

Kemijska stabilnost termokromne boje korištene na etiketama za pivo kao indikatora optimalne temperature konzumacije

Tanfara, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:830404>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Sara Tanfara



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

KEMIJSKA STABILNOST TERMOKROMNE BOJE KORIŠTENE NA ETIKETAMA ZA PIVO KAO INDIKATORA OPTIMALNE TEMPERATURE KONZUMACIJE

Mentor:
Izv. prof. dr. sc. Sonja Jamnicki Hanzer

Student:
Sara Tanfara

Zagreb, 2023.

SAŽETAK

U završnom radu je provedeno ispitivanje kemijske stabilnosti jedne termokromne boje koja se koristi kao indikator optimalne temperature konzumacije za rashlađene namirnice. Termokromna boja na kojoj je provedeno ispitivanje bila je tzv. hladno-aktivirana boja s temperaturom aktivacije (T_A) od 12 ° C. Najčešća primjena ovakvih boja je na ambalaži za alkoholna pića, na primjer na etiketama za pivske boce. Korištena boja je ispod T_A bila obojena u narančasto, dok je zagrijavanjem iznad T_A prelazila u žuto obojenje. To znači da je nastala kombiniranjem crvenih termokromnih koloranata s konvencionalnim žutim pigmentima.

UV-sušuća TC boja otisnuta je na dva visokokvalitetna etiketna papira, koji su se razlikovali po svojstvima površinskog premaza. Jedan papir imao je površinu visokog sjaja, dok je drugi imao izraženu reljefnu površinsku teksturu. Otisci nastali u tehnici sitotiska nakon sušenja bili su izlagani djelovanju vode i otopine etanola ($v/v = 8\%$) prema standardnoj proceduri ispitivanja kemijske stabilnosti sukladno ISO 2836:2021. Odabrani reagensi simuliraju realne uvjete u kojima se pivske etikete mogu naći – npr. zbog kondenzacije vode u hladnjaku može doći do orošavanja otisnute etikete ili pak na nju može djelovati alkohol koji je pakiran unutar boce. I voda i alkohol mogu negativno utjecati na svojstva otisaka uzrokujući gubitak termokromnog efekta, a time i funkcionalnosti pametne ambalaže. Stupanj degradacije otisaka nastao kao rezultat izlaganja utjecaju vode i etanola određen je spektrofotometrijski usporedbom tretiranih s netretiranim otiscima pri čemu se računala ukupna razlika u boji CIEDE2000. Kao glavni rezultat istraživanja, pokazalo se da su termokromni koloranti puno nestabilniji na utjecaj alkohola i vode od konvencionalnih pigmenata korištenih u formulaciji termokromne boje.

Ključne riječi: pametna ambalaža, temperaturni indikatori, termokromna boja, kemijska stabilnost

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Termokromne boje.....	2
2.1.1. Termokromne boje na bazi tekućih kristala.....	3
2.1.2. Termokromne boje na bazi leuko bojila.....	4
2.2. Primjena termokromnih boja.....	6
2.3. Termokromne boje u funkciji pametne ambalaže.....	7
2.4.1. <i>Aktivna ambalaža</i>	8
2.4.2. <i>Inteligentna ambalaža</i>	8
2.4.3. <i>Primjer pametne ambalaže bazirane na termokromnim bojama</i>	9
2.4. CIELAB prostor boja.....	12
2.5. Kemijska stabilnost otisaka.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Korišteni materijali.....	15
3.2. Izbor boje.....	16
3.3. Otiskivanje.....	17
3.4. Procjena otpornosti otisaka na specifične kemijske supstance.....	18
3.5. Određivanje kolometrijske razlike.....	19
3.6. Sustav za promjenu temperature.....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Rezultati otpornosti otisaka na kemijska sredstva.....	22
4.2. Rezultati otpornosti otisaka na toplinu.....	27
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA	30
POPIS TABLICA	32
POPIS SLIKA	33

1.UVOD

Ambalaža ima značajnu ulogu u svakom aspektu našeg života, a pri odabiru proizvoda ključnu ulogu imaju dizajn ambalaže i boja na ambalaži. Dizajn i boja se koriste kao alat za utjecaj na kupovno ponašanje potrošača. S time možemo prenijeti potrebne informacije o proizvodu i utjecati na uspjeh proizvoda tj. njegov plasman na tržištu.

Da bi se ispunila očekivanja potrošača, dizajn proizvoda treba biti funkcionalan i privlačan. Također, potrebno je i prenijeti informacije o proizvodu, gdje ključnu ulogu ima pametna ambalaža. Pametna ambalaža služi kao medij koji potrošačima daje potrebne informacije o proizvodu. U uporabi su različiti indikatori kod pametne ambalaže, a jedni od njih su termokromne boje. Termokromne boje mijenjaju svoje obojenje prilikom promjene temperature. Dijele se na dvije osnovne skupine, boje koje se baziraju na tekućim kristalima, te boje koje svoje obojenje mijenjaju zahvaljujući leuko bojilima kao kolorantima. Termokromne boje mogu prenijeti informacije o proizvodu potrošaču promjenom boje otiska koji vide, na primjer mogu upozoriti potrošača da je proizvod još uvijek previše vruć za konzumaciju ili mogu ukazati na optimalnu temperaturu konzumacije (u slučaju proizvoda koji se konzumiraju hladni). Takve boje koje zbog vanjskih utjecaja mijenjaju svoja svojstva, a u ovom slučaju mijenjaju se prilikom promjene temperature, mogu zaintrigirati kupca i time povećati cjenovnu vrijednost proizvoda. Termokromne boje se sve češće koriste za prijenos informacija proizvoda na ambalaži, a i s time prezentiraju sigurnost i kvalitetu proizvoda. No, termokromne boje imaju relativno kratak rok trajanja i nisu postojane prema UV zračenju, visokoj temperaturi i različitim kemijskim sredstvima [1].

