

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB**

Bruno Tintor

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, 2020.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB**

Smjer: Tehničko-tehnološki

**ZAVRŠNI RAD**  
**EFEKT INTERFERENCIJE I PRIMJENA U**  
**GRAFIČKOJ REPRODUKCIJI NA INTERFERENTNE**  
**PIGMENTE**

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Džimbeg-Malčić

Student:

Bruno Tintor

Zagreb, 2020.

Rješenje o odobrenju teme završnog rada i imenovanju mentora

## **SAŽETAK**

*Relativno novonastali pigmenti s posebnim učinkom počeli su dobivati na značajnosti krajem 20. i početkom 21. stoljeća. Glavna karakteristika takvih pigmenata je njihov opčinjujući sjaj te efekt prelijevanja boja. Takav posebni sjaj se generira efektom interferencije, koja ovisi o debljini sloja i kutu upada zrake svjetlosti na površini tih tankih filmova. Prvi prirodni pigment takvog efekata je biserni pigment, koji je očarao ljude i tijekom godina utjecao na razvitak sintetičkih proizvoda koji bi postigli isti taj efekt. Daljnim razvitkom tih pigmenata proizašla je i potreba za preciznijim instrumentima koji su nužni za mjerenje njihovih svojstava. Pigmenti s posebnim učinkom su preplavili globalna tržišta raznih industrija, pogotovo grafičku industriju, koja je sada praktički nezamisliva bez njih.*

**KLJUČNE RIJEČI:** efekt interferencije, biserni pigment, grafička industrija

# SADRŽAJ

|        |                                                                                             |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | UVOD .....                                                                                  | 1  |
| 1.1.   | Double-slit eksperiment.....                                                                | 1  |
| 1.2.   | Interferencija na tankim filmovima .....                                                    | 2  |
| 2.     | PIGMENTI.....                                                                               | 4  |
| 2.1.   | Optička svojstva pigmenata .....                                                            | 5  |
| 3.     | Pigmenti s posebnim učinkom .....                                                           | 7  |
| 3.1.   | Goniokromizam .....                                                                         | 7  |
| 3.1.1. | Interferencija na tankom filmu.....                                                         | 9  |
| 3.1.2. | Interferencija na više slojeva .....                                                        | 12 |
| 3.1.3. | Fotonski kristali.....                                                                      | 13 |
| 3.2.   | Pigmenti koji postižu goniokromatski efekt.....                                             | 14 |
| 3.3.   | Biserni/sedefasti pigmenti .....                                                            | 16 |
| 3.3.1. | Glavna svojstva bisernih pigmenata .....                                                    | 17 |
| 4.     | Pigmenti s posebnim učinkom bez slojne strukture – pigmenti bez supstrata .....             | 19 |
| 4.1.   | Prirodna esencija bisera.....                                                               | 19 |
| 4.2.   | Osnovni olovni karbonat.....                                                                | 19 |
| 4.3.   | Bizmutov oksiklorid .....                                                                   | 20 |
| 4.4.   | Liskunasti željezov oksid (mica – tinjac ili liskun) .....                                  | 21 |
| 4.5.   | Pahulje titanijske oksida (TiO <sub>2</sub> ).....                                          | 21 |
| 5.     | Pigmenti s posebnim učinkom formirani prevlakom supstrata .....                             | 22 |
| 5.1.   | Pigmenti tinjca – metalni oksidi .....                                                      | 22 |
| 5.1.1. | Sljubka od titanijske dioksida.....                                                         | 23 |
| 5.1.2. | Sljubka od željezovog(III) oksida.....                                                      | 24 |
| 5.2.   | Pigmenti bazirani na pahuljicama silicijske dioksida (SiO <sub>2</sub> ).....               | 25 |
| 5.3.   | Pigmenti bazirani na pahuljicama aluminijske oksida (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ..... | 27 |
| 6.     | Mjerenja i geometrije interferencijskih pigmenata .....                                     | 28 |
| 7.     | Primjena efekta pigmenata u grafičkoj industriji.....                                       | 30 |
| 7.1.   | Proizvodi otisnuti bisernim pigmentima.....                                                 | 31 |
| 7.2.   | Specifičnosti tiska efekta pigmenata u raznim tehnikama tiska .....                         | 32 |
| 7.2.1. | Fleksografski tisak .....                                                                   | 32 |
| 7.2.2. | Duboki tisak .....                                                                          | 33 |
| 7.2.3. | Ofset.....                                                                                  | 33 |
| 7.2.4. | Sitotisak .....                                                                             | 34 |
| 7.2.5. | Inkjet .....                                                                                | 34 |

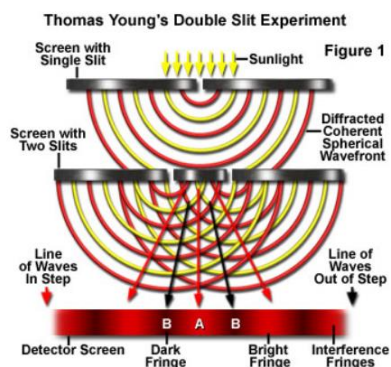
|                     |    |
|---------------------|----|
| 8. Zaključak .....  | 35 |
| 9. LITERATURA ..... | 36 |

# 1. UVOD

## 1.1. Double-slit eksperiment

Thomas Young, fizičar s početka 19. stoljeća pokazao je efekt interferencije dokazujući da je svjetlost valni fenomen, te je pretpostavio da su različite boje svjetlosti sastavljene od valova različitih duljina. To je bilo suprotno uobičajenom mišljenju u to vrijeme, koje je bilo naginjalo teoriji da je svjetlost tok čestica. 1801. Young je proveo eksperiment pružajući važne dokaze da vidljiva svjetlost ima svojstva poput valova. Ovaj klasični eksperiment, često nazvan "Pokus sa dvostrukom pukotinom" (Double slit experiment eng.), će se objasniti u nastavku:

Kako bi testirao svoju hipotezu, Young je smislio genijalan eksperiment. Koristeći sunčevu svjetlost koja prolazi kroz malu pukotinu kao izvor koherentnog osvjetljenja, projicirao je zrake svjetlosti koje izlaze iz pukotine na drugi zaslon koji je sadržavao dva proreza smještena jedan pored drugog. Svjetlost koja je prolazila kroz proreze tada je trebala pasti na zaslon. Young je primijetio da su se, kada su prorezi bili veliki, međusobno udaljeni i blizu zaslona, na zaslonu bi se stvorile dvije preklapajuće mrlje svjetlosti nastale prekrivanjem koherentnih valova svjetlosti. Međutim, kada je smanjio veličinu proreza i zbližio ih, svjetlost koja je prolazila kroz proreze i na ekran stvarala je različite pojaseve boja odvojene tamnim područjima točnim serijskim redoslijedom. Young je smislio pojam interferencije kako bi opisao nastale pojaseve i shvatio je da se te obojene trake mogu stvoriti samo ako svjetlost djeluje poput vala.

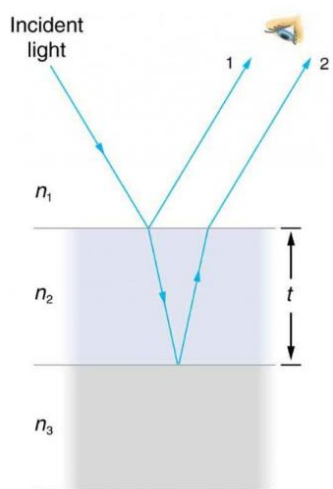


Slika 1. Youngeov pokus [1]

## 1.2. Interferencija na tankim filmovima

Važna karakteristika svjetlosnih valova je njihova sposobnost da, u određenim okolnostima, međusobno interferiraju. Većina ljudi svakodnevno promatra neku vrstu optičkih smetnji ili interferencije, ali ne shvaća što se događa da bi se taj fenomen stvorio. Jedan od najboljih primjera interferencije je svjetlost reflektirana tankim filmovima ili mjehurić sapunice koji odražava razne lijepe boje kad je bojama osvjetljavaju prirodnim ili umjetnim izvorima svjetlosti.

Ova dinamična interakcija boja proizlazi iz istodobne refleksije svjetlosti s unutarne i vanjske površine mjehurića. Dvije su površine vrlo blizu jedna drugoj (debele samo nekoliko mikrona), a svjetlost koja se odbija od gornje i donje površine filma može interferirati. Upadna svjetlost samo se djelomično reflektira s gornje površine filma (zraka 1). Ostatak ulazi u film i svjetlost se djelomično reflektira s donje površine. Dio svjetlosti reflektiran s donje površine može izaći iz filma (zraka 2) i prouzrokovati interferenciju svjetlosti koja se odbija od gornje površine (zraka 1). Budući da zraka koja ulazi u film (zraka 2) prelazi veću udaljenost, ona može biti u fazi ili izvan nje u odnosu na prvu zraku. [1]



Slika 2. Svjetlost koja upada na tanki film djelomično se reflektira (zraka 1), a djelomično se lomi na gornjoj površini. Lomljena zraka djelomično se reflektira na donjoj površini i pojavljuje se kao zraka 2. Te će zrake interferirati ovisno o debljini filma i indeksu loma različitih medija. [1]

Kad se svjetlost reflektira od medija čiji je indeks loma veći od indeksa loma u kojem se širi, dolazi do promjene faze od  $180^\circ$  (ili pomaka  $\lambda / 2$ ), u suprotnom neće doći do promjene u fazi.

Da bi došlo do interferencije, valovi svjetlosti moraju biti koherentni, tj valovi moraju imati:

- Razliku između faza koja se neće mijanjati u vremenu
- Identične valne duljine
- Identične amplitude

Ukupna amplituda uzrokovana kombinacijom valova je algebarska suma amplitude svakog vala pojedinačno. Ako valovi zbrajanjem daju veći val (razlika faza je nula ili jedna valna duljina), oni interferiraju konstruktivno, a ako se smanjuje ukupna amplituda razlika faza je pola valne duljine, oni interferiraju destruktivno.

## 2. PIGMENTI

Riječ pigment potječe od latinskog, pigmentum, što znači obojana tvar.

Od davnih vremena, okruženi smo pigmentima, naime ne postoji dio prirode koji nije obojan pigmentima. Prvo su pigmenti bili razvrstavani prema biološkom porijeklu, jer je pigment nositelj boja kod živih organizama koji se nalazi unutar njihovih stanica ili staničnih membrana u obliku vrlo sitnih zrnaca ili kristalića. U današnje vrijeme pigmenti se koriste u razne industrijske svrhe, te nema skoro nikakve površine, oblikovane ljudskom rukom, a da nije prekrivena pigmentima.

