

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Ivan Penava



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko – tehnološki

ZAVRŠNI RAD

**STABILNOST UV TERMOKROMNIH BOJA U
OVISNOSTI O HRAPAVOSTI PAPIRA**

Mentor:

doc. dr. sc. Rahela Kulčar

Student:

Ivan Penava

Zagreb, 2018

SAŽETAK

Tematika ovog završnog rada temelji se na termokromnim bojama i njihovoj stabilnosti. Termokrone tiskarske boje sve se više koriste za različite aplikacije zbog svoje funkcionalne karakteristike koja daje proizvodu jednu dodatnu vrijednost. Međutim, na dinamičku promjenu termokromne boje nepovoljno utječe UV zračenje i termokromni efekt može nestati. U ovom radu zbog toga se ispituju dinamičke karakteristike jedne UV termokromne boje na dvije papirne podloge različite hrapavosti kako bi se utvrdilo dali neke od tih dviju podloga ubrzavaju proces starenja te koju podlogu je poželjnije koristiti kako bi se što duže sačuvala funkcionalnost otiska. Uzorci su podvrgnuti postupku ubranog starenja (6 i 12 sati) u komori za starenje, a njihova degradacija pratit će se mjerenjem uzoraka kroz proces zagrijavanja i hlađenja, kako bi se utvrdilo kada na pojedinoj podlozi nestaje efekt promjene boje. Dobiveni rezultati prikazani su preko: grafova spektralne refleksije i krivulja promjena stanja (histereze). Dobiveni rezultati pokazuju da podloga utječe na stabilnost boja, odnosno degradaciju otiska, a zaključak rada je da hrapavije podloge imaju veću stabilnost na UV zračenje od glatkih podloga, zatim da se starenjem uzoraka termokromni efekt smanjuje, i pretpostavka je da bi se daljnjim starenjem uzoraka termokromni efekt potpuno izgubio.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Tehnike otiskivanja termokromnih boja	2
2.2. Kromogeni materijali	2
2.3 Termokromni materijali	3
2.4 Termokromne boje	3
2.5. Termokromne boje na bazi tekućih kristala	5
2.6. Termokromne boje na bazi leukobojila.....	6
2.7. CIELAB prostor boje	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	9
3.1 Izbor papira	9
3.2. Termokromna boja.....	10
3.3 Tehnika tiska	10
3.4 Sušenje boja	11
3.5 Starenje uzoraka	11
3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika.....	12
3.7 Sustav zagrijavanja i hlađenja	14
4. REZULTATI I DISKUSIJA	15
4.1 Krivulje spektralne refleksije uzoraka	15
4.2 CIELAB parametri boje	22
4.3 Vizualna procjena uzoraka	30
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA.....	33

1. UVOD

Na funkcionalnost i stabilnost termokromnih boja utječe izloženost vanjskim utjecajima te materijal na koji su termokromne boje otisnute. Postoje razni papiri različitih kemijskim i mehaničkih svojstava. U ovom radu odabrane su dvije podloge različitih hrapavosti, od kojih je jedna izrazito hrapava (Voluminozni papir), te druga koja je izrazito glatka (Sintetski papir). Cilj rada je dokazati koje podloge su pogodnije za tisak termokromnih boja, odnosno na kakvim podlogama će se termokromna boja i efekt duže sačuvati. Uzorci su podvrgnuti procesu ubrzanog starenja pomoću komore za starenje, a nastale promjene će se pratiti kolorimetrijskim mjerenjem uzoraka kroz procese zagrijavanja i hlađenja kako bi se utvrdilo na kakvoj podlozi će uzoraka biti stabilniji.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Tehnike otiskivanja termokromnih boja

Termokromne boje na bazi „mikrokapsula“ mogu se otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetu, sitotisku, fleksotisku i dubokom tisku. Najbolji otisci postižu se tehnikom sitotiska, iz razloga što jedan nanos boje obično ne bude dovoljan da bi se postigla dovoljna pokritost površine, jer termokromne boje imaju slabu pokritost. Najčešće najbolje rezultate daje sitotisak, zatim duboki tisak, fleksotisak, a najslabije rezultate daje ofsetni tisak. Razlog za to je debljina nanosa, koju možemo postići određenom tehnikom tiska [1]. Sitotisak je tehnika tiska kojom se boja protiskuje kroz mrežicu na materijal koji želimo otisnuti. Glavni dijelovi sitotiska su okvir za tiskanje, mrežica, matrica i gumeni nož (raket). Boja se protiskuje kroz sito sa gumenim nožem na tiskovnu podlogu. Područja na sitotiskarskoj mrežici gdje nema tiska blokirana su fotopolimerom, dok otvorena područja formiraju sliku koja će se otiskivati.

2.2 Kromogeni materijali

Kromogeni materijali su materijali koji mijenjaju svoje obojenje pod utjecajem vanjskih čimbenika (temperature, svjetlosti, napona) [1].

Kromizam je proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog spoja, a najčešće je zasnovan na promjeni elektronskog stanja u molekuli. Pomoću kromogenih materijala, imamo veoma brzu vizualnu procjenu predmeta, bez potrebe za uređajima za dodatnu kontrolu. Najpoznatiji kromogeni materijalu su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali. Postoji više vrsta podražaja uslijed kojih dolazi do promjene boje određenog predmeta, te se prema vanjskom podražaju nazivaju i dijele na:

- termokromni materijali – mijenjaju obojenje pod utjecajem temperature,
- fotokromni materijali – mijenjaju obojenje pod utjecajem svjetla,
- elektrokromni materijali – mijenjaju obojenje promjenom električnog polja,
- piezokromni materijali – osjetljivi na pritisak,
- biokromni materijali – promjena obojenja pod utjecajem biokemijske promjene [1,2].

2.3 Termokromni materijali

Termokromni materijali su vrsta kromogenih materijala. Upravo uz fotokromne materijale, termokromni materijali su pronašli najširu primjenu. Termokromni materijali mijenjaju svoje obojenje pod utjecajem temperature. Prvi termokromni materijali počeli su se pojavljivati u laboratorijima sredinom 20-tog stoljeća i bili su bazirani na tekućim kristalima. U tom vremenu tehnologija termokromnih materijala je bila nepoznata, pa je sama primjena termokromnih materijala bila izrazito komplicirana, sve dok nije došlo do mikrokapsulacije te se na taj način proces usavršavanja termokromnih materijala znatno ubrzao. Daljnjim ispitivanjem termokromnih materijala, razvijene su termokromne boje, papiri i bojila. Najpopularnije su bile termokromne boje na bazi leukobojila. Najveći komercijalni uspjeh termokromnih boja se dogodio 1970-ih s takozvanim *mood ringom* (prstenom raspoloženja). Postoje dvije vrste termokromnih materijala, oni koji se mijenjaju iz boje u boju, i oni koji prelaze iz obojenog stanja u obezbojeno stanje. [1,3,4]

2.4 Termokromne boje

Razlikujemo dvije vrste termokromnih boja: one sa reverzibilnom promjenom boje, i one sa ireverzibilnom promjenom boje. Reverzibilne promjene boje se odvijaju na način da kada se na boju utječe temperaturom, ona prelazi u drugu boju te se nakon prestanka djelovanja temperature boja u kratkom roku vraća u prvobitno stanje, dok kod ireverzibilne promjene boja se ne vraća u prvobitno stanje. Danas se termokromne boje koriste u raznim granama industrije i često ispunjavaju neku funkcionalnu svrhu. U medicinskoj industriji koriste se kao indikatori ispravnosti cjepiva, u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Na raznim ambalažama napitaka koriste se kao indikatori idealne temperature za konzumiranje određenog proizvoda (vino, pivo), a kao indikatori na dječjim bočicama imaju funkciju upozorenja. U komercijalnim svrhama, termokromne boje nalazimo kao dio dizajna posuđa, dekorativnih šalica, ukrasnih tapeta čak i nakita, te u prehrambenoj industriji kao dokaz pravilnog skladištenja proizvoda npr. mesa [1,3,4,5].



Slika 1. Primjer reverzibilne promjene termokromnih boja kao indikator idealne temperature za konzumiranje

(izvor: <https://inkwithfeelings.wordpress.com/2012/10/06/thermochromic-inks-what-they-are-how-they-are-and-why-they-are-way-cool/>)



Slika 1. Primjer ireverzibilne promjene termokromnih boja kao indikator ispravnosti cjeviva

(izvor: <https://www.ctiinks.com/cold-chain-alerts>)

Temperatura aktivacije (T_A) je granična temperatura na kojoj određena boja prelazi iz jedne boje u drugu ili pri kojoj boja iz obojenog stanja prelazi u obojano stanje. Promatrajući temperaturu aktivacije, termokromne boje na bazi leukobojila možemo podijeliti u tri skupine [1]:

- *Cold* boje koje reagiraju na hladno (temperatura aktivacije oko 10°C)
- *Body heat* boje koje reagiraju na temperaturu ljudskog tijela (temperatura aktivacije oko 31°C)
- *Warm* boje koje reagiraju na toplo (temperatura aktivacije oko 43°C)

Na tržištu je dostupno više vrsta termokromnih boja [6]:

- Na bazi otapala
- Na bazi vode
- UV boje

Kako se otiskivanje termokromnih boja može vršiti na gotovo svim tehnikama tiska, termokromne boje su postale važan alat dizajnera, kako bi istaknuli svoje proizvode i učinili ih što privlačnijim potrošačima, tj. kako bi svoje proizvode istaknuli u odnosu na konkurentske proizvode [2].

2.5 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala, promjene u temperaturi rezultiraju tzv. igrom boja (*eng. color play*) tj. boja će se zagrijavanjem mijenjati od crne, do crvene, preko narančaste, žute, zelene, plave, ljubičaste i na kraju opet crne [7].

Oblik tekućih kristala je zapravo takav, da su tekući kristali materijali između tekućeg i krutog stanja. Promatrajući sami naziv „tekući kristali“ možemo primjetiti kako je naziv neobičan iz razloga što kristalna struktura podrazumjeva pravilan i simetričan raspored molekula, a tekućine općenito sadrže molekule u nasumičnom rasporedu. Pravilan i simetričan raspored molekula znači da su kristali krutine i njihove molekule nemaju mogućnost gibanja. Tekući kristali imaju isti geometrijski red, ali pošto su tekući njihove molekule su u mogućnosti da se kreću. Da bi došlo do kretanja potrebno je površinu zagrijati, jer se dovodenjem temperature narušava raspored kristalne rešetke, i takvom narušenom geometrijom, mijenja se i sama geometrija interakcije svjetla s podlogom, te se događaju promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem samog sustava tekućih kristala, kristali se vraćaju u svoje prvobitno stanje, odnosno prvobitnu boju [1,3].