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj 8% otopine etanola i vode na kemijsku stabilnost termokromne boje otisnute na etiketi za pivske boce. Termokromni otisci mogu biti izloženi učinku alkohola tijekom uporabe rashlađenih pića, u ovom slučaju pivskih boca, na koje se nanose s ciljem da ukažu da je proizvod rashlađen na optimalnu temperaturu i pogodan za konzumaciju. Boja također može doći u dodir s vodom u slučaju kada zbog kondenzacije vode u hladnjaku dolazi do orošavanja otisnute etikete. Svi ovi čimbenici mogu negativno utjecati na kemijsku stabilnost relativno osjetljive termokromne boje i izazvati nepovratne promjene u otisku.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Termokromne boje

Kromogeni materijali su materijali koji mijenjaju obojenje pod utjecajem vanjskih čimbenika, koji određenim podražajima dovode do promjene u strukturi takvih materijala. Kako klasificiramo kromogene materijale prema vrsti podražaja koji dovodi do promjene boje, jedna od takvih vrsta za podražaj ima temperaturu, odnosno do promjene obojenja dolazi prilikom promjene temperature. Takve boje se nazivaju termokromne (TC) boje [2].

Termokromne boje su boje koje mijenjaju svoje obojenje kada su izložene temperaturi aktivacije. Temperatura aktivacije (T_A) je granična temperatura pri kojoj se TC boja aktivira i mijenja svoje obojenje. Prema temperaturi aktivacije TC boje dijelimo u tri osnovne skupine. Pa tako imamo tzv. hladno-aktivirane TC boje (engl. cold-activated inks) s temperaturom aktivacije oko 10 °C, TC boje koje se aktiviraju u toplom stanju (engl. warm-activated inks) gdje temperatura aktivacije iznosi oko 40 °C, te TC boje koje se aktiviraju dodiranjem tj. tjelesnom toplinom (engl. body heat activated inks) [2].

TC boje prema vrsti promjene obojenja mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. Boje s reverzibilnom promjenom mijenjaju obojenje kad se zagrijavaju ili hlade, ali se vraćaju u svoju originalnu boju kad se temperatura vrati u svoje izvorno stanje. Ovakva promjena obojenja je višekratna. U slučaju leuko bojila kao koloranata, dostizanjem T_A , boja prelazi u neobojeno stanje (tj. prozirno ili polu-providno stanje), ali također moguć je prijelaz iz jedne boje u drugu (ako se uz leuko bojila koriste npr. konvencionalni pigmenti). Reverzibilni tip boje često se koristi za tisak ambalažnih etiketa [2,3].

Termokromne boje s ireverzibilnom promjenom obojenja također mijenjaju svoje obojenje kad dosegnu temperaturu aktivacije, ali kada se jednom promjene nemaju mogućnost povrata u početnu boju. Ireverzibilne boje mogu u početku biti neobojene ili obojenje, a kada se izlože visokim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Duljim zagrijavanjem termokromna boja postaje intenzivnija [2,3].

Termokromne boje se dijele i prema kemijskoj strukturi molekula koje ostvaruju termokromni efekt. Prema takvoj podjeli imamo dvije vrste, a to su termokromne boje na bazi tekućih kristala i termokromne boje na bazi leuko bojila. Boje na bazi tekućih kristala mijenjaju svoje obojenje kroz cijeli dio vidljivog spektra, a boje na bazi leuko bojila, kao što je već prije navedeno, prelaze iz obojenog u prozirno ili polu-providno stanje ili pak iz jedne boje u drugu [2,3].

2.1.1. Termokromne boje na bazi tekućih kristala

Termokromne boje bazirane na tekućim kristalima mijenjaju svoje obojenje putem svoje molekularne strukture i orijentacije pod utjecajem temperature. Ove boje obično sadrže tekuće kristale koji imaju specifične faze s različitim optičkim svojstvima pri različitim temperaturama. Promjena temperature dovodi do promjene konformacija molekula u materijalu, što rezultira promjenom apsorpcijskog i refleksijskog spektra svjetla.

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na svim vrstama tiskovnih podloga, no da bi se postigao što bolji vizualni termokromni efekt, potrebno ih je otisnuti na crnoj podlozi. Tekući kristali su prozirni na sobnoj temperaturi, no zagrijavanjem, mijenjaju obojenje kontinuirano kroz cijeli vidljivi spektar boja [2].

Do promjene unutar strukture dolazi dovođenjem topline koja dovodi do promjene reflektiranih valnih duljina. Ako se sustav ohladi, onda se izmijenjena struktura molekula vraća u svoje početno stanje, a time i obojenje. Uobičajena promjena boje koja se opaža s tekućim kristalima je od crvenkasto smeđe na najnižim temperaturama koje se mijenja u zelenu na višim temperaturama i na kraju dolazi do plave [2,3].



Slika 1. Izgled termokromne boje na bazi tekućih kristala kada je izložena temperaturi aktivacije (Izvor: https://eprints.grf.unizg.hr/3264/1/DB879_Penava_Ivan.pdf)

Širina pojasa kod tekućih kristala je temperaturni raspon u kojem kristali reflektiraju valne duljine vidljivog dijela spektra. Dok termokromni tekući kristali s porastom temperature prolaze kroz svoju širinu pojasa, reflektiraju vidljivo svjetlo od dužih do kraćih valnih duljina. Taj proces traje sve dok se ne postigne temperatura točka prekida. Temperatura točka prekida je temperatura na kojoj termokromni tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom dijelu spektra [4].

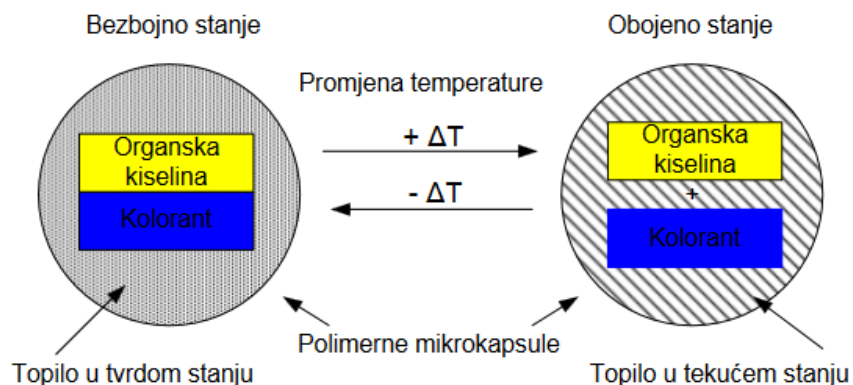
Postoje dva tipa termokromnih tekućih kristala s obzirom na širinu pojasa, a to su uskopojasni koji imaju temperaturu u rasponu između 0,5 °C do 4 °C, te širokopojasni koji imaju temperaturu u rasponu od 5 °C do 30 °C [4].

