

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Martina Kiš



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko tehnološki

ZAVRŠNI RAD

STABILNOST TERMOKROMNIH OTISAKA NA ATMOSFERSKA ZAGAĐIVALA

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Mirela Rožić

Student:

Martina Kiš

Zagreb 2014

SAŽETAK

Termokromne boje mogu biti osjetljive na uvjete skladištenja. Na stabilnost termokromnih boja mogu nepovoljno utjecati UV zračenje, temperatura, otapala. U radu je analizirana stabilnost termokromne boje otisnute na laboratorijski dobivenim papirima gramature 70 g/m^2 . Za izradu otisaka korišten je laboratorijski uređaj IGT A2. Laboratorijski listovi pripremljeni su uz dodatak 20 % punila (CaCO_3 i zeolit). Prirodni zeolit dodavan je kalcijevom karbonatu u različitim masenim udjelima (20% i 60%). Analizirana je stabilnost otisaka na atmosferska zagađivala: amonijak, etansku (octenu) kiselinu i metanal (formaldehid). Stabilnost otisaka praćena je spektrofotometrijskim mjerenjima i izračunom CIELab vrijednostima L^* , a^* , b^* i C^* . Dobiveni rezultati pokazuju da su svi uzorci najstabilniji u parama amonijaka. Vrijednosti *CIEDE2000* ne upućuju na okom vidljivu degradaciju termokromnih otisaka.

KLJUČNE RIJEČI: termokromne boje, zeolit, amonijak, etanska kiselina, formaldehid.

ABSTRACT

Thermochromic paint can be sensitive to storage conditions. UV radiation, temperature and solvents can adversely affect on stability of thermochromic paint. This work is analyzing the stability of thermochromic paint printed on laboratory obtained papers grammage 70 g/m^2 . Laboratory device IGT A2 was used for making the prints. Laboratory sheets were prepared by adding 20% of filler (CaCO_3 and zeolite). Natural zeolite was added to the calcium carbonate in various proportions by weight (20% and 60%). We analyzed stability of prints on atmospheric pollutants: ammonia, ethanoic acid and formaldehyde. The stability of the prints was monitored by spectrophotometric measurements and calculating CIELab values L^* , a^* , b^* and C^* . The results show that all the samples are stable in ammonia fumes. CIEDE2000 values do not indicate eye appreciable degradation of thermochromic prints.

KEY WORDS: thermochromic paint, zeolite, ammonia, ethanoic acid, formaldehyde.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Termokromne boje na bazi tekućih kristala i leukobojava	3
2.2. CIELAB sustav	4
2.3. Zeolit (klinoptiolit).....	5
2.4. Kalcijev karbonat (CaCO_3)	5
2.5. Amonijak.....	6
2.6. Etanska kiselina.....	6
2.7. Formaldehid	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO	8
3.1. Priprema uzoraka papira (tiskovnih podloga)	8
3.2. Termokromna boja i metoda tiska.....	9
3.3. Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otiska.....	9
3.4. Ispitivanje stabilnosti uzoraka na zagađivala	12
3.5. Matematički izračun koncentracije plinova u eksikatoru, opis sustava	13
4. REZULTATI	17
4.1. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka prije ispitivanja	17
4.2. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka nakon primjene zagađivala pri temperaturi od 20°C	17
5. ZAKLJUČAK	23
6. LITERATURA	24

1. UVOD

Industrija boje napredovala je od jednostavne pripreme boja sa zaštitnom i dekorativnom funkcijom do boja s "inteligentnim" funkcionalnim svojstvima. Pametni materijali (Smart materials) ili inteligentni sustavi aktiviraju se i reagiraju prema svojoj okolini. Oni proizvode, uz zaštitne i dekorativne uloge koje imaju konvencionalne boje, dodaju i funkcionalni aspekt. Neki od važnijih „pametnih“ materijala su piezoelektrični, materijali sa memorijom za oblik (shape memory materials), kromogeni materijali te magnetno-reološki materijali. Danas takvi materijali imaju široko područje primjene.

Kromizam je proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog spoja. Kromogeni materijali daju mogućnost brze vizualne ocjene te ne zahtijevaju dodatnu opremu za kontrolu i provjeru a u većini slučajeva kromizam se temelji na promjeni elektronskog stanja u molekuli. Poznati su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali. Pojave kod kojih dolazi do promjene boje kemijskog spoja nazivamo po vanjskom podražaju koji uzrokuje promjenu. U smislu specifičnih podražaja klasificirani su kao termokromni (temperatura), fotokromni (svjetlo), elektrokromni (električno polje), piezokromni (napon), ionokromni (koncentracija iona) ili biokromni (biokemijska reakcija). Od širokog spektra kromogenih boja koje se pojavljuju na tržištu, najviše se upotrebljavaju i istražuju fotokromne i termokromne boje.

Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature. U laboratorijima su se počeli pojavljivati 60-ih godina 20. stoljeća te su bili bazirani na tekućim kristalima dok su najveći komercijalni uspjeh termokromne boje doživjele 70-ih godina s tzv. prstenom raspoloženja (mood ring) te su tako sve više i više nove primjene dolazile na tržište u kojem su termokromne boje postale funkcionalni dio proizvoda. Jedan primjer takvog proizvoda su testeri na baterijama koji se sastoje od otisnute strukture slojeva. Jedan sloj bazira se na električno provodnoj boji, a drugi na termokromnoj tiskarskoj boji.

Termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli su u raznim područjima industrije. Tako danas postoje indikatori na dječjim bočicama koji imaju funkciju upozorenja, indikatori svježine na namirnicama koji su pokazatelji svježine proizvoda, zatim indikatori na bocama piva, vina, vode, koji upućuju na idealnu temperaturu za konzumiranje, a na kartonima mlijeka apliciraju se indikatori koji pokazuju da li je mlijeko bilo prikladno skladišteno u hladnjaku. U komercijalne svrhe pronađene su mnogobrojne mogućnosti primjene, od dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. [1]



Slika 1. Primjena termokromnih boja [2]

(izvor: www.duracell.com)

Termokromni sustavi mogu biti reverzibilni (promjena u boji je višekratna) ili ireverzibilni (promjena boje je jednokratna i trajna). Ireverzibilne boje mogu u početku biti nebojene ili obojene, a kada ih izložimo visokim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Kada prijeđu u drugo stanje, pri hlađenju se više ne mogu vratiti u prvobitno stanje. Obično je sustav takav da se boja počne razvijati na 65°C i u potpunosti se razvije na 90°C, iako više temperature boji daju još jači intenzitet. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicinske svrhe kao indikator da je proizvod bio pravilno steriliziran te kao indikator svježine na ambalaži namirnica koje imaju kratki vijek trajanja. [1]

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Termokromne boje na bazi tekućih kristala i leukobojila

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima, od plastike, uključujući poliester i PVC, na papirima i kartonima. Za što bolji vizualni efekt boje treba promatrati nasuprot crnoj podlozi. Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali budući da su tekući, njihove molekule su u mogućnosti da se međusobno izvijaju i kreću. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije, pojavljuju se promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju. Tekući kristali se koriste rjeđe nego leukobojila, jer zahtijevaju visoko specijaliziranu tehniku rukovanja i otiskivanja. Oni su osjetljiviji na temperaturne promjene od leukobojila, što također znači da se koriste kod delikatnih eksperimenata i proizvoda gdje moraju biti zabilježene i najmanje temperaturne promjene. Također, sam materijal je puno skuplji u usporedbi s konvencionalnim bojama.

Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaača i otapala. Kako bi se postigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično ukapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijaača te između otapala i razvijaača. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama na kojima otapalo i kolorant tvore obojeni kompleks. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojilo – razvijaač. Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijaač i bojilo se ponovno spoje te se boja vrati u prvobitno stanje. [1]

Iako su termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila dostupne s različitim aktivacijskim temperaturama, od -15°C do 65°C , većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, na hladno ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), na temperaturu ljudskog tijela ($\sim 31^{\circ}\text{C}$) i na vruće ($\sim 43^{\circ}\text{C}$). Obično su leukobojila obojena ispod specifične, aktivacijske,

temperature i postaju obezbojena ili transparentna iznad aktivacijske temperature. Neka leuko tiskarska bojila se mijenjaju iz jedne u drugu boju. To se postiže bojama koje su kombinacija leukobojila i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenata različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja. Budući da leukobojila apsorbiraju svjetlo moraju biti otisnute na što svjetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj. [1]

2.2. CIELAB sustav

Međunarodna komisija za osvjetljenje (*Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE) je glavna organizacija odgovorna za standardizaciju kvantificiranja i terminologiju boja. Prvi standardi kolorimetrije bili su definirani od CIE organizacije 1931. godine i nakon toga su se nastavile formirati osnove moderne kolorimetrije. Najusavršeniji i najčešće korišten sustav za vrednovanje boja danas je CIELAB sustav, koji predstavlja matematičku kombinaciju kartezijskog i cilindričnog sustava, kod kojeg je boja opisana sa parametrima L^* , a^* i b^* . Koordinate CIELAB prostora boja izračunavamo iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z. Te vrijednosti dobivamo iz izmjerene spektralne refleksije $R(\lambda)$, relativne spektralne raspodjele svjetla $S(\lambda)$, funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante k . Godine 1976. CIELAB sustav je predložen kao općenito prihvaćen sustav, da bi se normirale vrijednosti razlika u boji. Taj sustav je prilagođen na način da ima bolju percepcijsku uniformnost, što znači da su jednake udaljenosti u različitim dijelovima sustava bliže percepciji ljudskog oka. Ovo čini CIELAB sustav boja mnogo prikladnijim za kvantitativnu interpretaciju. [1]

2.3. Zeolit (klinoptiolit)

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756-te godine. Pošto je mineral pokazivao bubrenje kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao je mineral-zeolit, što dolazi od grčkih riječi *ζεον* i *λιθος* koje znače “vrijeti” i “kamen”. Struktura zeolita razlikuje se od ostalih aluminosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Za razliku od ostalih poroznih materijala karakteriziranih određenom raspodjelom veličina pora koje su raspoređene u raznim smjerovima, oblik i veličina šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi konstantni su i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. Neke od najinteresantnijih aktualnih ili budućih uporaba prirodnih zeolita kao sorbensa i molekularnih sita su: sušenje prirodnih i tehničkih plinova, uklanjanje tragova vlage iz organskih tekućina, odvajanje ksilena, odvajanje olefina, uklanjanje CO₂ iz prirodnog plina, kriogeno odvajanje dušika i kisika iz zraka, uklanjanje sumpornih spojeva iz prirodnih i tehničkih plinova, odvajanje para vode i etanola, odvajanje ugljikovodika od CO₂ i N₂, odvajanje CH₄ od N₂ i povećanje sadržaja O₂ u zraku. [3]

2.4. Kalcijev karbonat (CaCO₃)

Kalcijev karbonat (CaCO₃, kalcit) u prirodi je najrašireniji spoj kalcija koji se nalazi u obliku vapnenca, mramora i krede. U čistoj vodi je netopljiv, a u vodi koja sadrži CO₂ otapa se polagano i utječe na tvrdoću prirodne vode. [4] Kalcijev karbonat (CaCO₃) je iznimno svestrano punilo i pigment koji se koristi u širokom spektru proizvoda; uključujući papir, plastiku, gume i farmaceutske proizvode. Takva raznolikost primjene zahtijeva da kalcijev karbonat posjeduje različita fizička i kemijska svojstva među kojima su najbitnija veličina čestica, specifična površina, morfologija i svojstva površine. [5]

2.5. Amonijak

Amonijak je spoj atoma dušika i tri atoma vodika. Nastaje kao produkt dekompozicije organskog materijala koji sadrži dušik i prisustvo amonijaka u zraku se može zamijetiti po snažnom mirisu. Amonijak se koristi u različitim industrijskim i poljoprivrednim aktivnostima. Primjeri njegove upotrebe mogu biti stvaranje dušične kiseline i soli amonija, sinteza stotina organskih spojeva (lijekovi, plastika, otapala). Vodena otopina amonijaka se koristi u kućanstvima kao sredstvo za čišćenje, dok se soli amonijaka koriste u poljoprivredi. Amonijak može biti štetan za okoliš (eutrofikacija i acidifikacija osjetljivih eko sustava). Na primjer, visoke koncentracije amonijaka u zraku imaju toksičan učinak na vegetaciju. Također, prilikom određenih uvjeta (ovisno o pH-u vode i temperaturi) amonijak može biti vrlo otrovan spoj za ribe i ostale životinje koje su nastanjene u vodi. U atmosferi visoke koncentracije amonijaka mogu doprinijeti formaciji čestica, smanjiti vidljivost ili utjecati na globalnu radijacijsku bilancu. [6]

