

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GRAFIČKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

Ivana Krajnović



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

Smjer: tehničko-tehnološki

# ZAVRŠNI RAD

## UV STABILNOST REVERZIBILNIH TERMOKROMNIH BOJA RAZLIČITIH KARAKTERISTIKA NA PAPIRU S ODREĐENIM UDJELOM RECIKLIRANIH VLAKANACA

Mentor:

doc.dr.sc. Rahela Kulčar

Student:

Ivana Krajnović

Zagreb, 2019.

Rješenje o odobrenju završnog rada

## SAŽETAK

Cilj ovog rada je ispitivanje UV stabilnosti termokromnih boja na bazi leukobojila otisnutih na papiru s 33% udjela recikliranih vlaknaca. Korištene su termokromne boje namijenjene ofsetu i sitotisku. Nakon otiskivanja uzoraka, u kontroliranim uvjetima u komori za ubrzano starenje vršilo se ubrzano starenje u trajanju od 6 i 12 sati, nakon čega je vršeno kolorimetrijsko mjerenje uzoraka spektrofotometrom kroz proces zagrijavanja i hlađenja uz pomoć termostatičkog cirkulatora. Rezultati su prikazani na grafovima krivulja spektralne refleksije te krivuljama histereze (krivulje ovisnosti CIELAB svjetline o temperaturi  $L^*/T$ ,  $a^*, b^*$  krivulje kroz proces zagrijavanja i hlađenja, te krivulja ovisnosti CIEDE2000 kolorimetrijske razlike o temperaturi) za sve uzorke. Dobiveni rezultati ukazuju na različitu, ali generalno nisku stabilnost termokromnih boja na UV zračenje i njihovu nepogodnost za korištenje na uvjetima izloženosti sunčevoj svjetlosti. Nakon procesa ubrzanog starenja od 12 sati, koje u realnom vremenu odgovara otprilike 12 dana, termokromni efekt se drastično smanjuje ili gotovo u potpunosti nestaje.

KLJUČNE RIJEČI: termokromne boje, UV stabilnost, ubrzano starenje, leukobojila

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>2</b>
2.1 Kromogeni materijali .....	2
2.2 Termokromni materijali .....	2
2.3 Termokromne boje .....	3
2.3.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala .....	4
2.3.2 Termokromne boje na bazi leukobojila .....	5
2.3.3. Tehnike tiska termokromnih boja.....	7
2.4 Mjerenje boja .....	8
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>10</b>
3.1. Izbor boja .....	10
3.2 Izbor papira .....	11
3.3 Tehnika tiska .....	11
3.4 Starenje uzoraka .....	11
3.5 Određivanje kolorimetrijskih razlika .....	12
3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja .....	15
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>16</b>
4.1 Krivulje spektralne refleksije uzoraka .....	16
4.2. CIELAB parametri boje .....	26
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>32</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>33</b>

## **1. UVOD**

Funkcionalnost termokromnih boja smanjuje se njihovim izlaganjem UV zračenju. U ovom radu ispituje se UV stabilnost triju termokromnih boja, od kojih su dvije namijenjene upotrebi u ofsetu, a jedna u sitotisku, na recikliranom papiru. Svi uzorci tiskani su na papiru s 33% recikliranih vlaknaca jednakog sastava kako bi se iz rezultata eliminirao utjecaj različitih tiskovnih podloga na stabilnost boje. Otisci su promatrani bez izlaganja UV zračenju te nakon podvrgavanja procesu ubrzanog starenja u komori za starenje na 6 i 12 sati. Izvršeno je kolorimetrijsko mjerenje kroz proces zagrijavanja i hlađenja radi određivanja stvarnih temperatura aktivacije i deaktivacije te utvrđivanja kolorimetrijske razlike u ovisnosti o starenju uzorka.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1 Kromogeni materijali**

Kromogeni materijali su oni u kojima dolazi do kromizma, procesa gdje pri vanjskom podražaju dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog kemijskog spoja. Postoji nekoliko kategorija kromogenih materijala ovisno o podražaju pod čijim se utjecajem pojavljuje kromizam: termokromni (kromizam je uzrokovan promjenom temperature), fotokromni (svjetlost), elektrokromni (električno polje), biokromni (biokemijske promjene), ionokromni (koncentracija iona) te piezokromni materijali (do kromizma dolazi fizičkim pritiskom). Najširu primjenu među kromogenim bojama imaju termokromni i fotokromni materijali [1].

### **2.2 Termokromni materijali**

Kod termokromnih materijala do kromizma dolazi promjenom temperature. Termokromni materijali bazirani na tekućim kristalima počinju se upotrebljavati 70.-ih godina 20. stoljeća [2] no nedostatak zaštite značio je da upotreba termokromnih materijala nije bila proširena do razvitka mehanizma mikroenkapsulacije termokromnih pigmenata [1], nakon čega se termokromni materijali sve brže razvijaju i pojavljuju se termokromni pigmenti, bojila te papiri. Iako su najveći komercijalni uspjeh u početku imali tzv. *mood rings* (prsteni raspoloženja) na bazi tekućih kristala [3], s vremenom najširu upotrebu dobivaju termokromne boje na bazi leukobojila [1]. Neke od novijih primjena termokromnih materijala su njihova upotreba u tekstilnoj, građevinskoj i zrakoplovnoj industriji [4, 5], te pri izradi sigurnosnih dokumenata te u komercijalne svrhe.

## 2.3 Termokromne boje

Termokromne boje počinju se komercijalno koristiti 70.-ih godina 20.-og stoljeća [2]. Termokromizam može biti reverzibilan (povratna reakcija) ili ireverzibilan (nepovratna reakcija). Moguće ih je otiskivati svim glavnim tehnikama tiska na gotovo sve podloge (papir, karton, polimeri, tekstil, drvo, metal, staklo, i drugi), što daje mnoge mogućnosti za razvijanje novih primjena za njihovu upotrebu. U grafičkoj industriji najčešće se upotrebljavaju kao indikatori na pametnoj ambalaži, u sigurnosnom tisku ili promotivnim materijalima [6]. Ireverzibilne termokromne boje izrazito su korisne kao indikatori u prehrambenoj (slika 1.) i medicinskoj industriji (slika 2.) gdje ireverzibilna diskoloracija označava da proizvod nije na temperaturi na kojoj je hranu ili lijek sigurno konzumirati, te će se taj prijelaz 'dozvoljenog' stanja moći uočiti bez obzira na daljnju promjenu temperature. Iz istog razloga moguće ih je koristiti i u sigurnosnom tisku za zaštitu osjetljivih podataka, koji bi se u slučaju fotokopiranja ili skeniranja zagrijali iznad odgovarajuće temperature aktivacije [7].



Slika 1. Kutija za pizzu izgleda vizualno toplije kad je pizza vruća,

<https://www.ctiinks.com/thermochromic-inks>





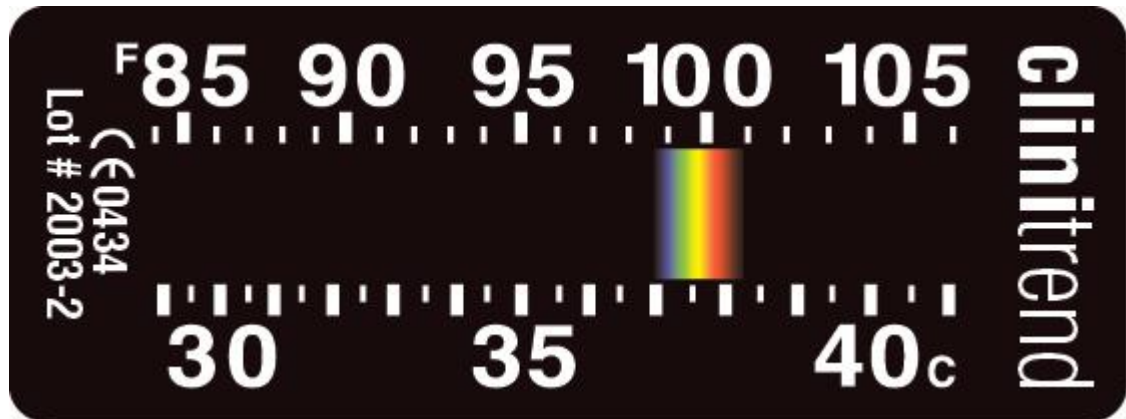
Slika 2. Termokromni indikator temperature cjepiva, <https://www.ctiinks.com/single-post/2018/05/02/CTIATI-On-Pack-Freeze-Warning-Technology>

### 2.3.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje na bazi tekućih kristala imaju sposobnost promjene obojenja kroz cijeli vidljivi spektar. Promjena obojenja započinje na temperaturi aktivacije pojavom crvene boje i nastavlja se kroz nekoliko stupnjeva iznad nje kroz daljnje dijelove spektra, preko žute, zelene i plave do ljubičaste, nakon koje nestaje iz vidljivog spektra (temperaturna točka prekida). Ta reakcija je reverzibilna, to jest hlađenjem obojenje ponovno prolazi cijeli spektar obrnutim redoslijedom (počinje s ljubičastom, a završava s crvenom prije nego što se ponovno izgubi obojenje) i reakciju je moguće reproducirati. Raspon promjene obojenja u vidljivom spektru termokromnih boja na bazi tekućih kristala naziva se područje aktivacije ili raspon igre boja [8]. Izvan područja aktivacije termokromne boje na bazi tekućih kristala nemaju obojenje.

Tekući kristali imaju kristalnu strukturu kao i kristali u krutom stanju, no takvu geometrijsku rešetku je kod kristala u tekućem stanju moguće poremetiti zagrijavanjem, prilikom čega dolazi do promjene u načinu na koji kristali reflektiraju svjetlost. Pošto kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala do kromizma dolazi refleksijom upadne svjetlosti, te boje najbolji efekt daju na tamnim tiskovnim podlogama. Termokromizam

tekućih kristala zahtijeva puno manju promjenu temperature od termokromizma leukobojila: uskopojasni termokromni tekući kristali mogu imati područje aktivacije od 0,5°C do 4°C (slika 3.), a širokopojasni od 5°C do 30°C. Zbog takve visoke preciznosti mogu se koristiti kao indikatori kod proizvoda u slučajevima gdje je potrebno specifično određivanje temperature [1].



