

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

IVANA KRAJNOVIĆ

**EKOLOŠKI ODRŽIVI
BIO-NANO KOMPOZITNI PREMAZ
ZA ZAŠTITU OTISAKA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

IVANA KRAJNOVIĆ

**EKOLOŠKI ODRŽIVI
BIO-NANO KOMPOZITNI PREMAZ
ZA ZAŠTITU OTISAKA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
Doc.dr.sc. Marina Vukoje

Student:
Ivana Krajnović

Zagreb, 2021.

Rješenje o odobrenju teme diplomskog rada

Istraživanje prikazano u ovom radu provedeno je u sklopu kratkotrajnog projekta financiranog od strane Sveučilišta u Zagrebu pod nazivom “Karakterizacija i održivost naprednih grafičkih materijala”, voditeljice dr.sc. Marine Vukoje.

Veliko hvala mentorici doc.dr.sc. Marini Vukoje na uloženom vremenu i strpljenju, trudu i podršci vezanoj kako uz ovaj rad tako i van njega.

Jednako veliko hvala doc.dr.sc. Raheli Kulčar na prenesenom znanju, savjetima i suradnji, svakom čaju, kavi i kolaču.

Želim zahvaliti svojoj obitelji za sve godine podrške i poticanja.

Sve što mogu, mogu zbog vas.

SAŽETAK

Termokromne boje (TCI) mijenjaju obojenje pri promjeni temperature. U grafičkoj industriji termokromne boje koriste se prvenstveno kod izrade i tiska „pametne“ ambalaže za prehrambene i farmaceutske proizvode, koja ima funkciju indikatora trenutne temperature proizvoda ili njegove prekoračene temperaturne tolerancije. Kod skladištenja i izlaganja takvih proizvoda moguć je dolazak ambalaže u kontakt s raznim kemikalijama, pri čemu kemijska stabilnost, a time i funkcionalnost termokromnih boja postaje upitna. Polikaprolakton (PCL) je biorazgradivi polimer čije karakteristike nalaze upotrebu u nizu grana industrije. Polikaprolakton može se koristiti kao premaz na otiscima radi poboljšanja njihove kemijske stabilnosti, a može se koristiti i s dodatkom niskog masenog udjela cinkovog oksida (ZnO) ili titanijevog dioksida (TiO₂) radi boljih svojstava otisaka. Ovaj rad istražuje utjecaj polikaprolaktona i cinkovog oksida na kemijsku stabilnost i kolorimetrijske karakteristike reverzibilne termokromne boje na bazi leukobojila za tisak u ofsetu s aktivacijskom temperaturom od 45°C. Kemikalije čijim će se utjecajem ovaj rad baviti (voda, sapun, 12%-tni i 96%-tni etanol) izabrane su na temelju procijenjene mogućnosti da će boja u realnoj primjeni doći u kontakt s njima.

Ključne riječi: termokromne boje, leuko bojilo, polikaprolakton, cinkov oksid, titanijev dioksid

SUMMARY

Thermochromic inks (TCI) change their colouration with change in temperature. In graphic industry thermochromic inks are used primarily in making and print of "smart" packaging for food and pharmaceutical packaging, which functions as an indicator of the product's current temperature or an out-of-boundary temperature reading. In the process of storage or display of these products the packaging may come into contact with various chemicals, which may bring into question the chemical stability and therefore functionality of thermochromic ink. Polycaprolactone (PCL) is a biodegradable polymer the characteristics of which find usage in various branches of industry. Polycaprolactone can be used as a coating on printed products in order to improve their chemical stability, as well as used alongside a low mass concentration of zinc oxide (ZnO) or titanium dioxide (TiO₂) to further improve the properties of printed products. This paper aims to analyse the effect of polycaprolactone, zinc oxide and titanium dioxide on the chemical stability and colourimetric characteristics of a reversible leuco-dye-based thermochromic ink for use in offset print with the activation temperature of 45°C. The chemicals that this paper will concern itself with (water, soap, 12% and 96% ethanol solution) are chosen on the basis of the estimated possibility that the ink may come into contact with them in real-life conditions.

Keywords: thermochromic ink, leuco dye, polycaprolactone, zinc oxide, titanium dioxide

SADRŽAJ RADA

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Termokromne boje	2
2.1.1. Termokromne boje na bazi leuko bojila	4
2.1.2. Otiskivanje uzoraka	6
2.2. Polikaprolakton	7
2.3. Titanijev dioksid.....	9
2.4. Cinkov oksid	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Materijali	11
3.2. Test kemijske stabilnosti	11
3.2.1. Proces testiranja kemijske stabilnosti na vodu	12
3.2.2. Proces testiranja kemijske stabilnosti na sapun.....	12
3.2.3. Proces testiranja kemijske stabilnosti na alkohol	12
3.3. Kolorimetrijska analiza	13
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	15
4.1. CIE $L^*a^*b^*$ parametri boje.....	15
4.1.1. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka s PCL i ZnO premazom.....	15
4.1.2. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka s PCL i TiO ₂ premazom	20
4.2. Kolorimetrijska razlika CIEDE2000.....	24
4.2.1. Kolorimetrijska razlika za PCL i ZnO premaze	25
4.2.2. Kolorimetrijska razlika za PCL i TiO ₂ premaze.....	26
4.2.3. Diskusija kolorimetrijske razlike.....	27
5. ZAKLJUČCI.....	29
6. POPIS LITERATURE.....	30

1. UVOD

Termokromne boje prolaze pojavu kromizma (promjene boje) pri promjeni temperature. Termokromne boje na bazi leuko bojila postepeno prelaze iz jedne boje u drugu oko aktivacijske temperature (T_A) koja ovisi o sastavu boje. U grafičkoj industriji najčešće se koriste pri otiskivanju ambalaže u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, što im daje ulogu indikatora trenutne temperature (reverzibilne termokromne boje s povratnim efektom) ili prekoračenja temperaturne tolerancije proizvoda (ireverzibilne termokromne boje s nepovratnim efektom). Također, termokromne boje danas se koriste i zbog marketinga, zbog svoje atraktivnosti i načina na koji komuniciraju s potrošačima o proizvodima u različitim industrijama i za različite svrhe. U tim industrijama lako može doći do kontakta između ambalaže i drugih tvari, naročito vode ili kemikalija. Njihova smanjena uporaba proizlazi iz činjenice da loše reagiraju na UV zračenje i različita kemijska sredstva. Relativno kratko izlaganje UV svjetlu može izazvati trajnu i nepovratnu promjenu boje. Radi prevencije štetnog utjecaja UV zračenja i kemikalija na kemijsku stabilnost termokromne boje može se koristiti premaz od polikaprolaktona (PCL), kojemu je moguće dodati nanočestice drugih tvari za poboljšanje raznih svojstava, kao što su antibakterijsko djelovanje ili otpornost na UV zračenje. PCL premaz modificiran nanočesticama silicijevog dioksida (SiO_2), aluminijevog oksida (Al_2O_3) te cinkovog oksida (ZnO) dokazano poboljšava UV stabilnost premaza koji se potencijalno može koristiti za zaštitu otisaka [1]. Također, sama primjena nanočestica u premazu može djelovati na kolorimetrijska svojstva otisaka [2].

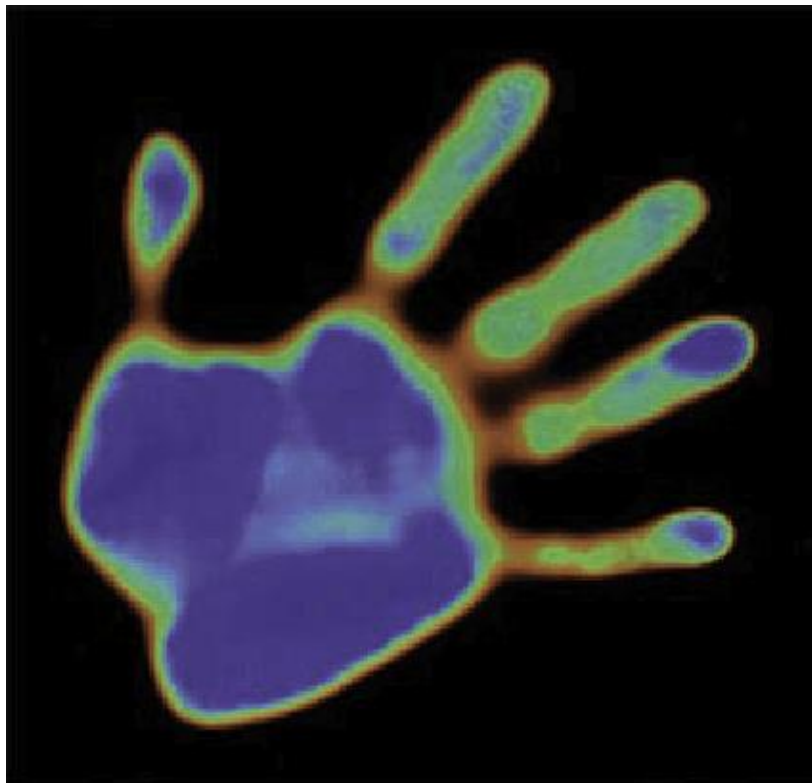
Cilj ovog rada je ispitivanje utjecaja PCL premaza bez dodataka, te s dodatkom ZnO i TiO_2 masenog udjela 1%, 2% i 3% na kemijsku stabilnost reverzibilne termokromne boje na bazi leuko bojila aktivacijske temperature 45°C , koja prelazi iz zelene u žutu boju. Test kemijske stabilnosti izveden je na vodu, 12% i 96%-tni etanol, te 1% vodenu otopinu sapuna prema standardu ISO 2836:2004. Uzorci i otisci bez premaza analizirani su prije i poslije testa kemijske stabilnosti na sve navedene kemikalije kolorimetrijskim mjerenjem uz upotrebu spektrofotometra i cirkulatora, čime su dobiveni rezultati na temperaturi od 15°C do 55°C .

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Termokromne boje

Termokromne boje dio su skupine kromogenih boja, koje se odlikuju fenomenom kromizma tj. promjene boje pri promjeni vanjskih čimbenika. Termokromne boje mijenjaju obojenje pri promjeni temperature.

Dijele se na dvije vrste: termokromne boje na bazi tekućih kristala (slika 1.) i tzv. leuko termokromne boje, na bazi leuko bojila (slika 2.). Prva pojava komercijalnih termokromnih materijala počinje s tekućim kristalima, ali njihova upotreba se počinje širiti tek nakon razvitka mehanizma mikroenkapsulacije, koji se danas koristi i kod boja na bazi leuko bojila i boja na bazi tekućih kristala [3].



Slika 1. Primjer termokromne boje na bazi tekućih kristala

Izvor: The properties of printing substrates required for thermochromic liquid-crystal printing inks



Slika 2. Primjer termokromne boje na bazi leuko bojila

Izvor: <https://get4u.hr/sve-i-svasta/507-savrsono-ohladeno-ljeto-uz-novu-zujinu-termoetiketu>

Termokromne boje imaju obojenje u određenom temperaturnom području, a izvan njega su bezbojne. Kod tekućih kristala to obojenje obično prolazi sve boje vidljivog spektra pri temperaturnom rasponu koji može počinjati i završavati na različitim temperaturama, a raspon temperatura u kojima je spektar vidljiv može se protezati od oko 1°C kod uskopojasnih do 20°C kod širokopojasnih tekućih kristala [4]. Obojenje tekućih kristala bazira se na refleksiji upadne svjetlosti u kristalnoj rešetki te se najbolji efekt dobiva njihovom upotrebom na tamnim podlogama.

