

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Dorotea Maretić



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Dizajn grafičkih proizvoda

ZAVRŠNI RAD

DINAMIKA PROMJENE TERMOKROMNOG
EFEKTA NA NALJEPNICAMA OD EKOLOŠKI
PRIHVATLJIVIH MATERIJALA

Mentor:

doc.dr.sc. Rahela Kulčar

Student:

Dorotea Maretić

Zagreb, 2022.

SAŽETAK

Ovaj završni rad usmjeren je na istraživanje promjena termokromnog efekta boje na naljepnicama od različitih materijala. Provedena je usporedba kolorimetrijskih parametara termokromne boje između eko prihvatljivih materijala te polimera na bio bazi i bezdrvnih premazanih materijala. Termokromni uzorci naljepnica zagrijavani su iznad temperature aktivacije i potom hlađeni kako bi se pratila termokromna promjena obojenja. Promjene su se pratile preko spektrofotometrijskih krivulja te su prikazane unutar CIELAB sustava boja u obliku L^* - T i a^* - b^* grafova. Obradeni rezultati prikazuju u kolikoj mjeri ton boje samog gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje tj. na proces promjene obojenja termokromne boje. Dobiveni rezultati pokazali su da se otisci na naljepnicama od eko prihvatljivih materijala razlikuju u promjeni obojenja u odnosu na one otisnute na polimeru na bio bazi i bezdrvnim materijalima naljepnicama, ali termokromni efekt je i dalje jasno vidljiv.

KLJUČNE RIJEČI: termokromna boja, reverzibilnost, leukobojila, ekološki prihvatljivi materijali, naljepnice

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 Pametni materijali	2
2.2 Kromogeni materijali	2
2.3 Termokromni materijali	3
2.4 Termokromna bojila i pigmenti	4
2.5 Termokromne boje na bazi leukobojava	5
2.6 Termokromne boje na bazi tekućih kristala	8
2.7 Postojanost termokromnih boja	10
2.8 Tehnike tiska termokromnih boja	11
2.9 Mikrokapsulacija	11
2.10 Primjeri primjene termokromnih boja na bazi leukobojava	12
2.11 Mjerenje boja	16
2.12 Samoljepljive naljepnice	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1 Odabir tiskovne podloge	19
3.2 Odabir termokromne boje	21
3.3 Tehnika tiska termokromne boje	21
3.4 Mjerni uređaji za određivanje kolorimetrijskih karakteristika	21
3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja	23
4. REZULTATI I DISKUSIJA	24
4.1 L^* -T grafovi uzoraka u CIELAB sustavu boja	24
4.2 a^*b^* grafovi uzoraka u CIELAB sustavu boja	28
4.3 Grafovi spektrofotometrijskih krivulja otisnutih uzoraka	34
4.4 Izračun CIEDE2000 razlike u boji	41
4.8 Vizualna promjena obojenja uzoraka	43
5. ZAKLJUČAK	44
6. LITERATURA	45

1. UVOD

Termokromne boje mijenjaju svoje obojenje djelovanjem temperature. Prilikom odabira termokromne boje važno je odabrati ispravnu podlogu kako bi efekt promjene obojenja bio vizualno što bolji. Osim toga, podloga ima utjecaj i na postojanost termokromne boje. Ovaj završni rad ispitivat će promjenu obojenja termokromne boje otisnute na eko prihvatljivim podlogama u usporedbi sa polimernim i bezdrvnim podlogama. U tu svrhu korišteno je tri različita eko prihvatljiva, jedan polimer na bio bazi te dva bezdrvena materijala. Svi korišteni materijali su u obliku naljepnica. Naljepnice otisnute termokromnom bojom podvrgnute su zagrijavanju te potom hlađenju kako bi se ispitao utjecaj podloge na promjenu obojenja.

Cilj rada je prikazati koje su naljepnice neprikladnije za tisak ofsetne termokromne boje te mogućnost apliciranja termokromne boje na biološki prihvatljivim materijalima u svrhu očuvanja okoliša.

Postavljena hipoteza istraživanja je da će efekt promjene obojenja na eko prihvatljivim hrapavim naljepnicama biti vizualno slabiji u odnosu na naljepnice od polimera na bio bazi i bezdrvnih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Pametni materijali

Pametni materijali sadrže inteligentne funkcionalne aspekte koji se mogu aktivirati i reagirati unutar djelovanje svoje okoline. Funkcionalni aspekt očituje se u reagiranju pametnih materijala na vanjske podražaje koji mogu biti kemijski, fizikalni ili mehanički. Vanjski podražaji izazivaju promjene svojstava i mikrostrukture materijala. Promjena se može predviđati i kontrolirano mijenjati. Proizvodi time dobivaju i na dodatnoj tržišnoj vrijednosti. Ovisno o vanjskim utjecajima i sastavu, pametni materijali mogu se podijeliti na primjerice: piezoelektrične, kromogene, magnetno-reološke, materijale s memorijom za oblik, elektroaktivne polimere i slično. [1] Piezoelektrični pametni materijali proizvode unutarnji električni naboj djelovanjem piezoelektričnog efekta koji dielektira pojavu polarizaciju djelovanjem mehaničkog naprezanja. Što za rezultat ima stvaranje električnog signala. [2] Kromogeni pametni materijali, u koje spadaju i termokromne tiskarske boje, mijenjaju svoje obojenje uslijed djelovanja nekih vanjskih faktora poput svjetlosti, pritiska, pH vrijednosti, napona, temperature i slično. Magnetno-reološki pametni materijali obuhvaćaju tekućine koje će promijeniti svoje agregatno stanje ako su pod utjecajem magnetskog polja. [1] Elektroaktivni polimer promijenit će svoj volumen pod djelovanjem električnog naboja. Pametni materijali spadaju u interdisciplinarno područje istraživanja zbog svojih kompleksnih zahtjeva i sastava. [3]

2.2 Kromogeni materijali

Materijali koji će promijeniti svoje obojenje, na mikrostrukturnoj razini, djelovanjem vanjskih utjecaja nazivaju se kromogeni materijali, a sami proces promjene naziva se kromizam. [1] S obzirom na vrijeme trajanja promjene kromogeni materijali dijele se na reverzibilne i ireverzibilne. Jedna od prednosti kromogenih tiskarskih boja je mogućnost viđenja promjenu bez upotrebe dodatne opreme za mjerenje. [4] Prema djelovanju vanjskih utjecaja, kromogeni materijali mogu biti: fotokromni, termokromni, piezokromni, elektrokromni, biokromni, halokromni te magnetnokromni. Kod fotokromnih materijala dolazi do promjene boje zbog promjene intenziteta svjetla. Svoju

primjenu pronalaze u izradi fotokromnih sunčanih naočala. Termokromni materijali mijenjaju svoje obojenje zbog promjene okolne temperature. Jedan od primjera je keramička šalica koja mijenja boju ili sliku kada se u nju nalije vruća tekućina. Do promjene na piezokromnim materijalima dolazi prilikom pritiska, a koriste se za izradu betona i građevinskog materijala. Promjena kod elektrokromnih materijala vidljiva je kada su izloženi djelovanju električnog polja. Svoju primjenu pronašli su u izradi ogledala za automobile koji mogu detektirati bljesak posebice prilikom noćne vožnje. Biokromni materijali mijenjaju svoje obojenje djelovanjem biokemijske reakcije. Primjenjuju se kao pametna ambalaža za očitovanje svježine lako kvarljivih namirnica poput ribe, mesa, sireva. Osim toga, mogu služiti i kao indikatori za određivanje količine etilena ili mikroba. Promjena pH vrijednosti izaziva promjenu kod halokromnih materijala. Magnetokromni materijali reagiraju na promjene unutar magnetskog polja. [3]

2.3 Termokromni materijali

Uz fotokromne materijale, termokromni su pronašli najširu primjenu. Bazirani na tekućim kristalima počeli su se 60-ih godina dvadesetog stoljeća pojavljivati u laboratorijima. [1] Pojava metode mikrokapsulacije potaknula je ubrzano usavršavanje i primjenu termokromnih materijala, jer je do tada proces bio izuzetno komplicirana i nepoznat. Tako je omogućeno daljnje razvijanje i pronalaženje termokromnih boja, bojila i papira. [5] Općenito, termokromni materijali mogu biti izgrađeni od monomera ili polimera, sastojati se od jedne ili više komponenti te biti sastavljeni od organskog ili anorganskog materijala. [4] Napredcima u istraživanju došlo je do otkrivanja i leukobojila, odnosno drugih molekula sa sposobnošću obojenja. 1975. godine proizveden je prsten raspoloženja ili *mood ring* koji je bio dizajniran tako da promjena tjelesne temperature uzrokuje promjenu različitih boja svjetlosti na kristalu. [6] Taj novi modni dodatak rezultirao je najvećim komercionalnim uspjehom termokromnih boja i otvorio put da one postanu funkcionalni dio proizvoda. Takav primjer pronalazimo na baterijama koje sadrže jedan sloj baziran na električno provodnoj boji, a drugi na termokromnoj tiskarskoj boji. [1]

2.4 Termokromna bojila i pigmenti

Riječ termokromno potječe od grčkih riječi *thermos* što znači toplina ili zagrijati i riječi *chroma* što znači boja. [7] 1970-ih godina razvijeni su termokromatični materijali koji koriste boju pohranjenu u mikrokapsulama. Takvi materijali i bojila reagiraju na promjenu temperature, odnosno iz obojenog stanja pri određenoj temperaturi aktivacije najčešće prelaze u neobojeno stanje. [8] Za razliku od konvencionalnih tiskarskih boja koje sadrže dekorativnu i zaštitnu ulogu, termokromne tiskarske boje svojem proizvodu pridodaju i treću vrijednost, odnosno funkcionalnu ulogu. Svakim danom termokromne tiskarske boje, zbog svojih mogućnosti da pružaju proizvodima različite specifične, vizualno privlačne i interaktivne karakteristike, pronalaze nova područja primjene. [1]

Termokromne boje nazivaju se još i dinamičke boje jer se mogu nalaziti ili u obojenom ili u neobojenom optičkom stanju. [1] Unutar mikrokapsule nalazi se aktivan termokromni materijal koji je dispergirani u vezivu i koji je nositelj obojenja, odnosno ima funkciju pigmenta. Sastav veziva uvjetovat će odabir za tehniku tiska te će definirati mehanizam samog sušenja termokromne tiskarske boje. Veličina aktivnog kromogenog materijala koji se nalazi unutar mikrokapsule može biti do 50 μm što ovisi o samoj vrsti. Pigmenti termokromnih boja do 10 puta su veći od veličine konvencionalnih pigmenata koji se koriste za tiskarske boje. Mikrokapsula zbog svoje inertnosti i netopivosti utječe na trajnost boje i otisaka, za razliku od konvencionalnih pigmenata. Mikrokapsula imala ulogu zaštite, ali i omogućava miješanje kromogenih tiskarskih boja različite vrste te miješanje konvencionalnih i kromogenih tiskarskih boja. [4]

Ovisno o vrsti aktivnog termokromnog materijala unutar mikrokapsule, termokromne boje mogu se podijeliti na boje koje su na bazi leukobojila i na boje koje su na bazi tekućih kristala. Razlika među njima vidljiva je u promjeni obojenja unutar vidljivog dijela spektra. Određena temperatura, odnosno temperatura aktivacije (T_A) izazvat će promjenu obojenja kod obje vrste termokromnih boja. [4, 9]

Kriterij prema trajanju promjene u obojenju dijeli se na reverzibilan i ireverzibilan. Kod reverzibilne termokromne boje nakon zagrijavanja na temperaturu aktivacije i poprimanja nove boje, te ponovnim hlađenjem, boja se vraća u početnu, odnosno u boju iz koje je cijeli proces i krenuo. [4] Ireverzibilne termokromne boje u početnom stanju mogu biti

obojane ili nebojanje, a izlaganjem višim temperaturama poprimaju neku drugu boju ili se intenzivno oboje. Naknadnim hlađenjem i dovođenjem na početnu temperaturu više nije moguće vraćanje u početnu boju. [1]

Na tržištu se mogu pronaći termokromne boje na bazi otapala, na bazi vode te UV boje. [5]

2.5 Termokromne boje na bazi leukobojila

Termokromne boje koje su na bazi leukobojila većinom su u obojenom stanju kada su ispod temperature aktivacije, a iznad temperature aktivacije prelaze u neobojeno stanje. Tijekom stupnjevitog porasta i smanjenja temperature vidljiv je različiti efekt obojenja reverzibilnih leukobojila. [4] Smatra se da je reverzibilan proces moguće ponoviti nekoliko tisuća puta. [1] Do promjene boje kod leukobojila dolazi nakon svaka 3°C. [10] Temperatura aktivacije ima za posljedicu otapanje otapala. Sastav su im organski materijali triju komponenti: bojila odnosno koloranti, razvijaača te otapala. [4] Najčešće korišteni koloranti su iz grupe spirolaktona poput fluorana i ftalida. Obojenje nastaje djelovanjem slaba kiselina razvijaača koja uzrokuje da se otvori prsten bezbojnog laktona. Najčešće korišteni razvijaač je Bisphenol A, a za organska otapala služe alkoholi, amidi i masne kiseline. [1] Reverzibilna promjena obojenja događa se između razvijaača i bojila usporedno s reakcijom između razvijaača i otapala. Organsko otapalo nalazi se u krutom stanju prije dosezanja temperature aktivacije, a prilikom dosezanje te temperature postaje tekuće. Tekuće otapalo uzrokovat će raspad interakcije između bojila i razvijaača što će imati za ishod da kompleks otapala i razvijaača postaje dominantan. To za posljedicu ima vizualan prijelaz boje iz obojenog stanja u neobojeno. Kako bi se boja ponovno vratila u prvobitno stanje, hlađenjem se postiže da se otapalo stvrdne, čime interakcija bojila i razvijaača tvori obojeni kompleks. Krivulja histereze najbolje opisuje i prikazuje ovu dinamiku, te je efekt histereze upravo i karakterističan za ovu vrstu boje, čime se termokromna boja opisuje kao funkcija temperature. Što je veća površina ispod krivulje histereze to je i veća kolorimetrijska razlika uzorka koji je izmjeren pri istoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. [4]

