjerenje započeto poklapa se s točkom koja označava završetak mjerenja, odnosno termokromnog efekta TTK boje. Smjer strelice na dijagramu označava postupno povećanje temperature uzorka unutar aktivacijskog područja boje. S obzirom na to da izmjereni temperaturno ovisni refleksijski spektri nisu u potpunosti detektirani direktnom geometrijom spektrometrijskog mjerenja (Slika 26), takvi rezultati se odražavaju i na rezultate prikazane u (a^*b^*) dijagramu na Slici 27a. Pozicija krivulje u CIELAB (a^*b^*) dijagramu označava promjenu obojenja TTK boje samo kroz crveni i plavi dio spektra. Takav rezultat ne potvrđuje vizualni doživljaj termokromnog efekta TTK boje na uzorku, prema kojem se promjena obojenja očituje kroz sve boje u vidljivom dijelu spektra. Plava linija u $L^*(T)$ dijagramu (Slika 27b) prikazuje vrlo mali porast svjetline L^* od ukupno 3,63 u aktivacijskom području TTK boje. Takav rezultat upućuje na gotovo neprimjetnu temperaturno ovisnu promjenu svjetline, što ne potvrđuje vizualni doživljaj termokromnog efekta TTK boje na uzorku. Temeljem prikazanih rezultata prvog dijela preliminarnog

istraživanja, daljnje spektroskopsko ispitivanje TTK boje temelji se na sfernoj geometriji mjerenja (8° :di).

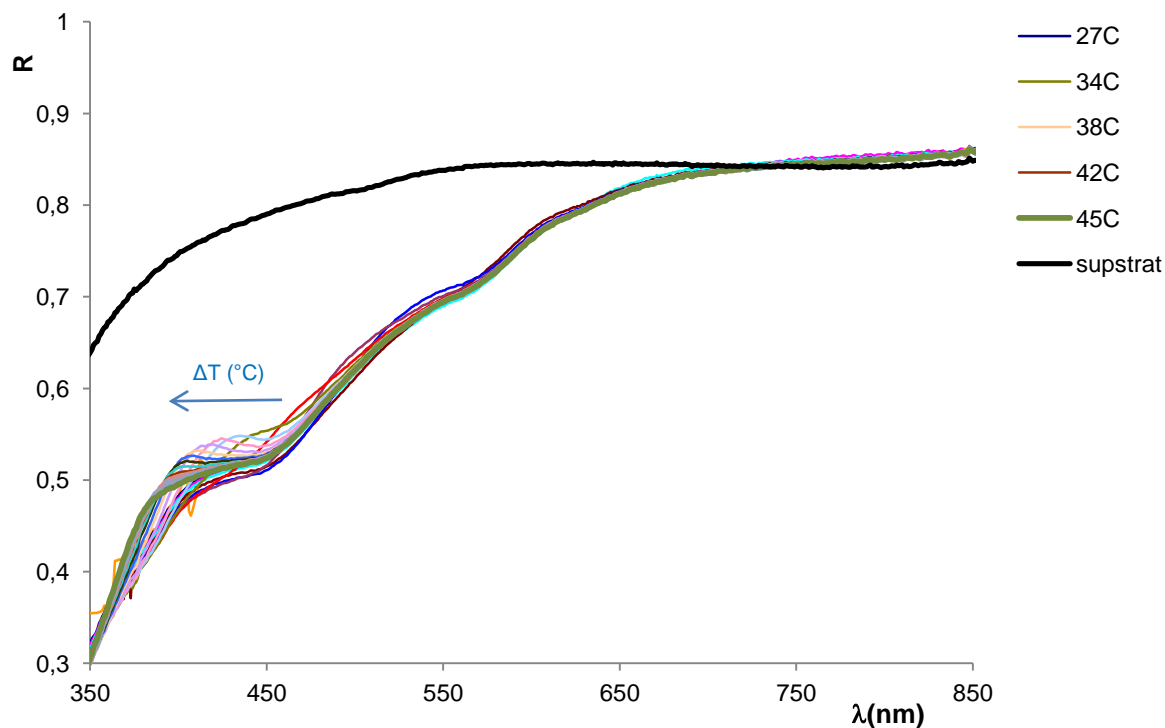
4.1.2. Primjena sferne geometrije mjerenja u optičkoj karakterizaciji TTK boja

Drugi dio preliminarnog istraživanja obuhvaća primjenu sferne geometrije mjerenja u optičkoj karakterizaciji TTK boja. Direktna geometrija mjerenja pružila je rezultate koji samo djelomično objašnjavaju optički efekt TTK boja. Specifična distribucija reflektiranog svjetla s analiziranog uzorka mogući je razlog takvog rezultata. Ovaj dio istraživanja provodi se u svrhu definiranja geometrije spektrometrijskih optičkih ispitivanja u optičkoj karakterizaciji TTK boja. U tu svrhu primijeniti će se sferna geometrija mjerenja instrumentima s različitim promjerima i mjernim otvorima integracijskih sfera.

4.1.2.1. Primjena sferne geometrije mjerenja laboratorijskog istraživačkog spektrometra u optičkoj karakterizaciji TTK boja

Slike 28. i 29. prikazuju refleksijske spektre uzoraka otisnutih na bijeloj i crnoj nepremazanoj papirnoj tiskovnoj podlozi, koji su u ovoj fazi istraživanja ispitivani pomoću spektrometrijske geometrije mjerenja (8° :di) uz integracijsku sferu velikog istraživačkog spektrometra Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer). Promjer integracijske sfere ovog uređaja je 150mm.

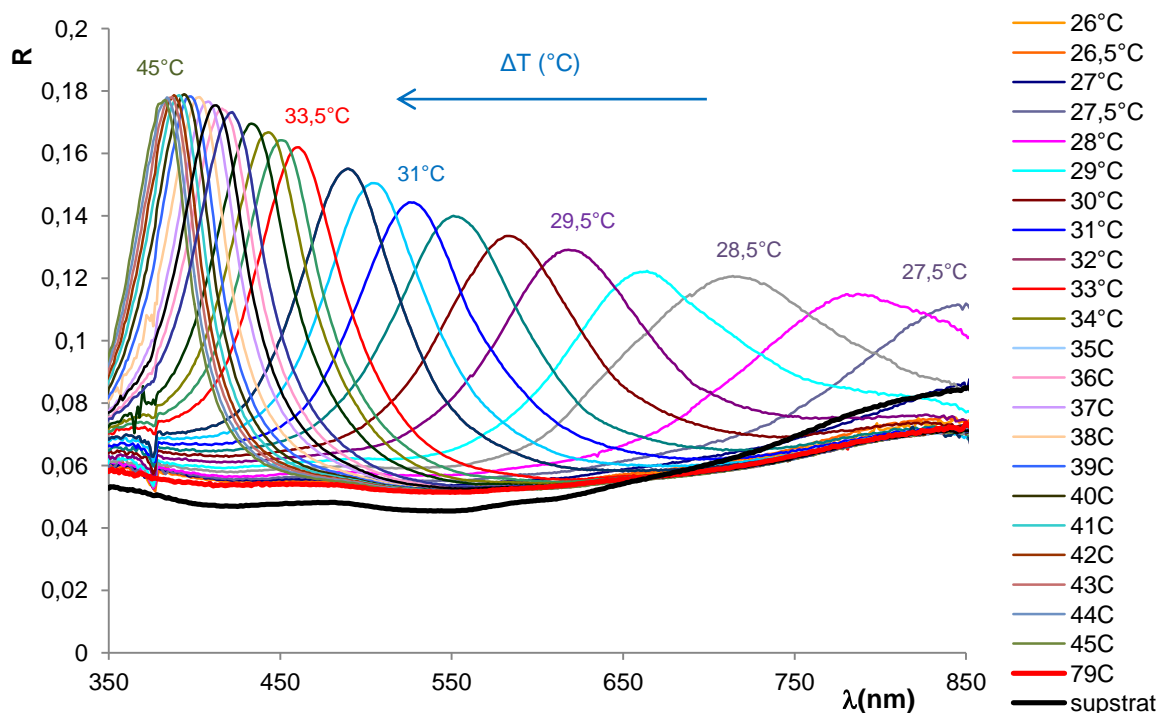
Svaki pojedinačni refleksijski spektar predstavlja izmjerenu refleksiju TTK boje pri točno definiranoj temperaturi. Mjerenja su provedena u temperaturnom rasponu od 26°C do 45°C za uzorak otisnut na bijelom nepremazanom papiru, te između 26°C i 79°C za uzorak otisnut na crnom nepremazanom papiru. Ispitivanje na bijelom nepremazanom papiru (HB) provodilo se u koracima od 1°C , dok su se kod uzorka na crnom nepremazanom papiru (HC) mjerenja provodila u koracima od $0,5^\circ\text{C}$ u području između 26°C i 37°C , te u koracima od 1°C u području između 37°C i 79°C . Postupno povećanje temperature prilikom mjerenja određeno je aktivacijskim područjem TTK boje u kojem su mjerenja provedena u najmanjim temperaturnim koracima, koji se povećavaju postupnim približavanjem granicama kiralno nematičke (kolesteričke) faze TTK boje, izvan kojih dolazi do opadanja termokromnog efekta. Spektrometrijska mjerenja su provedena u vidljivom dijelu spektra, između 350 i 850 nm, u koracima mjerenja $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ (Jakovljević *et al.*, 2017).



Slika 28. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na bijelom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) (Jakovljević et al., 2013)

Izmjereni refleksijski spektri prikazani na Slici 28 pokazuju vrlo male međusobne razlike unutar aktivacijskog područja TTK boje. Ovakav rezultat vrlo je sličan ispitivanju istovrsnog uzorka direktnom geometrijom mjerenja.

U dijagramu na Slici 28 uključen je i spektar refleksije samog supstrata na kojem je otisnuta TTK boja. Rezultati pokazuju da su refleksijski spektri TTK boje niži od refleksijskog spektra samog supstrata, što ukazuje na apsorpciju svjetla prilikom prolaska svjetla kroz sloj TTK boje.



Slika 29. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) (Jakovljević et al., 2013)

Na Slici 29 prikazani su izmjereni refleksijski spektri uzorka otisnutih TTK TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru. Krivulja spektralne refleksije uzorka prikazuje početak kiralno nematičke (kolesteričke) faze pri temperaturi 27°C, pri čemu se vrh refleksije nalazi izvan područja vidljivog dijela spektra. Postupnim povećanjem temperature svaki pojedini refleksijski spektar ima jedan refleksijski vrh. Termokromni efekt TTK boja, tzv. colour play, odnosno igra boja, započinje unutar aktivacijskog područja boje pojavom crvene boje koja postupnim porastom temperature prelazi u narančastu, žutu, zelenu, plavu i ljubičasto - plavu boju. Na uzorku TLC 25 promjena obojenja počinje se odvijati pri temperaturi 28,5°C, koja uzrokuje refleksijski vrh na valnoj duljini od 713 nm (Slika 29). Pri tome TTK TLC 25 boja prelazi iz neobojenog stanja u crvenu boju, koja ujedno označava donju granicu aktivacijskog područja boje. Daljnji porast temperature uzrokuje promjenu obojenja TTK boje u tonu koji ovisi o poziciji vrha refleksije u vidljivom dijelu spektra. Raspodjela krivulja refleksije kroz cijeli vidljivi spektar nije jednaka za sve temperature; ljubičasto - plavi dio spektra je najzastupljeniji, što odgovara i vizualnom doživljaju termokromnog efekta TTK TLC 25 boje na uzorku.

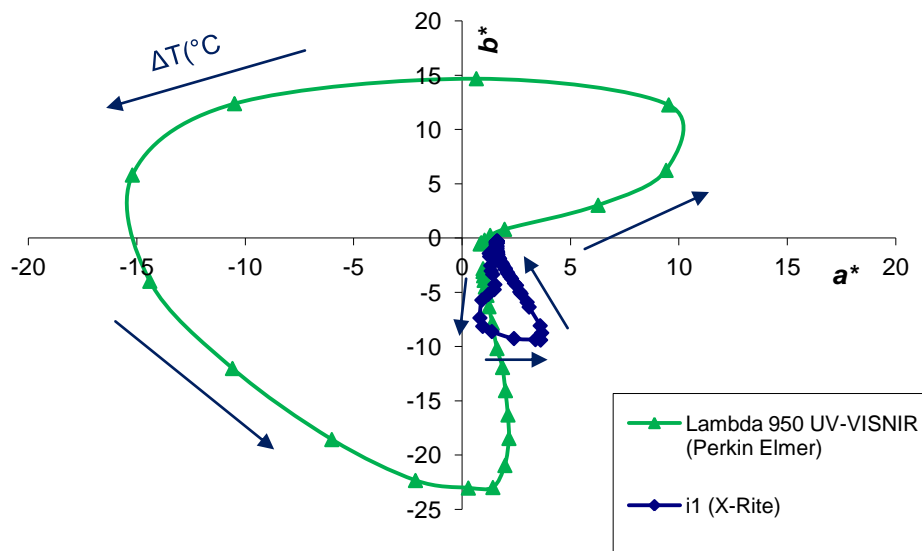
Refleksijski spektri pokazuju postupni porast refleksijskih vrhova u ovisnosti o temperaturi. Porastom temperature krivulje spektralnih refleksija dosežu svoje refleksijske vrhove na sve nižim valnim duljinama, pri čemu se širina vrhova spektralne refleksije postupno sužava. Nakon dostignute temperature od 45°C koja uzrokuje refleksijski vrh na ≈ 380 nm, refleksijski vrhovi unutar vidljivog spektra postupno opadaju. Daljnji porast temperature dovodi do postupnog opadanja termokromnog efekta, TTK boja postupno gubi svoj intenzitet obojenja i prelazi u nebojeno stanje (Jakovljević *et al.*, 2013). Na temperaturi od 79°C refleksijski vrh više se ne uočava. Krivulje spektralne refleksije iznad te temperature prikazuju potpuno izostajanje termokromnog efekta, uzrokovano prijelazom tekućih kristala u izotropnu tekućinu iznad tzv. točke prekida (*engl.* clearing point) (Jakovljević *et al.*, 2017). Refleksijski spektri uzorka izmjereni u temperaturnom rasponu između 46°C i 78°C u dijagramu na Slici 29 nisu prikazani radi preglednosti rezultata.

Fenomen direktne ovisnosti valnih duljina na kojima se pojavljuju refleksijski vrhovi u ovisnosti o temperaturi detaljno je objašnjen u drugoj fazi istraživanja, u poglavlju 4.3. Rezultati prikazani na Slici 29 prikazuju da je refleksijski spektar samog supstrata na kojem je TTK boja otisnuta niži od refleksijskih spektara TTK boje gotovo u cijelom području vidljivog dijela spektra. Ovakav rezultat ukazuje na selektivnu refleksiju upadnog svjetla od površine otisnute TTK boje i strukture tekućih kristala, što omogućuje crna boja tiskovne podloge. Utjecaj boje tiskovne podloge na optički efekt TTK boja detaljno je objašnjen u prvom dijelu istraživanja (u poglavlju 4.2).

CIELAB kolorimetrijske vrijednosti TTK TLC 25 boje izmjerene sfernom geometrijom mjerenja prikazane su u dijagramima na Slikama 30 i 31. Na Slici 30 prikazane su kromatične vrijednosti TTK TLC 25 boje u (a^*b^*) dijagramu. Refleksijski spektri uzorka iz kojih su izračunati kolorimetrijski parametri mjereni su u temperaturnom području između 25 i 45°C. U dijagramu na Slici 30 usporedno su prikazani su uzorci otisnuti TTK TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru, od kojih je jedan izmjeren direktnom geometrijom mjerenja ($45^\circ a:0^\circ$) spektrometrom i1 (X - Rite), a drugi sfernom geometrijom mjerenja ($8^\circ:di$), spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer).

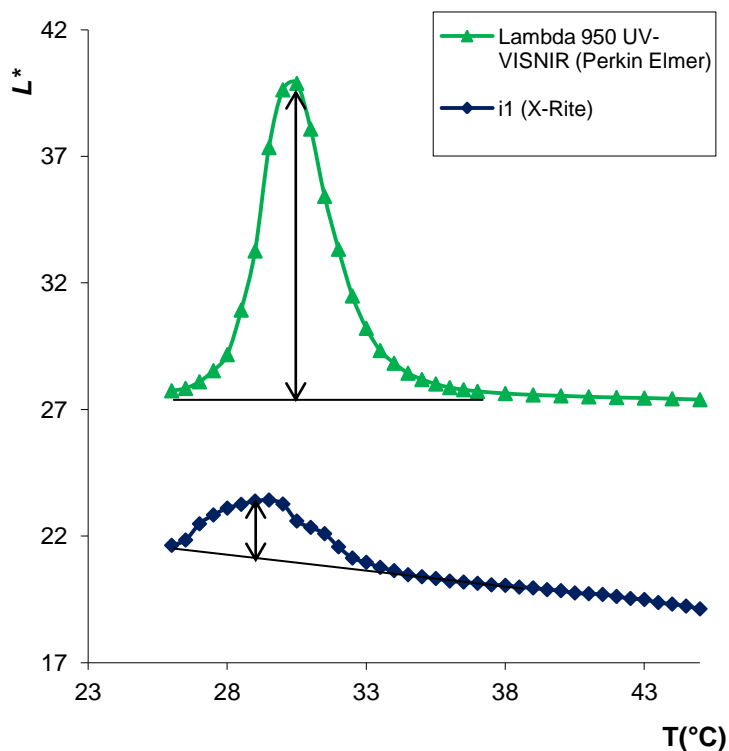
Termokromni efekt TTK boje kod uzorka ispitanog pomoću sferne geometrije mjerenja započinje u točki koja se nalazi najbliže ishodištu. Ta točka predstavlja kromatične koordinate TTK boje ispod donje granice aktivacijske temperature, kada je boja u nebojenom stanju. Postupnim zagrijavanjem TTK boja mijenja svoje obojenje u crvenu te potom u žutu u relativno malim temperaturnim koracima. Nakon toga slijedi promjena obojenja u zelenu, plavu, te na kraju ljubičasto - plavu boju. Promjena obojenja kroz zeleni, plavi i ljubičasto -

plavi dio spektra odvija se dulje, odnosno intenzivnije, što potvrđuje pozicija krivulje u (a^*b^*) dijagramu. Iznad temperature 40°C termokromni efekt TTK boja postupno opada, boja gubi svoj intenzitet odnosno prelazi u neobojeno stanje, a kromatične vrijednosti približavaju se ponovno samom ishodištu (a^*b^*) dijagrama. Krivulja u (a^*b^*) dijagramu čini gotovo potpuno zatvorenu krivulju radi neobojenog stanja izvan aktivacijskog područja TTK boje. Rezultati prikazani u (a^*b^*) dijagramu odgovaraju vizualnoj percepciji termokromnog efekta TTK boja, gdje se crvena i žuta boja pojavljuju u manjem temperaturnom gradijentu i mnogo slabijem intenzitetu obojenja od zelene boje, nakon koje slijedi plava boja koja dominira u intenzitetu pojavnosti boje. Na opisani način krivulja u (a^*b^*) dijagramu na Slici 30 prikazuje dinamiku termokromnog efekta TTK boja. Uzorak izmjeren direktnom geometrijom mjerenja pokazuje smjer krivulje samo kroz pozitivne vrijednosti a^* i negativne vrijednosti b^* u (a^*b^*) dijagramu, što predstavlja detekciju reflektiranog svjetla samo u crveno - plavom području spektra. Refleksija s površine uzorka ovisi o kutu osvjetljavanja njegove površine i detekcije refleksije, a u slučaju direktne geometrije mjerenja (prstenasto osvjetljenje pod kutom 45° i detekcija pri 0°) primijenjene na TTK boje detekcija zelenih ($a^* < 0$) i žutih ($b^* > 0$) tonova izostaje. Takav rezultat nije u skladu s vizualnim doživljajem termokromnog efekta TTK boja. Kod sferne geometrije mjerenja integracijska sfera sakuplja refleksiju svih kutova s površine uzorka i omogućava detekciju svih tonova TTK boje.



Slika 30. Kromatične vrijednosti TLC 25 boje otisnute na crnom nepremazanom papiru, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu

Cjelovita analiza optičkih svojstava TTK boje zahtjeva prikaz kolorimetrijskih svojstava boje u ovisnosti o temperaturi. Vrijednost svjetline uzoraka L^* u ovisnosti o temperaturi ($^{\circ}\text{C}$) prikazana je u dijagramu na Slici 31.



Slika 31. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$

Rezultati prikazani u $L^*(T)$ dijagramu ističu razliku u spektrometrijskom ispitivanju uzoraka primjenom direktne i sferne geometrije mjerenja. Kod uzorka izmjenenog sfernom geometrijom mjerenja (Lambda 950 UV-VISNIR, Perkin Elmer) pri početnoj temperaturi od 26°C vrijednost svjetline je 27,74 i postupno raste povećanjem temperature uzorka. Najviša vrijednost svjetline ovog uzorka u $L^*(T)$ dijagramu nalazi se unutar temperaturnog aktivacijskog područja TTK boje, na temperaturi od $30,5^{\circ}\text{C}$, i iznosi 39,88. Ovaj je maksimum vrijednosti svjetline L^*_{max} u ovisnosti o temperaturi postignut na 553 nm, što odgovara zelenom dijelu spektra. Širina krivulje u $L^*(T)$ dijagramu odgovara aktivacijskom području TTK boje. Daljnjim porastom temperature vrijednosti svjetline postupno opadaju sve do temperature od 40°C , iznad koje imaju konstantnu vrijednost. Kao i u CIELAB (a^*b^*) dijagramu istog uzorka, područje iznad 40°C u $L^*(T)$ dijagramu označava postupni prijelaz iz aktivacijskog područja TTK boje u neobojeno stanje.

Rezultati uzorka izmjenjenog direktnom geometrijom mjerenja ($i1 X - Rite$) u $L^*(T)$ dijagramu pokazuju maksimalnu vrijednost svjetline mnogo manje vrijednosti u odnosu na uzorak izmjenjen sfernom geometrijom mjerenja (Jakovljević *et al.*, 2017).

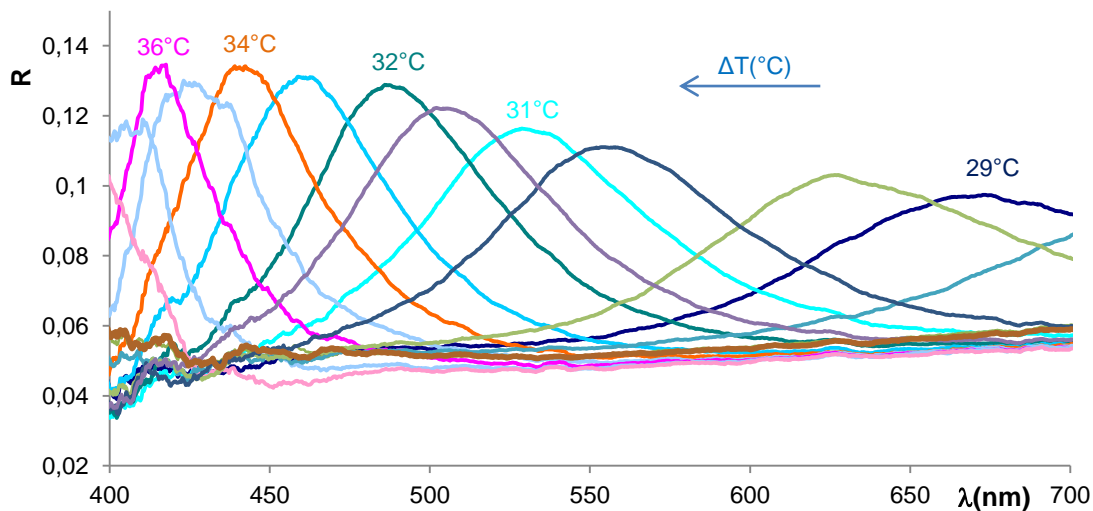
Razlika između bazne linije i maksimalne vrijednosti svjetline L^* (označeno strelicom u dijagramu) kod uzorka izmjenjenog sfernom geometrijom mjerenja iznosi 12,14, dok za uzorak izmjenjen direktnom geometrijom mjerenja ta razlika iznosi 2,12. Razliku u izmjenjenim vrijednostima svjetline uzrokuju dvije različite geometrije mjerenja. Detektor svjetlosti kod sferne geometrije mjerenja sakuplja svjetlo koje se difuzno reflektiralo s površine integracijske sfere iz svih smjerova, uzrokujući veće vrijednosti svjetline u odnosu na direktnu geometriju mjerenja (Klanjšek Gunde *et al.*, 2014). Kod direktne geometrije mjerenja do detektora dolazi samo svjetlo koje se odbilo pod kutom 0° od površine uzorka osvijetljenog tzv. prstenastim osvijetljenjem. Vrijednosti svjetline u tom su slučaju gotovo šest puta niže u usporedbi sa sfernom geometrijom mjerenja.

4.1.2.2. Primjena sferne geometrije mjerenja spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) u optičkoj karakterizaciji TTK boja

U daljnjem istraživanju pretpostavljeno je da se vizualni efekt termokromnih boja na bazi tekućih kristala može izmjeriti ne samo pomoću velike sfere u istraživačkim spektrometrima, kao što je objašnjeno u prethodnom poglavlju, već i na uređajima koji imaju mnogo manji promjer sfere. Veliki laboratorijski spektrometar Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) koristi sferu promjera 150 mm, dok USB 2000+ (Ocean Optics) ima sferu promjera 50 mm. U ovoj fazi istraživanja uzorci su se ispitivali na spektrometru USB 2000+ (Ocean Optics) kroz vidljivo područje spektra, u koracima mjerenja od $\Delta\lambda = 1$ nm. Ispitivanje je provedeno u temperaturnom području između 27 i 75°C , s postupnim porastom temperature od $0,5^\circ\text{C}$ u području između 27°C i 32°C , 1°C u području između 32°C i 36°C , 2°C u području između 36°C i 50°C , 3°C u području između 50 i 59°C , te 4°C u području između 59°C i 75°C (Jakovljević *et al.*, 2017). Postupno povećanje temperature prilikom mjerenja određeno je aktivacijskim područjem TTK boje u kojem su mjerenja provedena u najmanjim temperaturnim koracima, koji se povećavaju postupnim približavanjem granicama kiralno nematičke (kolesteričke) faze TTK boje.

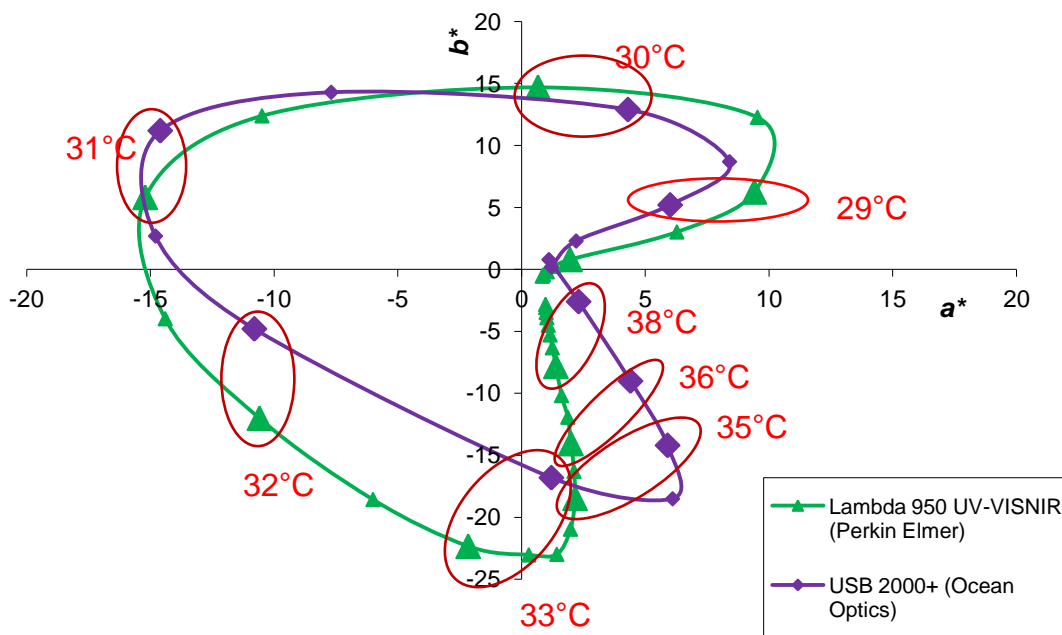
Rezultati refleksijskih spektara uzorka TTK TLC 25 izmjenjenog spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) prikazani su na Slici 32. Rezultati u vrlo maloj mjeri odstupaju od rezultata

uzorka izmjerenog velikim sfernim spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) (Slika 29); vrijednosti maksimuma refleksijskih spektara gotovo su jednake.

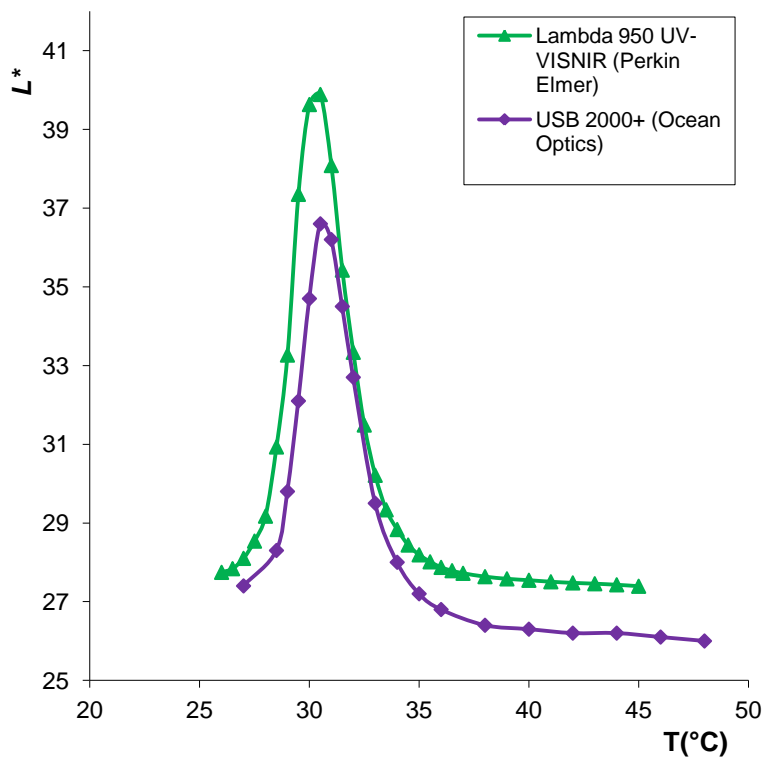


Slika 32. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) (Jakovljević et al., 2015)

U prilog tim rezultatima idu i CIELAB kolorimetrijske vrijednosti prikazane u dijagramima na Slikama 33 i 34. U CIELAB (a^*b^*) dijagramu (Slika 33) određena odstupanja mogu se primijetiti u zelenom i plavom dijelu spektra. Razlog tome mogu biti temperaturne točke kojih je u ispitivanju pomoću USB 2000+ (Ocean Optics) spektrometra bilo manje, ili relativno mala mjerna površina samog uzorka, koja je definirana otvorom sfere. Integracijska sfera spektrometra Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) ima promjer od 150 mm s otvorom za mjerenje uzorka od 25 mm, dok je promjer sfere USB 2000+ (Ocean Optics) spektrometra 50 mm, s otvorom za uzorke od 8 mm (Klanjšek Gunde et al. 2014). Krivulje istovrsnih uzoraka prikazane u (a^*b^*) dijagramu počinju i završavaju u gotovo istim polazišnim točkama, između kojih putanja krivulje u punom krugu opisuje termokromni efekt TTK TLC 25 boje, s međusobnim odstupanjima izraženijim u plavom dijelu spektra. Ovakvo odstupanje vjerojatno uzrokuje razlika u kvaliteti spektralnih podataka kratkih valnih duljina.