Slika 3. Termometar od termokromnih tekućih kristala,  
<https://www.hallcrest.com/color-change-basics/thermochromic>

### 2.3.2 Termokromne boje na bazi leukobojila

Glavne komponente reverzibilnih organskih termokromnih materijala su kolorant, kolor razvijatelj i otapalo. Komponente se miješaju u precizno određenim omjerima čime se dobiva trokomponentni organski termokromni kompozit te se vrši enkapsulacija radi povećavanja stabilnosti i boljih svojstava boje: bržeg odaziva na promjenu temperature, visokog kontrasta dvaju boja te prihvatljive stabilnosti boje u oba stanja. Svaka mikrokapsula sadrži sve sastojke trokomponentnog kompozita i mora biti otporna na miješanje i proces primjene [9]. Leukobojila su većinom obojena ispod temperature aktivacije, a zagrijavanjem iznad temperature aktivacije gube boju i postaju transparentne, pa se temperatura aktivacije naziva i temperaturom dekolorizacije [1]. Termokromne boje na bazi leukobojila koje rastom temperature mijenjaju boju dobivaju se miješanjem leukobojila i procesnih tiskarskih boja [1], a moguće je i kombinirati više termokromnih boja različitih temperatura aktivacije, čime se dobiva veći raspon boja. Sustavi

leukobojila mogu biti reverzibilni (boja će se pri ponovnom hlađenju vratiti u početno stanje) ili ireverzibilni (nakon zagrijavanja boja se više ne može mijenjati niti vratiti u početno stanje), a tiskom reverzibilne na ireverzibilnu termokromnu boju moguće je dobiti 'semireverzibilne' termokromne boje novih svojstava, čime se dobivaju zanimljivi efekti [1].

Reverzibilnu promjenu boje uzrokuju dvije reakcije trokomponentnog termokromnog kompozita: prva je između bojila i razvijaača, koja prevladava na nižim temperaturama gdje je otapalo u krutom stanju i tvori obojenje s bojilo-razvijaač kompleksom. Povećanjem temperature otapalo prelazi u tekuće stanje, time uzrokujući raspad kompleksa bojilo-razvijaač na razvijaač i bojilo, čime se smanjuje interakcija razvijaača i bojila i nastupa druga dominantna interakcija između otapala i razvijaača, koja uzrokuje prelazak sustava u bezbojno stanje. Ponovnim hlađenjem termokromnog kompozita otapalo će se stvrdnuti te će doći do ponovnog spajanja bojila i razvijaača, vraćajući boju u početno stanje [1]. Ovaj efekt još nije u potpunosti objašnjen [9].

Kao i procesne tiskarske boje, leukobojila apsorbiraju svjetlost, pa se najbolja vizualna kvaliteta otisaka dobiva na tiskovnim podlogama visoke bjeline. Pored toga, korištenje optičkih bjelila ne smanjuje stabilnost termokromne boje [10].

Termokromne boje na bazi leukobojila koriste se češće od termokromnih boja na bazi tekućih kristala. Osim što su jeftinije, jednostavnije ih je otiskivati i koristiti unatoč manjoj preciznosti od termokromnih boja na bazi tekućih kristala [1].

Termokromne boje na bazi leukobojila mogu imati temperaturu aktivacije između  $-15^{\circ}\text{C}$  i  $65^{\circ}\text{C}$ , no većina ih spada u jednu od tri kategorije: hladno (temperatura aktivacije je oko  $10^{\circ}\text{C}$ ), temperatura ljudskog tijela (temperatura oko  $37^{\circ}\text{C}$ ) te vruće (temperatura aktivacije oko  $43^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.3.3. Tehnike tiska termokromnih boja

Termokromne boje moguće je otiskivati u svim konvencionalnim tehnikama tiska, a pored pripremljenih tiskarskih boja moguće ih je pronaći i u obliku pigmenta, disperzije ili plastičnih zrna [1].

S obzirom na slabu pokritnost termokromnih boja, kvalitetan kontrast otiska ovisit će o tehnici tiska koja se koristi te koju debljinu nanosa ona dopušta. Iz tog razloga tisak u ofsetu daje najslabije rezultate pri otisku termokromnih boja, dok sitotisak daje najbolje [1].

Ofset je indirektna tehnika plošnog tiska koja se oslanja na hidrofilna i hidrofobna svojstva materijala. Sustav se sastoji od tri cilindra: temeljnog, koji prenosi boju; ofsetnog koji boju prima i dalje prenosi na papir; te tiskovnog, koji vodi papir kroz sustav. Princip prijenosa boje na temeljnom cilindru zasnovan je na selektivnom kvašenju: u mokrom ofsetu, temeljni cilindar sastoji se od površina hidrofilnog aluminijevog oksida, koji prvo preuzima tekućinu za vlaženje (s velikim udjelom vode) te hidrofobnog, oleofilnog fotoosjetljivog sloja koji preuzima boju, dok se u bezvodnom ofsetu koristi oleofobni sloj silikonske gume koji ne prihvaća boju, bez upotrebe otopine za vlaženje, te oleofilni fotoosjetljivi sloj koji je prihvaća. S obzirom na kontaktni prijenos boje cilindrima, ofset daje vrlo tanak maksimalni nanos boje.

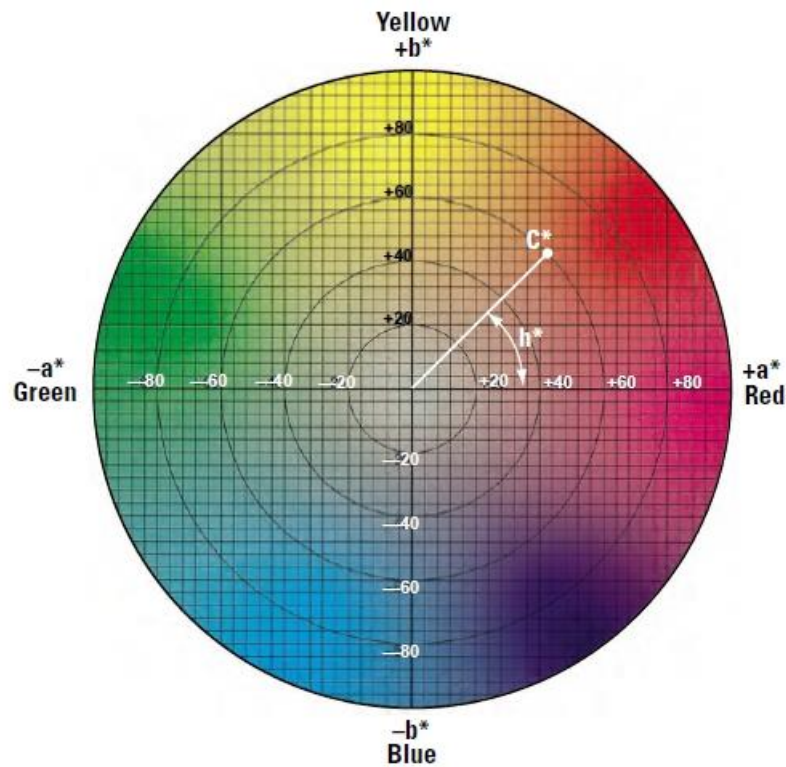
Sitotisak je propusna tehnika tiska koja se sastoji od okvira s navučenom mrežicom (sitom) od prirodnih materijala ili polimera. Na mrežici se nalazi fotoosjetljiva šablona koja blokira prolazak boje, te područja koja nisu prekrivena šablonom. Boja se nanosi na gornju stranu sita te protiskuje gumenim rakelom, prolazi kroz mrežicu na mjestima gdje nema šablone te formira sliku na tiskovnoj podlozi. Sitotisak zbog načina prolaza boje kroz mrežicu daje najdeblji nanos od svih konvencionalnih tehnika, što omogućuje tisak boja raznih namjena, npr. mirisne boje ili boje koje svijetle u mraku, s dobrim svojstvima takvih boja.

## 2.4 Mjerenje boja

Prema CIE kolorimetrijskom sustavu, mjerenje boja definira se kao instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja. Za kvantitativno mjerenje boje potrebno je odrediti standardnu vrstu rasvjete s njegovom spektralnom raspodjelom, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta, te vizualni sustav sa spektralnom osjetljivošću oka na svjetlost različitih valnih duljina (definirana standardnim promatračem). Mjerenje je moguće vršiti kolorimetrima, spektrometrima, spektrofotometrima ili spektroradiometrima. Rezultate daju u obliku tristimulusnih vrijednosti ili kromatičnih koordinata [1].

Spektrofotometar mjeri faktor refleksije ili transmisije duž spektra valnih duljina u intervalima od 1 do 10nm, a iz rezultata se mogu dobiti krivulje spektralne refleksije ili CIELAB ili X, Y, Z vrijednosti [1].

CIELAB je trodimenzionalni prostor boja određen osima  $a^*$ ,  $b^*$  i  $L^*$ . Osi  $a^*$  i  $b^*$  međusobno su okomite. Os  $a^*$  u pozitivnim vrijednostima označava crvenu boju a u negativnim zelenu, dok os  $b^*$  u pozitivnim vrijednostima označava žutu boju, a u negativnim plavu, iako je iz slike 1. vidljivo da se te boje razlikuju od prosječne ljudske percepcije tih boja, naročito crvene. os  $L^*$  okomita je na osi  $a^*$  i  $b^*$  te prolazi kroz njihovo ishodište. To je os akromatičnosti, na kojoj se boje kreću od crne na negativnom kraju osi do bijele na pozitivnom kraju.



Slika 4. Prikaz CIELAB  $a^*, b^*$  ravnine s označenim osima, kromatičnosti  $C^*$  te kutom boje  $h^*$ , Kipphan H. (2001.), Handbook of Print Media, Heidelberg

Osi  $a^*$  i  $b^*$  poprimaju vrijednosti od -100 do 100, a os  $L^*$  od 0 do 100.  $L^*a^*b^*$  vrijednosti dobivaju se iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y, Z i referentne bijele točke izvora svjetlosti  $X_0, Y_0, Z_0$ , te je njima moguće prikazati sve vidljive boje [11]. Moguće je odrediti i kolorimetrijsku razliku ili ukupnu razliku boja,  $\Delta E^*_{00}$  između neke dvije boje. Kolorimetrijska razlika računa se izrazom CIEDE2000, a taj račun izvršen je u Microsoft Excelu.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedeno je ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika i stabilnosti dvaju ofsetnih i jedne sitotiskarske termokromne boje na recikliranom papiru, s ciljem određivanja je li reciklirani papir efektivna podloga za korištenje s termokromnim bojama, i utjecaja UV zračenja na boje. Uzorci su bez starenja te nakon 6 i 12 sati ubrzanog starenja u komori za starenje mjereni spektrofotometrom pri različitim temperaturama te su dobivene vrijednosti grafički prikazana.