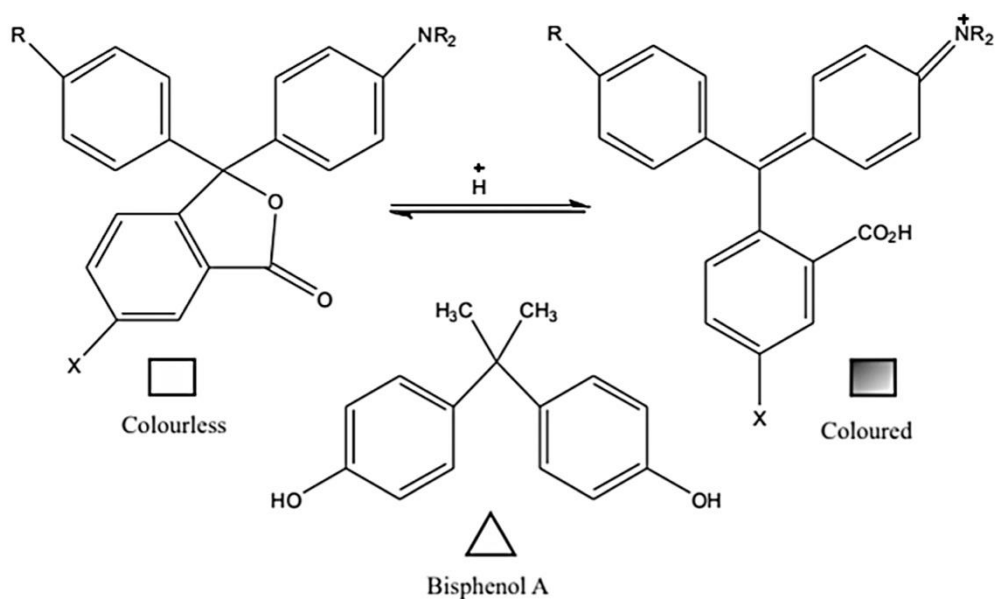
Termokromne boje na bazi leuko bojila imaju u teoriji „binarno“ obojeno i neobojeno stanje, gdje obojenje postoji ispod određene temperature, a iznad nje nestaje, iako je u realnoj primjeni ta promjena postepena. Ovo obojenje temelji se na selektivnoj apsorpciji svjetlosti kao kod standardnih tiskarskih pigmenata pa je efekt bolje vidljiv pri otisku na svjetlije tiskovne podloge.

Kromizam kod termokromnih boja ovisi o fazi bojila. Za promjenu obojenja potreban je prelazak razvijaača boje u tekuće stanje, pri čemu se stabilnost boje znatno smanjuje. Mikroenkapsulacija utječe i na druga svojstva termokromnih boja, kao što su pokritnost boje, otpornost na otiranje [5], ograničenje sastava drugih boja s kojima se određena termokromna boja može miješati i dr.

2.1.1. Termokromne boje na bazi leuko bojila

Mehanizam obojenja termokromnih boja na bazi leukoboja dolazi od interakcije triju komponenti: koloranta, razvijaa boje i otapala. Kolorant je pH-osjetljivo leuko bojilo, najčešće spirolakton (npr. ftalidi ili fluorani), organska otapala mogu biti masne kiseline, alkoholi ili amidi [3], dok je razvijaa obično slaba kiselina, među ostalima i toksične tvari kao što su bisfenol A (BPA) i benzofenon [6].

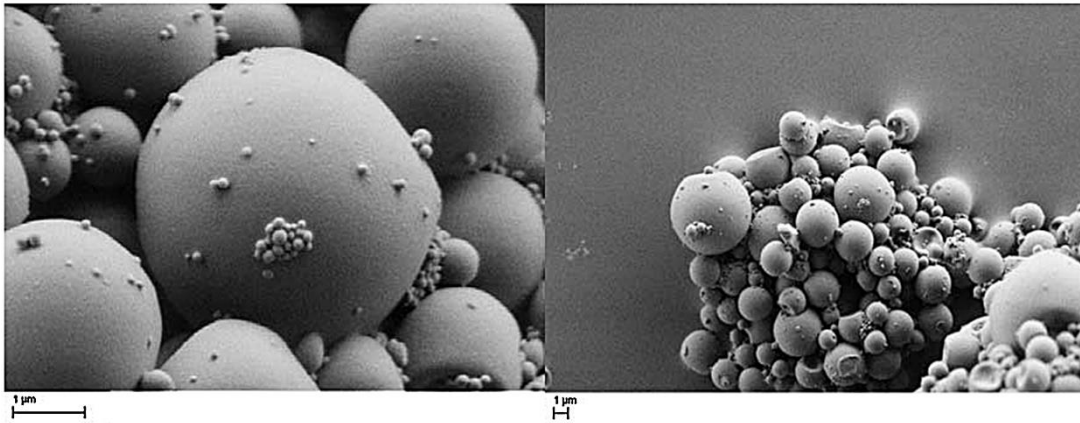
Temperatura aktivacije leuko termokromne boje ovisi o talištu korištenog organskog otapala. Ispod temperature aktivacije otapalo je u krutom stanju i kolor razvijaa daje obojenje kolorantu, dok iznad temperature aktivacije otapalo prelazi u tekuće stanje (slika 3.) čime se interakcija između boje i razvijaa minimizira u odnosu na interakciju između otapala i razvijaa [3]. Vezanjem razvijaa—slabe kiseline za otapalo mijenja se pH leuko bojila i ono gubi obojenje [7].



Slika 3. Interakcija kolor razvijaa, otapala i koloranta u tekućem, bezbojnom (lijevo) i krutom, obojenom (desno) stanju termokromne boje na bazi leuko bojila

Izvor: An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments

Osim tih komponenti, koje se miješaju u preciznim omjerima, u sastav boje ulaze i mikrokapsule (slika 4.), koje poboljšavaju svojstva i stabilnost boje. Mikrokapsule sadrže sve druge sastojke kompozita i otporne su na miješanje i proces primjene boje u kojoj se koriste.



Slika 4. Mikrokapsule termokromnog kompozita snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM)

Izvor: Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja

Leukobojila obojenje imaju ispod temperature aktivacije, a zagrijavanjem iznad te temperature obojenje se gubi i boja postaje transparentna, pa se ona zove i temperaturom dekolizacije [3]. Ova reakcija može biti povratna ili nepovratna s obzirom na sastav boje i stoga se leuko termokromne boje još nazivaju reverzibilnima ili ireverzibilnima. Kod reverzibilnog, povratnog efekta pri standardnim uvjetima reverzibilnost može ostati potpuna i nakon što je nekoliko tisuća puta izvršen krug zagrijavanja i hlađenja [3].

Termokromne boje na bazi leukobojila pokazuju fenomen histereze, tj. pojavu „memorije“ termokromne boje: obojenje reverzibilnih leuko termokromnih boja ne ovisi samo o trenutnoj temperaturi sustava već i o njegovom prethodnom stanju pa će obojenje oko aktivacijske temperature biti različito prilikom procesa zagrijavanja i procesa hlađenja. Do ove pojave dolazi jer termokromni efekt leuko bojila potječe iz kemijske reakcije (promjene pH vrijednosti sustava), a ne isključivo fizikalne (promjena agregatnog stanja otapala), iako je u određenim uvjetima fenomen histereze moguće uočiti i kod termokromnih boja na bazi tekućih kristala [8].

Zbog upotrebe mikrokapsula trokomponentni kompozit leukoboja moguće je miješati s drugim tiskarskim bojama bez ugrožavanja termokromnog efekta. Najčešća primjena miješanja leuko termokromnih boja jest miješanje određene boje s procesnom tiskarskom bojom [3], čime umjesto gubljenja obojenja iznad temperature aktivacije dolazi do promjene boje.

Termokromna boja kojom su otisnuti uzorci korišteni u ovom radu dobivena je miješanjem plave termokromne boje na bazi leuko bojila i žute procesne boje. Rezultat je zelena termokromna boja koja prelazi u žutu boju pri istoj T_A kao i plava termokromna boja prije miješanja (slika 5).

Moguće je kombinirati i više termokromnih boja za zanimljive color play efekte, npr. miješanje boja s različitim aktivacijskim temperaturama, miješanje reverzibilnih i ireverzibilnih leuko termokromnih boja, ili miješanje termokromne boje na bazi tekućih kristala s tamnom leuko termokromnom bojom [3] [7].



Slika 5. Simulacija termokromne boje kojom su otisnuti uzorci, ispod (lijevo) i iznad (desno) temperature aktivacije

2.1.2. Otiskivanje uzoraka

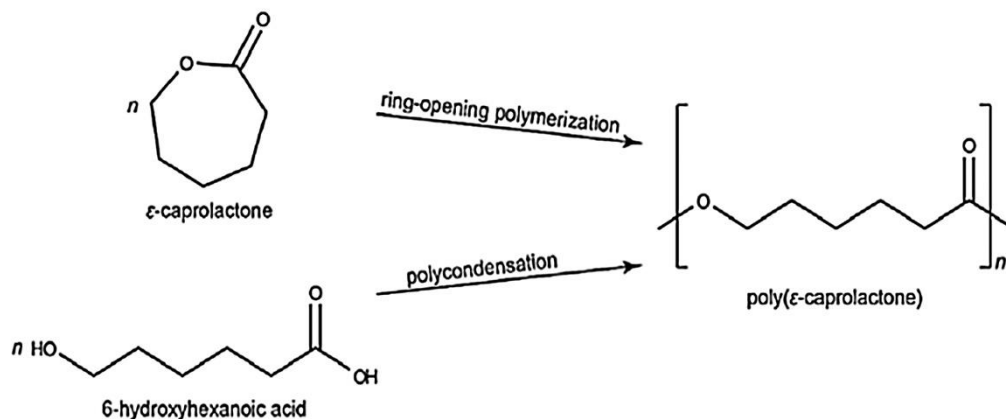
Korištenje termokromnih boja moguće je u svim komercijalnim tehnikama tiska, a osim već pripremljenih tiskarskih boja, za druge primjene mogu se naći i u drugim oblicima kao što su prah, pigmenti, disperzije ili polimerna zrna [3].

Mikrokapsule termokromnih boja su oko deset puta veće od čestica konvencionalnih pigmenata [9], što čini njihovu pokritnost slabijom u odnosu na većinu standardnih tiskarskih boja. Zbog slabe pokritnosti kontrast kod upotrebe termokromnih boja ovisit će o debljini nanosa određene tehnike. Iz tog razloga će najslabiji kontrast dati ofsetni tisak, a najbolji sitotisak. Pored toga važan je i način sušenja boje zbog slabe otpornosti mikrokapsula na UV zračenje i vrlo visoke temperature koje koriste određeni mehanizmi sušenja tiskarskih boja.