Na tržištu se mogu pronaći leukobojila koja su reverzibilna i ireverzibilna te posjeduju različite temperature aktivacije. [4] Dostupne su u različitim tonovima boje i oblicima poput praha, vode, mulja, kao baza otapala tinte i slično. [10] Temperature aktivacije se većinom kreću od -15°C pa sve do 65°C . Prema temperaturi aktivacije dijele se na tri kategorije: hladnu koja je približno do 10°C , na temperaturu koja je bliska ljudskom tijelu, do 31°C te na vruću do približno 43°C . Reverzibilne termokromne boje koje imaju nižu temperaturu aktivacije primjenjuju se u prehrambenoj industriji i kao indikatori temperature i svježine hladnih pića (slika 3). Termokromne boje čija je temperatura aktivacije približno jednaka temperaturi ljudskog tijela, koriste se u sigurnosnom tako da djelomično sakriju informacije o autentičnosti na dokumentima, a dodiranjem taj sloj postaje transparentan (slika 2). Vruće temperature aktivacije koriste se u svrhu upozorenja korisnika na previsoku temperaturu pića ili hrane, kao što su dječje bočice za mlijeko (slika 1). Najčešće imaju temperaturu aktivacije na 38°C i 45°C . [4] Ireverzibilne boje najviše se primjenjuju u medicinske svrhe kao indikatori pravilno steriliziranog proizvoda (slika 4). Osim toga, mogu se koristiti u svrhu indikatora svježine namirnica s kratkim vijekom trajanja na ambalaži. [1] Izloženost visokim temperaturama (iznad $200 - 230^{\circ}\text{C}$), agresivnim otapalima i ultraljubičastom zračenju utječe na vijek trajanja boje jer izaziva trajno oštećenje leukobojila. [10] Termokromne boje na bazi leukobojila češće su u upotrebi kod proizvoda koji ne zahtijevaju precizne promjene i očitavanja temperature. [1]



*Slika 1 Termokromno leukobojilo na dječjoj bočici za mlijeko
(preuzeto s: <https://www.trendhunter.com/slideshow/badass-baby-bottles>)*



Slika 2 Termokromno leukobojilo korišteno za autentičnost dokumenata

(preuzeto s: <https://www.paladinid.com/tamper-evident-security-labels/>)



Slika 3 Termokromno leukobojilo kao indikator rashlađenosti pića

(preuzeto s: <https://www.alcircle.com/news/coca-cola-turkey-uses-thermochromic-inks-for-its-summer-promotional-aluminium-cans-31706>)

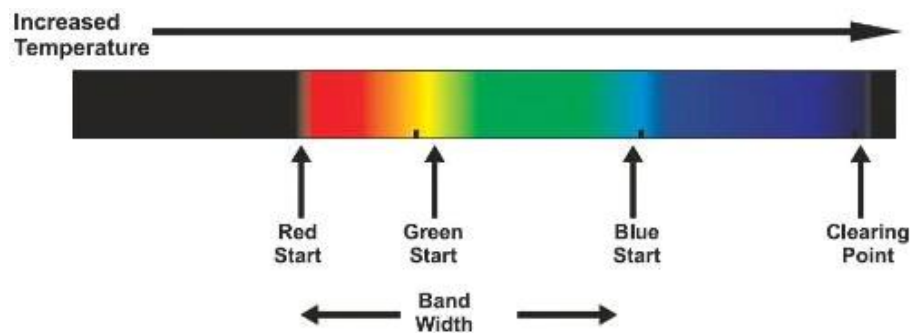


Slika 4 Termokromno leukobojilo kao indikator u medicinske svrhe

(preuzeto s: <https://www.prnewswire.com/news-releases/cti-invents-thermochromic-inks-free-of-bisphenol-a-f-and-s-in-response-to-pharmaceutical-demand-301057260.html>)

2.6 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

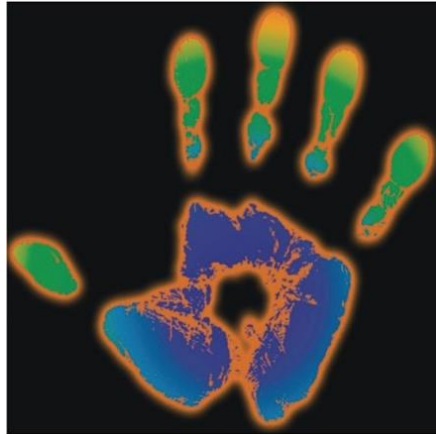
Za razliku od leukobojila, tekući kristali omogućit će kontinuiranu promjenu boje unutar cijelog spektra vidljive svjetlosti koja će ovisiti o rasponu temperature (slika 5). Promjena obojenja događa se unutar širine pojasa odnosno temperaturnog raspona koji se još naziva i raspona igre boja, širina pojasa boja, optički aktivacijski raspon ili aktivacijska širina pojasa. Neobičan naziv „tekući kristali“ dolazi zbog mogućnosti molekula krutih kristala da se kreću i izvijaju što je posljedica djelovanja laganog zagrijavanja. To za rezultat ima promjenu boje kristala. Nakon hlađenja kristali će poprimiti svoju prvobitnu boju. [1] Molekule tekućih kristala na temperaturama nižim od temperature aktivacije raspoređeni su u kristalnu strukturu. Kako temperatura postepeno raste dolazi do paralelnih pomaka kristalnih ploha što se naziva smektička faza. Nakon toga kristali prelaze u nematičku fazu u kojoj kod nekih materijala tekući kristali mogu biti kiralnog oblika odnosno spiralne strukture. Ta faza uzrokuje optičke promjene boje. Kako temperatura sve više raste tako tekući kristali prelaze u posljednju izotropnu odnosno tekuću fazu. [4] Temperatura na kojoj kristali više neće reflektirati boje naziva se temperaturna točka prekida, a često i temperatura plave točke. Prilikom porasta temperature tekući kristali reflektirat će od neobojenog stanja vidljivi dio spektra u smjeru od dužih valnih duljina (crvene) preko narančaste, žute, zelene sve do kraćih valnih duljina (plave), te prestankom zagrijavanja ponovno prelaze u neobojeno stanje. Neobojeno stanje je crna boja. [1] Za opis termokromnog efekta tekućih kristala ponekad se koristi naziv dugine boje, jer se promjena obojenja unutar širine pojasa događa redosljedom boja kod pojava duge. Iz toga razloga proizvođač treba naznačiti specifikacije poput: temperature aktivacije, temperaturne širine pojasa i kada nastupa točka prekida. Jedan proizvođač tvrdi da termokromna boja na bazi tekućih kristala može biti tako formulirana da kontinuirano mijenjanje boja spektra izostaje, već da samo dolazi do prijelaz iz neobojenog u obojeno stanje i obrnuto. [4]



Slika 5 Prikaz promjene boja spektra tekućih kristala

(preuzeto s: <https://colourchanging.co.uk/products/thermochromic-liquid-crystal-sheet-25c-to-30c-150mm-x-300mm-smart-materials>)

Termokromne boje koje su na bazi tekućih kristala mogu se otiskivati na različite podloge i materijale poput plastike (PVC, poliester), papira i kartona. Komercijalno su dostupne uskopojasne i širokopojasne termokromne boje. Širina pojasa uskopojasnih tekućih kristala proteže se između temperature od 0.5°C do 4°C , a kod širokopojasnih od 5°C do 30°C , iako se mogu pronaći i tekući kristali u rasponima od -30°C pa sve do 100°C . [1] Većinom se koristi temperatura aktivacije između raspona od 0°C do 50°C . Kako bi se postigao najbolji vizualni efekt potrebno ih je otiskivati na crnu tiskovnu podlogu (slika 6). [4] U praksi se tekući kristali koriste rjeđe od leukobojila, zbog korištenja visokospecijalizirane tehnike rukovanja koju zahtijevaju. Prednost im je što su osjetljiviji na promjenu temperature od leukobojila, stoga promjena u temperaturi treba biti točno i precizno definirana te se mogu koristiti u medicinske svrhe, za temperaturu hladnjaka, sobnu temperaturu, akvarije i slično. [4]



Slika 6 Termokromna boja na bazi tekućih kristala

(preuzeto s: <https://www.philipharris.co.uk/product/chemistry/materials-and-their-properties/smart-materials/thermocolour-sheet-20-to-25c/b8r03240>)

2.7 Postojanost termokromnih boja

Termokromne boje ne podnose teške mehaničke uvjete jer se termokromni pigmenti nalaze unutar mikrokapsula. UV zračenje, agresivna otapala i temperature više od 200°C do 230°C mogu smanjiti funkcionalnost termokromnih boja. Zbog osjetljivost boje na visoke temperature, proizvodi na koje se apliciraju trebaju omogućiti da se boja zaštiti od neželjenog zagrijavanja. Također, zbog slabe postojanosti na UV zračenje termokromne boje ne smiju biti predugo izložene vanjskim utjecajima kao što je direktno sunčevo zračenje. Iz tog razloga sve veći broj istraživanja usmjeren je na proizvodnju termokromnih boja koje će imati što veću postojanost prema UV zračenju. Neka otapala poput ketona, diola i aldehida imaju negativne utjecaje, tako što unište i onemogućavaju proces promjene boje. Smanjenjem koncentracije navedenih otapala i neutralne pH vrijednosti omogućava se duže trajanje kapsule i samog termokromnog efekta. Podloga na koju se otiskuje, treba kao i boja, biti pH neutralna. To predstavlja dodatan problem jer se danas mnogi papiri proizvode s izrazito niskim pH vrijednostima što rezultira propadanjem mikrokapsule u nekoliko tjedana. [1] Termokromne boje na bazi tekućih kristala niske su stabilnosti i svjetlostalnosti. Prilikom dugotrajnog izlaganja ovih boja na temperaturama višim od 50°C dolazi do promjene u optičkim svojstvima. [4]

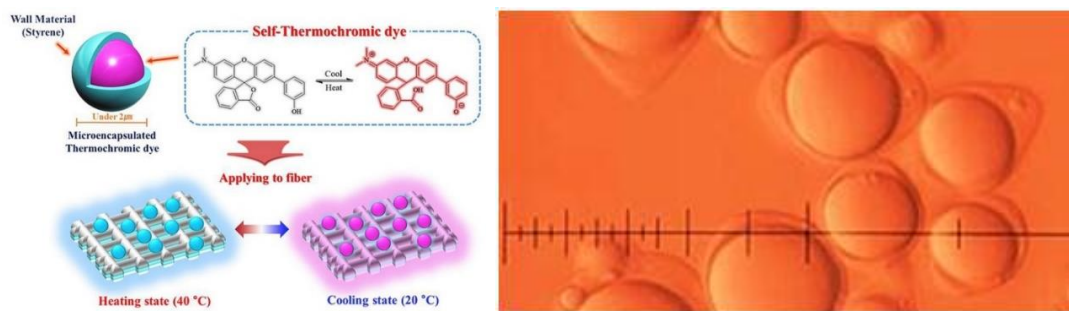
2.8 Tehnike tiska termokromnih boja

Tiskarska termokromna boja može doći već gotovo pripremljena za tisak, u obliku prahu kao pigmenta te u obliku disperzije. Za plastične mase koriste se boje u obliku polimernih zrna. Termokromne boje mogu se otiskivati na svim vrstama glavnih tehnika tiska, a najbolji rezultati se postižu u sitotisku, zatim fleksotisku, dubokom tisku, dok ofsetni tisak daje najslabije rezultate. Razlog za takav redoslijed je debljina nanosa koja se može postići pojedinom tehnikom tiska. Termokromne boje su male pokritosti zato ih je potrebno nanijeti u najmanje dva sloja kako bi se postigli što deblji nanosi boje. [1] Za tisak termokromnih boja na bazi tekućih kristala potrebno je na suhom otisku imati sloj od 50 do 100 mikrona kako bi termokromni efekt bio zadovoljavajući. [4] Sitotisak omogućuje najširu primjenu na različite materijale i formate poput tekstila, plastike, stakla, papira, kartona, keramike, tiskane elektronike, što omogućuje i tisak ambalaže, etiketa, plakata, znakova i slično. [1] Ofsetni tisak je plošna tehnika tiska kod kojeg su slobodne površine i tiskovni elementi gotovo u istoj ravnini. Iz tog razloga, prilikom tiska s ofsetnom tehnikom potrebno je da se termokromni pigment boje nalazi u manjim kapsulama u odnosu na kapsule za sitotiskarsku tehniku. [11] Slabije izražen termokromni efekt uzrokovan je manjim promjerom kapsule jer kapsula sadržava manju količinu aktivnog materijala stoga i ofsetna tehnika daje najlošije rezultate. [4]

2.9 Mikroapsulacija

Proces mikroapsulacije pigmenta termokromne boje najprimjenjiviji je za uspješno stabiliziranje i zaštitu leukobojila i tekućih kristala od negativnih vanjskih utjecaja. Mikroapsulacija nam omogućava uspješnu primjenu termokromne boje te je omogućila tekućim kristalima primjenu u tisku. Mikroapsula izgleda poput male kugle koja se sastoji od dvije faze (slika 7). U unutarnjoj fazi kapsule nalazi se vodotopljiv materijal s aktivnim termokromnim materijalom. Vanjska faza formira zaštitnu ovojnica koja štiti unutarnju fazu. Vanjsku fazu izgrađuje polimerni materijal koji je topiv u vodi. Prilikom procesa mikroapsulacije komponente unutarnje faze miješaju se u vodi pri velikim brzinama kako bi se dobila uljasto-vodena emulzija željene veličine. Tim je omogućeno da termokromni materijal prijeđe u male pojedinačne kapljice. Potom se dodaje polimerni

materijal koji će u procesu miješanja obaviti svaku pojedinačnu kapljicu i stvoriti tanku opnu. Za tekuće kristale koriste se veličine od 5 do 50 mikrona, a za leukobojila od 1 do 10 mikrona. Proces se odvija pri posebno reguliranoj brzini, temperaturi i pH vrijednosti kako bi vanjski dio obavio unutarnji. Sama veličina mikrokapsule definirat će se prema željenoj tehnici tiska i naknadnoj primjeni. Prednosti ovog procesa je zaštita aktivnog termokromnog materijala, lakše rukovanje, sprječavanje aglomeracije čestica termokromne boje tekućih kristala, mikrokapsule različite temperature aktivacije tekućih kristala mogu se miješati kako bi se dobili premazi različite igre boja, te je svaka kapljica tekućih kristala zaštićena kako bi se spriječilo kristaliziranje i curenje uljaste smjese na gotov proizvod na kojem je termokromna boja primijenjena. Mikrokapsule za tekuće kristale dolaze u obliku spreja, tiskarskih boja i premaza. [4,12]



Slika 7 Izgled mikrokapsule termokromne boje i strukture aktivnog materijala

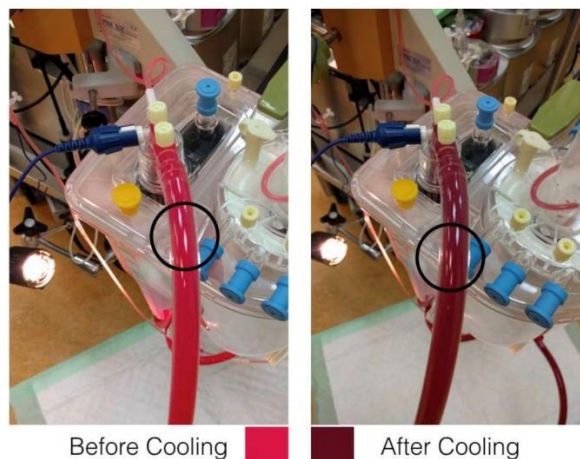
(preuzeto s: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720817320727>,
<https://tmchallcrest.com/microencapsulation/>)