2.6. Etanska kiselina

Etanska kiselina (octena kiselina), je najvažnija karboksilna kiselina, kemijske formule CH_3COOH . Od svih organskih kiselina najčešće susrećemo i koristimo octenu, jer se obično pojavljuje kao sastojak hrane. U čistom je stanju bistra bezbojna tekućina oštra mirisa, na $16,6^\circ\text{C}$ očvrstne u kristalnu masu sličnu ledu (odatle čistoj bezvodnoj kiselini ime ledena octena kiselina), vrije na 118°C . S uobičajenim organskim otapalima miješa se u svim omjerima. Otapa sumpor, fosfor, olovo i mnoge organske spojeve. Ubraja se u srednje jake kiseline. Mnoga je slabija od anorganskih, ali je jača od većine organskih kiselina. Njezina razrijeđena otopina (ocat 6 i 9%-tni kupovni) dobiva se od pamtivijeka vrenjem iz alkoholnih otopina. Odavno je poznata kao sastojak vinskog octa, a nastaje biokemijskom oksidacijom etanola. Najveće količine octene kiseline dobivaju se danas sintetski, i to oksidacijom acetaldehida, reakcijom metanola s ugljikovim monoksidom ili izravnom oksidacijom ugljikovodika. Octena kiselina najviše se troši za proizvodnju anhidrida i estera (organskih acetata), koji su dobra

otapala i sirovine za proizvodnju polimernih materijala (vlakana). Osim toga, rabi se za dobivanje svojih soli (metalnih acetata), koje nalaze primjenu u tekstilnoj industriji, zatim u proizvodnji olovnoga bjelila, insekticida, lijekova (aspirin, acetamid i dr.), kao octena esencija, otapalo, sredstvo za koagulaciju kaučukova lateksa i dr.. U organskoj tehnologiji, kao jeftina kiselina svestrane primjene, octena kiselina zauzima sličan položaj kao sumporna kiselina u teškoj kemijskoj industriji. U novije se doba u tom pogledu često zamjenjuje još jeftinijom mravljom kiselinom. [7]

2.7. Formaldehid

Formaldehid je bezbojan plin jakog mirisa koji se koristi pri izradi građevinskih materijala te mnogih proizvoda za domaćinstvo. Koristi se kod proizvoda drvne industrije kao što su iverice, šperploče i vlaknaste ploče; ljepila, ljepljive trake; također se koristi kod trajnog tisaka na tkaninama, premaza za papir i određenih izolacijskih materijala. Koristi se i za izradu drugih kemikalija. Formaldehid se brzo razgrađuje u zraku, uglavnom unutar nekoliko sati te se lako otapa u vodi, ali ni tamo ne traje dugo. Ponekad, iako se ne koristi formaldehid, koriste se tvari koje ga otpuštaju. Mogu se pronaći u kozmetici, sapunima, šamponima, losionima i kremama za sunčanje te proizvodima za čišćenje. Formaldehid se može dodati kao konzervans u hrani a može biti proizveden kao posljedica pušenja i kuhanja. Formaldehid se pojavljuje i u prirodi pa ga tako ljudi i životinje proizvode u manjim količinama kao rezultat normalnih metaboličkih procesa. [8]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprema uzoraka papira (tiskovnih podloga)

Za pripremu papirnih uzoraka korišten je laboratorijski uređaj za formiranje laboratorijskih listova. Uzorci gramature od 70 g/m² su pripremljeni u skladu s ISO 5269-1. Kemijska pulpa je dobivena u sulfat procesu od 50% mekog drva (bor) i 50% tvrdog drva (eukaliptusa). Izbijeljena kemijska celuloza je prešana u laboratorijskoj preši do 30 ° SR; 20% punivih krutih tvari dodano je u pulpinu kašu. Kalcijev karbonat i prirodni zeolit korišteni su kao punilo u različitim omjerima, kao što je prikazano u tablici 1. Kationski škrob, sredstvo za zadržavanje i sredstvo za dimenzioniranje AKD su također korišteni u pripravi uzoraka. Laboratorijski papiri označeni su oznakama 0% CI, 20% CI i 60% CI u skladu s udjelom klinoptilolita.

Tablica 1. Uzorci papira s obzirom na sastav punila, vrsti vlakana i dodataka.

Uzorak	Vlakna	Punilo (% CaCO ₃ / % zeolit)		Škrob (%/krute tvari)	Sredstvo za dimenzioniranje (%/krute tvari)	Sredstvo za zadržavanje (%/krute tvari)
0% CI	bor/eukaliptus	100	0	0,5	2	0,01
20% CI	bor/eukaliptus	80	20	0,5	2	0,01
60% CI	bor/eukaliptus	40	60	0,5	2	0,01

Prirodni zeolit klinoptilolit potječe iz sedimentnog depozita u Donjem Jesenju, Hrvatska. Uzorak klinoptilolita je sameljeven u kugličnom mlinu (Fritsch GmbH Pulverisette6). Raspodjela veličine čestica prirodnog zeolita je široka, srednji promjer čestica je 5,7 mm. Raspodjela veličine čestica kalcijevog karbonata je dosta uža, s tim je i srednji promjer čestica manji; 1,77 mm. Najveće čestice kalcijeva karbonata u uzorku su ispod 10 µm, dok je na uzorku klinoptilolita više od 40% čestica većih od 10 µm. Uzorak zeolita sadrži oko 60% klinoptilolita. Važni sastojci prisutni u koncentracijama

od 10-15%, su feldspati (glinenci) i kvarc, dok je ilit prisutan u koncentraciji od 5%, a celadonit je prisutan u tragovima (<5%).

3.2. Termokromna boja i metoda tiska

Korištena je komercijalno dostupna ofsetna boja s $T_A = 27$ °C plavog tona. Za izradu otisaka korišten je laboratorijski uređaj IGT A2. Na laboratorijskom uređaju, najprije se razribala tiskarska boja. Na valjke za razribavanje tiskarska boja nanescena je u količini od 3 cm³. Debljina otiska bila je cca. 24 mm. Prilikom otiskivanja tiskarske boje, korišten je pritisak od 550 N/cm². Termokromna boja je 30% pigmentirana a veličina čestica pigmenta 6 mm.