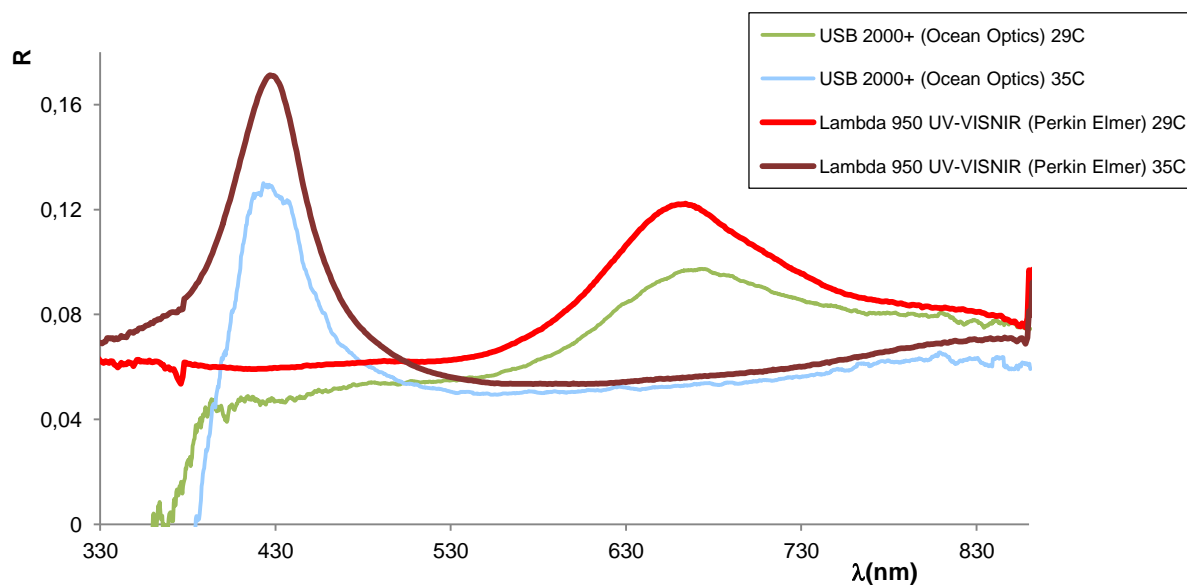


Slika 33. Kromatične vrijednosti TLC 25 boje otisnute na crnom nepremazanom papiru, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu (Jakovljević et al., 2017)



Slika 34. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}C)$ (Jakovljević 2017)

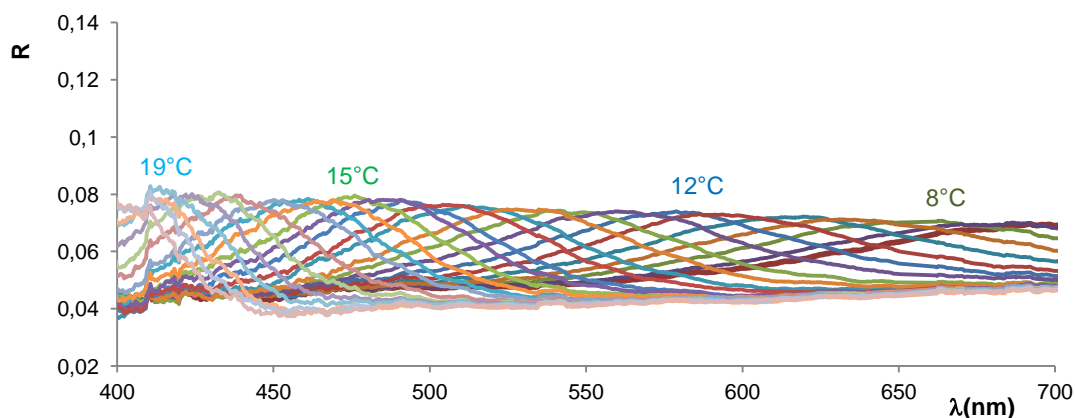
Kolorimetrijski rezultati dobiveni pomoću oba spektrometra nisu potpuno jednaki, što ukazuje na nekoliko razlika u efikasnosti integracije reflektirane svjetlosti, ovisno o kutu integracije. Najveće razlike uočavaju se u crvenom ($a^* > 0$) i plavom području ($b^* < 0$). Te su razlike analizirane na primjeru refleksijskih spektara pri temperaturama od 29°C i 35°C, izmjerenih pomoću oba spektrometra (obje integracijske sfere) (Slika 35). U čitavom području refleksija izmjerena sferom manjeg promjera (USB 2000+ Ocean Optics) je niža, što rezultira manjim apsolutnim vrijednostima a^* i b^* prikazanim u (a^*b^*) dijagramu. Najveća razlika zabilježena je u području ispod 400 nm, gdje refleksija izmjerena sferom manjeg promjera (USB 2000+ Ocean Optics) brzo pada. S obzirom na to da je ovo područje vrlo usko, ne može imati veći utjecaj na kolorimetrijske vrijednosti. Vrijednosti L^* se izračunavaju funkcijom \bar{y} , koja je najviša pri 553 nm, gdje refleksijski spektri pokazuju male međusobne razlike (Slika 35). Iz navedenih razloga za uzorke izmjerene pomoću obje integracijske sfere dolazi do mnogo manjih odstupanja između rezultata prikazanih u $L^*(T)$ dijagramu, od razlika prikazanih u (a^*b^*) dijagramu.



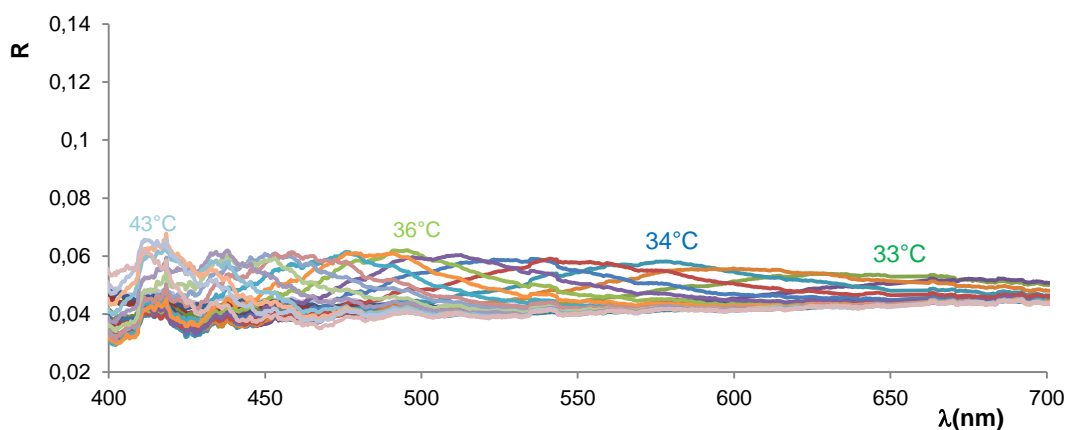
Slika 35. Refleksijski spektri uzoraka otisnutih TLC 25 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni pri temperaturama 29°C i 35°C spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) i Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer)

Integracijske sfere manjih promjera su svjetlije, dok sfere većih promjera imaju veću sposobnost integracije svjetla. Ukoliko uzorci imaju naglašenu strukturu, integracijske sfere većih promjera omogućit će bolji spektar refleksije. Iz ovih razloga može doći do odstupanja u rezultatima ispitivanja s različitim promjerima integracijskih sfera, iako one koriste istu

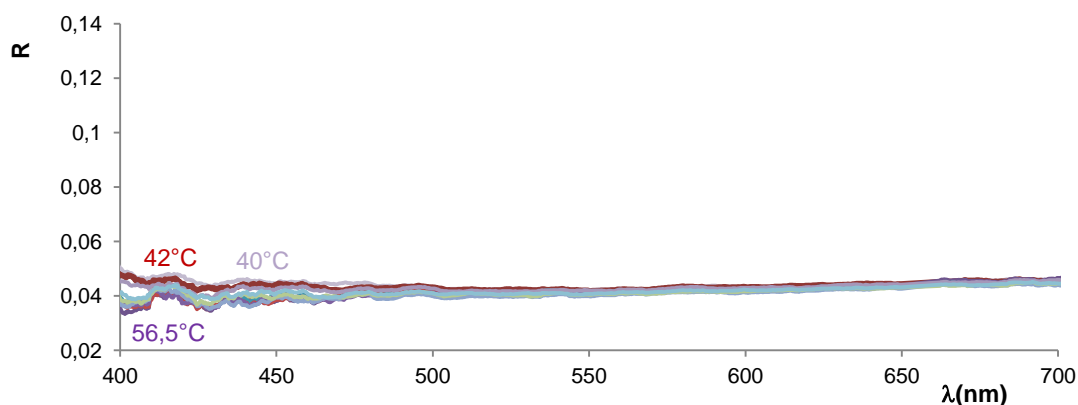
geometriju mjerenja (Roos i Ribbing, 1988; Roos *et al.*, 1988; Höpe, 2014; Labsphere, 2016). Bolja integracija svjetla, koje je u specifičnoj strukturi TTK uzorka vjerojatno jednakomjerno raspršeno pod različitim kutevima, mogla bi biti uzrok odstupanju rezultata prilikom korištenja integracijskih sfera različitih promjera (Jakovljević 2017). Refleksijski spektri izmjereni sferom većeg promjera (Lambda 950 UV - VISNIR Perkin Elmer) su viši i svjetlina L^* je veća, zbog čega možemo reći da se efekt bolje može izmjeriti integracijskom sferom većeg promjera. Ipak, ovakva interpretacija zahtijevala bi detaljnije istraživanje uz mjerenja refleksije iz više različitih kutova, uz goniospektroskopska mjerenja (Rogelj *et al.*, 2016). Takva mjerenja mogla bi dati odgovor na pitanje kakva je distribucija refleksije s obzirom na određeni kut. Razlika prilikom mjerenja integracijskim sferama različitih promjera očituje se i u vremenskom periodu potrebnom za ispitivanje uzoraka u temperaturnoj ovisnosti. Kod ispitivanja uzoraka sferom većeg promjera (Lambda 950 UV - VISNIR Perkin Elmer) mjerenje jednog refleksijskog spektra na definiranoj temperaturi traje nekoliko minuta, dok kod sfere manjeg promjera mjerenje traje kraće od jedne minute. Ukoliko mjerenje refleksijskog spektra pri definiranoj temperaturi traje dulje od jedne minute, sustav temperaturne regulacije uzoraka potrebno je zaustavljati na željenu temperaturnu vrijednost, radi stabilnosti tijekom mjerenja. U konačnici, za svako pojedinačno ispitivanje jednog uzorka bilo je potrebno između 8 i 10 sati ukoliko se koristio uređaj s većim promjerom integracijske sfere, dok je kod uređaja sa sferom manjeg promjera mjerenje trajalo u pola kraće. S obzirom na sve navedeno, odstupanja u odnosu na rezultate ispitivanja spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) smatraju se zanemarivima, te se nastavak istraživanja provodi spektrometru USB 2000+ (Ocean Optics), kojim su izmjereni refleksijski spektri tiskarskih boja TLC 12, TLC 33 i TLC 51 (Slike 36, 37 i 38).



Slika 36. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 12 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics)



Slika 37. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 33 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics)

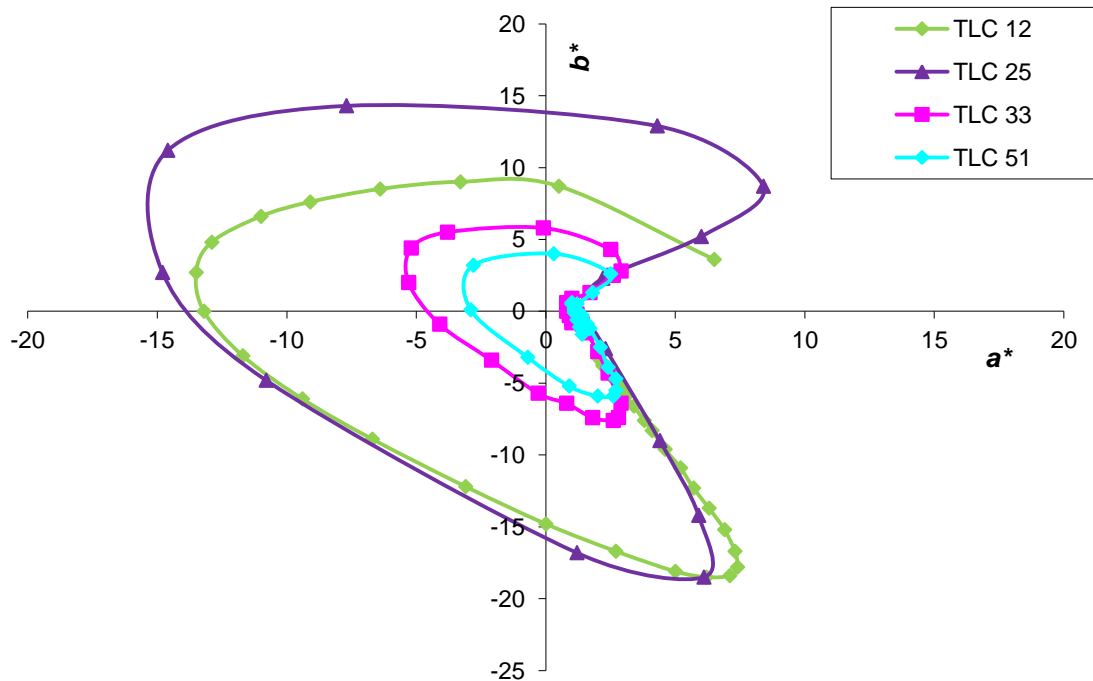


Slika 38. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 51 bojom na crnom nepremazanom papiru, izmjereni spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics)

U odnosu na refleksijske spektre uzorka TLC 25, rezultati uzoraka TLC 12, TLC 33 i TLC 51 pokazuju niže vrijednosti spektralne refleksije. Dok je kod uzorka TLC 25 najviša vrijednost maksimuma refleksije 0,13 (pri temperaturi od 34°C), kod uzorka TLC 12 ta je vrijednost 0,08 ($T = 19^{\circ}\text{C}$), kod uzorka TLC 33 iznosi 0,06 ($T = 43^{\circ}\text{C}$), te kod uzorka TLC 51 iznosi 0,04 ($T = 40^{\circ}\text{C}$). Navedene razlike u refleksijskim spektrima sva četiri uzorka TTK boje vjerojatno uzrokuje termokromni materijal kojeg definira sam proizvođač boje, dok određeni utjecaj vjerojatno ima i aktivacijska temperatura termokromnog materijala.

U CIELAB (a^*b^*) dijagramu na Slici 39 prikazane su izračunate kolorimetrijske vrijednosti uzoraka TLC 12, TLC 25, TLC 33 i TLC 51. Krivulje svih pojedinačnih uzoraka prikazane u (a^*b^*) dijagramu počinju i završavaju u jednakim polazišnim točkama, s izuzetkom uzorka

TLC 12, kod kojeg je mjerenje započeto na temperaturi 6°C. Mjerenje spomenutog uzorka trebalo bi započeti na nekoliko stupnjeva nižoj temperaturi kako bi se krivulja u (a^*b^*) dijagramu u potpunosti zatvorila. Ispitivanje nije započeto na temperaturama nižim od 6°C radi stvaranja vodenog kondenzata između poledine uzorka i mjerne pločice sustava temperaturne regulacije uzorka. Kod svih izmjerenih uzoraka putanja krivulje u (a^*b^*) dijagramu opisuje u punom krugu termokromni efekt karakterističan za TTK boje.

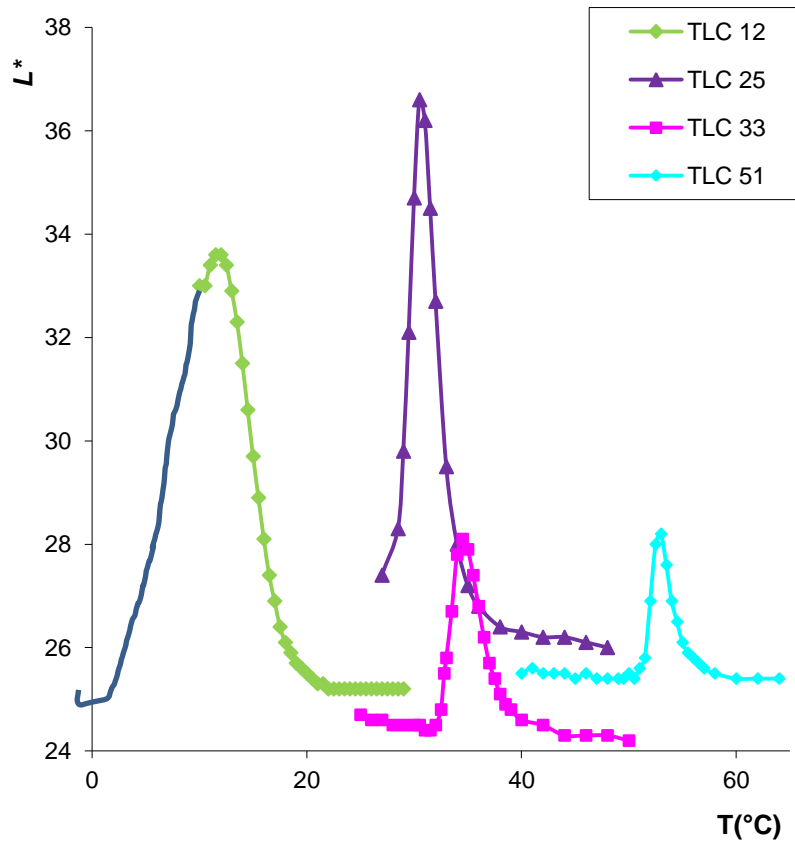


Slika 39. Kromatične vrijednosti boja TLC 12, TLC 25, TLC 33 i TLC 51, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu

Rezultati ispitivanja prikazani u (a^*b^*) dijagramu na Slici 39 pokazuju da se temperaturno ovisna promjena obojenja postupno odvija kroz cijeli vidljivi spektar, što odgovara vizualnoj percepciji ispitivanih uzoraka. Uzorci TTK boje koji su imali niže vrijednosti refleksijskih spektara rezultirali su najmanjim vrijednostima i u (a^*b^*) dijagramu. Zatvorene krivulje uzoraka TLC 51 i TLC 33 manje su u odnosu na uzorke TLC 12 i TLC 25.

Razlog različitih širina krivulja ispitanih TTK boja u (a^*b^*) dijagramu ukazuje na različite zasićenosti boje, što može biti efekt koncentracije termokromnih pigmenta i/ili njihove veličine, odnosno mikrokapsula u pojedinoj TTK boji. U takvim slučajevima bi kod šire krivulje u (a^*b^*) dijagramu bilo više termokromnog aktivnog materijala (tekućih kristala) koji

omogućavaju karakterističan termokromni efekt igre boja. S obzirom na to da podaci o koncentraciji i veličini pigmenata ovih boja nisu dostupni, navedeno objašnjenje je samo pretpostavka. Ukoliko je ta pretpostavka točna, koncentracija termokromnih pigmenata ili samih tekućih kristala kod TTK TLC 25 boje je najviša, a najniža je kod TTK TLC 51 tiskarske boje.



Slika 40. Dijagram vrijednosti svjetline L^* prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}C)$, za boje TLC 12, TLC 25, TLC 33 i TLC 51

U dijagramu na Slici 40 prikazane su vrijednosti svjetline L^* u ovisnosti o temperaturi, za uzorke TTK boje TLC 12, TLC 25, TLC 33 i TLC 51. Svi izmjereni uzorci dosežu maksimalnu vrijednost svjetline unutar svog aktivacijskog područja TTK boje. Širina $L^*(T)$ krivulja prikazanih na Slici 40 odgovara temperaturnom području termokromnog materijala na bazi tekućih kristala unutar mikrokapsula, kojeg određuje proizvođač.

Tablica 6. Temperaturne karakteristike TTK boja izvedene iz $L^*(T)$ dijagrama

TTK boja	T_A (°C)		Intenzitet svjetline ΔL^*	Temp. pri L^*_{max} T (°C)	Temperaturna točka prekida (°C)		Temp. aktivacijski raspon (°C)
	mjerenja	proizvođač			mjerenja	proizvođač	
TLC 12	4*	12	8,4	11,5	22	22 - 24	18*
TLC 25	27	25	10,6	30,5	42	44	15
TLC 33	31,5	33	3,7	34,5	44	~50	12,5
TLC 51	50	51	2,8	53	60	~70	10

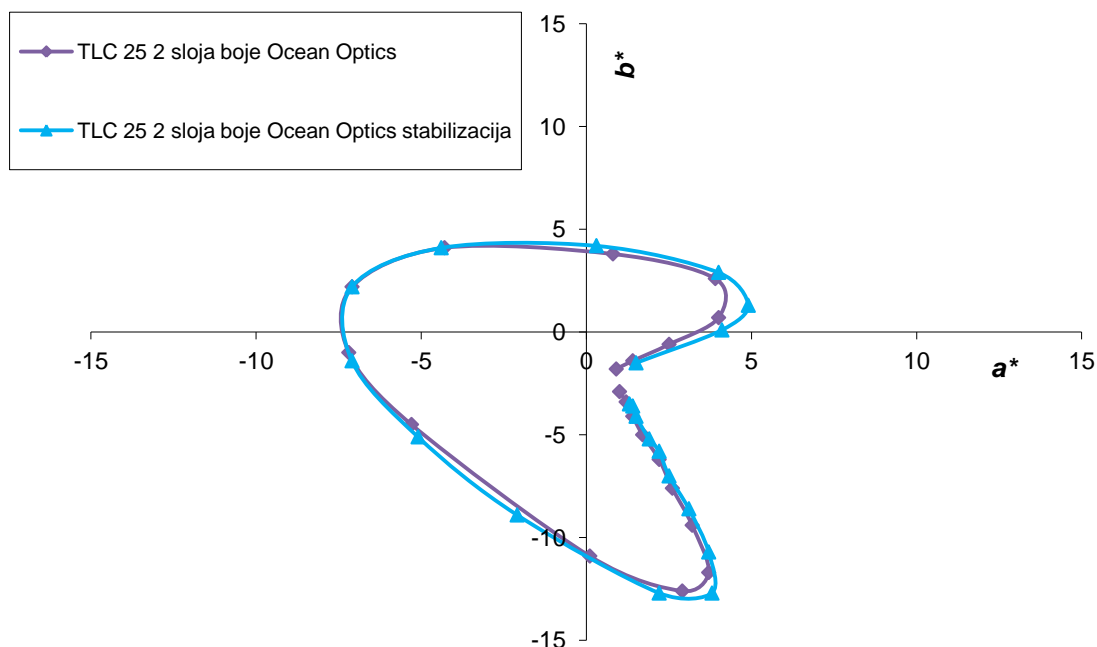
* aproksimacija mjerenja (Slika 40, skica)

Na temelju rezultata prikazanih u $L^*(T)$ u dijagramu na Slici 40, u Tablici 6. prikazane su temperaturne karakteristike ispitivanih TTK boja. TTK boja TLC 12 nije izmjerena na temperaturama nižim od 12°C radi stvaranja vodenog kondenzata na površini metalne pločice sustava temperaturne regulacije uzoraka. Aproksimacijom mjerenja navedenog uzorka (Slika 40) za T_A može se odrediti otprilike 4°C i temperaturni aktivacijski raspon od 18°C. Prikazana svojstva ispitivanih TTK boja ne odstupaju u velikoj mjeri od svojstava prikazanih u specifikacijama proizvođača. Izmjerena aktivacijska temperatura T_A ne odstupi više od 1,5°C u odnosu na podatak koji daje proizvođač. Odstupanje temperaturne točke prekida najviše je za TTK TLC 51 i TLC 33 boje i iznosi ~10°C, odnosno ~6°C. TLC 12 i TLC 25 bilježe odstupanja koja nisu veća od 2°C. Iako bi temperaturni aktivacijski raspon prema specifikacijama trebao iznositi 5°C za sve TTK boje, prema rezultatima prikazanim u Tablici 6. taj raspon iznosi najmanje 10°C (TLC 51), sve do 15°C (TLC 25).

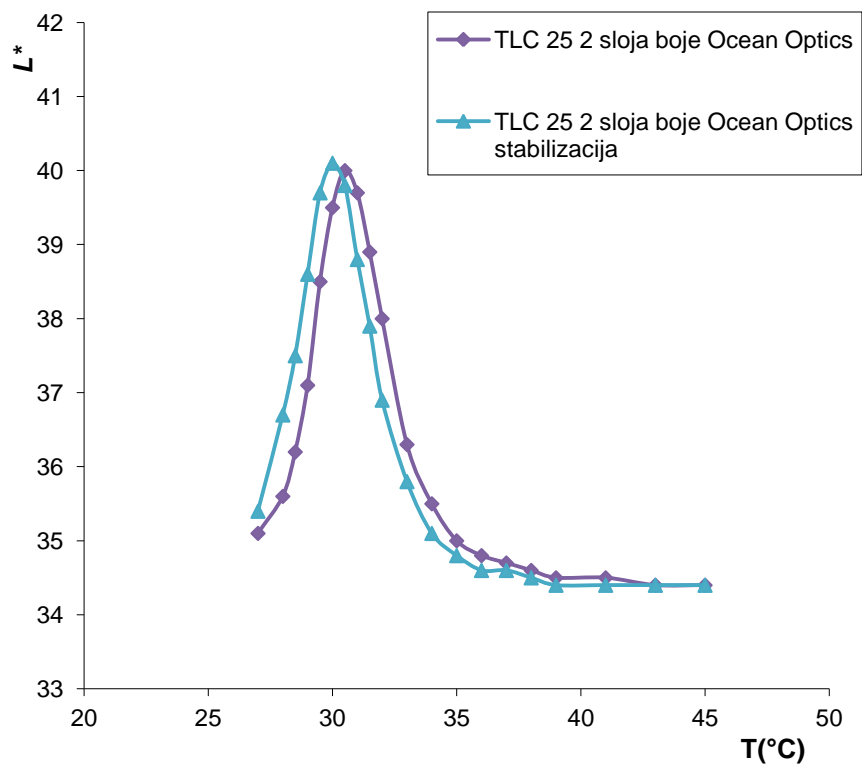
Prema podacima iz $L^*(T)$ dijagrama na Slici 40, maksimalna vrijednost svjetline TTK TLC 25 boje postignuta je na temperaturi pri kojoj refleksijski spektar ima maksimalnu vrijednost na 553 nm, što odgovara zelenom dijelu spektra. Isto vrijedi za uzorak TLC 12 (~581nm), dok je za uzorak TLC 33 ta vrijednost na prijelazu iz žutog u narančasti dio spektra (~599nm). Za uzorak TLC 51 iz $L^*(T)$ dijagrama na Slici 40 očitana je vrijednost temperature pri L^*_{max} , no refleksijski vrh pri temperaturi od 53°C nije bilo moguće očitati radi velikog šuma (Slika 38).

4.1.3. Utvrđivanje svojstava termostabilnosti TTK boja za potrebe spektroskopskih mjerenja

Termostabilnost TTK boja ispitana je na uzorku otisnutom TLC 25 tiskarskom bojom na crni sjajno premazani papir (BB) u dva sloja boje preko mrežice otvora 149 μ m, kako je navedeno u Tablici 5. Termokromni efekt TTK boje ispitivan je u vidljivom dijelu spektra spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics). Dva istovrsna uzorka izmjerena su u temperaturnim rasponima između 27°C do 45°C, u koracima od 0,5°C između 27°C i 32°C, 1°C između 32°C i 39°C, te 2°C između 39°C i 45°C. Jedan od uzoraka izmjeran je na način da su spektrometrom izmjereni refleksijski spektri odmah nakon postizanja definirane temperaturne vrijednosti na sustavu temperaturne regulacije uzoraka. Refleksijski spektri drugog uzorka izmjereni su nakon stabilizacije definirane temperaturne vrijednosti u periodu od 5 minuta. Ovim načinom ispitivanja nastoji se utvrditi termostabilnost TTK boje, tj. utječe li brzina zagrijavanja uzorka na kolorimetrijska svojstva TTK boje. Rezultati ispitivanja prikazani su u (a^*b^*) i $L^*(T)$ dijagramima (Slika 41, 42). Krivulje oba ispitana uzorka u (a^*b^*) dijagramu gotovo se potpuno poklapaju, dok je u $L^*(T)$ dijagramu pogreška u T oko 0,5°C, što ukazuje na dobru termostabilnost TTK boje. Ovakav rezultat pokazuje da se mjerenje spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) može provoditi i bez stabilizacije temperature, s uzimanjem u obzir greške termostabilnosti u vrijednosti od 0,5°C.



Slika 41. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 25 tiskarske boje sa i bez stabilizacije temperature tijekom mjerenja, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu



Slika 42. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje sa i bez stabilizacije temperature tijekom mjerenja

4.2. Prva faza istraživanja

Prva faza istraživanja podijeljena je u tri dijela. U prvom dijelu istraživanja odabrani su parametri tiska za uzorke na kojima su provedena istraživanja optičkog efekta TTK boja. Između ostaloga, provedeno je i ispitivanje utjecaja premaza, odnosno površinske obrade crne papirne tiskovne podloge na optički efekt TTK boje. U drugom dijelu ispitan je utjecaj boje papirne tiskovne podloge na optički efekt TTK boje. Treći dio istraživanja odnosi se na SEM analizu ispitanih uzoraka.

4.2.1. Odabir parametara tiska

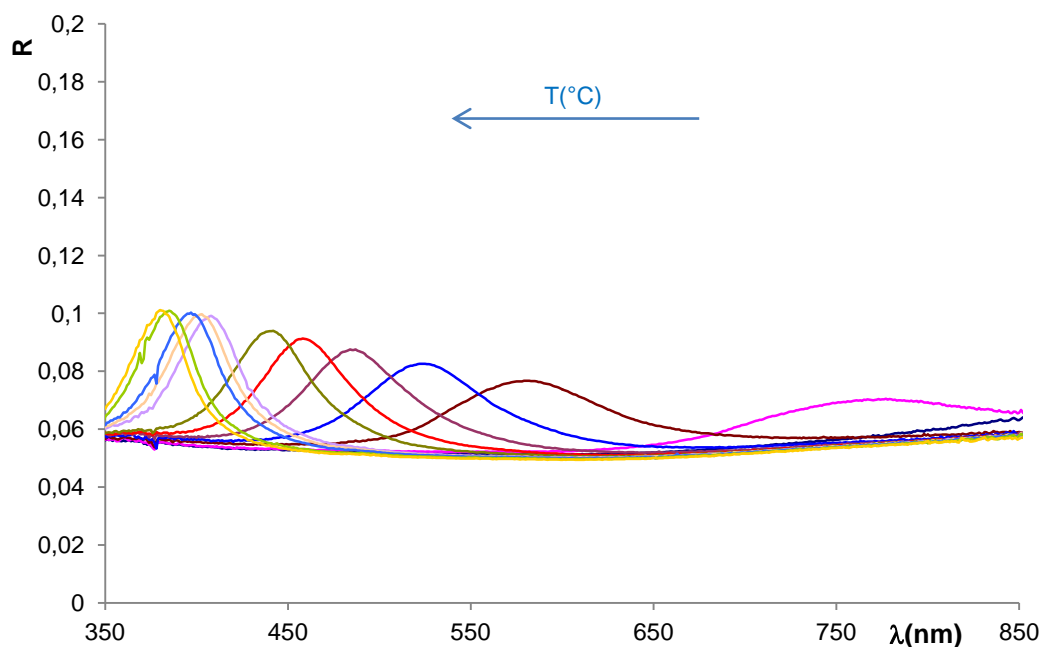
Papirne tiskovne podloge crne boje na kojima se ispituje termokromni efekt TTK boje razlikuju se u površinskoj obradi. Spektrometrijsko ispitivanje optičkog efekta TTK boje provodilo se na crnom nepremazanom (HC) i crnom sjajno premazanom papiru (BB). Na navedene papirne tiskovne podloge otisnuta je TTK TLC 25 tiskarske boja. Kako je prikazano u Tablici 5 na stranici 46, za tisak na crni nepremazani papir (HC) koristile su se tri različite linijature sitotiskarskih mrežica; 43/80 (otvor mrežice 149 μm), 54/64 (otvor mrežice 115 μm) i 77/55 (otvor mrežice 67 μm) (Sefar, 2017; Sefar AG. 1999). TTK boja otisnuta je u jednom, dva, tri i četiri sloja boje. Vizualnom metodom ocjene termokromnog efekta na svim uzorcima za nastavak ispitivanja odabrana je serija uzoraka otisnuta mrežicom linijature 43/80. Unutar te serije vizualno je ocijenjen termokromni efekt TTK boja s obzirom na broj apliciranih slojeva na podlogu. Uočeno je da se termokromni efekt TTK boje optimalno ističe kod uzorka otisnutog u dva sloja boje, iako proizvođač boje daje preporuku za tisak četiri sloja boje na tiskovnu podlogu za postizanje optimalnog efekta (*Thermochromic Liquid Crystal Inks*, 2015). Ispitivanje uzoraka nakon prve faze istraživanja nastavlja se na uzorcima otisnutim u dva sloja boje na papirnoj tiskovnoj podlozi, kako bi se uz prijedlog buduće primjene TTK boja uključila i komponenta uštede tiskarske boje.

TTK boja je na crni sjajno premazani papir (BB) otisnuta preko sitotiskarske mrežice linijature 43/80 (otvor mrežice 149 μm) u jednom, dva i tri sloja boje.

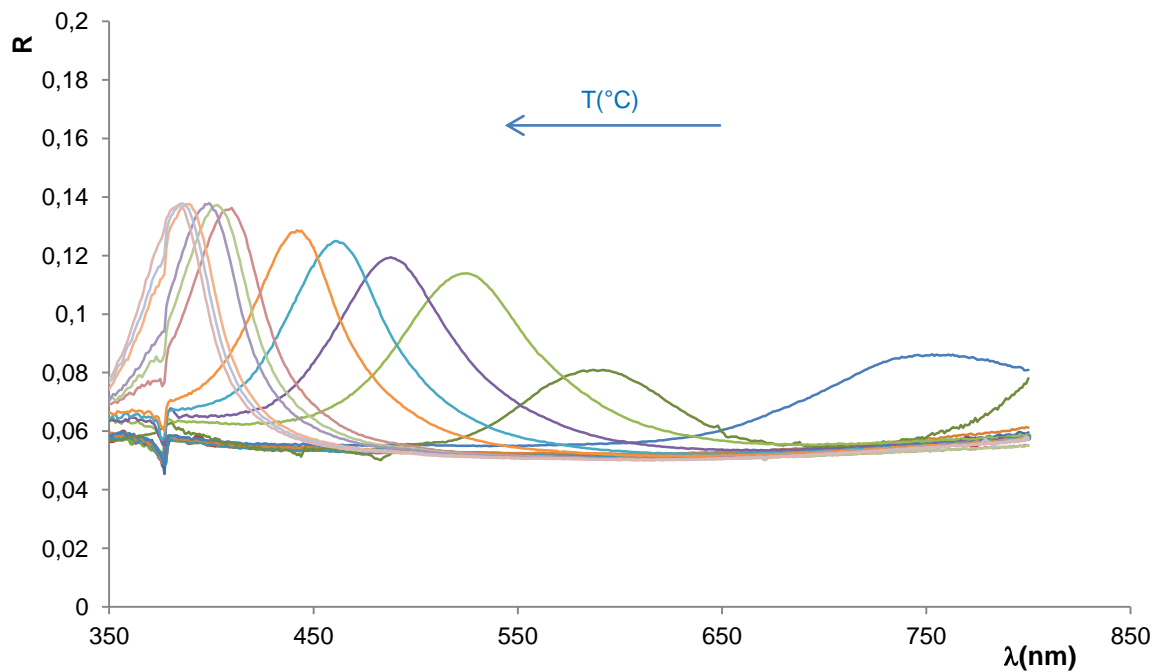
Spektrometrijska ispitivanja optičkog efekta TTK boje na svim navedenim uzorcima provedena su sfernom geometrijom mjerenja pomoću spektrometra Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer).