Pigment je tvar koja izgleda obojeno zbog selektivne apsorpcije i refleksije svjetla, obično se koriste u obliku praha zajedno s vezivom i drugim sastojcima. Pigmenti su nositelji obojenja. Valja razlikovati pigmente od bojila, koji su netopivi u vodi i/ili vezivima u kojima se raspršuju u finom prahu.

“Pigmenti su tvari koje dolaze u obliku sitnih, zrnatih i tvrdih čestica koje se najčešće upotrebljavaju u dekorativne, optičke i zaštitne svrhe. Ponaprije su pigmenti većinom obojeni, te služe kao tvari koja daju obojenje raznim sredstvima za prekrivanje površine, poput boja i lakova, odnosno daju obojenje tiskarskim bojama.” [3]

Prema kemijskom sastavu pigmenti se dijele na organske i anorganske, a osnovno na prirodne i sintetičke pigmente. Odlika je anorganskih pigmenata što im je boja postojana, velike su pokrivne moći, otporni su prema djelovanju atmosferilija, otapala i topline i njihova je proizvodnja relativno jeftina. Anorganski se pigmenti proizvode mnogo više u odnosu na organske pigmente. Zbog lakšeg sporazumijevanja i klasifikacija, pigmenti se jednoznačno određuju imenom i šifrom po indeksu boja (eng. Color index).

Pigmenti se također mogu podijeliti na tri vrste: apsorpcijske, metalne i interferencijske pigmente. Konvencionalni organski i anorganski pigmenti su klasificirani kao apsorpcijski pigmenti jer apsorbiraju određene valne duljine upadne svjetlosti. Podražaj boje je uzrokovan preostalim valnim duljinama bijele svjetlosti, tj. reflektirani dio vidljive svjetlosti. Na primjer, površina ultramarin plavog pigmenta reflektira dio svjetlosti koji uzrokuje plavi

podražaj, a apsorbira sve ostale valne duljine. Titanij bijela reflektira svu upadnu svjetlost, a ne apsorbira ništa, dok čađa apsorbira sve, a ne reflektira ništa. Apsorpcijski pigmenti ne pokazuju nikakvi sjaj i jednodimenzionalni su. Metalik pigmenti sastoje se od vrlo malih ravnih komada aluminijske, bronce, cinka, bakra, srebra ili drugih metala koji reflektiraju svjetlost i tako stvaraju metalni sjaj. Takvi su pigmenti dvodimenzionalni ili metalik pigmenti i najčešće se upotrebljavaju u proizvodnji metaliziranih lakova u automobilske industriji. [4]

Sedefasti pigmenti ili pigmenti bisernog sjaja se ističu svojim posebnim optičkim učinkom, kao biserni sjaj ili prelijevajuće interferencijske boje, pa se stoga i nazivaju interferencijskim pigmentima. Interferencijski pigmenti sastoje se od vrlo tankih listića, koji su za razliku od metalnih pigmenata, djelomično prozirni te snažno lome svjetlost. Sastoje se od različitih slojeva metalnog oksida taloženog na tinjac (mica), prirodni mineral. Svjetlost koja pada na površinu ovih pigmenata se lomi, odbija i raspršuje u slojevima koji čine sami pigment. Interferencijom reflektiranih i lomljenih tj. transmitiranih zraka svjetlosti stvaraju se izmjenjujuće boje, pri kojoj se najintenzivnija boja vidi pod kutom refleksije. Boje nastale interferencijom su ovisne o kutu promatranja i osvjetljenja, i mijenjati će se sa njihovom komplementarnom bojom dok se kut mijenja. Kao rezultat, interferencijski pigmenti se smatraju trodimenzionalnima.

## **2.1. Optička svojstva pigmenata**

Od raznih svojstava pigmenata, optička svojstva su među važnijima, jer su određena s obzirom na ponašanje svjetlosti u interakciji s pigmentom. Svjetlost može kroz tvar prolaziti, od nje se reflektirati ili biti apsorbirana. Ako svjetlost samo prođe kroz tvar ona će ostati bezbojna, crne tvari karakterizira potpuna apsorpcija, a bijele potpuna refleksija svjetlosti. Djelomična apsorpcija vidljive svjetlosti uzrok je obojenosti neke tvari. Tvar je, dakle, obojena ako selektivno apsorbira elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina u području od 380 do 760 nm (vidljiva svjetlost), a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina tog područja.

"O optičkim svojstvima uvelike ovisi upotrebljivost pigmenta u praksi, pa prema tome i njihova vrijednost i cijena". [3]

Stoga je važno jednoznačno odrediti značenja pojedinih optičkih svojstava pigmenata.

Osim boje koju pigment daje, za kvalitetnu i točnu primjenu nekog pigmenta su važna optička svojstva poput jakosti boje, pokrivne moći, neprozirnosti, moći raspršenja i posvjetljenja i tako dalje. Tako se jakost boje smatra kao sposobnost neke boje da promijeni obojenje već ranije obojane podloge, a pokrivna moć, kao jedna od najvažnijih svojstava nekog pigmenta, je sposobnost pigmenta, nanesenog u obliku premaza, da prekrije cijelu podlogu tako da se ona više ne vidi. Ujedno se i moć posvjetljenja može shvatiti kao općenito povećavanje refleksije svjetlosti u odnosu na premaz nekog pigmenta. Da bi mjerenja tih svojstava pigmenata bila točna i univerzalna, moraju se točno odrediti definicije opsega mjerenja i instrumenti za njihovo mjerenje. [3]

### 3. Pigmenti s posebnim učinkom

"Vođeni trendovima u modi, automobilske industriji i drugim potrošačkim tržištima, pigmenti koji stvaraju posebne efekte poput boje ukrasne teksture ovisne o kutu imaju sve veći ekonomski značaj i mogu se pronaći u raznim industrijskim proizvodima i aplikacijama za krajnje korisnike." [5]

Pigmenti s posebnim učinkom primjenjuju se sve više u raznim područjima industrije jer omogućavaju mnoge posebne i specifične optičke efekte, od plastike i automobilske prevlake do kozmetike.

Takvi pigmenti se najviše koriste u dekorativne svrhe, naročito zbog:

1. Iluzije optičke dubine koja nastaje rasporedom mnoštva poluprozirnih, tromboitnih čestica bisernog pigmenta. Takav dojam optičke dubine je rezultat refleksije svjetlosti između pigmenta i veziva, te na graničnim slojevima samog efekt pigmenta. Biserni se pigmenti mogu naći u bojama od više od 40% automobila u SAD-u i 30% u Europi.
2. Suptilanog i zapanjujućeg efekta boje koja je ovisna o kutu gledanja i upada svjetlosti. Posljedica toga je da se pigmenti s posebnim učinkom često primjenjuju u raznim aplikacijama zbog njihovih estetskih i upadljivih privlačnosti.
3. Sposobnosti imitacije efekta prirodnih bisera u dugmadima, plastičnim bocama i na mnogim drugim objektima, materijalima i industrijama. [6]

#### 3.1. Goniokromizam

Goniokromizam (ili iridescencija) je pojava koja se događa na površinama određenih materijala uzrokuje da se opažaj boje mijenja promjenom kuta promatranja ili osvjetljavanja. Najprimjetnija je promjena tona boje, dok nije zanemariva ni promjena u zasićenju i svjetlini. Svi materijali koji imaju navedena svojstva, nazivaju se goniokromatski materijali.

Ljudi uvijek budu očarani kada vide bilo što u prirodi s mnoštvom boja, ili kada se boje mijenjaju ovisno o njihovoj točki gledišta. Bilo da gledaju biser, prozirna krila muha i vretenca, gotovo metalne boje krila buba i leptira, perje kolibrića i pauna, ili školjka, biljka

ili minerala, odmah su privučeni njihovom prelijevajućom bojom ili iridescencijom (od latinske riječi, "iris", što znači duga). Pojava goniokromizma na boji mjehura sapunice ili na sloju ulja na vodi. Promatranja upravo tih prirodnih materijala i živih organizama su podloga ka razvitku materijala kojim se efekt goniokromizma može replicirati.



Slika 3. Primjer efekta goniokromizma na perjima paunova [7]

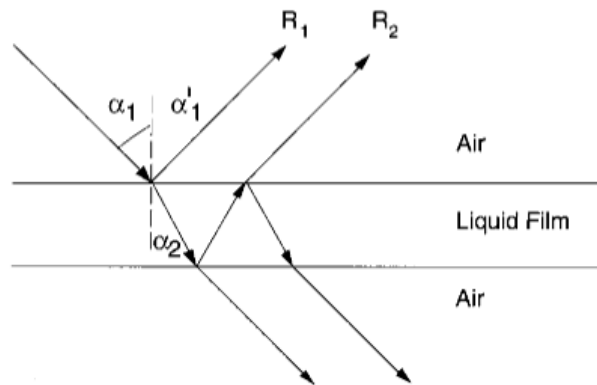
Većina materijala, ima jedan pigment koji daje obojenje materijalu, dok se promjena tonova različitim kutovima promatranja i osvjetljavanja postiže slojevima polutransparentnog ili transparentnog materijala koji uzrokuje različite optičke efekte. Do tih efekata dolazi zbog interakcije svjetlosti s površinom raznih materijala, gdje dolazi do apsorpcije, refleksije, transmisije i do interferencije svjetlosti, koja je zaslužna za promjenu vidljive valne duljine svjetlosti. Ako određeni materijal ne posjeduje nikakvi pigment, za opažaj boje bit će zaslužna interferencija i difrakcija upadne bijele svjetlosti. Ovisno o strukturi površine materijala i broja transparentnih ili polutransparentnih slojeva možemo podijeliti dobiveni efekt na nekoliko kategorija [7]:

- Interferencija na tankom filmu
- Interferencija na više slojeva
- Fotonični kristali

### 3.1.1. Interferencija na tankom filmu

Interferencijske boje su promatrane na raznim slučajevima vezane uz tanke optičke filmove. Čest je opažaj duginih boja na tankom filmu mjehura sapunice. Takve boje nastaju svjetlosnim valovima koji interferiraju nakon refleksije sa dvije površine filma sapunice. Takve boje isto prevladavaju u životinjskom kraljevstvu. [8]

Važna podloga za razumijevanje fenomena interferencije promatranog na tankim filmovima su fresnelove jednačbe. Tanki film je transparentan ili polutransparentan materijal vrlo male debljine (od nekoliko nanometara do mikrometara) koji ne posjeduje pigmente ali se boja opaža zbog refleksija upadnih zraka svjetlosti sa graničnih površina koje interferiraju jedna s drugom. Dakle, kada se reflektirane zrake sa dvije površine međusobno pridodaju u fazi ili konstruktivno interferiraju, stvara se veliki snop zraka koji promatrač vidi kao određenu boju, te ovisno koju boju će promatrač primijetiti ovisi o kutu promatranja i debljini samog sloja tankog filma.