2.2. Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL) je alifatski poliester kojeg čine ponovljene jedinice heksanoata. Važnost mu daju dobra mehanička svojstva i mješljivost s nizom drugih polimera te sposobnost biorazgradnje [10]. Osim u izradi ekološki održive ambalaže, koristi se i u biomedicini [11].

Dva su glavna načina dobivanja polikaprolaktona (slika 6): jedan je polikondenzacija 6-hidroksikarboksilne kiseline (čiji je drugi naziv hidroksiheksanoidna kiselina), a drugi polimerizacija s otvaranjem prstena (ROP, engl. *ring-opening polymerisation*) laktone ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) uz prisustvo katalizatora kao što su metalni alkoksidi, metalni karboksilati ili ionski pokretači pri visokoj temperaturi ($>120^{\circ}\text{C}$) [10]. Polikondenzacijom se postiže visok stupanj polimerizacije i rezultat su molekule polikaprolaktone visoke molekularne mase, zbog čega je u realnoj primjeni češće korišten proces polimerizacije otvaranjem prstena, koji daje polikaprolakton više kvalitete [12].



Slika 6. Sinteza polikaprolaktona otvaranjem prstena ϵ -kaprolaktona (gore) i polikondenzacijom hidroksiheksanoidne (hidrokarboksilne) kiseline (dolje)

Izvor: Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment

U medicini se koristi pri mikrodoziranju lijekova, pogotovo kod terapije za rak gdje je velika prednost u mogućnosti lokalne primjene u određenom području sa smanjenim toksicitetom lijeka u drugim dijelovima organizma te minimiziranje nuspojava. Pri ovakvom korištenju lijeka, mikročestice se pri otpuštanju lijeka raspadaju u netoksične tvari male molekularne mase koje organizam može metabolizirati ili apsorbirati [13].

Pri sobnoj temperaturi polikaprolakton je jako topiv u kloroformu, diklorometanu, ugljikovom tetrakloridu, benzenu, tolueni, cikloheksanonu i 2-nitropropanu. Blago je topiv u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu, a netopiv u alkoholu (uključujući etanol, koji je korišten u ovom radu), petrol-eteru i dietilu [10]. Mijenjanjem molekularnog sastava i mase polikaprolaktona može se utjecati na njegova svojstva.

Vrijeme bioraspada ovisi o molekularnoj masi, razini kristaliniteta polimera te uvjetima u kojima se bioraspad događa, a može iznositi između nekoliko mjeseci i nekoliko godina [11] [13]. Velik broj živih organizama, od mikroba do ljudi, ima sposobnost potpune biorazgradnje polikaprolaktona.

Prvi dio razgradnje događa se u amorfnoj fazi, čime se povećava kristalinitet biopolimera, dok njegova molekularna masa ostaje nepromijenjena. U sljedećem koraku razgradnje dolazi do razaranja esterskih veza, čime se gubi molekularna masa. Razaranje lanca ovisi o temperaturi okoliša: pri nižim temperaturama do pucanja lanca polimera doći će slučajnošću na neodređenim dijelovima, dok pri višoj temperaturi do razaranja dolazi na krajevima lanca [10].

Biorazgradnju polikaprolaktona mogu autokatalizirati karboksilne kiseline prilikom hidrolize, a osim njih do katalizacije može doći i djelovanjem enzima, koji će ubrzati reakcije dekompozicije. Do enzimatskog raspada može doći u okolišu, ali ne i u ljudskom tijelu [10].

2.3. Titanijev dioksid

Titanijev dioksid (TiO_2) najčešću primjenu u grafičkoj industriji nalazi u sastavu optičkog bjelila ili punila za papire te u sastavu pokritne bijele tiskarske boje.

Titanijev dioksid ima niz fotoelektrokemijskih, fotokatalitičkih i superhidrofilnih svojstava koja mu daju vrijednost u mnogim načinima upotrebe. Nanočestice titanijevog dioksida su naročito efektivne kao multifunkcionalni materijal sa svojstvima koji u mnogo slučajeva bolje odgovaraju specifičnim potrebama proizvoda.

Važno je spomenuti svojstvo aglomeracije inorganskih nanočestica, među kojima su i nanočestice titanijevog dioksida (kao i cinkovog oksida), te njihovu slabu disperzivnost u organskim otapalima, čime je njihova realna upotreba znatno ograničena [14]. Ovaj nedostatak većinom je izbjegnut u ovom radu upotrebom polikaprolaktona, koji je organski spoj, kao glavnog medija u korištenom premazu.

Titanijev dioksid se koristi kao prah bijele boje i visoke refleksije, no preradom u nanočestice i aplikacijom skoro u potpunosti gubi obojenje s obzirom na manju veličinu nanočestica (1-100 nm) u odnosu na valne duljine vidljive svjetlosti (380-750 nm) [15]. Prema FDA (Food and Drug Administration) [16], netoksičan je, siguran za korištenje u hrani, farmaceutskim proizvodima, kozmetici ili proizvodima koji dolaze u kontakt s hranom, te ima antibakterijski učinak. S druge strane, EFSA (European Food Safety

Authority) navodi da nije moguće potvrditi da upotrebom titanijevog dioksida kao dodatka u hrani ne dolazi do genotoksičnog efekta te da se ne smatra sigurnim za korištenje u tu svrhu, stoga je nemoguće isključiti slične posljedice i kod upotrebe titanijevog dioksida u prehrambenoj ambalaži kod koje je moguća migracija čestica u namirnice [17].

Titanijev dioksid ima karakteristiku dobre apsorpcije UV zračenja, pa se smatra da se njegovom upotrebom može poboljšati kemijska stabilnost termokromnih boja, koje su na UV zračenje izrazito osjetljive.

2.4. Cinkov oksid

Cinkov oksid je žuto-siva kruta tvar [18], koja u obliku praha postaje bijela. Najčešća primjena mu je u vulkanizaciji, tj. industriji gume. Još jedan od najčešćih komercijalnih načina upotrebe cinkovog oksida je kao sastojka u kremama za zaštitu od sunca, s obzirom na svojstvo apsorpcije UV zračenja ispod 366 nm [19].

Cinkov oksid nalazi se u skupini anorganskih tvari s termokromnim svojstvima, poprimajući žutu boju zagrijavanjem praha iznad 300°C [19]. Njegovom upotrebom kao nanočestice to svojstvo prestaje biti relevantno, pošto su nanočestice cinka manje od valne duljine svjetlosti pa tako pri upotrebi u premazima nemaju vlastito obojenje.

Cinkov oksid zbog svoje specifične površine reagira s organskim i anorganskim kiselinama, otapa se u bazama, može reagirati s plinovima kiselina i drugim oksidima. Zbog svoje reaktivnosti ima inhibitorsko svojstvo, pošto može zadržati visoku pH vrijednost u obliku premaza [19].

Pri upotrebi u grafičkoj industriji se, osim kao bijeli pigment visoke kvalitete, koristi u obliku nanočestica kao dodatak PCL premazu radi poboljšanja vizualnih, mehaničkih karakteristika te površinskih i optičkih svojstava. Pokazalo se da ima dobra svojstva u sprječavanju prodiranja vodene pare u upojnu tiskovnu podlogu, bez pretjerane promjene u boji otiska, naročito kod nepremazanog papira [20].

Netoksičan je, koristi se kao antikoroziv, fungicid i baktericid [19].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Otisci korišteni u ovom radu otisnuti su termokromnom ofsetnom bojom na bazi leuko bojila proizvođača Chromatic Technologies koja pri aktivacijskoj temperaturi $T_A=45^\circ\text{C}$ prelazi iz zelene u žutu boju. Uzorci su otisnuti u tehnici ofseta višenamjenskim tiskarskim strojem Prüfbau MZ II te sušeni na zraku.

Na valjke za razmazivanje nanosena je količina od $1,5\text{ cm}^3$ tiskovne boje, a tisak je izvršen silom od 600 N. Svi uzorci otisnuti su u punom tonu.

Premaz je pripremljen od polikaprolakona molekularne mase $M_n \sim 80.000$, Aldrich®. Polikaprolakton je otopljen u 90 g etil-acetata (99%, Kemika). Otopina je zagrijavana na 40°C uz miješanje magnetnom miješalicom u trajanju od 30 minuta čime je dobijena 10%-tna homogena otopina. U sljedećem koraku premazi su pripremljeni tako da su nanočestice dispergirane disperzerom IKA T25 digital TURRAX pri 15.000 okretaja po minuti u trajanju od 8 minuta. Količina dodanih nanočestica cinkovog oksida i titanijevog dioksida izračunata je u odnosu na masu polikaprolaktona, čime su dobiveni premazi s 1%, 2% i 3% cinkovog oksida ili titanijevog dioksida. Premaz je zatim nanosen korištenjem K202 Control Coatera u kontroliranim uvjetima prema standardu ISO 187:1990, pri čemu su kod svih uzoraka premazi nanoseni na stranu papira na kojoj je prethodno izvršen tisak.

3.2. Test kemijske stabilnosti

Kemijska stabilnost je otpornost otisaka na kemikalije s kojima mogu doći u kontakt u realnoj primjeni. U nizu istraživanja [21] [22] [23] pokazalo se da premazi od čestica polikaprolaktona s mogućim dodatkom TiO_2 ili ZnO u niskom masenom udjelu mogu poboljšati kemijsku stabilnost otisaka.

S obzirom na primjenu termokromnih boja u tisku ambalaže za farmaceutske i prehrambene proizvode, u ovom radu vršeno je testiranje kemijske stabilnosti otisaka na vodu, 12%-tni i 96%-tni etanol (vodena otopina sapuna) i sapun (1%-tna otopina sapuna).

Test kemijske stabilnosti proveden je prema internacionalnom standardu ISO 2836:2004 u grafičkoj tehnologiji. ISO 2836:2004 daje preporuke o kemikalijama koje se koriste, njihovoj koncentraciji (ako je riječ o otopini) te duljini trajanja izlaganja probnih otisaka. Standard ne specificira korištenje destilirane, demineralizirane ili vodovodne vode ni vrstu sapuna ili deterdženta već samo masenu koncentraciju. Korištena je destilirana voda i deterdžent za pranje posuđa u masenoj koncentraciji od 1%.

3.2.1. Proces testiranja kemijske stabilnosti na vodu

Proces testiranja kemijske stabilnosti na vodu provodi se pomoću laboratorijskog stakla, filter papira i utega od 1 kg. Dva lista filter papira potpuno se uranjaju u vodu nakon čega se vade, ocijede se i polažu se na laboratorijsko staklo. Na njih se stavlja uzorak, a zatim na uzorak još dva lista filter papira istim postupkom. Papir se zatim pokriva drugom staklenom pločicom na koju se stavlja uteg od 1 kg. Tako pripremljen uzorak ostavlja se na sobnoj temperaturi kroz 24 sata nakon čega se uklanjaju uteg, stakla i filter papir i uzorak se suši u sušioniku na 40°C, 30 minuta.