2.10 Primjeri primjene termokromnih boja na bazi leukobojila

2005. godine kompanija Ball je prva uspješno otisnula termokromnu boju na limenke s pićem, a otisnuti elementi su mijenjali boju iz bijele u plavu. Poslije su i mnoge druge kompanije počele slijediti taj primjer. Nakon toga kompanija je primijenila dizajn različite promjena obojenja koje slijede postepenim promjenama temperature. Tim se pružaju kupcu korisne informacije što daje proizvodu dodanu vrijednost, ali sadrži i privlačan izgled ambalaže. [10, 13]

Termokromne boje mogu se koristiti na posudama za kuhanje, tako da dolazi do promjene boje kada sadržaj posude počne ključati. Različiti uzorci i oblici se prikazuju po stupnjevima, kada posuda postane vruća ili jako vruća. Primjenjuju se i kao dekorativni elementi na lampama, na kojima je motiv vidljiv kada se lampa upali i počne zagrijavati. [10] Neke aviokompanije počele su koristiti termokromnu boju unutar kabina aviona na sjedištima u svrhu poboljšanja higijene i sprječavanja širenja virusa. Poruka na materijalu sjedišta je vidljiva sve dok putnik ne sjedne. [14] Termokromna boja primjenjuje se i na tekstilu, zidnim tapetama, nakitu, knjigama te različitim grafičkim proizvodima. [10]

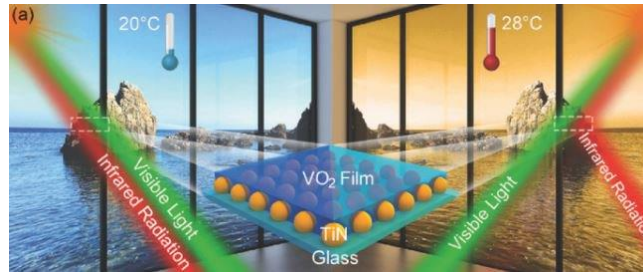
Termokromna boja koja oponaša boju krvi, koristi se umjesto krvi prilikom ispitivanja i učenja o ovisnosti promjene temperature na promjenu boje krvi u medicinske svrhe (slika 8). Ta metoda omogućava uštedu novca jer se za to sada koristila umjetna ili životinjska krv. Spriječen je i rizik od kontaminacije te je omogućena ponovna upotreba. [15]



Slika 8 Termokromna boja u svrhu simulacije krvi

(preuzeto s: QMJ-2017-0201-General-SENT-Alsalemi-Poster-Resp-ThermochromicInkONLINE.pdf)

U svrhu očuvanja okoliša osmišljeni su termokromni pametni prozori koji smanjuju ulazak topline u unutarnji prostor (slika 9). Prozor sadrži termokromno pametno staklo koje se zatamni kada se temperatura poveća. Prednosti korištenja takvih prozora su smanjenje zagrijavanja prostora i korištenja klima uređaja što pridonosi očuvanju okoliša. Smanjen je bljesak kroz staklo, ali je omogućen pogled na vanjski krajolik što se pokazalo vrlo produktivno jer je ubrzalo i pospješilo oporavak pacijenata u bolnicama. [16]



Slika 9 Način funkcioniranja termokromnih pametnih prozora

(<https://twitter.com/advscinews/status/957991907363360769>)

Turska leukobojila koristi u prometu na prometnim znakovima autocesta. Prometni znak sa snježnom pahuljom mijenja boju u plavo ako je temperatura ispod 2°C, a ako je temperatura ispod -1°C tada znak poprima potpunu plavu boju u svrhu upozorenje vozača na skliske uvjete na cestama. Ovakva primjena nije dosegla jako velike razmjere jer se u Engleskoj termokromna bojila zamijenila sa sitnim lampicama koje su djelotvornije u privlačenju pažnje. [17]

Vremensko-temperaturni indikator jedan je od najčešćih primjera upotrebe termokromnih boja na bazi leukobojila. Indikatori svojom promjenom obojenja ili nestankom boje pružaju informaciju koliko je došlo do promjene temperature u okolini proizvoda i koliko je vremenski proizvod bio izložen toj promjeni. Proizvođačima, prodavačima i kupcima omogućuju procijeniti kvalitetu i rok trajanja proizvoda što je izuzetno bitno kod lako kvarljivih namirnica poput mesa, ribe, jaja i slično (slika 10). [10]



Slika 10 OnVu vremensko-temperaturni indikator

(preuzeto s:<https://blog.daum.net/kajoklove/14063565>, <https://exclusive.multibriefs.com/content/npe-2015-end-use-regulatory-impact-review-food-labeling-packaging/engineering>)

Indikatori mogu pokazati da li je proizvod bio smrznut ili odmrznut, da li je bio pod utjecajem previsokih temperatura koje mogu biti uzrok kvarenja, što je posebice važno tijekom ljetnih mjeseci. Osim lako kvarljivih proizvoda, indikatore je pogodno koristiti i za svježije proizvode poput povrća i voća te smrznute proizvode. Indikatori mogu biti otisnuti direktno na ambalažu ili u obliku naljepnica i etiketa, a važno je da počnu bilježiti promjenu od trenutka kada je proizvod zapakiran. Bilježenje promjene omogućuje aktivacija indikatora koja se može potaknuti koristeći UV svjetlo, pritiskom te uklanjanjem sigurnosne folije. Prema načinu na koji se indikatori aktiviraju mogu se podijeliti na one koji su aktivni neposredno nakon proizvodnje i na one koji se naknadno aktiviraju kao što je uklanjanje sigurnosne folije. Indikatore koje se aktiviraju odmah potrebno je čuvati na određenoj temperaturi kako ne bi došlo do promjene prije nego li se koriste. [10]

Da bi vremensko-temperaturni indikatori bili ispravni i sigurni trebaju zadovoljiti uvijete brze i jednostavne aktivacije i proizvodnje, trebaju imati točno određenu točku temperature aktivacije te imati mogućnost reagiranja na veliki raspon temperature. Dizajnirani bi trebali biti tako da ih se može jednostavno, brzo i nedvosmisleno pročitati i razumjeti, a poželjno bi bilo da budu otporni na kemijske, mehaničke i fizičke promjene. Potrebno je da budu zdravstveno ispravni i sigurni za proizvode koji se konzumiraju, odnosno ne bi smjeli kontaminirati namirnice te se ne bi smjeli moći lako skinuti ili ukloniti s ambalaže. Njihova prednost je što su jeftini i jednostavno se primjenjuju za razliku od kontrolnih uređaja. Neki od nedostataka su što indikatori mogu zabilježiti temperaturu u okolini proizvoda koja zna biti drugačija od temperature unutar samog proizvoda, što otežava utvrđivanje stvarne temperature izloženosti proizvoda. Jedan od nedostataka je korištenje indikatora na ambalažama jeftinih proizvoda kojima onda poskupljuju samu cijenu. Ponekad se može dogoditi da dođe i do kontradikcije između označenog roka trajanja na ambalaži koji i dalje vrijedi i indikatora koji je pokazao da je proizvod neispravan. [10]

Termokromne boje na bazi leukoboijla svoju su primjenu pronašli unutar sigurnosnog tiska, odnosno zaštite dokumenata od krivotvorenja, čekova, knjiga, umjetničkih djela, liječničkih recepata i slično. U svrhu zaštite mogu biti otisnuti samo neki dijelovi termokromnom bojom, koji će promijeniti boju ako ih se protrlja ili dodirne. Moguće je

napraviti da se na ispravnom dokumentu, nakon što je protrljan ili pritisnut, prikaže riječ „VALID“ ili neka druga slična riječ. Takav tisak onemogućuju kopiranje jer se termokromna boja naknadno dodaje te ju nije moguće krivotvoriti. Termokromne boje u sigurnosnom tisku najčešće imaju temperaturu aktivacije prilagođene temperaturi ljudskog tijela. Dijelovi otisnuti termokromnom bojom većinom su reverzibilni te hlađenjem postaju nevidljivi, a neke je moguće vidjeti samo ako je dokument izložen toplini kopirnog uređaja. [10,18]

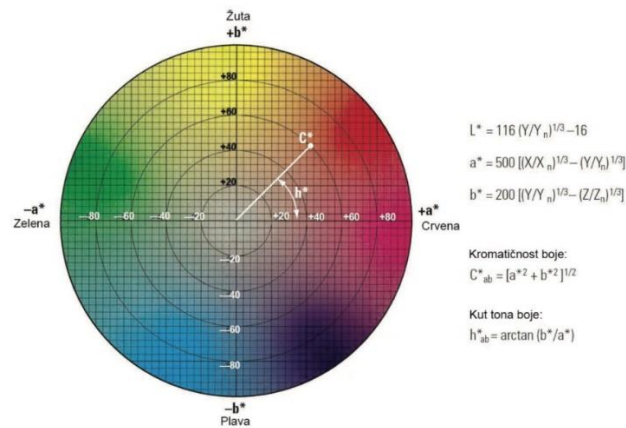
2.11 Mjerenje boja

Za doživljaj i nastanak boje potrebne su tri komponente: određeni izvor svjetla, predmet koji je osvijetljen te čovjekov mozak koji percipira boju kao reflektirano ili propušteno svjetlo od strukture objekta. Mjerni uređaji omogućuju puno preciznije određivanje boje za razliku od čovjekovog vizualnog sustava. Kao mjerni uređaji koriste se denzitometar, kolorimetar, spektrofotometar te spektoradiometar. Mjernim uređajima je moguće dobiti tristimulusne vrijednosti i kromatične koordinate koje definiraju kolorimetrijske veličine. [3]

Spektrofotometar mjeri transmisije ili refleksije valnih duljina tako da iz bijelog svjetla pomoću prizme ili optičke rešetke, odnosno monokromatora, izdavanja pojedinačne valne duljine koje su najčešće u intervalima od 1 do 10 nm. S tim izdvojenim valnim duljinama potom osvijetljava ispitivani uzorak. Dobiveni podaci izražavaju se kroz krivulje spektralne refleksije, CIELAB sustav ili kao x,y vrijednosti. [1, 3]

Kroz povijest je bio korišten dvodimenzionalni, CIE dijagram kromatičnosti, prostor boja, kojeg su zamijenili puno bolji trodimenzionalni prostori (CIE $L^*u^*v^*$ i CIE $L^*a^*b^*$). Trodimenzionalni prostor omogućio je za razliku od dvodimenzionalnog prikaz svjetline. CIELAB sustav je trodimenzionalni, CIE uniformirani prostor boja koji se temelji na suprotnoj teoriji boja (svjetlo-tamno, crveno-zeleno te žuto-plavo). Suprotna teorija boja se temelji na ljudskom vizualnom sustavu, odnosno opisuje kako oko vidi boje. Svaka boja opisana je uz pomoću tri osi. Slika 11 prikazuje dvije kromatske osi a^* (os za crveno-zeleno) i b^* (os za plavo-žuto) te vertikalne akromatske osi L^* ili svjetline od 0 (crna) do

100 (bijela). Pomicanjem od centralne akromatične osi rast će kromatičnost boje. [1, 3, 19]



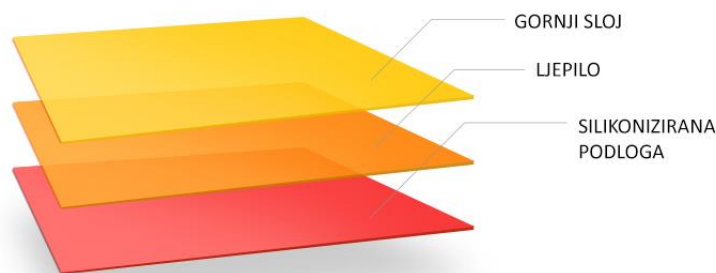
Slika 11 CIELAB prostora boja sa pripadajućim fomulama za izračunavanje
(preuzeto s: https://eprints.grf.unizg.hr/2318/1/Z617_Komugovi%20c4%87_Ana.pdf)

Kako bismo dobili što preciznije rezultate prilikom mjerenja boje koristeći mjerne uređaje, CIE je 1931. godine uz definiranog standardnog promatrača, izvora svjetla i funkcije suglašenog stimulusa boja odredila i faktor geometrije mjerenja koji ima utjecaj na konačni rezultat. Prema tome, boja će izgledati drugačije ovisno o kutu osvjetljavanja ili promatranja. Optička geometrija je pojam koji obuhvaća kut pod kojim će zraka svjetlosti proći od izvora do objekta i kut pod kojim reflektirano svjetlo dolazi do detektora. Postoje dvije vrste geometrije mjerenja direktan ili usmjerena koja koristi kutove $45^\circ/0^\circ$ i $0^\circ/45^\circ$ te sferna ili difuzna koja koristi kutove $8^\circ:de$, $8^\circ:di$ te $de:8^\circ$ i $di:8^\circ$. Prvi navedeni kut označava kut osvjetljavanja, a drugi kut promatranja. Na primjer, $45^\circ/0^\circ$ označava da je kut osvjetljavanja 45° , a kut promatranja 90° . Sferna geometrija mjerenja ima mogućnost mjeriti s isključenom ili uključenom komponentom sjaja, dok je kod usmjerene geometrije mjerenja zrcalna komponenta isključena. [1]

2.12 Samoljepljive naljepnice

Samoljepljive naljepnice stekle su veliku popularnost zbog svoje jednostavne upotrebe. Samoljepljiva naljepnica integrirani je dio pakiranja proizvoda. Vrlo je važno da naljepnica i pakiranje proizvoda budu izgrađeni od istih tvari i imaju istu strukturu. Takva mono-materijalna ambalaža omogućava recikliranje i ponovnu upotrebu. Papir kao podloga za proizvodnju naljepnica zastupljen je više od 50%, a 20% čini silikonizirani dio (PP i PE). [20] Prilikom odabira odgovarajućeg materijala za naljepnice, treba odabrati i ljepilo koje ni na koji način neće negativno utjecati na proces recikliranja ili ponovne upotrebe proizvoda. [21]

Svaka samoljepljiva naljepnica iz role sastoji se od tri osnovna dijela: gornjeg sloja (papir, folija), ljepila (permanentno, temporalno) i silikonizirane podloge (papir, folija) (slika 12). Korišteni papir može biti premazan, nepremazan, bijeli, obojeni, glatki, strukturirani te može sadržavati neke posebne karakteristike poput sigurnosnih vlaknaca i slično. Ispravan odabir svakog od dijelova naljepnice definiran je raznim parametrima. Neki od parametara su: gdje će se naljepnica postaviti i koristiti te opće informacije o njenoj upotrebi kao što su: površina nanošenja, brzina korištenja, sobna temperatura korištenja i temperatura proizvoda, vlažnost i slično. [22] Najčešće tehnike tiska samoljepljivih naljepnica su: UV fleksotisak, UV ofset, UV letterpress te digitalni UV ink jet i elektrofotografija. [23]