Utjecaj otisnutih slojeva TTK boje na njen optički efekt detaljnije je ispitan na sjajno premazanoj papirnoj tiskovnoj podlozi (BB). Rezultati refleksijskih spektara uzoraka otisnutih s jednim, dva i tri sloja TTK boje prikazani su na slikama 43, 44 i 45. Uzorak na kojem je TTK boja otisnuta u jednom sloju (Slika 43) pokazuje niže vrijednosti spektralnih refleksija u odnosu na uzorke s dva i tri nanosa TTK boje (slike 44 i 45). Dok je kod uzorka s jednim nanosom TTK boje najviša vrijednost maksimuma refleksije 0,10 (pri temperaturi od 45°C), kod uzorka s dva nanosa TTK boje ta je vrijednost 0,13 (T = 39°C), te kod uzorka s tri nanosa boje iznosi 0,16 (T = 41°C). Uzorak s tri sloja TTK boje na otisku rezultira refleksijskim spektrima viših vrijednosti u odnosu na uzorak s jednim i dva nanosa boje, s obzirom na to da vjerojatno sadrži više mikrokapsuliranog termokromnog materijala koji selektivno reflektira svjetlo. Provedena spektrometrijska ispitivanja potvrđuju vizualni dojam termokromnog efekta TTK boje na uzorcima. Spomenuti efekt slabo je primjetan kod uzorka otisnutog u jednom sloju TTK boje, dok se kod uzorka otisnutog u dva sloja boje termokromni efekt optimalno ističe.

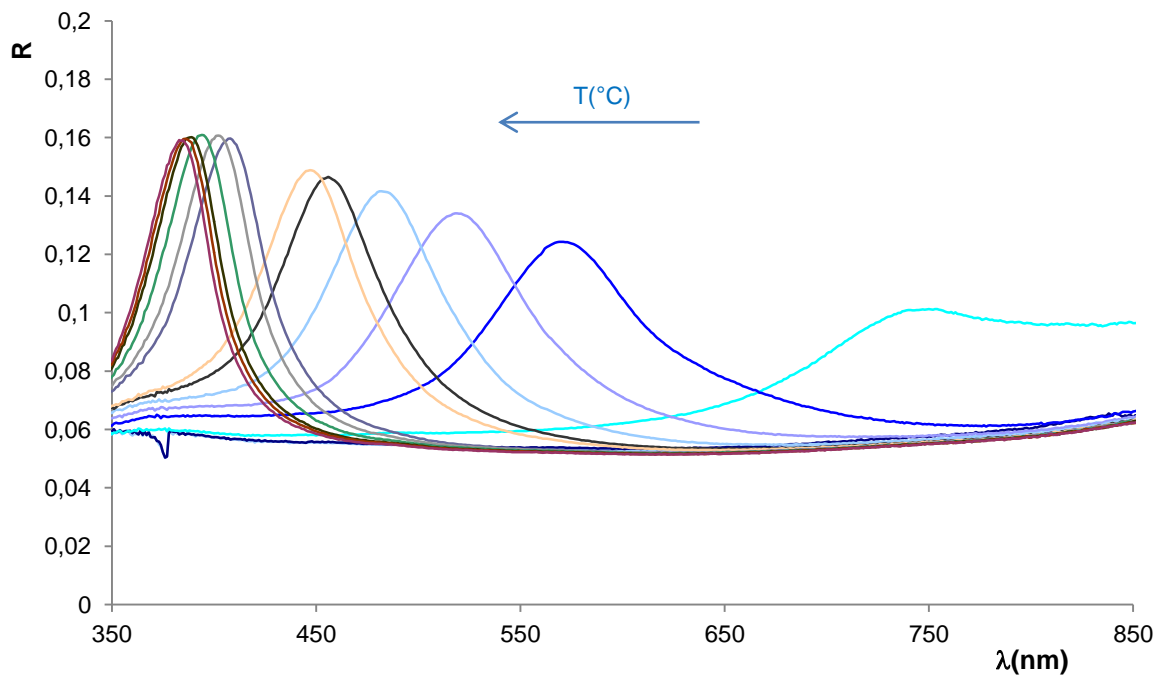
U rezultatima prikazanim na slikama 43 - 45 u području između 375 i 377 nm pojavljuju se šiljci na krivuljama refleksijskih spektara. Ova pojava nije karakteristika ispitivane TTK boje već pogreška uređaja u vrlo uskom dijelu spektra (2 nm), koja nema utjecaj na ostatak ispitivanja.



Slika 43. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom u jednom sloju na crni sjajno premazani papir (BB)

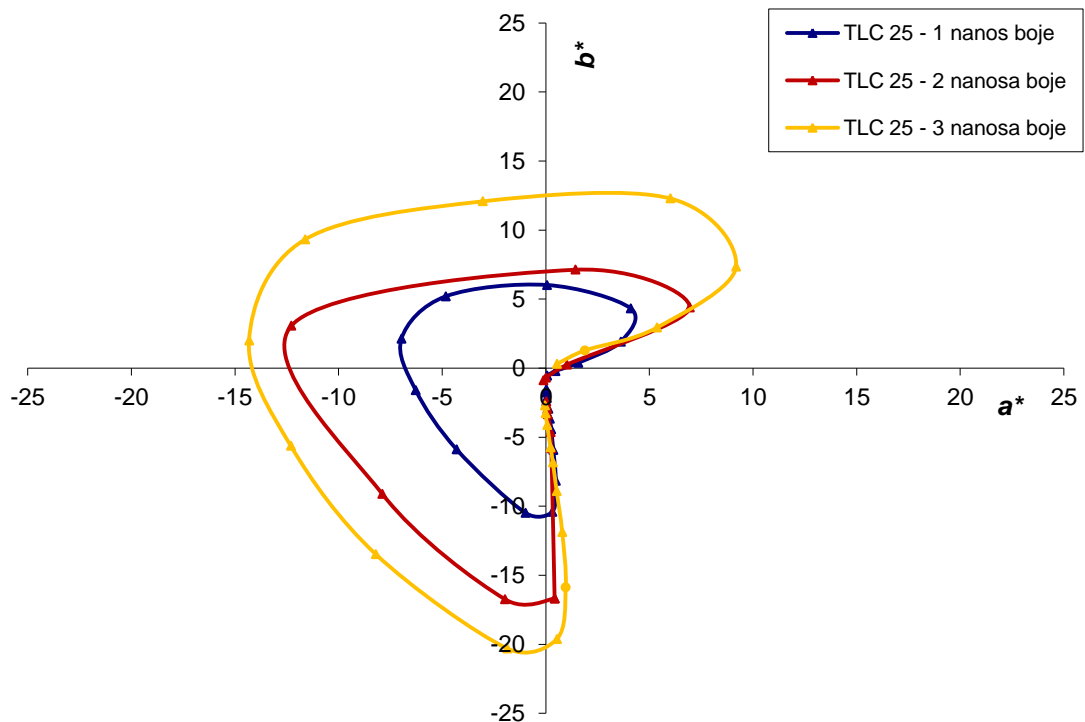


Slika 44. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom u dva sloja na crni sjajno premazani papir (BB)



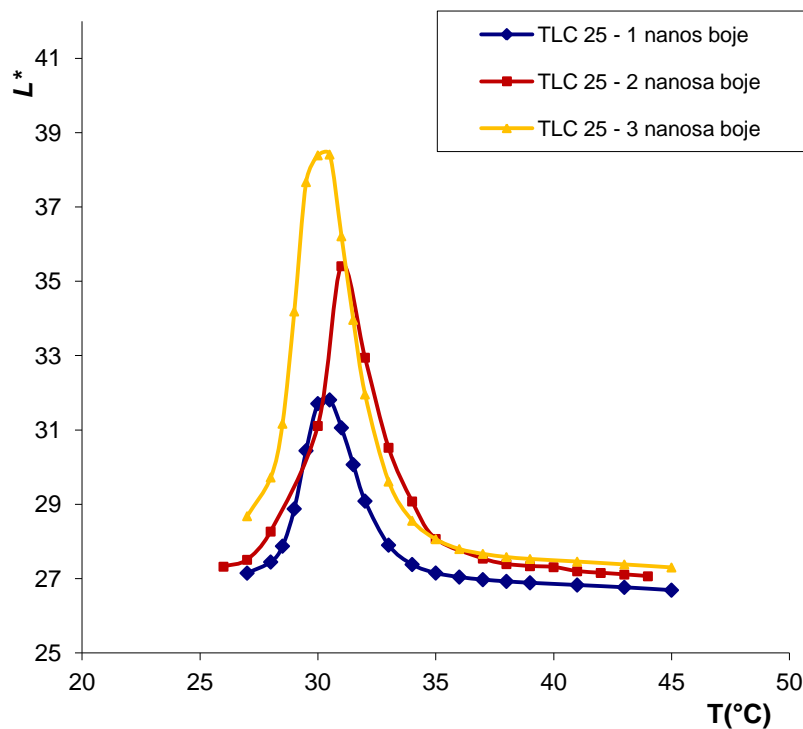
Slika 45. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom u tri sloja na crni sjajno premazani papir (BB)

Rezultati izračunatih kolorimetrijskih vrijednosti prikazani su u (a^*b^*) dijagramu na Slici 46. Sva tri uzorka ukazuju na pojavu termokromnog efekta igre boja, koji je najslabije izražen kod uzorka s jednim slojem TTK boje. U odnosu na ovaj uzorak, termokromni efekt uzorka s dva sloja TTK boje jače je izražen, posebno u zelenom ($a^*<0$) i plavom ($b^*<0$) dijelu spektra. Uzorak s tri sloja TTK boje rezultira jačim termokromnim efektom u odnosu na prethodni uzorak, osobito u žutom ($b^*>0$) i plavom ($b^*<0$) dijelu spektra.



Slika 46. Kromatične vrijednosti TLC 25 tiskarske boje otisnute u više različitih nanosa na crni sjajno premazani papir (BB), prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu

Temperaturno ovisne kolorimetrijske vrijednosti ispitanih uzoraka prikazane su u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 47. Sva tri uzorka pokazuju maksimalne vrijednosti svjetline L^* unutar aktivacijskog područja TTK boje. U Tablici 7. prikazane su vrijednosti intenziteta svjetline ΔL^* za sva tri uzorka, te temperaturnih vrijednosti na kojima se pojavljuje L^*_{max} .



Slika 47. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorke otisnute u više različitih nanosa na crni sjajno premazani papir (BB)

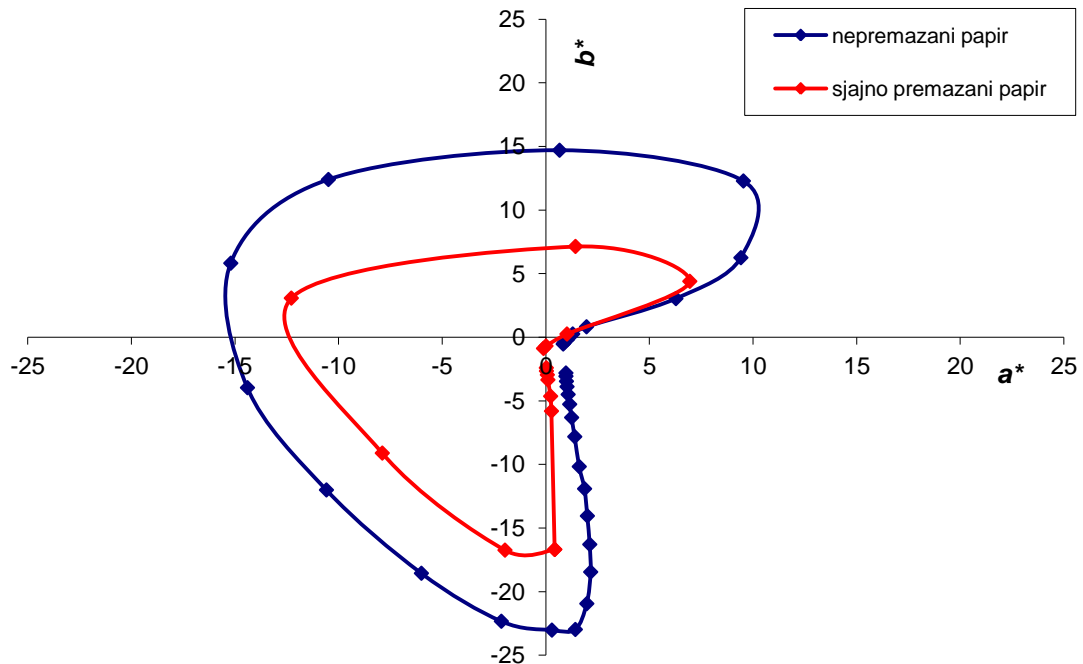
Tablica 7. Vrijednosti ΔL^* i L^*_{max} TLC 25 tiskarske boje za uzorke otisnute u više različitih nanosa na crni sjajno premazani papir (BB)

Uzorak	ΔL^*	Temperatura pri L^*_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
TLC 25 – 1 nanos boje	4,28	30,5
TLC 25 – 2 nanosa boje	9,01	31
TLC 25 – 3 nanosa boje	11,01	30,5

Uzorak otisnut TTK TLC 25 bojom u odabranim parametrima tiska na crni nepremazani papir (HC) ispitan je u preliminarnom dijelu istraživanja. Rezultati refleksijskih spektara navedenog uzorka prikazani su na stranici 53, Slika 29. Rezultati su uspoređeni s uzorkom otisnutim na crni sjajno premazani papir (BB), čiji su refleksijski spektri prikazani u dijagramu na Slici 44. S obzirom na jednake parametre tiska oba uzorka, na razlike u rezultatima kolorimetrijskih svojstava TTK boje utjecaj ima jedino premaz, odnosno površinska obrada crnog papira.

Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na crni sjajno premazani papir (BB) (stranica 70, Slika 44) pokazuju niže vrijednosti u odnosu na uzorak otisnut na crni nepremazani papir (HC) (stranica 53, Slika 29). Usporedba pojedinačnih refleksijskih spektara (pri jednakim temperaturama) dvaju uzoraka ukazuje na međusobnu razliku vrijednosti refleksije od $\approx 0,04$.

CIELAB kolorimetrijske vrijednosti izračunate iz pripadajućih refleksijskih spektara prikazane su na slikama 48 i 49.

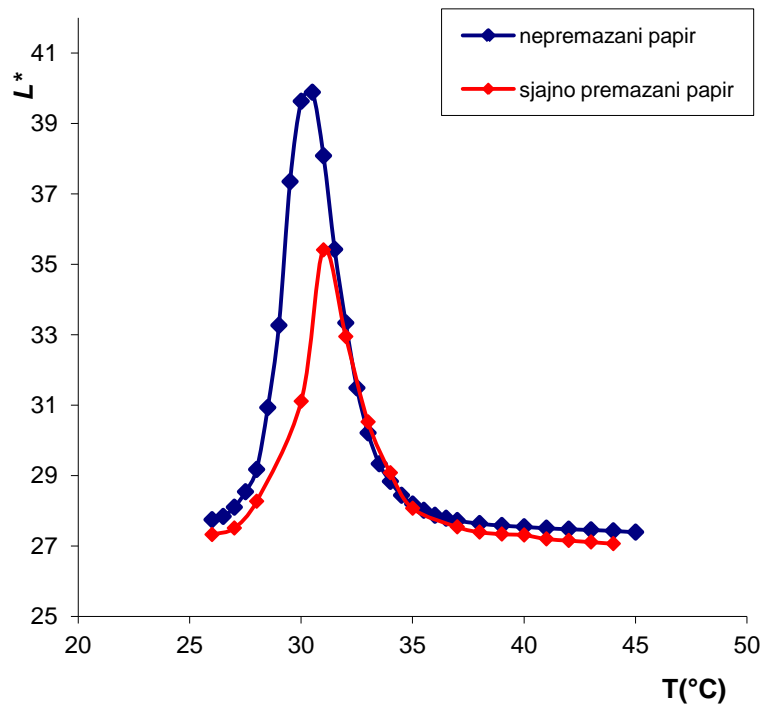


Slika 48. Kromatične vrijednosti TLC 25 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani i sjajno premazani papir (HC, BB), prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu

Rezultati kolorimetrijskih vrijednosti dvaju uzoraka prikazani u (a^*b^*) dijagramu na Slici 48 pokazuju da je termokromni efekt karakterističan za tekuće kristale jače izražen kod uzorka otisnutog na crni nepremazani papir. Kromatične vrijednosti uzorka otisnutog na nepremazani papir u cijelom (a^*b^*) dijagramu imaju podjednako veće vrijednosti zasićenosti u odnosu na uzorak otisnut na sjajno premazani papir.

Temperaturno ovisne kolorimetrijske vrijednosti dvaju uzoraka prikazane su u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 49. Oba uzorka pokazuju maksimalne vrijednosti svjetline L^* unutar aktivacijskog područja TTK boje. Uzorak na crnom sjajno premazanom papiru (BB) ima maksimalnu vrijednost svjetline L^*_{max} na temperaturi od 31°C , a intenzitet svjetline ΔL^*

iznosi 9,01. Maksimalna vrijednost svjetline L^*_{max} za uzorak na crnom nepremazanom papiru (HC) nalazi se na temperaturi od 30,5°C i iznosi 12,41.



Slika 49. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}C)$, za uzorak otisnut na crni nepremazani i sjajno premazani papir (HC, BB)

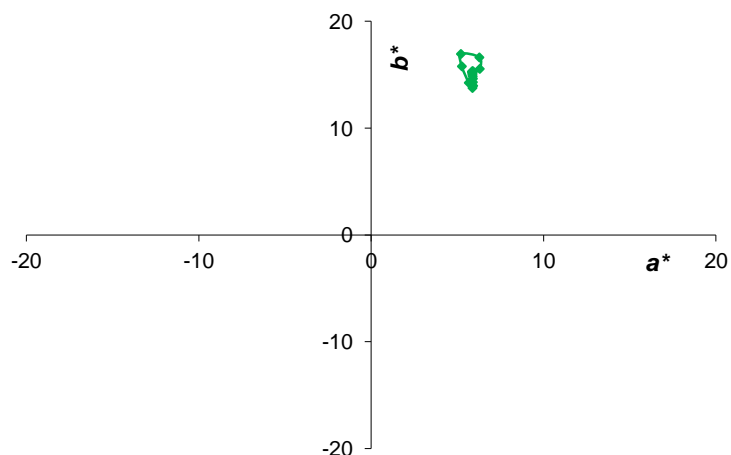
Rezultati spektrometrijskog ispitivanja prikazani u dijagramima na slikama 29, 43, 48 i 49 ukazuju na jače izražen termokromni efekt TTK TLC 25 boje na crnom nepremazanom papiru (HC). Crni sjajno premazani papir (BB) kao tiskovna podloga rezultira slabijim optičkim efektom TTK boje, stoga će se u nastavku istraživanja ispitivati uzorci otisnuti u odabranim parametrima tiska na crni nepremazani papir (HC). Pretpostavlja se da do slabijeg termokromnog efekta na crnom sjajno premazanom papiru (BB) dolazi zbog slabije upojnosti u odnosu na crni nepremazani papir (HC). Tijekom sušenja vezivo TTK boje prodire u pore papirne tiskovne podloge, dok na površini zaostaje pigment, odnosno mikrokapsulirani termokromni materijal. Pretpostavlja se da u slučaju crnog sjajno premazanog papira na površini uz pigment zaostaje i veća količina veziva, koja rezultira slabijim optičkim efektom TTK boje u odnosu na crni nepremazani papir.

4.2.2. Utjecaj boje tiskovne podloge na optički efekt tiskarskih TTK boja

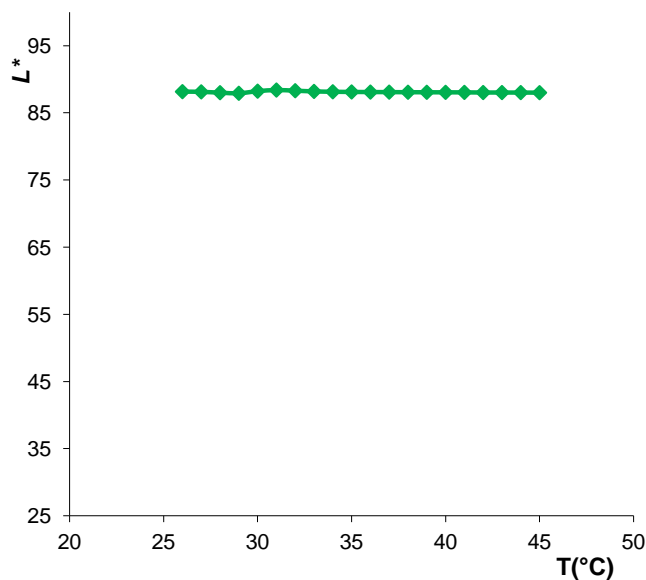
U ovom dijelu istraživanja ispitan je utjecaj boje papirne tiskovne podloge na optički efekt TTK tiskarske boje. Uzorci koji se u tu svrhu razmatraju u ovom dijelu istraživanja ispitani su u preliminarnom dijelu istraživanja. Uzorci su otisnuti u odabranim parametrima tiska na crni (HC) i bijeli (HB) nepremazani papir, te podvrgnuti spektrometrijskom ispitivanju sfernom geometrijom mjerenja spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer). Rezultati ispitivanja prikazani su u preliminarnom dijelu istraživanja na slikama 28, 29, 30, 31.

Vizualnom procjenom uzoraka utvrđen je izostanak termokromnog efekta TTK boje uzorka otisnutog na bijeli nepremazani papir (HB). Uzorak otisnut na crni nepremazani papir (HC) u temperaturnoj ovisnosti pokazuje termokromni efekt karakterističan za TTK boje, s promjenom obojenja kroz cijeli vidljivi spektar. Provedena spektrometrijska ispitivanja potvrđuju ovakav vizualni dojam. Rezultati prikazani u dijagramu na stranici 52 (Slika 28) prikazuju izmjerene refleksijske spektre uzorka otisnutog TTK bojom na bijelom nepremazanom papiru (HB), te spektar refleksije neotisnutog supstrata. Rezultati pokazuju da su svi spektri refleksije otisnute TTK boje izmjereni u temperaturnoj ovisnosti niži od spektra refleksije samog supstrata. Ovakav rezultat posljedica je apsorpcije svjetla prilikom prolaska kroz sloj TTK boje. Dio svjetla transmitira se kroz sloj otisnute TTK boje i dopijeva do tiskovne podloge. Ukoliko svjetlo koje se transmitiralo kroz sloj TTK boje dolazi do tiskovne podloge bijele boje, reflektira se s njene površine. Kombinacija transmisije svjetla kroz sloj otisnute TTK boje i refleksije tog svjetla s tiskovne površine bijele boje uzrokuje potpuni izostanak termokromnog efekta, čak i u slučaju upadnog kuta svjetlosti koji uzrokuje selektivnu refleksiju svjetla od spiralne strukture tekućih kristala (Sage, 2011; Jakovljević *et al.*, 2017).

Kolorimetrijske vrijednosti refleksijskih spektara prikazanih u dijagramu na stranici 52 (Slika 28) izračunate su i prikazane u dijagramima na slikama 50 i 51. Rezultati prikazani u $(a*b^*)$ dijagramu na Slici 50 prikazuju potpuni izostanak termokromnog efekta u slučaju tiskovne podloge bijele boje, što potvrđuju i rezultati prikazani u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 51.



Slika 50. Kromatične vrijednosti TLC 25 tiskarske boje otisnute na bijelom nepremazanom papiru (HB), prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu (Jakovljević et al., 2017)

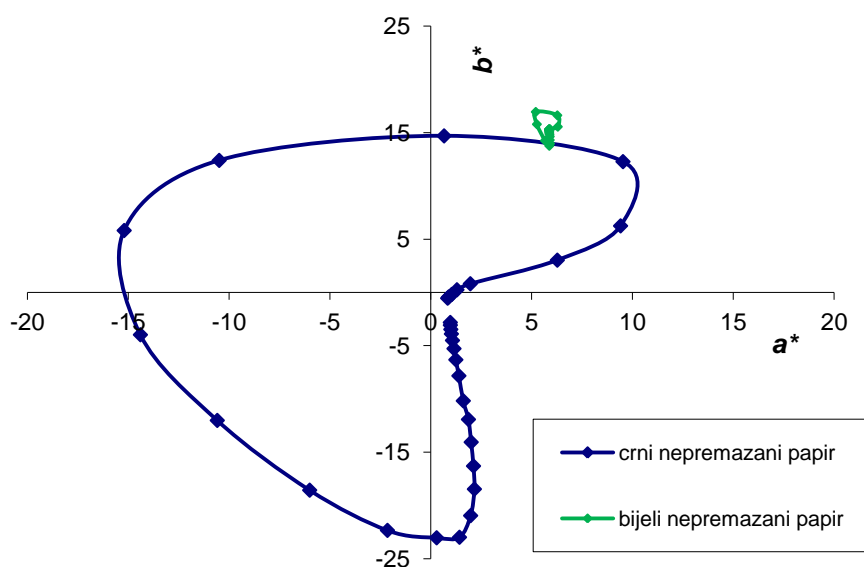


Slika 51. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}C)$, za uzorak otisnut na bijelom nepremazanom papiru (HB) (Jakovljević et al., 2017)

Na uzorku otisnutom TTK bojom na crni nepremazani papir (HC) temperaturno ovisni termokromni efekt jasno se vizualno uočava. Rezultati spektrometrijskog ispitivanja navedenog uzorka prikazani su u dijagramu refleksijskih spektara na stranici 53, Slika 29. Refleksijski spektri otisnutog uzorka imaju veće vrijednosti od refleksijskog spektra supstrata unutar aktivacijskog područja TTK boje. Upadno svjetlo selektivno se reflektira od spiralne strukture tekućih kristala unutar aktivacijskog područja TTK boje ukoliko je duljina spiralne

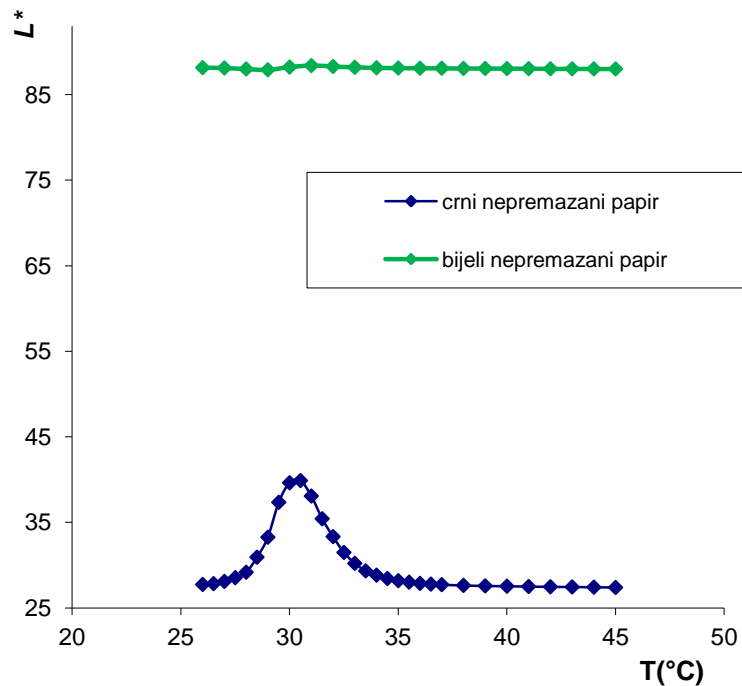
strukture tekućih kristala P usporedna s valnom duljinom upadne svjetlosti, te ako je upadna svjetlost paralelna sa spiralnom osi. U takvom slučaju svjetlo se reflektira na valnoj duljini jednakoj optičkoj vrijednosti P u odgovarajućem intervalu valnih duljina (Seebboth *et al.*, 2014). Iz rezultata uzorka prikazanih na stranici 53, Slika 29 taj efekt započinje pri temperaturi od 27°C i maksimalnoj vrijednosti refleksije izvan područja vidljivog dijela spektra. Postupno povećanje temperature uzrokuje maksimume pojedinih refleksijskih spektara na sve nižim valnim duljinama, pri čemu se širina spektralnih krivulja postupno sužava. Temperatura uzorka iznad 46°C uzrokuje maksimalne vrijednosti refleksije na ≈ 380 nm koje iznad temperature od 75°C potpuno nestaju. Kao što je navedeno u preliminarnom dijelu istraživanja, potpuno izostajanje termokromnog efekta u ovoj fazi uzrokovano je prijelazom tekućih kristala u izotropnu tekućinu iznad tzv. točke prekida (*engl.* clearing point) (Jakovljević *et al.*, 2017).

Usporedba izračunatih kolorimetrijskih vrijednosti uzoraka na crnoj i bijeloj nepremazanoj papirnoj tiskovnoj podlozi prikazana je u dijagramima na slikama 52 i 53. Rezultati prikazani u (a^*b^*) dijagramu na Slici 52 prikazuju razliku termokromnog efekta kojeg manifestiraju tekući kristali ukoliko je TTK boja otisnuta na crnu tiskovnu podlogu u odnosu na tiskovnu podlogu bijele boje. U prikazanim rezultatima očituje se potpuni izostanak termokromnog efekta u slučaju tiskovne podloge bijele boje, koji je potvrđen i u rezultatima prikazanim u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 53. Visoka vrijednost refleksije od ≈ 88 približno je jednaka pri svim temperaturnim promjenama uzorka, čak i u aktivacijskom području TTK boje.



Slika 52. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 25 tiskarske boje otisnute na crnom i bijelom nepremazanom papiru (HC, HB), prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu (Jakovljević *et al.*, 2017)

Uzorak otisnut TTK bojom na tiskovnu podlogu crne boje rezultira termokromnim efektom karakterističnim za tu vrstu tiskarskih boja. Uz promjenu obojenja kroz sve boje u vidljivom dijelu spektra (Slika 52), u aktivacijskom području TTK boje uočava se porast intenziteta svjetline ΔL^* u vrijednosti od 12,41 pri temperaturi od 30,5°C (Slika 53).

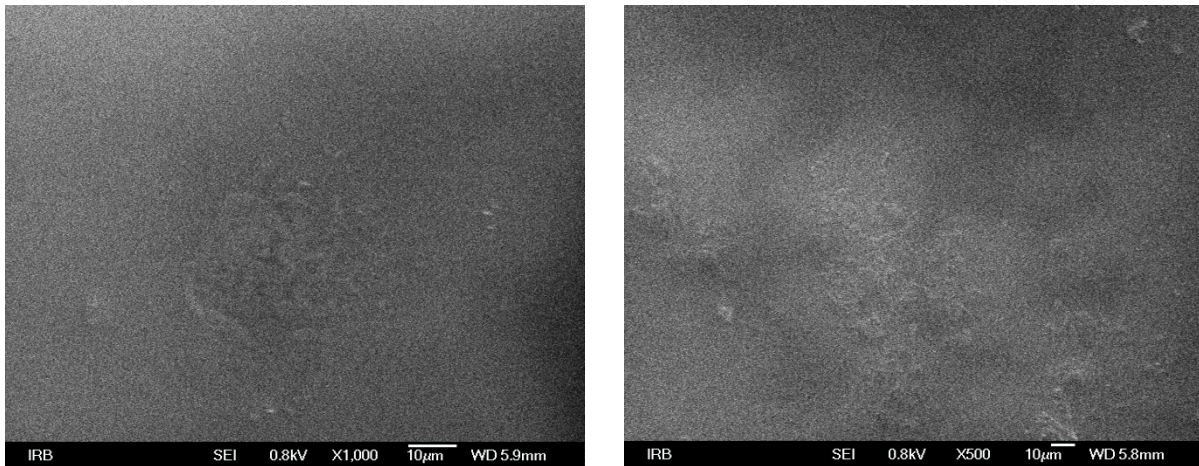


Slika 53. Dijagram vrijednosti svjetline L^ TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorak otisnut na crnom i bijelom nepremazanom papiru (HC, HB) (Jakovljević et al., 2017)*

Temeljem rezultata ispitivanja utjecaja boje tiskovne podloge na optički efekt tiskarskih TTK boja, daljnja ispitivanja nastavljaju se na papirnim tiskovnim podlogama crne boje.