3.2.2. Proces testiranja kemijske stabilnosti na sapun

Test kemijske stabilnosti na sapun sličan je procesu testiranja stabilnosti na vodu: filter papiri uranjaju se u otopinu sapuna masene koncentracije od 1%, nakon cijedenja stavljaju na laboratorijsko staklo, na njih se stavlja uzorak i još dva jednako tretirana filter papira. Nakon pokrivanja staklom, na ovaj se sustav stavlja uteg od 1 kg s vremenom stajanja uzorka od 3 sata, nakon čega se uzorak ispiri deioniziranom vodom dok lakmus papir ne indicira povratak pH vrijednosti na neutralnu. Zatim se uzorak suši u sušioniku 30 minuta na 40°C.

3.2.3. Proces testiranja kemijske stabilnosti na alkohol

Kod testa kemijske stabilnosti na alkohol (etanol) provodi se postupak testiranja stabilnosti na otopine i lakove prema ISO 2836:2004. U epruvetu u koju je do polovice natočen 12% ili 96%-tni etanol sobne temperature uranja se uzorak te tako stoji pet minuta. Nakon pet minuta stajanja uzorka u otopini, vade se i suše u sušioniku, 10 minuta na 40°C. Nije primijećena promjena u boji otopine, ali kod uzorka u 96%-tnom etanolu došlo je do trenutne promjene obojenja (iz zelene u žutu) unatoč izvođenju pokusa pri sobnoj temperaturi otopine, znatno ispod temperature aktivacije, tj. dekolorizacije

termokromne boje otisaka od 45°C. Ovaj efekt trajao je oko minutu, nakon čega se boja uzoraka postupno vratila u zelenu. Analizom dobivenih rezultata kolorimetrijskih mjerenja može se zaključiti da ova pojava nije trajno naštetila termokromnom efektu boje.

3.3. Kolorimetrijska analiza

Kvantitativno mjerenje boja je instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja. Tri su faktora koja sudjeluju u percepciji boje objekta: objekt, svjetlost i vizualni sustav. Kvantitativno vrednovanje boje je standardizirano, zbog čega je potrebno definirati standardnu vrstu rasvjete i njen spektralni sastav, faktor spektralne refleksije svjetlosti s objekta, te vizualni sustav koji odgovara spektralnoj osjetljivosti ljudskog oka na svjetlost različitih valnih duljina (standardni promatrač).

Instrumenti namijenjeni takvom kvantitativnom mjerenju boja uključuju kolorimetre, spektrometre i spektrofotometre te spektroradiometre. Oni direktno mjere ili preračunavaju tristimulusne vrijednosti, tj. kromatične koordinate dobivene spektralnim mjerenjem boje [3].

S obzirom na mjerenje refleksije ili transmisije boje kroz cijeli vidljivi spektar (i šire), dobiveni podaci mogu se prikazati kao krivulje spektralne refleksije ili kao dvodimenzionalni ili trodimenzionalni grafovi CIELAB vrijednosti i njihovih izvedenica.

CIELAB je trodimenzionalni prostor boja koji određuju osi a^* , b^* i L^* . a^* i b^* su međusobno okomite kromatične osi čije vrijednosti mogu iznositi između -100 i 100: a^* u negativnim vrijednostima označava zelenu boju a u pozitivnim crvenu, dok b^* u negativnim vrijednostima označava plavu, a u pozitivnima žutu. Os L^* je vertikalna, okomita na a^* i b^* osi i polazi iz njihovog ishodišta. To je akromatska os svjetline čije vrijednosti mogu biti iskazane od 0 (crna) do 100 (bijela).

$L^*a^*b^*$ vrijednosti računaju se iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y, Z i referentne bijele točke korištene vrste rasvjete, X_0 , Y_0 i Z_0 . Njima je moguće prikazati sve vidljive boje ili odrediti kolorimetrijsku razliku ΔE_{00} , tj. ukupnu razliku boja između dvije boje [3].

Kolorimetrijsko mjerenje i obrada podataka izvedeni su spektrofotometrom Ocean Optics USB +2000 UV-VIS i računalnim programom Ocean View. Kao izvor svjetlosti korištena je Ocean Optics LS-1 tungsten halogen lampa koja zrači u području od 360 do 2000 nm. Korištena je integracijska sfera Ocean Optics ISP-50-8-R-GT s (di:8°) geometrijom mjerenja. (di:8°) geometrija mjerenja je sferna geometrija spektrofotometra s ulaznom difuznom svjetlošću, uključenom komponentom sjaja i senzorom smještenim pod 8° u odnosu na uzorak [24].

Rezultat je spektralna krivulja svjetlosti u rasponu od 430 do 750 nm (vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja) s razmakom od 1 nm, a vrsta rasvjete i kut promatranja su D50 i 2°, standardi u grafičkoj industriji [25].

Za kolorimetrijsko mjerenje kod termokromnih boja potrebno je omogućiti preciznu kontrolu temperature. Temperatura uzoraka kontrolirana je pomoću termostatičkog cirkulatora s bakar-nikal pločicom EK Waterblocks koji omogućava promjene temperature s preciznošću od 0,1°C. Uzorci se postavljaju na niklom presvučenu bakrenu pločicu. S druge strane pločice cirkulira voda čiju temperaturu regulira grijač. Na otisnutu stranu uzorka postavljenog na pločicu stavlja se integracijska sfera koja je spojena s izvorom svjetlosti standardne vrste rasvjete i spektrofotometrom, te se podešava temperatura na kontrolnoj jedinici.

Na uzorcima sa i bez vršenja testa kemijske stabilnosti izvedeno je kolorimetrijsko mjerenje na temperaturama od 15°C-55°C u međusobnom rasponu od 5°C i 10°C u ciklusu zagrijavanja i hlađenja, te je iz dobivenih podataka vršena daljnja analiza.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prijašnja istraživanja pokazala su da je korištena termokromna boja hidrofobna, na bazi vegetabilnog ulja kao sastavnog dijela veziva, koje suši oksipolimerizacijom [26], što utječe i na lokaciju sušenja boje (na površini papira, a ne prodiranjem u njega). Također, korištena boja sadrži soli mangana i kobalta kao sikative koji pomažu u sušenju boje [27]. Upravo je kemijska struktura tiskarske boje važna u tumačenju reakcija stabilnosti s različitim kemijskim reagensima.

4.1. CIE $L^*a^*b^*$ parametri boje

4.1.1. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka s PCL i ZnO premazom

Slike 7-10 prikazuju promjenu dobivenih $L^*a^*b^*$ vrijednosti promjenom temperature. Sve slike sadrže grafove uzorka koji nije prošao test kemijske stabilnosti te svih uzoraka koji su tretirani kemikalijama, sljedećim poretkom: u gornjem retku netretirani uzorak („original“), a zatim uzorci tretirani vodom i sapunom, a u donjem radi preglednosti ponovno netretirani uzorak, a nakon njega uzorci tretirani 96%-tnom i 12%-tnom otopinom etanola. Na svim slikama dobiveni rezultati mjerenja označeni su punim tonom kod zagrijavanja, a linijskim simbolima kod hlađenja uzoraka (kod L^*-T grafova).

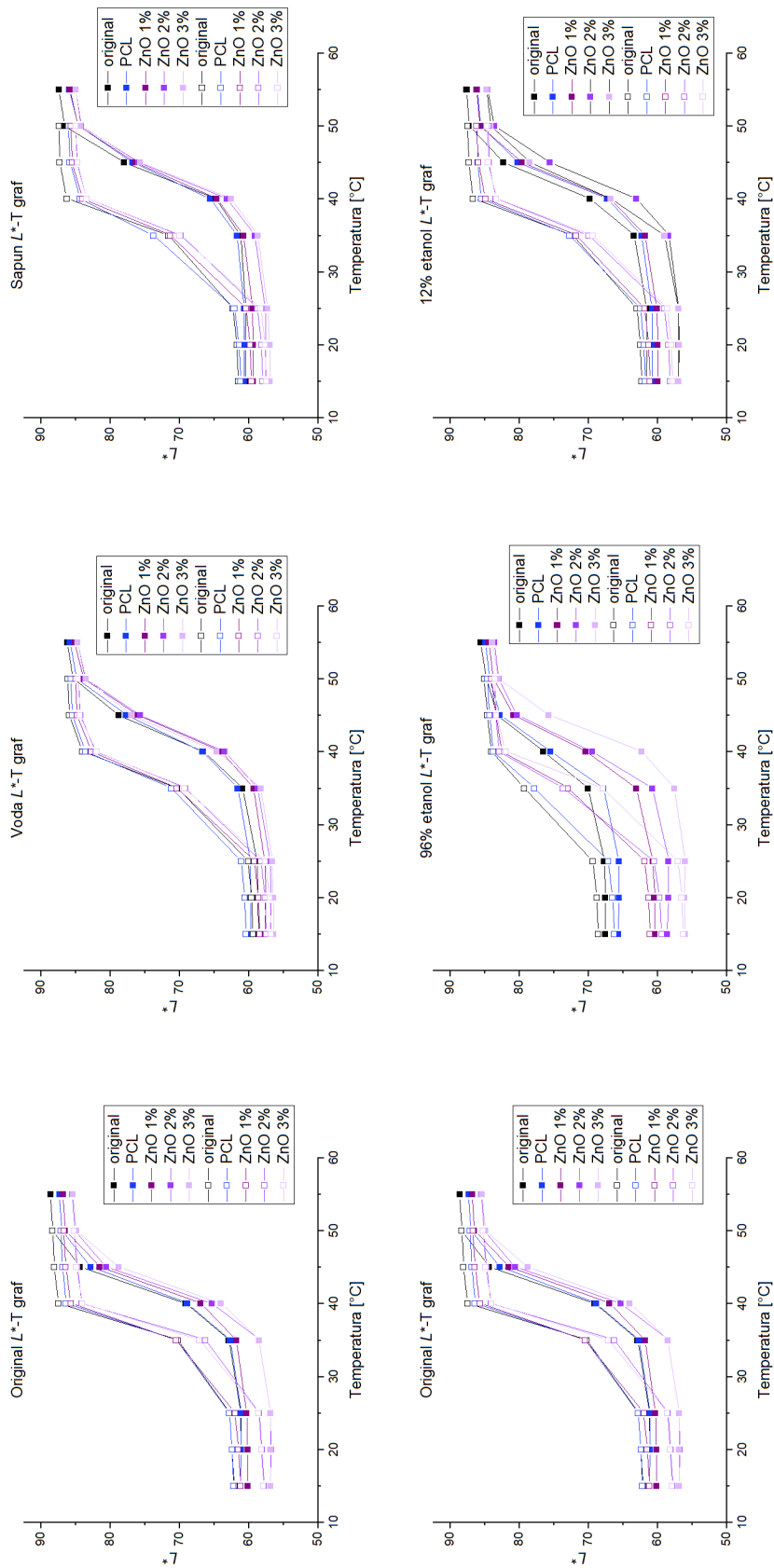
Slika 7 prikazuje L^*-T grafove, tj. grafove ovisnosti svjetline prema CIE $L^*a^*b^*$ sustavu o temperaturi u rasponu od 15°-55°C. Vidljivo je da se početne vrijednosti svjetline ispod aktivacijske temperature mogu znatno razlikovati, dok je razlika iznad temperature aktivacije nešto manja. Ova pojava je vidljiva i u uzorku koji nije prošao test kemijske stabilnosti, što znači da nije uvjetovana isključivo utjecajem kemikalija na boju. Do promjene svjetline dolazi zbog matiranja uzorka nanošenjem premaza, što znači da, iako je sam premaz transparentan pri nanošenju, njegovo nanošenje uzrokuje promjenu u raspršenju svjetlosti na površini tiskovne podloge pa uzorak izgleda tamnije. Sam PCL premaz pokazuje ovo svojstvo, dok dodatkom ZnO efekt postaje izraženiji. Ukoliko se pogledaju vrijednosti na temperaturi aktivacije, vidljivo je da se i sama T_A apliciranjem premaza mijenja. Pošto L^*-T grafovi prikazuju i vrijednosti mjerenja u smjeru zagrijavanja i vrijednosti u smjeru hlađenja, iz njih je jasno vidljiva pojava histereze, tj.