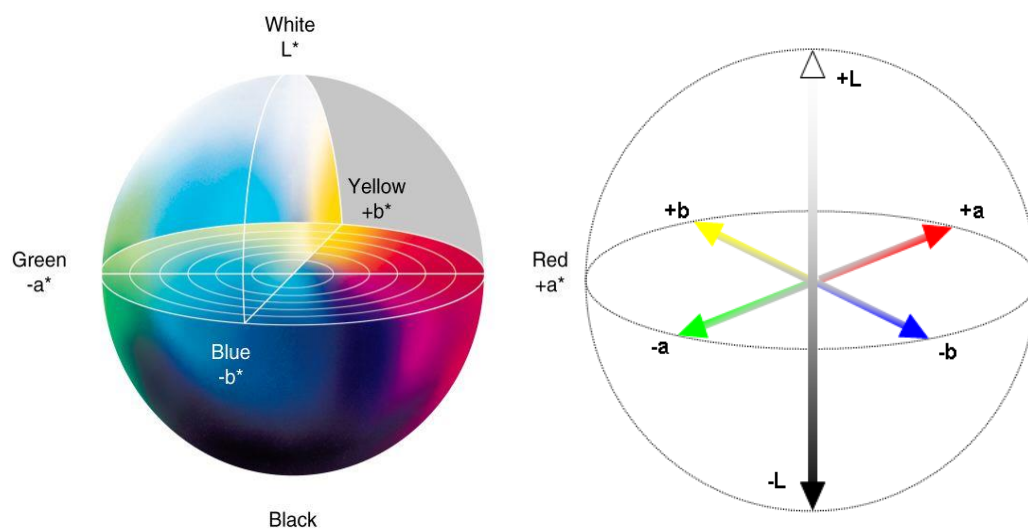
Slika 2. IGT A1 and A2 printability testers. [9]

(izvor: http://www.igt.nl/gb/product_details.asp?product=12)

3.3. Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otiska

Kontrola kvalitete otisaka u grafičkoj industriji vrlo često se provodi pomoću prostora boja, a neki od njih su *CIE XYZ*, *CIE LUV*, *CIE L*a*b** itd. Za prikazivanje kolorimetrijskih vrijednosti laboratorijskih otisaka najčešće se koristi *CIE L*a*b** prostor boja te se pomoću Euklidove razlike između boja (ΔE_{00}) definira odstupanje boja uzrokovano određenim uvjetima. Za mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti otisaka najčešće se koriste mjerni instrumenti poput spektrofotometra i kolorimetra. CIE (fra. „*Comission Internationale de l'Eclairage*“) je internacionalna komisija za osvjetljenje i

utemeljitelj znanosti o boji, razumijevanju nastanka boje, njenog instrumentalnog mjerenja i brojčanog vrednovanja. *CIE L*a*b** prostor boja (Slika 9) temeljen je na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji. Sastoji se od koordinatnog sustava s tri koordinate (x , y i z) gdje x - koordinata predstavlja vrijednost a^* , y - koordinata vrijednost L^* , a z - koordinata vrijednost b^* . Vrijednost L^* ima raspon od 0 do 100, gdje 0 označava crni, a 100 bijeli ton boje, te prema tome ta koordinata prikazuje svjetlinu (engl. "lightness"). Vrijednost a^* u negativnom dijelu koordinatne osi označava zeleni ton ($-a^*$), a u pozitivnom dijelu crveni ton boje ($+a^*$), dok vrijednost b^* u negativnom dijelu prikazuje plavi ton ($-b^*$), a u pozitivnom dijelu osi žuti ton boje ($+b^*$) [15].



Slika 3. Trodimenzionalni prikaz *CIE L*a*b** prostora boja.

(izvor: <http://sheriffblathur.blogspot.com/2013/07/cie-lab-color-space.html>;

<http://www.codeproject.com/Articles/243610/The-Known-Colors-Palette-Tool-Revised>)

Pomicanjem boje od ishodišta prema rubu sustava, njena kromatičnost raste.

Kromatičnost boje, C^* , dana je kao udaljenost između položaja boje i ishodišta.

Promjene u obojenju pojedine boje ili razlike u obojenju između dvije boje izražavaju se kolorimetrijskom, odnosno Euklidovom razlikom između boja. Euklidova razlika boja (ΔE_{00}) je ukupna kolorimetrijska razlika između dvije boje u *CIE L*a*b** sustavu boja.

Definira se kao razlika između koordinata za dva položaja boja, odnosno referentnog i uspoređivanog položaja. Izračunava se kao srednja vrijednost razlika između L^* , a^* i b^* , odnosno L^* , c^* i H^* vrijednosti standarda (referentna vrijednost) i vrijednosti izmjerene na uzorku (uspoređivana vrijednost). Vrijednost (ΔE_{00}) je izračunavana pomoću sljedeće jednadžbe a uzorci koji nisu podvrgnuti procesu fotodegradacije su uzeti kao standardi:

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C^*}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H^*}{K_H S_H}\right)} \quad (1)$$

ΔL^* označava razliku u vrijednostima svjetline, ΔC^* razliku u vrijednostima kromatičnosti te ΔH^* razliku u vrijednostima tona. S_L , S_C i S_H su funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton dok su K_L , K_C i K_H faktori koji se definiraju s obzirom na uvjete promatranja, kao što su tekstura i pozadina.

Sa stajališta kontrole kvalitete u grafičkoj tehnologiji, kolorimetrijska razlika definira kvalitetu reprodukcije, odnosno prikazuje odstupanje reprodukcije od originala ili odstupanje referente od uspoređivane vrijednosti. Jednostavno ocjenjivanje odstupanja boja može se provesti na temelju vrijednosti kolorimetrijske razlike na osnovu kriterija koje prikazuje Tablica 2.