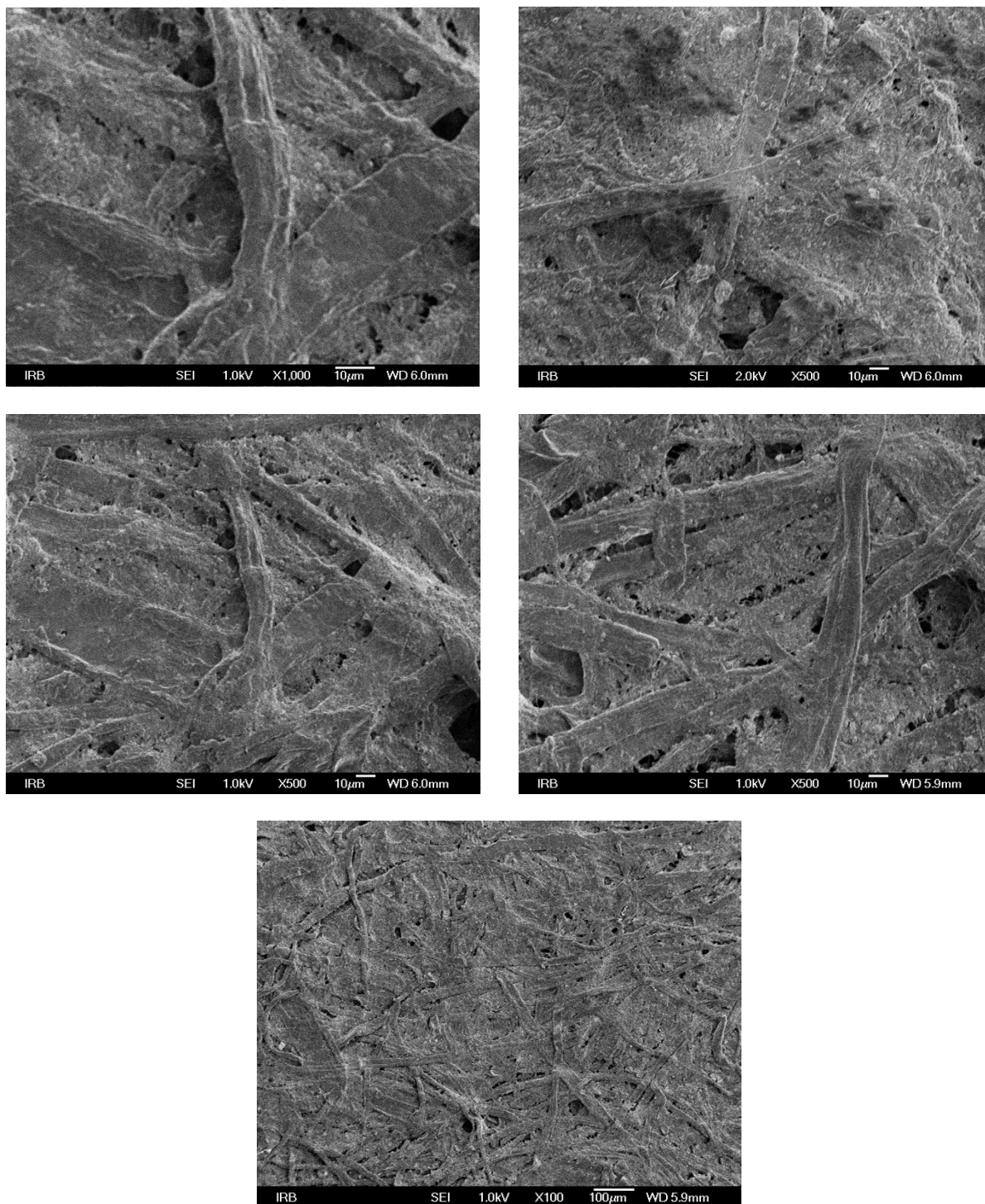
4.2.3. SEM analiza

U ovom dijelu ispitivanja uzorci otisnuti TTK tiskarskom bojom podvrgnuti su SEM analizi. U svrhu karakterizacije tiskovnih podloga ispitane su površine crnog sjajno premazanog papira (BB) i crnog nepremazanog papira (HC), a rezultati su prikazani na slikama 54 i 55. Ispitane su i TTK boje otisnute na navedene tiskovne podloge.



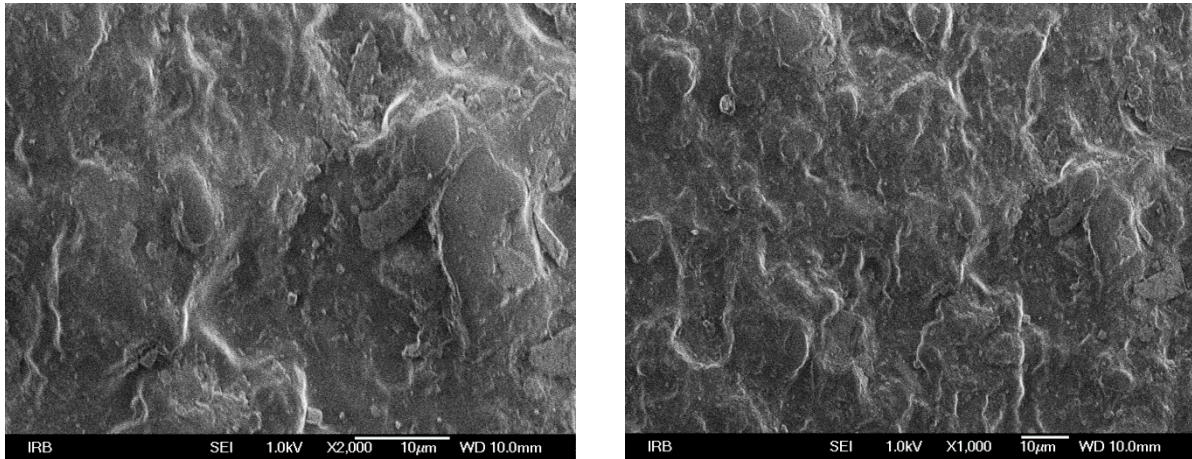
Slika 54. SEM snimke površine crnog sjajno premazanog papira (BB) pri povećanju 1000x i 500x

SEM snimke na Slici 54 pokazuju vrlo glatku površinu papira. Glatka i sjajna površina papira vjerojatno su razlog poteškoćama pri snimanju ovog uzorka, pa SEM snimke nemaju idealnu oštrinu. Uzorak na Slici 55 u različitim povećanjima pokazuje istaknutu strukturu papirnih vlakana na površini papira, koja dokazuje da se zaista radi o nepremazanom papiru.



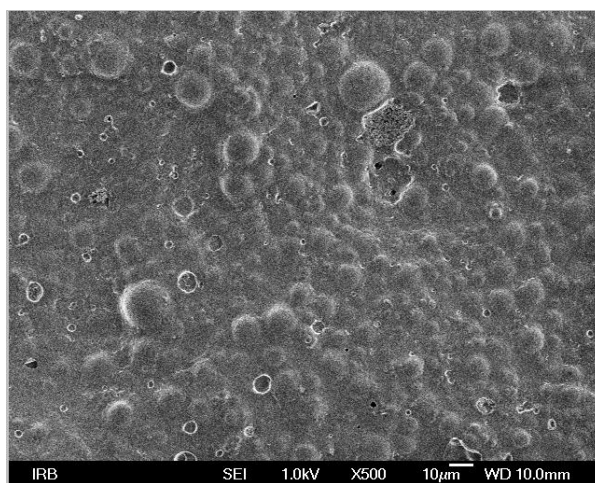
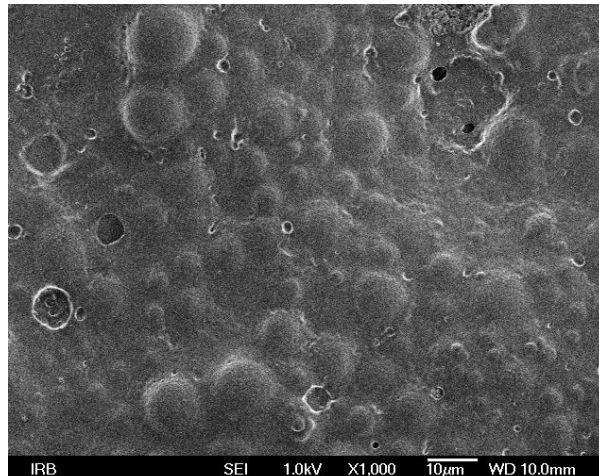
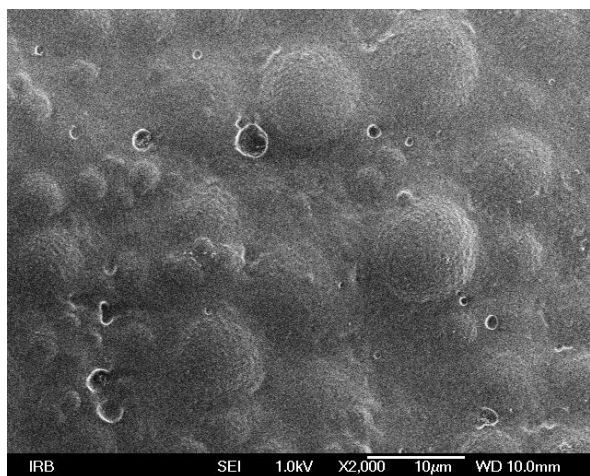
Slika 55. SEM snimke površine crnog nepremazanog papira (HC) pri povećanju 1000x, 500x i 100x

Ispitani su i uzorci otisnuti TLC 25 tiskarskom bojom u dva sloja boje na crni sjajno premazani papir (BB) (Slika 56) te na crni nepremazani papir (HC) (Slika 57). Na snimkama uzoraka TTK boje na crnom sjajno premazanom papiru ne primjećuju se pigmenti boje, odnosno mikrokapsule s termokromnim materijalom. Razlog tome je vjerojatno vezivo TTK boje, koje zaostaje na površini premazanog papira tijekom sušenja boje i prekriva mikrokapsule.

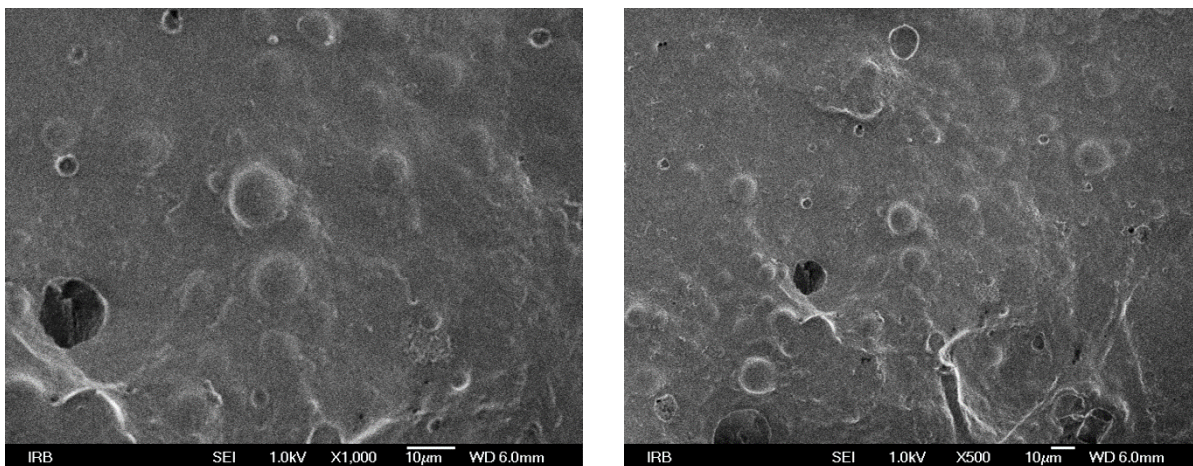


Slika 56. SEM snimke TLC 25 tiskarske boje otisnute na crni sjajno premazani papir (BB), pri povećanju 2000x i 1000x

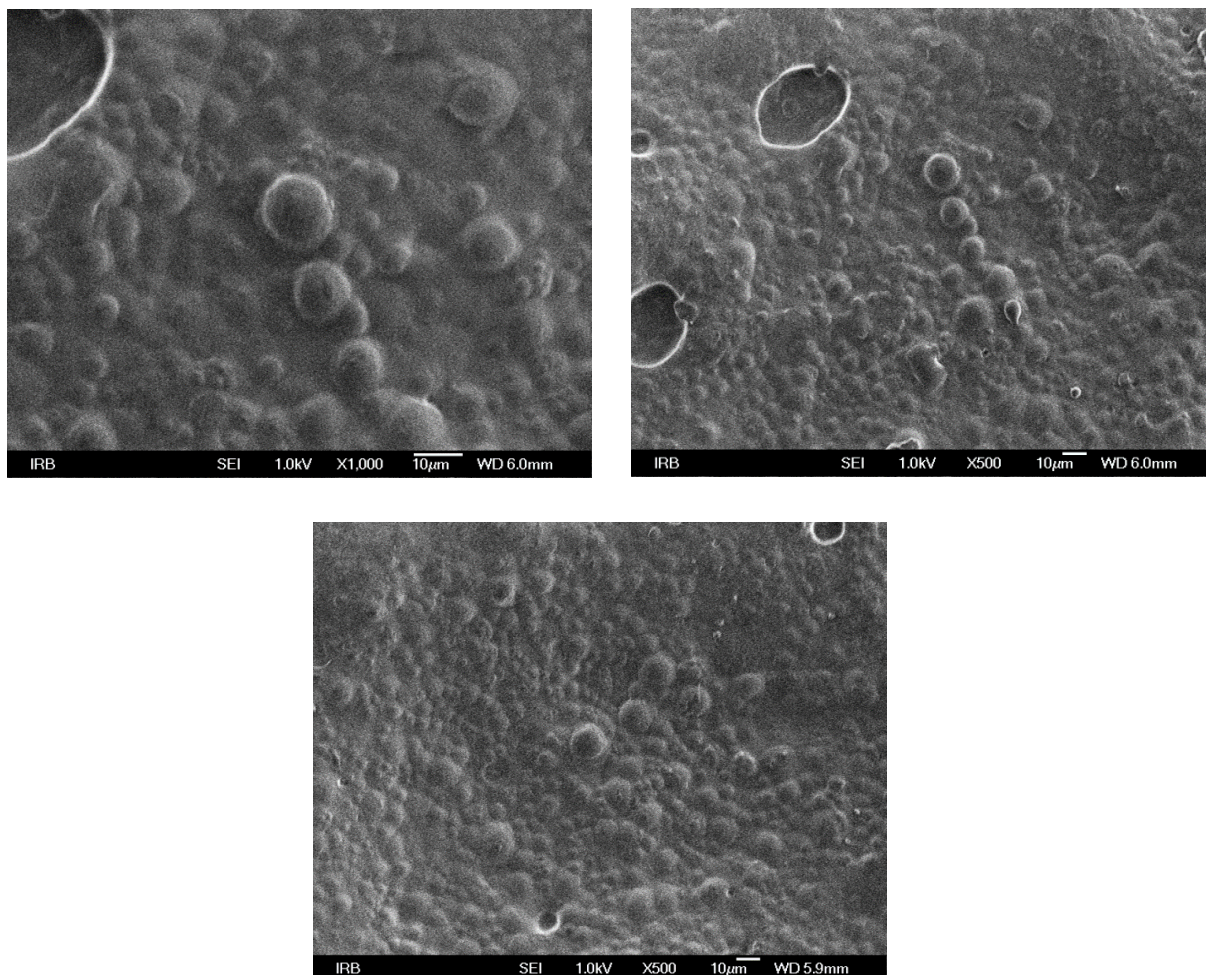
SEM snimka uzorka TTK boje otisnute na crni nepremazani papir (Slika 57) jasno pokazuje strukturu mikrokapsula. Rezultati SEM analize pokazuju približno jednaku veličinu mikrokapsula TTK boje koja uglavnom ne prelazi 10µm. Vezivo tiskarske boje se tijekom sušenja upija u pore nepremazanog papira, dok na površini zaostaju mikrokapsule koje se jasno uočavaju. Ovi rezultati mogu dodatno pojasniti termokromni efekt TTK boja, koji se jače ističe na nepremazanom papiru u odnosu na premazani papir (dijagram na Slici 48, stranica 73). U prilog tome idu i rezultati TTK boje TLC 51 i TLC 12 otisnute na crni nepremazani papir (slike 58 i 59), koji su slični TLC 25 boji prikazanoj na Slici 57.



Slika 57. SEM snimke TLC 25 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), pri povećanju 2000x, 1000x i 500x



Slika 58. SEM snimke TLC 51 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), pri povećanju 1000x i 500x



Slika 59. SEM snimke TLC 12 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), pri povećanju 1000x i 500x

4.3. Druga faza istraživanja

Druga faza istraživanja usmjerena je na izradu prijedloga komunikacijskog mehanizma temperaturne ovisnosti TTK boja na temelju ranije provedenih spektrometrijskih ispitivanja. Komunikacijskim mehanizmom prikazuju se svojstva TTK tiskarske boje čija se temperatura može jednoznačno odrediti prema rezultatu optičkog efekta. Smatra se da je komunikacijski mehanizam jednak za sve uvjete tiska određene TTK tiskarske boje, što znači da na njega ne utječu vrsta tiskovne podloge i debljina nanosa TTK boje. Detaljnom obradom spektroskopskih mjerenja za navedene primjere prikazan je komunikacijski mehanizam karakterističan isključivo za TTK tiskarske boje.

4.3.1. Komunikacijski mehanizam TTK boja

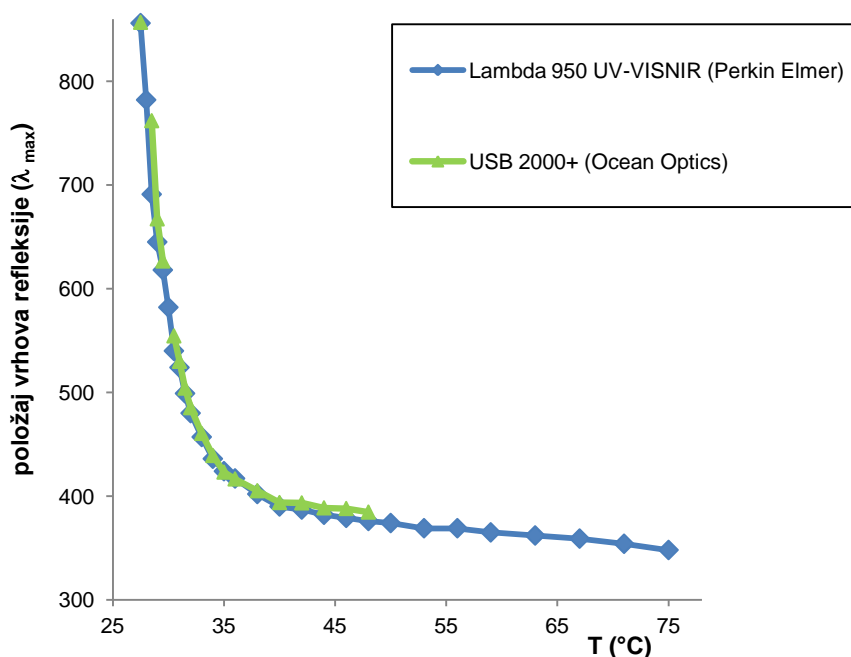
Dosadašnje spektrometrijsko ispitivanje jedinstvenog optičkog efekta TTK boje dodatno je analizirano u drugoj fazi istraživanja i temelji se na rezultatima izmjerenih refleksijskih spektara uzoraka u ovisnosti o temperaturi. Mjerenja su provedena na tiskovnim podlogama crne boje, koja osigurava dobro uočljiv i mjerljiv termokromni efekt igre boja, kako je prikazano u prvom dijelu istraživanja.

Predloženim komunikacijskim mehanizmom prikazuju se specifična temperaturno ovisna svojstva TTK boje, neovisno o vrsti površinske obrade tiskovne podloge, parametrima tiska i primijenjenom uređaju sferne geometrije mjerenja.

Uzorci koji se koriste u drugom dijelu istraživanja otisnuti su TLC 25 tiskarskom bojom na crni nepremazani (HC) i crni sjajno premazani papir (BB). Ispitivani uzorak TTK boje na crni nepremazani papir (HC) otisnut je u dva sloja boje. Uzorci otisnuti na crni sjajno premazani papir (BB) koji se koriste u analizi uključuju jedan i tri sloja TTK boje. Pretpostavlja se da će komunikacijski mehanizam rezultirati istim dijagramima bez obzira na vrstu površinske obrade crnog papira i broj otisnutih slojeva TTK boje. Komunikacijski mehanizam usmjeren je na rezultate položaja vrha refleksije λ_{\max} i širine na polovici visine (FWHM) refleksijskih spektara u ovisnosti o temperaturi, za TTK boju TLC 25. Spomenuti mehanizam osmišljen je i konstruiran u ovoj disertaciji na temelju rezultata refleksijskih spektara pojedinačnih uzoraka otisnutih TTK bojom, koji pokazuju međusobne sličnosti.

Optički efekt TTK boje na uzorcima ispitan je sfernom geometrijom mjerenja (8° :di) pomoću dva tipa spektrometra: Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) sa sferom promjera 150 mm i USB 2000+ (Ocean Optics) sa sferom promjera 50 mm. Komunikacijski mehanizam TTK boje uključuje obradu podataka dobivenih ispitivanjem refleksijskih spektara pomoću obje

integracijske sfere korištene u istraživanju (Slika 60). Iz pojedinačnih refleksijskih spektara izmjerenih pri definiranim temperaturnim vrijednostima očitano je položaj vrhova refleksije λ_{max} . U svrhu detaljnije analize podataka spektrometrijskih mjerenja konstruiran je dijagram položaja vrhova refleksije λ_{max} u ovisnosti o temperaturi (Slika 60). Podaci prikazani u dijagramu na Slici 60 predstavljaju komunikacijski mehanizam uzorka TTK boje na crnom nepremazanom papiru (HC). Spektrometrijski podaci korišteni u dodatnoj analizi i konstruiranju dijagrama rezultat su spektrometrijskih ispitivanja sfernom geometrijom mjerenja pomoću oba tipa spektrometra korištena u istraživanju. Dijagram komunikacijskog mehanizma prikazuje da se rezultati dva uzorka gotovo u potpunosti poklapaju (Jakovljević *et al.*, 2017). Dijagram prikazan na Slici 60 pokazuje kako se položaj vrha refleksije λ_{max} u vidljivom dijelu spektra postupnim povećanjem temperature pomiče prema kraćim valnim duljinama. Ovakav rezultat u skladu je s rezultatima prethodnog dijela istraživanja, koji potvrđuju postupnu temperaturno ovisnu promjenu obojenja TTK boje iz crvene u narančastu, žutu, zelenu, plavu i ljubičasto - plavu boju. Slika 60 pokazuje jednake krivulje položaja vrhova refleksije λ_{max} za isti uzorak izmjeren objema integracijskim sferama.

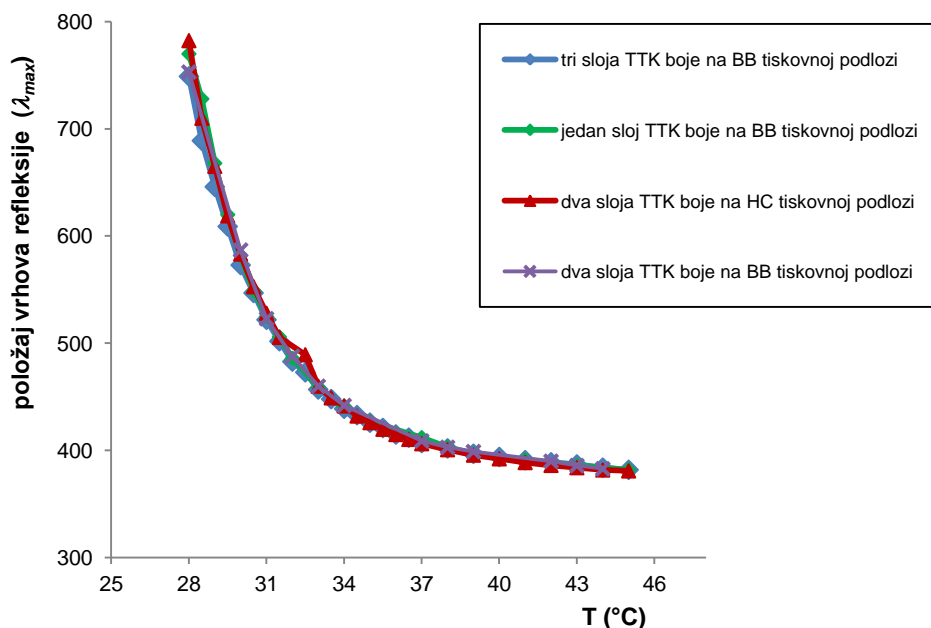


Slika 60. Dijagram komunikacijskog mehanizma TTK boje - položaj vrhova refleksije λ_{max} u ovisnosti o temperaturi, za uzorak otisnut TLC 25 tiskarskom bojom na crnom nepremazanom papiru (HC) (Jakovljević *et al.*, 2017)

Predloženim komunikacijskim mehanizmom obrađeni su i spektrometrijski podaci dobiveni mjerenjem uzoraka otisnutih na crnom sjajno premazanom papiru (BB).

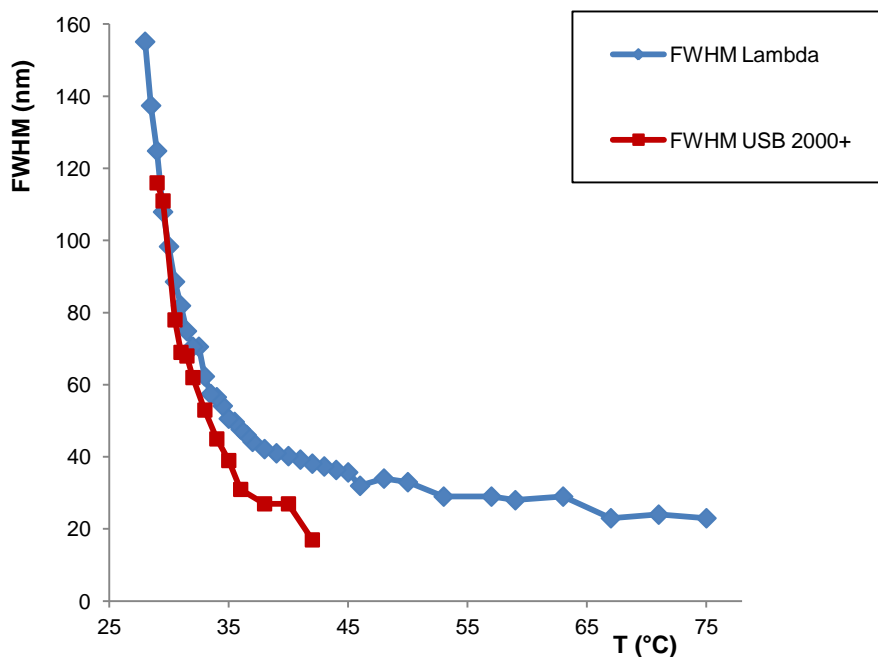
Dijagram komunikacijskog mehanizma prikazan na Slici 61 prikazuje položaj vrhova refleksije λ_{max} u ovisnosti o temperaturi, za uzorke otisnute u jednom, dva i tri sloja TTK boje na crni sjajno premazani papir (BB). Radi lakše usporedbe u istom su dijagramu prikazani i rezultati uzorka otisnutog na crni nepremazani papir (HC) u dva sloja boje.

Podaci korišteni za konstruiranje dijagrama dobiveni su ispitivanjem refleksijskih spektara uzoraka integracijskom sferom većeg promjera (spektrometar Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer)). Dijagram komunikacijskog mehanizma na Slici 61 prikazuje da se krivulje sva četiri uzorka gotovo u potpunosti poklapaju, s malom iznimkom uzorka otisnutog na crni nepremazani papir (HC) pri vrijednosti temperature od 32,5°C. Komunikacijskim mehanizmom u ovom segmentu potvrđuje se dinamika termokromnog efekta TTK boje kroz cijeli vidljivi spektar uz ranije naveden pomak položaja vrhova refleksije λ_{max} prema kraćim valnim duljinama s povećanjem temperature. Poklapanje sve četiri krivulje u dijagramu na Slici 61 pokazuje da ovakav rezultat ne ovisi o vrsti tiskovne podloge na koju je TTK boja otisnuta niti o debljini sloja ispitivane boje, već predstavlja temperaturno ovisnu karakteristiku same TTK boje. Na taj način se potvrđuje da je položaj vrhova refleksije λ_{max} u ovisnosti o temperaturi zaista komunikacijski mehanizam, koji je potpuno jednak za istu TTK boju pri mjerenju objema integracijskim sferama.



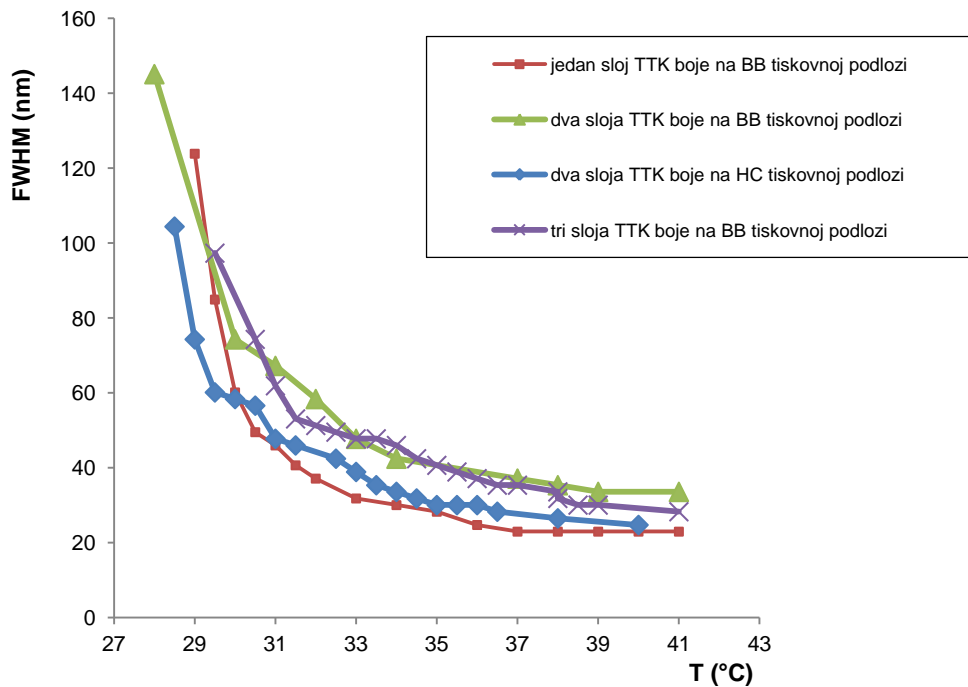
Slika 61. Dijagram komunikacijskog mehanizma TTK boje - položaj vrhova refleksije λ_{max} u ovisnosti o temperaturi, za uzorke otisnute na BB i HC tiskovnoj podlozi TLC 25 tiskarskom bojom (Jakovljević *et al.*, 2017)

Dijagram prikazan na Slici 62 prikazuje usporedbu spektrometrijskih veličina FWHM kao funkcije temperature za TLC 25 boju na crnom nepremazanom papiru (HC). Vrijednosti su dobivene mjerenjem refleksijskih spektara uzorka spektrometrima Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) s otvorom sfere 150 mm i USB 2000+ (Ocean Optics) s otvorom integracijske sfere 30 mm. Rezultati u dijagramu na Slici 62 pokazuju međusobno odstupanje dviju integracijskih sfera, od kojih sfera manjeg otvora uzrokuje veće smetnje pri mjerenju refleksijskih spektara na temperaturama višim od 36°C, pa FWHM iznad te temperature nije moguće jasno očitati (Jakovljević *et al.*, 2017). Rezultati refleksijskih spektara izmjerenih integracijskom sferom manjeg otvora prikazani su na Slici 32, stranica 58. Rezultati u dijagramu na Slici 62 pokazuju da integracijska sfera manjeg promjera ne pruža dostatnu mogućnost obrade podataka FWHM potrebnih za konstruiranje dijagrama komunikacijskog mehanizma. To znači da veličina FWHM pokazuje visoku osjetljivost na promjer integracijske sfere koji se koristi pri mjerenju istog uzorka.



Slika 62. Dijagram komunikacijskog mehanizma TTK boje - spektrometrijska veličina FWHM kao funkcija temperature, za uzorak otisnut TLC 25 bojom, izmjeren pomoću dvije različite integracijske sfere (Jakovljević et al., 2017)

U dijagramu na Slici 63 prikazana je usporedba spektrometrijskih veličina FWHM kao funkcije temperature za TLC 25 boju na crnom nepremazanom (HC) i crnom premazanom papiru (HB). Mjerenja svih uzoraka čiji su rezultati prikazani u dijagramu na Slici 63 provedena su spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer). Izmjeren je uzorak TTK boje koji je na crni nepremazani papir (HC) otisnut u dva sloja boje, dok su ispitivani uzorci na premazanom crnom papiru (BB) otisnuti u jednom, dva i tri sloja TTK boje.



Slika 63. Dijagram komunikacijskog mehanizma TTK boje - spektrometrijska veličina FWHM kao funkcija temperature, za uzorak otisnut TLC 25 bojom na HC i BB tiskovne podloge

Rezultati prikazani u dijagramu na Slici 63 pokazuju veće razlike u mjerenjima od onih prikazanih na Slici 61, što ukazuje na veće greške kod merjenja FWHM u ovisnosti o temperaturi od ovisnosti položaja vrhova refleksije λ_{max} . To ukazuje na činjenicu da veličina FWHM ima visoku osjetljivost u načinu mjerenja, odnosno promjeru integracijske sfere, ali isto tako i na uvjete tiska TTK bojom. Kako bi dokazali komunikacijski mehanizam za obje temperaturne ovisnosti, rezultati FWHM kvantitativno su obrađeni.