„memorije“ boje, koja pokazuje da trenutno obojenje sustava ne ovisi isključivo o njegovoj temperaturi već i o prethodnoj temperaturi sustava. Do ove pojave dolazi jer deaktivacija i aktivacija interakcije kompleksa kolorant-kolor razvijatelj (obojenja) u termokromnoj kapsuli nije uvjetovana isključivo fizikalnom pojavom promjene agregatnog stanja otapala, do koje dolazi na fiksnoj temperaturi aktivacije, nego i posljedičnom kemijskom pojavom promjene pH vrijednosti, u koju ulazi znatno veća energija sustava.

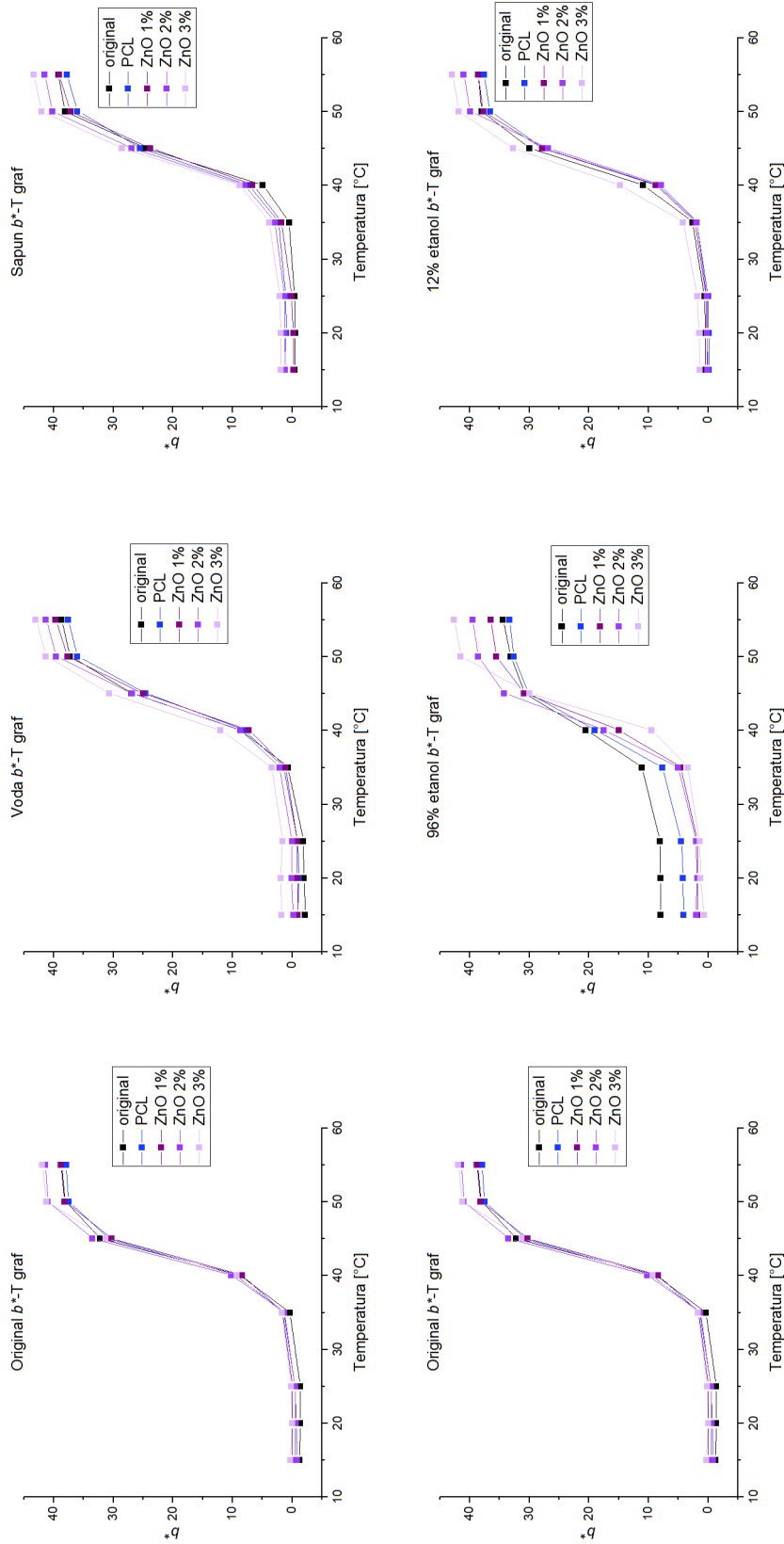
Slika 8 prikazuje b^* -T grafove, tj. grafove ovisnosti kromatične vrijednosti b^* u ovisnosti o temperaturi u rasponu od 15°-55°C. Ovaj prikaz je odabran zbog specifičnosti korištene termokromne boje u odnosu na b^* os, koja se odnosi na boje u rasponu od žute (na maksimalnoj vrijednosti 100) do plave (na minimalnoj vrijednosti -100). Korištena termokromna boja mijenja se iz zelene u žutu iznad temperature aktivacije, a u njenom sastavu je žuta procesna boja i plava termokromna boja na bazi leuko bojila. Time se može zaključiti, što je vidljivo i iz grafova, da će se b^* vrijednost povećati iznad aktivacijske temperature dekolorizacijom plave komponente boje.

Slika 9. prikazuje a^* - b^* grafove, tj. odnos kromatičnih vrijednosti na a^* i b^* kromatičnim osima u ovisnosti o temperaturi u rasponu od 15°-55°C. Kao i na b^* -T grafu, na originalnom uzorku vidljivo je da se kromatične vrijednosti ne mijenjaju naročito primjenom premaza, pošto matiranje uzrokuje isključivo promjenu svjetline otiska, a ne promjenu u tonu boje. Strelice u grafu naznačuju smjer zagrijavanja, odnosno pokazuju promjenu obojenja uzorka tako da počinju od niske temperature (rep) i završavaju na visokoj (glava strelice).

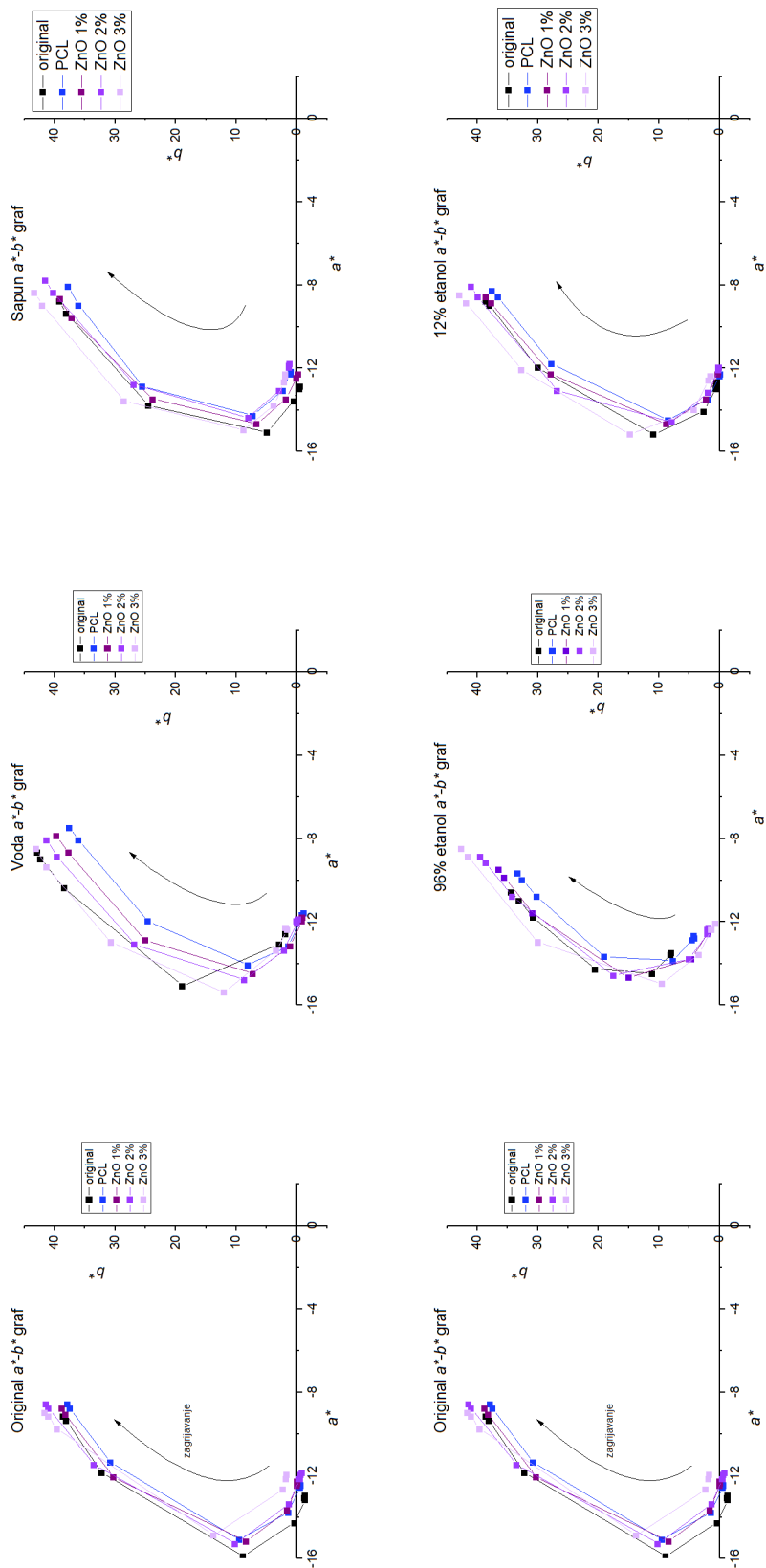
U svim grafovima vidljivo je da najveću razliku u dobivenim vrijednostima imaju uzorci tretirani 96%-tnom otopinom etanola. Ova razlika detaljnije je objašnjena na str. 27, u sekciji kolorimetrijske razlike prema formuli CIEDE2000.