#### 3.1. Izbor boja

Korištene su tri termokromne boje: TC27, CTI45 i CTI31, od kojih su TC27 i CTI45 otisnute u ofsetu, a CTI31 u sitotisku. Proizvođač TC27 je Chameleon, boja je na bazi mineralnih ulja te suši apsorpcijom, a na temperaturi aktivacije  $T_A$  od  $27^\circ\text{C}$  prelazi iz svijetlo-plave u bezbojnu. Proizvođač CTI45 i CTI31 termokromnih boja je Chromatic Technologies. CTI45 je boja na bazi vegetabilnog ulja, suši oksipolimerizacijom, a na  $T_A=45^\circ\text{C}$  prelazi iz zelene u žutu boju. CTI31 je UV-sušiva boja u kojoj se kao vezivo koriste vegetabilno ulje i poliakrilat, te na  $T_A=31^\circ\text{C}$  prelazi iz ljubičaste u ružičastu boju. Termokromne boje skladište se na hladnim, suhim mjestima do kojih ne dopire UV zračenje [1].

Sve tri boje su reverzibilne, na bazi leukobojila.

Tablica 1. Osnove karakteristike boja

Proizvođač	( $T_A$ )	Boja (ispod - iznad $T_A$ )	Tehnika tiska
Chameleon	$27^\circ\text{C}$	svijetlo-plava - bezbojna	ofset
CTI	$45^\circ\text{C}$	zelena - žuta	ofset
CTI	$31^\circ\text{C}$	ljubičasta - ružičasta	sitotisak

### **3.2 Izbor papira**

Za sve otiske kao tiskovna podloga korišten je papir proizvođača Mondi, gramature  $80\text{g/m}^2$  s 33%-tnim udjelom recikliranih vlakana.

### **3.3 Tehnika tiska**

Ofsetne boje CT27 i CTI45 otisnute su pomoću višenamjenskog tiskarskog stroja Prüfbau MZ II, te sušene na zraku.

Boja CTI31 otisnuta je na poluautomatskom sitotiskarskom stroju Siebdruckgeräte von Holzschuher K.G., Wuppertal kroz poliestersku mrežicu 60/64Y, a sušenje je provedeno na UV sušioniku Akрилprint L (Technigraf, Njemačka).

Sve boje otisnute su u punom tonu.

### **3.4 Starenje uzoraka**

Starenje uzoraka provedeno je u uređaju SOLARBOX 1500, prikazanog na slici 5. Zračenje emitira xenonska svjetiljka hladena zrakom u parabolično reflektivnoj komori koja osigurava ravnomjerno zračenje svih dijelova uzorka, koja može zračiti energiju dvostruko veću od Sunca [12]. Uređaj kontrolira zračenje radi točnosti rezultata mjerenja. Kontrola zračenja vrši se tijekom svakog mjerenja, a zračenje je konstantno.

Osim UV zračenja, za proces ubrzanog starenja važno je i da xenonska svjetiljka zrači u infracrvenom spektru kako bi se repliciralo sunčevo zračenje koje povisuje temperaturu predmeta koji su mu izloženi. Komora za ubrzano starenje opremljena je Black Standard Thermometrom, koji omogućuje kontrolu i podešavanje temperature uzoraka.

Uzorci su izloženi ubrzanom starenju u komori kroz 6 i 12 sati na jačini zračenja od  $550\text{W/m}^2$ , pri kontroliranoj temperaturi od  $60^\circ\text{C}$  i Indoor postavki, koja imitira zračenje koje bi do uzoraka došlo kroz prozorsko staklo. Zračenje od  $550\text{W/m}^2$  u trajanju jednog sata je približni ekvivalent stvarnom starenju uzoraka od jednog dana.





Slika 5. SOLARBOX 1500, <https://www.indiamart.com/proddetail/solarbox-1500-1500e-7236307673.html>

### 3.5 Određivanje kolorimetrijskih razlika

Za kolorimetrijsko mjerenje je korišten spektrofotometar Ocean Optics USB +2000 (slika 6.) i računalni program SpectraSuite. Kao izvor svjetlosti korišten je Ocean Optics LS-1 tungsten izvor svjetlosti (slika 7.), koji zrači u području od 360 do 2000 nm, koji je prethodno kalibriran. Uređaj koristi integracijsku sferu Ocean Optics ISP-50-8-R-GT s (di:8°) geometrijom mjerenja i mogućnošću uključivanja ili isključivanja sjaja (slika 8.).

Mjerenja su vršena od 430 do 700 nm na svakom nanometru, izvor svjetlosti bio je D50, jedan od standardnih izvora svjetlosti koje je odredila CIE komisija, s kutom promatranja 2° (usko vidno polje).



Slika 6. Spektrofotometar Ocean Optics USB +2000,  
<https://oceanoptics.com/product/usb2000uv-vis/>

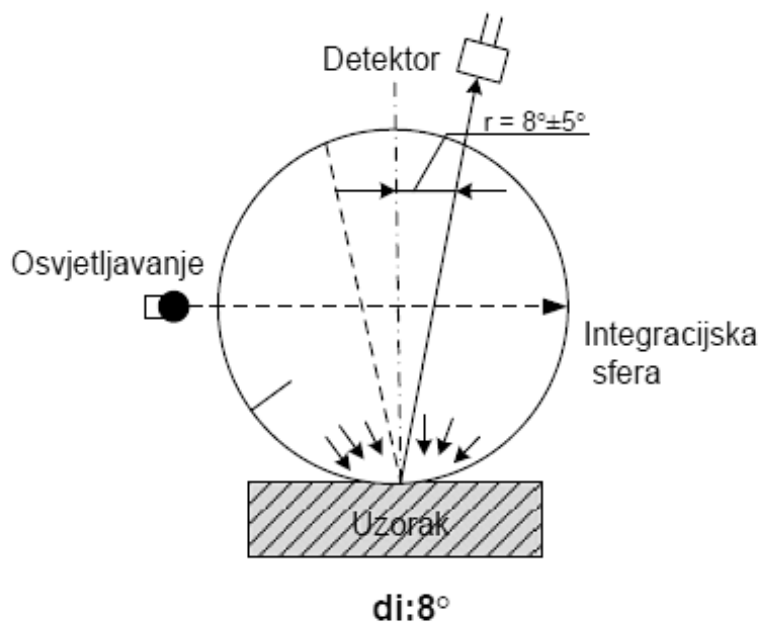


Slika 7. Izvor svjetlosti Ocean Optics LS-1, <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/ls1.pdf>



Slika 8. Integracijska sfera Ocean Optics ISP-50-8-R-GT, sa zrcalom i zamkom za sjaj, <https://oceanoptics.com/product/isp-r-series-integrating-spheres/>

Sustavi s integracijskom sferom omogućavaju ravnomjerno osvjetljavanje i promatranje uzorka iz svih smjerova. Svjetlost se ravnomjerno reflektira unutar sfere i difuzno osvjetljava uzorak [11]. Geometrija  $d_i:8^\circ$  koja je korištena za mjerenja u ovom radu označava da svjetlost difuzno dopire do uzorka, a detektira se pod kutem od  $8^\circ (\pm 5^\circ)$  u odnosu na okomicu. Shema je vizualno prikazana na slici 9. Ovim sustavom mjerene su kolorimetrijske razlike CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  i  $C^*$  na različitim temperaturama i pripadajuće krivulje spektralne refleksije uzoraka te je izračunata ukupna kolorimetrijska razlika CIEDE2000.



Slika 9. di:8° geometrija integracijske sfere, Kulčar R., Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.

### 3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja

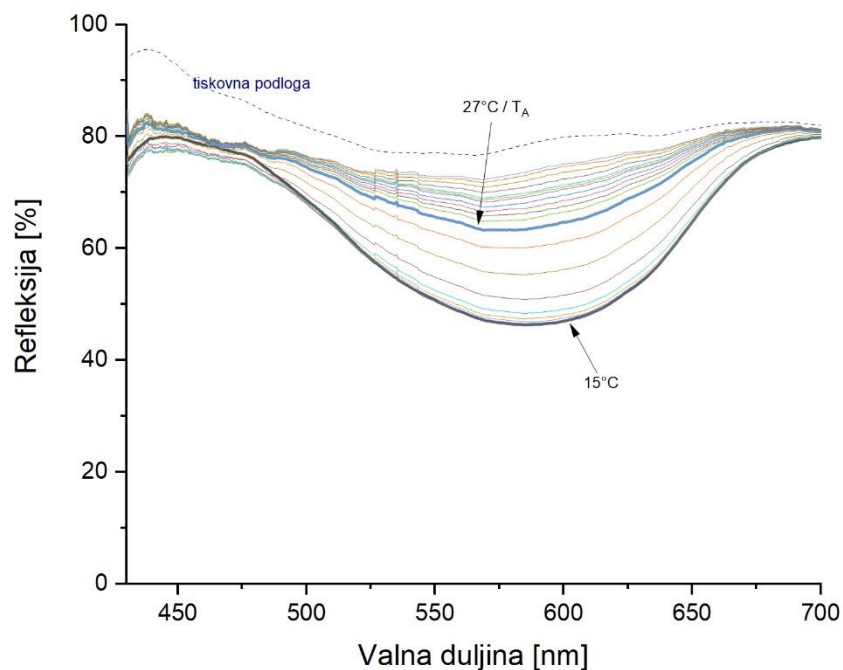
Za mjerenje uzoraka termokromnih boja na zadanim temperaturama potreban je sustav koji omogućuje preciznu kontrolu temperature. Za kontrolu temperatura uzoraka korišten je termostatički cirkulator s metalnom pločicom EK Waterblocks (EKWB d.o.o., Slovenija) koja se koristi i za vodeno hlađenje računalnih komponenti. Uzorci se postavljaju na bakrenu pločicu presvučenu niklom radi veće izdržljivosti i ravnomjerne raspodjele temperature, što olakšava preciznije mjerenje bez neočekivanih skokova u rezultatima. Sustav omogućuje promjene temperature preciznosti od  $0,1^\circ\text{C}$ . Cirkulacijom vode kontrolirane grijačem kroz sustav omogućuje se održavanje konstantne temperature, kao i zagrijavanje ili hlađenje pločice. Na pločicu se postavlja uzorak koji se mjeri tako da je otisnuta strana prema gore, a na uzorak se postavlja integracijska sfera. Zadana i trenutna temperatura može se očitati i podesiti na upravljačkoj ploči sustava.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