2.1.2. Termokromne boje na bazi leukobojila

Termokromne boje na bazi leuko bojila mijenjaju obojenje pri odgovarajućoj temperaturi aktivacije. Koloranti u takvim bojama sastavljeni su od tri komponente, leuko bojila, kolor razvijaa i otapala. Obično se nalaze u mikrokapsulama radi zaštite cijelog sustava i kako bi se postigao željeni termokromni efekt. Budući da leuko bojila apsorbiraju svjetlost, potrebno ih je otisnuti na što svjetlijoj podlozi kako bi se postigao što bolji vizualni efekt [2,3,4].

Reverzibilna promjena obojenja izvodi se reakcijom između bojila i kolor razvijaa, a onda između otapala i kolor razvijaa. Reakcija između bojila i kolor razvijaa prevladava pri nižim temperaturama ili na sobnoj temperaturi jer je otapalo pri nižim temperaturama u krutom stanju i ne utječe na obojenje [2].

S porastom temperature i dostizanjem temperature aktivacije otapalo prelazi u tekuće stanje i uzrokuje raspad kompleksa bojila i kolor razvijaa, što boju pretvara u bezbojno stanje. Odnosno, povećavanjem temperature prevladava reakcija između otapala i kolor razvijaa. Hlađenjem sustava, odnosno vraćanja temperature u prvobitno stanje, otapalo se također vraća u kruto stanje i opet dominira reakcija između bojila i kolor razvijaa [2,3,4].



Slika 2. Shematski prikaz dviju reakcija (Izvor:

https://eprints.grf.unizg.hr/3264/1/DB879_Penava_Ivan.pdf)

Termokromne boje na bazi leuko bojila dostupne su s različitim temperaturama aktivacije, no većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, a dijele se na hladno-aktivirane termokromne boje (engl. cold-activated inks) koje se aktiviraju na niskim temperaturama, termokromne boje koje se aktiviraju na tjelesnoj temperaturi (engl. body-heat activated ink), te termokromne boje koje se aktiviraju na jako visokim temperaturama (engl. high-heat activated ink) [4].



Slika 3. Primjer termokromne boje na bazi leukoboijila (Izvor: http://www.actinpak.eu/wp-content/uploads/2018/09/Intelligent_packaging_Croatia.pdf)

2.2. Primjena termokromnih boja

Termokromne boje su jedne od najčešćih korištenih boja kromogenih materijala. Iako su skuplje od konvencionalnih tiskarskih boja, postoje mnogobrojne tvrtke koje sve više koriste termokromne boje na svojim proizvodima, jer zbog svoje mogućnosti dinamičke promjene boje pod utjecajem temperature privlače veću pozornost potrošača [5].

Termokromne boje se počinju primjenjivati u obliku tekućih kristala sredinom 20.-tog stoljeća. Jedan od prvih komercijalnih uspjeha termokromnih boja na bazi tekućih kristala je bio prsten raspoloženja (engl. mood ring) koji pokazivao raspoloženje nositelja na temelju temperature njegovog prsta. Ubrzo su bile otkrivene termokromne boje na bazi leuko bojila koje imaju mogućnost mijenjanja boje iz jedne u drugu ili prijelaza iz obojenog u transparentno stanje. Danas se termokromne boje na bazi leuko bojila češće primjenjuju nego termokromne boje na bazi tekućih kristala [5].

Termokromne boje primjenjuju se u različitim granama industrije i koriste se na proizvodima s funkcijom prijenosa informacija. Termokromne boje na bazi tekućih kristala primjenjuju se kod proizvoda gdje promjena u temperaturi mora biti točno definirana, posebno u medicinske svrhe kod kojih je namjena termokromnih boja indikator pravilne temperature skladištenja [5].

Termokromne boje na bazi leuko bojila se najviše koriste kao indikatori kod pametne ambalaže. Kod prehrambene industrije koriste se kao indikatori svježine i temperature proizvoda. Isto tako se koriste i na ambalaži za rashlađena pića kako bi prikazali idealnu temperaturu za konzumiranje. Također, kao indikatori na ambalaži mogu pružati i dodatne informacije o proizvodu (npr. ireverzibilne TC boje mogu trajnom promjenom obojenja ukazati da je npr. proizvod tijekom distribucije bio izložen temperaturi većoj od dopuštene). U komercijalne svrhe mogu se koristiti kao dekorativne šalice ili promotivne letke. Pojavljuju se i u tekstilnoj industriji gdje se na tekstil prenose tehnikom sitotiska [5].

2.3. Termokromne boje u funkciji pametne ambalaže

Ambalaža ima ključnu ulogu kada je riječ o prehrambenim proizvodima, jer ne samo da čuva njihovu svježinu i kvalitetu, već također pruža prvi dojam potrošačima te pruža informacije o sastojcima i načinu uporabe. Kroz estetski privlačan dizajn i inovativne materijale, ambalaža postaje most između proizvoda i potrošača, doprinoseći ne samo funkcionalnosti, već i ukupnom iskustvu konzumacije. Potrebna nam je kako bi hranu ili pića mogli zaštititi od vanjskih čimbenika, te radi praktičnosti i prenošenja informacija potrošačima o hrani ili piću unutar ambalaže. S time, razvile su se nove tehnologije pakiranja kao odgovor za sve veće zahtjeve potrošača ili industrijske proizvodnje kako bi se poboljšala kvaliteta i sigurnost prehrambenih proizvoda [6,7].

Informacije na ambalaži prehrambenih proizvoda prenose važne informacije o nutritivnom sastavu. Također, omogućuju potrošačima da uživaju u hrani ili piću onako kako žele i kako im odgovara. Rezultat inovativnog načina razmišljanja o pakiranju je pametna ambalaža [7].

Pametna ambalaža se definira kao ambalaža koja služi za zaštitu proizvoda i da očuva kvalitetu proizvoda. Pametna ambalaža sadrži vanjske ili unutarnje indikatore koji se stavljaju na površinu ambalaže. Oni nam služe za određivanje kvalitete i svježine nekog proizvoda, a također prenose dodatne informacije o trenutnom statusu proizvoda [6,7].