Slika 12 Dijelovi naljepnice

(preuzeto s: <https://www.pmclabel.com/products/>)

Naljepnici se može dati i dodatna vrijednost korištenjem zanimljivih struktura, dizajnirati ih se procesom toplog ili hladnog žigosanja, spot lakovima ili metalnom kupolom. Prilikom korištenja takvih metoda važno je predvidjeti gdje će se naljepnica koristiti i kako će na nju utjecati umjetno svjetlo, vlaga, toplina, skladištenje i slično. Moguće je umetanje RFID tagova ili NFC-a, te korištenje naljepnica u sigurnosne svrhe. Životni ciklus naljepnice definiran je brojnim uvjetima poput tiskanja, rukovanja, uporabe te odlučivanjem hoće li se naljepnica reciklirati ili tretirati kao otpad. Svi materijali od kojih je naljepnica napravljena ovise o različitim vanjskim utjecajima, a najvažniji među njima su vremenski i skladišni uvjeti, metode i uvjeti primjene, vrsta tiska i slično. Nekvalitetan tisak ili loš postupak primjene mogu negativno utjecati na naljepnicu. Prilikom ispisa vrlo je važno da površina podloge ili gornji sloj naljepnice ima odgovarajuću kvalitetu. Na kvalitetu ispisa može utjecati površinska struktura, papirnata prašina ili promjena boje materijala koji su na bazi papirnatih vlakana ili filma. Za postizanje vrhunskog izgleda i namjene naljepnice potrebno je koristiti optimalne metode i tehnike ispisa, odgovarajuće tinte i druge pomoćne uređaje. Ako se ne pazi na svaki od koraka izrade, naljepnica kao krajnji proizvod procesa imat će brojne nedostatke poput: rupica, iglica, neravno obojene površine, slabe otpornosti na trljanje i slično. [22]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

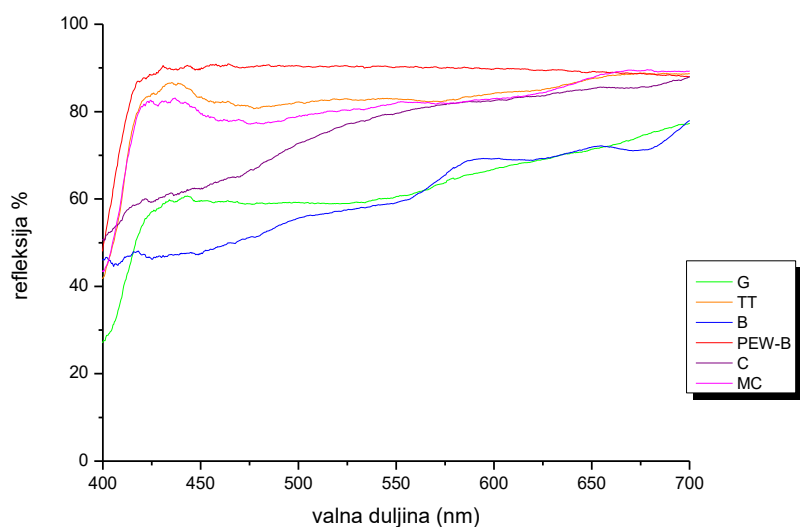
3.1 Odabir tiskovne podloge

U svrhu istraživanja korišteno je šest vrsta različitih papira u obliku naljepnica. Tri vrste papira su eko prihvatljiva te su napravljeni od recikliranih vlakana, jedan je polimer na bio bazi, a ostala dva su bezdrvni premazani na bazi celuloze. Eko prihvatljive korištene naljepnice su na bazi ječma (B), citrusa (C) i grožđa (G). Za izradu, B, C i G, gornjeg sloja naljepnice smanjena je emisija CO₂ za 20%. Vlakna koja izgrađuju gornji sloj naljepnica napravljena su od 15% agroindustrijskih bio proizvoda odnosno, ječma, citrusa i grožđa, sadrže 40% recikliranog papira te 45% djevičanske drvene pulpe kako bi se dobio visokokvalitetan prirodni papir. Vlakna grožđa dobivena su od ostatka grožđa korištenog za izradu vina, vlakna citrusa dobivena su od ostataka voća i prerađevina za

sokove, a vlakna ječma sakupljena su od ječma korištenog u proizvodnji piva i slada viskija. Korišteni bezdrveni premazani papiri su MC i TT te polimer na bio bazi, *Polietilen White* (PEW-B). MC je bijeli, bezdrveni, polusjajni papir koji sadrži ljepilo na bazi akrila. PEW-B je na bazi polimera, izrađen uglavnom od etanola šećerne trske, s ljepilom na bazi gume. TT je termoosjetljivi bezdrveni papir koji je napravljen od kemijske pulpe. Gornji sloj je termalno premazan, a ispod njega se nalazi crni termoosjetljivi sloj koji pruža dobru otpornost na vlagu, masti, ulja i alkohole. [24, 25, 26]

Tablica 1 Specifikacije naljepnica

Uzorci papira	Gornji sloj		Noseća, silikonizirana podloga		Ukupna debljina
	Osnovna gramatura, ISO 536, g/m ²	Debljina, ISO 534, μm	Osnovna gramatura, ISO 536, g/m ²	Debljina, ISO 534, μm	Debljina, ISO 534, μm
B	90	110	70	61	190 ± 10%
G	90	114	70	61	192 ± 10%
C	100	130	70	61	210 ± 10%
MC	77	66	54	47	124 ± 10%
TT	76	82	54	47	141 ± 10%
PEW-B	82	82	59	53	152 ± 10%



Slika 13 Spektrofotometrijske krivulje svih naljepnica bez nanosa boje

3.2 Odabir termokromne boje

Proizvođač termokromne (TC) boje koja je korištena u svrhu ovog istraživanja je *Chromatic Tehnologies*. Termokromna boja je ofsetna tiskarska boja na bazi leukobojila te je reverzibilna s temperaturom aktivacije (T_A) od 29°C. Prije dostizanja aktivacijske temperature, termokromna boja je plavog tona. Zagrijavanjem i dostizanjem aktivacijske temperature, termokromna boja prelazi u obezbojeno stanje tako da ostaje vidljiva samo boja papira, odnosno gornji sloj naljepnice.

3.3 Tehnika tiska termokromne boje

Korištena TC boja otisnuta je ofsetnom tehnikom tiska. Otisci su otisnuti u tiskari pri standardnim uvjetima. Sušenje otisaka ostvareno je UV sušećom jedinicom ofsetnog tiskarskog stroja.

3.4. Mjerni uređaji za određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Mjerenje spektralnih refleksija uzoraka i izračunavanje kolorimetrijskih parametara dobiveno je korištenjem spektrofotometra Ocean Optics USB 2000+ (slika 14).



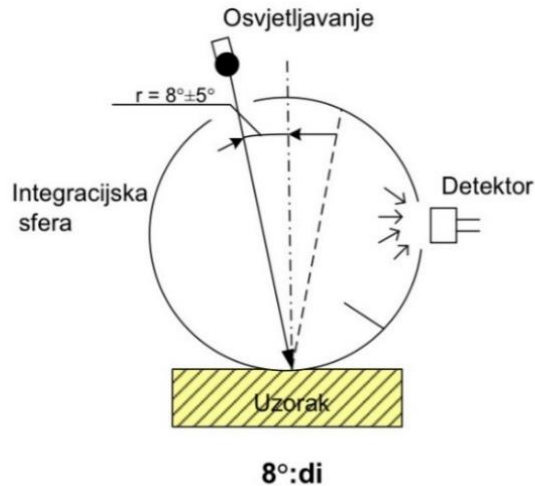
Slika 14 Prikaz spektrofotometra Ocean Optics USB 2000+

Izmjereni rezultati prikazani su na računalu uz pomoć računalnog programa SpectraSuite-a. Spektrofotometar je prethodno kalibriran. Uređaj se kalibrira tako da se postavi na spektralon – bijelu visokoreflektirajuću pločicu izrađenu od barijevog sulfata. Korišten je Ocean Optics LS-1 tungsten halogeni izvor svjetla (slika 15). Izvor svjetla zrači u valnom području 360 - 2000 nm. Za potrebe mjerenja uzoraka korišteno je valno područje vidljivog dijela spektra 400 - 700 nm.



Slika 15 Prikaz izvora svjetla Ocean Optics LS-1

Istraživanje je povedeno sa geometrijom mjerenja 8° :di (slika 16). Uzorak je osvjetljavao pod kutom od 8° u odnosu na okomicu (8 ± 5 stupnjeva), te sakuplja svjetlo koje se reflektira u svim smjerovima. Oznaka di označuje da je komponenta sjaja uključena (*specular included*).



Slika 16 Prikaz 8°:di sferne geometrije mjerenja

3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja

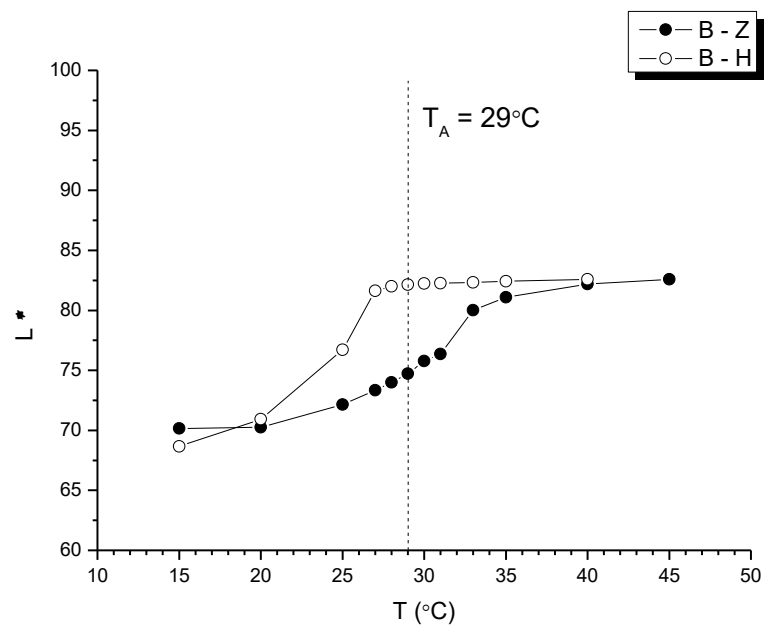
U svrhu mjerenja termokromne boje uzoraka potrebno je koristiti elektrostatski (termostatski) cirkulator koji ima mogućnost zagrijavanja i hlađenja uzoraka na zadanu i unaprijed postavljenu temperaturu (slika 17). Korišteni uzorci su zagrijavani od 15°C pa sve do 45°C, a zabilježene temperature između navedenog raspona bile su 20°C, 25°C, 27°C, 28°C, 29°C, 30°C, 31°C, 33°C, 35°C, 40°C. Zatim je uslijedilo hlađenje s istim temperaturnim razmacima sve do ponovnog postizanja 15°C. Svi podaci za izmjerene temperature se bilježe. Kako bi bilo moguće mjeriti promjene obojenja uzorka, naljepnica je postavljena na metalnu pločicu koja se sastoji od bakra i nikla proizvođača EKWB (EK WaterBlocks). Pločica omogućuje ravnomjerno raspoređivanje temperature na naljepnici prilikom mjerenja. Zagrijavanje uređaja moguće je uz pomoć grijača koji zagrijava tekućinu, a ta tekućina potom cirkulara kroz sustav. Kada je postignuta željena temperatura, koja se očitava s ekrana ugrađenom na uređaju, rezultati mjerenja prikažu se na računalnom programu za sve parametre koje želimo očitati.



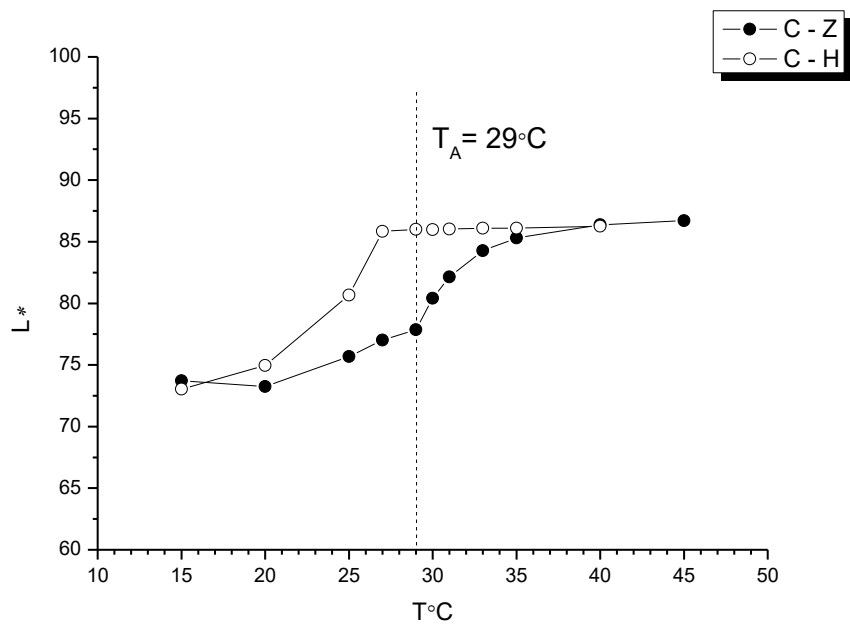
Slika 17 Elektrostatski cikulator s postavljenim uzorkom na pločici (lijevo) i spektrofotometrom prilikom mjerenja (desno)

4. REZULTATI I DISKUSIJA

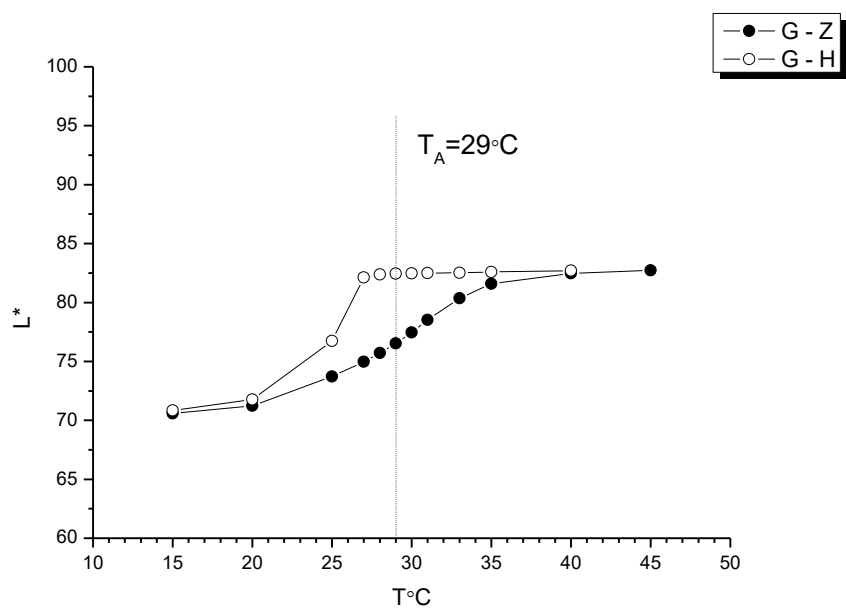
4.1 L^* - T grafovi uzoraka u CIELAB sustavu boja