Ovisnost položaja vrhova refleksije (λ_{max}) i njihove širine na polovici visine (FWHM) o temperaturi opisane su eksponencijalnom padajućom funkcijom:

$$y = A \cdot e^{-T/\tau} + y_0, \quad (\text{jednadžba 2})$$

gdje je:

y - λ_{max} ili FWHM za vrh refleksije

A – amplituda

T - temperatura uzorka (°C)

τ - koeficijent eksponencijalnog pada (u (°C)⁻¹)

y_0 - prosti član

U računalnom programu Origin provedeno je prilagođavanje izmjerene krivulje (*engl. Fitting*) koje ispituje odnos između prediktora (nezavisnih varijabli, T) i varijable odgovora (zavisne varijable, λ_{max} ili FWHM), s ciljem definiranja parametara (A , τ , y_0) koji najbolje odgovaraju mjerenoj ovisnosti. Vrijednosti A , τ i y_0 dobivene su prilagođavanjem na izmjerenu krivulju $\lambda_{max}(T)$ (Slika 61) i $FWHM(T)$ (Slika 63), a rezultati se nalaze u Tablici 8. Uzorak s dva sloja TTK boje na premazanoj tiskovnoj podlozi (BB) ne razmatramo jer ne konvergira s navedenom jednadžbom.

Tablica 8. Rezultati prilagođavanja izračunate krivulje (jednadžba 2) na izmjerene krivulje (*engl. Fitting*), provedeno u programu Origin

	A (nm)	τ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	y_0 (nm)
$\lambda_{max}(T)$ - svi uzorci	1,3	3,1	28,5
$FWHM(T)$ - dva sloja TTK boje, HC	1,3	2	28,5
$FWHM(T)$ - dva sloja TTK boje, BB	1,7	2,3	34,2
$FWHM(T)$ - tri sloja TTK boje, BB	9,8	2,5	31,3

Parametri A i y_0 se razlikuju između $\lambda_{max}(T)$ i $FWHM(T)$, posebno za uzorak s tri sloja TTK boje na BB tiskovnoj podlozi. Eksponencijalno smanjenje određeno je koeficijentom pada funkcije (τ), koji je vrlo sličan za FWHM sva tri odabrana uzorka (jedan i tri sloja TTK boje na premazanoj podlozi (BB) i dva sloja TTK boje na nepremazanoj tiskovnoj podlozi (HC)), dok je za $\lambda_{max}(T)$ drugačiji. S obzirom na to da je veličina FWHM osjetljiva na eksperimentalne greške, pri određivanju komunikacijskog mehanizma najbolji izbor je $\lambda_{max}(T)$. Razlog tome je jednostavnija i egzaktnija jednoznačna identifikacija rezultata. Također se može zaključiti da je eksponencijalna ovisnost o temperaturi vrlo slična za obje veličine, što objašnjava isti molekularni mehanizam u oba slučaja, pa se za komunikacijski mehanizam uzima $\lambda_{max}(T)$. Ovakav rezultat znači da se za mjerenje svojstva TTK tiskarske boje preporuča mjerenje $\lambda_{max}(T)$, a vrijednost τ predlaže se za komunikacijski mehanizam TTK boja.

Važnost komunikacijskog mehanizma je u egzaktnom prikazivanju temperaturne ovisnosti TTK boje o temperaturi, bez ostalih utjecaja poput odabira tiskovne podloge i debljine nanosa boje. Ovakav rezultat za komunikacijski mehanizam u skladu je s temperaturno ovisnom

promjenom duljine spiralne strukture P u termokromnom materijalu na bazi tekućih kristala koja uzrokuje karakterističnu promjenu obojenja u vidljivom dijelu spektra (Christie i Bryant, 2005; Sage, 2011; Hallcrest, 2014). To znači da preko komunikacijskog mehanizma dobivamo direktan podatak o svojstvima aktivnog materijala TTK boje. Komunikacijski mehanizam pokazuje karakterističan efekt TTK boja koji se najbolje očituje pomicanjem položaja vrhova refleksije (λ_{max}) s postupnim povećanjem temperature i sve većim sužavanjem refleksijskih spektara. Naša mjerenja dokazuju da ovisnost $\lambda_{max}(T)$ ima manju eksperimentalnu grešku u odnosu na $FWHM(T)$, te je jednostavnija za izračun. Kod mjerenja različitim integracijskim sferama eksperimentalna greška je prevelika za FWHM, a za $\lambda_{max}(T)$ može biti prihvatljiva (Slika 62).

4.4. Treća faza istraživanja

Treća faza istraživanja uključuje utvrđivanje svojstava svjetlostalnosti i termostabilnosti TTK tiskarskih boja. Svojstva svjetlostalnosti će se ispitati izlaganjem uzoraka prirodnom i umjetnom zračenju svjetla. Ispituje se i utjecaj lakiranja otisaka na optička svojstva i svjetlostalnost TTK boja. Rezultati ispitivanja svjetlostalnosti i termostabilnosti mogu doprinijeti razvoju budućih aplikacija koje koriste TTK boje. SEM analizom provedena je karakterizacija i detaljan pregled raspodjele pigmentnih čestica u apliciranom sloju TTK boja.

4.4.1. Utvrđivanje svojstava svjetlostalnosti TTK boja

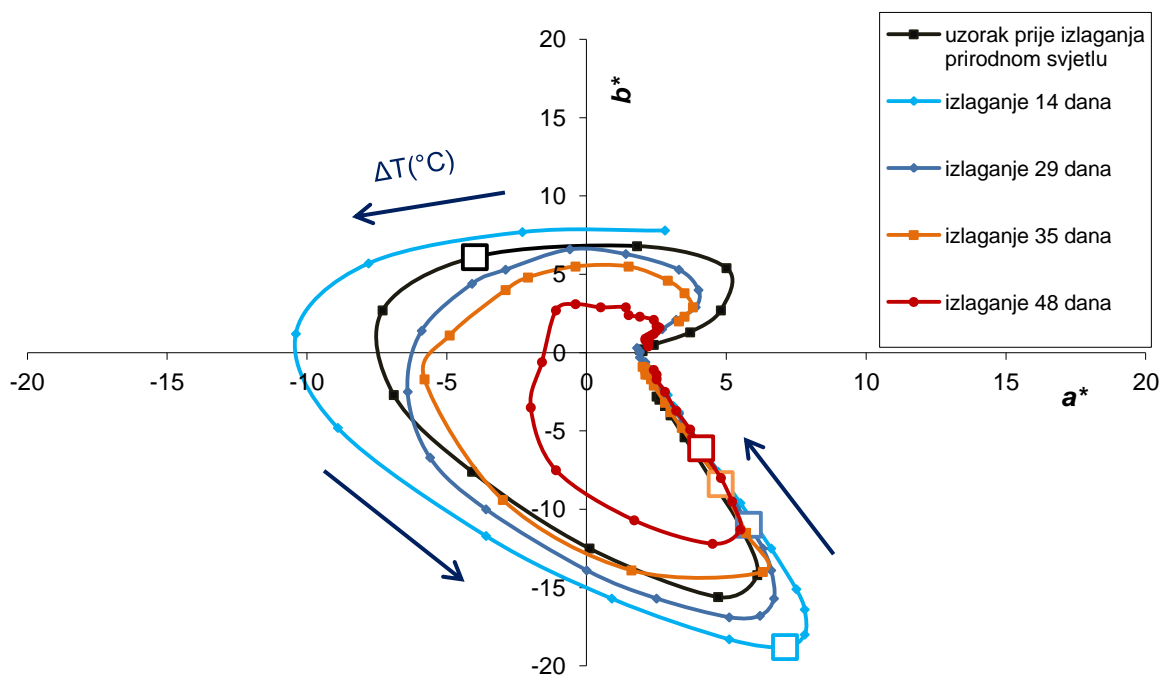
4.4.1.1. Izlaganje uzoraka prirodnom zračenju svjetla

Uzorci podvrgnuti ispitivanju svojstava svjetlostalnosti u prirodnim uvjetima starenja otisnuti su TTK TLC 25 tiskarskom bojom na crni nepremazani papir (HC) u dva sloja boje preko mrežice otvora $149\mu\text{m}$, kako je navedeno u Tablici 5. Izlaganje uzoraka prirodnim uvjetima starenja provedeno je postupno u periodima do 48 dana. Uzorci su pričvršćeni na unutarnju stranu prozorskog stakla, na sjevernoj strani zgrade (IV. kat) Grafičkog fakulteta u Zagrebu (zemljopisna širina 45.805826). Ispitivanje uzoraka trajalo je od 1. rujna do 19. listopada 2015. god., tijekom kojeg su vremenski uvjeti uključili periode od toplog i blago sunčanog do kišnih jesenjih dana s manje svjetla (Jakovljević *et al.*, 2015).

Ispitivanje temperaturno ovisnih svojstava TLC 25 tiskarske boje provedeno je svakih nekoliko dana (nakon 2, 9, 14, 16, 26, 29, 35 i 48 dana) tijekom izlaganja navedenim

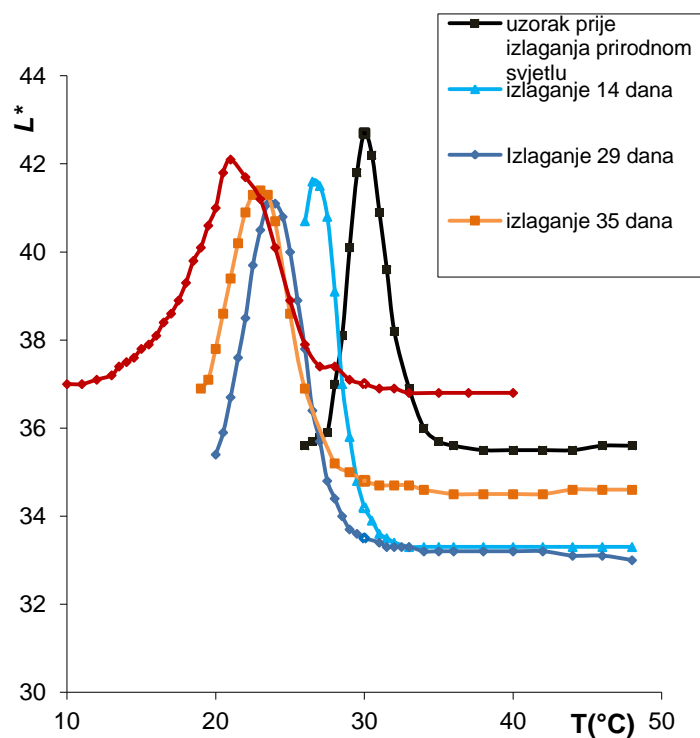
uvjetima. Spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) ispitan je termokromni efekt TTK boje u vidljivom dijelu spektra. Mjerenje uzorka prije izlaganja je provedeno u temperaturnom području između 27°C i 50°C, u koracima od 0,5°C između 27°C i 32°C, 1°C između 32°C i 36°C, te 2°C između 36°C i 50°C.

Spektar refleksije uzorka ispitanog prije izlaganja prirodnom zračenju prikazan je u dijagramu na Slici 32, stranica 58. Kromatične vrijednosti uzorka prije izlaganja prirodnom zračenju prikazane su u ($a*b^*$) dijagramu na Slici 64 zajedno s uzorcima izloženim prirodnom svjetlu u vremenskim periodima od 14, 29, 35 i 48 dana. Rezultati pokazuju da izlaganje otisnute TLC 25 boje u periodu do 14 dana uzrokuje širenje krivulje u ($a*b^*$) dijagramu i veće zasićenje boje u odnosu na početni uzorak. Daljnjim izlaganjem prirodnom svjetlu krivulja u ($a*b^*$) dijagramu postupno se sužava, uzrokujući sve manju zasićenost i opadanje termokromnog efekta TTK boje. Eksperiment je zaustavljen nakon izlaganja uzorka u periodu od 48 dana. Sužavanje krivulje u ($a*b^*$) dijagramu nakon izlaganja duljeg od 14 dana nije jedini efekt koji se očituje. Na jednakoj temperaturi svih uzoraka dolazi do promjene u tonu boje izmjerenih uzoraka. U ($a*b^*$) dijagramu na Slici 64 bijelim kvadratićem označena je temperatura od 30°C na svakom uzorku. Rezultati pokazuju da do pomaka označene temperature dolazi duž krivulje u ($a*b^*$) dijagramu, i to u smjeru obrnutom od kazaljke na satu (smjer jednak porastu temperature uzorka). Postupno izlaganje TTK boje prirodnom svjetlu uzrokuje potpuno drugačiju boju uzoraka pri jednakoj temperaturi (istaknuta temperatura od 30°C u dijagramu na Slici 64). Već i kraće izlaganje od 14 dana pri temperaturi od 30°C uništava sve zelene i žute tonove TTK boje, te ostaju samo plavi i crveni tonovi. Rezultati pokazuju da se s vremenom izlaganja TTK boja pri temperaturi od 30°C gotovo linearno pomiče u četvrtom kvadrantu ($a*b^*$) dijagrama prema ishodištu, gdje su $a^*>0$ i $b^*<0$ (Slika 64).



Slika 64. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 25 tiskarske boje izložene prirodnim uvjetima starenja 14, 29, 35 i 48 dana, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu (Jakovljević et al., 2015)

Promjena temperaturno ovisnog termokromnog efekta do koje dolazi izlaganjem uzoraka prirodnom zračenju svjetla prikazana je u $L^*(T)$ dijagramu na slici 65. Rezultati u $L^*(T)$ dijagramu prikazuju tri značajna efekta koja uzrokuje izlaganje prirodnom svjetlu. Prvi efekt je pomak pozicije maksimalne vrijednosti svjetline L^*_{max} , odnosno vrha krivulje u ovisnosti o temperaturi, koji se izlaganjem prirodnom zračenju svjetla pomiče prema nižim temperaturnim vrijednostima. Dok se kod uzorka prije izlaganja svjetlu L^*_{max} pojavljuje na 30°C , nakon 14 dana izlaganja L^*_{max} je na $26,5^\circ\text{C}$, nakon 29 dana izlaganja na 24°C nakon 35 dana izlaganja na 23°C , dok je nakon 48 dana izlaganja vrijednosti L^*_{max} na 21°C (Slika 65, Tablica 9). Uz promjenu pozicije L^*_{max} mijenja se i pozicija aktivacijske temperature T_A (Slika 65, Tablica 9). Značajan pomak T_A prema nižim temperaturama u relativno kratkom vremenu izlaganja prirodnom svjetlu nije bio očekivan, pa su uzorci koji su izloženi 14, 29 i 35 dana izmjereni nekoliko stupnjeva iznad T_A (Slika 65). Drugi značajan efekt je promjena širine aktivacijskog područja TTK boje, koje se povećava duljim izlaganjem. To znači da se tijekom izlaganja uzoraka mijenja temperaturni aktivacijski raspon TTK boje, kako je prikazano u Tablici 9. Temperaturne karakteristike TTK boje tijekom izlaganja prirodnom svjetlu očituju se postupnim slabljenjem efekta, za koji se pretpostavlja da u konačnici potpuno izostaje.



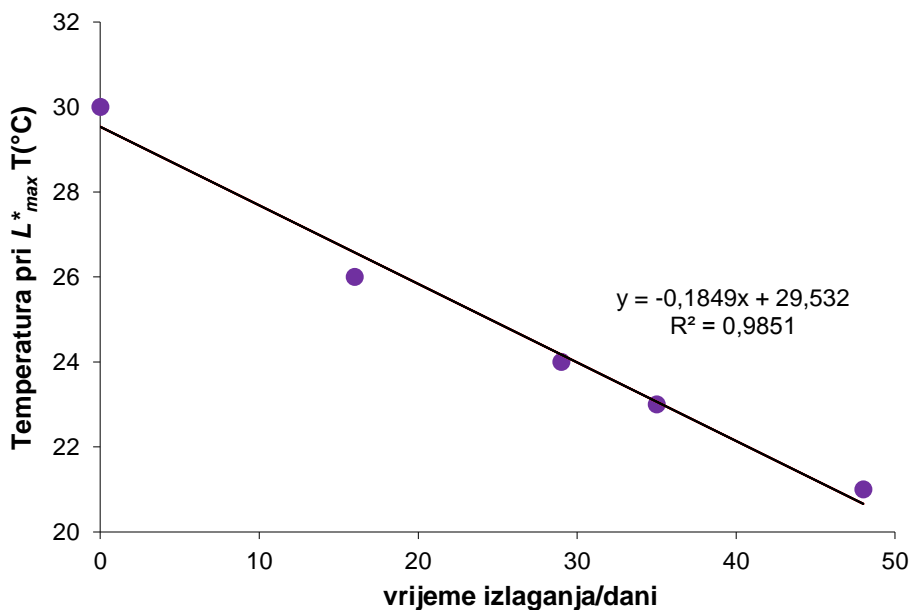
Slika 65. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorke izložene prirodnim uvjetima starenja 14, 29, 35 i 48 dana (Jakovljević et al., 2015)

Treći efekt kojeg uzrokuje izlaganje uzoraka prirodnom zračenju je pomak bazne linije svjetline u $L^*(T)$ dijagramu. S pomakom bazne linije dolazi i do postupnog smanjivanja intenziteta ΔL^* , čije su vrijednosti prikazane u Tablici 8. Ukupni rezultat svih navedenih promjena tijekom izlaganja prirodnom svjetlu dovodi do postupnog opadanja termokromnog efekta otisnute TTK boje.

Tablica 9. Temperaturne karakteristike TLC 25 boje prikazane u $L^*(T)$ dijagramu

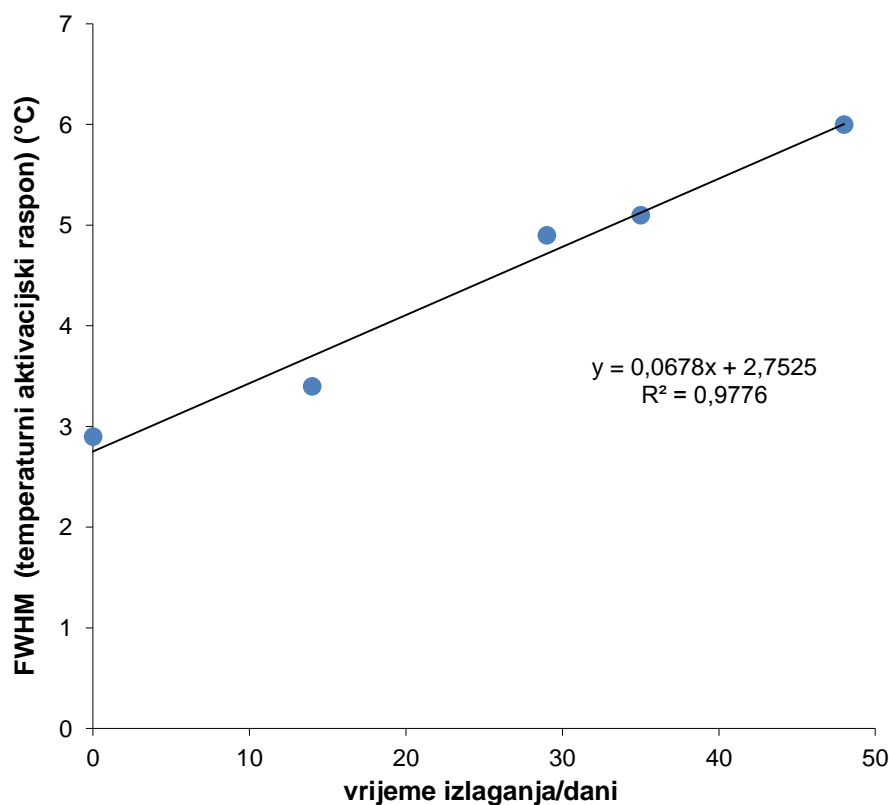
Vrijeme izlaganja/dan	$T_A (^{\circ}\text{C})$	ΔL^*	Temperatura pri L^*_{max} $T(^{\circ}\text{C})$	Temperaturna točka prekida ($^{\circ}\text{C}$)	Temperaturni aktivacijski raspon ($^{\circ}\text{C}$)
0	26	7,3	30	38	12
14	-	8,3	26,5	33	-
29	-	7,8	24	32	-
35	19	6,7	23	31	12
48	11	5,1	21	31	20

Rezultati iz $L^*(T)$ dijagrama na Slici 65 prikazani su linearnom ovisnošću temperature pri L^*_{max} o vremenu izlaganja prirodnom svjetlu (Slika 66). Temperatura pri L^*_{max} linearno se smanjuje s izlaganjem prirodnom svjetlu, a rezultati pokazuju malo odstupanje od linearnosti ($R^2=0,9851$). Razlog ovog odstupanja mogu biti promjenjivi svjetlosni uvjeti tijekom izlaganja uzoraka. Izlaganje uzoraka prirodnom zračenju svjetla u periodu od 48 dana uzrokovalo je pomak temperature pri L^*_{max} od ukupno 9°C . Takav rezultat pokazuje prosječni pomak temperature od $0,19^\circ\text{C}$ po jednom danu izlaganja (Jakovljević *et al.*, 2015).



Slika 66. Linearna ovisnost temperature pri L^*_{max} T(°C) o vremenu izlaganja prirodnom svjetlu, za uzorak otisnut TLC 25 bojom (Jakovljević *et al.*, 2015)

Na Slici 66 prikazani su rezultati linearne ovisnosti FWHM temperaturnog aktivacijskog raspona o vremenu izlaganja prirodnom svjetlu. Vrijednost FWHM (FWHM - engl. Full Width at Half Hight) temperaturnog aktivacijskog raspona predstavlja punu širinu na polovici visine svake pojedinačne krivulje svjetline iz $L^*(T)$ dijagrama (Jakovljević *et al.*, 2015). FWHM temperaturnog aktivacijskog raspona linearno se povećava s izlaganjem prirodnom svjetlu, a rezultati pokazuju nešto veće odstupanje od linearnosti nego u slučaju L^*_{max} ($R^2=0,9776$). Prosječni pomak FWHM po jednom danu izlaganja prirodnom zračenju svjetla iznosi $0,07^\circ\text{C}$.



Slika 67. Linearna ovisnost temperaturnog aktivacijskog raspona (izraženog kao FWHM) o vremenu izlaganja prirodnom svjetlu, za uzorak otisnut TLC 25 bojom (Jakovljević et al., 2015)

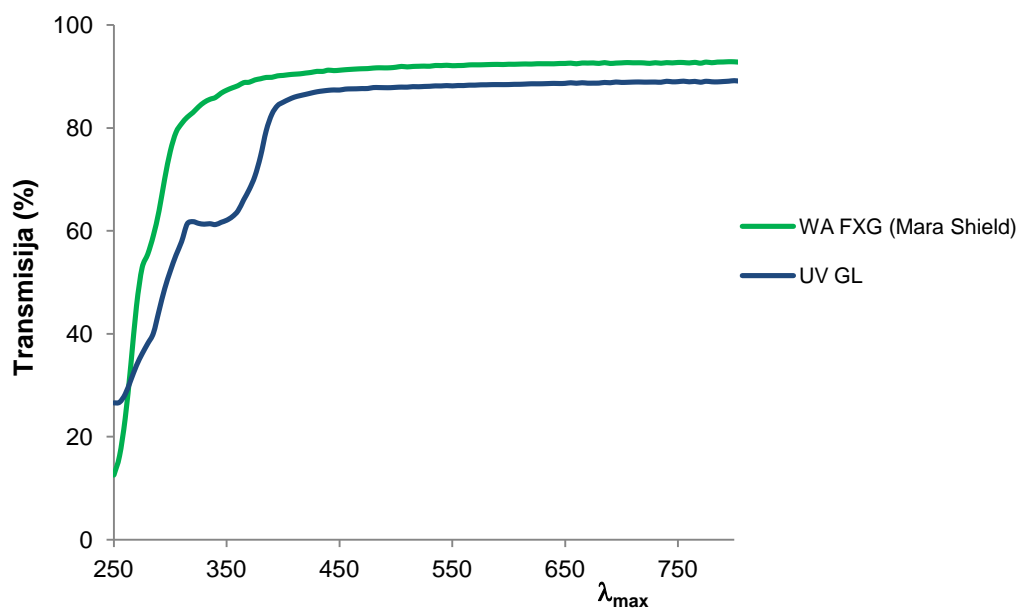
Rezultatima prikazanim na slikama 64 - 67 evaluiran je efekt izlaganja TTK boje prirodnom zračenju svjetla. Duljim izlaganjem svjetlu TTK boja pri temperaturi od 30°C vrlo brzo prelazi iz žuto - zelene boje u četvrti kvadrant ($a*b^*$) dijagrama (Slika 64). Vrijeme izlaganja prirodnom svjetlu linearno smanjuje temperaturu pri kojoj se pojavljuje vrh $L^*(T)$ (Slika 66). Područje pojavljivanja vrha refleksije (aktivacijski raspon) se linearno širi s vremenom izlaganja svjetlu (Slika 67). Za vrijeme ovog eksperimenta efekt se pomaknuo za 10°C, a područje se proširilo za dva puta. Prikazani rezultati ne daju dobar temelj za korištenje TTK boja za vanjske aplikacije, kao ni za aplikacije u zatvorenim prostorima koje zahtijevaju neprekidno izlaganje svjetlu s komponentom UV zračenja kratkih valnih duljina u periodima duljim od dva tjedna.

4.4.1.2. Izlaganje uzoraka umjetnom zračenju svjetla i utjecaj lakiranja na optički efekt i svjetlostalnost TTK boja

Uzorci podvrgnuti ispitivanju svojstava svjetlostalnosti otisnuti su TTK TLC 33 tiskarskom bojom na crni nepremazani papir (HC) u dva sloja boje preko mrežice otvora $37\mu\text{m}$, kako je navedeno u Tablici 5.

Kako bi se ispitao utjecaj lakiranja otisaka na optička svojstva i svjetlostalnost TTK boje, na dio uzoraka nanesen je zaštitni lak UV GL koji suši uz pomoć UV zračenja.

Plan ispitivanja utjecaja lakiranja uključivao je i zaštitni lak WA FXG koji suši na zraku sobne temperature i kojeg preporučuje proizvođač TTK boje. Uvidom u transmisijske spektre lakova prikazane na Slici 68. WA FXG zaštitni lak isključen je iz ovog dijela ispitivanja. Zaštitni lak UV GL koristi se zbog bolje apsorpcije UV svjetla u odnosu na WA FXG zaštitni lak. Pretpostavlja se da bi zaštita od dnevnog svjetla koje sadrži UV komponentu zračenja mogla umanjiti opasnost gubitka termokromnog efekta TTK boja tijekom dugotrajnog izlaganja svjetlu.



Slika 68. Transmisijski spektri zaštitnih lakova UV GL i WA FXG

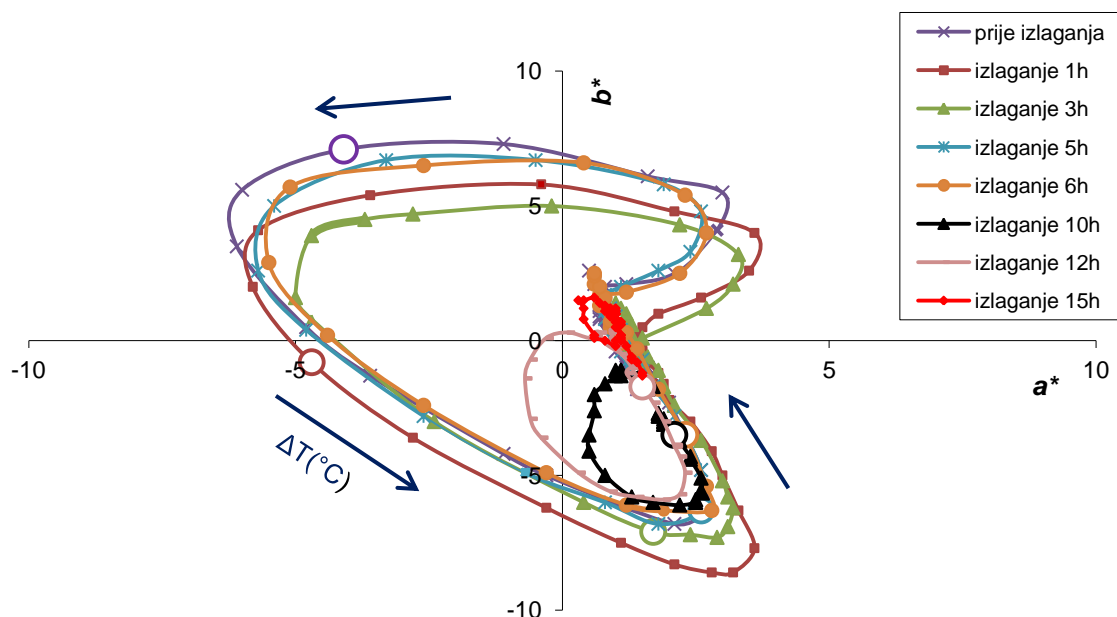
Uzorci su podvrgnuti umjetnom zračenju svjetla u komori Solarbox 1500e kako bi se ispitala trajnost i stabilnost TTK boje. Uzorci otisnuti TTK bojom izloženi su izvoru svjetla koji daje ksenonska lampa. Maksimalna temperatura tijekom ispitivanja uzoraka definirana je temperaturom crnog tijela (BST - Black Standard Temperature) i podešena je na 50°C . Stalna vrijednost iradijancije (ozračenja) uzoraka tijekom izlaganja podešena je na 550 W/m^2 . Uzorci

su u komori izloženi izvoru svjetla preko filtra S208/S408 + IR. Takav filtar služi za simulaciju zračenja dnevnog svjetla u zatvorenom prostoru, a IR sloj filtrira infracrveni dio spektra (iznad 700 nm) i tako smanjuje mogućnost zagrijavanja uzorka tijekom izlaganja.

Uzorci otisnuti TTK bojom su u komori izloženi navedenim uvjetima u vremenskim periodima između 1h i 15h.

Ispitivanje temperaturno ovisnih svojstava TLC 33 tiskarske boje provedeno je nakon svakih nekoliko sati izlaganja u komori. Spektrometrom USB 2000+ (Ocean Optics) koji je povezan s računalnim programom Spectra Suite ispitan je termokromni efekt TTK boje u vidljivom dijelu spektra. Mjerenje uzorka prije izlaganja je provedeno u temperaturnom području između 24°C i 52°C, u koracima od 1°C između 24°C i 30°C, 0,5°C između 30°C i 39°C, te 1°C između 39°C i 52°C.

Spektar refleksije uzorka ispitanog prije izlaganja prirodnom zračenju prikazan je u dijagramu na Slici 37, stranica 62. Kromatične vrijednosti uzorka prije izlaganja umjetnom zračenju prikazane su u (a^*b^*) dijagramu na Slici 69 zajedno s uzorcima izloženim u vremenskim periodima od 1, 3, 5, 6, 10, 12 i 15 sati.



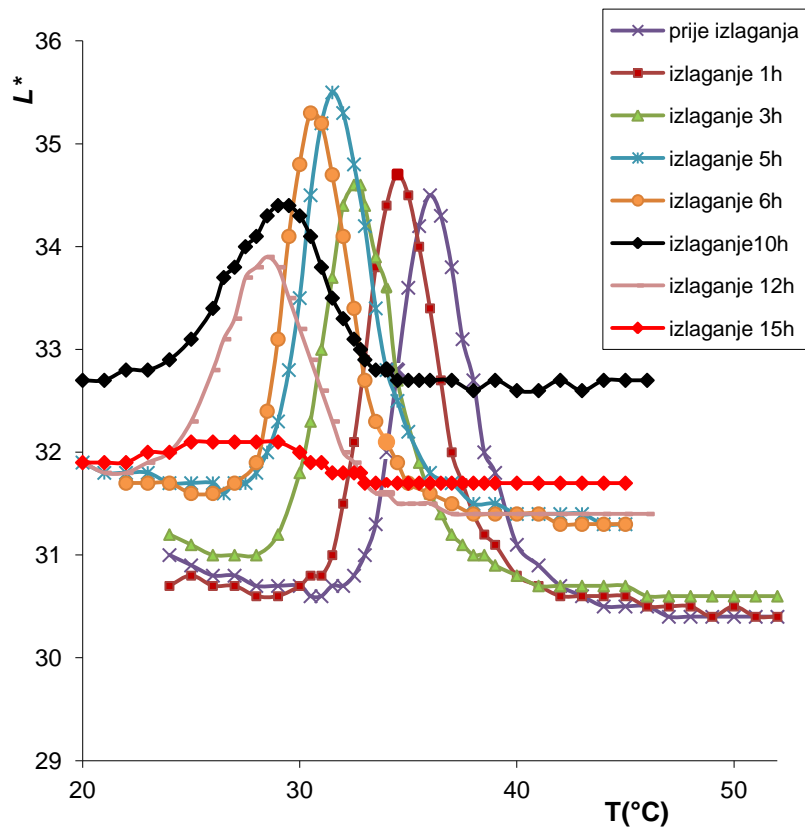
Slika 69. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 33 tiskarske boje izložene umjetnom zračenju svjetla, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu – istaknute temperature 36°C

Rezultati na Slici 69 pokazuju da se krivulje uzoraka s vremenom izlaganja do 6h u (a^*b^*) dijagramu malo šire i pomiču u odnosu na uzorak prije izlaganja. Nakon 6h izlaganja, za uzorke izložene 10h i dulje, krivulja u (a^*b^*) dijagramu potpuno se mijenja; uz drastično sužavanje izostaju vrijednosti $a^* < 0$ (zeleni tonovi) i $b^* > 0$ (žuti tonovi). Krivulja uzorka

izloženog 15h sasvim se sužava i nema više kružni oblik. Kod uzoraka izloženih u periodima kraćim od 10h uočava se mala međusobna razlika u veličini kružnog oblika krivulja u (a^*b^*) dijagramu, no s velikim pomakom boje pri istoj temperaturi u ovisnosti o vremenu izlaganja. U (a^*b^*) dijagramu na Slici 69 označena je temperatura od 36°C na svakom uzorku. To je temperatura maksimuma u $L^*(T)$ dijagramu za uzorak prije izlaganja (slika 70). Rezultati pokazuju da do pomaka označene temperature dolazi duž krivulje u (a^*b^*) dijagramu, u smjeru obrnutom od kazaljke na satu (smjer jednak porastu temperature uzorka).