Pametna ambalaža se dijeli na dvije temeljne podvrste, a to su aktivna i inteligentna ambalaža. Aktivna ambalaža ima u sebi pomoćne sastojke koji se namjerno aktiviraju kada su u doticaju s namirnicom ili okolinom koja okružuje namirnicu, dok inteligentna ambalaža prenosi informacije potrošaču o promjenama unutar zapakiranog proizvoda, ali se ne aktivira [7].

2.4.1. Aktivna ambalaža

Aktivna ambalaža je definirana kao ambalaža u kojoj su pomoćni sastojci namjerno uključeni u ili na materijal za pakiranje kako bi se zaštitila kvaliteta prehrambenih proizvoda.

Aktivni ambalažni sistemi su zamišljeni tako da otpuštaju aktivne tvari u proizvod ili apsorbiraju štetne tvari iz proizvoda s ciljem da poboljšavaju uvjete mikroklima u kojima se proizvod nalazi. Na taj način aktivna ambalaža osigurava da će proizvod u njemu biti siguran i očuvan sve dok kupac ne stupi u kontakt s njim. Cilj aktivne ambalaže je da produkuje rok trajanja, održavanja i poboljšavanja pakovine [8].

2.4.2. Inteligentna ambalaža

Inteligentna ambalaža je ambalaža koja može „osjetiti“ svaku promjenu koja utječe na proizvod, te nam služi za praćenje određenih aspekata prehrambenog proizvoda i prenošenje informacija potrošaču. Cilj inteligentne ambalaže je da prenosi informacije o kvaliteti prehrambenog proizvoda tijekom transporta ili za vrijeme skladištenja, a i tako da poboljša kvalitetu ili vrijednost samog proizvoda [7].

Inteligentna ambalaža može se postaviti na proizvod kao naljepnica, ugrađena unutar samog proizvoda ili otisnuta s vanjske strane na ambalažu, ovisno o tome koju informaciju želimo prenijeti potrošaču [7].

Pomoću inteligentne ambalaže proizvođač može efikasno kontrolirati kvalitetu upakiranog proizvoda, s time poboljšati efikasnost same ambalaže i smanjiti troškove, dok potrošač ima mogućnost dobivanja dodatnih informacija o kvaliteti proizvoda putem indikatora [8].

Inteligentnu ambalažu možemo podijeliti u tri grupe. Prva grupa su eksterni indikatori koji se postavljaju na vanjski dio proizvoda i uključuju indikatore vremena, temperature i fizičkog šoka. Druga grupa su interni indikatori koji se postavljaju unutar proizvoda i uključuju indikatore propuštanja O₂, CO₂, te indikatore razvoja mikroorganizma. I treća grupa su indikatori koji povećavaju efikasnost protoka informacija, odnosno to su specijalni bar kodovi koji pohranjuju informacije o proizvodu [8].

2.4.3. Primjer pametne ambalaže bazirane na termokromnim bojama

Termokromne boje s detekcijom odmrzavanja (engl. ThermoChromic Ink Thaw-Sensing Technology) se koriste kod proizvoda sa smrznutom hranom. Otisci izrađeni ovakvim bojama služe kao indikatori koji upozoravaju korisnike da li je proizvod ostao smrznut ili se odmrznuo tijekom transporta ili skladištenja. Na primjer, ako bi proizvod trebao biti temperature $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, onda će boja indikatora biti vidljiva na toj temperaturi. Ako je došlo do povećanja temperature izgubio bi se skroz termokromni efekt što bi ukazalo da proizvod nije valjan (slika 4). Primjenjuje se kod prehrambenih proizvoda kao što su morski plodovi, sirovo i kuhano meso, te sladoled [9].



Slika 4. Primjer proizvoda sa termokromnom bojom s detekcijom odmrzavanja (Izvor: <https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink>)

Tehnologija koja koristi hladno-aktivirane termokromne boje (engl. ThermoChromic Ink Cold-Activated Technology) rabi boje na bazi leuko bojila koje se aktiviraju na nižim temperaturama. Prvu primjenu ovakve boje je imala Coors Light limenka koja bi na temperaturi aktivacije mijenjala boju planina iz bijele u plavu (slika 5a). Primjer hladno-aktivirane termokromne boje u Hrvatskoj je tzv. termo-etiketa za Ožujsko pivo (slika 5b). Naljepnica koja se nalazi na pivskoj boci bi tijekom hlađenja postupno mijenjala boju iz bijele u plavu, te signalizira da je pivo idealno ohlađeno [9].

Hladno označava osvježanje, a vidjeti promjenu boje kada piće dostigne idealnu hladnoću privlači potrošače. Hladno-aktivirana termokromna boja se primjenjuje kod gaziranih pića u limenci, kao naljepnica na rashlađenim pićima, kod pakirane hrane sa zahtjevima hladnog skladištenja, te kod čokoladica [9].



Slika 5. Primjer proizvoda sa hladno-aktiviranom termokromnom bojom: a) Coors Light limenka, b) termo-etiketa za Ožujsko pivo (Izvor: a) <https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink> ; b) <http://tiskara-reprint.hr/thermo-sensitive-labels/>)

Hladno-aktivirane termokromne boje s tehnologijom „otkrivanja“ (engl. Thermochromic Ink Cold-Activated Reveal Technology) predstavljaju indikator koji se aktivira na nižim temperaturama, a boja zapravo prikazuje grafiku ili sliku. Nazivamo je tehnologijom „otkrivanja“ zato što se pojavljuje skrivena poruka ili grafika tijekom i nakon što se piće popije (slika 6). Ova tehnologija primjenjuje se na isti način kao i kod hladno-aktiviranih termokromnih boja, s razlikom da se koristi za prikazivanje poruke ili neke grafičke slike [9].