Termokromni efekt izazvan od strane tekućih kristala se zapravo jako razlikuje od termokromnog efekta izazvanog od strane termokromnih boja na bazi leukobojila. Kod tekućih kristala boja se zapravo mijenja duž cijelog dijela spektra, i promjene su vidljive čak i na male promjene temperature, dok kod leukobojila imamo efekt promjene iz boje u boje ili iz obojenog u obojeno stanje. Termokromne boje na bazi tekućih kristala su skuplje od boja na bazi leukobojila te su kompliciranije za otiskivanje. Primjenu ovog tipa termokromnih boja možemo vidjeti kod proizvoda kod kojih nam promjena u

temperaturi mora biti točno definirana, npr. kod termometra te proizvoda koji se koriste u medicinske svrhe itd. [1,3]

2.6 Termokromne boje na bazi leukobojila

Termokromne boje na bazi leukobojila se u praksi koriste puno češće od boja na bazi tekućih kristala, iz razloga što su jeftinije i lakše ih je koristiti i otiskivati od boja na bazi tekućih kristala [2].

Reverzibilne termokromne boje se najčešće sastoje od tri komponente:

- Bojilo (kolorant)
- Kolor razvijачa
- Otapala

Sama smjesa triju navedenih komponenata mora biti napravljena u točno određenom omjeru kako bi se dobio što bolji i kvalitetniji termokromni efekt i te tri komponente su najčešće ukapsulirane kako bi se boja sačuvala od oštećenja za daljnje korištenje [1,8].

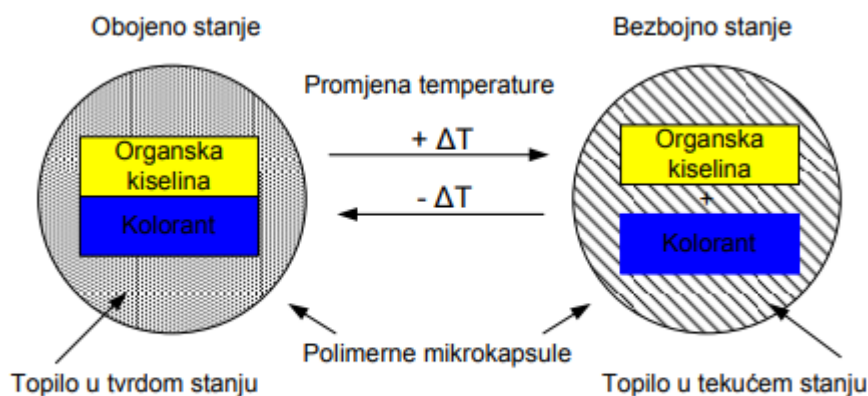
Reverzibilna promjena boje se odvija kroz dvije reakcije, reakcije između koloranta i razvijачa i reakcije između otapala i razvijачa. Prva reakcija se odvija na nižim temperaturama, kada otapalo i kolorant daju obojenje. Na nižim temperaturama, organsko otapalo je u krutom stanju, i s povećanjem temperature ono postaje tekuće. Otapalo u tekućem stanju razbija prvobitnu reakciju između koloranta i razvijачa. Kada se termokromni sustav opet ohladi, otapalo postaje kruto, i razvijач i kolorant se ponovno spajaju tako tvoreći početno obojenje [8].

Koloranti korišteni u ovakvim sustavima su najčešće u grupi spirolaktona kao što su ftalidi ili fluorani. Kao razvijач se najčešće koristi Bisphenol A, a kao organska otapala koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi [1].

Raspon mogućnosti primjene ovakvih termokromnih boja se drastično povećao razvojem procesa mikrokapsulizacije, koji štiti sustav od neželjenih efekata i utjecaja okoliša. Svaka mikrokapsula sadrži cjelokupan sustav potreban za stvaranje obojenja. Termokromne tiskarske boje su mješavina termokromnih mikrokapsula i veziva. Na

funkcionalnost termokromnih boja izrazito može utjecati UV zračenje, temperature iznad 200-230°C i agresivna otapala [8].

Način rada ovakvih termokromnih boja se najčešće odvija na način da se ove boje oboje ispod aktivacijske temperature, a obezboje se iznad aktivacijske temperature. Efekt promjene, kada boja prelazi iz jedne boje u drugu, postiže se kombiniranjem dviju termokromnih boja različite aktivacijske temperature, ili kombinacijom termokromnih i konvencionalnih boja [3].



Shema 1. Shematski prikaz organskog kompozitnog termokromnog pigmenta

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



Slika 3. Razlika između termokromnih boja na bazi tekućih kristala (lijevo) i termokromnih boja na bazi leukobojila (desno)

(izvori: <https://solarcolordust.com/products/liquid-crystal-thermochromic-ink-3ml-bottle> i <http://www.colorsuv.com/thermochromic-inks/>)

Na slici broj 3, možemo vidjeti razliku između termokromnih boja na bazi tekućih kristala, i termokromnih boja na bazi leukobojila. Kod tekućih kristala boja je otisnuta na crnu podlogu, i nakon što je spušten dlan na podlogu, imamo promjenu boje duž cijelog spektra, topliji dijelovi daju plavo obojenje, a hladniji crveno, dok kod boje na bazi leukobojila, šalica je tamno plave boje, no kada se u nju ulije vrući napitak, boja prelazi iz plave u bijelu i na šalici se „ispisuje“ riječ hot.

Termokromne tiskarske boje na bazi leukobojila dostupne su sa različitim aktivacijskim temperaturama (od -15°C do 65°C), no najčešće su ograničene na tri standardne temperature na kojima boje reagiraju, na hladno (oko 10°C), na tjelesnu toplinu (oko 31°C), i na vruće (oko 43°C) [1].

2.7 CIELAB prostor boje

CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) je internacionalna komisija za rasvjetu, ujedno i utemeljitelj znanosti o boji, razumijevanju nastanka boje, njenog instrumentalnog mjerenja i brojčanog vrednovanja i prikazivanja boja [9].

CIELAB je zapravo trodimenzionalni prostor boja koji je zasnovan na 3 komponente i služi za objektivno vrednovanje i prikazivanje boja te je najbliži našoj vizualnoj percepciji boja... CIELAB prostor boja prikazuje boje kroz tri komponente. Komponenta L^* je akromatska os i ona nam prikazuje svjetlinu i kreće se od 0 do 100 jedinica svjetline. Komponente a^* i b^* su kromatične osi. Kromatična os a^* se kreće od crvene do zelene, dok se komponenta b^* kreće od žute prema plavoj boji. CIE $L^*a^*b^*$ svoju primjenu nalazi u formulaciji bojila, procesnoj kontroli i kontroli kvalitete. Svaku boju možemo prikazati pomoću ove tri komponente, odnosno tri točke na svakoj osi. Kako bi dobili $L^*a^*b^*$ prostor boja, potrebna nam je računaska operacija u kojoj primjenjujemo XYZ vrijednosti za objekt i bijelu točku izvora svjetlosti $X_0Y_0Z_0$ [9,10].

Ocjenjivanje odstupanja ispitivane boje sa referentnom može se jednostavno prikazati na osnovi kolorimetrijske razlike u boji preko CIEDE2000 formule te se prema sljedećim kriterijima mogu ustanoviti koliko su te razlike velike:

- $\Delta E < 0,2$ (razlika u boji se ne vidi)
- $\Delta E = 0,2 - 1$ (razlika boja se primjećuje)
- $\Delta E = 1 - 3$ (razlika boja se vidi)
- $\Delta E = 3 - 6$ (razlika boja se dobro vidi)
- $\Delta E > 6$ (očigledno odstupanje boje) [3,9]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj hrapavosti papira na stabilnost termokromnih boja, odnosno provjeriti da li hrapavost papira utječe na samu stabilnost termokromnih boja i u kojoj mjeri te iz dobivenih rezultata utvrditi koja vrsta podloge je bolji izbor za tisak ove termokromne boje (hrapava ili glatka). Eksperimentalni dio rada temelji se na stabilnosti boje otisnute na dva papira različitih hrapavosti kako bi se utvrdilo koji papir više utječe na degradaciju termokromne boje izložene vanjskim utjecajima.

3.1 Izbor papira

U ispitivanje su uključene dvije vrste papira, različite hrapavosti, kako bi se moglo pratiti koji papiri su pogodniji za tisak termokromnih boja, odnosno na kojem papiru će otisnuta boja biti stabilnija. Papiri koji su korišteni u ispitivanju su sintetski papir (Yupo, 73 g/m²) te voluminozni papir (Munken Print White, 80 g/m²). Voluminozni papir se dobiva kombinacijom drvenjače (udio drvenjače je veći od 10%) i bezdrvnog papira, posnim mljevenjem. Voluminozni papir je hrapavi papir žućkaste boje, slaba su mu mehanička svojstva te ima veliki specifični volumen. Koristi se za tisak bez trajne vrijednosti (beletristika, znanstvena fantastika, autobiografski romani, znanstvenu literaturu, jednobojni tisak...). Za proizvodnju sintetskog papira koriste se sintetski polimeri (u ovom slučaju polipropilen). Sintetski papir je izrazito gladak papir. Koristi se za tisak izradu vrećica, plakata i omota za knjige [11,12,13].

Tablica 1. Osnovne karakteristike tiskovnih podloga

Hrapavost	Čisti papir		UV otisak		V	S	
		SD		SD			
Voluminozni	4,01	0,39	1,78	0,24	Glatkost, Bekk/ [s]	28.82	-
Sintetski	0,35	0,05	0,23	0,06	Bendtsen poroznost/ [ml/min]	1209	0

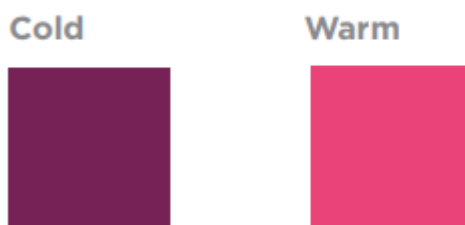
Hrapavost ovih podloga ispitana je TR200 TimeSurfTester uređajem. Glatkost po Bekku određena je na PTI-Line 1 Bekk uređaju proizvođača PTI Austria GmbH. Bentsden poroznost je izmjerena koristeći uređaj Frank Bendtsen Roughness Tester. Prosječne

vrijednosti 10 mjerenja prikazane su kao srednja vrijednost \pm SD . Uređaj registrira količinu zraka koja izlazi iz prstena u atmosferu u jedinici vremena [mL / min].