Tablica 2. Vrijednosti i tolerancije Euklidove razlike boja

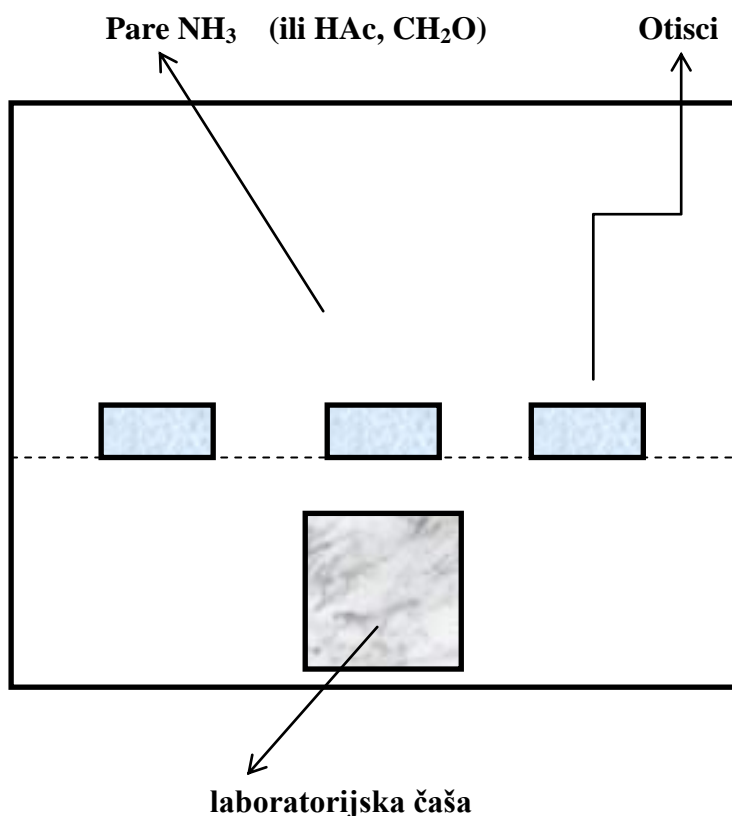
Vrijednost Euklidove razlike boja	Tolerancija
< 1	Prosječno ljudsko oko ne vidi razliku
1 - 2	Vrlo mala razlika - optimalno
2 – 3,5	Umjerena razlika
3,5 - 5	Razlika
> 5	Velika razlika

Za dobivanje kolometrijskih vrijednosti boje na uzorcima, u ovome radu koristio se spektrofotometar Ocean Optics USB2000+. Spektrofotometar je uređaj za mjerenje promjena u refleksiji ili transmisiji u intervalima duž valnih duljina vidljivog dijela

spektra. Rezultat mjerenja faktora refleksije ili transmisije u pojedinim intervalima (valnim područjima) je spektrofotometrijska krivulja.

3.4. Ispitivanje stabilnosti uzoraka na zagađivala

Uzorci otisaka stavljeni su u eksikator (Slika 4) na porculansko sito u koji je prethodno stavljena čaša volumena 150 ml u kojoj se nalazilo 100 ml otopine NH_4OH (pripremljene iz koncentrirane otopine NH_3 25%), koncentracije $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ (vidi 3.5). Uzorci su ostavljeni u eksikatoru 24 h. Nakon toga uzorci su izvađeni iz eksikatora i na njima su provedena kolorimetrijska ispitivanja. Postupci su ponavljani s otopinama: $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$, $0,93 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$, $9,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ i $35,96 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_2\text{O}$. Otopine octene kiseline pripravljane su iz koncentrirane otopine octene kiseline 99,5% . Korištena je otopina formaldehida masene koncentracije 37% .



Slika 4. Shema aparature za ispitivanje



Slika 5. Eksikator[12]

(izvor: <http://www.elscolab.com/nl-nl/producten/ronde-exicator-lab-companion>)

3.5. Matematički izračun koncentracije plinova u eksikatoru, opis sustava

Pretpostavke:

- Parna faza je idealni plin
- Kapljevita faza je idealna otopina prema Raoultovu zakonu
- Voda ne isparava u znatnoj količini pri uvjetima eksperimenta

Bilanca tvari:

Fazna ravnoteža

Prema Daltonovom zakonu parcijalni tlak plina u smjesi plinova određuje se količinskim udjelom plina i u smjesi plinova x_i :

$$p_i = x_i p \quad (2)$$

Gdje je:

- p – ukupni tlak plinske smjese
- p_i - parcijalni tlak plina i u parnoj fazi
- x_i – količinski udio plina i u plinskoj smjesi

Prema Raultovom zakonu parcijalni tlak plina i u smjesi plinova određuje se količinskim udjelom komponente i u otopini x_i^l :

$$p_i = x_i^l p_i^0 \quad (3)$$

Gdje je:

- p_i^0 – tlak pare čiste komponente i pri istoj temperaturi T/Pa
- p_i – parcijalni tlak plina i u parnoj fazi /Pa
- x_i^l – količinski udio komponente i u otopini

Oblik prethodnih jednadžbi nakon izjednačavanja preko količina tvari je:

$$\frac{n_i p}{\sum n_i} = p_i^0 \frac{n_i^l}{\sum n_i^l} \quad (4)$$

Gdje je:

- n_i količina tvari i u parnoj fazi /mol
- $\sum n_i$ ukupna količina tvari u parnoj fazi, koja se, uz pretpostavku malog parcijalnog tlaka plina i i niskog ukupnog tlaka plina može izračunati iz jednadžbe stanja idealnog plina:

$$\sum n_i = \frac{pV}{RT} \quad (5)$$

- n_i^l količina tvari i u kapljevitj fazi /mol
- $\sum n_i^l$ ukupna količina tvari u kapljevitj fazi, koja se, uz pretpostavku male količine dodanog plina može aproksimirati ukupnom količinom vode u sastavu (5,55 mol/L)
- R opća plinska konstanta = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹
- T apsolutna temperatura /K

Uvrštavanjem jednadžbe (5) u jednadžbu (4) se dobiva izraz:

$$\frac{n_i}{pV} R T p = \frac{n_i^l}{\sum n_i^l} p_i^0 \quad (6)$$

Omjer n_i/V predstavlja koncentraciju plina i u parnoj fazi. Označena je sa c_i .