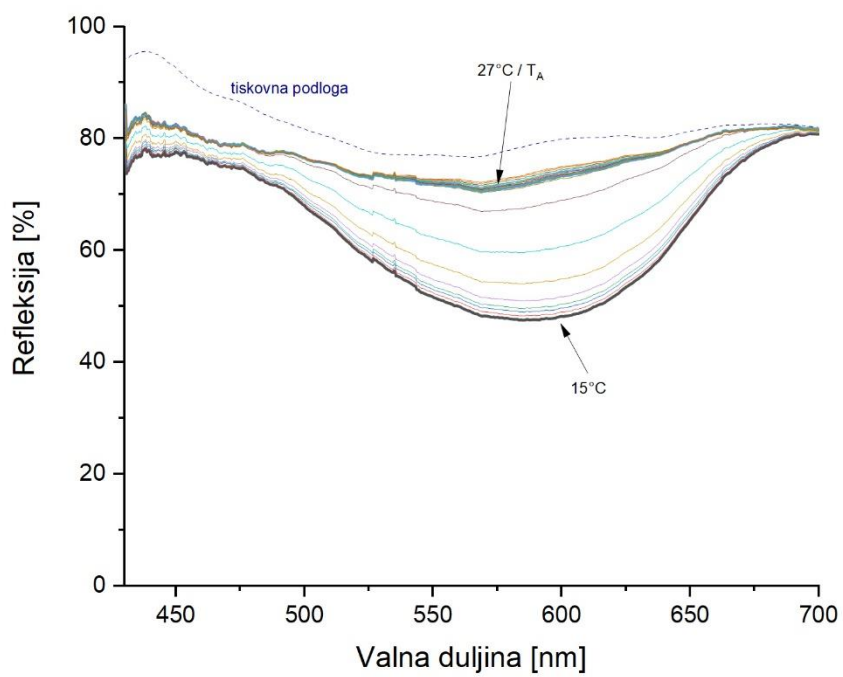
### 4.1 Krivulje spektralne refleksije uzoraka

Uzorci su mjereni na procijenjenim temperaturama dinamike svake termokromne boje, te su kroz mjerenje očitavane spektralne krivulje u rasponu od 430 do 700 nm radi dobivanja vizualnog prikaza promjene boja pri različitim temperaturama.

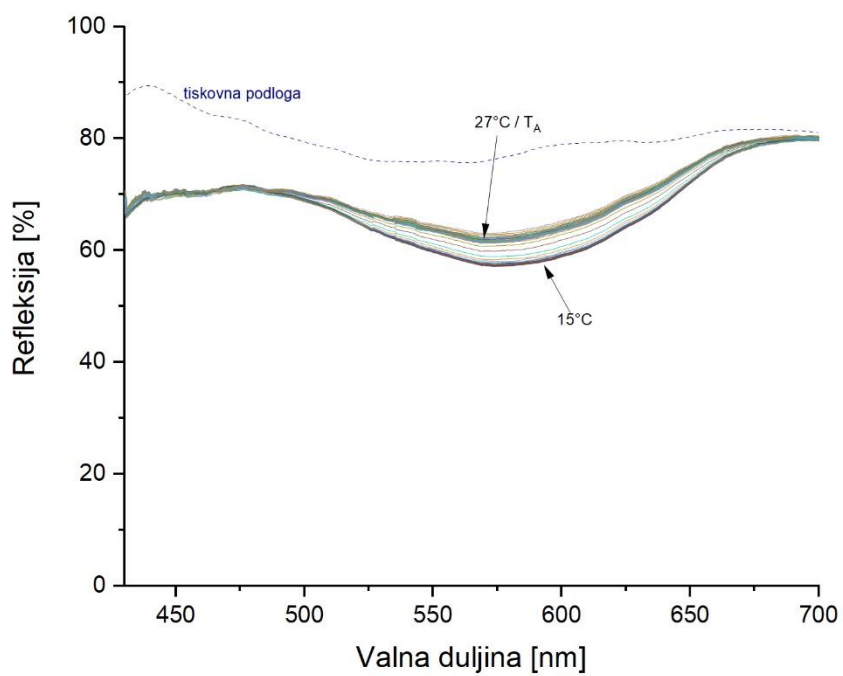
Na slikama 10. do 15. prikazane su krivulje spektralne refleksije uzoraka otisnutih termokromnom tiskarskom bojom TC27, koja na aktivacijskoj temperaturi od 27°C prelazi iz svijetlo-plave u transparentnu, te spektralna refleksija tiskovne podloge na kojoj je boja otisnuta. Mjerenja su vršena na temperaturama 15°C-55°C u oba smjera.



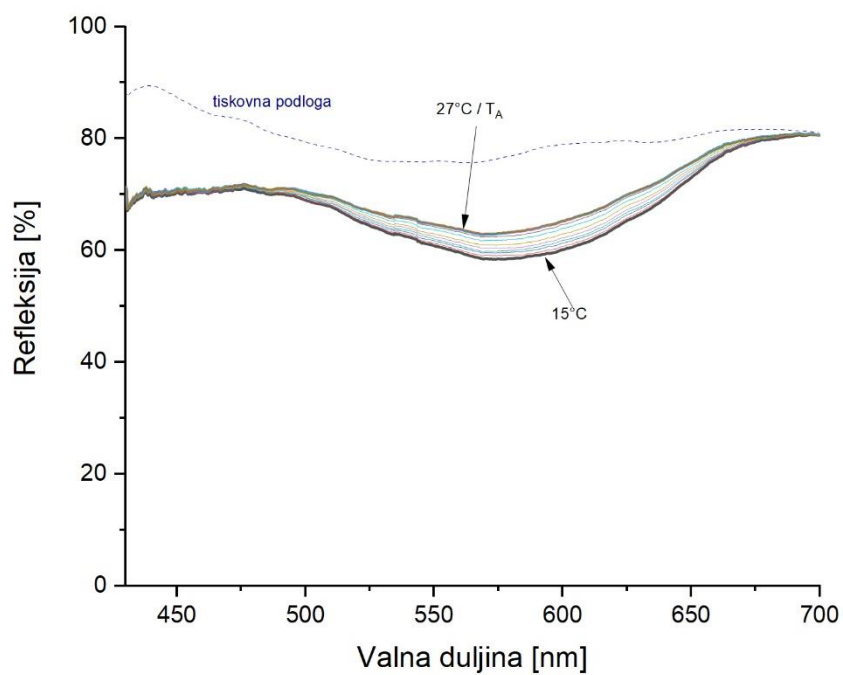
Slika 10. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka TC27 (zagrijavanje)



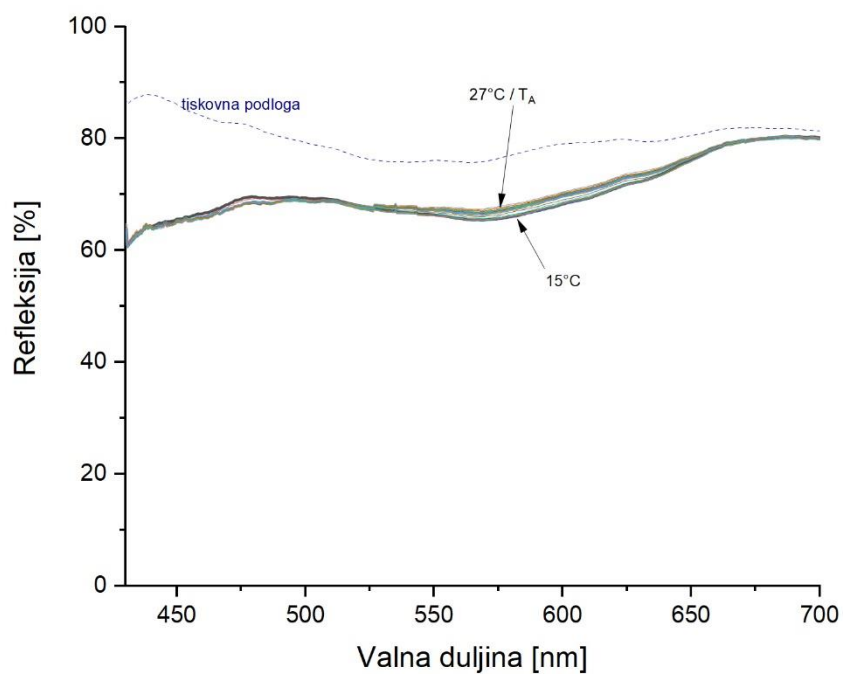
Slika 11. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka TC27 (hlađenje)



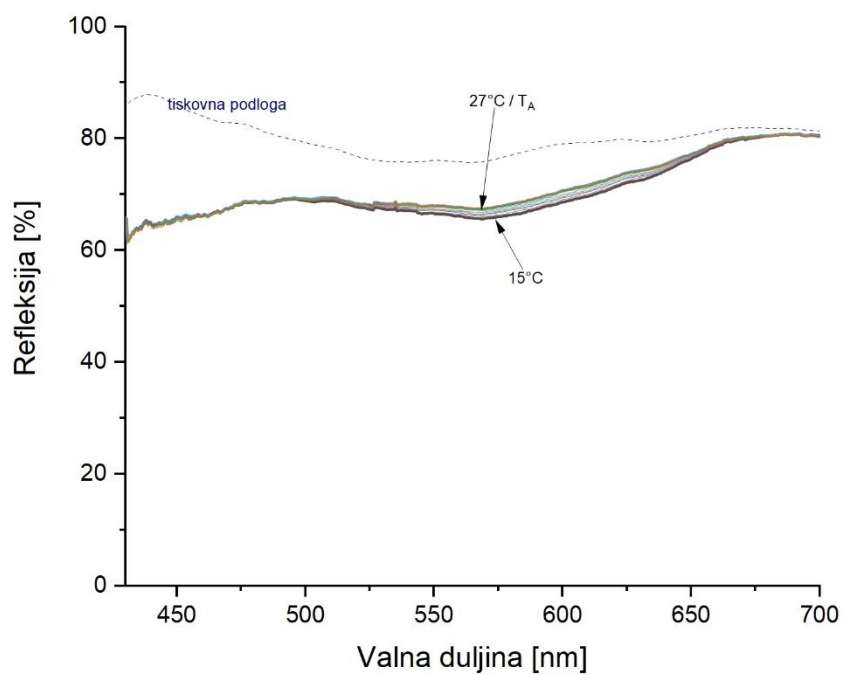
Slika 12. Krivulje spektralne refleksije uzorka TC27 starenog 6 sati (zagrijavanje)