3.2 Termokromna boja

Uzorci korišteni u ovom istraživanju otisnuti su termokromnom bojom proizvođača Chromatic Technologies (jednog od najvećih proizvođača termokromnih boja u svijetu), CTI 31°C *Purple to pink*. Radi se o UV sitotiskarskoj termokromnoj boji na bazi leukobojila. Temperatura aktivacije je 31°C tj. ispod temperature od 31°C obojenje je ljubičasto, a od 31°C i prema višim temperaturama obojenje se mijenja i poprima ružičasto obojenje. Promjena boje je reverzibilna što znači da će se boja hlađenjem vratiti u ljubičasto obojenje, tj. boja se prilagođava promjenama temperature.

Termokromne boje se najčešće koriste za tisak na umetke u časopisima, specijalnu ambalažu, naljepnice i slično, kako bi kod korisnika ostavili što bolji dojam i istaknuli određeni proizvod. Slika 4. prikazuje navedenu sitotiskarsku boju, prema brošuri proizvođača.



Slika 4. Prikaz boje iz brošure proizvođača. Lijevo je boja ispod aktivacijske temperature, a desno iznad (izvor: <https://www.ctiinks.com/downloads>)

3.3 Tehnika tiska

Termokromna boja otisnuta je na poluautomatskom sitotiskarskom stroju Siebdruckgeräte von Holzschuher K.G., Wuppertal. Prilikom tiska korištena je poliesterska mrežica 60/64Y. Papiri su otisnuti u punom tonu.

3.4 Sušenje boja

Sušenje otisaka provedeno je UV zračenjem (30 W/cm) u sušioniku Akрилprint L (Technigraf, Njemačka).



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

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

3.5 Starenje uzoraka

Starenje uzoraka provedeno je u uređaju SOLARBOX 1500 koji je prikazan na slici 6. Energiju zračenja uređaja SOLARBOX emitira xenonska svjetiljka, koja je hlađena zrakom, te ona stvara razinu zračenja do dva puta veću od Sunca. Zračenje mora biti kontrolirano od strane uređaja kako bi rezultati ispitivanja bili točni. SOLARBOX omogućuje kontrolu zračenja tijekom svakog ispitivanja i konstantno mjerenje, kompenziranje svjetiljke i UV filter starenja preko zatvorene petlje zračenja sa senzorom uskog pojasa upravljanja osjetilima. Parabolično reflektivna komora s xenon svjetiljkom u fokusu jamči ravnomjerno zračenje [3].

Temperatura je također komponenta okruženja, a u prirodnom okruženju temperatura dolazi od infracrvenog dijela spektra sunčeve svjetlosti. Objekti koji su izloženi direktnoj sunčevoj svjetlosti uvijek imaju višu temperaturu od zraka koji ih okružuje. Na tom principu SOLARBOX djeluje na ispitivane uzorke. BST (Black Standard Thermometer) konstantno nadzire i kontrolira toplinu zračenja dobivenu iz Xenon svjetiljke, a BST je ugrađen u ravninu ispitivanih ploča u blizini uzoraka. Temperatura provodi ubrzano starenje, te je bitna kontrola B.S.T. tijekom izlaganja filtriranom xenonskom zračenju [3].

Uzorci su izloženi procesu umjetnog (ubrzanog) starenja u komori. Zračenje ovisi o različitim vremenskim intervalima izlaganja uzoraka procesu starenja, a ispitivanje je obuhvatilo praćenje uzorka kroz određeno vrijeme starenja. Praćene su promjene između nestarenih i starenih uzoraka na obje vrste papira. Uzorci su izloženi starenju u trajanju od 6 i 12 sati.



Slika 6. SOLARBOX 1500e uređaj korišten za starenje uzoraka

(izvor: <https://www.indiamart.com/proddetail/solarbox-1500-1500e-7236307673.html>)

3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Uzorci su mjereni na uređaju koji je prethodno kalibriran. Kao izvor svjetla korišten je Ocean Optics LS-1 tungsten halogen izvor svjetla koji zrači u valnom području od 360 do 2000 nm (Slika 8.). Za kolorimetrijsko mjerenje korišten je računalni program SpectraSuite te spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+. Uređaj koristi integracijsku sferu ISP-50-8-R-GT (Slika 7.). Za svaku boju izmjeren je puni otisnuti ton. Mjerenja su izvršena od 400 do 750 nm svakih 1 nm u skladu s ($di:8^\circ$) geometrijom mjerenja.



Slika 7. Spektrofotometar Ocean Optics USB 2000+

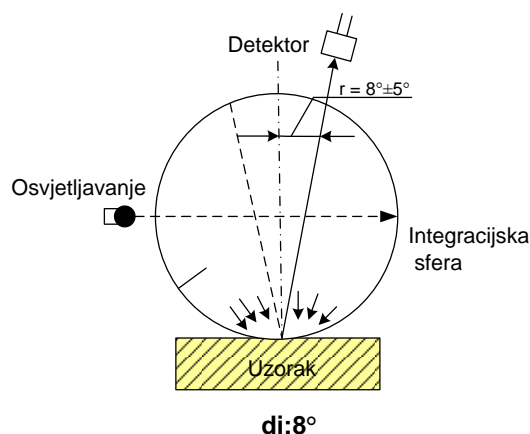
(izvor: http://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813_Petri%C4%87_Melita.pdf)



Slika 8. Izvor svjetla Ocean Optics LS-1

(izvor: http://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813_Petri%C4%87_Melita.pdf)

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



Slika 9. Shematski prikaz sustava sa $di:8^\circ$ geometrijom mjerenja

Korištenjem navedenog uređaja, na različitim temperaturama, izmjerene su kolorimetrijske karakteristike CIE L^*, a^*, b^* i C^* , a iz tih parametara izračunata je ukupna razlika u boji CIEDE2000. Također zabilježene su krivulje spektralnih refleksija za svaki uzorak na unaprijed određenim temperaturama.

3.7 Sustav zagrijavanja i hlađenja

Kako bi ispitivanje moglo biti provedeno potreban je sustav zagrijavanja/hlađenja da bi mogli na određenim temperaturama mjeriti uzorke. Otisci su postavljeni na metalnu pločicu (EK WaterBlocks, EKWB d.o.o. Slovenija). Pločica se sastoji od bakra i zaštitnog sloja nikla kako bi se produljila njena trajnost te ravnomjernije raspodijelila temperatura preko ploče te se na taj način dobilo preciznije očitavanje rezultata. Funkcija uređaja je da se može željena temperatura održavati konstantnom te zagrijavati ili hladiti na slijedeću. Princip rada uređaja je isti kao i kod vodenog hlađenja računalnih komponenti. Zagrijavanje omogućuje grijač koji zagrijava tekućinu na željenu temperaturu, a tekućina cirkulira kroz sustav. Ovo istraživanje je bazirano na ispitivanju uzoraka na temperaturi od 15 do 55 °C. Da bi termokromna boja imala svoju funkciju promjene boje, te da bi

bilo omogućeno očitavanje promjenjivih parametara boje na uzorcima, zagrijavanje i hlađenje mora biti omogućeno. Temperatura se namješta i očitava na upravljačkoj ploči.



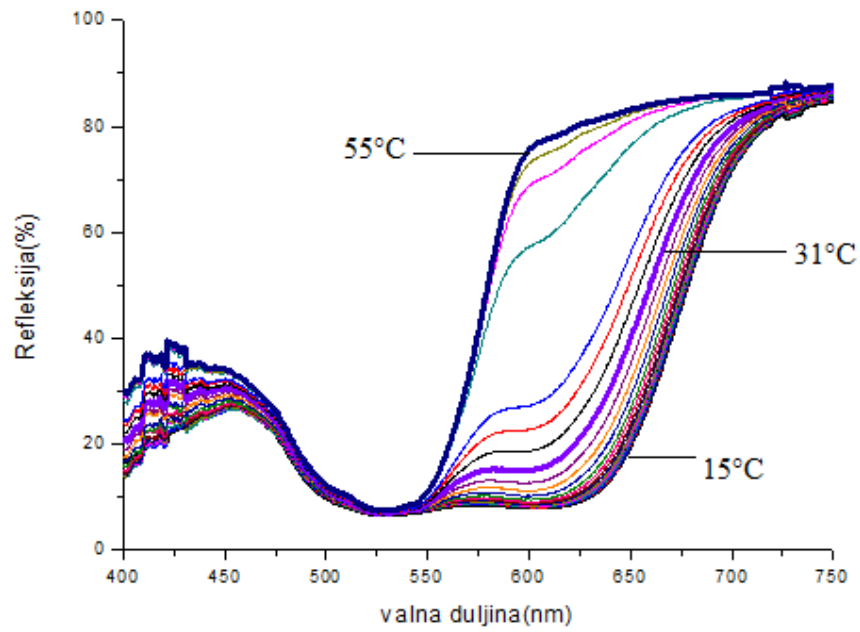
Slika 10. Termostatički cirkulator i spektrofotometar u fazi mjerenja uzoraka

(izvor: http://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813_Petri%C4%87_Melita.pdf)