Slika 4. Interferencija na tankom filmu [8]

Svjetlosna zraka koja upada na površinu tankog filma se prvo djelomično odbija pod upadnim kutom (*slika 8.*) i djelomično se propušta kroz materijal, te mijenja svoj smjer rasprostiranja s obzirom na indeks loma tankog filma. Propuštena svjetlosna zraka se na donjoj površini tankog filma ponovno djelomično odbija pa se odbijena zraka svjetlosti ponovno vraća u prvobitni medij. Te svjetlosne zrake koje se odbijaju od gornje i donje površine tankog filma stupaju u međusobnu interakciju i stvaraju konstruktivnu ili

destruktivnu interferenciju ovisno o razlici faza između navedenih zraka. Doći će do konstruktivne interferencije, tj. do pojačavanja reflektirane svjetlosti, ako je umnožak između zraka svjetlosti jednak razlici faza među njima. U suprotnom slučaju doći će do destruktivne interferencije tj do poništavanja valova svjetlosti. Na određenoj se poziciji na tankom filmu svjetlost selektivno reflektira te se jedna specifična valna duljina pojačava konstruktivnom interferencijom, zove se dominantna valna duljina.

Razlika optičke putanje koju doživljavaju dvije zrake koje konstruktivno interferiraju jednostavno je jednaka dodatnoj udaljenosti koju su svjetlosne zrake morale prijeći u mediju. [8]

Referirajući se na sliku gore, dana je jednačica koja opisuje razliku između optičke putanje dvije upadne zrake svjetlosti glasi ovako:

$$2n_2d \cos \alpha_2$$

gdje je  $n_2$  indeks loma tankog filma,  $\alpha_2$  je kut loma, a 'd' je debljina filma. Uz tu faznu razliku putanje dviju zraka, pojaviti će se i dodatna razlika u pomaku u iznosu od  $\lambda/2$  zbog razlike u fazi koja se pojavljuje ukoliko svjetlosna zraka prelazi iz sredine manjeg indeksa loma u sredinu sa većim, dok u suprotnom slučaju uopće ne dolazi do promjene.

Po [Kinoshita, 2008.] formula za konstruktivnu interferenciju u slučaju mjehura sapunice glasi ovako:

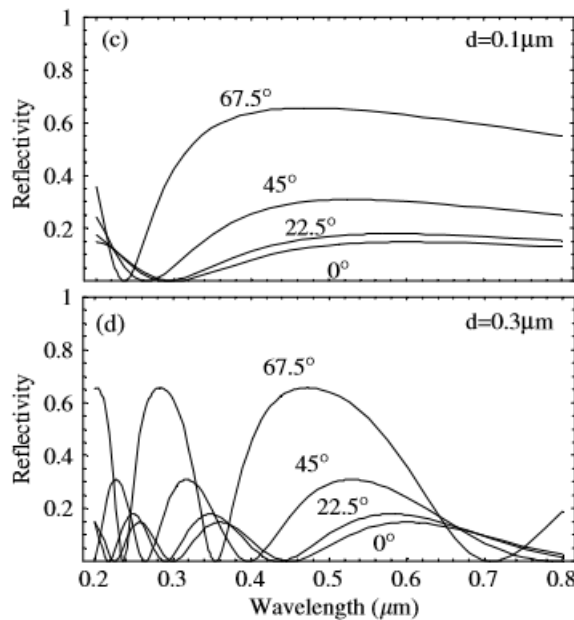
$$2n_2d \cos \alpha_2 + \lambda/2 = n\lambda$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina za koju je refleksija najveća, a 'n' je neki cijeli broj. Valnu duljinu za koju je refleksija najveća određujemo pomoću sljedeće formule [8]

$$\lambda_{\max} = \left( \frac{4n_2d}{2n+1} \right) \left( 1 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \alpha_1 \right)$$

Iz ove jednačice se može zaključiti da se povećanjem upadnog kuta svjetlosti, refleksija zračenja kreće prema kraćim valnim duljinama, te zbog toga boja izgleda plavijom.

Nadalje, sama refleksija će ovisiti o debljini sloja optičkog filma i o indeksu loma materijala kroz koji svjetlost prolazi, što je vidljivo na slici:



Slika 5. Ovisnost refleksije o debljini sloja filma [7]

Refleksija tankog filma ( $n=1.5$ ) u zraku za različite kutove upadnog zračenja sa smjerom okomitim na površinu upadne svjetlosti. Pretpostavlja se da su debljine slojeva (a)  $0.1 \mu\text{m}$  i (b)  $0.3 \mu\text{m}$ . [7]

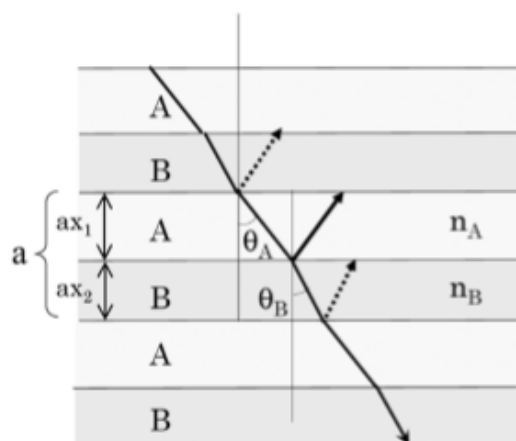
### 3.1.1.1. Primjena tankih filmova

Jedna od primarnih aplikacija tankih filmova je da promjeni ili da smanji boju nekakve površine, prozora ili objekta. Boja tankog filma, bilo u refleksiji ili transmisiji, je kritična u mnogim primjenama, poput antirefektivnih premaza, vodovodnih instalacija, visoko reflektirajućih premaza, nakita, automobilskih dijelova (uključujući i boje) i arhitektonskog stakla. Boja tankog filma rezultira iz njegovih optičkih svojstava: transmisije, refleksije i apsorpcije. Optička svojstva supstrata su najčešće ključna za boju tankog filma. Kada pogledamo kroz prozor vidimo i transmitiranu i reflektiranu svjetlost. Međutim, reflektirana i apsorbirana svjetlost je najvažnija za premaze na strukturiranim komponentama. Također, boja može biti funkcija kuta upadne svjetlosti u odnosu na promatrača.

Za veoma tanke slojeve efekti refleksije unutar supstrata mogu uzrokovati da refleksija varira s debljinom sloja. Tanki se filmovi primjenjuju na površinu supstrata da mu promijene boju, poboljšaju refleksiju, smanju refleksiju ili da promijene polarizaciju. Najkorišteniji tretman za optičku površinu je metalno zrcalo s višeslojnim tankim optičkim filmovima. Međutim, čak i skromni jednoslojni premaz može značajno promijeniti optička svojstva neke površine ili supstrata. Jednostavni tanki metalni film može pretvoriti optička svojstva bilo kakve površine koja se inače ne raspršuje u zrcalo ili visoki reflektor. Premazi tankih filmova visoke refleksije imaju brojne primjene, uključujući zrcala teleskopa i lasera, satelitne optike, arhitektonskog stakla, automobilskih zrcala i prednjih farova, projektoru i još mnogo toga. [9]

### 3.1.2. Interferencija na više slojeva

Interferencijom na više slojeva se postiže mnogo naglašeniji efekt interferencije, zbog spajanja više tankih optičkih filmova različitih indeksa lomova u jednu cjelinu kao što je prikazano na slici. [7]



Slika 6. Interferencija na više slojeva [9]

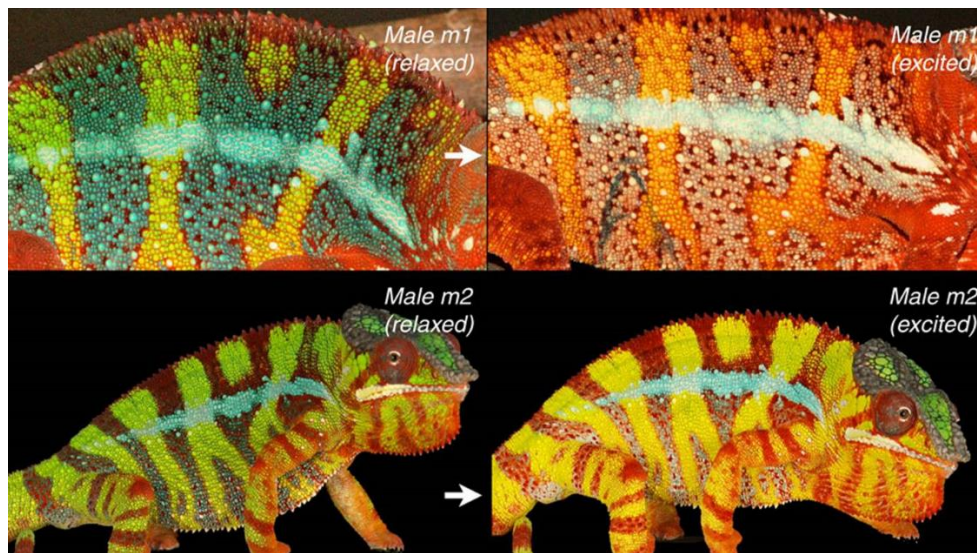
Gledajući dva sloja na slici, A i B, sa debljinama  $d_A$  i  $d_B$ , indeksima lomova  $n_A$  i  $n_B$  i kutovima lomova  $\theta_A$  i  $\theta_B$ , sa pretpostavkom da je  $n_A > n_B$ , faza reflektirane svjetlosti na granicama slojeva A i B će se promijeniti za 180 stupnjeva, te da bi se postigla konstruktivna interferencija upadne svjetlosti mora biti zadovoljena sljedeća jednadžba:

$$2(n_A d_A \cos \theta_A + n_B d_B \cos \theta_B) = m\lambda$$

### 3.1.3. Fotonski kristali

Efekt interferencije se također može postići i fotonskim kristalima. Fotonski je kristal periodična optička nanostruktura koja utječe na kretanje fotona na isti način na koji ionske rešetke utječu na elektrone u krutim tvarima. Mogu se proizvesti za jednu, dvije ili tri dimenzije. Fotonski kristali, u principu, mogu naći primjenu gdje god se mora manipulirati svjetlom. Zrake reflektirane sa pojedinačnih kristala međusobno stupaju u interakciju jedna sa drugim te pojačavaju refleksiju određenih valnih duljina. Fotonski se fotoni u prirodi javljaju u obliku strukturiranih boja kod više vrsta tvrdokrilaca i kod kože kameleona.