Slika 13. Krivulje spektralne refleksije uzorka TC27 starenog 6 sati (hlađenje)



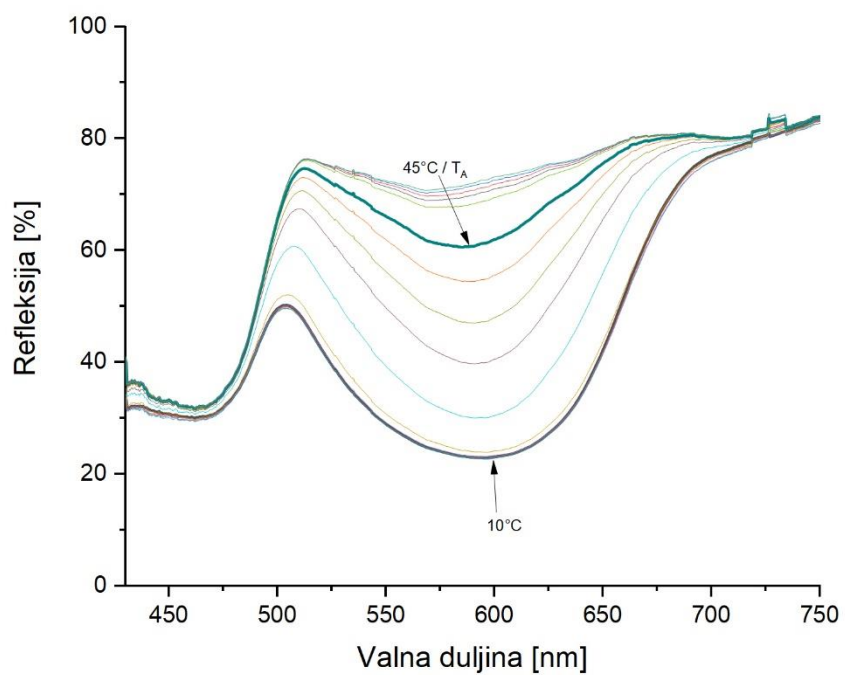
Slika 14. Krivulje spektralne refleksije uzorka TC27 starenog 12 sati (zagrijavanje)



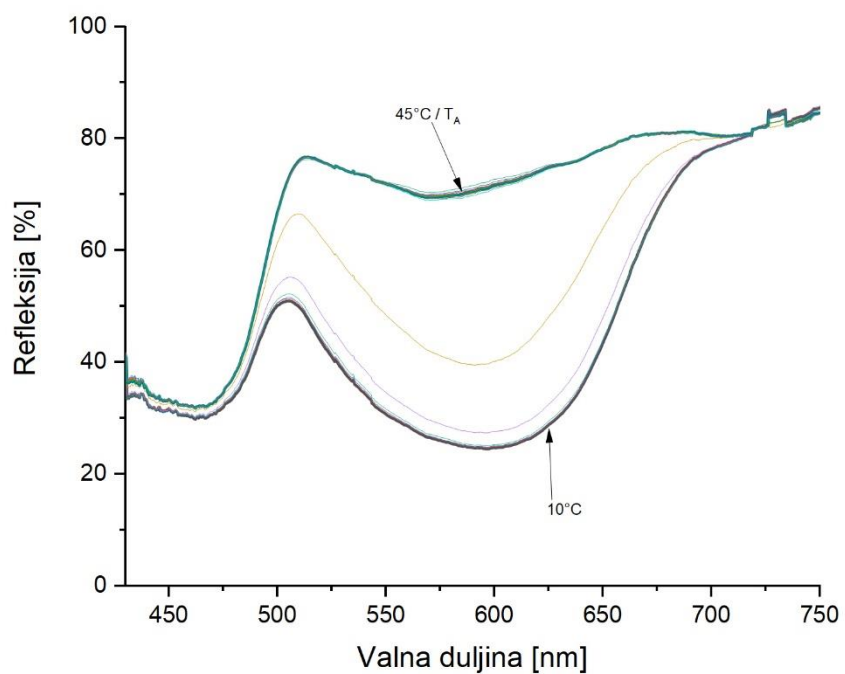
Slika 15. Krivulje spektralne refleksije uzorka TC27 starenog 12 sati (hlađenje)

Slike 16.-21. prikazuju krivulje spektralne refleksije uzoraka otisnutih termokromnom tiskarskom bojom CTI45, koja na aktivacijskoj temperaturi od 45°C prelazi iz zelene u žutu boju. Mjerenja su vršena na temperaturama 10°C-60°C u oba smjera.

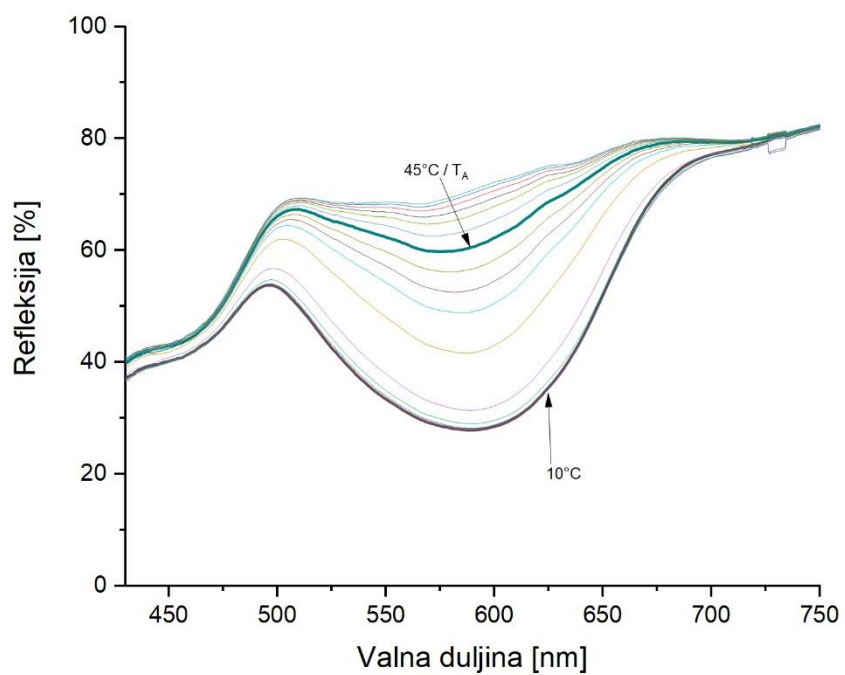




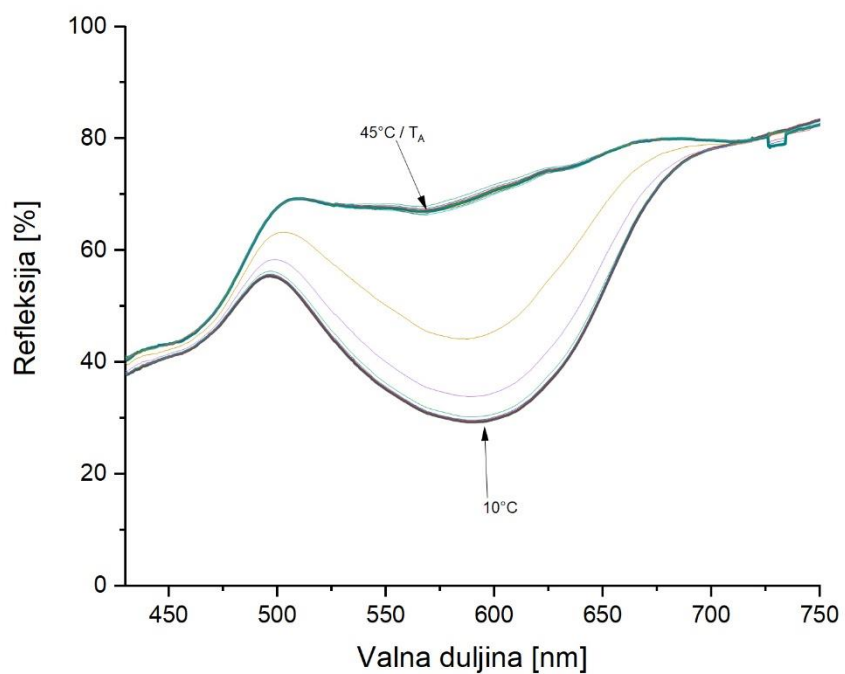
Slika 16. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka CTI45 (zagrijavanje)



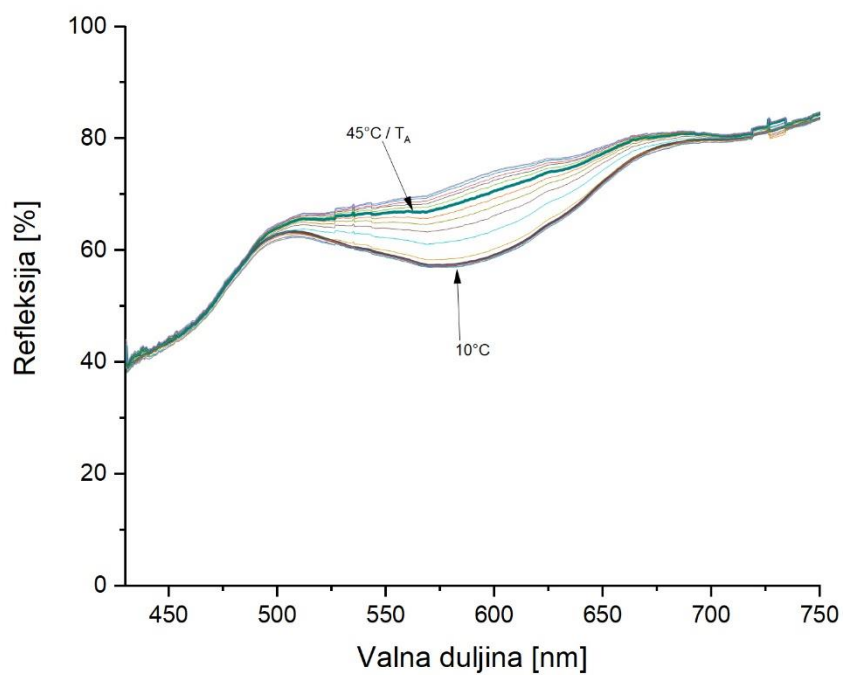
Slika 17. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka CTI45 (hlađenje)