Slika 7. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti svjetline (L^*) u odnosu na temperaturu (T) za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom cinkovog oksida



Slika 8. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti žuto-plave kromatične osi (b^*) u odnosu na temperaturu (T) za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom cinkovog oksida



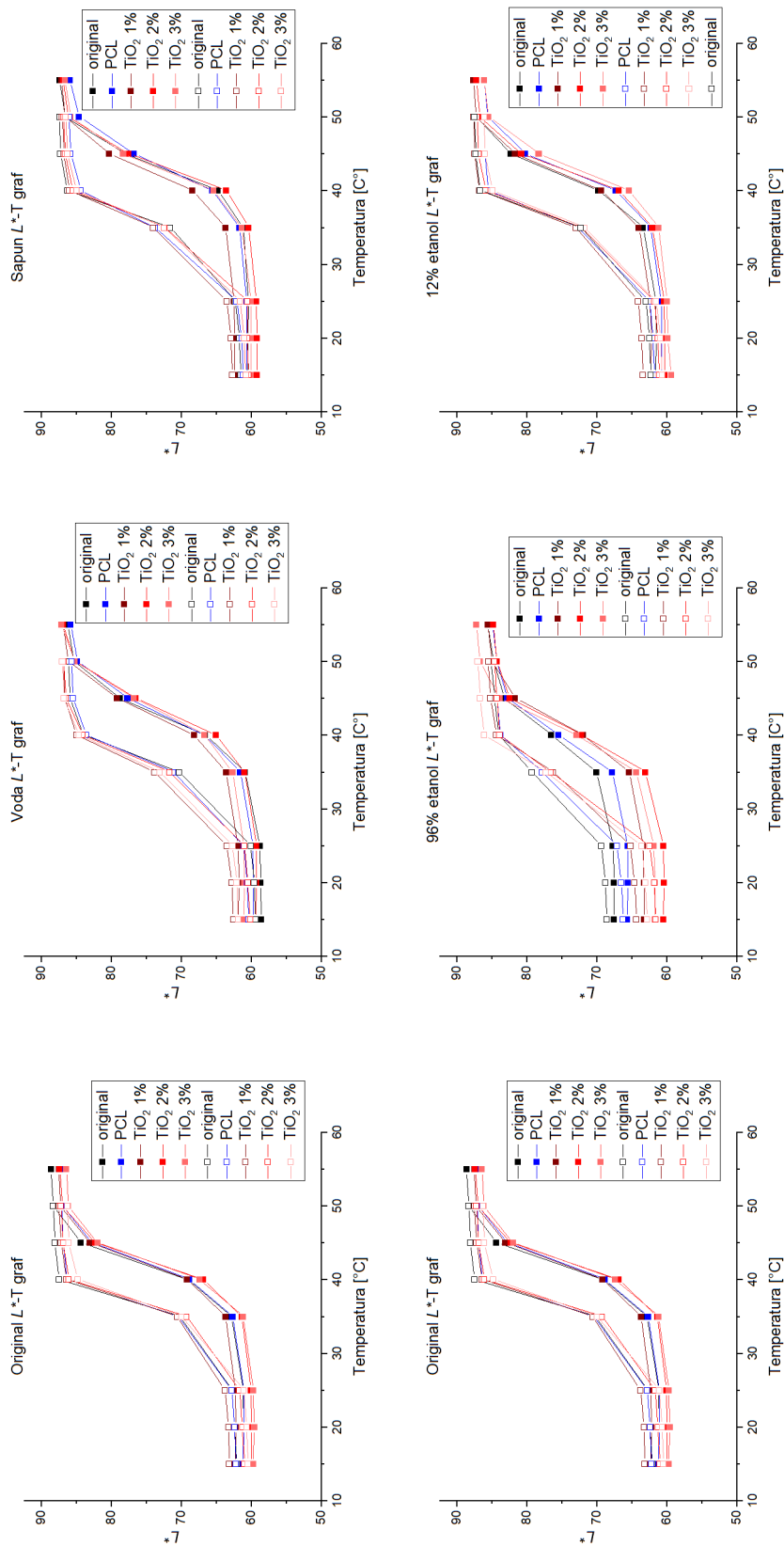
Slika 9. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti crveno-zelene (a^*) i žuto-plave (b^*) kromatične osi za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom cinkovog oksida

4.1.2. Kolorimetrijske vrijednosti uzoraka s PCL i TiO₂ premazom

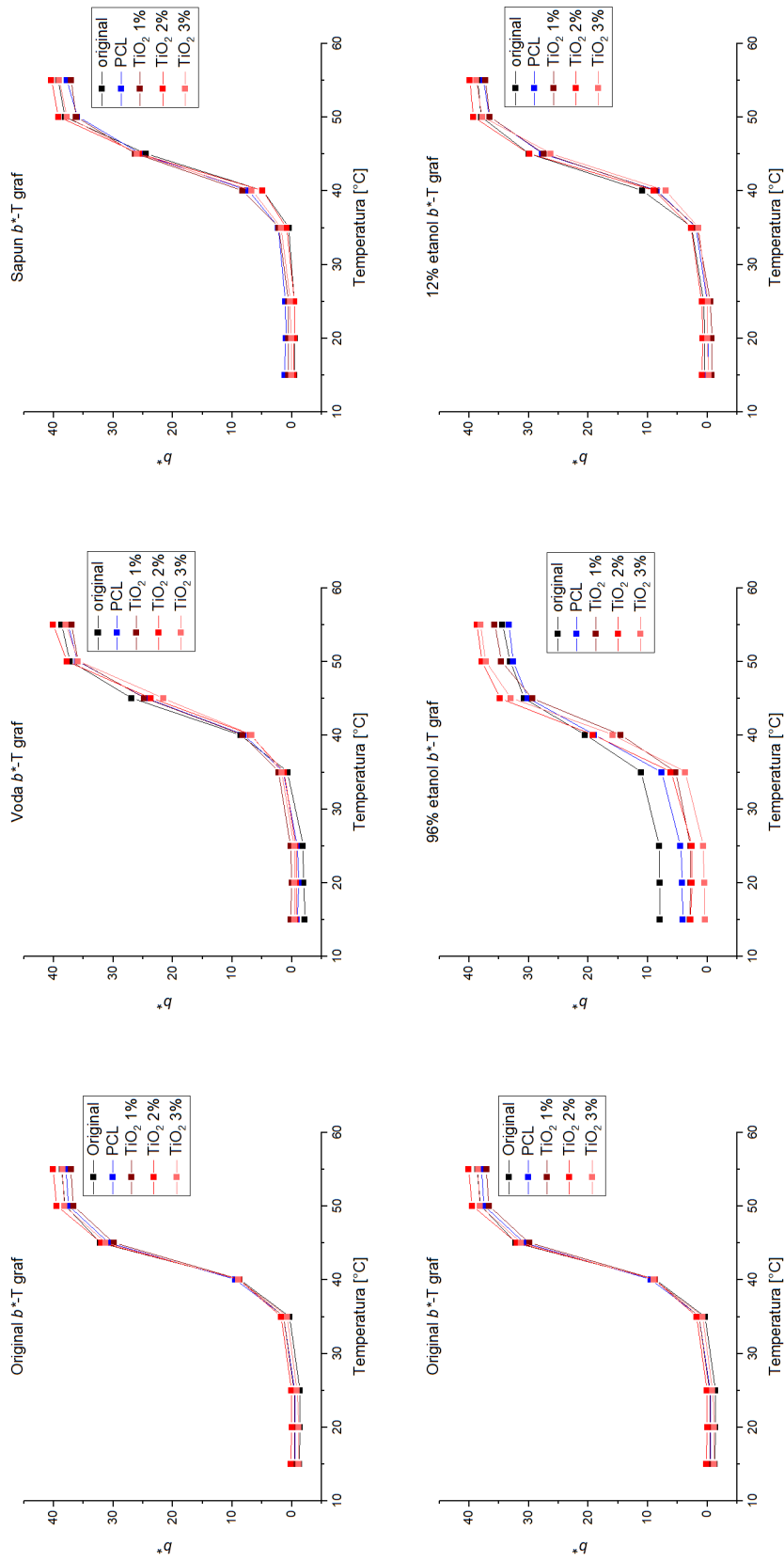
Slike 10-12 prikazuju grafove odnosa $L^*a^*b^*$ vrijednosti promjenom temperature. Sve slike su rađene prema istom predlošku kao i kod uzoraka tretiranih premazima s dodatkom ZnO: u gornjem retku netretirani uzorak („original“), a zatim uzorci tretirani vodom i sapunom, a u donjem netretirani uzorak te uzorci tretirani 96%-tnom i 12%-tnom otopinom etanola. Na svim slikama dobiveni rezultati mjerenja označeni su punim tonom kod zagrijavanja, a linijskim simbolima kod hlađenja uzoraka (kod L^* -T grafova). Također su predstavljene istim redoslijedom, pa slika 10 (str. 21) prikazuje L^* -T grafove, slika 11 (str. 22) b^* -T grafove, a slika 12 (str. 23) a^* - b^* grafove.

Rezultati netretiranih uzoraka i PCL premaza zajednički su grafovima za ZnO i TiO₂ premaze, kako bi se u oba slučaja pokazala svojstva nepremazanog i „osnovnog“ premaza u odnosu na dodane nanočestice zaštitnih spojeva.

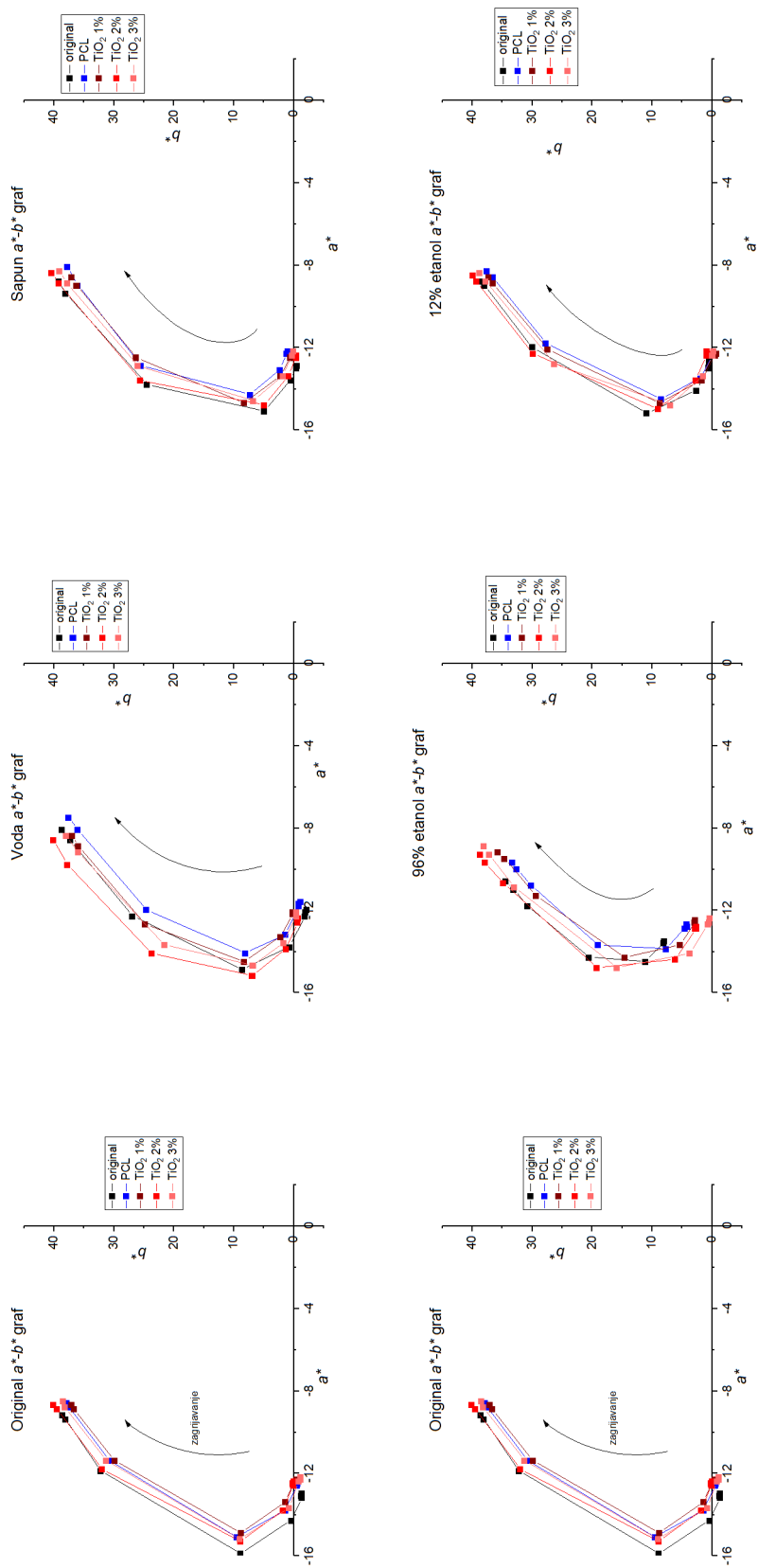
Rezultati prikazuju vidljivu sličnost između efekta ZnO i TiO₂ za sve kemikalije, a naročito dobre rezultate kod 96%-tne otopine etanola.