Svaki put kada svjetlost reagira sa slojevima kristala guanina, ona se ili reflektira nazad ili se lomi. Ovisno o prazninama između kristalnih rešetaka i valne duljine svjetlosti, svjetlost može konstruktivno interferirati što je uočljivo u dominantnijoj valnoj duljini svjetlosti, ili može destruktivno interferirati što će rezultirati slabljenjem reflektirane zrake. Nakon samo 10 slojeva konstruktivne interferencije, 100% te valne duljine će se reflektirati sa nevjerojatnom učinkovitošću, kao selektivnog zrcala. I tako, kontrolirajući razmak između svojih kristala, kameleon može kontrolirati svoju boju. [7,10]



Slika 7. Fotonički kristali kod kameleona [10]

### 3.2. Pigmenti koji postižu goniokromatski efekt

"Pigmenti su substance koje su praktički netopljive u vezivu. Pigmenti se upotrebljavaju u raznim medijima poput, boja, premaza, plastika, tinta za printanje, materijala za konstrukciju, keramičkih proizvoda, stakla, caklina i kozmetičkih formulacija. [11]

Nastali efekt promjene boje ovisno o kutu promatranja je veoma vizualno privlačan, stoga je i razumljivo što je dosta truda uloženo u proizvodnju i usavršavanje tih materijala. Razvijeni su nizovi novih pigmenata s posebnim učincima, koji se uglavnom koriste za oplemenjivanje već proizvedenog materijala. Uz tiskarsku industriju, pigmenti s posebnim učincima nalaze i primjenu u bojama za automobilsku industriju, u proizvodnji plastičnih materijala i u kozmetičkoj industriji.

Pigmenti se mogu klasificirati i razlikovati obzirom na način na koji djeluju sa svjetlosti na apsorpcijske pigmente i efekt pigmente. Apsorpcijski pigmenti apsorbiraju određene valne duljine svjetlosnih zraka, dok ostale zrake reflektiraju izazivajući opažaj željenog tona boje. Ti su pigmenti zastupljeni u svim bojama, te se bez njih ne bi mogli postići efekti obojenja bilo kakvih površina. Mogu se podijeliti na:

- Bijele pigmente: čestice pigmenta potpuno raspršuju upadnu svjetlost podjednako u svim smjerovima (difuzna refleksija)
- Obojane pigmente: Čestice pigmenta apsorbiraju određene valje duljine vidljive svjetlosti i raspršuju preostale valjne duljine, ovisno o boji (selektivna apsorpcija)
- Crne pigmente: čestice pigmenta apsorbiraju sve valje duljine vidljive svjetlosti (potpuna apsorpcija)

Efekt pigmenti, za razliku od klasičnih (apsorbirajućih pigmenata), daju dodatne efekte boji (poput visokog sjaja, metalik efekta, efekta bisernog sjaja, itd...) složenim refleksijama, lomom, rasipanjem i interferencijom upadne svjetlosti. Pojednostavljeno, efekt pigmenti se mogu svrstati kao metal efekt pigmenti, kod kojih se metalni efekt postiže zrcalnom refleksijom sa površine supstrata, i kao pigmenti s posebnim učinkom (eng. Special effect pigments) kojima se postižu goniokromatski efekti [11].

Pigmenti s posebnim učinkom se, nadalje s obzirom na to koji goniokromatski efekt se postiže, dijele na biserne, interferencijske i difrakcijske pigmente [12]. Ti su pigmenti veoma slični jedni drugima, jer postižu optičke efekte na vrlo slične načine, poput reflektiranja svjetlosti na optički tankim filmovima, kroz supstrate različitih indeksa lomova, te interferencijom.

Biserni pigmenti goniokromatski efekt postižu interferencijom svjetlosti, pa se svrstavaju u grupu interferencijskih pigmenata, iako se jednim dijelom odvajaju od interferencijskih pigmenata zbog prirodnih bisera, koji prirodno proizvode efekt prelijevanja boja i sjaja.

Pojam *biserni/sedefasti* pigment se često primjenjuje za pigmente s posebnim učinkom jer skoro pa svi efekt pigmenti daju efekte bisernog sjaja. Biserni pigmenti se najčešće sastoje od čestica koje nalikuju trombocitima, koje se poravnavaju paralelno sa površinom na koju se postavljaju. To dovodi do karakterističnog sjaja koji proizlazi iz refleksije upadne svjetlosti sa glatke površine pigmenata u obliku trombocita. [11]

"Interferencijski pigmenti su po definiciji efekt pigmenti čija je boja generirana potpuno ili djelomično fenomenom interferencije svjetlosti." [11] Dakle, u biti su to pigmenti koji interferencijom preko višeslojnih tankih filmova stvaraju efekte prelijevanja boja i sjaja, te im se boja mijenja kutom promatranja. Efekt interferencije se postiže filmovima s različitim indeksima loma i debljinama slojeva. Po Kleinu (Klein, 2010) postoje sljedeći pigmenti:

- Pigmenti tekućih kristala (liquid crystal pigments LCP)
- optički varijabilni interferencijski pigmenti (Optical variable interference pigments – OVIP)
- izduženi interferentni filmovi (Extended interference films)

### 3.3. Biserni/sedefasti pigmenti

Pigmenti s posebnim učinkom su prirodni ili umjetni pigmenti, koje karakterizira visoki sjaj i prelijevanje boje s optički tankih filmova. U prirodi visoki biserni sjaj nije ograničen samo na bisere i školjke, jer se može pronaći u mnogo fascinantnih primjera u svijetu ptica, riba, insekata i raznih minerala. Optički principi sjaja prirodnih bisera pokazuju da su brilijantne boje dobivene iz slojevitih biopolimera formiranih bio-polimerizacijom. [11]

Korištenje bisernih pigmenata datira od 1656. godine kada je francuski proizvođač krunica izolirao sjajnu svilenkastu suspenziju ribljih ljuski, te ih primijenio na male perle da stvori umjetni efekt sjaja. Trebalo je 250 godina da se izolira esencija bisera (guanin) i da se razumije efekt bisera. Od 1920. godine pa nadalje proizvedeni su brojni umjetni izvori bisernih boja, ali su samo tradicionalna esencija prirodnih bisera, osnovni olovni karbonati i bizmutovi oksikloridi još danas u upotrebi. Glavni iskorak kod bisernih pigmenata je bila proizvodnja tinjca premazanog s metalnim oksidima. Biserni pigmenti bazirani na tinjcu danas premašuju više od 90% svjetskog tržišta. [13]

Struktura prirodnih bisera, koja se određuje slojevima prozirnih materijala s različitim indeksima loma [11], služila je kao inspiracija za stvaranje višeslojnih pigmenata s posebnim učinkom. Upadno svjetlo se reflektira i donekle raspršuje na granicama slojeva, te su zbog toga njihova optička svojstva određena višeslojnom strukturom bisernih pigmenata. Biserni sjaj, posebna vrsta sjaja koja izgleda kao da proizlazi iz površine objekta, je uzrokovan uzastopnim smanjenjem reflektirane svjetlosti. Također, različiti indeksi loma slojeva dovode do konstruktivne interferencije, što je ujedno i razlog zašto biserni pigmenti pokazuju goniokromatska svojstva.

U praksi, biserni pigmenti se često definiraju svojom interferencijskom bojom, što je dominantna valna duljina svjetlosti koja se reflektira u spekularnom kutu [12]. Dakle, povećavanjem kuta osvjetljavanja i ne mijenjajući poziciju promatrača, dominantna valna duljina reflektirane svjetlosti se pomiče ka kraćim valnim duljinama, tj. prema plavoj boji. Raspon boja koje se mogu promatrati mijenjajući poziciju osvjetljavanja ili promatrača, ovisi o materijalu slojeva pigmenata, kao i o njihovom rasporedu i debljini.

Kao osnovni supstrat koristio se prirodni, te kasnije sintetički tinjac(mica), na koje se talože slojevi različitih materijala poput željezova(III)oksida, titanijev dioksid, silicijev dioksid i tako dalje. Komercijalni uspjeh bisernih pigmenata započeo je 1970-ih, te je dosegao svoj vrhunac 1990-ih kada je pronađen način za sintezu više slojeva različitih materijala na osnovni supstrat. [14]

### 3.3.1. Glavna svojstva bisernih pigmenata

Bisernim pigmentima se postiže klasičan sjaj prirodnih bisera uz suptilne goniokromatske efekte. Oni su vrlo fini pigmenti tinjca u prahu koji su netoksični, inertni i mogu se miješati u gotovo bilo koji viskozni, prozirni medij i primijeniti na skoro sve površine. Nikada neće zahrđati jer nisu metali. Raznolikost završnih efekata koji biserni pigmenti mogu postići su praktički beskrajni, od metalnog sjaja do bisernog svjetlucanja. S obzirom da su biserni pigmenti polutransparentni ili transparentni, mogu se postići razne boje korištenjem primarnih boja i dojam će naposljetku ovisiti o kutu gledanja.

Veoma su fizički stabilni te se mogu koristiti u bojama na bazi vode i otapala. Biserne se boje mogu pripremiti s određenom količinom bisernih pigmenata u jasnom laku ili prozirnem praškastom premazu.