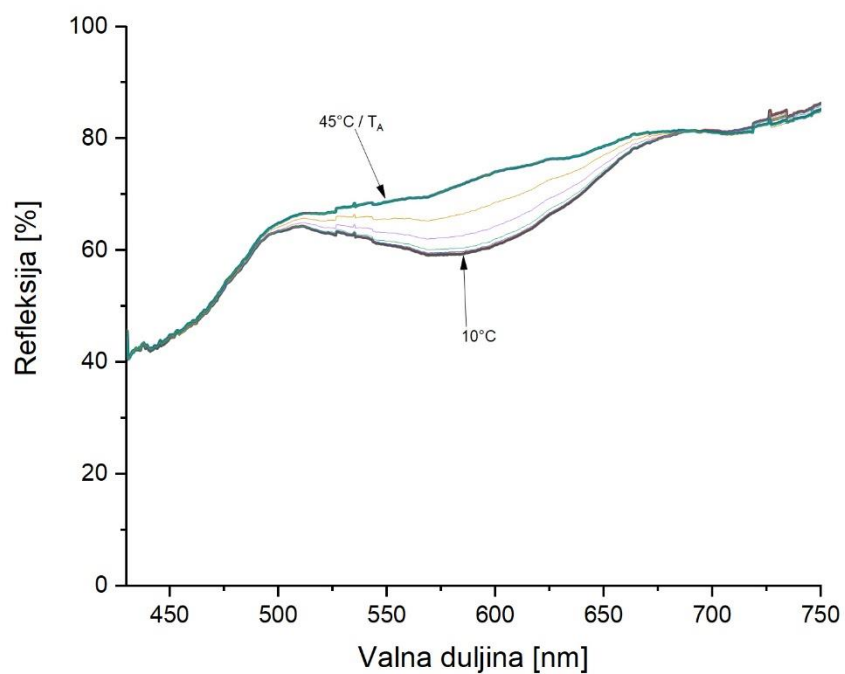
Slika 18. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI45 starenog 6 sati (zagrijavanje)



Slika 19. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI45 starenog 6 sati (hlađenje)

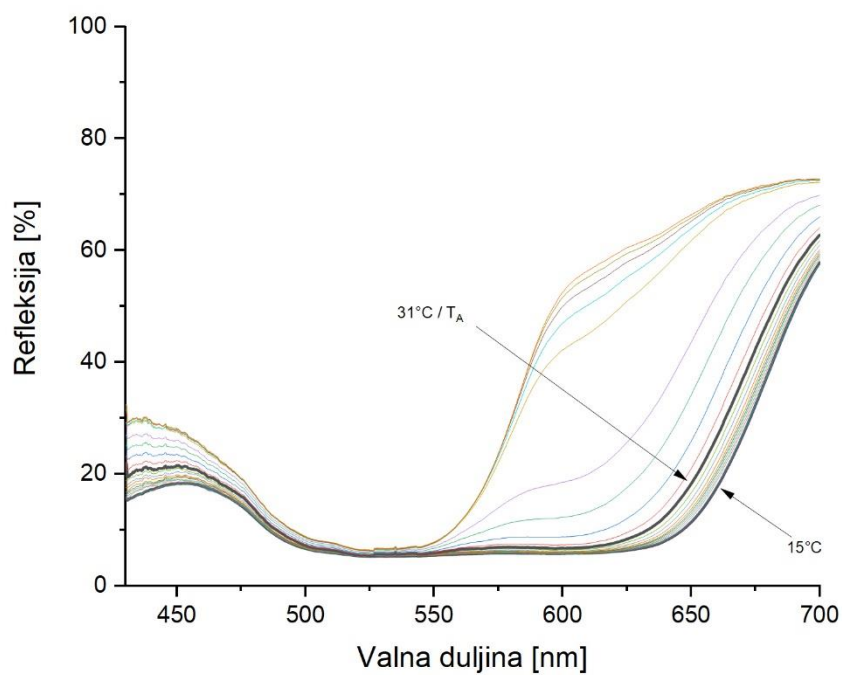


Slika 20. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI45 starenog 12 sati (zagrijavanje)

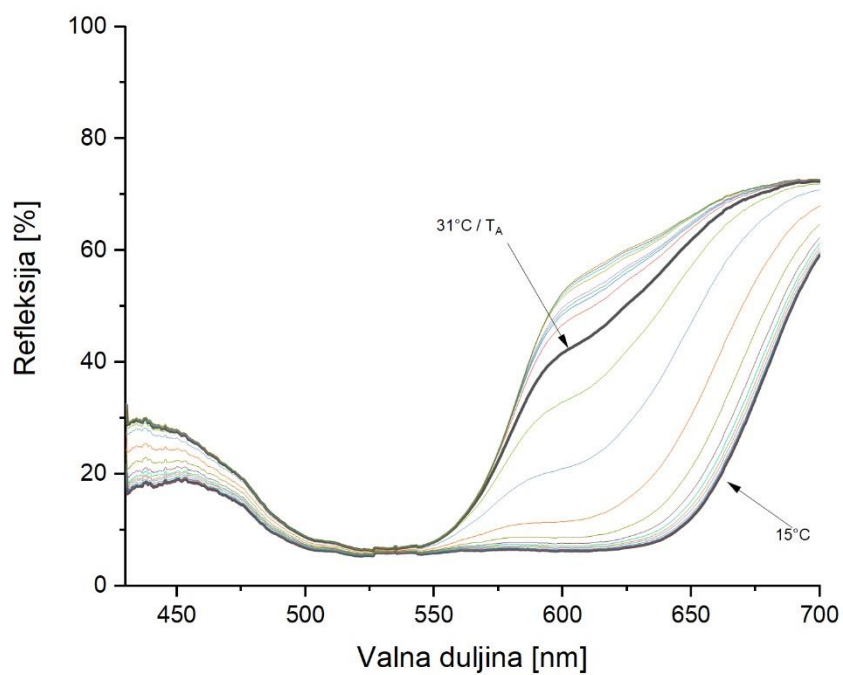


Slika 21. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI45 starenog 12 sati (hlađenje)

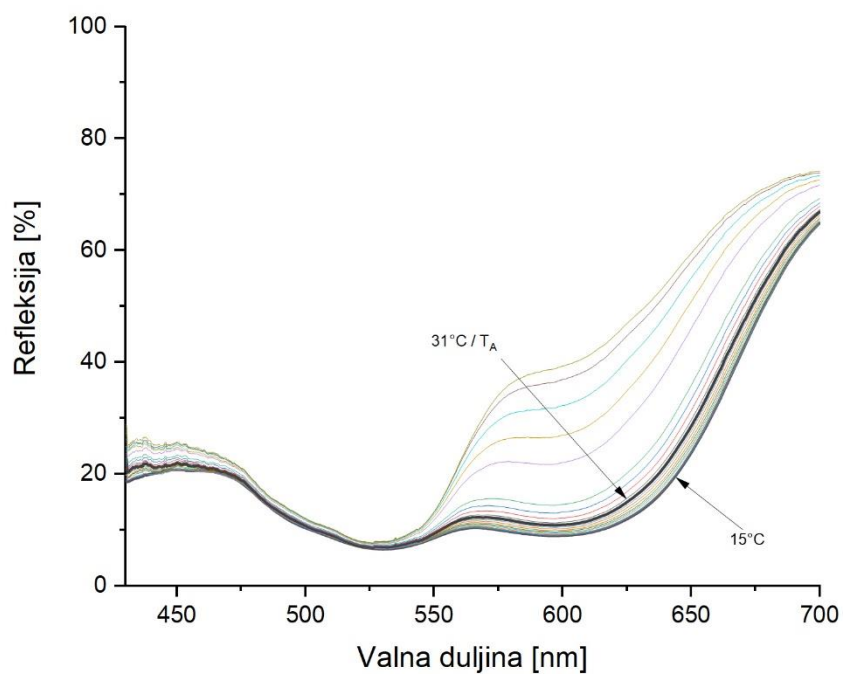
Slike 22.-28. prikazuju krivulje spektralne refleksije uzoraka otisnutih termokromnom tiskarskom bojom CTI31, koja na aktivacijskoj temperaturi od 31°C prelazi iz ljubičaste u ružičastu boju. Mjerenja su vršena na temperaturama 15°C-60°C u oba smjera.



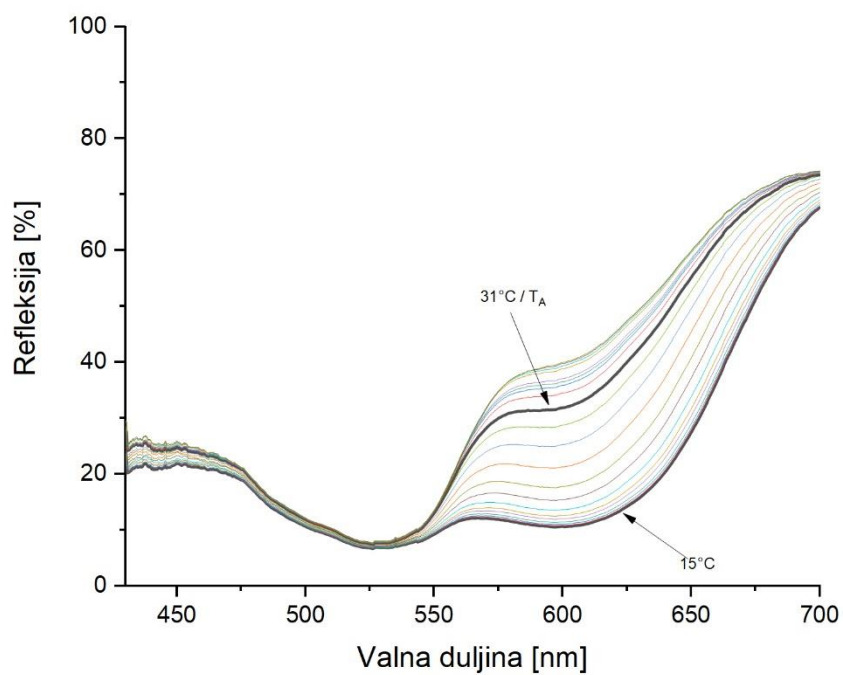
Slika 22. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka CTI31 (zagrijavanje)