Temperaturno ovisni termokromni efekt ispitivanih uzoraka prikazan je u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 70. Rezultati prikazuju pomak pozicije maksimalne vrijednosti svjetline L^*_{max} prema nižim temperaturnim vrijednostima što je uzorak dulje izložen umjetnom zračenju svjetla. Uz promjenu pozicije L^*_{max} mijenja se pozicija aktivacijske temperature T_A i temperaturna točka prekida, kako je prikazano u Tablici 10. Širina na polovici visine krivulja u $L^*(T)$ u dijagramu, izražena kao FWHM, povećava se duljim izlaganjem u komori. Za uzorke izložene do 5h svjetlina raste, dok je intenzitet ΔL^* približno konstantan (4,0 - 4,5). Daljnjim izlaganjem uzoraka (10h i dulje) intenzitet se u pola smanjuje, dok se FWHM proširuje za gotovo dva puta. Takav rezultat mogao bi se povezati sa promjenom boje kojoj u (a^*b^*) dijagramu izostaju vrijednosti $a^* < 0$ (zeleni tonovi) i $b^* > 0$ (žuti tonovi). Rezultati ukazuju na potpuni izostanak termokromnog efekta kod uzorka izloženog 15h u komori, za kojeg je intenzitet svjetline u $L^*(T)$ dijagramu vrlo nizak, dok je vrijednost FWHM vrlo visoka u odnosu na ostale uzorke.

Izlaganje uzoraka umjetnom zračenju svjetla uzrokuje pomak bazne linije svjetline u $L^*(T)$ dijagramu prema većim vrijednostima, na sličan način kao kod uzoraka izloženih prirodnom zračenju svjetla. Na refleksiju svjetla s otisnutog uzorka utječe postupno opadanje termokromnog efekta TTK boje.

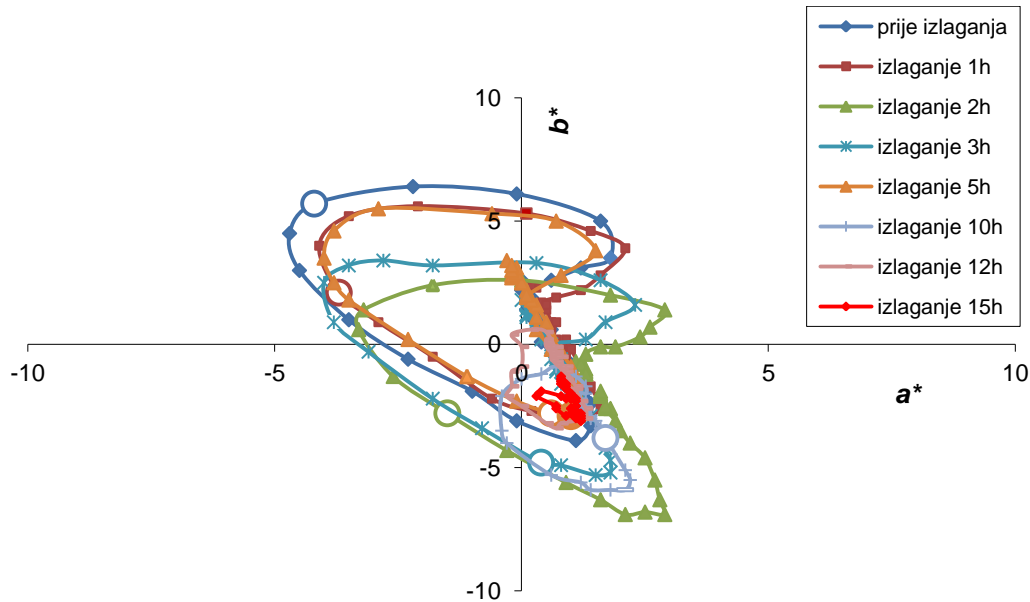


Slika 70. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 33 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorke izložene umjetnom zračenju svjetla

Tablica 10. Temperaturne karakteristike TLC 33 boje prikazane u $L^*(T)$ dijagramu

Vrijeme izlaganja/sati	$T_A (^{\circ}\text{C})$	ΔL^*	Temperatura pri L^*_{\max} $T(^{\circ}\text{C})$	Temperaturna točka prekida $(^{\circ}\text{C})$	FWHM $(^{\circ}\text{C})$
0	30,5	4,2	36	47	3,5
1	29	4,5	34,5	42	3,5
3	28	4	32,5	41	4
5	26,5	4,3	31,5	38	3
6	26	4,1	30,5	37	3
10	20	1,9	29	34,5	5,5
12	20	2,4	28,5	35	4,5
15	20	0,3	-	33	6

Kromatične vrijednosti uzorka otisnutog TLC 33 bojom na kojeg je nanesen zaštitni lak prikazane su u (a^*b^*) dijagramu na Slici 71. Uz uzorak prije izlaganja prikazani su i uzorci izloženi u komori u vremenskim periodima od 1, 2, 3, 5, 10, 12 i 15 sati.



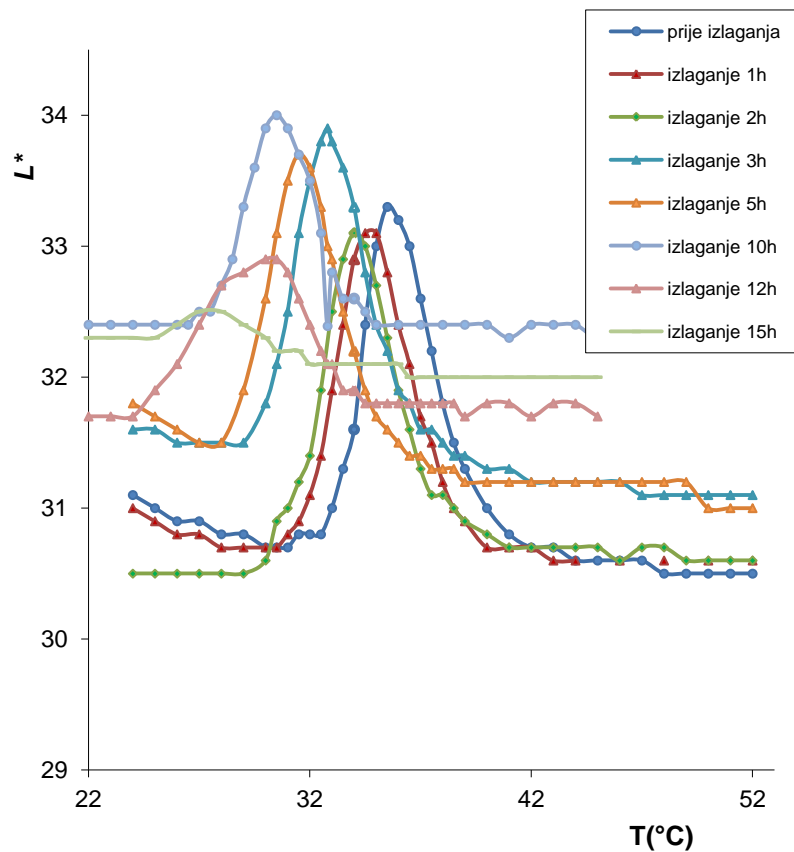
Slika 71. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 33 tiskarske boje sa zaštitnim UV lakom izložene umjetnom zračenju svjetla, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu

Rezultati pokazuju da izlaganje otisnute TLC 33 boje u periodu od 2h i 3h uzrokuje širenje krivulje u (a^*b^*) dijagramu i veće zasićenje boje u odnosu na uzorak prije izlaganja, ali samo u zelenom i ljubičasto plavom dijelu spektra. Uzorak izložen 5h u komori pokazuje sužavanje krivulje u (a^*b^*) dijagramu u odnosu na uzorak prije izlaganja. Uzorci izloženi 10h i 12h u komori pokazuju postupno sužavanje krivulja u (a^*b^*) dijagramu, uzrokujući sve manju zasićenost i opadanje termokromnog efekta TTK boje. Kod uzorka izloženog 15h u komori uočava se potpuni izostanak termokromnog efekta TTK boje.

Jednako kao kod rezultata izlaganja nelakiranih uzoraka i ovdje dolazi do promjene u tonu boje pri jednakoj temperaturi svih uzoraka. U (a^*b^*) dijagramu na Slici 71. označena je temperatura od 36°C na svakom uzorku. Rezultati pokazuju da do pomaka označene temperature dolazi duž krivulje u (a^*b^*) dijagramu, u smjeru obrnutom od kazaljke na satu (smjer jednak porastu temperature uzorka).

U usporedbi s nelakiranim uzorcima, skupina uzoraka sa zaštitnim lakom pokazuje uže krivulje u (a^*b^*) dijagramu, osobito u plavom i zelenom dijelu spektra. Uže krivulje u (a^*b^*) dijagramu upućuju na manju zasićenost uzoraka sa zaštitnim lakom u odnosu na nelakirane uzorke. Temperaturno ovisni termokromni efekt TTK boje sa zaštitnim lakom prikazan je u

$L^*(T)$ dijagramu na Slici 72. Slično kao kod uzoraka bez laka, rezultati prikazuju pomak pozicije maksimalne vrijednosti svjetline L^*_{max} prema nižim temperaturnim vrijednostima što je uzorak dulje izložen umjetnom zračenju svjetla. Intenzitet svjetla ΔL^* raste do 5h izlaganja, nakon čega počinje opadati. Pozicija aktivacijske temperature T_A i pozicija L^*_{max} također se mijenjaju, kako je prikazano u Tablici 11. Pomak bazne linije svjetline u $L^*(T)$ dijagramu daje vrlo slične rezultate kao kod uzoraka bez zaštitnog laka. Uzorak izložen 15h u komori pokazuje u $(a*b^*)$ i $L^*(T)$ dijagramima gotovo potpuni izostanak termokromnog efekta.

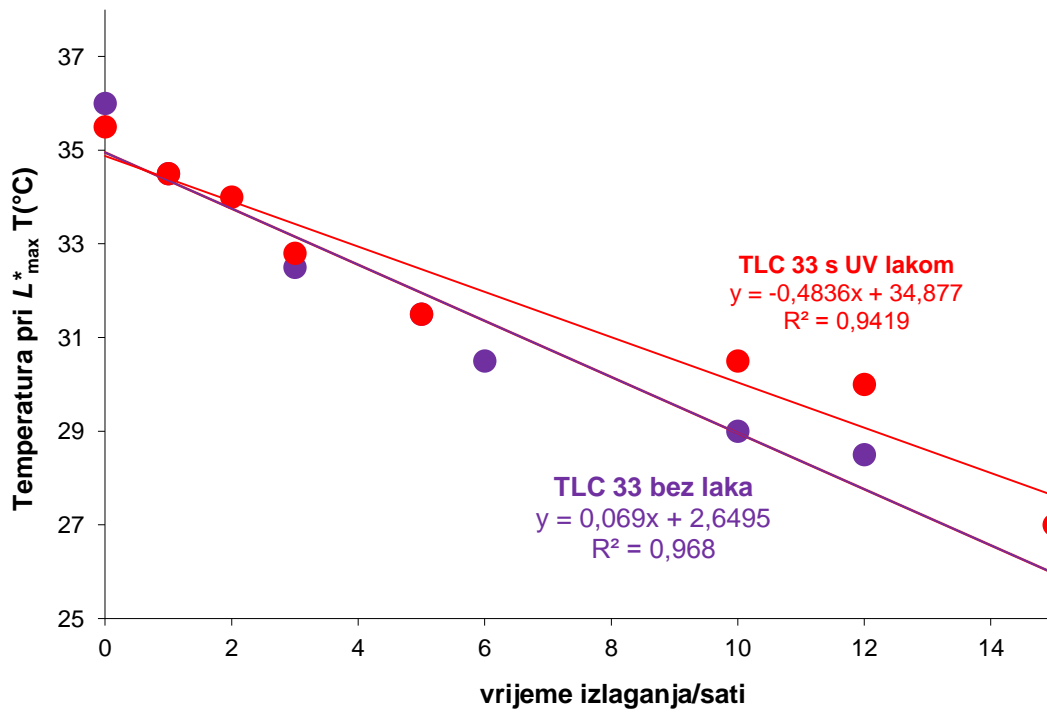


Slika 72. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 33 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorke sa zaštitnim UV lakom izložene umjetnom zračenju svjetla

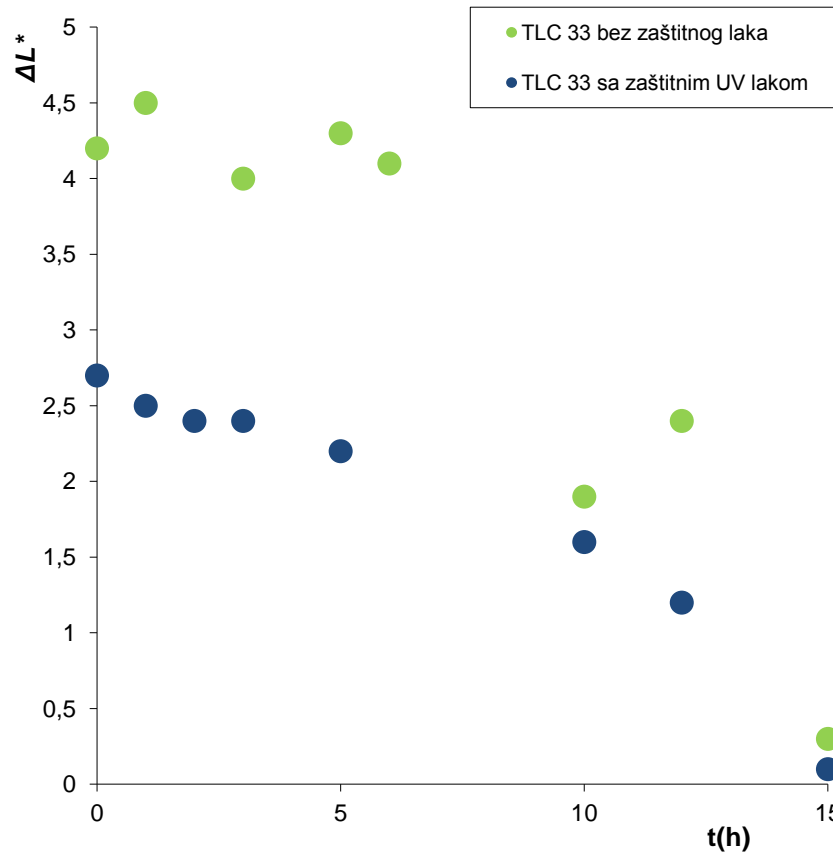
Tablica 11. Temperaturne karakteristike lakirane TLC 33 boje prikazane u $L^*(T)$ dijagramu

Vrijeme izlaganja/sati	T_A (°C)	ΔL^*	Temperatura pri L^*_{max} T(°C)	Temperaturna točka prekida (°C)	FWHM (°C)
0	31	2,7	35,5	45	3,5
1	30	2,5	34,5	43	3,5
2	29	2,4	34	43	3
3	29	2,4	32,8	41	3,5
5	27	2,2	31,5	40	3,5
10	26,5	1,6	30,5	35	3,5
12	24	1,2	30	34,5	5
15	25	0,1	27	32	4,8

Linearne ovisnosti temperature pri L^*_{max} o vremenu izlaganja za obje skupine uzoraka prikazana je na Slici 73. Temperatura pri L^*_{max} linearno se smanjuje duljim izlaganjem umjetnom izvoru svjetla. To vrijedi za obje skupine uzoraka, od kojih je nešto manja ovisnost L^*_{max} o vremenu izlaganja dobivena za uzorke sa zaštitnim lakom, uz nešto veće odstupanje od linearnosti (R^2). Izlaganje uzoraka umjetnom zračenju svjetla u periodu od 12h uzrokovalo je ukupni pomak temperature pri L^*_{max} od 7,5°C za nelakirane uzorke. Ukupni pomak temperature pri L^*_{max} za uzorke sa zaštitnim lakom za period izlaganja od 15h iznosi 8,5°C. Takav rezultat pokazuje prosječni pomak temperature pri L^*_{max} od 0,62°C za nelakirane uzorke, odnosno 0,56°C za lakirane uzorke po jednom satu izlaganja u komori. Takav rezultat pokazuje vrlo slabi zaštitni efekt UV laka.



Slika 73. Linearna ovisnost temperature pri $L^*_{max} T(^{\circ}C)$ o vremenu izlaganja umjetnom svjetlu, za uzorak otisnut TLC 33 bojom, sa i bez zaštitnog laka

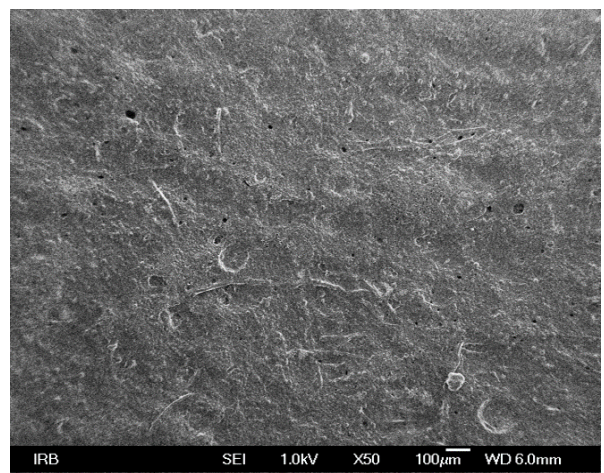
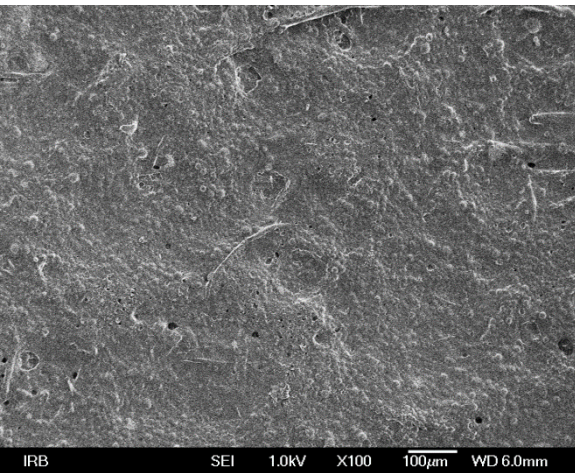
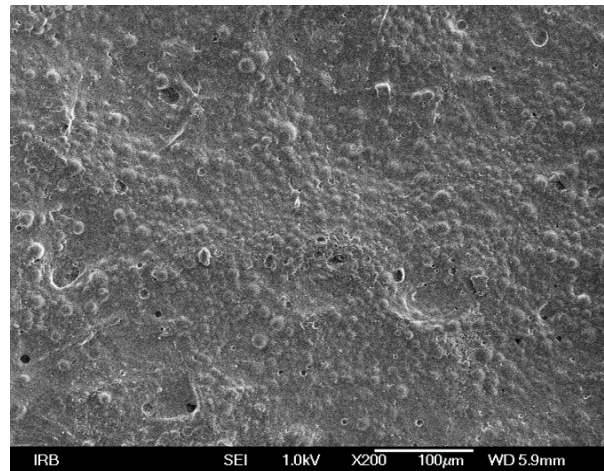
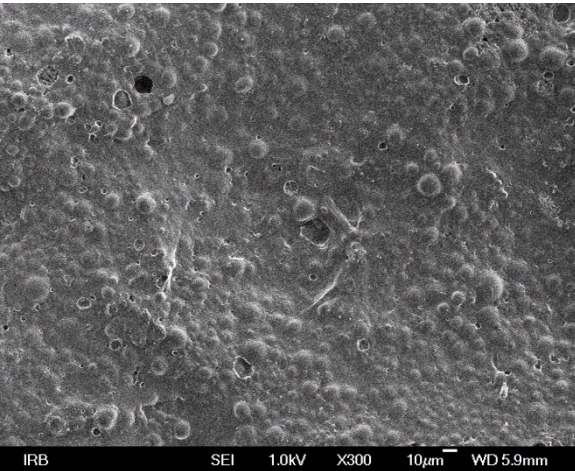
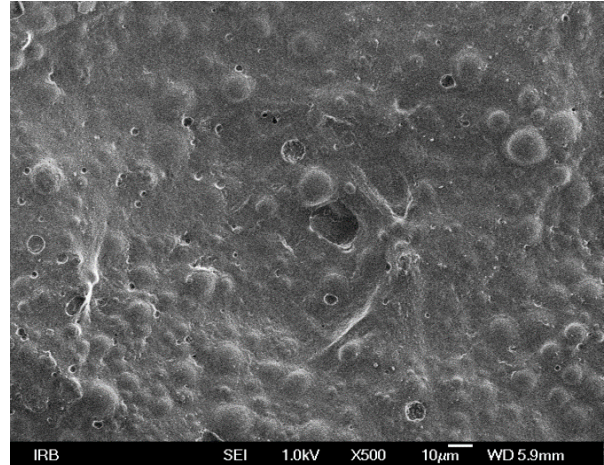
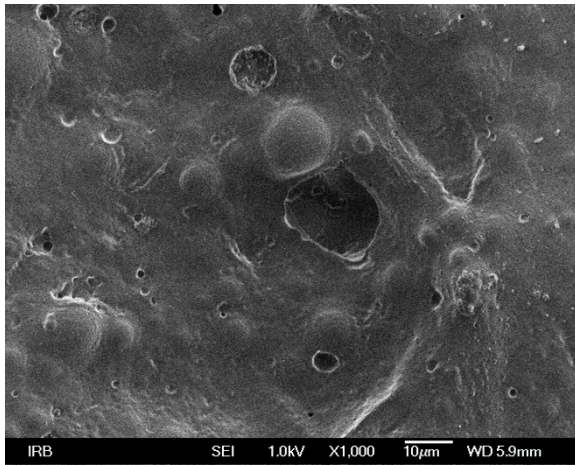


Slika 74. Intenzitet svjetline ΔL^ u ovisnosti o vremenu izlaganja umjetnom svjetlu, za uzorak otisnut TLC 33 bojom, sa i bez zaštitnog laka*

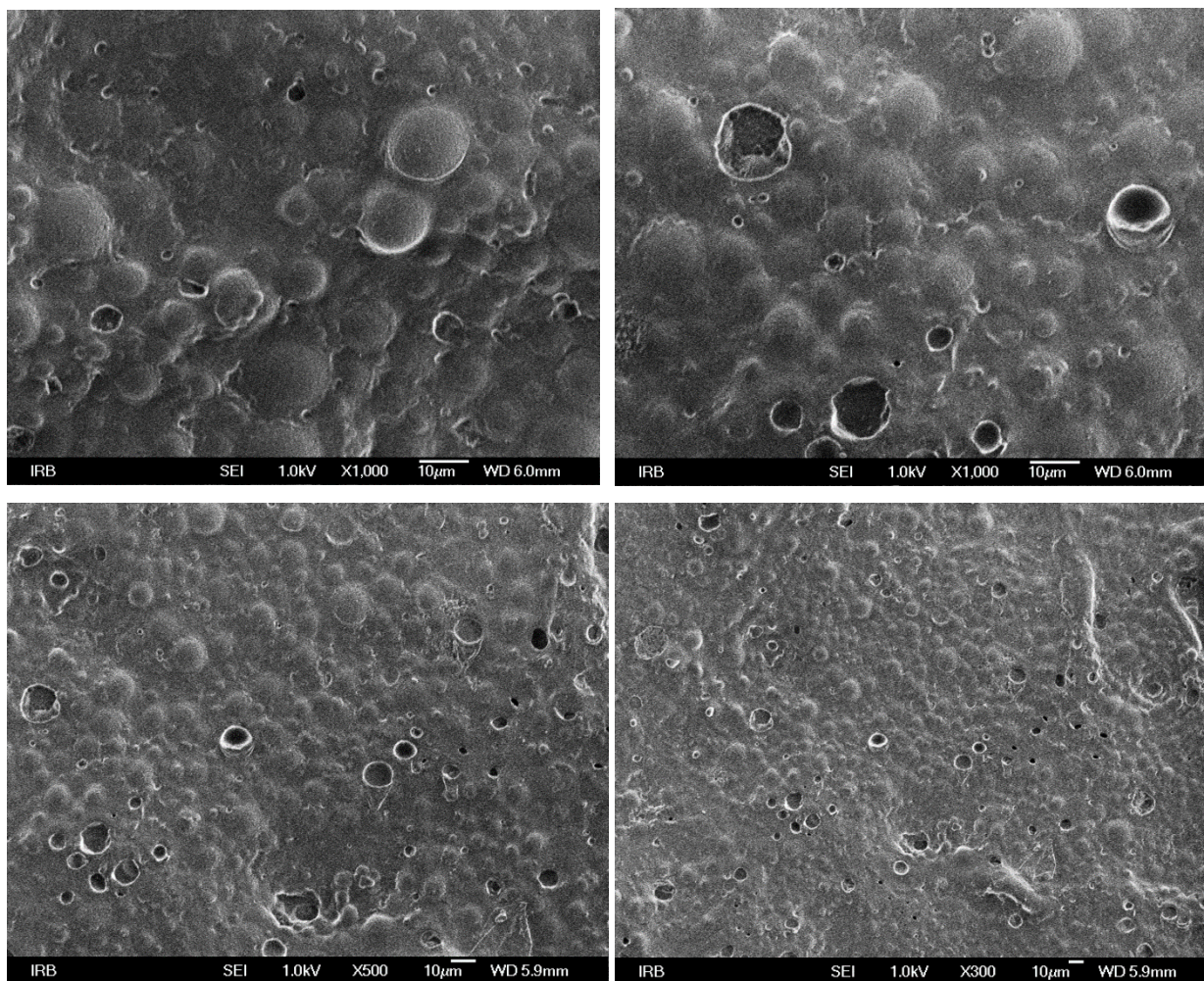
Intenzitet svjetline ΔL^* u ovisnosti o vremenu izlaganja umjetnom svjetlu (Slika 74) pokazuje veću svjetlinu uzoraka bez zaštitnog laka u odnosu na uzorke sa zaštitnim UV lakom. Svojstva svjetlostalnosti neznatno su bolja kod uzorka s UV lakom, no nakon 10h izlaganja razlike su još manje. Rezultati ovog dijela istraživanja pokazuju da nema značajne razlike u svojstvima svjetlostalnosti uzoraka bez laka i sa zaštitnim UV lakom. Buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti na materijale i/ili metode kojima bi se postigla veća svjetlostalnost otisaka, što bi moglo imati znatan utjecaj na razvoj aplikacija koje koriste TTK boje.

4.4.1.3. SEM analiza

SEM analiza provedena je u svrhu karakterizacije TLC 33 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), na uzorcima prije izlaganja u komori Solarbox te nakon 15h izlaganja. Uzorci prije izlaganja (Slika 75) prikazuju jasnu strukturu mikrokapsula, čija je veličina približno jednaka i ne prelazi 10 μ m. TTK boja snimljena je nakon 15h izlaganja definiranim uvjetima u komori, a rezultati su prikazani na Slici 76. Rezultati pokazuju drugačiji izgled mikrokapsula na nekim dijelovima uzorka u odnosu na uzorak prije izlaganja. Na pojedinim mjestima mikrokapsule izgledaju oštećeno, kao da je došlo do puknuća njihove ovojnice i gubitka sadržaja. Unatoč tome, većina mikrokapsula zadržava izgled kao na uzorku prije izlaganja. Ovakav rezultat mogao bi objasniti kolorimetrijska mjerenja koja pokazuju gotovo neznatan termokromni efekt TTK boje koji još uvijek ne izostaje u potpunosti.



Slika 75. SEM snimke TLC 33 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), uzorci prije izlaganja u komori pri povećanju 1000x, 500x, 300x, 200x, 100x i 50x



Slika 76. SEM snimke TLC 33 tiskarske boje otisnute na crni nepremazani papir (HC), uzorci nakon 15h izlaganja u komori pri povećanju 1000x, 500x i 300x

4.5. Četvrta faza istraživanja

4.5.1. Utjecaj optičke gustoće tiskovne podloge na termokromni efekt TTK boja

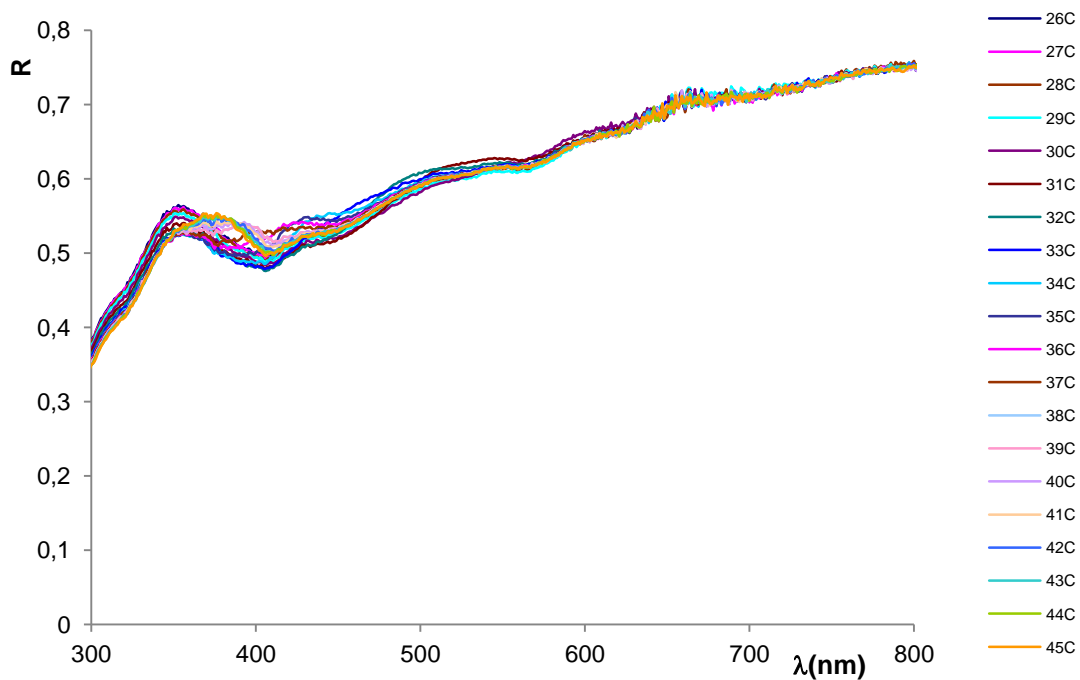
Ovaj dio istraživanja usmjeren je na ispitivanje utjecaja optičke gustoće tiskovne podloge na termokromni efekt TTK boja. U tu svrhu je korištena pretprocesirana tiskovna podloga, odnosno sivi klin. Digitalnom tehnikom tiska na premazani papir (MS) otisnuto je deset polja različite pokrivenosti površine crnom bojom. Polja sivog klina su označena kao postotak pokrivenosti površine crnom bojom od 10% do 100%. Spektroskopska ispitivanja su provedena na poljima od 20%, 40%, 50%, 70%, 90% i 100% pokrivenosti površine crnom bojom. Svakom od navedenih polja sivog klina izmjerena je optička gustoća i prikazana u Tablici 12. Optička gustoća izmjerena je spektrometrom i1 (X-Rite) uz obradu i prikaz podataka u računalnom programu ColorShop X.

Tablica 12. Optička gustoća polja sivog klina s različitim pokrivenosti površine crnom bojom

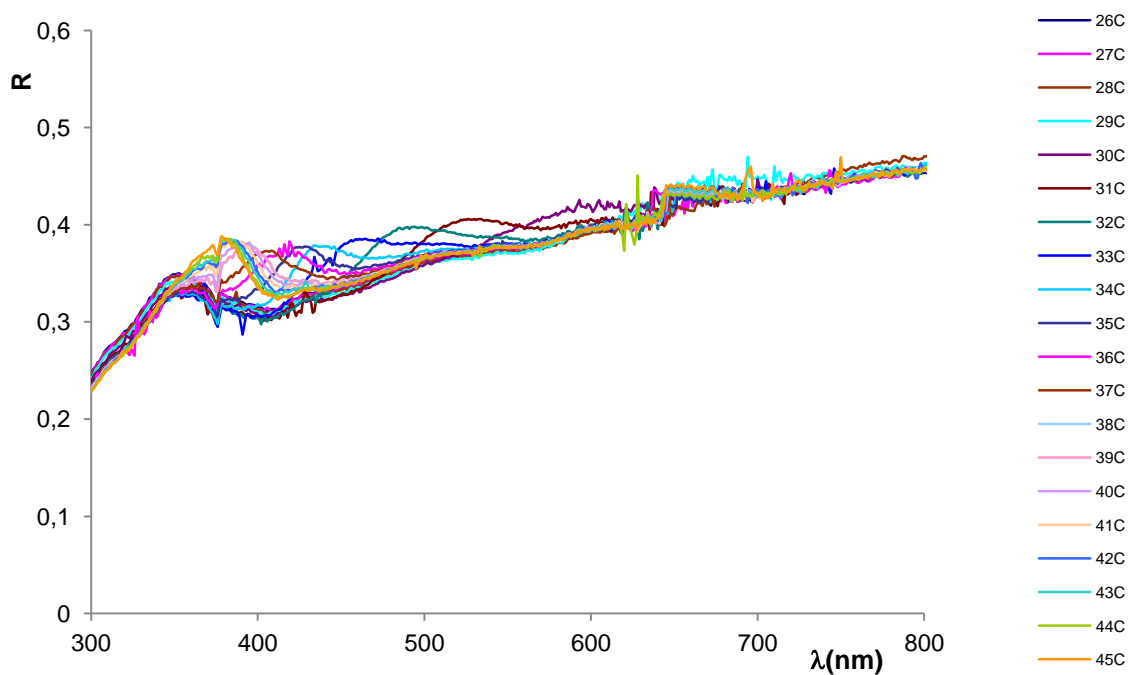
	20%	40%	50%	70%	90%	100%
D	0,11	0,30	0,42	0,72	1,37	1,65

TLC 25 boja otisnuta je na pretprocesiranu tiskovnu podlogu u dva sloja boje preko mrežice otvora 149 μ m. Spektrometrijskom analizom ispituju se optička svojstva TTK boje aplicirane na svako pojedino polje sivog klina, kako bi se odredilo koji ton tiskovne podloge omogućava termokromni efekt TTK boja.