Koncentracija bisernih pigmenata ovisi o vrstama i oblicima koje treba bojati i o samom procesu bojanja i premaza. (slika 8.)

| Paints                 | Concentration (%) |
|------------------------|-------------------|
| Automobiles            | 5-10              |
| Construction Materials | 5-10              |
| Powder Coatings        | 2-7               |
| Plastics               | 5-10              |

Slika 8. koncentracija pojedinih bisernih pigmenata u određenoj industriji [14]

Od kemijskih i mehaničkih svojstava koji pokazuju biserni pigmenti, sljedeći su među najvažnijima:

- otporni na vodu, razrijeđene kiseline i lužine, te organska otapala

- stabilni do temperature od 800 °C i nisu samozapaljivi
- Ne provode struju
- Nemaju magnetska svojstva
- Veoma dobra otpornost prema svjetlu
- Nisu štetni za okoliš i mogu se koristiti na tisku na ambalažama

Nadalje biserne pigmente možemo podijeliti obzirom na njihovu strukturu na pigmente s posebnim učinkom bez slojne strukture, *pigmenti bez supstrata*, i na pigmente s posebnim učinkom formirani prevlakom supstrata. [14]

## **4. Pigmenti s posebnim učinkom bez slojne strukture – pigmenti bez supstrata**

Pigmenti bez supstrata su pojedinačni kristali polikristalnih struktura metala ili sličnih materijala, proizvode se na način da njihova debljina bude namještena da odgovara  $\frac{1}{4}$  valjnih duljina vidljivog spektra. Budući da se sastoje od jednog, najčešće krhkog, homogenog optičkog materijala ne pokazuju dobra mehanička svojstva i samim time nisu idealni za korištenje u procesima tiska. [13, 15]

### **4.1. Prirodna esencija bisera**

Prirodna biserna esencija se izolira kao svilenkasto sjajna suspenzija iz ribljih ljuski. Čestice pigmenata u suspenziji imaju oblik trombocita sa visokim omjerom i sastoje se od (75-97) % guanina i (3-25) % hipoksantina, omjeri između ta dva purina ovise o vrsti pojedinačnih riba. Iz jedne tone riba može se dobiti jedva 250g guanina. Naime, ne postoji nikakvi sintetički način za dobivanje ovakvih struktura kristalnih oblika, te su ljudi ograničeni na prirodnu opskrbu. Stoga, vodena se suspenzija ribljih ljuski vadi pomoću organskih otapala zbog otapanja proteina iz suspenzije. Prirodna esencija bisera je vrlo skupa, ali ima nekih prednosti nad sintetičkim bisernim pigmentima. Pokazuje visoki, ali blagi sjaj (indeks loma od  $n=1.79$  (paraleno) do  $n=1.91$  (okomito)) i relativno nisku gustoću od  $1.6\text{g/cm}^3$ , što smanjuje taloženje u tekućim formulacijama. Takve se disperzije koriste skoro isključivo u skupim kozmetičkim aplikacijama.

### **4.2. Osnovni olovni karbonat**

Osnovni olovni karbonat ( $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ ) je jedan od prvih uspješnih sintetičkih bisernih pigmenata. Spadaju u kategoriju heksagonalnih kristala olovne soli koji se dobivaju izlučivanjem iz vodenih otopina olovnog acetata. S tim otopinama reagira ugljikov dioksid pod detaljno kontroliranim uvjetima. Novonastale čestice u obliku platele su manje od  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  u debljini i dijametra oko  $20\text{ }\mu\text{m}$ , što rezultira omjerom većim od 200.

Zbog njihovog velikog indeksa loma od 2.0 i ravne površine, platele će pokazivati visoki sjaj. Zatim povećavajući debljinu čestica sasvim malo izmijenjenim uvjetima reakcije može se doći do pigmenata sa interferentnim bojama.

Ti su kristali veoma krhki, ali velike gustoće od  $6.14\text{g/cm}^3$  pa se primjenjuju samo u suspenzijama zbog brzog taloženja. Osnovni olovni karbonat se tretira kao stabilizirana disperzija zbog svoje sklonosti k aglomeraciji. Proizvodnja olovnog karbonata se zadnjih godina znatno umanjila zbog njihovih toksikoloških rizika. Manje je od 1000 t efekt pigmenata osnovnog olovnog karbonata proizvedeno godišnje diljem svijeta.

#### **4.3. Bizmutov oksiklorid**

Efekt pigmenti od bizmutovog oksiklorida ( $\text{BiOCl}$ ) se proizvode hidrolizom veoma kiselih ( $\text{pH} < 1$ ) otopina bizmutovih soli uz prisustvo klorida. Kvaliteta tih kristalića može varirati ovisno o koncentraciji bizmuta, temperaturi, kiselosti, tlaku i dodatkom raznih surfaktanata. Oblik kristalića nije platelast, ali se taj oblik i visoki indeks može postići iz prvobitne tetragonalne pipiramidalne geometrije tih kristala. Pigmenti s indeksima loma 1.10-1.15 pokazuju mali sjaj te se korste kao punila u kozmetici. Dok se kristali s većim indeksom loma korste ponajviše u laku za nokte zbog izvrsnog sjaja. Zbog loše svjetlostalnosti i visoke gustoće od  $7.73\text{ g/cm}^3$ , te zbog manjka mehaničke stabilnosti, primjena bizmutovog oksiklorida je ograničena ponajviše na kozmetiku. Trenutno svjetsko tržište navedenih efekt pigmenata je oko 400 t godišnje diljem svijeta.

#### **4.4. Liskunasti željezov oksid (mica – tinjac ili liskun)**

Liskunasti željezov oksid sastoji se od čistog ili dopiranog hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , gustoće  $4.6\text{-}4.8\text{ g/cm}^3$  i tamno sive boje, koji se gotovo isključivo koristi u premazima za zaštitu od korozije. Liskunasti željezov oksid se također može postići hidrotermalnom sintezom u alkalnim medijima, kao i kod prirodnog proizvoda, boja dopiranog zbog tamnijih tonova boje nije privlačna. Ako je značajna količina dopanta (dodataka radi postizanja određenih karakteristika) uključena, omjer se može povećati do 100 što uzrokuje mnogo bolji sjaj. Boja može prijeći iz dosadnih tamnih tonova u privlačnije crvenkasto-smeđe tonove zbog primjena u dekorativnim svrhama. Jedni od najvažnijih dopanta su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  jer svojim karakteristikama poboljšavaju proizvod.  $\text{SiO}_2$  uzrokuje formiranje tankih platela,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  daje veće tanke listiće, a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  smanjuje debljinu.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , kao početni materijal, se zagrije u alkalnoj suspenziji zajedno sa svim konstituentima dopanta do temperature iznad  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , (obično  $250\text{-}300$ ). Listići dopiranog liskunastog željezovog oksida se formiraju u roku od nekoliko minuta do sati. U drugoj fazi reakcije pH se povećava tako da listići rastu i formiraju ravne bazne površine.

#### **4.5. Pahulje titanijeva oksida ( $\text{TiO}_2$ )**

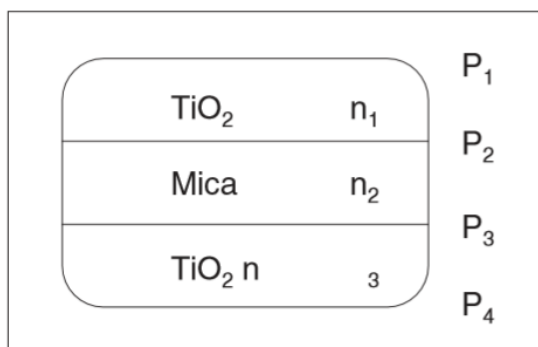
Listići titanijeva oksida se formiraju rastavljanjem kontinuiranog filma  $\text{TiO}_2$ . Najbolji način za njihovo dobivanje je process oplemenjivanja mreže termalnom hidrolizom  $\text{TiOCl}_2$  na površini mreže. Pahulje  $\text{TiO}_2$  bez supstrata se također mogu proizvesti od liskunastih  $\text{TiO}_2$  pigmenata otapanjem supstrata u jakim kiselinama ili hidroksidima. Takvi listići titanijeva oksida su polikristalni i veoma porozni i krhki zbog nedostatka mehaničke podrške supstrata. Zbog tih razloga se ne primjenjuju u mehaničkim aplikacijama gdje se primjenjuje bilo kakvi mehanički stres.

## 5. Pigmenti s posebnim učinkom formirani prevlakom supstrata

Kao što je već spomenuto, pigmenti s posebnim učinkom bez slojne strukture, pokazuju razne mehaničke i kemijske nestabilnosti. Posljedično, proizvedeni su efekt pigmenti koji su bazirani po supstratu koji služi kao mehanička potpora tankim optičkim slojevima.

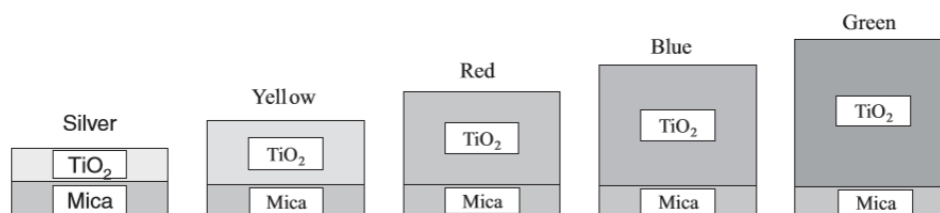
### 5.1. Pigmenti tinjca – metalni oksidi

Dominantnija klasa pigmenata s posebnim učinkom su bazirani na listićima prirodnog tinjca premazanog tankim filmovima transparentnih metalnih oksida. Minerali sljubke su slojeviti silikati, te su biserni pigmenti najčešće bazirani na prozirnog tinjcu (muscovite) ili ponekad na prirodnom ili umjetnom mineralu iz obitelji tinjca, flogopit (Phlogopite). Usporedno s umjetnim supstratima, prirodni tinjac, je jeftiniji i mnogo dostupniji u prirodi. Zbog njene kristalne strukture kao slojeviti silikat, može se rastaviti na tanje listiće debljine 200-500 nm. Dijametri pahulja sljubke su u rasponu 5-200 mikro m. Pigmenti tinjca s prevlakom metalnog oksida zauzimaju više od 90% svjetskog tržišta što ukazuje na njihovu prednost. Takvi pigmenti sljubke imaju tri sloja sa drugačijim indeksima lomova i četiri granične faze P1-P4. Refleksijom svjetlosti među graničnim fazama generira se interferentna svjetlost.



Slika 9. Granične faze pigmenta sljubke premazanog metalnim oksidom [11]

Interferentna boja će ovisiti samo o debljinama gornjeg i donjeg sloja metalnih oksida. Prikaz kako debljina premaza metalnog oksida ovisi o dobivenoj boji vidimo na slici 10.