$$\frac{c_i}{p} R T p = \frac{n_i^l}{\sum n_i^l} p_i^0 \quad (7)$$

Sređivanjem jednačbe (7) dobivena je jednačba (8):

$$c_i R T = \frac{n_i^l}{\sum n_i^l} p_i^0 \quad (8)$$

Pod pretpostavkom da je ukupna količina plina u kapljevini zanemariva prema količini vode ($\sum n_i^l = n, H_2O$) dobije se jednačba (9) pomoću koje se može izračunati količinska koncentracija komponente i u plinskoj fazi:

$$c_i = \frac{c_i^l}{R T \rho_{H_2O}} M_{H_2O} p_i^0 \quad (9)$$

Gdje je:

- c_i količinska koncentracija komponente i u plinskoj fazi /mol m⁻³
- c_i^l količinska koncentracija tvari i u kapljevitost fazi /mol m⁻³
- ρ_{H_2O} gustoća vode na temperaturi T
- M_{H_2O} molarna masa vode

Uz podatke (25 °C):

$$p^0(NH_3) = 97\,580 \text{ Pa}$$

$$p^0(CH_3COOH) = 2\,096,2 \text{ Pa}$$

$$p^0(\text{formaldehyd}) = 173,32 \text{ Pa}$$

Za pripravljene otopine koncentracija:

- 0,02 mol dm⁻³ NH₃ koncentracija NH₃ u parnoj fazi iznosi 0,0142 x 10⁻³ mol dm⁻³
- 0,93 mol dm⁻³ CH₃COOH koncentracija CH₃COOH u parnoj fazi iznosi 0,142 x 10⁻³ mol dm⁻³

- $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ koncentracija NH_3 u parnoj fazi iznosi $0,0142 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
- $9,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ koncentracija CH_3COOH u parnoj fazi iznosi $0,142 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
- $35,96 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_2\text{O}$ koncentracija CH_2O u parnoj fazi iznosi $0,0453 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

4. REZULTATI

4.1. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka prije ispitivanja

U tablicama 3., 4. i 5. prikazane su kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka prije ispitivanja (otisci na kojima nije proveden tretman zagađivanja) na temperaturama 20⁰C, 27⁰C i 30⁰C.

Tablica 3. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka s 0% Cl prije zagađivanja

Temperatura/(⁰ C)	L*	a*	b*	c*
20	51,8	3,0	-35,2	35,3
27	78,1	-1,0	-8,3	8,4
30	72,3	-0,4	-2,9	3,0

Tablica 4. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka s 20% Cl prije zagađivanja

Temperatura/(⁰ C)	L*	a*	b*	c*
20	52,0	3,4	-36,3	36,4
27	79,0	-0,8	-8,2	8,1
30	82,5	-0,3	-3,8	3,9

Tablica 5. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskog uzorka sa 60% Cl prije zagađivanja

Temperatura/(⁰ C)	L*	a*	b*	c*
20	49,0	3,6	-36,4	36,6
27	77,6	-1,2	-7,4	7,4
30	81,4	-0,7	-2,8	2,8

Iz tablica 3., 4. i 5. se može vidjeti da uzorci sa porastom temperature postaju svijetliji. Dolazi do reakcije na temperaturne promjene.

4.2. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka nakon primjene zagađivala pri temperaturi od 20⁰C

U tablicama od 6. do 15. prikazane su kolorimetrijske vrijednosti i *CIEDE2000* vrijednosti laboratorijskih uzoraka na kojima je izveden tretman zagađivanja.

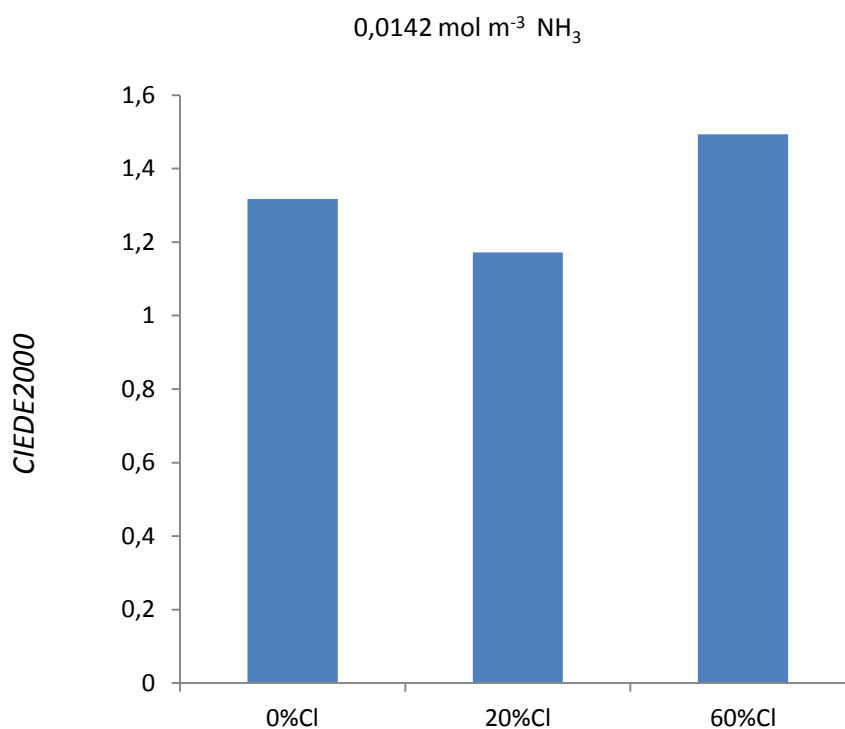
Koncentracije zagađivala u plinskoj fazi određene su matematičkim izračunom. Kolorimetrijske vrijednosti izmjerene su na temperaturi 20⁰C.