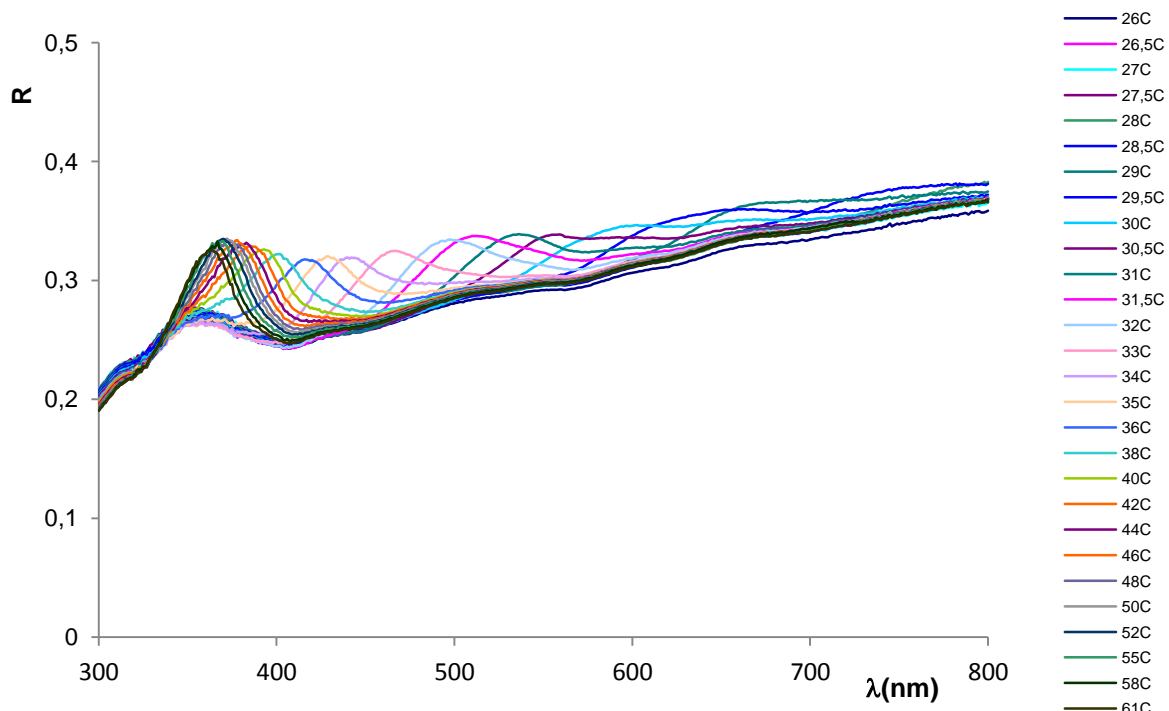
Optički efekt TTK boje ispitan je spektrometrom Lambda 950 UV-VISNIR (Perkin Elmer) sa sferom promjera 150 mm, u području između 380 i 780nm. Uređaj je povezan s računalnim programom UVWinLab, koji preuzima informacije tijekom mjerenja refleksijskih spektara uzoraka. Iz podataka izmjerenih refleksijskih spektara računaju se CIELAB kolorimetrijske vrijednosti, određene za vrstu rasvjete D50 i standardni kut promatrača od 2°. Mjerenja su za polja s 20% i 40% pokrivenosti crnom bojom provedena u temperaturnom području između 26°C i 45°C u koracima od 1°C. Za polja sivog klina s 50%, 70%, 90% i 100% pokrivenosti crnom bojom mjerenja su provedena u temperaturnom području između 26°C i 64°C, u koracima od 0,5°C između 27°C i 32°C, zatim u koracima od 1°C između 32°C i 36°C, 2°C između 36°C i 52°C, te 3°C između 52°C i 64°C. Refleksijski spektri TTK boje otisnute na navedena polja sivog klina prikazani su na slikama 77 - 82.



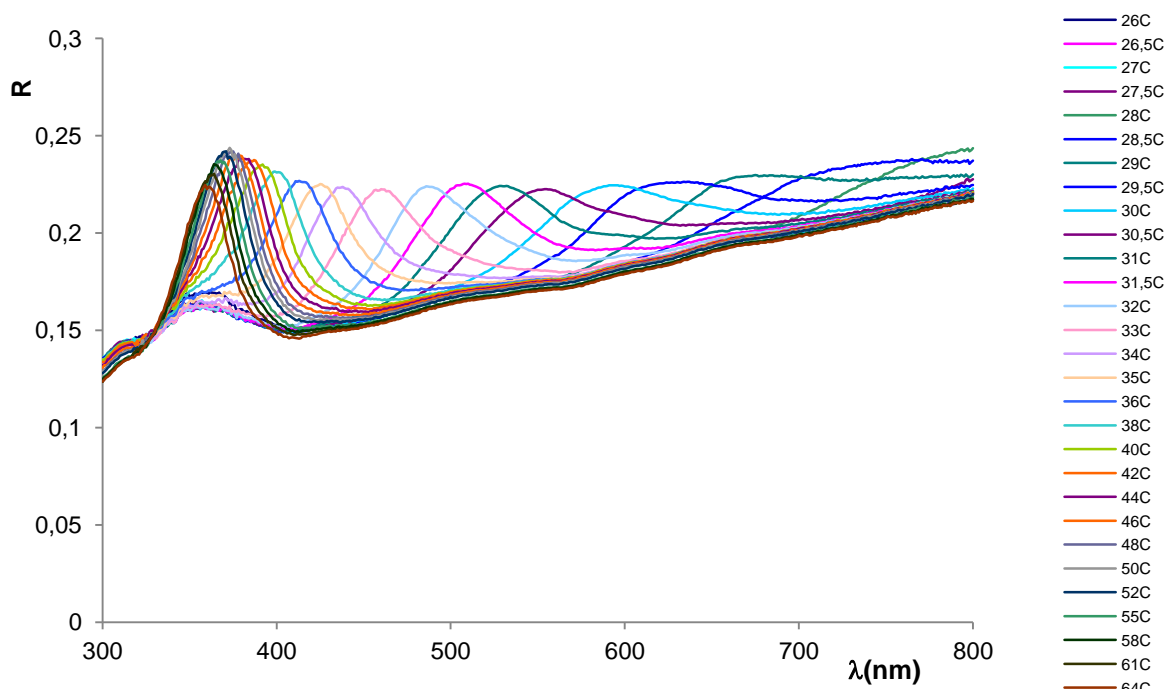
Slika 77. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje s 20% pokrivenosti površine crnom bojom



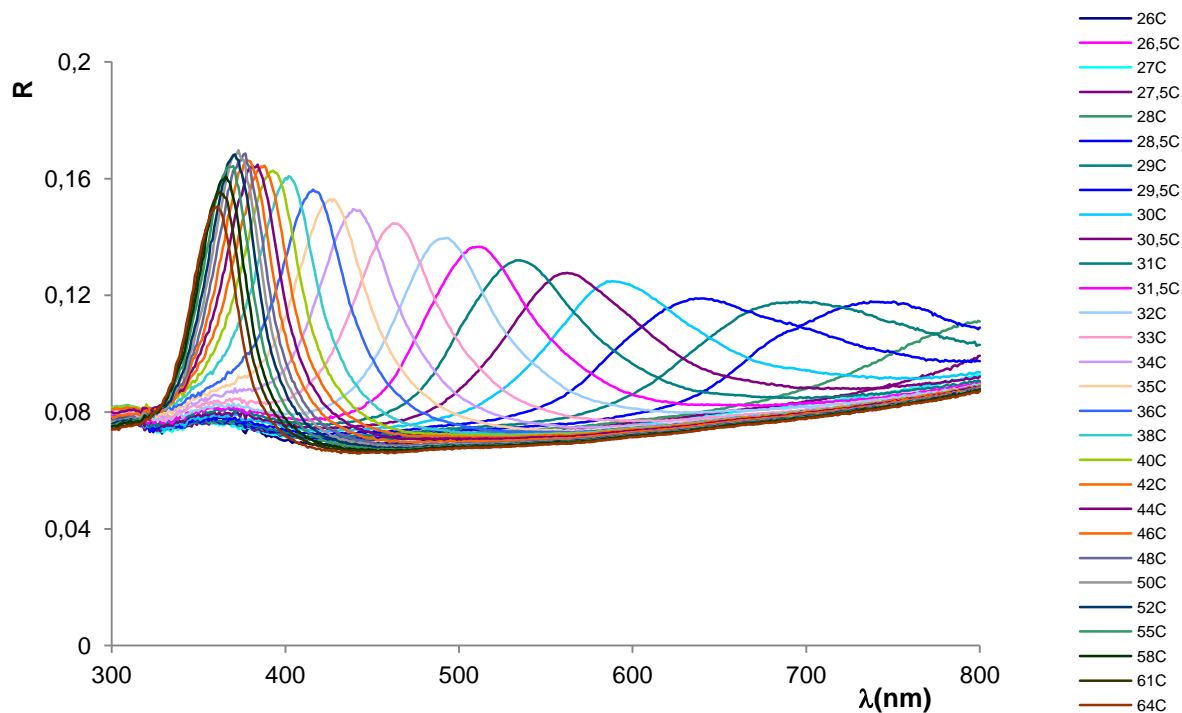
Slika 78. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje s 40% pokrivenosti površine crnom bojom



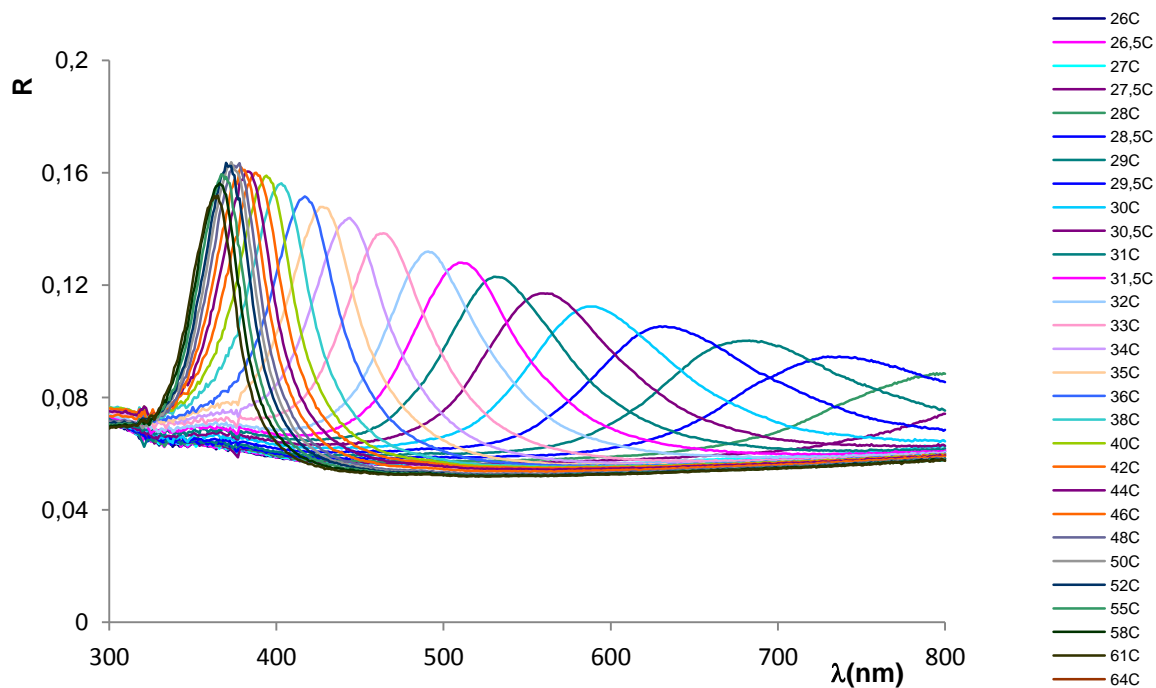
Slika 79. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje s 50% pokrivenosti površine crnom bojom



Slika 80. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje s 70% pokrivenosti površine crnom bojom



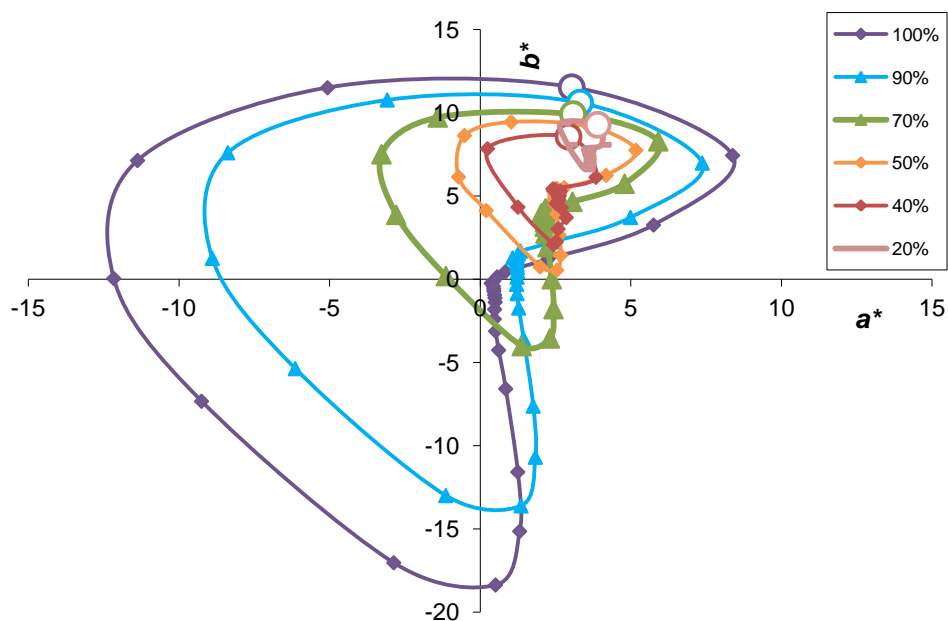
Slika 81. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje s 90% pokrivenosti površine crnom bojom



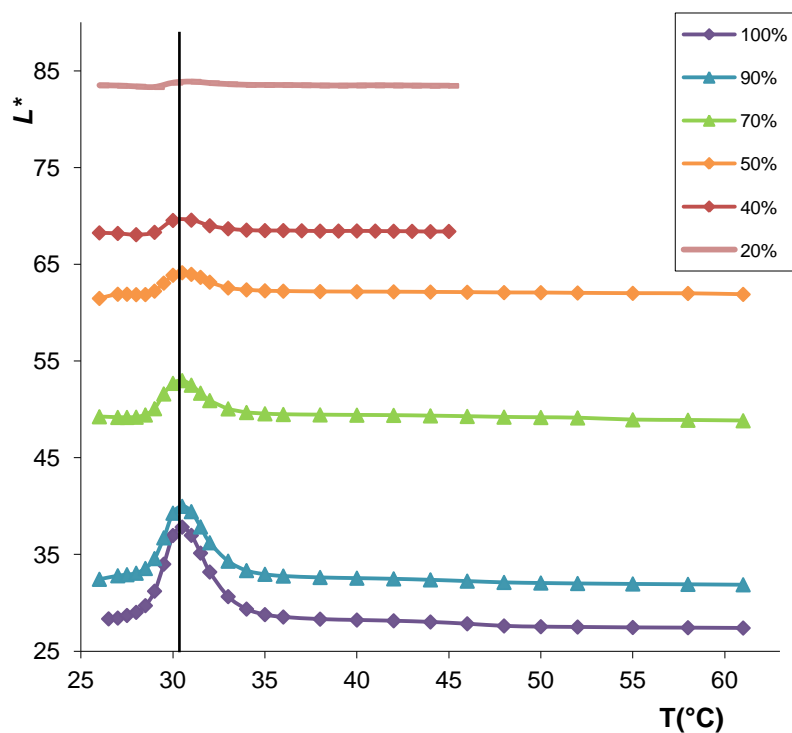
Slika 82. Refleksijski spektri uzorka otisnutog TLC 25 bojom na sivi klin (MS), polje sa 100% pokrivenosti površine crnom bojom

Na Slici 77 prikazani su refleksijski spektri TTK boje otisnute na polje sivog klina s 20% pokrivenosti površine crnom bojom. U odnosu na ostala polja sivog klina (slike 77 - 82), refleksija TTK boje s ovog uzorka je najviša. Promjena temperature uzrokuje vrlo male međusobne razlike izmjerenih refleksijskih spektara istog uzorka. Refleksijski spektri uzorka TTK boje prikazani na Slici 78 odnose se na TLC 25 boju otisnutu na polje sivog klina s 40% pokrivenosti površine crnom bojom. Rezultati pokazuju da se za uzorak izmjeren pri svakoj pojedinačnoj temperaturi vrh refleksije pojavljuje jednom. Vrhovi refleksije izmjerenih uzoraka pojavljuju se na približno jednakim valnim duljinama bez obzira na postotak pokrivenosti površine crnom bojom (slike 78 - 82). Vrijednosti R_{max} rastu s postupnim porastom zasićenosti površine crnom bojom i dosežu maksimalne vrijednosti na polju sivog klina sa 100% pokrivenosti površine crnom bojom (Slika 82).

Kromatične vrijednosti uzoraka TTK boje na poljima sivog klina prikazane su u $(a*b^*)$ dijagramu na Slici 83. Uzorak otisnut na polje sivog klina s 20% zasićenosti površine crnom bojom pokazuje vrlo slabi efekt do kojega dolazi samo u jednom kvadrantu $(a*b^*)$ dijagrama, gdje su $a^*>0$ i $b^*>0$. Iako malog opsega, $(a*b^*)$ krivulja ovog uzorka je zatvorena, no njena pozicija u dijagramu pokazuje gotovo neprimjetnu promjenu obojenja. Krivulja uzorka otisnutog TTK bojom na polje sivog klina s 40% zasićenosti površine crnom bojom (odgovara optičkoj gustoći od 0,30) ima oblik karakterističan za optički efekt TTK boje, no pozicija u dijagramu pokazuje da do promjene obojenja dolazi samo u crvenim i žutim tonovima ($a^*>0$, $b^*>0$). Prva pojava karakteristične zatvorene krivulje TTK boje koja se pruža kroz sve kvadrante u $(a*b^*)$ dijagramu uočava se na polju sivog klina sa 70% zasićenosti površine crnom bojom. Polja s 90% i 100% zasićenosti površine crnom bojom osiguravaju termokromni efekt TTK boje, pri čemu krivulje u $(a*b^*)$ dijagramu opisuju karakterističnu promjenu obojenja kroz sve boje u spektru. U dijagramu na Slici 83 na svakoj pojedinoj krivulji istaknuta je temperatura od 30°C (bijeće točke). Označena temperatura u $(a*b^*)$ dijagramu pokazuje približno jednaku boju svih uzoraka s malom razlikom u zasićenosti, koja ovisi o postotku pokrivenosti površine crnom bojom. Rezultati u $(a*b^*)$ dijagramu pokazuju da je zasićenost površine crnom bojom od 70% donja granica na kojoj se uočava termokromni efekt TTK boje. Tome odgovara optička gustoća od 0,72 (Tablica 12).



Slika 83. Usporedba kromatičnih vrijednosti TLC 25 tiskarske boje otisnute na mjerena polja sivog klina, prikazane u CIELAB (a^*b^*) dijagramu (točke označavaju boju pri temperaturi od 30°C)



Slika 84. Dijagram vrijednosti svjetline L^* TLC 25 tiskarske boje prikazane u ovisnosti o temperaturi $T(^{\circ}\text{C})$, za uzorke otisnute na sivi klin

Rezultati u $L^*(T)$ dijagramu na Slici 84 pokazuju da se vrijednost L^*_{max} pojavljuje na jednakoj temperaturi od 30,5°C kod svih uzoraka (okomita linija). Slično rezultatima prikazanim u $(a*b^*)$ dijagramu na Slici 83, efekt je jedva zamjetan kod uzorka na polju sivog klina s 20% pokrivenosti površine crnom bojom. Prva naznaka efekta primjećuje se kod polja s 40%, dok je efekt najjače izražen kod polja sivog klina sa 100% pokrivenosti crnom bojom. Intenzitet svjetline ΔL^* raste porastom optičke gustoće kako je prikazano u Tablici 13. Širina na polovici visine (FWHM) gotovo je jednaka za sve uzorke.

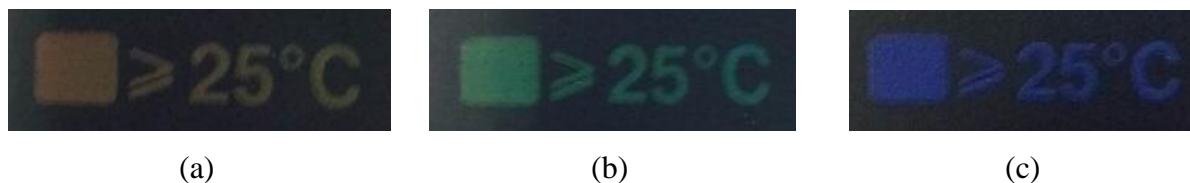
Tablica 13. Temperaturne karakteristike TLC 25 boje prikazane u $L^*(T)$ dijagramu

Polje sivog klina (pokrivenost površine crnom bojom (%)) / optička gustoća	ΔL^*	FWHM (°C)
20/0,11	0,04	-
40/0,30	1,03	3
50/0,42	1,9	2,5
70/0,72	3,5	3
90/1,37	8,11	3
100/1,65	10,44	3

4.5.2. Prijedlog primjene TTK boja

Primjeri primjene TTK boja opisani su u teoretskom dijelu u poglavlju 2.4.5. U ovom dijelu istraživanja predstavljena su dva konkretna primjera primjene TTK boja u obliku indikator naljepnica. S obzirom na reverzibilnost TTK tiskarske boje, predložene indikator naljepnice omogućavaju nadzor i praćenje temperature u određenom temperaturnom rasponu. TLC 25 tiskarska boja otisnuta je na mat naljepnicu u dva sloja boje preko sitotiskarske mrežice s otvorima 149 μ m (Tablica 5, stranica 46). Temperatura aktivacije T_A primijenjene tiskarske boje je 25°C, a temperaturni aktivacijski raspon od 25°C do 30°C. S obzirom na temperaturno ovisna svojstva TLC 25 boje, 1. primjer indikator naljepnice (Slika 85) namijenjen je indicaciji temperature više od 25°C. Informacija o povišenju temperature korisna je iz sigurnosnih razloga u slučaju aplikacija na ambalažu osjetljivog i lako kvarljivog sadržaja, poput dječje hrane, kozmetike i slično. Kontrola temperaturnih uvjeta pomoću indikator

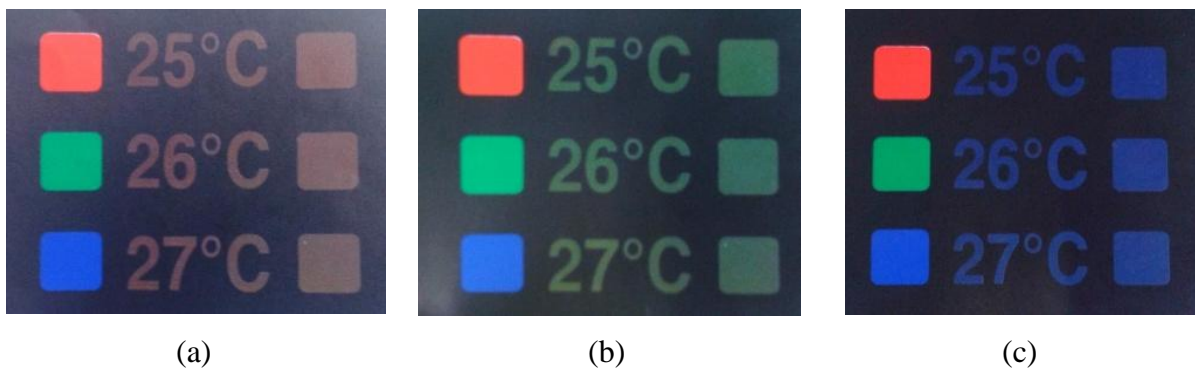
naljepnice ovakvog tipa može se provoditi u skladišnim prostorima, transportu ili na policama prodajnih mjesta. Nedostatak ovakvog načina indikacije temperature je neobojeno stanje TLC 25 tiskarske boje na temperaturama nižim od T_A ili višim od temperature točke prekida (iznad 44°C).



Slika 85. 1. primjer indikator naljepnice otisnute TLC 25 tiskarskom bojom u različitim fazama aktivacije; $T=25^\circ\text{C}$ (a), $T=26^\circ\text{C}$ (b), $T=27^\circ\text{C}$ (c)

2. primjer indikator naljepnica (Slika 86) može se koristiti za nadzor i praćenje postupnog porasta temperature. S lijeve strane indikator naljepnice otisnuta su polja punog tona u crvenoj, zelenoj i plavoj tiskarskoj boji. Ta polja služe za usporedbu s postignutom temperaturom TLC 25 boje otisnute na poljima s desne strane indikator naljepnice. Takva usporedba omogućava jasnije očitavanje točne temperature unutar aktivacijskog područja TTK boje. Ovakva vrsta indikator naljepnica može biti korisna u temperaturnoj kontroli i nadzoru farmaceutskih proizvoda ili drugih sadržaja osjetljivih na promjenu temperature. Prednost kontrole i praćenja temperaturnih uvjeta osjetljivog sadržaja svakako je usko temperaturno područje u kojem TTK boja mijenja svoje obojenje. Jedan od primjera temperaturno osjetljivog sadržaja je maslinovo ulje, koje zadržava najviši nivo nutritivnih sastojaka, mirisa i arome pri stalnim temperaturama između 15 i 18°C (Savjetodavna služba – njega i čuvanje maslinovog ulja, 2014). Definiranje temperaturnog aktivacijskog raspona TTK boje prilikom proizvodnje boje omogućava izradu indikator naljepnica za navedeni primjer. Indikator naljepnica može se aplicirati na bilo koju vrstu površine, pa tako i na staklene boce u kojima se ulje čuva. Ukoliko indikator naljepnica ostvaruje puni i nesmetani kontakt s površinom određene ambalaže ili spremnika, temperatura sadržaja prenosi se kroz taj materijal do otisnute TTK boje koja ukazuje na promjenu temperature. Indikator naljepnica može određenom proizvodu dati dodanu vrijednost, s obzirom na to da ambalaža takve vrste nadilazi svoju osnovnu funkciju. Indikator naljepnica ovog tipa može imati i primjenu u temperaturnoj kontroli tijekom proizvodnje. Ukoliko su aplicirani na primjerice na metalne spremnike, indikator naljepnice mogu omogućiti brzu vizualnu kontrolu i praćenje promjenjivih ili stalnih temperaturnih uvjeta sadržaja spremnika. Ovaj tip indikator naljepnice

može se primijeniti i na spremnike stočne hrane čiju je temperaturu važno kontrolirati radi zdravstvene ispravnosti. Stroga kontrola temperature i relativne vlažnosti zraka važan je faktor u kontroli stvaranja plijesni koja sintetizira izuzetno opasan aflatoksin. Spomenuta plijesan često se nalazi u spremnicima, kontejnerima, utrobama brodova i silosima za skladištenje namirnica (primjerice zrna žita, voća, nekih vrsta povrća, orašastih plodova, kave, kakaovaca i začina) (Pliva zdravlje – Aflatoksin, 2013). Uvjeti povišene relativne vlažnosti zraka i temperature pogoduju nastanku i razvoju plijesni, te predstavljaju izuzetnu opasnost za ljudsko zdravlje.



Slika 86. 2. primjer indikator naljepnice otisnute TLC 25 tiskarskom bojom u različitim temperaturnim uvjetima; $T=25^{\circ}\text{C}$ (a), $T=26^{\circ}\text{C}$ (b), $T=27^{\circ}\text{C}$ (c)

Prednosti nadzora i praćenja temperature indikator naljepnicama su jednostavno očitavanje temperature, dobra svojstva termostabilnosti TTK boje i primjena na bilo koji tip podloge. Indikator naljepnice ne koriste dodatni izvor energije poput baterije ili struje i ne mogu se razbiti. Nedostatak je svakako slaba svjetlostalnost, na kojoj bi trebao biti fokus budućih istraživanja TTK boja. Prema zahtjevima i potrebama temperaturnih indikatora otisnutih TTK bojama njihov temperaturni aktivacijski raspon može biti i širi od nekoliko stupnjeva C, ili se mogu koristiti kombinacije više TTK boja na jednom indikatoru.

4.6. Plan budućih istraživanja

Uzrok odstupanju rezultata prilikom korištenja integracijskih sfera različitih promjera mogao bi biti integracija svjetla specifične strukture TTK uzorka. Svjetlo s površine uzorka otisnutog TTK bojom vjerojatno je raspršeno, pa sfera većeg promjera bolje integrira to svjetlo, iako se kod sfere manjeg promjera radi o jednakoj geometriji mjerenja. Ovakva interpretacija rezultata ipak bi zahtijevala detaljnija goniospektroskopska ispitivanja, uz mjerenje refleksije s površine uzorka iz više različitih kutova.

Buduća istraživanja svakako bi trebala biti usmjerena i na reverzibilnost TTK boja, u smislu pojave eventualnih histereznih efekata kao kod boja na bazi leuko bojila.

S obzirom na to da su rezultati ovog istraživanja pokazali da nema značajne razlike u svojstvima svjetlostalnosti uzoraka bez laka i sa zaštitnim UV lakom, buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti na materijale i/ili metode kojima bi se postigla veća svjetlostalnost otisaka. Rezultati takvog istraživanja mogli bi doprinijeti razvoju aplikacija koje koriste TTK boje.

Područje primjene TTK boja moglo bi se proširiti i istraživanjem svojstava kombiniranih TTK boja, nastalih miješanjem više boja različitih aktivacijskih temperatura, kao i eventualnim miješanjem TTK i konvencionalnih tiskarskih boja.

5. ZAKLJUČCI

Temeljem provedenog znanstvenog istraživanja u okviru ove doktorske disertacije donose se sljedeći zaključci:

- Potvrđeno je da se optički efekti termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala razlikuju od optičkih efekata konvencionalnih tiskarskih boja, ali i termokromnih tiskarskih boja na bazi leuko bojila. Obojenje termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala temelji se na refleksiji upadnog svjetla od specifične strukture tekućih kristala. Rezultatima spektrometrijskih mjerenja dokazan je mehanizam postupne promjene obojenja termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala kroz sve boje vidljivog dijela spektra. Time je verificirana prva hipoteza doktorske disertacije.
- Potvrđeno je da je za karakterizaciju termokromnog efekta termokromnih boja na bazi tekućih kristala najpovoljnija kolorimetrijska obrada. Uz izmjerene refleksijske spektre optički efekt termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala prikazuje se u $(a*b^*)$ dijagramu koji omogućava praćenje promjene obojenja boje. Navedeni dijagram ne prikazuje temperaturnu ovisnost, pa se u tu svrhu kolorimetrijska analiza upotpunjava $L^*(T)$ dijagramom u kojem su prikazane vrijednosti svjetline uzorka u ovisnosti o temperaturi. Ovime je verificirana druga hipoteza doktorske disertacije.
- Potvrđeno je da se kolorimetrijsko mjerenje termokromnih boja može izvoditi u kontroliranim uvjetima mjerenja uz ponovljivost potrebnu za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala. Svojstva stupnjevite termostabilnosti dokazana su spektroskopskim mjerenjima u kontroliranim uvjetima uz primjenu specifičnog sustava temperaturne regulacije uzoraka. Time je verificirana treća hipoteza doktorske disertacije.
- Nije potvrđeno da je za sveobuhvatnu optičku analizu i provođenje kolorimetrijskih mjerenja termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala dostatna geometrija mjerenja ($45^\circ a:0^\circ$) koja se koristi u grafičkoj tehnologiji. Istraživanjem je dokazano da je direktna geometrija mjerenja nedostatna u potpunoj spektrometrijskoj analizi opisanog optičkog efekta kojeg manifestiraju ove tiskarske boje. Preliminarno istraživanje pokazalo je da pomoću geometrije mjerenja ($45^\circ a:0^\circ$) nije moguće izmjeriti vizualni efekt odnosno pojavnost boje u ovisnosti o temperaturi koju manifestiraju aplicirani termokromni tekući kristali. Dokazano je da sferna geometrija mjerenja ($8^\circ:di$) omogućuje potpunu kolorimetrijsku analizu temperaturno ovisnog efekta termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala.