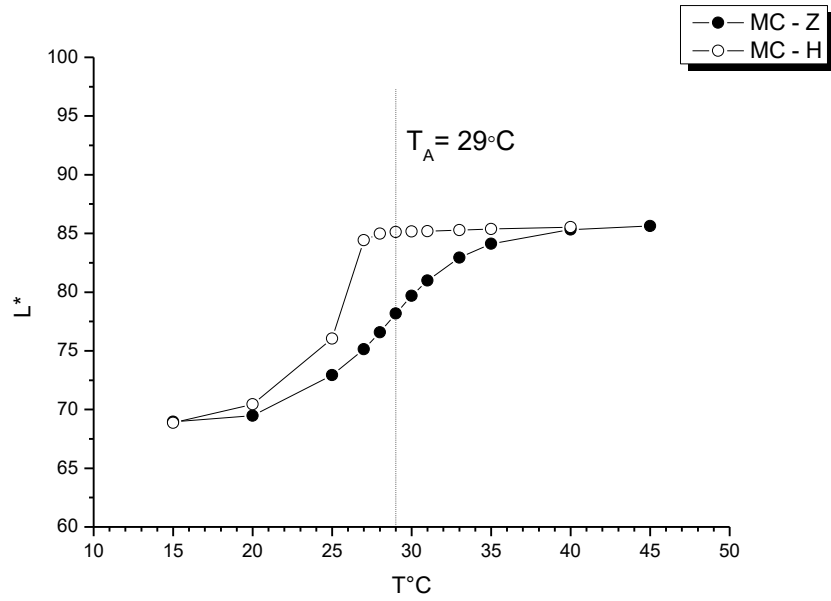
Slika 18 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na B naljepnici



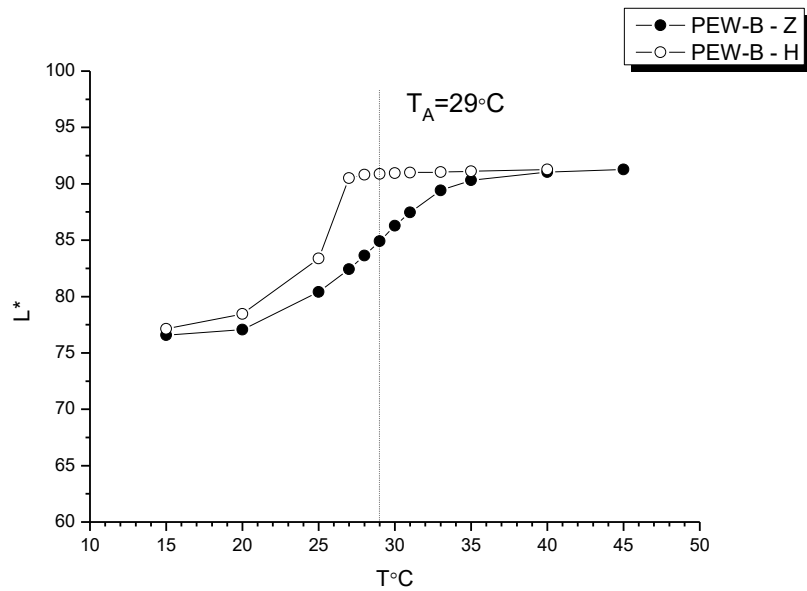
Slika 19 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na C naljepnici



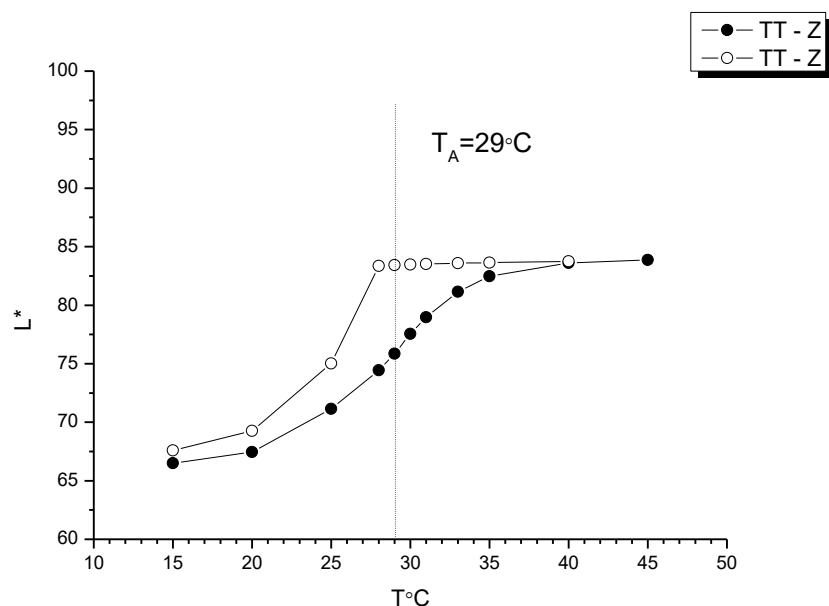
Slika 20 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na G naljepnici



Slika 21 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na MC naljepnici



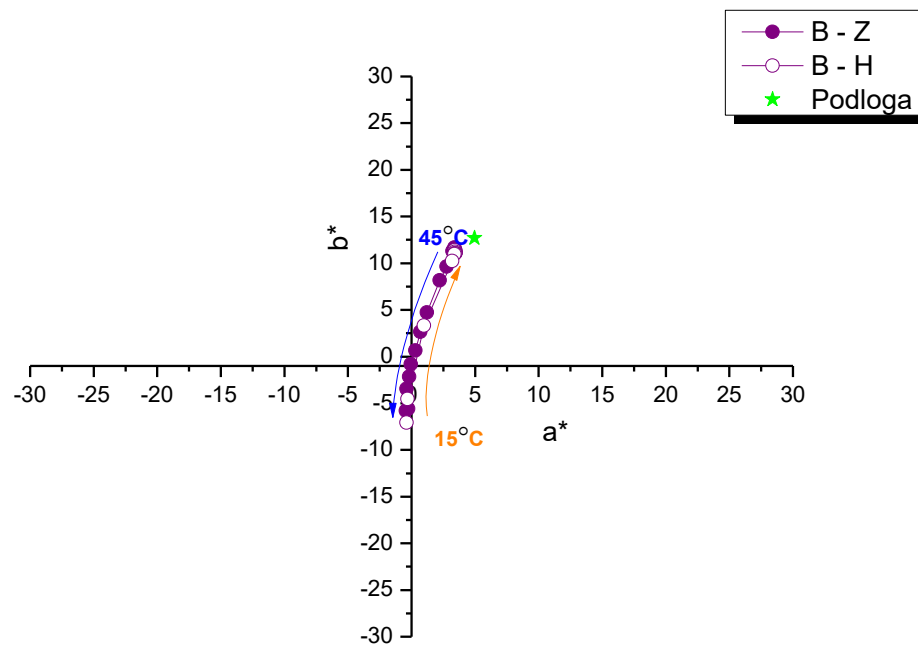
Slika 22 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na PEW-B naljepnici



Slika 23 Ovisnost svjetline L^* o temperaturi T termokromne boje na TT naljepnici

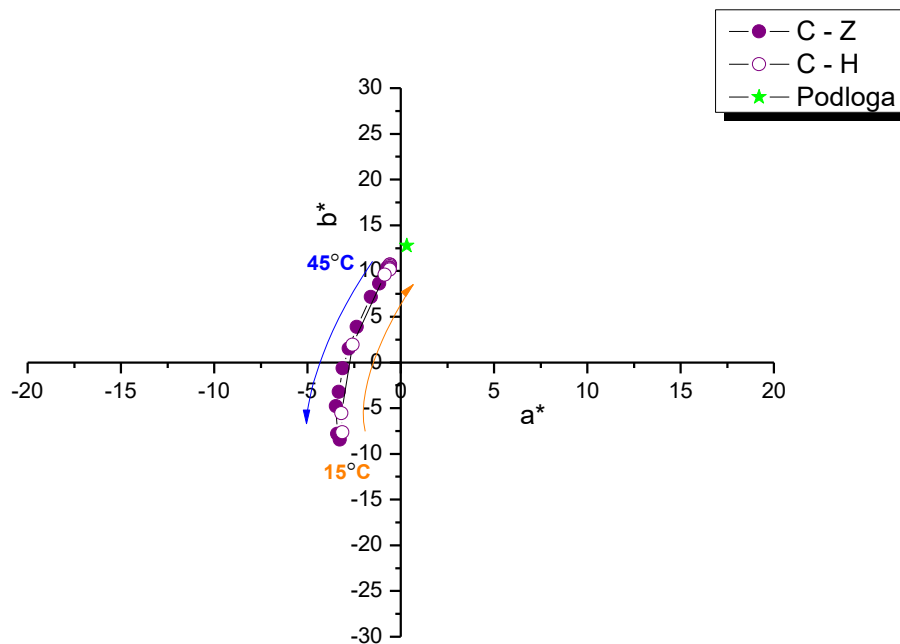
Slike od 18 do 23 prikazuju grafove u kojima svjetlina L^* ovisi o temperaturi T termokromne boje otiska na B, C, G, MC, PEW-B i TT naljepnicama. To su karakteristične krivulje histereze termokromnih boja. Iz grafova je vidljivo da prilikom zagrijavanja i porasta temperature dolazi do porasta svjetline jer termokromna boja prelazi iz plave u bezbojnu, odnosno poprima boju gornjeg sloja naljepnice. Porast svjetline se događa sve do temperature aktivacije od 29°C , nakon čega promjena polako prestaje, odnosno graf postaje kontinuiraniji. Prilikom procesa hlađenja dolazi do nagle promjene nakon prelaska temperature aktivacije. Iz grafa se može iščitati da krivulje nemaju isti tok promjene, odnosno ne preklapaju se. Zaključak je da prilikom zagrijavanja i potom hlađenja ne dolazi do jednakih promjena u svjetlini ispitivane termokromne boje, odnosno reverzibilan proces nije idealan. Oblik ovih histereza, za sve ispitivane podloge, je isti jedino se zapažaju neke male razlike na otvoru histereze, odnosno na temperaturi gdje započinje i završava ciklus mjerenja.

4.2 a^*b^* grafovi uzoraka u CIELAB sustavu boja



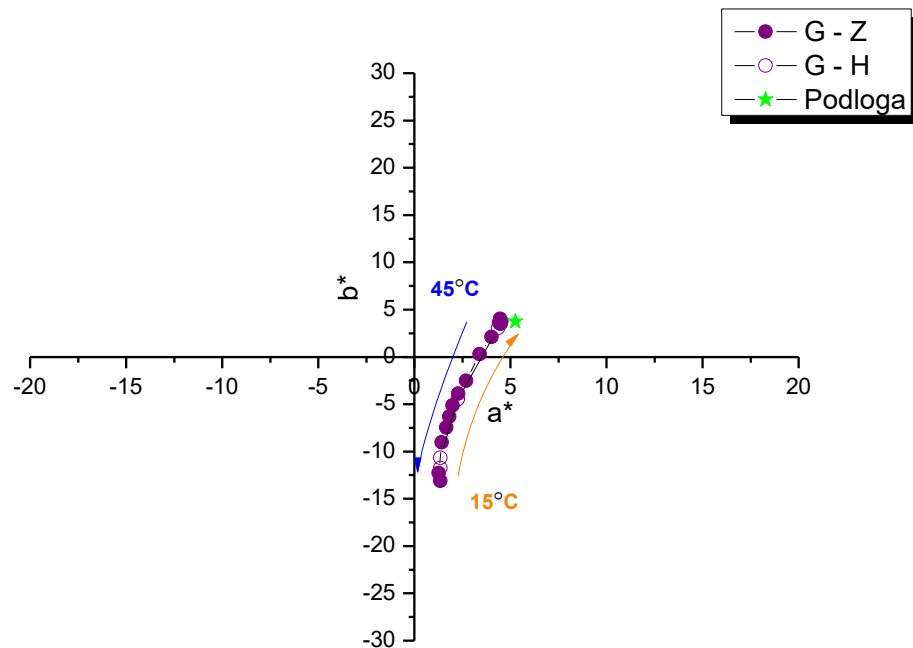
Slika 24 a^*b^* graf termokromne boje na B naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja

Prema slici 24, a^*b^* graf prikazuje put promjene obojenja termokromne boje kroz cijeli ciklus zagrijavanja i hlađenja. Boja gornjeg sloja naljepnice nalazi se unutar žutog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na podlozi B naljepnice koja ima žuti ton. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema žutom dijelu CIELAB prostora boja. Krivulje otisaka na B naljepnici nalazi se većim dijelom na desnoj strani grafa gdje prevladavaju crveno – žuti, topliji tonovi. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz žutog područja prema bijelom, akromatičnom središtu grafa te malo ulazi u svjetlo plavo područje. Ovaj graf pokazuje da ton boje gornjeg sloja B naljepnice utječe na ton termokromne boje te da reverzibilan proces nije idealan jer se krivulje zagrijavanja i hlađenja ne poklapaju u potpunosti.