Slika 10. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti svjetline (L^*) u odnosu na temperaturu (T) za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom titanijevog dioksida



Slika 11. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti žuto-plave kromatične osi (b^*) u odnosu na temperaturu (T) za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom titanijevog dioksida



Slika 12. Prikaz kolorimetrijske vrijednosti crveno-zelene (a^*) i žuto-plave (b^*) kromatične osi za sve uzorke otisnute bez premaza, s PCL premazom, te PCL premazom s dodatkom titanijevog dioksida

4.2. Kolorimetrijska razlika CIEDE2000

Kolorimetrijska razlika u osnovi definira razliku između boja kao njihovu međusobnu udaljenost u trodimenzionalnom $L^*a^*b^*$ koordinatnom sustavu prema formuli euklidske razlike. Kriteriji za razliku boje sa stajališta standardnog promatrača su sljedeći:

$\Delta E^* < 0,2$ razlika u boji nije vidljiva

$\Delta E^* < 0,5$ preciznost instrumenta, zanemariva razlika

$\Delta E^* = (0,2 - 1)$ razlika se primjećuje, vrlo mala razlika

$\Delta E^* = (1 - 3)$ razlika u boji je vidljiva, mala razlika

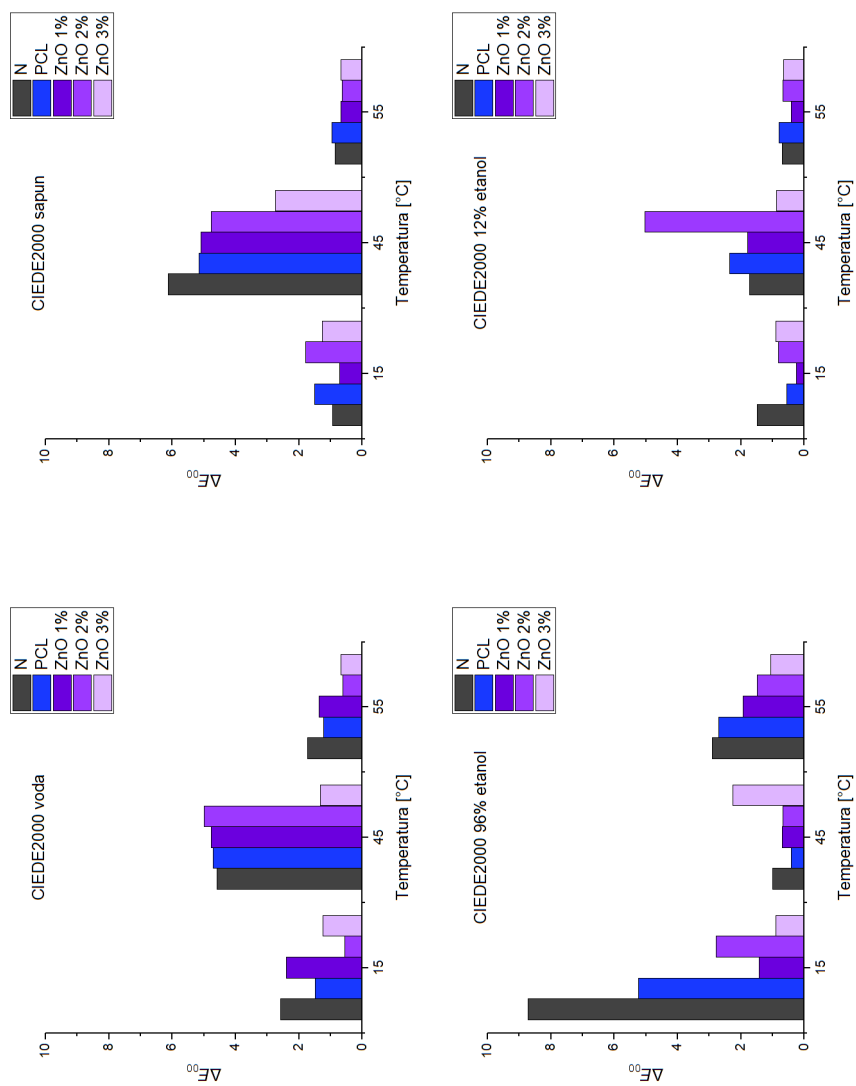
$\Delta E^* = (3 - 6)$ razlika u boji je dobro vidljiva, očita razlika

$\Delta E^* = (6 - 12)$ razlika u boji je vrlo dobro vidljiva, očigledna odstupanja [28]

Kroz desetljeća se formula računa kolorimetrijske razlike mijenjala s obzirom na perceptualne nejednakosti različitih dijelova spektra u $L^*a^*b^*$ sustavu boja, kako bi dobivena vrijednost više odgovarala stvarnom doživljaju standardnog promatrača, pa se danas najčešće koristi formula za razliku boja CIEDE2000, prema kojoj se kolorimetrijska razlika izražava izrazom ΔE_{00} .

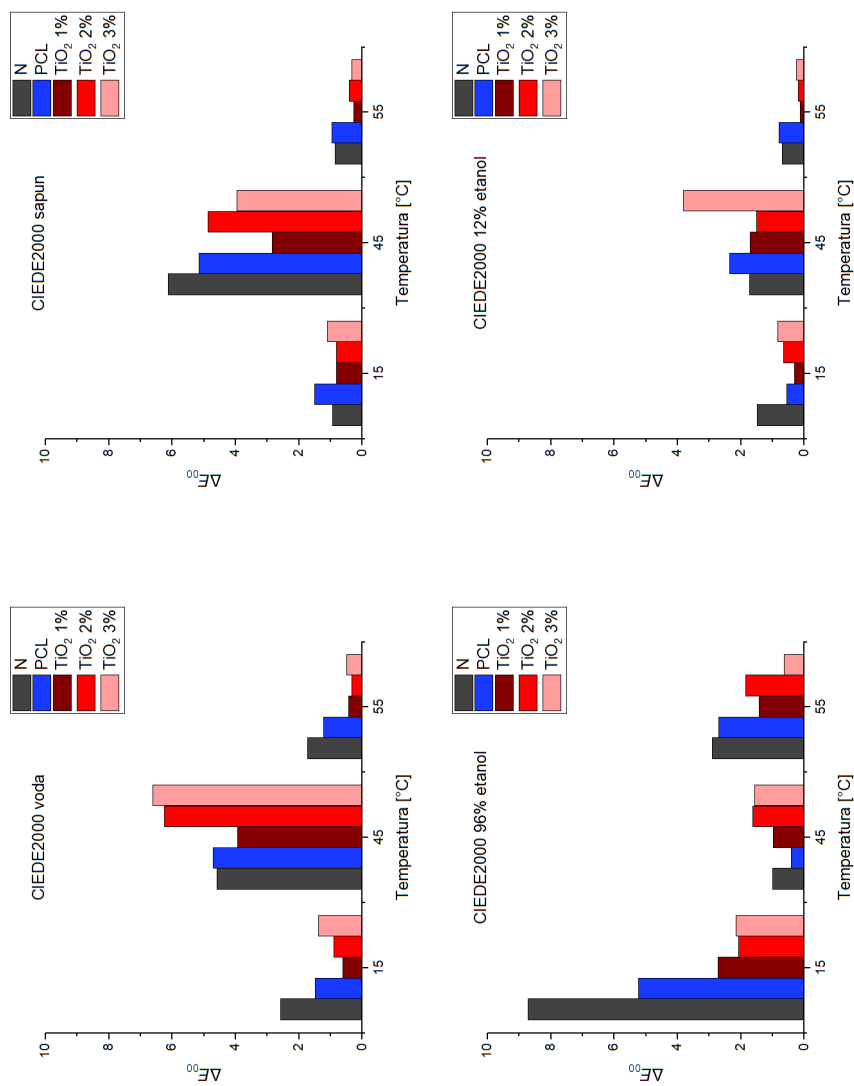
Standard tolerancije kolorimetrijske razlike u tiskarama u Hrvatskoj obično iznosi oko $\Delta E^* < (2 - 3)$, dok je idealni ciljani rezultat $\Delta E^* < 1$.

4.2.1. Kolorimetrijska razlika za PCL i ZnO premaze



Slika 13. Prikaz CIEDE2000 kolorimetrijske razlike uzoraka s PCL premazom te PCL premazom s dodatkom cinkovog oksida u usporedbi s netretiranim premazom pri temperaturama od 15°C, 45°C i 55°C

4.2.2. Kolorimetrijska razlika za PCL i TiO₂ premaze



Slika 13. Prikaz CIEDE2000 kolorimetrijske razlike uzoraka s PCL premazom te PCL premazom s dodatkom titanijevog dioksida u usporedbi s netretiranim premazom pri temperaturama od 15°C, 45°C i 55°C

4.2.3. Diskusija kolorimetrijske razlike

Slike 13 i 14 prikazuju usporedbu kolorimetrijske razlike prema formuli CIEDE2000 između uzoraka različitih premaza koji nisu tretirani određenom kemikalijom („originalnih“ uzoraka) i uzoraka koji jesu. Raspored grafova je jednak na obje slike: u gornjem redu vidljivi su grafovi usporedbe originalnih uzoraka s uzorcima tretiranimi vodom te grafovi usporedbe s uzorcima tretiranimi 1%-tnom otopinom sapuna, dok su u donjem redu vidljivi grafovi 96%-tne i 12%-tne otopine etanola, također uspoređeni s originalnim uzorcima na kojima nije vršen test kemijske stabilnosti.