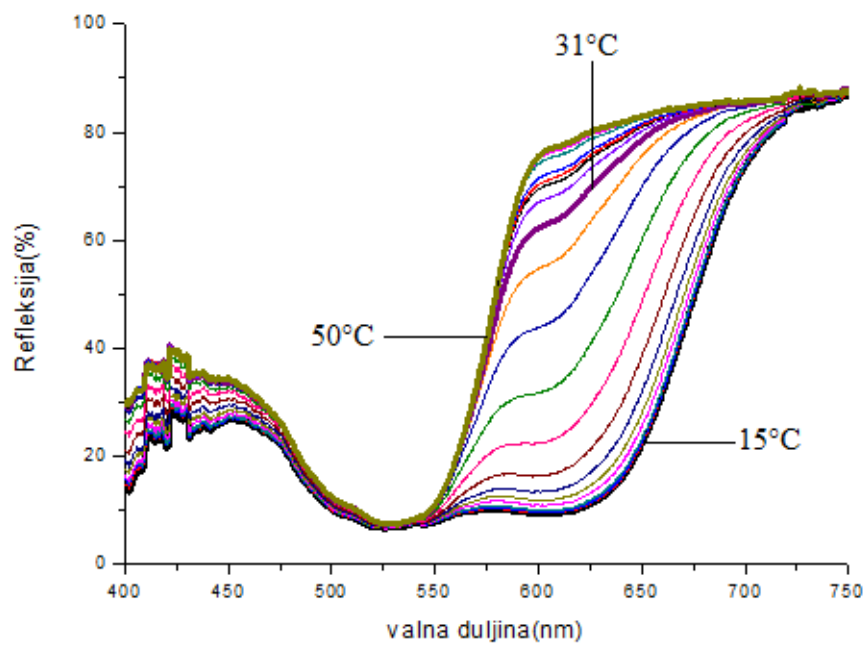
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Krivulje spektralne refleksije uzoraka

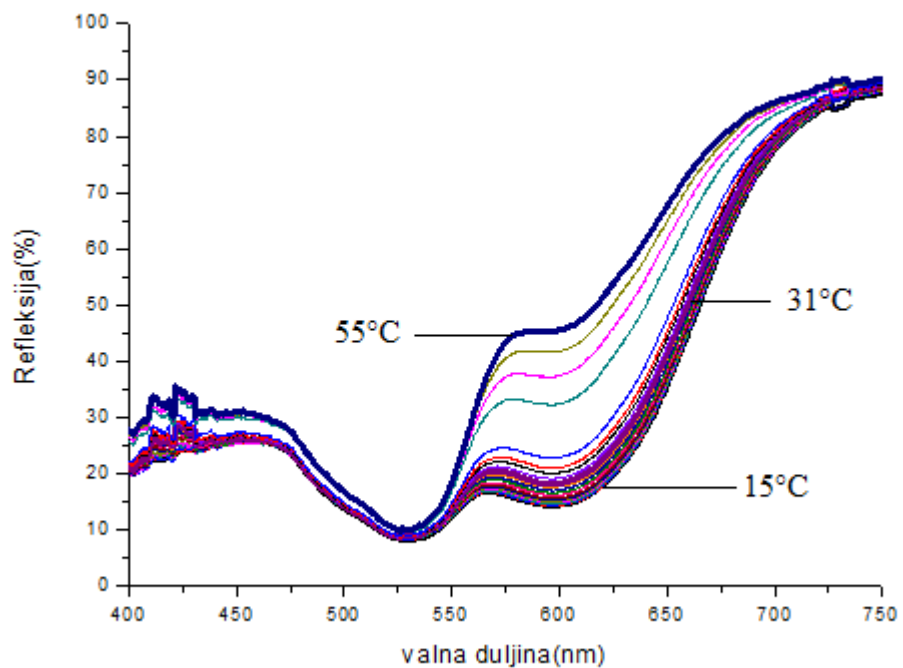
Termokromni otisci mjereni su na zadanim temperaturama na kojima su očitavane spektralne krivulje za svaku temperaturu u rasponu od 400 do 750 nm. Na ovaj način prikazan je izgled i boja uzorka s obzirom da se mijenja prema zadanoj temperaturi. Na slikama 11-22 prikazane su krivulje spektralnih refleksija uzoraka tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja.



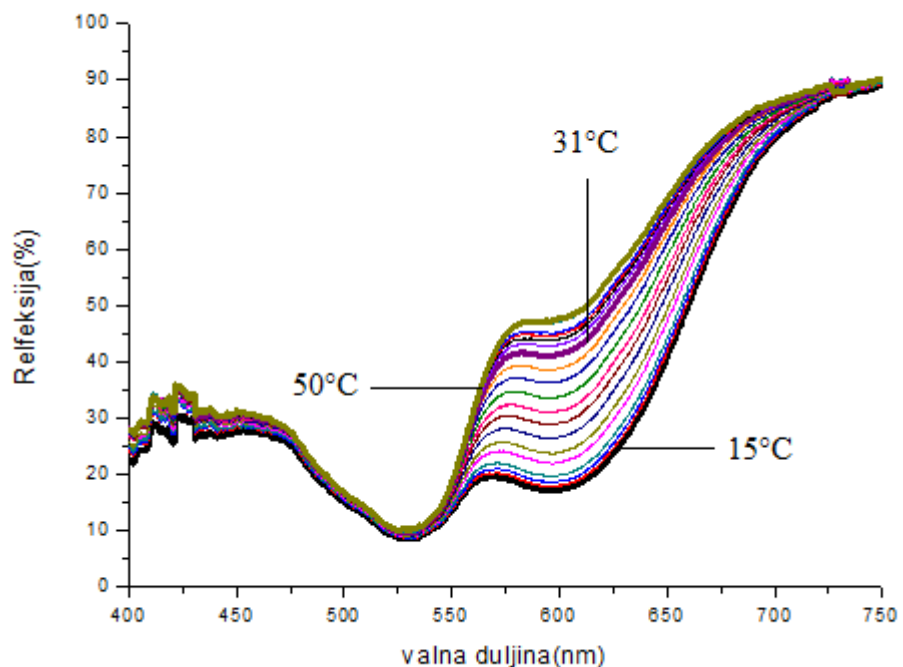
Slika 11. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na sintetskom papiru (zagrijavanje)



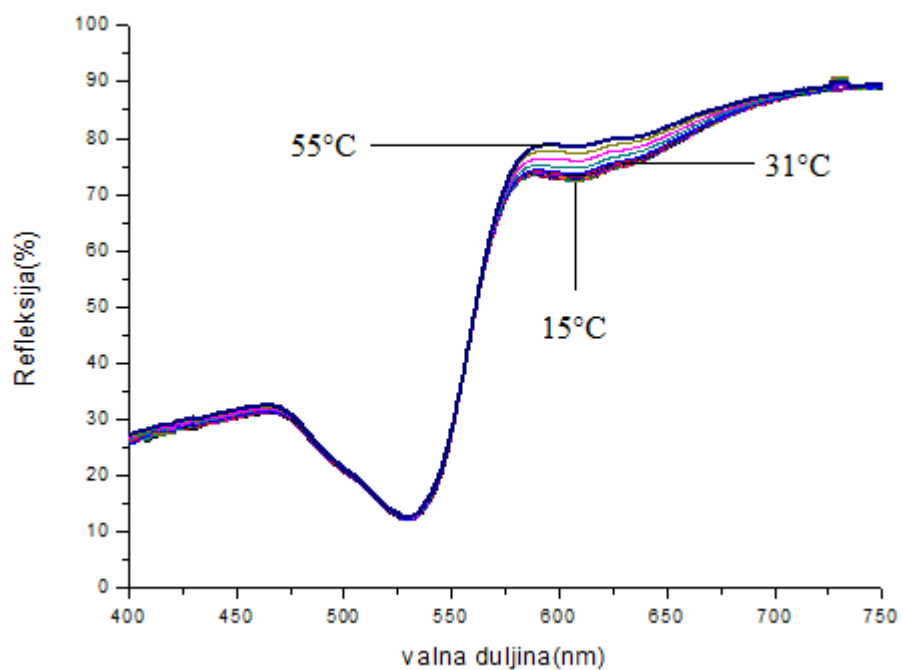
Slika 12. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na sintetskom papiru (hlađenje)



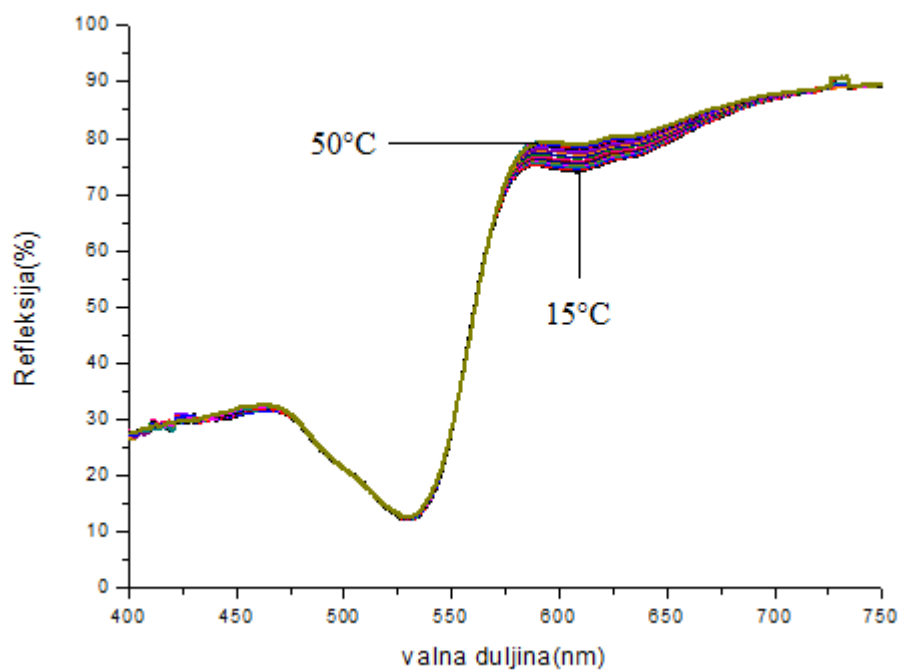
Slika 13. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na sintetskom papiru (zagrijavanje)