Slika 6. Primjer čaše sa hladno-aktiviranom termokromnom bojom s otkrivanjem (Izvor: <https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink>)

Termokromna boja koja se aktivira dodirirom (engl. Thermochromic Ink Body Heat-Activated Technology) se aktivira na tjelesnoj temperaturi. Nazivamo ih bojama koje se aktiviraju dodirirom jer obično korisnik dodiruje ili trlja otisak kako bi promijenio boju u prozirnu ili u neku drugu boju. Za razliku od hladno-aktivirane termokromne boje, ovakve boje se uvijek mijenjaju iz zasićene (pune) boje u drugu svjetliju boju. Vraćanje na izvorno stanje pune boje ovisi o razlici između temperature okoline i ciljane temperature otiska. Na primjer, ako se otisnuta crvena boja obezboji na 29 °C, a sobna temperatura je 21 °C, boja će se vrlo brzo vratiti natrag u crvenu. Primjenjuje se za interaktivnu grafiku ili ambalažu, za sredstva za čišćenje (slika 7), te u farmaceutskoj industriji [9].



Slika 7. Primjer termokromne boje koja se aktivira dodirirom (Izvor:

<https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink>)

Toplo-aktivirane termokromne boje (engl. Thermochromic Ink High Heat-Activated Technology) aktiviraju se na visokim temperaturama. Koristimo ih kada želimo upozoriti ili obavijestiti da je hrana pretopla za rukovanje ili konzumaciju. Toplo-aktivirane termokromne boje uvijek se mijenjaju iz zasićene (pune) boje u svjetliju nijansu. Primjenjuju se kao indikatori visoke temperature i za prikazivanje poruka u vezi s toplim jelima i napicima, kao što su kava i čajevi, za optimalno uživanje u pizzi ili sličnim jelima (slika 8), te također nalaze primjenu u farmaceutskoj industriji [9].



Slika 8. Primjer toplo-aktivirane termokromne boje (Izvor:

<https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink>)

2.4. CIELAB prostor boja

CIELAB prostor boja je trodimenzionalni sustav baziran na percepciji boje standardnog promatrača. Definiran je od strane CIE, međunarodna komisija za osvjetljenje (fran. Commission Internationale de l'Eclairage). U CIELAB sustavu boje su opisane pomoću tri parametra: L^* , a^* i b^* [10].

Parametar L^* se odnosi na svjetlinu boje koja se mjeri u rasponu od 0-100 brojčane vrijednosti po vertikalnoj osi pri čemu 0 označava vrijednosti za crnu, dok 100 označava vrijednost za bijelu boju. Parametar a^* predstavlja kromatičnu os opisujući pritom brojčanu vrijednost spektralnog reflektiranog svjetla u relaciji crvena i zelena. Parametar b^* predstavlja kromatičnu os opisujući brojčanu vrijednost spektralnog reflektiranog svjetla u relaciji žuta i plava [10].

Koordinate CIELAB prostora boja izračunavamo iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z. Pojedine vrijednosti dobivamo iz izmjerene spektralne refleksije $R(\lambda)$, relativne spektralne raspodjele svjetla $S(\lambda)$, funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante k. Funkcije spektralnih vrijednosti $x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ predstavljaju pojedini parametar i definiraju CIE idealnog standardnog promatrača za vidno polje [11].

CIEDE2000 (engl. Color Difference Equation 2000) je kolorimetrijska formula koja se koristi za kvantitativno mjerenje percepcijskih razlika između boja. Ova formula je razvijena od strane Međunarodne komisije za osvjetljenje (CIE), kako bi poboljšala nedostatke prethodnih metoda za mjerenje razlika boja, kao što su CIELAB (DeltaE 1976) i CMC. CIEDE2000 formula koristi niz matematičkih izraza kako bi uzela u obzir ljudsku percepciju boja na temelju promatranja više faktora kao što su svjetlina, zasićenost i nijansa boja [11]. Razvoj CIEDE2000 omogućio je preciznije i konzistentnije mjerenje boja, što je posebno važno u industrijskim i dizajnerskim primjenama gdje su razlike u bojama od suštinskog značaja.

Kolorimetrijska razlika boja (ukupna razlika) može se prikazati preko formule CIEDE2000 (Formula 1) koja uspoređuje razliku između ispitivanih uzoraka (boja), a rezultati se prikazuju kao ΔE gdje je:

- ❖ $\Delta E < 0.2$ – razlika nije uočljiva
- ❖ $\Delta E < 0.5$ – zanemariva razlika
- ❖ $\Delta E = 0.2 - 1.0$ – primjetna razlika
- ❖ $\Delta E = 1.0 - 3.0$ - jako mala razlika
- ❖ $\Delta E = 3.0 - 6.0$ – očita razlika
- ❖ $\Delta E = 6.0 - 12.0$ – jako velika razlika
- ❖ $\Delta E > 12.0$ – neprihvatljiva razlika [12].

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

2.5. Kemijska stabilnost otiska

Otisci su jako osjetljivi na vanjske čimbenike, pri čemu kemijske supstance najviše utječu na karakteristike i kvalitetu otisaka ako dođu u kontakt s njima. Otisak se smatra otpornim na određenu kemijsku supstancu ako prilikom kontakta ne dolazi do većih promjena na otisku. Promjene na otisku mogu biti mehaničke prirode ili mogu uzrokovati promjene u boji ili ispiranje otisaka s površine [2,13].

Na području grafičke tehnologije, za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka koristi se standard ISO 2836:2021[13]. Ovaj standard definira supstance za provođenje kemijske stabilnosti koje mogu biti voda, lužina, kiseline, otapala i lakovi, masti i ulja, sirevi, deterdženti, sapuni, voskovi te začini. Supstance koje su korištene u ovom radu su alkohol i voda. Alkohol i voda se često nalaze unutar proizvoda, a najčešće se nalaze u prehrambenim proizvodima na kojima se nalaze otisnute naljepnice. Stoga mogu često doći u kontakt sa otiskom i na njega utjecati [2,13].

Prilikom ispitivanja kemijske stabilnosti otisaka na vodu, standard predlaže da se uglavnom koristi destilirana voda, a za test kemijske stabilnosti na otapala standard predlaže korištenje etanola ili mješavinu etanola, etil acetata i metoksi propan(2)ol-a [2,13].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog završnog rada je ispitati kemijsku stabilnost hladno-aktivirane termokromne boje koja se aktivira na 12° i koristi se kao indikator na pivskim bocama. Eksperimentalni dio obuhvaća ispitivanje kemijske stabilnosti termokromne boje u prisutnosti različitih kemijskih supstanci, u ovom slučaju alkohola i vode, s kojima takve boje mogu doći u kontakt.