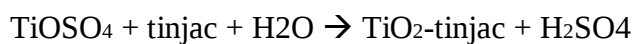


Slika 10. Dobivene boje obzirom na debljinu nanošenog supstrata [11]

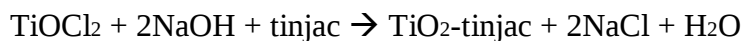
### 5.1.1. Sljubka od titanijeva dioksida

Prvi višeslojni pigmenti su bile sljubke premazane titanijevim dioksidom  $\text{TiO}_2$ . Dva su procesa korištena za premazivanje tinjca u vodenoj suspenziji:

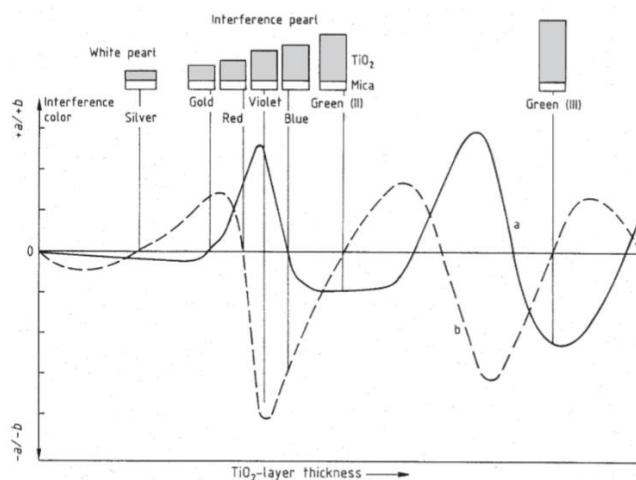
- 1) Homogena hidroliza



- 2) Titracija



Željena interferentna boja određuje debljinu slojeva titanijeva oksida (Slika 11.). Za srebrno bijeli pigment potrebno je 50 nm anatasa (jedan od načina dobivanja  $\text{TiO}_2$  direktnim nanošenjem na tinjac), a za plavu interferentnu boju potrebno je oko 120nm.



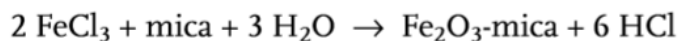
Slika 11. Odnos debljine sloja  $\text{TiO}_2$  o vrsti nastale interferentne boje [11]

TiO<sub>2</sub>-tinjac pigmenti se koriste u svim formulacijama boja konvencionalnih pigmenata gdje je briljantnost i sjaj potreban kao dodatak boji. Primjenjuje se u plastici, premazima, printanju i u kozmetici.

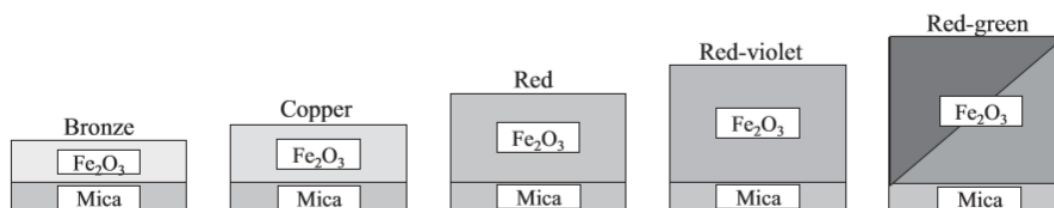
### 5.1.2. Sljubka od željezovog(III) oksida

Kao i kod titanijeva dioksida, željezov(III) oksid je prikladan za premazivanje listića tinjca. Kombinira visoki indeks loma sa dobrom pokrivnošću i izuzetnoj atmosferskoj otpornosti.

Proizvodi se taloženjem željezovih(II) ili željezovih(III) iona u vodenim suspenzijama tinjca i kalcinacijom premazanih čestica na 700-900 C



Željezov(III) oksid kristalizira u alfa-modifikaciji (hematit) nakon kalcinacije. Premazivanjem sljubke slojem željezovog(III) oksida (hematita) debljine 50-150 nm, dobivaju se briljantne i intenzivne boje.



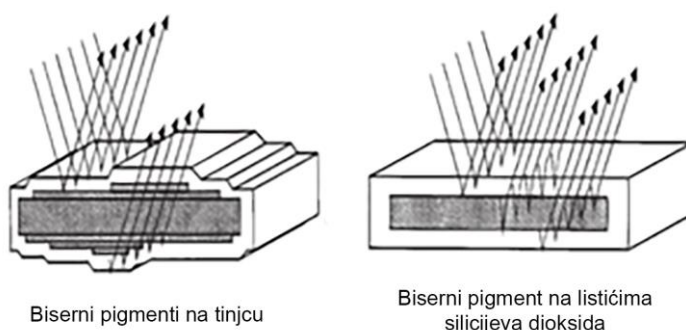
Slika 12. Dobivene boje obzirom na debljinu nanošenog supstrata [11]

Apsorpcijske i interferentne boje se dobivaju istovremeno i ovise o debljinama premaza. Crveni tonovi su posebno intenzivni jer se interferencija i apsorpcija međusobno poboljšavaju.

## 5.2. Pigmenti bazirani na pahuljicama silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ )

Osim prvobitno korištenog supstrata tinjca kao podloge za biserne pigmente, listići silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) imaju neke prednosti u odnosu na obični supstrat tinjca:

- 1) Debljina  $\text{SiO}_2$  supstrata se može kontrolirati za vrijeme pripreme tako da se na kraju dobije pravi troslojni sustav u kojem je interferentna boja jača od one dobivene kod prirodnog tinjca
- 2) Kao umjetni supstrati,  $\text{SiO}_2$  listići nemaju male željezne nečistoće koje bi uzrokovale lagani žuti ton prirodnog tinjca
- 3)  $\text{SiO}_2$  ima manji indeks loma (1.46) od tinjca (1.58), te stoga vodi do jačeg efekta interferencije



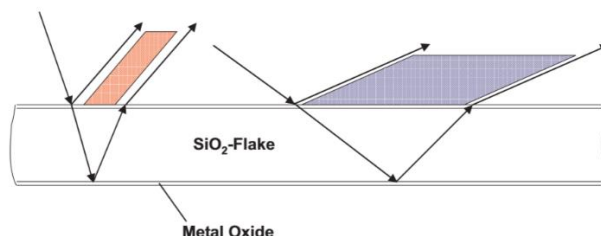
Slika 13. Prikaz metalnog oksida na tinjcu i na pahulji  $\text{SiO}_2$  [11]

Na Slici 13. vidimo poprečni prikaz metalnog oksida na sljubki i metalnog oksida položenog na pahulje  $\text{SiO}_2$ . Listići  $\text{SiO}_2$  su omogućile dodatna svojstva usporedno sa tinjcem:

- Ujednačena i kontrolirana debljina supstrata
- Glatka i ujednačena površina supstrata
- Poboljšana kromatska snaga i čistoća

Listići silicijeva dioksida s premazima metalnih oksida pokazuju izvanredna optička svojstva zbog dobre kontrole debljine supstrata i točno kontroliranog nanosa slojeva metalnih oksida. Boje tih pigmenata pokazuju veliku ovisnost o kutu. Materijali obojani takvim pigmentima će mijenjati izgled obzirom na smjer upadne svjetlosti i na poziciju promatrača. Boja se

mijenja od zlatno-srebrne do zelene, do zeleno-plave, do tamno plave. Promjena boja će se primijetiti čak i pod zatamnjenim uvjetima. Takvi se pigmenti mogu koristiti u automobilske industriji, kozmetičkim formulacijama i u raznim dekorativnim plastikama.

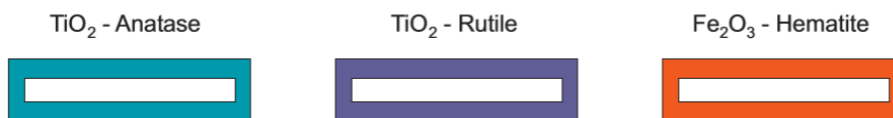


Slika 14. Ovisnost dobivene boje o kutu upadne svjetlosti [13]

Slika 14. pokazuje kako boja varira obzirom na kut gledanja pigmenta  $\text{SiO}_2$  pahulje i na debljinu sloja metalnog oksida

Premazivanje pahulja  $\text{SiO}_2$  je moguće sa

- Titanijevim dioksidom,  $\text{TiO}_2$  (anatas ili rutil)
- Željezov oksid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit)

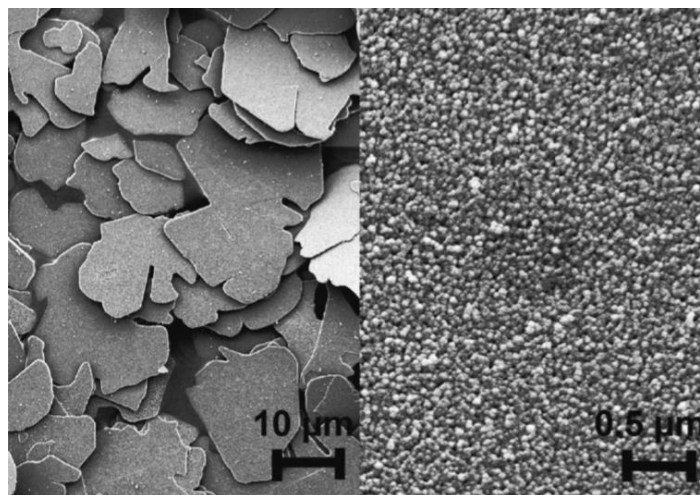


Slika 15. Pahulja  $\text{SiO}_2$  premazana određenim supstratom [13]

Poboljšana snaga boje i visoki sjaj se postiže preciznom kontrolom debljine svih slojeva, i  $\text{SiO}_2$  i metalnih oksida da bi se postigle željene interferentne boje. Donja slika pokazuje poprečni prikaz pahulje silicijeva dioksida premazanog slojevima  $\text{TiO}_2$ . Jasno pokazuje da se debljina sloja  $\text{SiO}_2$  pahulje i  $\text{TiO}_2$  precizno kontrolira.

### 5.3. Pigmenti bazirani na pahuljicama aluminijeva oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Listići aluminijeva oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , korund) se mogu proizvesti dobre optičke kvalitete koristeći kontrolirani proces rasta kristala u rastaljenom natrijevom sulfatu. Nakon pranja, nastanu veoma tanki listići koji se sastoju od korunda pokazuju visoki omjer, suženu distribuciju debljina i veoma glatke površine. Kada se listići  $\text{Al}_2\text{O}_3$  premažu rutilom ili željezovim(III) oksidom, listići će pokazivati prepoznatljivu usmjerenu refleksiju, često opisivanu kao kristalni sjaj, zbog svojstava koje pokazuju poput glatke površine kombinirane sa relativno homogenim debljinama čestica i prilagođenih debljina slojeva metalnih oksida. Taj efekt kristalnog sjaja se često primjenjuje u aplikacijama kod automobilskih boja. Ovi pigmenti pokazuju drukčiju teksturu nego ostali pigmenti iz ove grupe.