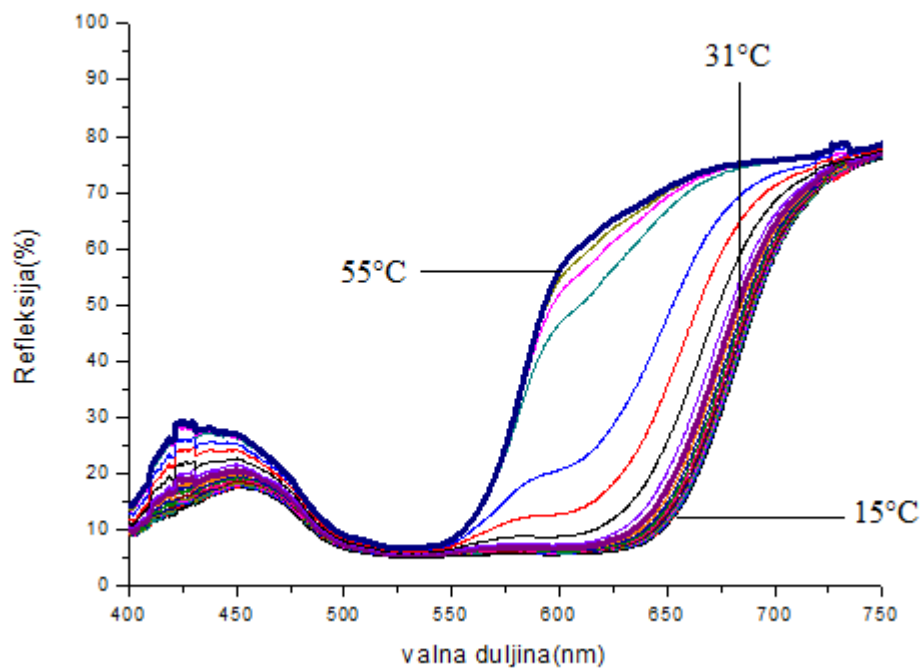
Slika 14. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na sintetskom papiru (hlađenje)



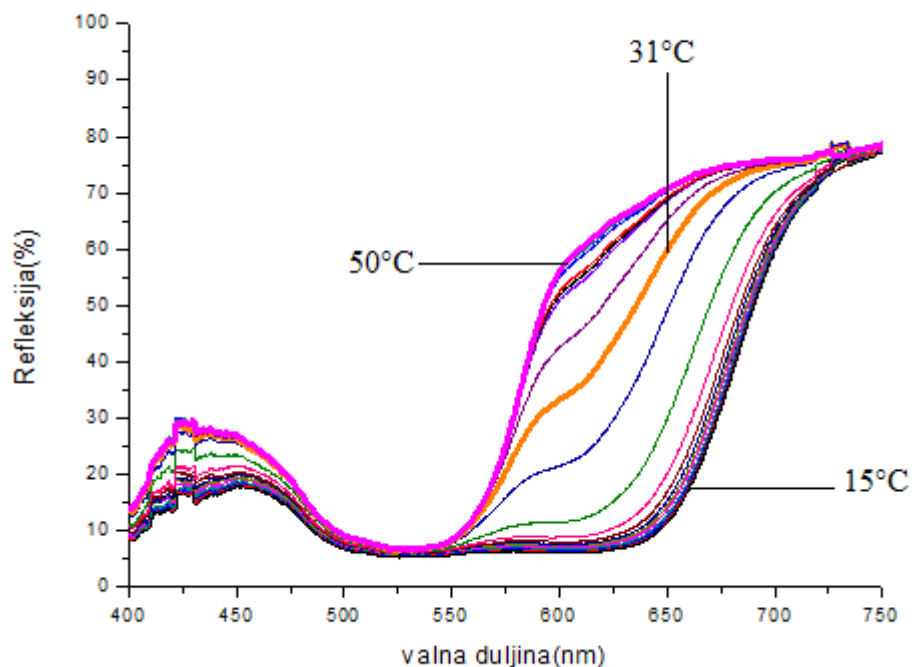
Slika 15. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12h na sintetskom papiru (zagrijavanje)



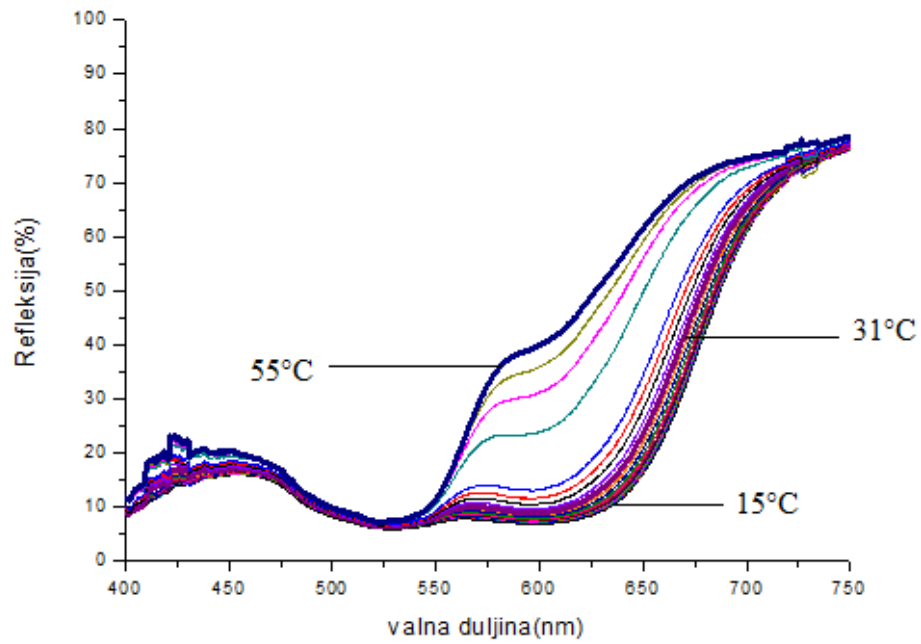
Slika 16. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12h na sintetskom papiru (hlađenje)



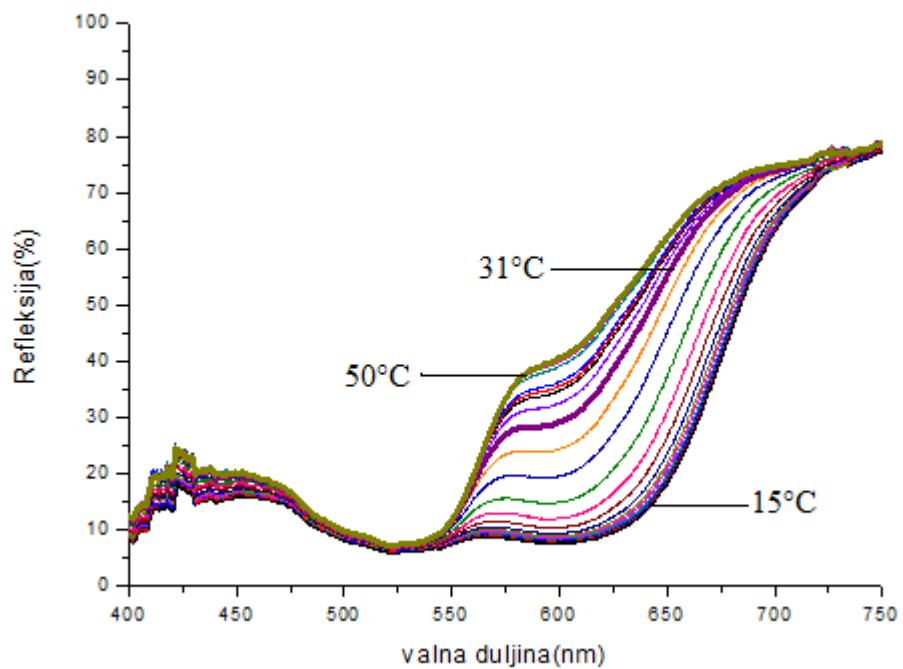
Slika 17. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na voluminoznom papiru (zagrijavanje)



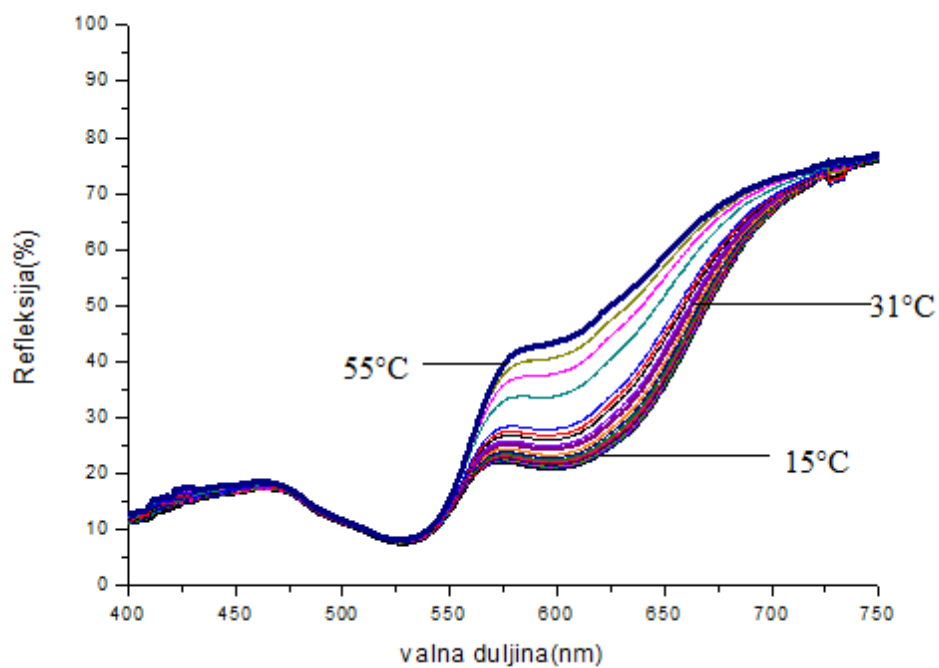
Slika 18. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka na voluminoznom papiru (hlađenje)



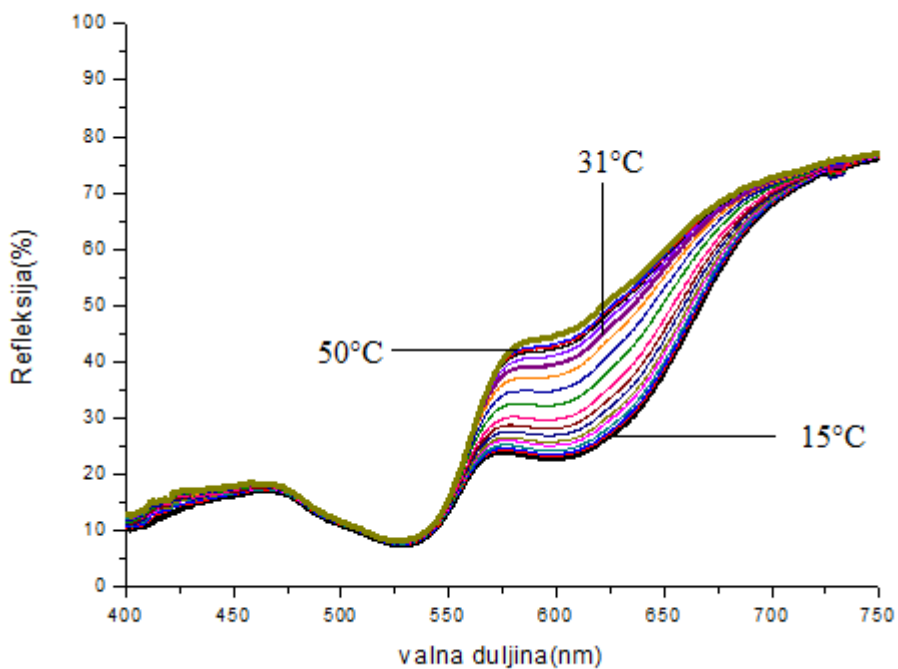
Slika 19. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na voluminoznom papiru (zagrijavanje)