3.1. Korišteni materijali

Kao podloge za tisak odabrana su dva premazana papira za izradu etiketa i naljepnica, sličnih gramatura i vrijednosti ISO svjetline, ali bitno različite glatkosti, sa svojstvima prikazanim u tablici 1. Dva papira koji su korišteni kao tiskovne podloge su Niklakett Medium Fashion (NMF) i Niklakett Premium (NP). NMF je visokosjajni reljefni papir koji se koristi većinom za etikete na rashlađenim pićima, te se može koristiti u svim konvencionalnim tiskarskih tehnikama, no najviše se koristi u offsetnom i fleksografskom tisku. NP je visokosjajni papir koji se također koristi kao etiketa na rashlađenim pićima i najviše se koristi u offsetnom tisku. Također, oba papira posjeduju funkcionalni premaz na stražnjoj strani.

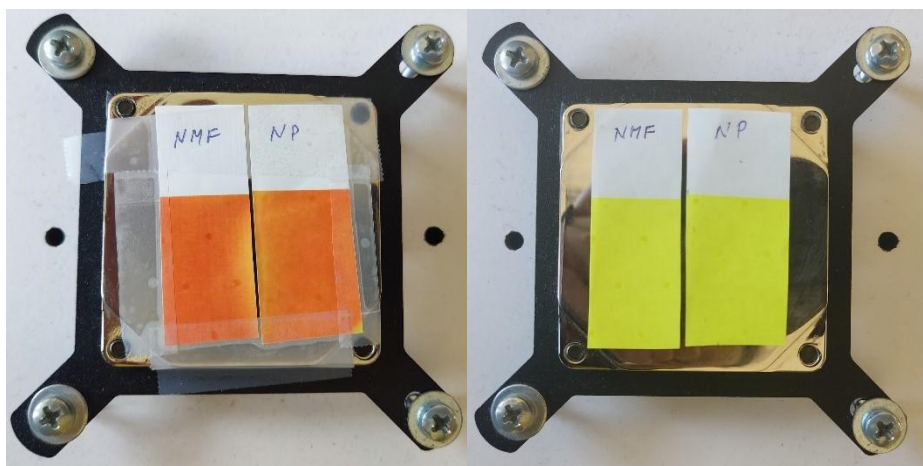
Tablica 1. Svojstva papira

Vrsta papira			Niklakett Premium (NP)	Niklakett Medium Fashion (NMF)
Svojstvo	Jedinica	Metoda	Vrijednost	Vrijednost
Gramatura	g/m ²	ISO 536	75	70
Debljina	μm	ISO 534	64	73
Glatkost po Bekku	s	ISO 5627	2000	50
Cobb 60 s	g/m ²	ISO 535	17	17
ISO svjetlina	%	ISO 2470 R475, D65	90	88
Opacitet	%	ISO 2471	87	86

3.2. Izbor boje

Za tisak je odabrana jedna komercijalno dostupna termokromna UV-sušeća boja. Ta boja je bila obojena ispod određene temperature, a prelazila je u drugu, svjetliju boju zagrijavanjem iznad temperature aktivacije. Konkretno, ispod temperature aktivacije ($T_A = 12^\circ\text{C}$) bila je obojena u narančasto, dok je iznad T_A prelazila u žuto obojenje (slika 9). Zbog niske aktivacijske temperature, ova boja pripada skupini hladno-aktiviranih termokromnih boja koje se obično koriste na etiketama za proizvode koji se hlade u hladnjaku ili za neke druge hladne reakcije. Primjeri primjene uključuju indikatore niske temperature, hladnu ambalažu i druge slične primjere na niskim temperaturama.

Ovakva boja je reverzibilna boja što znači da se izvorna boja vraća nakon hlađenja. Takva boja je izrađena miješanjem dviju vrsta koloranata, a to su termokromna leuko bojila inkapsulirana unutar mikrokapsule i konvencionalnih pigmentata. Možemo pretpostaviti da je narančasta boja nastala dodatkom termokromnih koloranata na bazi crvenih leuko bojila konvencionalnim žutim pigmentima [14].



Slika 9. Vizualna prezentacija termokromnih otisaka dobivenih na različitim papirima za naljepnice korištenjem hladno-aktivirane OY-12 boje ispod 8°C i iznad 20°C

Hladno-aktivirana termokromna boja je osjetljiva na nepovoljne uvjete okoline. Ne bi je trebalo izlagati UV zračenju i nekim fluorescentnim svjetlima tijekom produljenog vremenskog razdoblja, niti bi trebala biti izložena direktnoj sunčevoj svjetlosti dulje od nekoliko dana,

budući da to može smanjiti intenzitet boje i promijeniti karakteristike ovakve boje. Preporučuje se izbjegavanje izlaganja ovih boja povišenim temperaturama tijekom produljenog razdoblja, jer produljena izloženost temperaturi od 38°C ili višoj može pogoršati dinamičko svojstvo boje i njen intenzitet. Osim toga, ove boje su osjetljive na određene kemikalije, što znači da mokra boja ne bi trebala doći u kontakt s otapalima bilo koje vrste [14].

3.3. Otiskivanje

Otiskivanje je provedeno u laboratorijskim uvjetima u poluautomatskom uređaju za sitotisak Siebdruckgeräte von Holzschuher KG., Wuppertal, sa sitom linijature 62 lin/cm. Otisci su tiskani u punom tonu. Nakon otiskivanja, otisci su osušeni pomoću Technigraf Aktiprint L 10-1 UV sušionika (30 W/cm). Karakteristike boje su prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike korištenih termokromnih UV boja za sitotisak

Svojstvo	Vrijednost
Viskoznost na 25°C	65-110 poise
Postotak čvrstih tvari	99%
Postotak hlapljivih tvari	<1.5%



Slika 10. UV sušionik (Izvor: https://eprints.grf.unizg.hr/3264/1/DB879_Penava_Ivan.pdf)

3.4. Procjena otpornosti otisaka na specifične kemijske supstance

Procjena otpornosti otisaka na određene kemijske supstance provedena je prema standardnoj metodi ISO 2836:2021 [13]. Međunarodna norma ISO 2836:2021 u području grafičke industrije definira metode procjene otpornosti otisaka na tekuće i čvrste tvari, otapala, lakove i kiseline. Za ovaj rad, termokromni otisci bili su izloženi destiliranoj vodi i otopini etanola ($v/v = 8\%$), koji su odabrani kao kemijske tvari za simulaciju izloženosti pametnih naljepnica vodi i alkoholu. Za testne postupke u kojima je korištena destilirana voda, otisci su izrezani na dimenzije od cca. 2 cm x 5 cm.