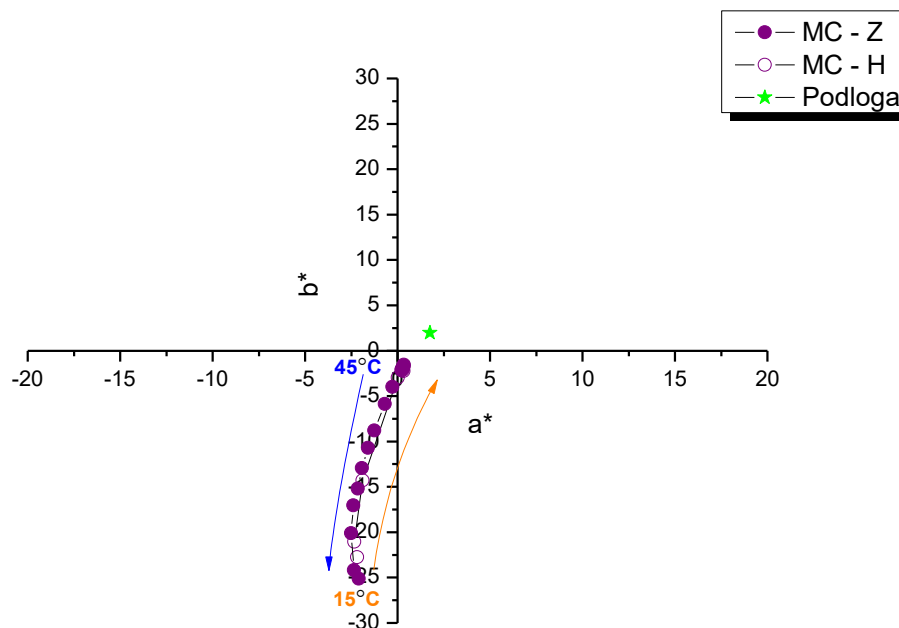
*Slika 25 a*b* graf termokromne boje na C naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja*

Prema slici 25, a*b* graf prikazuje kromatičnost na C naljepnici i promjenu obojenja termokromne boje. Boja gornjeg sloja naljepnice nalazi se unutar žutog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na C naljepnici koja ima žuti ton. Za razliku od B naljepnice koja također ima žuti ton, otisak na C naljepnici se većim dijelom nalazi unutar plavog područja. Iz toga se može zaključiti da je pokritost termokromne boje na C naljepnici bolja od B naljepnice. Krivulje otisaka na C naljepnici se nalaze na lijevom dijelu grafa gdje prevladavaju zeleno – plavi, hladniji tonovi. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema žutom dijelu CIELAB prostora boja. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz žutog područja prema plavom. Ovaj graf pokazuje da ton boje gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje, te da reverzibilan proces nije idealan jer se krivulje zagrijavanja i hlađenja ne poklapaju u potpunosti.



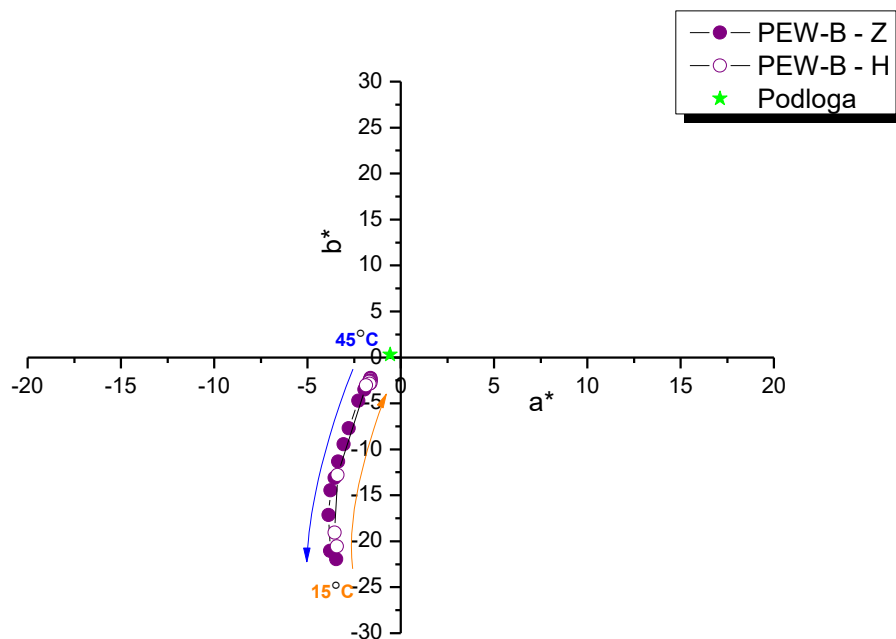
*Slika 26 a*b* graf termokromne boje na G naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja*

Prema slici 26, a*b* graf prikazuje kromatičnost na G naljepnici i promjenu obojenja termokromne boje. Boja gornjeg sloja naljepnice nalazi se unutar crvenog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na G naljepnici koja ima crvenkasto ljubičasti ton. Krivulje otisnute G naljepnice se nalaze na desnom dijelu grafa gdje prevladavaju crveno - plavi, topliji tonovi. Za razliku od B i C naljepnice, G naljepnica najviše se nalazi unutar plavog dijela, tome je vjerojatno razlog sama boja gornjeg sloja G naljepnice. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema crvenom dijelu CIELAB prostora boja. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz crvenog područja prema plavom. Ovaj graf pokazuje da ton boje gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje te da reverzibilan proces nije idealan jer se krivulje zagrijavanja i hlađenja ne poklapaju u potpunosti.



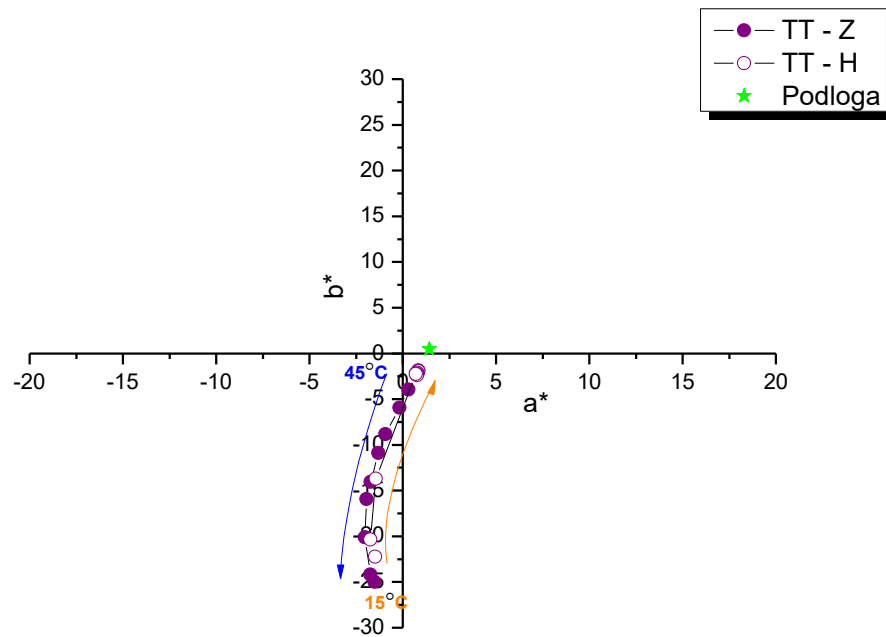
*Slika 27 a^*b^* graf termokromne boje na MC naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja*

Prema slici 27, a^*b^* graf prikazuje kromatičnost na MC naljepnici i promjenu obojenja termokromne boje otisnute na njoj. Boja gornjeg sloja naljepnice nalazi se unutar središnjeg, bijelog, akromatičnog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na MC naljepnici koja je bijela. Krivulje MC naljepnice nalazi se na lijevom dijelu grafa gdje prevladavaju najviše plavi, hladni tonovi. Za razliku od prijašnjih grafova, ovdje je pokritost termokromne boje najbolja, jer se krivulja cijelim svojim dijelom nalazi unutar plavog dijela CIELAB prostora. Takvoj dobroj pokritost pridonosi sami gornji sloj naljepnice koji je premazan, ujednačen i bijel. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema središnjem dijelu grafa. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz središnjeg dijela prema plavom. Ovaj graf dobro potvrđuje da ton boje gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje kada se uspoređi s prošlim otiscima.



Slika 28 a^*b^* graf termokromne boje na PEW-B naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja

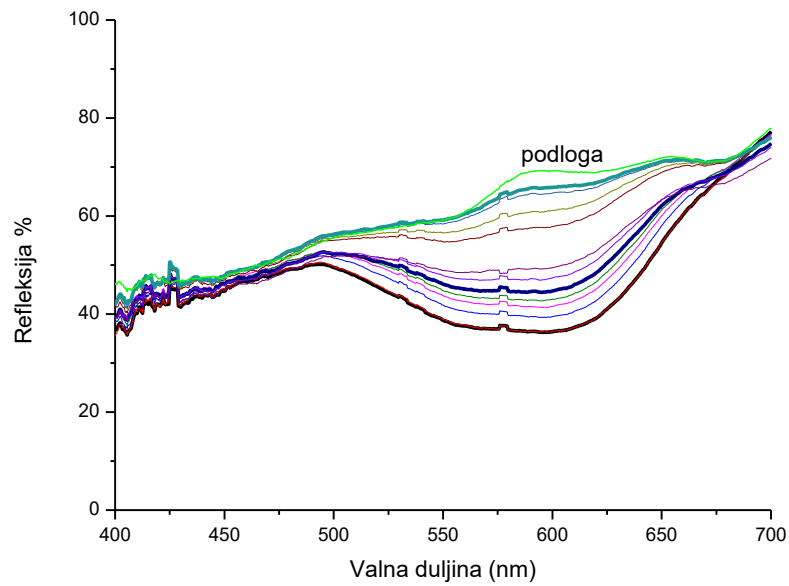
Prema slici 28, a^*b^* graf prikazuje kromatičnost na PEW-B naljepnici i promjenu obojenja termokromne boje. Boja gornjeg sloja PEW-B naljepnice nalazi se unutar samog središnjeg, bijelog, akromatičnog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na PEW-B naljepnici koja je izrazito bijela. U odnosu na MC naljepnicu, boja gornjeg sloja PEW-B naljepnice nalazi se bliže središtu, što znači da je bjelija. Krivulje otisaka na PEW-B naljepnici nalaze se na lijevom dijelu grafa gdje prevladavaju najviše plavi, hladni tonovi. Kao i kod krivulja MC naljepnice pokritost termokromne boje PEW-B naljepnice je vrlo dobra, jer se krivulja cijelim svojim dijelom nalazi unutar plavog dijela CIELAB prostora. Takvoj dobroj pokritost pridonosi sami gornji sloj naljepnice koji je gladak, ujednačen i bijel. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema središnjem dijelu grafa. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz središnjeg dijela prema plavom. Ovaj graf pokazuje da ton boje gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje, te da je na glatkim podlogama kromatičnost otisnute termokromne boje veća nego na hrapavim.



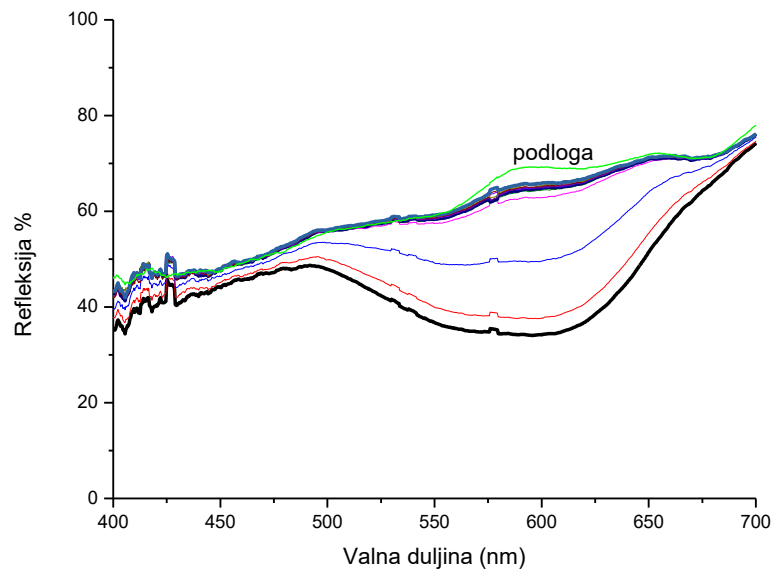
Slika 29 a^*b^* graf termokromne boje na TT naljepnici tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja

Prema slici 29, a^*b^* graf prikazuje kromatičnost na TT naljepnici i promjenu obojenja termokromne boje. Boja gornjeg sloja naljepnice nalazi se unutar središnjeg, bijelog, akromatičnog dijela CIELAB prostora boja, što je i vidljivo na MC i PEW-B naljepnicama koje su bijele. Krivulje otisnute TT naljepnice nalaze se na lijevom dijelu grafa gdje prevladavaju najviše plavi, hladni tonovi. Kao i kod prethodnog grafa, pokritost je vrlo dobra. Takvoj dobroj pokritost, kao i kod prethodnog primjera, pridonosi sami gornji sloj naljepnice koji je gladak, ujednačen i bijel. Prilikom zagrijavanja (minimalna temperatura je 15°C) krivulja poprima smjer od plavog dijela prema središnjem dijelu grafa. Hlađenjem (maksimalna temperatura je 45°C) krivulja poprima smjer iz središnjeg dijela prema plavom. Ovaj graf pokazuje da ton boje gornjeg sloja naljepnice utječe na ton termokromne boje te da, kao i kod ostalih ispitivanih podloga, reverzibilan proces nije idealan jer se krivulje zagrijavanja i hlađenja ne poklapaju u potpunosti.