Slika 20. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 6 sati na voluminoznom papiru (hlađenje)



Slika 21. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na voluminoznom papiru (zagrijavanje)

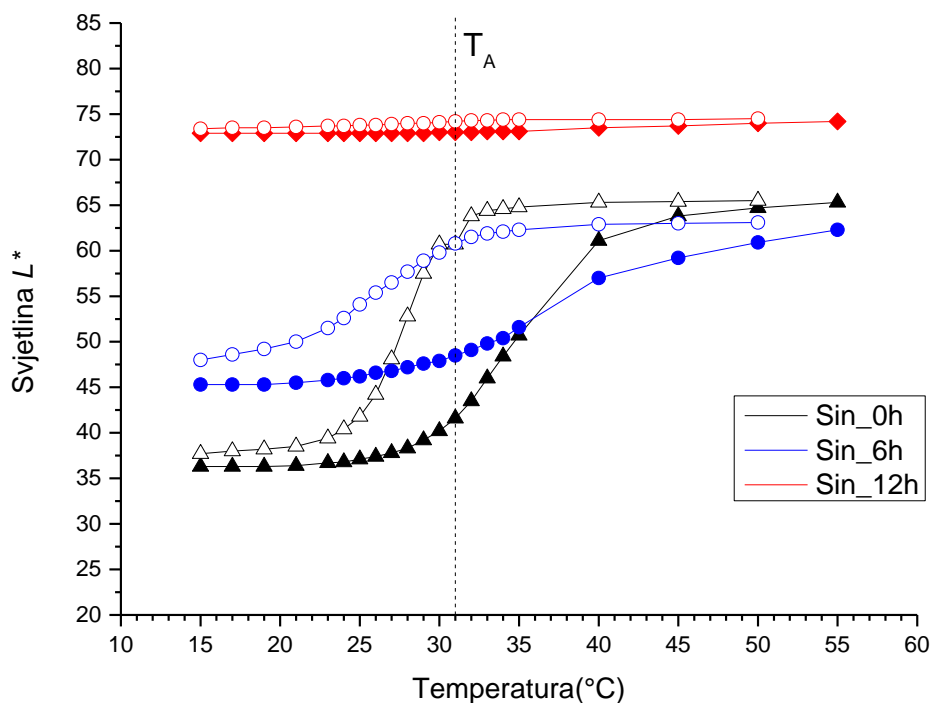


Slika 22. Krivulje spektralne refleksije uzorka starenog 12 sati na voluminoznom papiru (hlađenje)

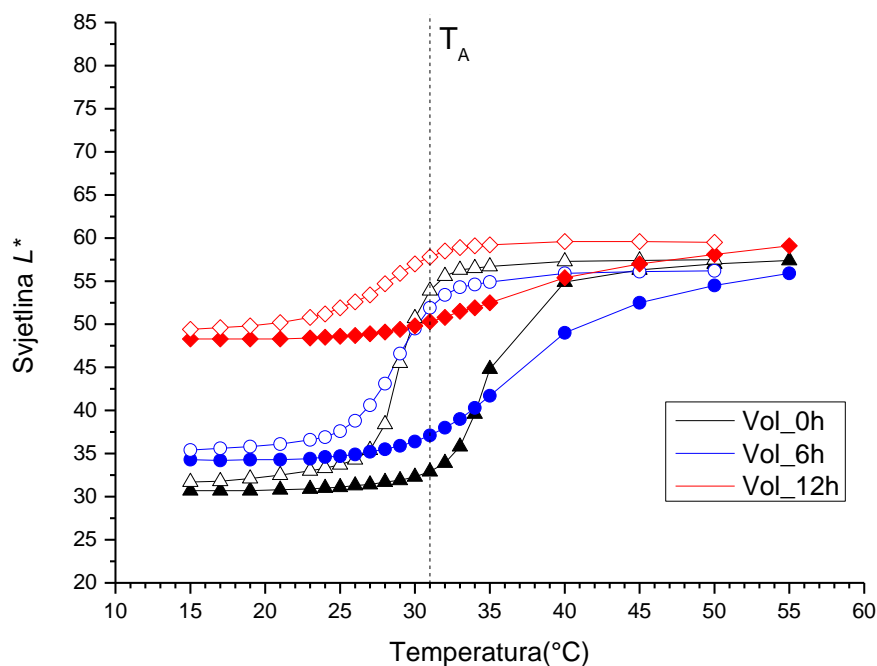
Kao što se može vidjeti iz krivulja spektralnih refleksija, boja se na temperaturama od 15°C do 31°C zadržava na ljubičastoj (purple), a nakon 31°C te do 55 °C prelazi u ružičastu (pink). Boja se kontinuirano mijenja iz ljubičaste prema ružičastoj bez naglih promjena, a parametri boje na istim temperaturama se razlikuju ovisno o tome dali se do te temperature došlo zagrijavanjem ili hlađenjem. Također je vidljivo da hrapavost podloge utječe na stabilnost termokromnih boja gdje se na uzorcima starenim 12 sati može vidjeti da je veća dinamika promjene boje prisutna na voluminoznom (hrapavijem) papiru nego na sintetskom papiru, tj. na hrapavijim podlogama otisak je stabilniji. Reverzibilna promjena boje je prisutna kod svih uzoraka, što znači da se termokromni efekt nije izgubio, ali se smanjuje što je uzorak duže staren.

4.2 CIELAB parametri boje

Na Slikama 23. i 24. je prikazan put boje i histereza koja se pojavljuje kod termokromnih boja. Grafovi prikazuju ovisnost svjetline (L^*) o temperaturi otisaka (T). Puni simboli prikazuju put zagrijavanja, a otvoreni put hlađenja.

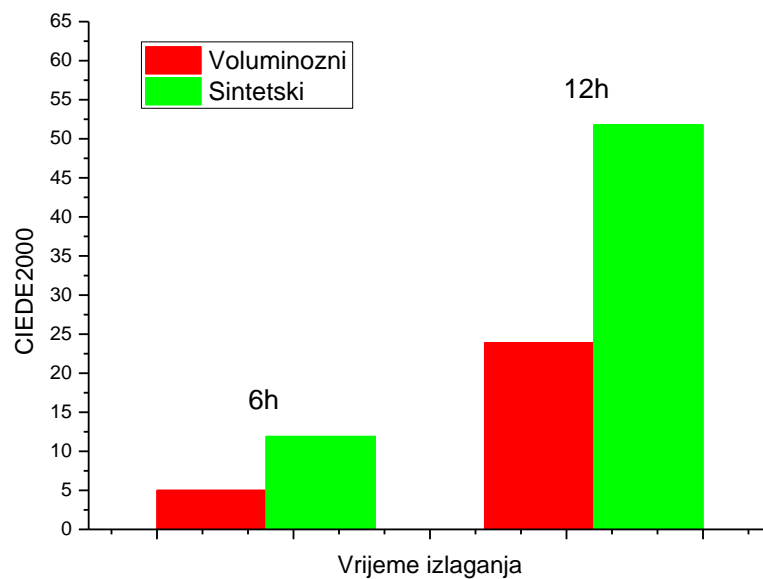


Slika 23. Ovisnosti svjetline (L^*) o temperaturi na sintetskom papiru



Slika 24. Ovisnosti svjetline (L^*) o temperaturi na voluminoznom papiru

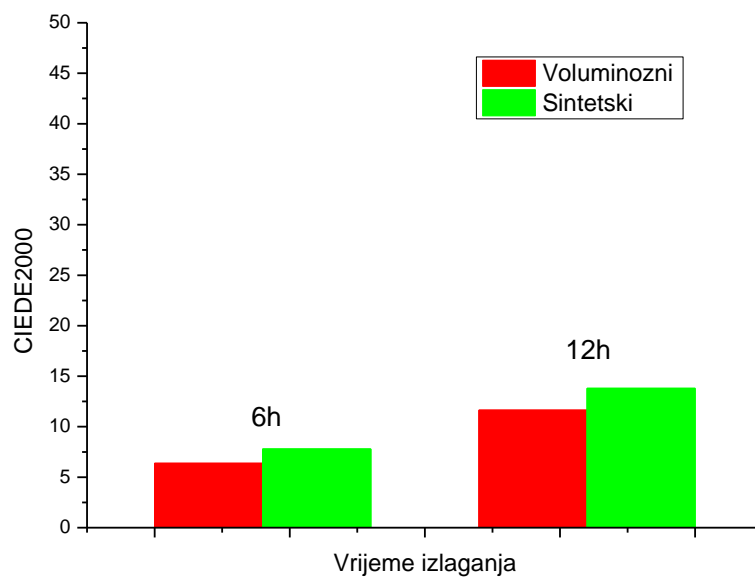
Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava s histerezom, a u navedenim grafovima prikazana je histereza koja opisuje boju termokromnog uzorka kao funkciju temperature. Histereza se također može prikazati pomoću svih CIELAB parametara (L^* , a^* , b^* , C^*) Iz priloženih grafova može se vidjeti da put boje tijekom zagrijavanja i hlađenja nije isti, to je zbog toga što termokromni materijali imaju memoriju, odnosno boja na određenoj temperaturi neće biti potpuno ista zagrijavanjem uzorka do te temperature ili hlađenjem. Da je reverzibilni proces savršen, uzorak bi se trebao vratiti istim putem prilikom procesa zagrijavanja-hlađenja. Također može se primijetiti razlika između uzoraka otisnutih na voluminoznom i uzoraka otisnutih na sintetskom papiru. Kod sintetskog papira vidljiv je veći odmak boja prema svjetlijim tonovima i dinamika promjene boje je manja nego kod voluminoznog papira, što je posebno vidljivo na uzorcima starenim 12 sati.