Za procjenu otpornosti otisaka na vodu, otisnuti uzorci dovedeni su u kontakt s filter papirima prethodno zasićenim destiliranom vodom i onda su stavljeni pod opterećenje od 1 kg tijekom 24 sata na sobnoj temperaturi ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Nakon tretmana, laboratorijski otisci su sušeni u sušioniku 30 minuta na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Trake filter papira korištene za ispitivanje ostavljene su da se osuše na sobnoj temperaturi. Za procjenu stabilnosti otisaka prema etanolu, testovi su napravljeni s koncentracijom denaturiranog etanola ($v/v=8\%$), a test je izveden u epruveti koja je bila do pola napunjena otapalom. Otisnuti uzorak površine od cca. 6 cm² potopljen je u otapalo i ostavljen u njemu 5 min. Temperatura ispitivanja je bila $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon tretmana, laboratorijski otisci su sušeni u sušioniku na temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 minuta. Sažeti detalji uvjeta ispitivanja za provedene metode ispitivanja otpornosti na kemijske supstance prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Test kemijske stabilnosti na kemijske supstance ISO 2836:2021 [13]

Testno sredstvo	Površina receptora	Temperatura	Trajanje testa	Kontaktne uvjeti
Destilirana voda	Filter papir	$23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	24 h	1 kg na 54 cm ²
Etanol ($v/v=8\%$)	Epruveta	$23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	5 min	Tekućina

U opisanim testnim postupcima, termokromni otisci su sušeni u sušioniku na temperaturi 40 ili 50 °C u razdoblju od 10 ili 30 minuta nakon izlaganja ispitnim tekućinama. Međutim, zbog visoke osjetljivosti ovih boja temperaturama višim od 38 °C, paralelno je proveden test jednom modifikacijom u proceduri ispitivanja.

U takvoj modificiranoj proceduri, otisci se nisu stavljali sušiti u sušionik nakon izlaganja ispitnim tekućinama, već su sušeni na zraku, na sobnoj temperaturi ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$). Svrha ove izmjene bila je spriječiti moguću degradaciju otisaka radi njihovog izlaganja relativno visokim temperaturama u kratkom vremenu. Stoga je kao dodatni cilj ovog rada provedena validacija ispitne metode opisane u standardu ISO 2836:2021 kako bi se utvrdila njezina prikladnost za osjetljive termokromne boje. Također, kako bi usporedili i bolje protumačili rezultate uzoraka osušenih u sušioniku i onih koji sušeni na zraku, jedan set otisaka koji nisu bili tretirani tekućinama, ostavili smo sušiti u sušionik 30 minuta na temperaturi od 50°C kako bi se utvrdilo ima li povišena temperatura, sama po sebi, utjecaj na degradaciju otisaka .

3.5. Određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Procjena kemijske degradacije otisaka provedena je spektrofotometrijskim mjerenjima. Spektrofotometrijska mjerenja provedena su na laboratorijskim otiscima prije i nakon njihovog izlaganja testu kemijske stabilnosti kako bi se utvrdilo da li i u kojoj mjeri postoji razlika u obojenju nakon provođenja testa kemijske stabilnosti. Spektralna refleksija uzoraka ovisna o temperaturi mjerena je (spektralno područje 430-700 nm, korak od 1 nm) spektrofotometrom USB 2000 baziranim na vlaknima (Ocean Optics, SAD) pomoću integrirajuće sfere širine 30 mm (ISP-30-6-R) s 8°:di geometrijom mjerenja i promjerom otvora za uzorkovanje od 6 mm. Softver OceanView tvrtke Ocean Optics korišten je za izračun CIE L^* , a^* i b^* vrijednosti, koristeći uvjete osvjetljenja D50 i kut od 2° za standardnog promatrača.

Za procjenu kemijske stabilnosti otisaka, razlika u boji između otisaka je izračunata pomoću formule CIEDE2000. Svaki otisnuti ispitni uzorak izmjereno je pet puta na više različitih položaja unutar područja otiska. Spektrofotometrijska mjerenja izvedena su na dvije fiksne temperature za svaki termokromni otisak, jedna ispod njegove temperature aktivacije, a druga iznad nje. Konkretno, termokromni otisci napravljeni s bojom temperature aktivacije od 12°C mjerili su se na 8 i 20 °C.

Također, prijenos boje tj. propuštanje (migracija ; engl. bleeding) s otisnutog uzorka na filter papir također je evaluirano mjerenjem promjene u boji prema CIEDE2000 na filter papiru koji je bio u kontaktu s otisnutim uzorkom.



Slika 11. Ocean Optics LS-1 (Izvor :

https://eprints.grf.unizg.hr/3264/1/DB879_Penava_Ivan.pdf)

3.6. Sustav za promjenu temperature

Kako bi uzorke mogli spektrofotometrom izmjeriti na točno određenim temperaturama, bilo je potrebno koristiti sustav za promjenu temperature. Uređaj za promjenu temperature (EK WaterBlocks, EKWb d.o.o. Ljubljana, Slovenija) sastoji se od metalne pločice, upravljačke ploče, tekućine koja se može zagrijavati ili hladiti i koja cirkulira kroz sustav.

Metalna pločica na koju postavljamo uzorke napravljena je od bakra oplemenjena slojem nikla kako bi postigli što bolju raspoređenost topline po površini. Uređaj radi na principu da na upravljačkoj ploči zadamo željenu temperaturu, tekućina se grijeje ili hladi da bi postigla tu temperaturu i onda cirkulira kroz sustav prenoseći temperaturu na metalnu pločicu. Kada sustav postigne željenu temperaturu, postavljamo uzorak na pločicu i mjerimo spektrofotometrom. Prednost uređaja za promjenu temperature je to što on održava zadanu temperaturu konstantnom. Prije mjerenja, uzorke zadržavamo na metalnoj pločici na određenoj temperaturi tijekom 5 minuta kako bi promjena boje bila stabilna, a rezultati što precizniji.