Slika 16. Dojam o veličini čestica pahulja aluminijevog(III) oksida [13]

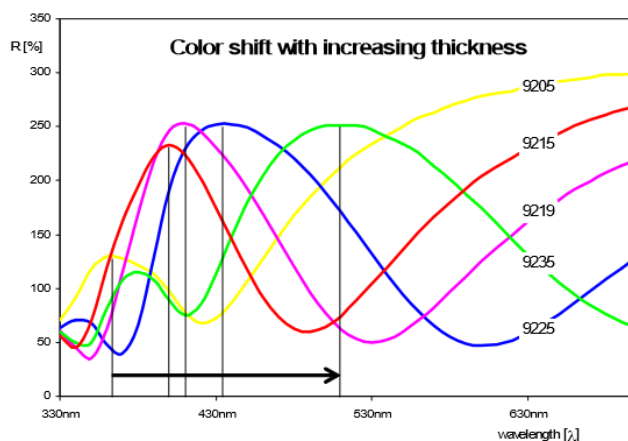
## 6. Mjerenja i geometrije interferencijskih pigmenata

Interferentni pigmenti koriste se u mnogim automobilskim i industrijskim formulacijama boja. Njihova velika popularnost je zbog njihovih fascinantnih međudjelovanja boja i efekata zbog različitih korištenih materijala u slojevitim strukturama interferentnih pigmenata. Refrakcija (lom) i refleksija (odbijanje) svjetlosti na, i unutar tih slojeva uzrokuje interferenciju, što doprinosi odabranim bojama.

Iako je razvojni rad na interferentnim pigmentima doveo do značajnih napredaka tijekom prošlih godina, napredak u područjima vizualnih i instrumentalnih metoda za njihove metode karakterizacije i načine mjerenja nisu uspjeli držati korak s tim napretcima. Među razlozima tog neuspjeha je nedovoljan trud posvećen njihovim optičkim svojstvima, te nedostatak odgovarajućih mjeriteljskih instrumenata. [16]

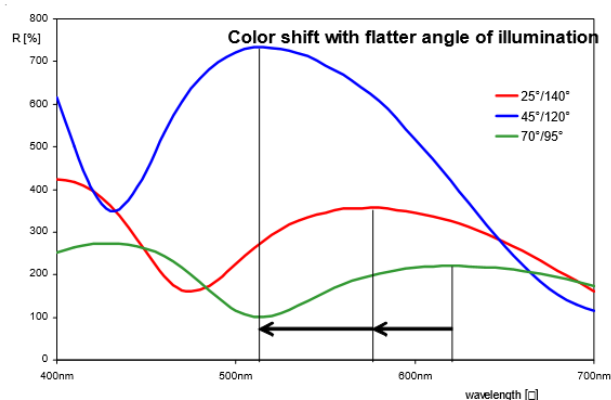
Reflektirana i lomljena svjetlost odbijanjem od površina interferentnih pigmenata stvaraju doživljaj boje u ljudskom oku, dva su glavna čimbenika koja utječu na tu reflektiranu i lomljenu svjetlost.

Prvi čimbenik je debljina njihovih slojeva i materijali koji čine navedene slojeve jer tako određuju njihove osnovne boje. Na primjer, polaganje slojeva titanijeva dioksida s različitim debljinama na ploču tinjca daje srebrno-bijelu, žutu, crvenu, plavu ili zelenu boju. Ako uzmemo na primjer kut osvjettljenja 45 i kut promatranja 120 za takve pigmente, lako je uočljiv pomak maksimuma reflektancije prema duljim valnim duljinama. Minimalna reflektancija srebrno-bijelih pigmenata će se prebaciti sa UV na plavi dio spektralnog raspona dok se debljine slojeva povećavaju. Plato njegove maksimalne reflektancije proteže kroz zeleni, žuti i crveni spektralni raspon i vodi do zlatno-žute boje. Daljna povećanja u debljinama slojeva će pomaknuti taj plato prema čak i duljim valnim duljinama i istovremeno će pomaknuti sljedeći maksimum reflektancije od UV do plavo-ljubičastog spektralnog raspona. Gore navedeni maksimum će biti odgovoran za njegovu plavu boju, isto tako i za zelenu boju koja nastaje kada se debljina slojeva dodatno povećava, kada se promatra iz kuta spekularne (regularne) refleksije. Prividno neobičan redoslijed boja (žuta, crvena, plava i zelena) za rastuću debljinu slojeva titanijeva dioksida je takav zbog pomicanja maksimuma reflektancije prema duljim valnim dužinama (slika 17.).



Slika 17. Maksimum reflektancije se pomiče ka duljim valnim dužinama što se debljina sloja titanijeva dioksida povećava [16]

Drugi čimbenik se bazira na jednoj od ključnih značajki interferentnih pigmentata. Maksimum reflektancije će se pomaknuti prema kraćim valnim dužinama dok kut osvjetljenja varira od strme do ravne upadne svjetlosti. Taj maksimum je specifičan za pojedini pigment te se stoga može upotrijebiti za njihovo pravilno mjerenje i karakterizaciju. Obzirom da su napretci u novim efekt pigmentima daleko ispred nego što su bili prije par godina, važno je da i načini za njihovo mjerenje i identificiranje pratu te napretke. Stoga je važno riješiti pitanje geometrije koja će se upotrebljavati.



Slika 18. Maksimum reflektancije se pomiče ka kraćim valnim dužinama dok kut osvjetljenja varira od strmog do ravnog [16]

## 7. Primjena efekt pigmenata u grafičkoj industriji

“U tisku se biserni pigmenti mogu miješati s apsorpcijskim pigmentima ili primijeniti kao zasebna boja”. Ako se miješaju sa apsorpcijskim pigmentima njihova koncentracija iznositi će 0.5-20%. Kod takve primjene, percipirana nijansa tiskane bje ovisi o apsorpcijskom pigment, dok biserni pigmenti doprinose konačnom izgledu omogućavajući veoma suptilne goniokromatske efekte i efekte bisernog sjaja. Također, miješanjem s drugim pigmentima smanjuje se karakterističan biserni sjaj, budući da apsorpcijski pigmenti u sloju boje upijaju veliku količinu upadnog zračenja. [17]

Za stvaranje istaknutijeg vizualnog učinka biserni pigmenti bi se trebali raspršiti u prozirnoj bazi tinte ili različitim vrstama lakova. Točna koncentracija bisernih pigmenata ovisi o potrebnoj viskoznosti za određenu tehniku tiska i o željenom intenzitetu efekta.

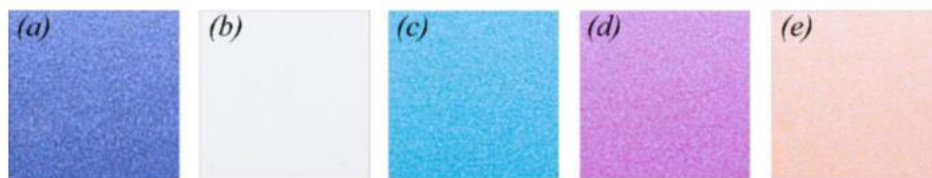
Dodavanjem pigmenta u vezivo boje ili laka, važno je izbjebavati agresivno miješanje, jer može izmijeniti strukturu pigmenta. Nakon pripreme, smjesa se može koristiti na isti način kao i konvencionalna boja za tisak, kao prva boja u slijedu ili za tisak prethodno otiskanih materijala. Proizvodi tiskani bisernim pigmentima se mogu lagano pretisnuti, premazati, utisnuti i presaviti. [17]

Biserni pigmenti raspršeni u UV lakovima mogu se koristiti za stvaranje vizualnog efekta reljefa. Efekt 3D otiska se postiže ispisom sloja bisernog pigmenta raspršenog u UV laku preko prethodno tiskane slike, te nakraju utiskivanjem željenog oblika pomoću 3D polimerne ploče. Biserni pigmenti zadržavaju svoj položaj te nakon sušenja, stvara se iluzija reljefne površine. [18]

Veoma je važno napomenuti da u slučaju kada biserni pigmenti otisnu već otisnute proizvode, rezultirajuća boja ovisi o osnovnoj ili baznoj boji. Budući da su čestice pigmenta poluprozirne, svjetlost boje komplementarne interferentnoj boji prenosi se na površinu tiskanog proizvoda.

U slučaju da je površina crne boje, svjetlost će biti apsorbirana i boja promatrana iz spekularnog kuta bit će čista interferentna boja (kao što vidimo na slici 1 a) koja pokazuje prikaz boje promatrane iz kuta blizu spekularnog).

Za bijelu površinu, komplementarna boja se raspršuje s površine, što znači da za spekularni kut i za kutove blizu njega, efekt same interferentne boje se smanjuje jer je kombiniran s komplementarnom bojom (slika 1b).



Slika 22. Prikaz ink-jet otisaka poboljšanih s bisernim pigmentom (Irodin 221 Rutil Feinblau) u slučajevima gdje je bazna boja bila:

a) crna b) bijela c) cijan d) magenta i e) žuta

Slike su napravljene da uhvate refleksiju u kutu vrlo blizu spekularnom kutu ( $15^\circ$  aspekularni kut) [18]

### 7.1. Proizvodi otisnuti bisernim pigmentima

Biserni pigmenti mogu se nanijeti na gotovo sve podloge: papir i karton (premazani i nepremazani), plastika, tekstil, staklo, drvo i metal. Stoga se mogu koristiti za proizvodnju cijelog niza tiskanih proizvoda, gdje mnogi od njih spadaju u domenu pakiranja, sigurnosti i komercijalnog tiska. Luksuzno i dekorativno pakiranje proizvodi se u fleksografiji ili graviranju ponovnim tiskom obojenog kartona s premazom bisernih pigmenta (obično se primjenjuje u obliku debelog sloja kako bi se proizveli više naglašeni vizualni efekti)

Budući da je učinak goniokromizma vrlo teško krivotvoriti, biserni pigmenti se također koriste za stvaranje sigurnosnih elemenata u tiskanim proizvodima. Kod reklamnih materijala ili magazina, biserni se pigmenti nanose djelomično kako bi se naglasio određeni dio publikacije, pri čemu se tiska tehnikom ofseta. Sitotisak je dobar izbor za tiskanje sportske odjeće i kućnog tekstila zbog dobre otpornosti na vlagu i toplotu. [17]

## 7.2. Specifičnosti tiska efekt pigmenata u raznim tehnikama tiska

Pigmenti s posebnim učinkom, zbog njihovih specifičnih svojstava danas su nezamjenjivi u industriji tiska. Jedna od prednosti ovih pigmenata je efekt nalik metalima koji se može generirati bez upotrebe metala.