Slika 25. Ukupna razlika u boji između nestarenih i starenih uzoraka sintetskog i voluminoznog papira pri temperaturi od 15°C

Tablica 2. Ukupna razlika boje između nestarenih i starenih uzoraka pri temperaturi od 15°C

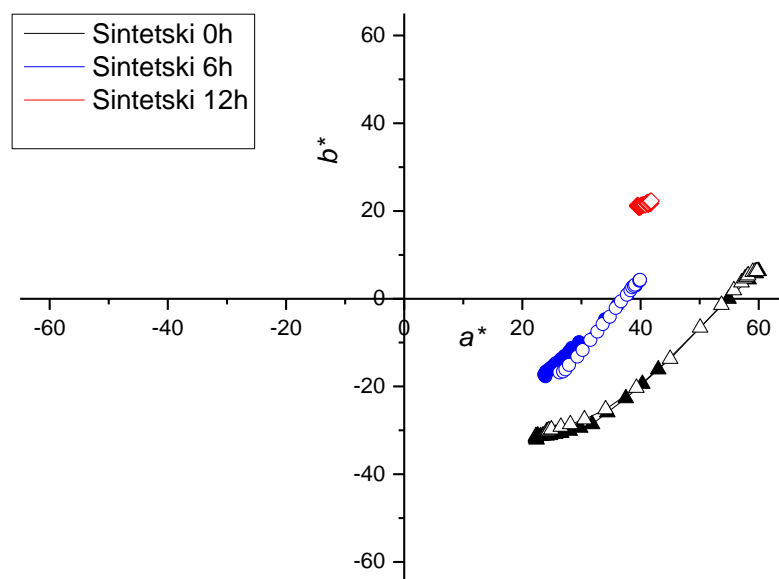
	T=15°C	Voluminozni	Sintetski
CIEDE2000	6h	5,01	11,9
	12h	23,9	51,8



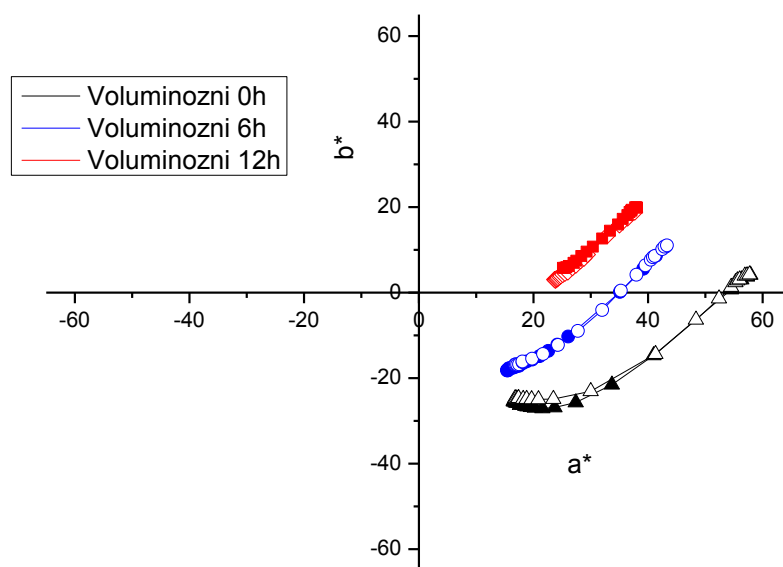
Slika 26. Ukupna razlika u boji između nestarenih i starenih uzoraka sintetskog i voluminoznog papira pri temperaturi od 50°C

Tablica 3. Ukupna razlika boje između nestarenih i starenih uzoraka pri temperaturi od 50°C

	T=50°C	Voluminozni	Sintetski
CIEDE2000	6h	6,37	7,79
	12h	11,63	13,8

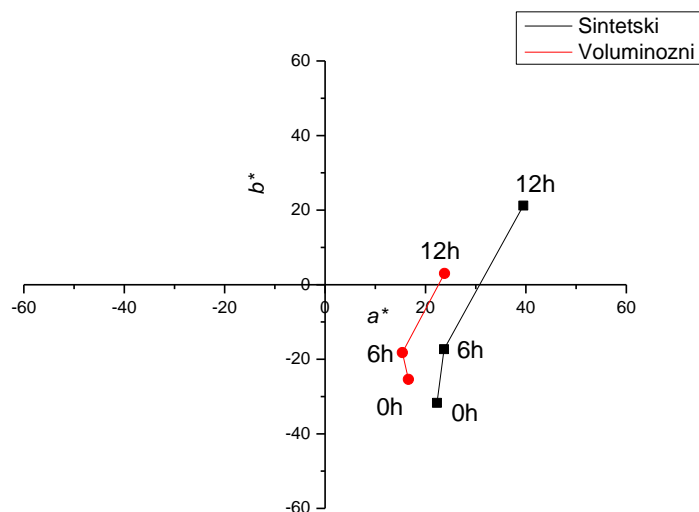


Slika 27. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti uzoraka na sintetskom papiru u (a^*, b^*) dijagramu prilikom zagrijavanja i hlađenja

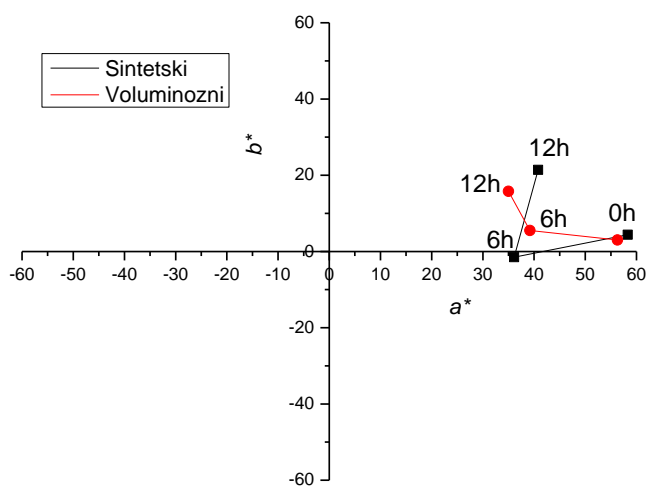


Slika 28. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti uzoraka na voluminoznom papiru u (a^*, b^*) dijagramu prilikom zagrijavanja i hlađenja

Iz Slika 27. i 28. može se vidjeti kako je promjena boje kod sintetskog papira izraženija nego kod voluminoznog papira. Funkcionalnost termokromne boje se starenjem sve više gubi, što se najbolje vidi kod sintetskog papira ako usporedimo nestareni uzorak sa uzorkom starenim 12 sati. Što su uzorci stariji to se boja više kreće prema narančastim tonovima te se smanjuje zasićenost uzoraka.

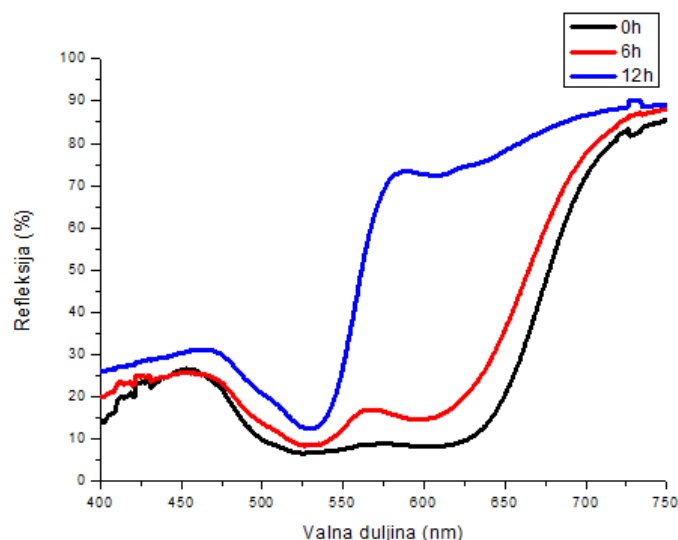


Slika 29. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti sintetskih i voluminoznih uzoraka u (a^* i b^*) dijagramu pri temperaturi od 17°C

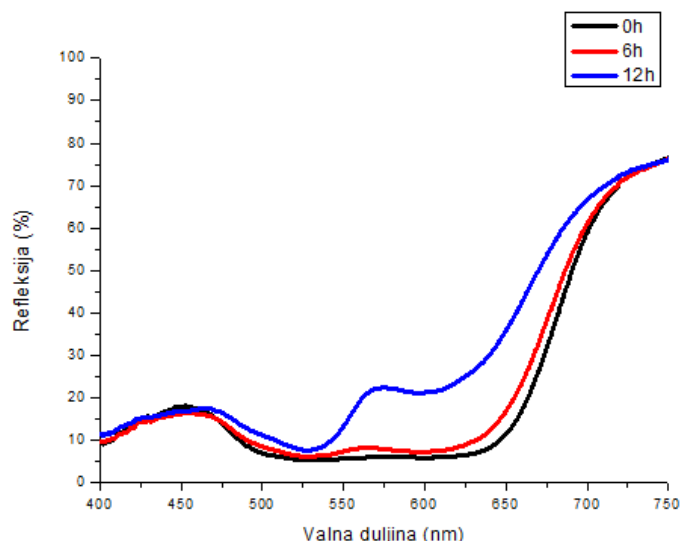


Slika 30. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti sintetskih i voluminoznih uzoraka u (a^* i b^*) dijagramu pri temperaturi od 45°C

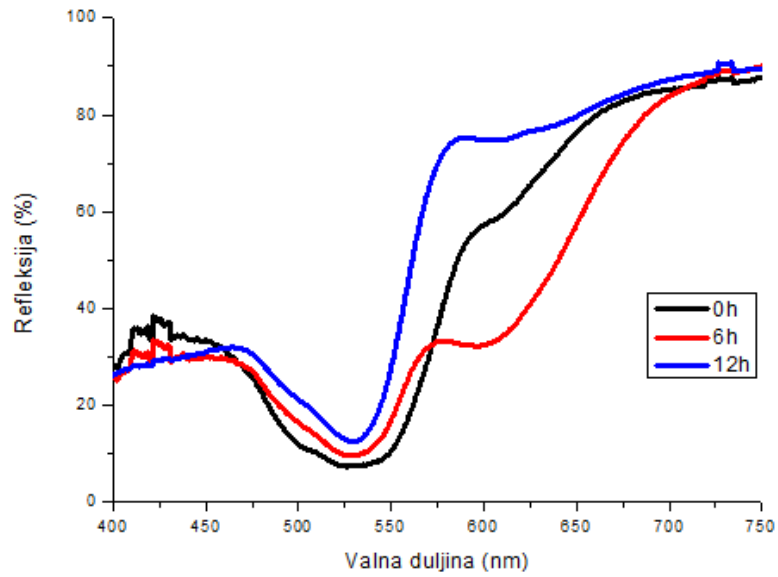
Slike 29. i 30. su dokaz kako hrapavost podloge utječe na boju, gdje već kod nestarenih uzoraka vidimo razliku u položaju boje u (a^* i b^*) dijagramu, te vidimo da glatka podloga (sintetski papir) ima veću razliku u položaju boje prilikom starenja. Ako usporedimo podloge, najveća razlika se vidi na uzorku starenom 12 sati, gdje sintetska podloga ima znatno veću razliku između uzoraka starenih 6 i 12 sati. Početni položaj boje u prostoru boja je sličan za obje podloge, no kako su uzorci stariji tako se javlja veća razlika među njima. Uzorci također gube svoju zasićenost i pomiču se prema narančastim tonovima.