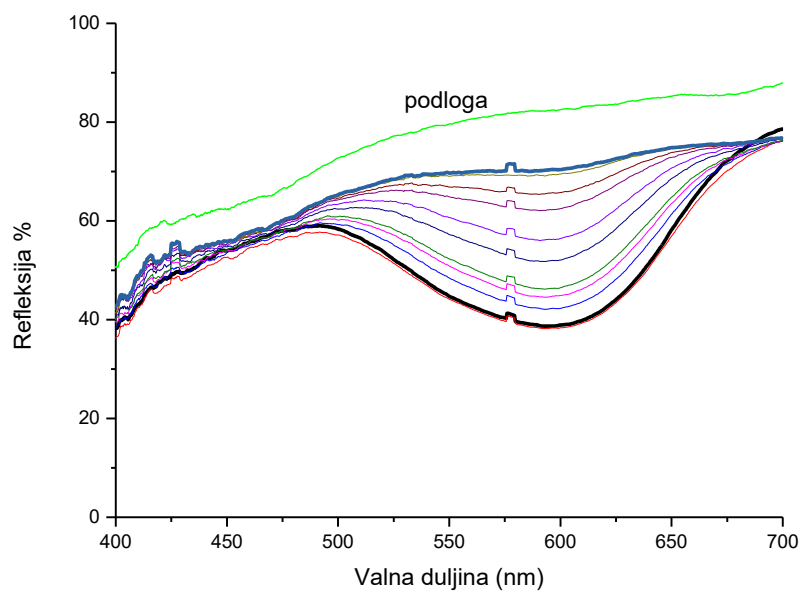
4.3 Grafovi spektrofotometrijskih krivulja otisnutih uzoraka



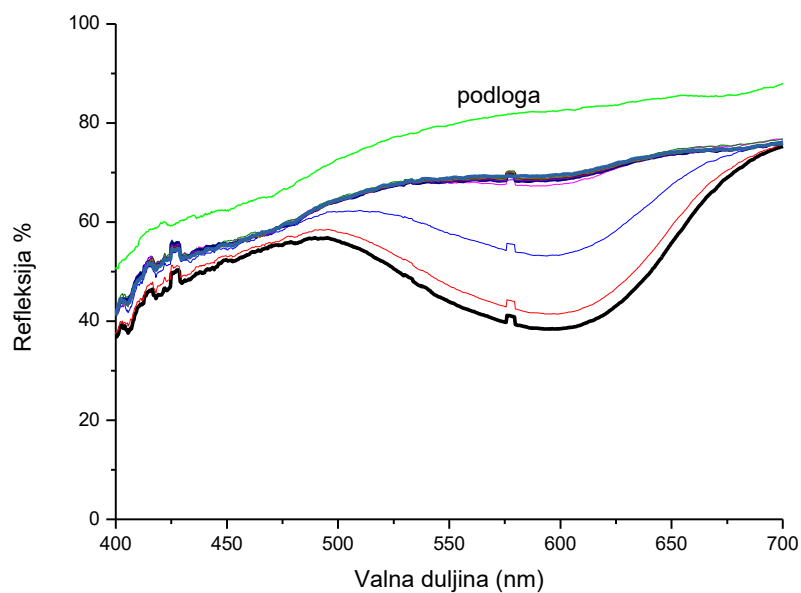
Slika 30 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na B naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



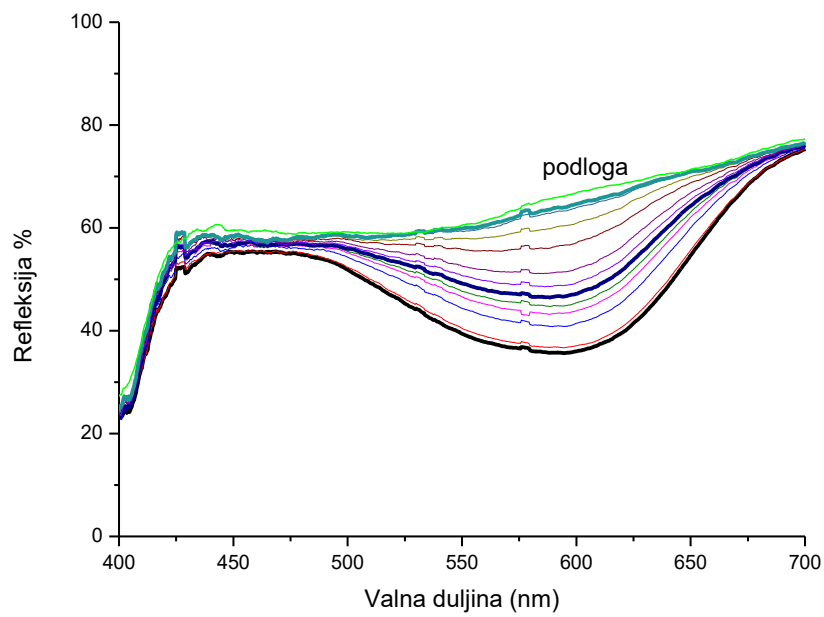
Slika 31 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na B naljepnici tijekom procesa hlađenja



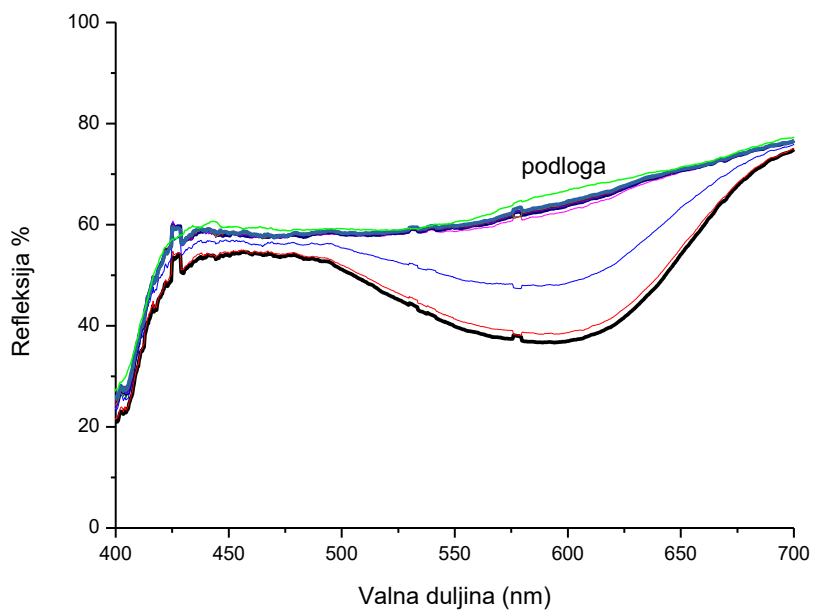
Slika 32 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na C naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



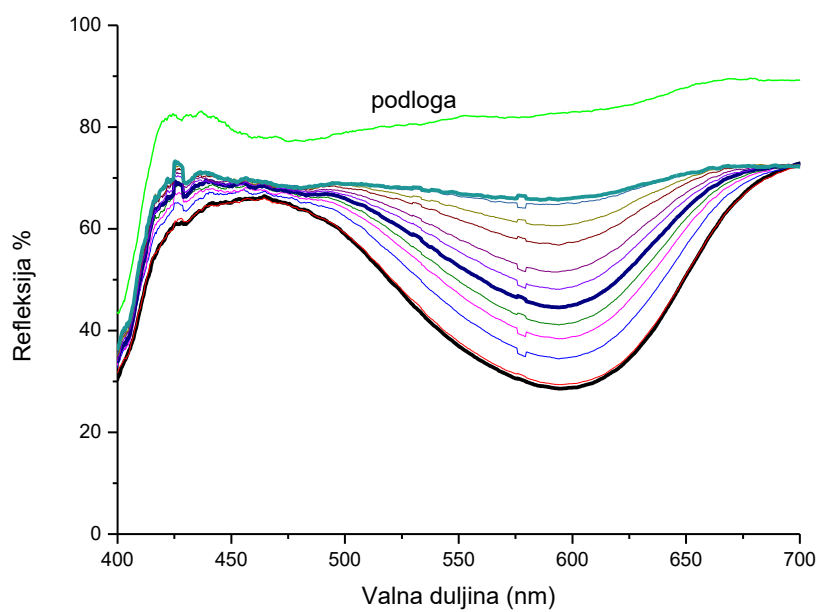
Slika 33 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na C naljepnici tijekom procesa hlađenja



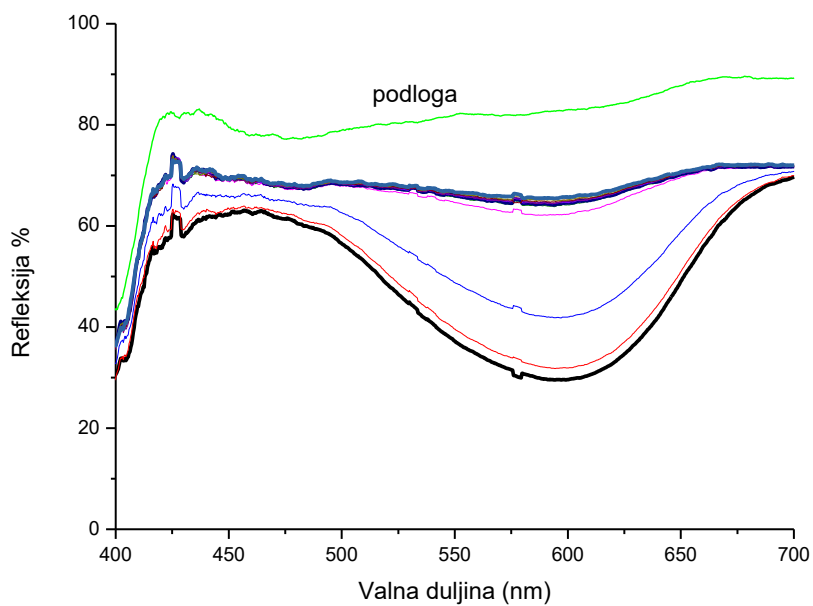
Slika 34 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na G naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



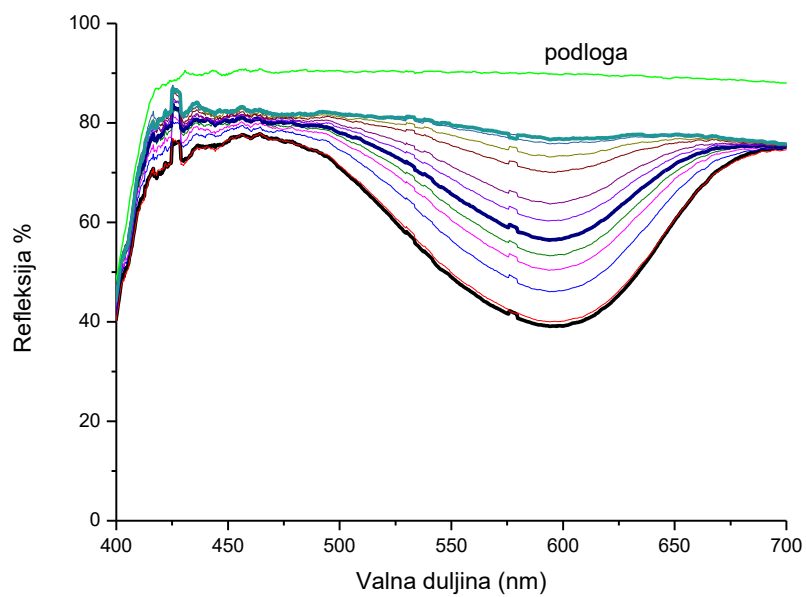
Slika 35 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na G naljepnici tijekom procesa hlađenja



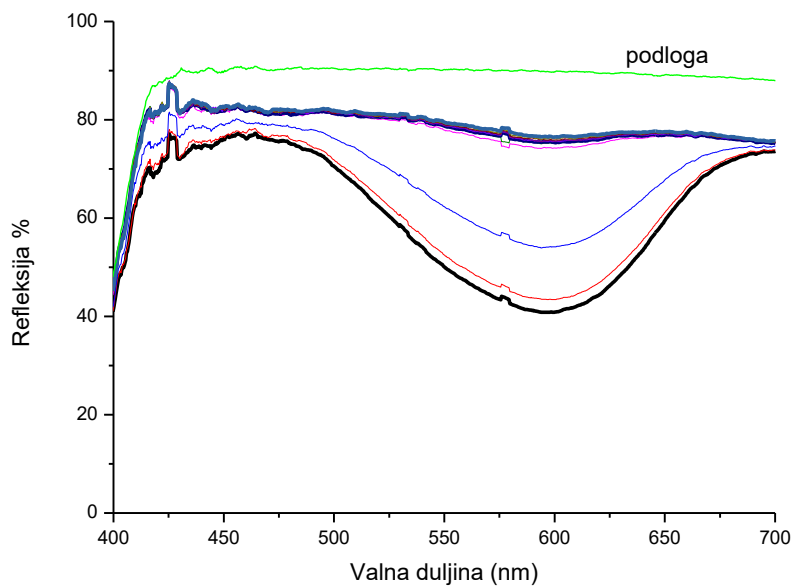
Slika 36 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na MC naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



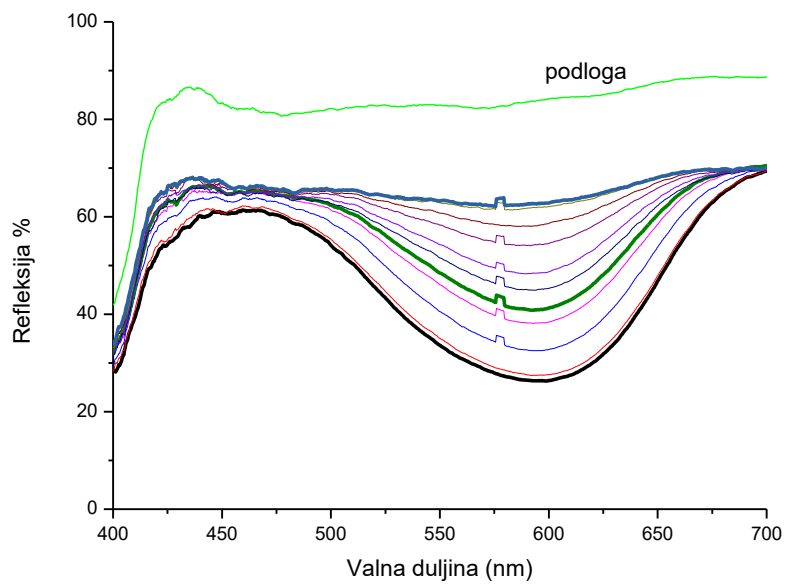
Slika 37 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na MC naljepnici tijekom procesa hlađenja



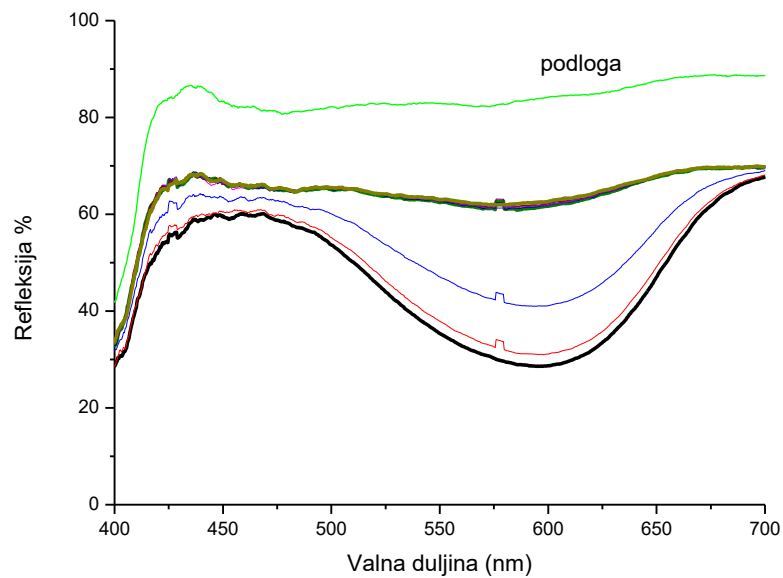
Slika 38 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na PEW-B naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



Slika 39 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na PEW-B naljepnici tijekom procesa hlađenja



Slika 40 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na TT naljepnici tijekom procesa zagrijavanja



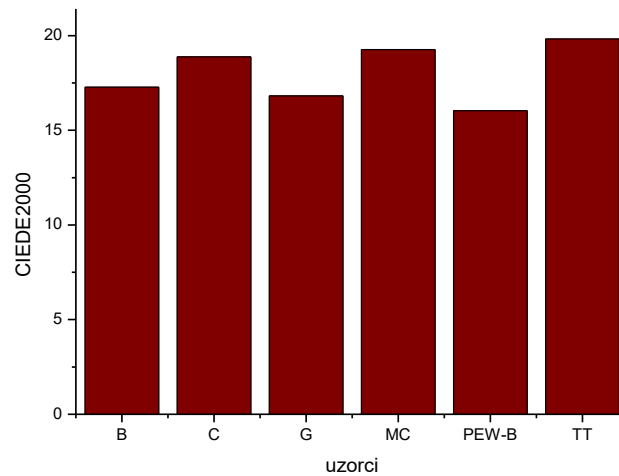
Slika 41 Spektrofotometrijska krivulja termokromne boje otiska na TT naljepnici tijekom procesa hlađenja

Slika 30 prikazuje spektrofotometrijsku krivulju termokromne boje na B naljepnici, slika 32 na C naljepnici, slika 34 na G naljepnici, slika 36 na MC naljepnici, slika 38 na PEW-B naljepnici, te slika 40 na TT naljepnici, tijekom procesa zagrijavanja. Krivulje spektralne refleksije otisaka prilikom zagrijavanja kod ni jednog grafa ne dosežu u potpunosti spektralnu refleksiju same podloge. Otisci na eko prihvatljivim B i G naljepnicama najviše se približavaju spektralnoj refleksiji podloge. Iz navedenog se može zaključiti da obezbojenje termokromne boje na uzorcima nije potpuno nakon dostizanja daleko viših temperatura od temperature aktivacije. Prilikom procesa zagrijavanja ne mogu se primijetiti nagle ili isprekidane promjene već je cijeli proces kontinuiran.