### 7.2.1. Fleksografski tisak

Prilikom ispisa bisernih pigmenata s flekso tehnikom tiska preporučuje se miješati ih s prozirnim fleksografskim bojama na temelju otapala niske viskoznosti ili boja na bazi vode. Da se kromatski učinak ne bi previše umanjio, koncentracija konvencionalnog pigmenta ne smije prelaziti 3% (Weitzel, 2008). Koncentracija bisernog pigmenta može doseći do 30%, gdje se takve visoke vrijednosti obično koriste u slučaju pigmenta finijih čestica (do 25 mikrom) kako bi se postigao učinak satena. Za grublje čestice koncentracije su znatno niže. [17]

Zbog lakšeg i jednakog prijenosa pigmenata do tiskovne forme i njihova ravnomjernog nanosa na podlogu bitno je izabrati prikladan tip tiskovne forme, kao i pravilno graviran rasterski valjak. Kod formi, bolji se rezultati postižu korištenjem mekših fotopolimernih ploča sa nižim površinskim naponom. Time se sprječava zadržavanje pigmenata na ploči.

Da bi se izabrala točna linijatura raster valjka, mora biti prikladna tiskovna podloga i veličina pahuljica pigmenata. Postići će se naglašeniji vizualni efekti ukoliko se tisak vrši na ravnim površinama zbog boljeg rasporeda pigmenata. Ako se želi postići isti efekt na grubljim, upojnim materijalima, tad linijatura raster valjka mora biti manja.

| Veličine čestica pigmenata                   | Supstrat za tiskanje                             | Tiskana slika                          | Aniloks          |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|
| 5-15 µm<br>10-60 µm<br>5-125 µm<br>20-200 µm | grubi i upijajući materijal                      | puni ton                               | 32-72 linije/cm  |
| 5-15 µm<br>10-60 µm                          | glatki materijal, npr. premazani papir i filmovi | puni ton, polutonovi i ispis u detalje | 60-80 linija/cm  |
| 5-15 µm<br>5-25 µm                           | glatki materijal                                 | polutonovi (linijatura >60 lines/cm)   | 80-120 linija/cm |

Slika 23. Korelacija između veličine pahulja bisernih pigmenata, tiskovne podloge i odgovarajuće linijature raster valjka u fleksografskom tisku [17]

### 7.2.2. Duboki tisak

Linijatura igra važnu ulogu i kod tiska bisernih pigmenata tehnikom dubokog tiska. Preporučuje se korištenje laserski graviranih cilindara. Viskozitet boje za duboki tisak je znatno niži nego u slučaju fleksografskog tiska, te se viskozitet mora prilagoditi materijali koji se tiska i brzini samog tiska. Za bolje pražnjenje tiskovnih elemenata cilindra, u slučaju većih čestica se preporuča korištenje manjih linijatura.

| Veličina ljuspice pigmenta (μm) | Linijatura (linija/cm) |
|---------------------------------|------------------------|
| < 15                            | 70                     |
| 5–25                            |                        |
| 10–60                           | 70–60                  |
| 10–100                          | 60–48                  |
| 10–125                          |                        |

Slika 24. Preporuke za izbor linijature tiskovnog cilindra u dubokom tisku na osnovu veličine pahulja/ljuspica bisernog pigmenta [17]

### 7.2.3. Ofset

Osim za tiskanje flekso i dubokim tiskom, pigmenti s posebnim učinkom su pogodni i za tiskanje tehnikom ofseta pri čemu se ti pigmenti mogu koristiti kao klasična boja ili kao sredstvo za oslojavanje. Nadalje, zbog finoće form i debljine nanosa tehnikom ofseta, koriste se pigmenti do 25 mikro m. Bilo što krupnije se nemože točno prenijeti na podlogu i može dovesti do gubitka detalja na otisku. Potrebno je pravilno izabrati gumeni nosilac na cilindru da spriječi nakupljanje pigmenata na gumi i da osigura njihov maksimalni prijenos na podlogu. Preporučuje se korištenje FM (frenkvencijskog) rastriranja jer struktura rastera omogućava naglašavanje vizualnog efekta, a točka nebi smjela biti veća od 30 mikro m. Ako se ipak koristi AM (amplitudno) rastriranje, linijatura nesmije biti veća od 85 lin/inch (34 lin/cm) (Merck KGaA, 2015). Ukoliko se biserni pigmenti tiskaju prvi u nizu, obavezno ih je sušiti prije tiska sljedeće boje (Merck KGaA, 2015), jer u suprotnom neće doći do potpunog sušenja. Ako se pigmenti u ofsetnom tisku ne koriste kao klasična boja, već kao sredstvo za oslojavanje, nanose se putem jedinice za lakiranje. Samo u takvom se slučaju

mogu koristiti i pigmenti čije su čestice veće od 25mikro m. Preporuke linijatura se mogu naći u slici ispod.

| Veličina čestice pigmenta (μm ) | Teoretska zapremina nanosa (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ) | Linijatura (linija/cm) | Linijatura (linija/inch) |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| < 15<br>5–25                    | 6–13                                                          | 80–120                 | 200–300                  |
| 10–60                           | 9–20                                                          | 60–100                 | 150–250                  |
| 10–100<br>10–125                | 20–25                                                         | 40–60                  | 100–150                  |

Slika 25. Preporuke za izbor linijature rasterskog valjka u ovisnosti od veličine čestica pigmenta [17]

#### 7.2.4. Sitotisak

Naposljetku, kod sitotiska linijatura sita mora biti prilagođena veličini pahulja pigmenata. Linijatura bi trebala biti bar 1.5-2-5 puta veća od najveće čestice pigmenta, zbog neometanog prolaza kroz proreze sita. Dakle, ukoliko se koriste čestice veličine 20-40 mikrom na primjer, linijatura sita bi trebala iznositi 60-120 mikrom. Uz to, treba pomno uzabrati materijal od kojeg se sastoji sito da ne dođe do sljepljivanja čestica pigmenta za sito, a rakel ne bi trebao biti velike tvrdoće da ne bi uništio pigment zbog mehaničkih utjecaja. [17,18]

#### 7.2.5. Inkjet

Ograničenje u procesu tiska ometa korištenje pigmenata s posebnim učinkom u inkjet tisku. Za pravilni tisak, promjer pigmentne čestice treba biti 50-100 puta manji od promjera glave inkjet mlaznice. Budući da je tipični promjer mlaznice približno 25 mikro m, veličina čestica pigmenata treba biti 0.25-0.5 mikrom – što je mnogo manje nego danas dostupni pigmenti na tržištu (s raspodjelom veličine čestica 1-5 mikro m). Patent iz 2016. Nudi način za primjenu bisernih pigmenata u inkjet tisku, ali ta metoda još nije široko rasprostanjena, stoga se još nezna hoće li primjena bisernih pigmenata u inkjet tisku biti moguća u bliskoj budućnosti.

## 8. Zaključak

Uzmemo li u obzir sve karakteristike pigmenata s posebnim učincima koji su spomenuti u radu, zapravo nije ni čudno što su visoko zastupljeni u grafičkoj industriji. Činjenica da se mogu koristiti u gotovo svim tehnikama tiska i primijeniti na gotovu svaku površinu čini ih vrlo atraktivnim izborom u raznim dekorativnim i funkcionalnim svrhama. Za dizajnere, mogućnost promjene percepcije otiskanih boja različitom primjenom pigmenata koji su ovisni, među ostalim, o kutu promatranja otvara cijeli niz mogućnosti kreativnog izražavanja. Uzimajući u obzir relativno brzi ulazak ovih pigmenata na tržište tiska proteklih desetljeća i njihovu povećanu ponudu, nastavak njihovog razvoja zasigurno će rasti u budućnosti.

## 9. LITERATURA

1. Max Born, Emil Wolf, A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A. M. Taylor, P. A. Wayman, W. L. Wilcock, Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, Cambridge University Press, 1999.
2. Ernest John Parry, John Henry Coste, The chemistry of pigments, Scott, Greenwood, 1902.
3. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/pigmenti.pdf>, 21.8.2020.
4. <http://danielsmith.com/blogs/three-dimensional-color-and-interference-pigments/>, 21.8.2020.
5. G. Pfaff, K. D. Franz, R. Emmert, K. Nitta, R. Besold, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Pigments, Inorganic, sixth ed., Weinheim, Germany, 1998.
6. Gerhard Pfaff and Peter Reynders, Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments, Chem. Rev. 1999.
7. S Kinoshita, S Yoshioka and J Miyazaki, Physics of structural colors, Osaka university, 2008.
8. Mohan Srinivasarao, Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths, y, Raleigh, North Carolina, 1999.
9. [https://materion.com/-/media/files/advanced-materials-group/me/technicalpapers/reflectance-in-thin-films\\_all.pdf](https://materion.com/-/media/files/advanced-materials-group/me/technicalpapers/reflectance-in-thin-films_all.pdf), 24.8.2020.
10. <https://www.nature.com/articles/ncomms7368>, 25.8.2020.
11. G. Pfaff, Special Effect Pigments, 2nd revised edition, Hannover, Germany 2008.
12. Klein, G. A., Industrial Color Physics, London, 2010.
13. Hugh M. Smith, High Performance pigments, 2002.
14. <http://www.ramcharan.org/pdf/Pearl%20Pigments.pdf> 20.8.2020.
15. Frank J. Maile, Gerhard Pfaff, Peter Reynders, Effect pigments-past, present and future, Darmstadt, Germany, 2005.
16. Werner Rudolf Cramer, Description and Characterization of Interference Pigments, Alicante, 2006.
17. Weitzel, J. Special effect pigments in printing inks. In: Special Effect Pigments, 2nd Ed. Hannover, 2008
18. <https://www.merckgroup.com/en/expertise/effect-pigments/solutions/printing/ve3d.html> 19.08.2020.
19. <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.1/patents/EP3034311NWA1/document.pdf> 22.08.2020.