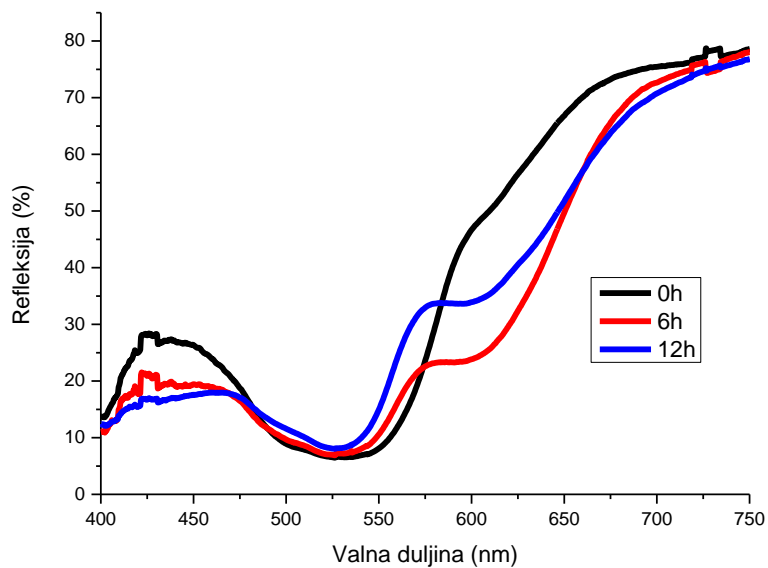
Slika 31. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 21°C na sintetskom papiru



Slika 32. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 21°C na voluminoznom papiru



Slika 33. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 40°C na sintetskom papiru



Slika 34. Usporedba spektralnih krivulja refleksije uzoraka pri temperaturi od 40°C na voluminoznom papiru

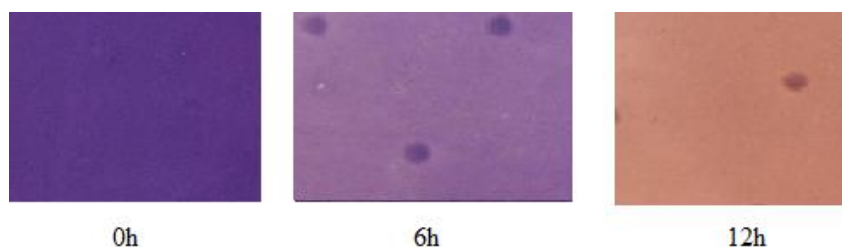
Iz prethodnih krivulja spektralne refleksije (Slike 31- 34) može se zaključiti kako su kod hrapavije podloga (voluminozni papir) manje razlike spektralnih refleksija prilikom starenja boje i na nižim i na višim temperaturama. Zaključak toga je da hrapavost papira ima utjecaj na stabilnost termokromnih boja, tj. boje su stabilnije na hrapavoj podlozi

nego na glatkoj, što je posebno vidljivo na razlici uzoraka starenih 6 i 12 sati. Na hrapavoj podlozi (voluminoznom papiru) boja se kontinuirano mijenja prilikom starenja, nema velikih odnaka između uzoraka kao što je slučaj kod glatke podloge (sintetskog papira). Najveća razlika, u oba slučaja, je između uzoraka starenih 6 i 12 sati, iako je voluminozni papir bolje podnio starenje, što se može vidjeti iz grafova, za pretpostaviti je da bi daljnjim starenjem uzoraka razlike bile sve veće odnosno boja bi bila sve manje stabilna.

S obzirom da se radi o dvije potpuno različite podloge, može se pretpostaviti da upojnost veziva u strukturu papir igra važnu ulogu. U slučaju sintetskog papira, nema upojnosti veziva u podlogu, sve komponente boje ostaju na površini sintetskog papira. U slučaju voluminoznog papira, mikrokapsule zajedno s vezivom prodiru u strukturu papira. U ovom slučaju, mikrokapsule koje prodiru u strukturu papira ostaju zaštićene od UV zračenja unutar same strukture papira [14].

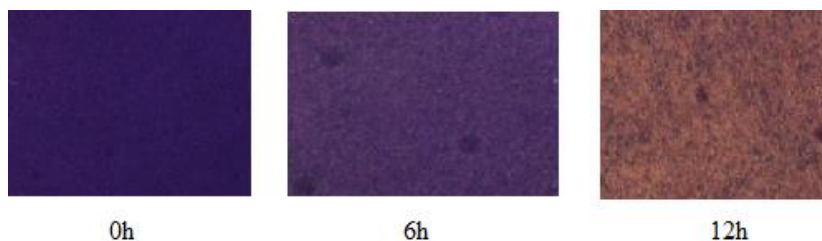
4.3 Vizualna procjena uzoraka

SINTETSKI PAPIR



Slika 35. Fotografije uzoraka na glatkoj podlozi (Sintetski papir)

VOLUMINOZNI PAPIR



Slika 36. Fotografije uzoraka na hrapavoj podlozi (Voluminozni papir)

Na Slikama 35. i 36. može se vidjeti kako boja starenjem postupno degradira, ali i kako boja na voluminoznom papiru (hrapava podloga) manje degradira nego na sintetskom papiru. Iz toga se može zaključiti da će otisci sa termokromnim bojama na hrapavim podlogama biti stabilniji na starenje od otisaka sa istim bojama na glatkim površinama. Fotografije su fotografirane na sobnoj temperaturi (oko 23°C) što je ispod temperature aktivacije.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja je bio utvrditi kako različite vrste podloge utječu na stabilnost termokromnih boja. Istraživanje je provedeno na dvije podloge koje se razlikuju u hrapavosti, voluminozni papir koji je jako hrapav te sintetski papir koji je vrlo gladak. Rezultati su pokazali da voluminozni papir (hrapava podloga) ima bolje rezultate od sintetskom papira (glatka podloga) tj, boja se na voluminoznom papiru duže očuvala kroz vrijeme starenja nego kod sintetskog papira. Razlog bi mogao biti u tome što se prilikom tiska termokromne boje, mikrokapsule koje su uzrok termokromnom efektu, utisnu unutar same strukture papira te se tako starenjem manje oštećuju. Kod sintetskog papira mikrokapsule ostaju na samoj površini papira te se tako više oštećuju. Također možemo zaključiti kako termokromne boje teško podnose starenje, što je najbolje vidljivo na rezultatima starenim 12 sati za obje podloge. Voluminozni papir je nešto bolje podnio starenje, ali opet uzorak staren 12 sati se dosta razlikuje od nestarenog uzorka i kako se starenje povećava tako se boja starenog uzorka sve više odmiče od početne boje.

Raspon boje koji bi se trebao kretati od ljubičaste prema ružičastoj se starenjem smanjuje zbog oštećenja otiska, i što su uzorci stariji to je dinamika i raspon tih tonova boja koji možemo vidjeti manji.

U skladu sa rezultatima dobivenim iz eksperimentalnog dijela, možemo zaključiti kako su hrapave podloge pogodnije za tisak ove termokromne boje, jer će otisak na njima duže biti stabilan. Također možemo zaključiti kako termokromne boje nisu pogodne za tisak proizvoda koji će biti izloženi vanjskim uvjetima, jer već nakon kratkog vremena starenja (izloženosti vanjskim uvjetima) boja počinje degradirati.

6. LITERATURA

- 1) <http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>
(10.6.2018.)
- 2) Budimir A., Načini otiskivanja termokromnih boja, Završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017
- 3) Petrić M., Svjetlostabilnost sitotiskarskih termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017
- 4) Stanislav Bolanča, Kristijan Golubović Tehnologija tiska od Gutenberga do danas, https://bib.irb.hr/datoteka/436171.8_BOLANA-GOLUBOVI.pdf,
(20.6.2018.)
- 5) <http://materijali.grf.unizg.hr/media/PGM%20vjezba%203%20Termokromne%20otiskarske%20boje.pdf> (21.6.2018)
- 6) <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Termokromne%20boje%20pp.pdf>
(21.6.2018)
- 7) Mary Anne White, Monique LeBlanc, Thermochromism in Commercial Products, Journal of Chemical Education, 76 (1999), 1201
- 8) Rožić M., Kulčar R., Jamnicki S., Lozo B., Gregor-Svetec D., UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler, Cellulose chemistry and technology, 49 (2015), 693-699
- 9) http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf
(21.6.2018)
- 10) Mihoci M., Spektrofotometrijsko određivanje boje,
<http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvrti-683-685.pdf>, (21.6.2018)
- 11) http://eprints.grf.unizg.hr/2217/1/DB407_Susic_Tea.pdf (10.6.2018.)
- 12) Petrović., Pasanec-Preprotić., Babić., Sintetički papir i njegove mogućnosti uvezivanja, ISSN 1864-6168
- 13) Galić, Ciković, Berković, Analiza ambalažnog materijala, Hinus, ISBN 987-953-6904-23-5
- 14) M Vukoje, M Rožić, S Miljanić, SP Preprotić (2017) Biodegradation of thermochromic offset prints, Nordic pulp & paper research journal, 32 (2) 289-298