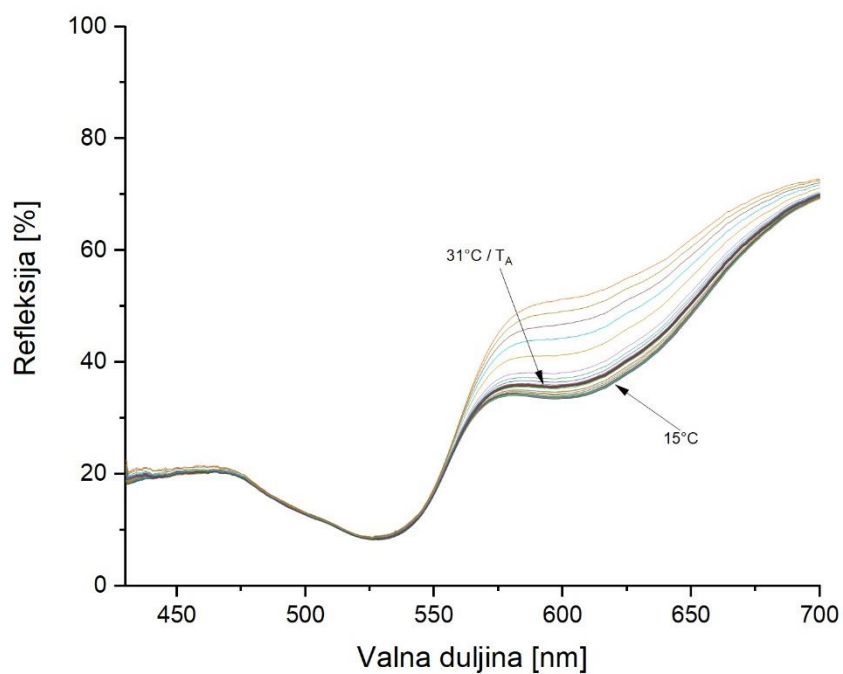
Slika 23. Krivulje spektralne refleksije nestarenog uzorka CTI31 (hlađenje)



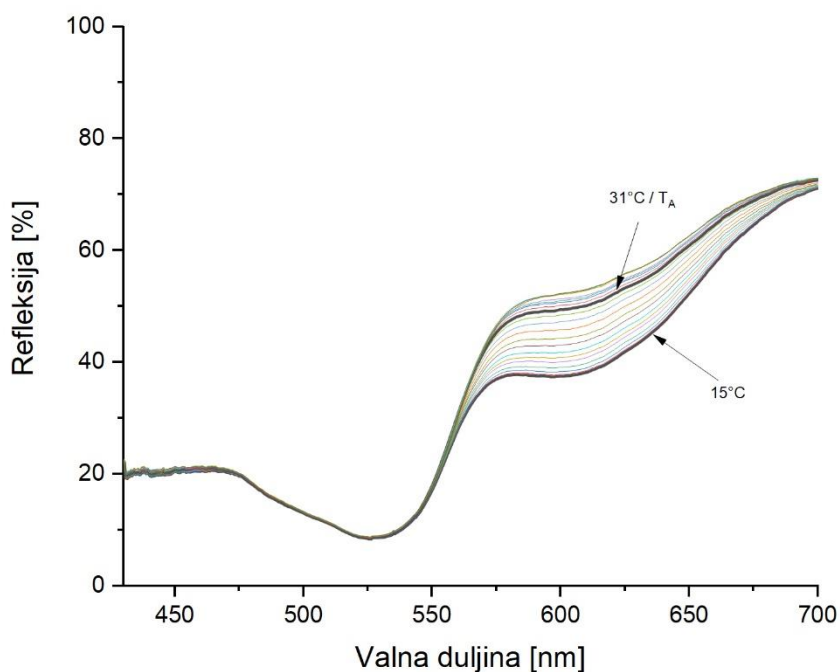
Slika 25. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI31 starenog 6 sati (zagrijavanje)



Slika 26. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI31 starenog 6 sati (hlađenje)



Slika 27. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI31 starenog 12 sati (zagrijavanje)

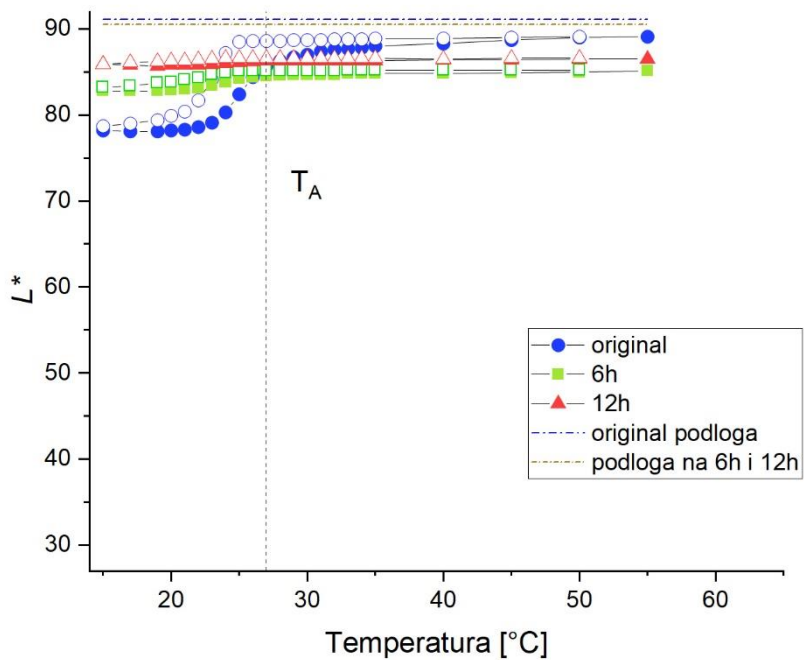


Slika 28. Krivulje spektralne refleksije uzorka CTI31 starenog 12 sati (zagrijavanje)

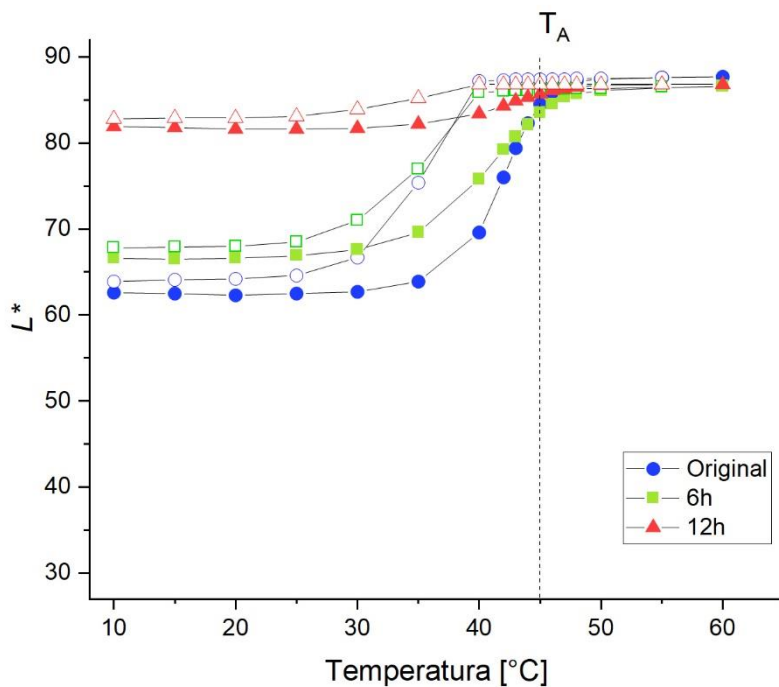
Na slikama spektralnih krivulja moguće je uočiti kako se povećanjem temperature boja mijenja, ili u slučaju TC27 gubi (krivulje se približavaju spektralnoj krivulji tiskovne podloge), a hlađenjem se vraća u početno stanje. Promjena boje je postupna i kontinuirana te se spektralne krivulje svih uzoraka razlikuju pri zagrijavanju i starenju uzorka na istoj temperaturi. Starenjem se smanjuje dinamika promjene boje, a nakon starenja od 12 sati termokromni efekt se i potpuno gubi.

#### 4.2. CIELAB parametri boje

Slike 29. do 31. prikazuju grafove ovisnosti svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka na uzorcima svih vremena starenja, radi preglednosti histereze i puta boje, s pripadnim temperaturama aktivacije. Puni simboli označavaju smjer zagrijavanja, a linijski smjer hlađenja.

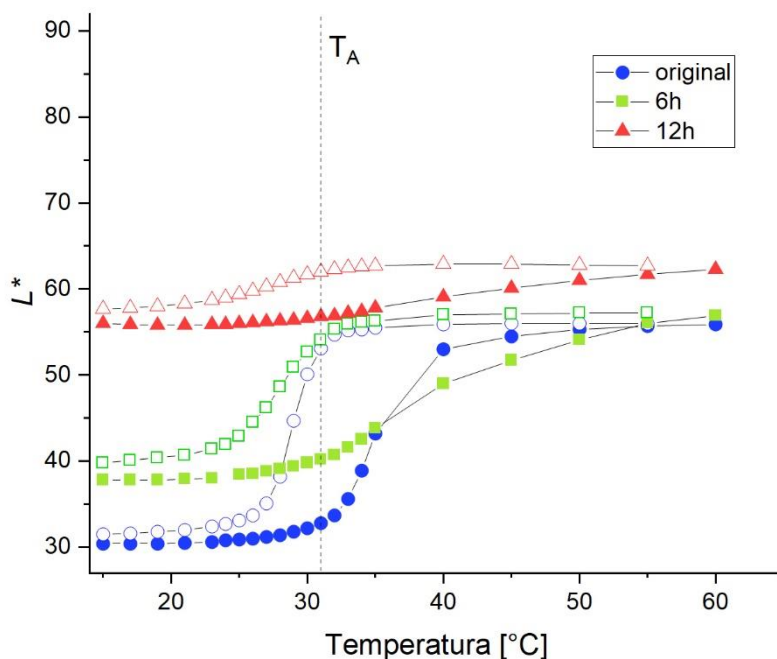


Slika 29. Ovisnost svjetline o temperaturi za TC27



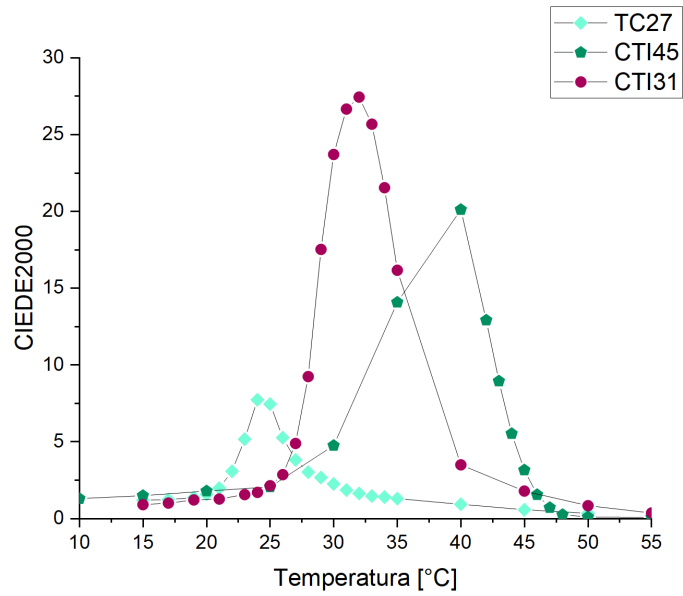
Slika 30. Ovisnost svjetline o temperaturi za CTI45