Tablica 6. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije 0,0142 mol m⁻³

Uzorak	L*	a*	b*	C*
0% Cl	50,9	2,1	-32,0	32,0
20% Cl	51,6	1,8	-31,3	31,3
60% Cl	47,9	2,2	-31,5	31,6

Tablica 7. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije 0,0142 mol m⁻³

Uzorak	CIEDE2000
0% Cl	1,3173
20% Cl	1,1719
60% Cl	1,4935



Slika 6. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije 0,0142 mol m⁻³

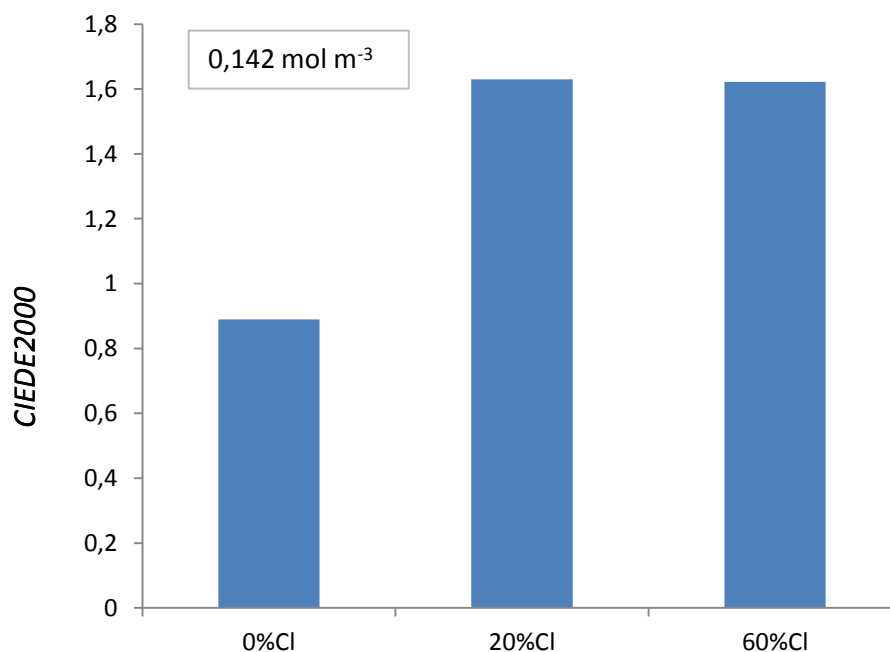
Iz rezultata u tablici 7. vidljivo je kako je od uzoraka koji su bili izloženi parama amonijaka niže koncentracije najstabilniji uzorak s 20% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (slika 6.).

Tablica 8. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*
0% Cl	51,6	1,1	-29,7	29,7
20% Cl	50,7	1,0	-29,1	29,2
60% Cl	49,9	0,6	-28,8	28,8

Tablica 9. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	CIEDE2000
0% Cl	0,8900
20% Cl	1,6300
60% Cl	1,6215



Slika 7. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama amonijaka koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

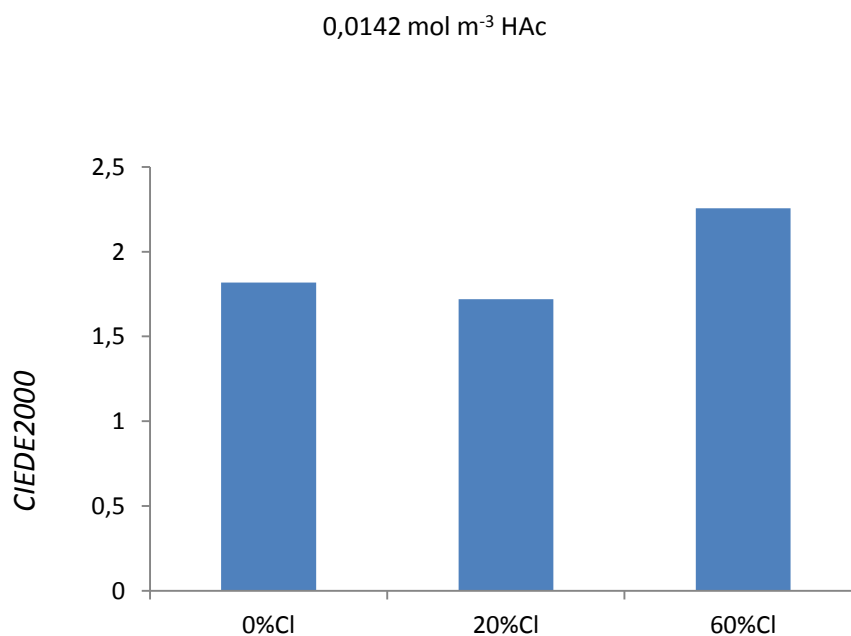
Iz rezultata u tablici 9. vidljivo je kako je od uzoraka koji su bili izloženi parama amonijaka više koncentracije najstabilniji uzorak s 0% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (slika 7.).

Tablica 10. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,0142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*
0% Cl	53,4	1,5	-30,0	30,0
20% Cl	53,5	1,2	-29,3	29,3
60% Cl	50,2	1,5	-29,9	29,9

Tablica 11. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,0142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	CIEDE2000
0% Cl	1,8174
20% Cl	1,7198
60% Cl	2,2553



Slika 8. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,0142 \text{ mol m}^{-3}$

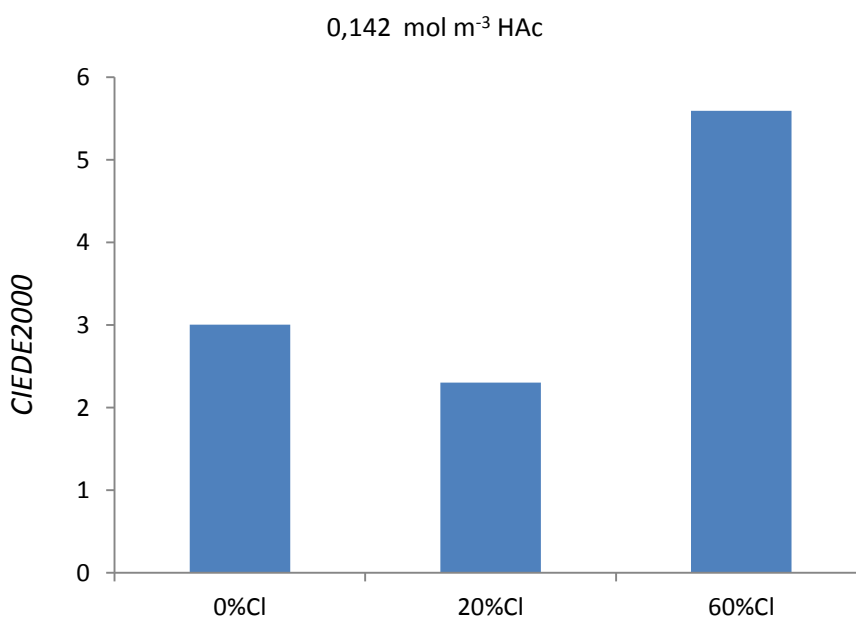
Iz rezultata u tablici 11. vidljivo je kako je od uzoraka koji su bili izloženi parama amonijaka niže koncentracije najstabilniji uzorak s 0% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (slika 8.).