Iz slika je vidljivo da voda, 1%-tna vodena otopina sapuna te 12%-tna otopina etanola najveće kolorimetrijske razlike pokazuju na temperaturi aktivacije ($T_A = 45^\circ\text{C}$). Do ove promjene dolazi zbog prethodno opisane promjene temperature aktivacije nanošenjem premaza. S druge strane, mjerenja na 15°C i 55°C pokazuju da se ukupni raspon promjene boje nije znatno promijenio, tako da nije došlo do znatnog oštećenja kapsula termokromne boje.

Kod utjecaja 96%-tne otopine etanola, vidljivo je da je najveća razlika u boji upravo na temperaturama nižim od T_A . Pri nižim temperaturama, otisak je obojen u zeleno, što znači da su aktivne plave termokromne mikrokapsule, koje su raspršene u žutoj klasičnoj (procesnoj) ofsetnoj boji. Upravo to upućuje na činjenicu da etanol negativno djeluje na plave mikrokapsule i da vjerojatno dolazi do njihovog oštećenja ili uništavanja tijekom reakcije otiska i 96%-tne otopine etanola, gdje je to oštećenje znatno izraženije nego kod 12%-tne otopine etanola, znatno manje koncentracije. Slično ponašanje opisano je i u istraživanju na otisku iste termokromne boje na metalnim pločicama [26], gdje je dokazano da mikrokapsule ispitivane termokromne tiskarske boje sadrže polarne funkcionalne skupine koje djeluju u interakciji s vodikovom vezom. Otapaju se u etanolu zbog jačih interakcija polarnih i vodikovih veza etanola. Budući da je riječ o polimeru, važne su i disperzijske interakcije. Žuti pigment termokromne boje djeluje prvenstveno disperzijskim interakcijama, a u nižem stupnju polarnim interakcijama.

Prethodno provedeno istraživanje o utjecaju PCL premaza s dodatkom cinkovog oksida na svojstva otisaka na kartonu [20] navodi kako dodatak cinkovog oksida premazu može povećati sjajnost otiska, te da je taj efekt uočljiv kod premazanog papira, ali ne kod nepremazanog. U ovom radu za tiskovnu podlogu korišten je nepremazani papir, a

rezultati ne pokazuju uniformnu promjenu tona između uzoraka sa i bez premaza, što odgovara rezultatima prethodnog istraživanja.

Važno je spomenuti i objasniti sitne „nelogičnosti“ u nekima od dobivenih rezultata: kolorimetrijsko mjerenje je nesavršen proces izvršen na slučajno odabranim točkama uzoraka za koje je procijenjeno da imaju „prosječan“ izgled s obzirom na izgled ostatka uzorka. Uniformnost boje, naročito termokromne, ne može biti savršena cijelom površinom tiskovne podloge, djelomice zbog nesavršenosti površine i teksture papira, raspoređenosti punila i keljiva blizu površine koja mogu pozitivno ili negativno utjecati na adheziju boje za papir, njeno zadržavanje na površini ili prodiranje unutar papira, kao i aglomeraciju termokromnih pigmenata (mikrokapsula), a naročito aglomeraciju nanočestica korištenih premaza. Na samim uzorcima razlike u boji na milimetarskim, pa i manjim udaljenostima jasno su uočljive, pa se može pretpostaviti da većina manjih „brda i dolina“ vidljivih na grafovima kolorimetrijske razlike potječe iz mikroskopskih reakcija papira, boje i premaza koje je nemoguće potpuno izolirati iz rezultata.

5. ZAKLJUČCI

Ambalaža je najbrže rastuće područje grafičke tehnologije. Pametna ambalaža pružila bi korisnicima korisne informacije o proizvodu i njenom primjenom olakšalo bi se davanje relevantnih informacija o upotrebljivosti proizvoda. Termokromne boje su pametni materijal popularan u tisku na ambalažu, koji može dati indicaciju o trenutnoj temperaturi proizvoda ili prekoračenju njegove temperaturne tolerancije (npr. farmaceutski proizvodi kao što su cjepiva).

Nedostatak termokromnih boja je slaba otpornost na UV zračenje i izlaganje kemikalijama, pa je ta svojstva poželjno smanjiti na minimum. S obzirom na nove trendove ekološke održivosti bilo bi ekološki povoljno, kao i marketinški poželjno, naći način kako da se poboljšaju svojstva termokromne boje u upotrebi za pametnu ambalažu, a naročito tako da taj oblik zaštite ne šteti okolišu već pridonosi njegovom očuvanju.

Cilj ovog rada bio je ustanoviti kakva je učinkovitost i efekt premaza od biorazgradivog polimera kaprolaktona, te PCL premaza s dodatkom cinkovog oksida ili titanijevog dioksida, na kemijsku stabilnost i kolorimetrijska svojstva ofsetne termokromne boje na bazi leukobojila. S tom svrhom su na tiskovnu podlogu izrađeni otisci punog tona termokromne boje, na njih su naneseni odgovarajući premazi, te je na dobivenim uzorcima vršen test kemijske stabilnosti na vodu, sapun, te etanol prema ISO standardu ISO 2836:2004.

Rezultati pokazuju da premazi nemaju izražen negativan utjecaj na kolorimetrijske vrijednosti otisaka u odnosu na nepremazane otiske, a kemijska stabilnost termokromne boje izraženo je poboljšana u slučaju izlaganja etanolu, pogotovo jakoj, 96%-tnoj otopini etanola.

U daljnjem istraživanju uporabljivosti ovih premaza jedno od mogućih područja fokusa je efekt biorazgradivih zaštitnih premaza na zaštitu termokromnih boja od UV zračenja.

6. POPIS LITERATURE

1. Bota J. (2017.) *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* Vol. 31, No. 4, (2018.) 417-424
2. Bota J. (2016.) *Acta Graphica* Vol. 27, No. 1 (2016.) 15-22
3. Kulčar R., (2010.), *Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja*, Doktorski rad, Grafički fakultet
4. Stržić Jakovljević M. (2018.) *Journal of Print and Media Technology Research* Vol. 7, No. 4., (2018.) 165-170
5. Jamnicki Hanzer S. (2019.) *Polytechnic & Design* Vol. 7, No. 3, (2019.) 169-177
6. Gavran M., (2017.) *Validacija metode za određivanje bisfenola A i benzofenona u termokromnim bojama tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet
7. Ibrahim W., (2012.) *An Investigation into Textile Applications of Thermochromic Pigments*, Doktorski rad, Heriot-Watt University, School of Textiles and Design
8. Smith C. (1999.) *Experiments in Fluids* Vol. 30, (2001.) 190-201
9. Vukoje M. (2018.) *Acta Graphica*, Vol. 28, No. 4, (2018.) 137-147
10. Labet M. (2009.) *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, (2009.) 3484-3504
11. Chen T. (2014.) *e-Polymers*, Vol. 15, No. 1, (2015.) 3-13
12. Bartnikowski M. (2018.) *Progress in Polymer Science*, Vol. 96, (2019.) 1-20
13. Chen D.R. (1999.) *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 67, (2000.) 455-459
14. Li X.V. (2012.) *Applied Surface Science* No. 276, (2013.) 761-768
15. Müller K. (2016.) *Nanomaterials* No. 7., Vol. 4. (2017.) 1-47

16. Electronic Code of Federal Regulations (2021.), dostupno na https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=d39c4f3ac847c9880cf280a9f44b9360&mc=true&node=se21.1.73_1575&rgn=div8, datum pristupa 27.08.2021.
17. European Food Safety Authority (2021.), *Titanium Dioxide: E171 no longer considered safe when used as a food additive*, dostupno na <https://www.efsa.europa.eu/en/news/titanium-dioxide-e171-no-longer-considered-safe-when-used-food-additive>, datum pristupa 27.08.2021.
18. Cameo Chemicals, *Zinc oxide, crude*, dostupno na <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/23075>, datum pristupa 27.08.2021.
19. Etzrodt, G. (2009.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim
20. Cigula T., Hudika T., Katana M., Golik Krizmanić M., Tomašegović T. (2020.), *The influence of PCL-ZnO coating composition on coated offset cardboard prints*, Zbornik radova od Proceedings - The Tenth International Symposium GRID 2020, Dedijer S (Ur.), 101-108, 978-86-6022-303-8, Novi Sad, studeni 2020., Sveučilište u Novom Sadu, Novi Sad
21. Hudika T., Cigula T., Žličarić M., Stričić Jakovljević M. (2020.), *PCL-TiO₂ nanocomposite to improve ageing of offset prints*, Zbornik radova od Proceedings - The Tenth International Symposium GRID 2020, Dedijer S (Ur.), 119-129, 978-86-6022-303-8, Novi Sad, studeni 2020., Sveučilište u Novom Sadu, Novi Sad
22. Rissi. G.O. (2020.) *Fillers for Packaging Applications*, dostupno na <https://www.intechopen.com/chapters/72857>, datum pristupa 27.08. 2021.
23. Kartini I., Yusnila Khairani I., Chotimah, Triyana K., Wahyuni S. (2017.) *Nanostructured Titanium Dioxide for Functional Coatings*, dostupno na <https://www.intechopen.com/chapters/60733>, datum pristupa 27.08.2021.
24. Schanda J. (2007.), *Colorimetry: Understanding the CIE System*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey

25. Kipphan H. (2001.), *Handbook of Print Media*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin
26. Vukoje M. (2017.) *Nordic Pulp & Paper Research Journal* No. 2, Vol. 32 (2017.), 289-298
27. Jamnicki Hanzer S., Kulčar R., Vukoje M., Širol P. (2020.), *Mechanical and chemical resistance of thermochromic packaging prints*, Zbornik radova od Proceedings - The Tenth International Symposium GRID 2020, Dedijer S (Ur.), 109-118, 978-86-6022-303-8, Novi Sad, studeni 2020., Sveučilište u Novom Sadu, Novi Sad
28. Kulčar R., Skripta za kolegij *Kvalitativne metode ispitivanja reprodukcije boja* (2020.), Grafički fakultet
29. Rožić M. (2017.) *Journal of Graphic Engineering and Design* No. 2, Vol. 8 (2017.), 19-25

PRILOG 1

Popis oznaka i kratica

a^* - crveno-zelena kromatična os u CIE $L^*a^*b^*$ sustavu

b^* - žuto-plava kromatična os u CIE $L^*a^*b^*$ sustavu

BPA - bisfenol A

CIE - *Commission internationale de l'éclairage*; međunarodna komisija za osvjetljenje, svjetlost, boju i prostore boja

CIE $L^*a^*b^*$ - može se nazivati i CIELAB; prostor boja koji se koristi kao standard u grafičkoj industriji i području kolorimetrije, koji se sastoji od tri dimenzije: a^* i b^* kromatičnih osi i L^* osi svjetline

CIEDE2000 - formula CIE komisije za određivanje numeričke vrijednosti kolorimetrijske razlike između dviju boja

L^* - os svjetline u CIE $L^*a^*b^*$ sustavu

PCL - polikaprolakton

T_A - temperatura aktivacije ili dekolorizacije termokromne boje na bazi leuko bojila, navedena od strane proizvođača boje

TCI - termokromne boje; u literaturi često i „TC“

TiO_2 - titanijev dioksid

ZnO - cinkov oksid