Slika 31 prikazuje spektrofotometrijsku krivulju termokromne boje na B naljepnici, slika 33 na C naljepnici, slika 35 na G naljepnici, slika 37 na MC naljepnici, slika 39 na PEW-B naljepnici, te slika 41 na TT naljepnici, tijekom procesa hlađenja. Prilikom procesa hlađenja također se ne mogu primijetiti nagle ili isprekidane promjene već je cijeli proces kontinuiran.

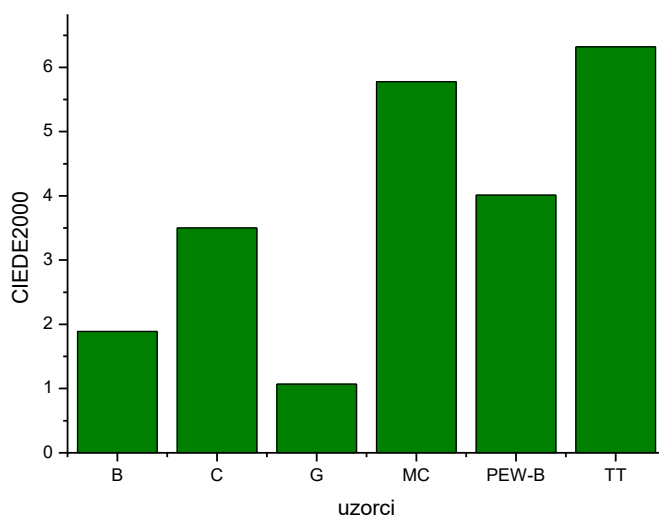
Krivulje spektralnih refleksija podloga kod otisaka na B, C i G naljepnicama najveću prosječnu 60%-tnu refleksiju postižu unutar žutog dijela vidljivog spektra. Krivulje spektralnih refleksija podloga kod otisaka na MC, PEW-B i TT naljepnicama prosječnu 80%-tnu refleksiju postižu kontinuirano kroz cijeli spektar.

4.4 Izračun CIEDE2000 razlike u boji



Slika 42 CIEDE2000 razlika svih uzoraka termokromne boje prilikom procesa zagrijavanja na 15°C i 45°C

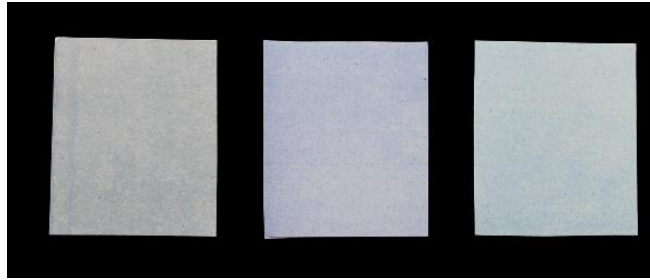
Prema slici 42, stupčasti graf prikazuje CIEDE2000 razlike u boji između svih uzoraka termokromne boje prilikom procesa zagrijavanja na 15°C i 45°C, to je tzv. ukupni kolor kontrast. Iz grafa je vidljivo da postoji velika primjetna razlika u termokromnoj boji za svaki uzorak kada se on nalazi na 15°C i kada dostigne temperaturu od 45°C. Velike promjene u boji posljedica su obezbojenja termokromne boje procesom zagrijavanja što je poželjno jer znači da je termokromni efekt izraženije i bolje uočljiv. Najmanju razliku u boji postiže otisnut uzorak na PEW-B naljepnici, a najveću razliku u boji postiže uzorak na TT naljepnici. Stvarne brojčane vrijednosti za B naljepnicu iznosi 17.27, za C naljepnicu 18.89, za G naljepnicu 16.81, za MC naljepnicu 19.26, za PEW-B naljepnicu 16.04 te za TT naljepnicu 19.82.



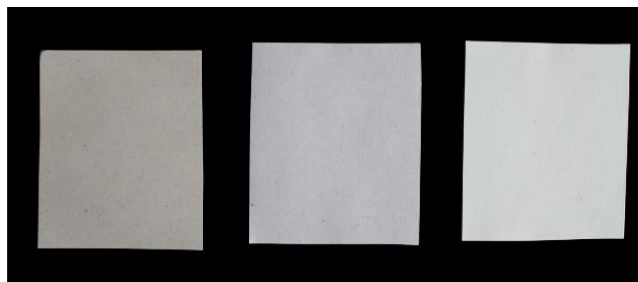
Slika 43 CIEDE2000 razlika svih uzoraka termokromne boje na 45 °C i svih uzoraka podloga izmjerenih pod izvorom svjetla LS-1

Prema slici 43, stupčasti graf prikazuje CIEDE2000 razlike u boji između svih uzoraka termokromne boje na 45°C i svih uzoraka podloga (bez termokromnog nanosa boje) izmjerenih pod izvorom svjetla LS-1. Iz grafa je vidljivo da postoje veće i manje vizualne razlike u boji. Eko prihvatljivi uzorci imaju male razlike u boji za razliku od polimera na bio bazi i bezdrvnih uzoraka koji imaju dobro vidljive i očite razlike u boji. Od ekoloških uzoraka najveću razliku u boji ima otisak na C naljepnici s brojčanom vrijednošću 3.5, a najmanju razliku u boji ima G uzorak s brojčanom vrijednošću 1.06. B uzorak ima brojčanu vrijednost 1.88. TT bezdrvni uzorak ima najveću promjenu razlike boje s brojčanom vrijednošću 6.32, a najmanju ima PEW-B naljepnica s 4.01. MC bezdrvni uzorak ima brojčanu vrijednost 5.77. Iz rezultata se može zaključiti da B i C hrapavi uzorci, koji imaju najmanju razliku u boji, imaju najmanju pokritost s termokromnom bojom zbog čega vizualna razlika nije toliko očita. MC i TT glatki uzorci koji imaju najveću vizualnu razliku u boji imaju i najbolju pokritost termokromnom bojom. Razlog slabije pokritosti hrapavih uzorci je to što su oni strukturirani i upojniji te bojilo više penetrira u samu strukturu papira za razliku od glatkih uzoraka.

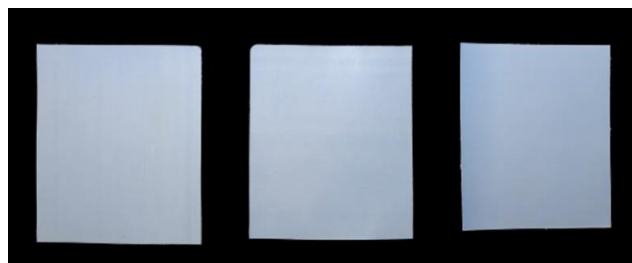
4.8 Vizualna promjena obojenja uzoraka



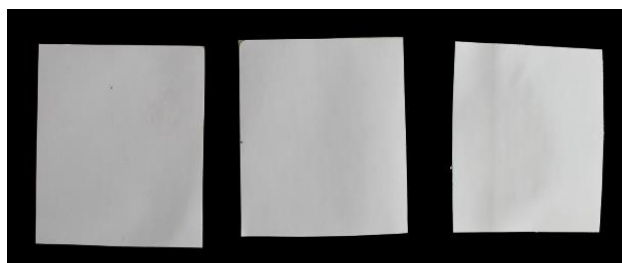
Slika 44 Uzorci (s lijeva na desno) B, G i C prije zagrijavanja



Slika 45 Uzorci (s lijeva na desno) B, G i C nakon dostizanja temperature aktivacije



Slika 46 Uzorci (s lijeva na desno) TT, MC i PEW-B prije zagrijavanja



Slika 47 Uzorci (s lijeva na desno) TT, MC i PEW-B nakon dostizanja temperature aktivacije

5. ZAKLJUČAK

Na temelju istraživanja provedenog u ovom završnom radu te obrade rezultata CIE a^*b^* grafova potvrđeno je da karakteristike gornjeg sloja naljepnice i njena boja imaju značajan utjecaj na vizualni izgled, ton boje i efekt promjene otisnute termokromne boje. Plava termokromna boja otisnuta na naljepnicama od eko prihvatljivih materijala većim dijelom je poprimila boju gornjeg sloja koja nije bijela i ima određenu teksturu. Time su eko prihvatljive naljepnice imale slabiji termokromni efekt u usporedbi s polimerom na bio bazi i bezdrvnim naljepnicama. Eko prihvatljivi papiri su zbog svoje hrapave površinske strukture imali manju pokritost termokromne boje što se odrazilo i na manjim vrijednostima CIEDE2000 razlike u boji u odnosu na glatko strukturirane papire s velikim vrijednostima razlike u boji. Međutim, termokromni efekt ipak je jasno uočljiv i na tim podlogama. Dokazano je da niti za jedan ispitivani materijal reverzibilan proces termokromne boje nije idealan. Analizom rezultata spektrofotometrijskih krivulja utvrđeno je da obezbojenje termokromne boje nije potpuno ni kod jednog ispitivanog uzorka te da svi ispitivani uzorci imaju žućkasti podton. Razlog tome bi moglo biti različito raspršenje ili apsorpcija do koje dolazi zbog različitih optičkih svojstava kapsule u njenom obezbojenom stanju i veziva tj. kao rezultat nepotpune transparentnosti termokromnog kompozita unutar same kapsule na visokim temperaturama. Ovo ispitivanje je, između ostalog, pokazalo i mogućnosti ofsetne termokromne boje koja unatoč svojoj slaboj pokritosti ipak ima značajan termokromni efekt koji je vizualno jasno uočljiv, a to je ujedno i najvažniji faktor da bi termokromni indikator na nekom vizualnom rješenju ispunio svoju funkcionalnu ulogu.

6. LITERATURA

1. R. Kulčar, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti uv-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet sveučilišta u zagrebu, Zagreb, 2010.
2. Što su piezoelektrični materijali i zašto su budućnost, dostupno na: <https://geektech.me/hr/what-are-piezoelectric-materials-and-why-they-are-the-future/> , preuzeto: 30.05.2022
3. M. Perić, Svjetlostabilnost sitotiskarskih termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2017.
4. M. Stržić Jakovljević, Termokromne tiskarske boje na bazi tekućih kristala, doktorski rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2018.
5. I. Penava, Stabilnost UV termokromnih boja u ovisnosti hrapavosti papira, završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2018
6. Mood ring - prsten raspoloženja, dostupno na: https://indigo-svijet.hr/proizvodi/nakit/prszen-raspolozenja-mijenja-boju-203/#variationdetail203_501, preuzeto: 30.05.2022.
7. Thermochromic ink, dostupno na: <https://www.link.com/blog/thermochromic-ink-color-changing-ink-linkcom/>, preuzeto: 29.05.2022.
8. C. Hung-Jen, H. Lan-Hui, An Investigation of the Design Potential of Thermochromic Home Textiles Used with Electric Heating Techniques, 2015, dostupno na: <https://www.hindawi.com/journals/mpe/2015/151573/>, preuzeto: 29.05.2022
9. M. Jakovljević, Colorimetric description of thermochromic printing inks, Grafički fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.
10. T. Žirović, Primjeri upotrebe termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2013.
11. A. Budimir, Načini otiskivanja termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2017.

12. Microencapsulation, dostupno na: <https://spotsee.io/technologies/microencapsulation>, preuzeto: 02.06.2022.
13. Ball further enhances thermochromic ink technology, dostupno na: <https://www.plastech.biz/en/news/Ball-further-enhances-thermochromic-ink-technology-4499>, preuzeto: 02.06.2022.
14. S. Valerie, Gesture Control, Thermochromic Ink & More in PriestmanGoode's Latest Cabin Concept, dostupno na: <https://apex.aero/articles/gesture-control-thermochromic-ink-priestmangoode-cabin/>, preuzeto: 03.06.2022.
15. Using thermochromic ink for medical simulation, dostupno na: <qmj-2017-0201-general-sent-alsalemi-poster-resp-thermochromicinkonline.pdf>, preuzeto: 03.06.2022.
16. What is thermochromic smart glass?, dostupno na: <https://www.smartglassworld.net/what-is-thermochromic-smart-glass>, preuzeto: 02.06.2022.
17. M. Ivanković, Primjeri primjene termokromnih boja na bazi tekućih kristala, završni rad, Grafički fakultet sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016.
18. T. Bozhkova*, I. Spiridonov, K. Shterev, Overview of security printing types and trends in its future development, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria, 2016.
19. A. Komugović, Prostor boja, završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2015
20. How sustainable is sustainability?, dostupno na: <https://www.labelsandlabeling.com/features/how-sustainable-sustainability>, preuzeto: 01.07.2022.
21. No simple solution: achieving sustainability means fully understanding the nuances, dostupno na: <https://raconteur.uberflip.com/i/1289441-future-of-packaging-2020/13?m4>, preuzeto: 01.07.2022.
22. Marošević Dolovski A.: Etikete i Etiketiranje, Print Magazin 04/2016, Print i dizajn d.o.o. 2016.

23. Types of Label Printing Techniques, dostupno na: <https://arrsys.com/types-of-label-printing-techniques/>, preuzeto: 01.07.2022.
24. M. Vukoje, K. I. Ivanda, R. Kulčar, A. M. Dolovski, Spectroscopic Stability Studies of Pressure Sensitive Labels Facestock Made from Recycled Post-ConsumerWaste and Agro Industrial By-Products, članak, Grafički fakultet u Zagrebu, Zagreb, 2021.
25. Avery Dennison Materials Group Europe, AT095, 2022.
26. Avery Dennison Materials Group Europe, BJ993, 2022.