Tablica 12. . Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*
0% Cl	54,7	1,0	-27,2	27,2
20% Cl	54,1	1,0	-27,2	27,3
60% Cl	54,4	0,4	-25,5	25,5

Tablica 13. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	CIEDE2000
0% Cl	3,0047
20% Cl	2,3030
60% Cl	5,5950



Slika 9. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama octene kiseline koncentracije $0,142 \text{ mol m}^{-3}$

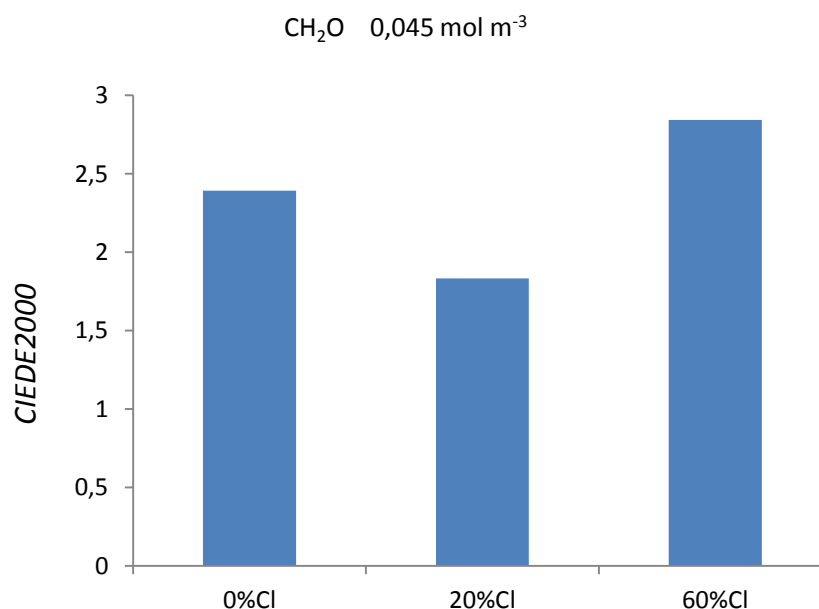
Iz rezultata u tablici 13. vidljivo je kako je od uzoraka koji su bili izloženi parama octene kiseline više koncentracije najstabilniji uzorak s 0% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (slika 9.).

Tablica 14. Kolorimetrijske vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama formaldehida koncentracije $0,045 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*
0% Cl	53,6	0,6	-30,8	30,8
20% Cl	53,1	0,5	-29,5	29,5
60% Cl	51,1	0,7	-30,9	31,0

Tablica 15. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama formaldehida koncentracije $0,045 \text{ mol m}^{-3}$

Uzorak	CIEDE2000
0% Cl	2,3922
20% Cl	1,8333
60% Cl	2,8433



Slika 10. CIEDE2000 vrijednosti laboratorijskih uzoraka izloženih parama formaldehida koncentracije $0,045 \text{ mol m}^{-3}$

Iz rezultata u tablici 15. vidljivo je kako je od uzoraka koji su bili izloženi parama formaldehida najstabilniji uzorak s 0% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (slika 10.).

5. ZAKLJUČAK

Najmanje CIEDE2000 promjene otisaka dobivene su u uzorku s 20% klinoptilolita, a najveće u uzorku sa 60% klinoptilolita u ukupnoj masi punila (izuzetak su uzorci koji su bili izloženi parama amonijaka više koncentracije).

Ako se usporede uzorci koji su bili izloženi parama amonijaka i parama octene kiseline istih koncentracija plina u pari vidi se da su uzorci stabilniji u parama amonijaka.

Ako se usporede uzorci koji su bili izloženi parama amonijaka i parama formaldehida vidi se da su uzorci stabilniji u parama amonijaka.

Ako se usporede uzorci koji su bili izloženi parama octene kiseline i parama formaldehida vidi se da su uzorci približno jednako stabilni u parama octene kiseline niže koncentracije i u parama formaldehida.

Svi uzorci najstabilniji su u parama amonijaka.

Vrijednosti CIEDE2000 ne upućuju na okom vidljivu degradaciju termokromnih otisaka .

6. LITERATURA

1. Kulčar, Rahela, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja / doktorska disertacija, Zagreb : Grafički fakultet, 30.09. 2010, 167 str. Voditelj: Knešaurek, Nina ; Klanjšek Gunde, Marta
2. ***<http://www.duracell.com/en-us/products/all-purpose-batteries/duracell-quantum>, Duracell, 20. kolovoza 2014.
3. Rožić, Mirela, Izdvajanje klinoptilolita i montmorillonita iz prirodnih ionskih izmjenjivača / doktorska disertacija, Zagreb : FKIT, 12.12. 2002, 123 str. Voditelj: Cerjan-Stefanović, Štefica
4. ***<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ca/spojevi.html>, Periodni sustav elemenata, 10. kolovoza 2014.
5. ***https://bib.irb.hr/datoteka/308529.Ukrainczyk_2p_abstract.pdf, Hrvatska Znanstvena Bibliografija, 10. kolovoza 2014.
6. ***<http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=polutanti¶m=NH3>, Državni hidrometeorološki zavod, 12. kolovoza 2014.
7. ***http://www.jakom.hr/index.php?option=com_k2&view=item&id=117:octena-kiselina&Itemid=194, Jakom d.o.o., 12. kolovoza 2014.
8. ***<http://www.cancer.org/cancer/cancercauses/othercarcinogens/intheworkplace/formaldehyde>, American Cancer Society, 20. kolovoza 2014.
9. ***http://www.igt.nl/gb/product_details.asp?product=12, IGT Testing System, 20. kolovoza 2014.
10. ***<http://sheriffblathur.blogspot.com/2013/07/cie-lab-color-space.html>, Interview helper, Printing Technology, 20. kolovoza 2014.
11. ***<http://www.codeproject.com/Articles/243610/The-Known-Colors-Palette-Tool-Revised>, Code Project, 21. kolovoza 2014.
12. ***<http://www.elscolab.com/nl-nl/producten/ronde-exicator-lab-companion>, Elscolab, 21. kolovoza 2014.