Spomenuti efekt u potpunosti je moguće ispitati integracijskom sferom velikog laboratorijskog spektrometra (Lambda 950 UV-VISNIR, Perkin Elmer), ali i pomoću integracijske sfere spektrometra (USB 2000+ (Ocean Optics). Potvrđeno je da se integracijskom sferom većeg promjera omogućava detaljnija spektrometrijska analiza. Ovime nije potvrđena četvrta hipoteza doktorske disertacije.

- Potvrđeno je da se na temelju specifikacije sustava temperaturno ovisnog efekta kojeg manifestiraju termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala može konstruirati komunikacijski mehanizam karakterističan isključivo za tu vrstu tiskarskih boja. Primjena predloženog komunikacijskog mehanizma dokazuje da se termokromni materijal na bazi tekućih kristala može analizirati neovisno o utjecaju vrste tiskovne podloge i debljine nanosa tiskarske boje. Ovime je potvrđena peta hipoteza doktorske disertacije.
- Potvrđeno je da su svojstva svjetlostanosti termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala slična svojstvima svjetlostanosti boja na bazi leuko bojila, te da se mogu neznatno poboljšati primjenom UV zaštitnog laka. Dokazano je da termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala imaju nisku svjetlostanost. Tijekom izlaganja termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala prirodnom i umjetnom izvoru svjetla aktivacijska temperatura boje T_A postupno poprima sve niže vrijednosti, a istovremeno dolazi do širenja temperaturnog aktivacijskog raspona boje, što uzrokuje pojavu različitih tonova boje pri jednakoj temperaturi. Rezultati ispitivanja dokazuju da pojedini tonovi boje nakon duljeg izlaganja svjetlu postupno nestaju do potpunog izostanka optičkog efekta, a taj efekt uzrokuje degradacija aktivnog termokromnog materijala unutar mikrokapsula. Potvrđeno je da se primjenom zaštitnog UV laka na otisnutu termokromnu tiskarsku boju na bazi tekućih kristala svojstvo svjetlostanosti neznatno poboljšava, no nedovoljno za primjenu ove vrste tiskarskih boja za vanjske aplikacije i aplikacije u zatvorenim prostorima koje zahtijevaju neprekidno izlaganje svjetlu s komponentom UV zračenja kratkih valnih duljina u periodima duljim od dva tjedna. Time je verificirana šesta hipoteza doktorske disertacije.

Nadalje, potvrđeno je da termokromni efekt tiskarskih boja na bazi tekućih kristala nije moguće vizualno uočiti na tiskovnim podlogama bijele boje. Dokazano je da optička gustoća crne tiskovne podloge mora iznositi minimalno 0,72 (70% pokrivenosti površine crnom bojom u provedenom istraživanju) za razvoj optimalnog termokromnog efekta tiskarskih boja na bazi tekućih kristala.

Također, potvrđeno je da na termokromni efekt ispitivanih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala utječu površinska svojstva papirne tiskovne podloge, na način da je termokromni

efekt otisnute ispitivane boje jače izražen na nepremazanom papiru u odnosu na sjajno premazani papir.

5.1. Znanstveni doprinos

Predložena doktorska disertacija sadrži originalni znanstveni doprinos u nekoliko segmenata. Prvim segmentom se potvrđuje specifičan optički efekt termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala koji se u potpunosti razlikuje od termokromnih boja na bazi leuko bojila kao i od konvencionalnih tiskarskih boja. Mehanizam termokromnog efekta tiskarskih boja na bazi tekućih kristala manifestira se postupnom promjenom obojenja kroz sve boje vidljivog spektra i detaljno je opisan u ovom radu.

Drugi segment originalnog znanstvenog doprinosa sastoji se u dokazano učinkovitom izboru mjernih metoda kojima se objašnjavaju kolorimetrijska svojstva termokromnih boja na bazi tekućih kristala. Poglavitom se to odnosi na definiranje geometrije spektroskopskih mjerenja koja omogućava cjelovitu analizu optičkog efekta termokromnih tiskarskih boja na bazi tekućih kristala. Primjenom sferne geometrije spektroskopskih mjerenja uz kontrolirane uvjete omogućava se cjelovita analiza optičkog efekta ispitivanih tiskarskih boja. Nemogućnost cjelovite analize direktnom geometrijom spektroskopskih mjerenja važan je rezultat s obzirom na to da se navedena geometrija mjerenja obično koristi u spektrometrijskoj evaluaciji uzoraka čiji optički efekti ne ovise o kutu svjetla koje se reflektira s analiziranog uzorka.

Znanstveni doprinos obuhvaća i detaljno određivanje sustava temperaturno ovisnog efekta kojeg manifestiraju termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala. U tu je svrhu razvijen komunikacijski mehanizam karakterističan isključivo za ovu vrstu tiskarskih boja, a njegova je važnost u omogućavanju analize termokromnog materijala na bazi tekućih kristala bez utjecaja vrste tiskovne podloge i debljine nanosa boje na otisak.

Znanstveni doprinos sastoji se i u dokazima da termokromne boje na bazi tekućih kristala imaju nisku svjetlostalnost koja se očituje postupnom promjenom termokromnog efekta sve do njegovog potpunog izostanka tijekom izlaganja svjetlu s komponentom UV zračenja kratkih valnih duljina. Spomenuto svojstvo svjetlostalnosti se primjenom zaštitnog UV laka neznatno poboljšava.

6. LITERATURA

1. *A Guide to Integrating Sphere Theory and Applications*, Technical Guide, Labsphere, North Sutton, USA; <https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/a-guide-to-integrating-spheretheory-and-applications.pdf>, pristup 2.05.2016
2. Abdullah N., Abu Talib A.R., Jaafar A.A., Mohd Salleh M.A., Chong W.T.: The basics and issues of Thermochromic Liquid Crystal Calibrations, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34 (2010) 1089 – 1121, Elsevier
3. Aitken D., Burkinshaw S.M., Griffiths J., Towns AD.: Textile applications of thermochromic systems, *Review of Progress on Coloration*, 26 (1996) 1-8
4. AliExpress, <https://www.aliexpress.com/popular/baby-bottle-thermometer.html>, pristup 04.10.2016.
5. Applications and Use of Integrating Spheres with the LAMBDA 650 and 850 UV/Vis and LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers, http://shop.perkinelmer.com/Content/ApplicationNotes/APP_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf, pristup 23.07.2013.
6. Bamfield P., Hutchings M.G.: Chromic phenomena, The Royal Society of Chemistry, 2010., ISBN: 978-1-84755-868-8
7. Billmeyer and Saltzman`s: Principles of Color Technology, Roy S. Berns, John Wiley & Sons. Inc, New York, 3rd Edition, 2000.
8. Chowdhury M.A., Butola B.S., Joshi M.: Application of thermochromic colorants on textiles: temperature dependence of colorimetric properties, *Coloration Technology*, 129 (3), 232 - 237, 2013
9. Christie R.M., Bryant I.D.: An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement, *Coloration Technology*, 121 (2005), 187-192
10. Christie R.M., Robertson S., Taylor S.: Design concepts for a temperature - sensitive environment using thermochromic colour change, *Colour: Design and Creativity*, 1 (2007),1-11
11. CIE Central Bureau, Colorimetry, 3rd Edn, Vienna: CIE Central Bureau, 2004
12. CIELAB Color Space, <http://sheriffblathur.blogspot.hr/2013/07/cie-lab-color-space.html>, pristup 29.09.2016.

13. Color models, CIELAB Color Space, <http://www.codeproject.com/Articles/243610/The-Known-Colors-Palette-Tool-Revise>, pristup 29.09.2016.
14. Colour Changing, A Good Life Innovations Company, <http://www.colourchanging.com.au/>, pristup 18.12.2015.
15. Friškovec M., Kulčar R., Klanjšek Gunde M.: Light fastness and high - temperature stability of thermochromic printing inks, *Coloration technology*, 129 (2013), 214-222
16. Friškovec M., Kulčar R., Klanjšek Gunde M.: Light stability of thermochromic prints, *Advances in Printing and Media Technology, Proceedings of the 37th International Research Conference of Iarigai*, Montreal, Kanada, 2010.
17. Friškovec M.: Lastnosti termokromnih tiskarskih barv v območju barvne spremembe, doktorska disertacija, Ljubljana, 2013., 236str., voditelji: Klanjšek Gunde M., Gabrijelčič Tomc H.
18. FX Pigments Pvt. Ltd., <http://www.fxpigments.in/security-inks.html>, pristup 17.12.2015.
19. Golob V., Golob D., Teorija barvne metrike. V Interdisciplinarnost barve. Del 1, V znanosti. Uredila S. Jeler, M. Kumar, Maribor, Društvo kolorista Slovenije, 2001, str. 199-230
20. H.W.Sands Corp, Cholesteric Liquid Crystal, <http://www.hwsands.com/category/110.aspx>, pristup 18.12.2015.
21. Hajzeri M., Bašnec K., BeleM., Klanjšek Gunde M., *Dyes and Pigments*, 113 (2015) 754.
22. Höpe, A: Diffuse reflectance and transmittance, *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Vol. 46, Spectrophotometry: Accurate Measurement of Optical Properties of Materials, Eds T A Germer, J C Zwinkels and B K Tsai, Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2014, 179-219
23. Huizhou Fortime Colourchange Technology Co., Ltd, <http://m.lcdthermometerstrip.com/sale-6645797-easy-use-stainless-steel-wine-metal-thermometer-for-red-wine-temperature-testing.html>, pristup 04.10.2016.
24. Ibrahim W.: An investigation into textile applications of thermochromic pigments, PhD thesis, Edinburgh, UK: Heriot - Watt University, School of Textiles and Design, 2012
25. Image Engineering, library: <https://www.image-engineering.de/library/technotes/747-common-photometric-quantities-and-units>, pristup 20.12.2017.
26. Institut Ruđer Bošković, Pretražni elektronski mikroskop, 2017, <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Pretrazni-elektronski-mikroskop-JSM-7000F>, pristup 1.12.2017.

27. Jakovljević M., Friškovec M., Klanjšek Gunde M., Lozo B.: Optical properties of thermochromic liquid crystal printing inks /*Proceedings of the 5-th International Scientific Conference "Printing Future Days 2013"*, Berlin: VWB - Verlag für Wissenschaft und Bildung, 2013. 169-173
28. Jakovljević M., Klanjšek Gunde M., Lozo B.: Evaluation of light stability of liquid crystal inks / *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies - Book of abstracts / Borberly, A. (ur.)*, Budapest : Rejtő Sándor Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Óbuda University, 2015. 113-120
29. Jakovljević M., Kulčar R., Pasanec Preprotić S., Poljičak A., Klanjšek Gunde M.: Dynamic colour changes of thermochromic leuco dye and liquid crystal based printing inks, 4th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies/ Dr. Ákos Borbély, Budapest : Rejtő Sándor Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Óbuda University, 2013.
30. Jakovljević M., Kulčar R., Tomašegović D., Friškovec M., Klanjšek Gunde M.: Colorimetric description of thermochromic printing inks / *Acta graphica*, 28(2017); 7-14
31. Jakovljević M., Lozo B, Klanjšek Gunde M.: Spectroscopic evaluation of color play effect of thermochromic liquid crystal printing inks, *Coloration technology*, 133 (2017)1, 81-87
32. Jakovljević M., Lozo B., Klanjšek Gunde M.: Thermochromic inks - Functional graphic application for sustainable packaging, Book of abstract - 1st Conference BioMatPack, Bobu, Elena; Obrocea, Paul (ur.), Barcelona, Spain: FUNDACIÓN ITENE, 2012., 27-29
33. Jakovljević, M., Lozo, B., Klanjšek Gunde M.: Packaging Added Value Solutions by Thermochromic Liquid Crystal-based Printed Labels , *32nd International Conference on Digital Printing Technologies (NIP): Printing for Fabrication 2016, Materials, Applications and Processes / Derby, Brian ; Stasiak, James (ur.)*, Springfield : The Society for Imaging Science and Technology, 2016. 325-328
34. Kakade V.U., Lock G.D., Wilson M., Owen J.M., Mayhew J.E.: *Int. J. Heat Fluid Flow*, 30 (2009) 939
35. Kerry J., Butler P (Eds): *Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2008
36. Klanjšek Gunde M., Friškovec M., Kulčar R., Hauptman N.: Functional properties of the leucodye-based thermochromic printing inks, *Proceedings of the TAGA Conference*, Pittsburg, USA, 2011

37. Klanjšek Gunde M., Kulčar R., Jakovljević M., Friškovec M., Hajzeri M., Horvat M., Rogelj N.: How much the measuring conditions may influence the calculated colour, 7th *International Symposium of Information and Graphic Arts Technology*, 2014, Ljubljana, Slovenia
38. Kulčar R., Friškovec M., Hauptman N., Vesel A., Klanjšek Gunde M.: Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks, *Dyes and pigments*, 86 (2010) 3, 271-277
39. Kulčar R., Friškovec M., Klanjšek Gunde M., Knešaurek N.: Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks, *Coloration technology*, 127 (2011) 6, 411-417
40. Kulčar R., Klanjšek Gunde M., Friškovec M.: Thermochromic inks – dynamic colour possibilities, The CREATE 2010 conference, *Proceedings - Colour Coded*, 2010., 202-203
41. Kulčar R., Klanjšek Gunde M., Knešaurek N.: Dynamic Colour Possibilities and Functional Properties of Thermochromic Printing Inks, *Acta graphica : revija za grafičku tehnologiju, inženjerstvo i dizajn*, 23 (2012) ; 25-36
42. Kulčar R.: Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet, Zagreb, 2010., 167 str., voditelji: Knešaurek N., Klanjšek Gunde M.
43. LCR Hallcrest Clinitrend™, <http://www.hallcrest.com/our-products/healthcare-thermometers/forehead-anesthesia/clinitrend>, pristup 05.10.2016.
44. LCR Hallcrest Research & Testing Products, <http://lcrhallcrest.com/thermosmart/downloads/pdf/Stress%20sheet%20Education%20Leaflet.pdf>, pristup 21.09.2016.
45. LCR Hallcrest, Color Change Basics, Microencapsulation, <http://www.hallcrest.com/color-change-basics/microencapsulation> , pristup 01.09.2016.
46. LCR Hallcrest, Handbook of Thermochromic Liquid Crystal Tecnology, Glenview, IL60026 : Hallcrest, 2014, http://www.hallcrest.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?Command=Core_Download&EntryId=280&language=en-US&PortalId=0&TabId=163, pristup 02.05.2016.
47. LCR Hallcrest, Liquid crystal formulations, <http://www.hallcrest.com/technology-capability/liquid-crystal>, pristup 15.05.2016.
48. LCR Hallcrest, SafeTemp™ Temperature Indicators, <http://www.hallcrest.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?Command>

- =Core_Download&EntryId=174&language=en-US&PortalId=0&TabId=163, pristup 05.10.2016.
49. LCR Hallcrest, SafeTemp™ Temperature Indicators, Liquid Crystal Color Change Thermometer for Infant Warmer,
<http://www.hallcrest.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=440>, pristup 05.10.2016.
 50. LCR Hallcrest, Safetemp™, Temperature Indicators for Food Safety,
<http://www.lcrhallcrest.com/food-hygiene-products/case-studies.php?id=8>, pristup 17.12.2015.
 51. Lozo B., Kolegij Primjena i ispitivanje grafičkih materijala, Predavanja, ak. god. 2015/16, <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Kromogene%20tiskarske%20boje.pdf>, pristup 15.05.2016.
 52. MacLaren D.C. and White M.A.: Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system, *Journal of materials chemistry*, 13 (2003), 1701-1704
 53. McDonald R.: *Colour Physics for Industry*, 2nd Edn, Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1997
 54. Panák O., Držková M., Kaplanová M.: Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature, *Dyes and Pigments* 120 (2015) 279e287
 55. Panák O., Hauptman N., Klanjšek Gunde M., Kaplanová M.: Colorimetric characterization of thermochromic composites with different molar ratios of components, *JPMTR*, 1 (2012) 2, 113-120
 56. Panák, O.: The study of thermochromic offset inks, *The CREATE 2010 Conference Proceedings - 'Colour Coded'*, Gabriele Simone, Jon Yngve Hardeberg, Ivar Farup, Alison Davis, Carinna Parraman, Gjøvik, Norway, 2010.
 57. Periodni sustav elemenata, Toplinska svojstva bakra,
<http://www.periodni.com/hr/cu.html>, pristup 24.05.2017.
 58. Periodni sustav elemenata, Toplinska svojstva nikla, <http://www.periodni.com/hr/ni.html>, pristup 24.05.2017.
 59. Pliva zdravlje – Aflatoksin,
<https://www.plivazdravlje.hr/aktualno/clanak/23139/Aflatoksin.html>, pristup 15.12.2017.
 60. Printing Solutions Sefar PET 1500, <https://www.sefar.com/en/680/PS-Brochure-overview.htm>, pristup 01.03.2017.

61. Priručnik za sitotiskare, Sefar AG, Tiskarski odjel, CH-9425 Thal/SG, Švicarska, 1999. (Hrvatska Udruga Sitotiskara, 2001.)
62. Rediff, <http://shopping.rediff.com/product/fever-scan-forehead-thermometer-strip-thermometer-pack-of-5-thermometer-/12425118>, pristup 04.10.2016.
63. Rogelj N., Penttinen N., Čekada M., Klanjšek Gunde M., *Appl. Opt.*, 55 (2016) 2049
64. Roos A., Ribbing C.G., *Appl. Opt.*, 27 (1988) 3833
65. Roos A., Ribbing C.G., Bergkvist M., *Appl. Opt.*, 27 (1988) 3828
66. Sage, I., Thermochromic liquid crystals, *Liquid Crystals*, 38:11-12 (2011), 1551-1561, DOI: 10.1080/02678292.2011.631302
67. Savjetodavna služba – njega i čuvanje maslinovog ulja, <http://www.savjetodavna.hr/savjeti/23/587/njega-i-cuvanje-maslinovog-ulja/>, pristup 15.12.2017.
68. Schanda J.: Colorimetry, Understanding the CIE System, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007., ISBN: 978-0-470-04904-4
69. Seeboth A., Klukowska A., Ruhmann R., Löttsch D.: Thermochromic polymer materials, *Chinese Journal of Polymer Science*, 25 (2007), 123-35
70. Seeboth A., Löttsch D., Ruhmann R., Muehling O.: Thermochromic Polymers - Function by Design, *Chemical Reviews*, 114 (5), 2014, 3037–3068
71. Seeboth A., Löttsch D.: Thermochromic and Thermotropic Materials, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2014., ISBN 978-981-4411-02-8
72. Seeboth A., Löttsch D.: Thermochromic Phenomena in Polymers, Smithers Rapra Technology Limited, 2008., ISBN: 978-1-84735-112-8
73. Smith C.R., Sabatino D.R., Praisner T.J.: Temperature sensing with thermochromic liquid crystals, *Experiments in Fluids*, 30 (2001) 190 - 201, Springer - Verlag, 2001.
74. Stasiek J., Stasieka A., Jewartowskia M., Collins M.W.: Liquid crystal thermography and true - colour digital image processing, *Optics and Laser Technology*, 38 (2006), 243-256
75. Stasiek J.A., Kowalewski T.A.: Thermochromic liquid crystals applied for heat transfer research, *Opto-Electronic Review*, 10(1), (2002), 1-10
76. *Thermochromic Liquid Crystal Inks*, product specification: <http://www.hwsands.com/files/printer-friendly/clc1.pdf>, pristup 2.10.2015.
77. Tomašić V., Tekući kristali, Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju, 2011, <https://prezi.com/s5f7zfwqivot/tekuci-kristali/>, pristup 14.01.2016.
78. Vilfan M., Mušević I.: Tekoči kristali, DMFA založništvo Ljubljana, 2002., ISBN: 961-212-136-2

79. Wang S., Hwang I.J., Gwon S.Y., Kim S.H.: Ionochromism of Crystal Violet Lactone Triggered by Metal Cations, *Fibers and Polymers*, 11 (2010) 8, 1198-1200
80. White M.A., LeBlanc M.: Thermochromism in Commercial Products, *Journal of Chemical Education*, 76 (1999) 9, 1201-5

7. PRILOZI

Prilozi 1 - 4 sadrže izbor iz studijskih boravaka vezanih uz znanstveno usavršavanje i istraživanje u sklopu izrade ove doktorske disertacije.

Prilog 1 - "Letter of Award" dodijeljene tromjesečne bilateralne stipendije Ministarstva visokog školstva, znanosti i tehnologije Republike Slovenije za znanstveno usavršavanje na Kemijskom inštitutu u Ljubljani.

Prilog 2 - "Short Term Scientific Mission grant letter" dodijeljene kratkoročne stipendije međunarodnog projekta europske fundacije za znanost COST Action FP1104 "New possibilities for print media and packaging - combining print with digital".

Prilog 3 - "STSM host report" izvještaj o boravku i znanstvenom usavršavanju na Kemijskom inštitutu u Ljubljani u periodu između 16. i 25. veljače 2016. godine u sklopu dodijeljene kratkoročne stipendije.

Prilog 4 - rezultati Natječaja za akademsku mobilnost 2015. kojim su pristupnici dodijeljena sredstva kotizacije za konferenciju IJCELIT 2015, održanu 19. i 20. studenog 2015. u Budimpešti, Mađarska.

Prilog 5 - SEM analiza uzoraka otisnutih termokromnom tiskarskom bojom na bazi tekućih kristala provedena je tijekom kolovoza i listopada 2017. godine na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, zahvaljujući Potpori znanstvenim istraživanjima Sveučilišta u Zagrebu pod naslovom "Utjecaj interakcija tiskarska boja - tiskovna podloga na klasično i organsko recikliranje", voditeljice prof.dr.sc. Mirele Rožić.



Ministry of Education, Science,
Culture and Sport
OR Scheme of Mobility Grants on the
basis of Bilateral Agreements
between the Republic of Slovenia
and Other Countries



LETTER OF AWARD

BILATERAL MOBILITY GRANT PROGRAMME

Ministry of Education, Science, Culture and Sport
herewith awards

**3 month/s Mobility Grant
at National Institute of Chemistry,**

within the framework of the BILATERAL Mobility Grant Programme
(reference country OR network no: Croatia - BILATERAL)

TO:

MAJA JAKOVLJEVIĆ

for the period

from 01.12.2012 to 28.02.2013

Signature:

Date and Place:

Medved
Mag. Marja Medved,
Head of Tertiary Education Unit



27 July 2012, Ljubljana

Conditions and Obligations of a grant holder

SHORT TERM SCIENTIFIC MISSION
GRANT LETTER - version 1.1 - CGS

Ms Maja Jakovljevic

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts Getaldiceva 2 10000 Zagreb Croatia
10000 Zagreb
Croatia

Subject Short Term Scientific Mission
Reference COST Action FP1104
Host institution: National Institute of Chemistry, Laboratory for Materials Chemistry
Period: 16/02/2016 to 25/02/2016
Reference code: COST-STSM-ECCOST-STSM-FP1104-160216-069040
Amount up to: EUR 920

Dear Ms Maja Jakovljevic,

With reference to your application for a Short Term Scientific Mission, I am pleased to inform you that the Management Committee of the COST Action FP1104, has awarded you a fixed grant amount of EUR 920, for the above mentioned STSM.

While this Grant Letter highlights and summarizes important items linked to the STSM, it does not serve as a substitute for the COST Vademecum or any other legal requirements or provisions. The funding will be spent according to the Guidelines for "Short Term Scientific Mission" that can be found on <http://www.cost.eu/participate/networking>.

Please note that you should start your mission at the foreseen time and inform the Grant holder about any change in advance of the mission.

The payment of the grant related to your Short Term Scientific Mission will be made after the Management Committee/STSM coordinator have approved both your scientific report and the host report. The Grant Holder Institution will carry out the payment to the bank coordinates provided by you in your e-cost profile, upon reception of a copy of these two approved reports.

Yours sincerely,

Ms Ljiljana KUTLESA
Grant Holder
E-mail: ljiljana.kutlesa@grf.hr
Phone: +38512371080
Fax: +3852371077



Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

SI-1001 Ljubljana
Hajdrihova 19, POBox 660
Phone: +386 (0)1/476 02 00
Fax: +386 (0)1/476 03 00
<http://www.ki.si>

Assoc. prof. dr. Marta Klanjšek Gunde
Laboratory for Materials Chemistry
marta.k.gunde@ki.si

Ljubljana, 29th February 2016

STSM – host report

Reference: COST Action FP1104

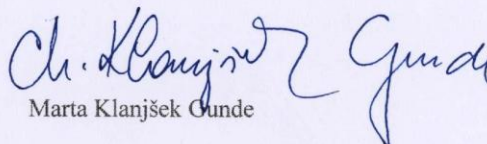
STSM Title: Thermochromic liquid crystal inks for smart packaging applications

STSM dates: 16 – 25th of February 2016

Host institution: National Institute of Chemistry, Laboratory for Materials Chemistry,
Ljubljana (SI), assoc. prof. dr Marta Klanjšek Gunde

Maja Jakovljević, junior researcher, assistant from University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, visited the National Institute of Chemistry in Ljubljana in the time period 16 – 25th February 2016, which was financed by STSM of COST Action FP1104. The mission was required to make some measurements on our large laboratory equipment which will help to finish our common research on thermochromic liquid crystal printing ink. In the period of her STSM we almost finished one of the articles on the subject. It will be submitted in a suitable impacted scientific journal as soon as possible.

I hereby confirm that the STSM perfectly suited in the diary of the research of Maja Jakovljević, therefore the support is gratefully acknowledged.


Marta Klanjšek Gunde



Natječaj za akademsku mobilnost u 2015 g. (drugi krug) - stavka C (rezultati)

Sastavnica	Prezime	Ime	Ciljna država	Odobrena sredstva*	Napomene**
Agronomski fakultet	Tomić	Dora	Estonija	150 EUR	
Ekonomski fakultet	Kojić	Vedran	Japan	2.150 kn	
Ekonomski fakultet	Komarac	Tanja	Austrija	2.150 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Fakultet elektrotehnike i računarstva	Antonić	Aleksandar	Austrija	2.150 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju i potvrdu o upisu u tekuću ak. godinu
Fakultet elektrotehnike i računarstva	Hanić	Zlatko	Turska	2.150 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju i potvrdu o upisu u tekuću ak. godinu
Fakultet elektrotehnike i računarstva	Holjevac	Ninoslav	Rumunjska	125 EUR	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Fakultet elektrotehnike i računarstva	Šeketa	Goran	Italija	2.150 kn	
Fakultet političkih znanosti	Baketa	Nikola	Italija	150 EUR	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	Martinec	Tomislav	Italija	2.150 kn	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	Midžić	Ida	Italija	2.150 kn	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	Škec	Stanko	Italija	2.150 kn	
Farmaceutsko-biokemijski fakultet	Pavić	Kristina	Austrija	90 EUR	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Farmaceutsko-biokemijski fakultet	Rimac	Hrvoje	Austrija	90 EUR	uvjet: dostaviti potpisan prijavni obrazac
Filozofski fakultet	Graljuk	Silvija	Češka Republika	25 EUR	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Filozofski fakultet	Missoni	Ivan	Švicarska	150 CHF	
Filozofski fakultet	Pandirov Cornelisse	Željana	Nizozemska	40 EUR	
Geodetski fakultet	Viličić	Marina	Brazil	1.900 kn	
Grafički fakultet	Jakovljević	Maja	Mađarska	760 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Hrvatski studij	Kudlek	Karolina	Srbija	130 EUR	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju
Medicinski fakultet	Prpić	Marina	Njemačka	210 EUR	uvjet: dostaviti potpisan prijavni obrazac
Medicinski fakultet	Sučur	Alan	Austrija	210 EUR	
Pravni fakultet	Maršavelski	Aleksandar	Portugal	80 EUR	
Prirodoslovno-matematički fakultet	Rukej	Zoran	Italija	2.150 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju i potvrdu o upisu u tekuću ak. godinu; potpisati prijavni obrazac
Rudarsko-geološko-naftni fakultet	Hanić	Ana	Turska	2.150 kn	uvjet: dostaviti potvrdu o prihvatu na konferenciju

UKUPNO: oca 35.121 kn

Dostupno na natječaju: 35.000 kn

*Prema Natječaju, maksimalni mogući iznos refundacije je 2.150 kn; za potraživanja manja od toga iznosa navedeni su iznosi u valuti naznačenoj u prijavi kandidata; za potraživanja iznad toga iznosa naveden je maksimalan iznos dostupan na Natječaju.

**Rok za sve uvjete navedene u Napomenama (osim dostave potvrde o prihvatu na konferenciju) je tjedan dana od objave ovih rezultata.

14 sastavnica prijavila 37 kandidata, odobreno 24 mobilnosti

Zagreb, 24.6.2015.

ŽIVOTOPIS

Maja Strižić Jakovljević rođena je 30. travnja 1984. godine u Zagrebu. Nakon osnovne škole upisuje Sportsku gimnaziju u Zagrebu, gdje 2002. godine maturira s odličnim uspjehom. Školovanje nastavlja studijem grafičke tehnologije na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, gdje diplomira 2009. godine s temom diplomskog rada „Ekološki održiva ambalaža“.

Nakon završenog studija od 23. ožujka 2010. do 08. lipnja 2011. godine zaposlena je na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu kao asistent na zamjeni na Katedri za zaštitu okoliša u grafičkoj tehnologiji. U listopadu 2010. godine upisuje Poslijediplomski doktorski studij grafičkog inženjerstva.

Između 9. lipnja 2011. i 1. studenog 2013. godine zaposlena je na Katedri za materijale u grafičkoj tehnologiji kao znanstveni novak/asistent na domaćem znanstvenom projektu „Inovativni grafički materijali“ (128-0000000-3288) voditeljice izv. prof. dr.sc. Branke Lozo. Od 1. studenog 2013. godine zaposlena je na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme u statusu asistenta.

Kao suradnik sudjeluje na bilateralnom znanstvenom projektu s Njemačkom „Treatments of Fiber - based Materials for Improved Food Packaging“, kojem je voditeljica s hrvatske strane izv. prof. dr.sc. Branka Lozo, a voditelj s njemačke strane prof. Harald Grossmann (2012. - 2013. godine).

Sudjeluje u radu dvaju međunarodnih projekata europske fundacije za znanost, COST FP 1003 „Impact of renewable materials in packaging for sustainability - development of renewable fibre and bio-based materials for new packaging applications“, te COST FP 1104 „New possibilities for print media and packaging - combining print with digital“.

Kao suradnik sudjeluje na potpori istraživanjima Sveučilišta u Zagrebu „Funkcionalne aplikacije termokromnim tiskarskim bojama“ (2014.), „Postojanost termokromnih tiskarskih boja na svijetlo i njihova zdravstvena ispravnost“ (2014.), te „Utjecaj interakcija tiskarska boja - tiskovna podloga na klasično i organsko recikliranje“ (2015. - 2017.).

Od studenog 2012. do veljače 2013. usavršava se na Kemijskom Institutu u Ljubljani u sklopu dodijeljene bilateralne stipendije Ministarstva za visoko školstvo, znanost i tehnologiju Republike Slovenije.

2012. godine provodi dva tjedna usavršavajući se na Technische Universität Dresden u sklopu bilateralnog znanstvenog projekta s Njemačkom.

2016. godine provodi tjedan dana usavršavajući se na Kemijskom Inštitutu u Ljubljani u sklopu dodijeljene kratkoročne stipendije (Short Term Scientific Mission) međunarodnog projekta europske fundacije za znanost COST Action FP1104.

Do sada je objavila tri znanstvena rada u časopisima, od kojih dva sadrže dijelove rezultata doktorskog istraživanja. Sedam znanstvenih radova objavljeno je u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom, od kojih su u četiri prezentirani rezultati doktorskog istraživanja. Objavljeni znanstveni i stručni radovi uvršteni su u Hrvatsku nacionalnu bibliografiju pod brojem znanstvenika 324623.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

Izvorni znanstveni rad u CC časopisu:

- **Jakovljević, Maja**; Lozo, Branka; Klanjšek Gunde, Marta: Spectroscopic evaluation of color play effect of thermochromic liquid crystal printing inks / *Coloration technology*, 133 (2017) , 1; 81-87

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

- **Jakovljević, Maja**; Kulčar, Rahela; Tomašegović, Dario; Friškovec, Mojca; Klanjšek Gunde, Marta: Colorimetric description of thermochromic printing inks / *Acta graphica*, 28 (2017) ; 7-14

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

- **Jakovljević, Maja**; Lozo, Branka; Klanjšek Gunde Marta: Packaging Added Value Solutions by Thermochromic Liquid Crystal-based Printed Labels / *32nd International Conference on Digital Printing Technologies (NIP): Printing for Fabrication 2016, Materials, Applications and Processes* / Derby, Brian ; Stasiak, James (ur.), Springfield : The Society for Imaging Science and Technology, 2016. 325-328
- **Jakovljević, Maja**; Klanjšek Gunde, Marta; Lozo, Branka: Evaluation of light stability of liquid crystal inks / *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies - Book of abstracts* / Borberly, A. (ur.), Budapest : Rejtő Sándor Faculty of Light Industry and Environmental Engineering, Óbuda University, 2015. 113-120

- **Jakovljević, Maja**; Friškovec, Mojca; Klanjšek Gunde, Marta; Lozo, Branka: Optical properties of thermochromic liquid crystal printing inks / Proceedings of the 5-th International Scientific Conference "Printing Future Days 2013", Berlin : VWB - Verlag für Wissenschaft und Bildung, 2013. 169-173