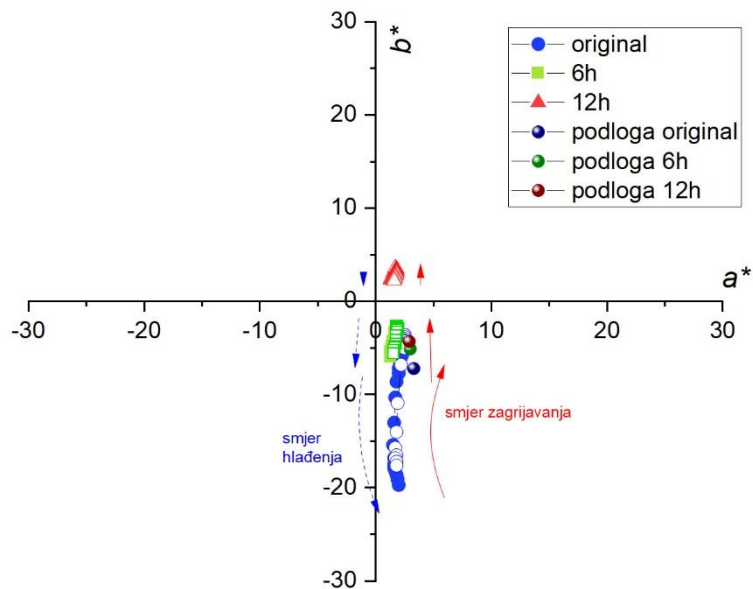
Slika 31. Ovisnost svjetline o temperaturi za CTI31

Na slici 32. jasno je vidljiva razlika istih uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju. Uzrok tome je histereza - pojava gdje rezultati kolorimetrijskih mjerenja uzorka pri istoj temperaturi u smjeru zagrijavanja i hlađenja nisu identični. Do ovoga dolazi jer termokromni sustav ima memoriju, iz čega slijedi da je za predviđanje puta boje potrebno znati smjer u kojem su se mjerenja prethodno izvršavala, unatoč reverzibilnosti uzorka[1]. Histerezu je moguće prikazati pomoću svih CIELAB parametara ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ), kao i formulom CIEDE2000.

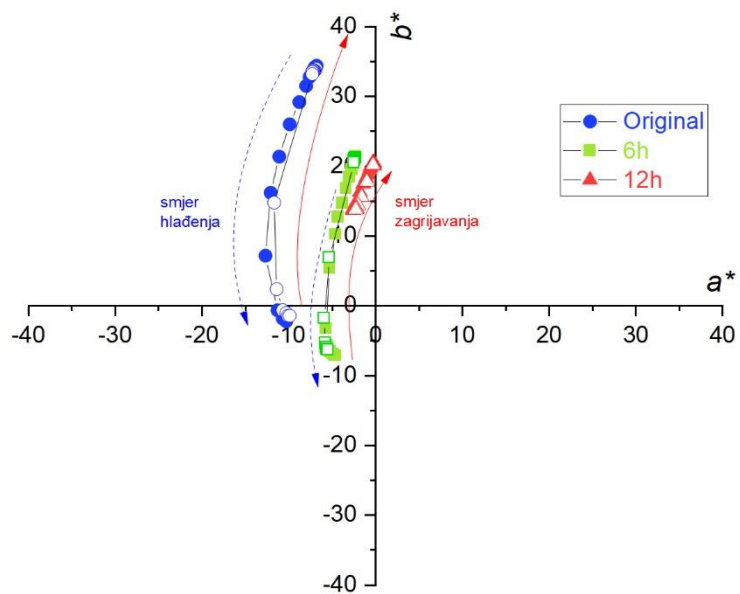


Slika 32. Ovisnost CIEDE2000 vrijednosti nestarenih uzoraka o temperaturi

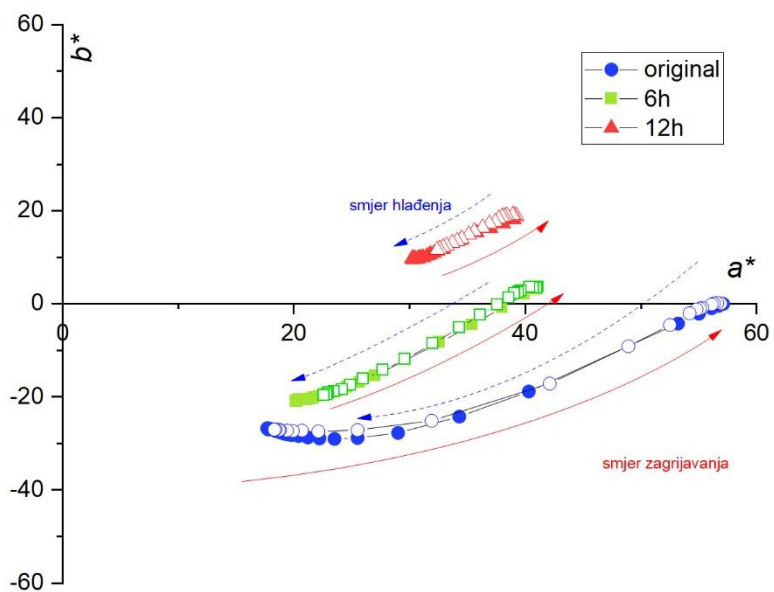
Slike 33. do 35. prikazuju promjene  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti ( $a^*, b^*$  dijagrame) CIELAB sustava pri promjeni temperature te smjerove zagrijavanja i hlađenja uzoraka.



Slika 33.  $a^*, b^*$  dijagram za uzorke TC27 pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 34.  $a^*, b^*$  dijagram za uzorke CTI45 pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 35.  $a^*, b^*$  dijagram za uzorke CTI31 pri zagrijavanju i hlađenju

Iz slika 33. do 35. moguće je uočiti kako se starenjem uzorka smanjuje raspon promjene boje, naročito kod termokromne boje TC27, kod koje se već nakon 6 sati ubrzanog starenja kromizam gubi gotovo u potpunosti.

## 5. ZAKLJUČCI

Mjerenja su vršena na dvije ofsetne i jednoj sitotiskarskoj reverzibilnoj termokromnoj boji na bazi leukobojila različitih temperatura aktivacije na papiru s 33% recikliranih vlakana. Rezultati ukazuju da je promjena obojenja uzoraka termokromnih boja na bazi leukobojila uvijek kontinuirana i postupna, te se iz histereze na najnižim temperaturama mjerenja može zaključiti da je efekt termokromizma na ovim uzorcima reverzibilan.

Starenjem uzoraka gubi se dinamika promjene boje. Razaranje termokromnog efekta prilikom starenja najvidljivije je na uzorku TC27, dok CTI31 i CTI45 bolje podnose starenje, što navodi na zaključak kako stabilnost ovisi o načinu sušenja, pa prema tome i vezivu koje je korišteno, čak i kod boja otisnutih istom tehnikom na istom papiru, kao u slučaju TC27 i CTI45. Unatoč relativnoj stabilnosti CTI45 i CTI31 termokromnih boja, rezultati mjerenja na uzorcima na kojima je izvršeno ubrzano starenje od 12 sati pokazuju da nijedna boja nije prikladna za upotrebu gdje će biti izložene izraženom UV zračenju bez dodatne zaštite.

## 6. LITERATURA

1. Kulčar R., Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički Fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
2. Nakasuji N., Kataoka T., Inagaki H., Nakashima S. Thermochromic materials, United States Patent 4028118, 07.06.1977.
3. Mood Rings, Fashion, Costume, and Culture: Clothing, Headwear, Body Decorations, and Footwear through the Ages, 2014.,  
<https://www.encyclopedia.com/fashion/encyclopedias-almanacs-transcripts-and-maps/mood-rings> (20.06.2019.)
4. Ferrara M., Bengisu M., Materials that Change Color, Springer International Publishing, 2014.
5. Granqvist C.G. (2015.). Electrochromics and thermochromics: towards a new paradigm for energy efficient buildings,  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785316000031> (09.06.2019.)
6. Friškovec M., Kulčar R., Gunde M. K. (2013). Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks, Color. Technol. str. 214-222
7. Woodhead Publishing Series in Textiles (2015.) Advances in Smart Medical Textiles: Treatments and Health Monitoring, Woodhead Publishing
8. Jakovljević M., Tomašegović D., Kulčar R., Friškovec M., Gunde M. K. (2017.) Colorimetric description of thermochromic printing inks, Acta Graphica, str. 7-13
9. Seeboth A., Lötzh D. (2013.) Thermochromic and Thermotropic Materials, Pan Stanford Publishing
10. Petrić M., Svjetlostabilnost sitotiskarskih termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017
11. Kipphan H. (2001.), Handbook of Print Media, Heidelberg
12. [http://www.cofomegra.it/www.cofomegra.it/documents/SOLARBOX\\_Depliant.pdf](http://www.cofomegra.it/www.cofomegra.it/documents/SOLARBOX_Depliant.pdf) (20.06.2019.)