Slika 12. Uređaj za zagrijavanje ili hlađenje uzoraka (Izvor: https://eprints.grf.unizg.hr/3264/1/DB879_Penava_Ivan.pdf)

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati otpornosti otisaka na kemijska sredstva

Procjena otpornosti otisaka na kemijska sredstva uključivala je ispitivanje svih promjena u boji uočenih na otiscima, kao i na površini filter papira ili u otpalu s kojim se ispitivanje provelo. Spektrofotometrijska mjerenja korištena su za procjenu promjena boje (CIEDE2000) nastala na uzorcima i prijenosa (migracije) boje s otisnutog uzorka na filter papir. To je postignuto usporedbom tretiranog uzorka s originalnim netretiranim uzorkom.

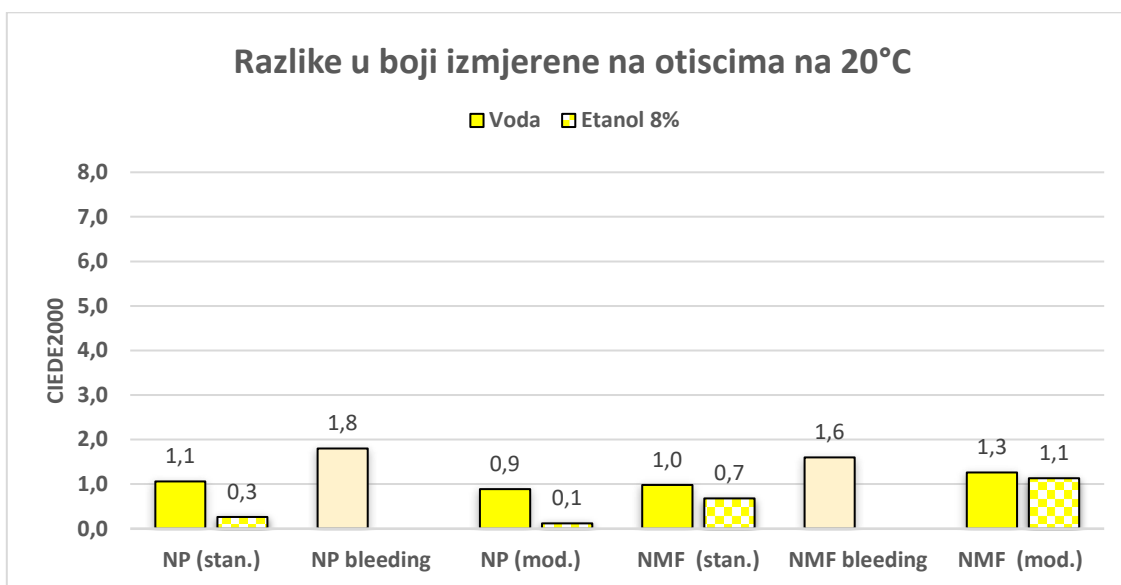
Interpretacija izmjerenog parametra kolorimetrijske razlike u boji ΔE , izvedenog iz formule CIEDE2000, napravljena je prema kriteriju za određivanje percepcijskih razlika između boja (Tablica 4). Ako su izračunati rezultati CIEDE2000 ispod 1, razlika između dvije boje nije primjetna. Vrlo mala razlika između dvije boje se može primijetiti kada su rezultati između 1 i 3 i to se još uvijek smatra prihvatljivom razlikom u boji. Iz perspektive tiskarske industrije, ΔE tolerancije do 3.0, a ponekad i čak do 4.0 prihvatljive su za komercijalni tisak, dok su za tisak ambalaže dopuštene razlike do 2.0 [15]. U našim ispitivanjima toleriramo razliku u boji do 2.0, jer ispitujemo naljepnice koje se koriste kao element ambalaže.

Tablica 4. Kriterij za određivanje percepcijskih razlika između boja na temelju CIEDE2000 [12]

Kolometrijska razlika boje	Percepcija razlike u boji	Tolerancija
< 0.2	razlika nije uočljiva	Prihvatljivo za tiskarsku industriju
< 0.5	zanemariva razlika	
0.2 - 1.0	primjetna razlika	
1.0 – 3.0	jako mala razlika	
3.0 – 6.0	očita razlika	Nije prihvatljivo za tiskarsku industriju
6.0 – 12.0	jako velika razlika	
>12.0	neprihvatljiva razlika	

Ako razlika u boji na filter papiru ima vrijednost CIEDE2000 veću od 1,4, smatra se da je otisak propustio, tj. da je došlo do migracije boje s otiska na filter papir (engl. bleeding) [13].

Slika 13 prikazuje rezultate CIEDE2000 vrijednosti za otiske dobivene termokromnom bojom otisnutom na obje tiskovne podloge koji su mjereni iznad temperature aktivacije boje (20 °C), nakon tretmana kemijskim sredstvima korištenjem standardne i modificirane metode ispitivanja kemijske stabilnosti. Rezultati izmjerene migracije boje s otisnutih uzoraka na filter papir zasićen vodom također su navedeni na slici 13. Za modificiranu metodu ispitivanja, nismo morali mjeriti migraciju boje iz otisaka, jer su filter papiri nakon izlaganja sušeni na zraku na sobnoj temperaturi u obje korištene metode ispitivanja.



Slika 13. CIEDE2000 izmjeren na termokromnim otiscima iznad T_A (20 °C)

Kada su otisci tretirani ispitnim tekućinama mjereni iznad temperature aktivacije (20 °C), u situaciji kada se leuko-bojila nalaze u transparentnom stanju, promjena boje CIEDE2000 u svim je slučajevima bila ispod 2,0 (slika 13), što je prihvatljiv rezultat za grafičku industriju u tisku ambalaže. Ipak, uočava se razlika ovisno o kemijskim sredstvima kojima su otisci bili izloženi. Izloženost vodi imalo je značajni utjecaj na promjenu obojenja, nego tretiranje otisaka u otopini etanola (v/v = 8%).

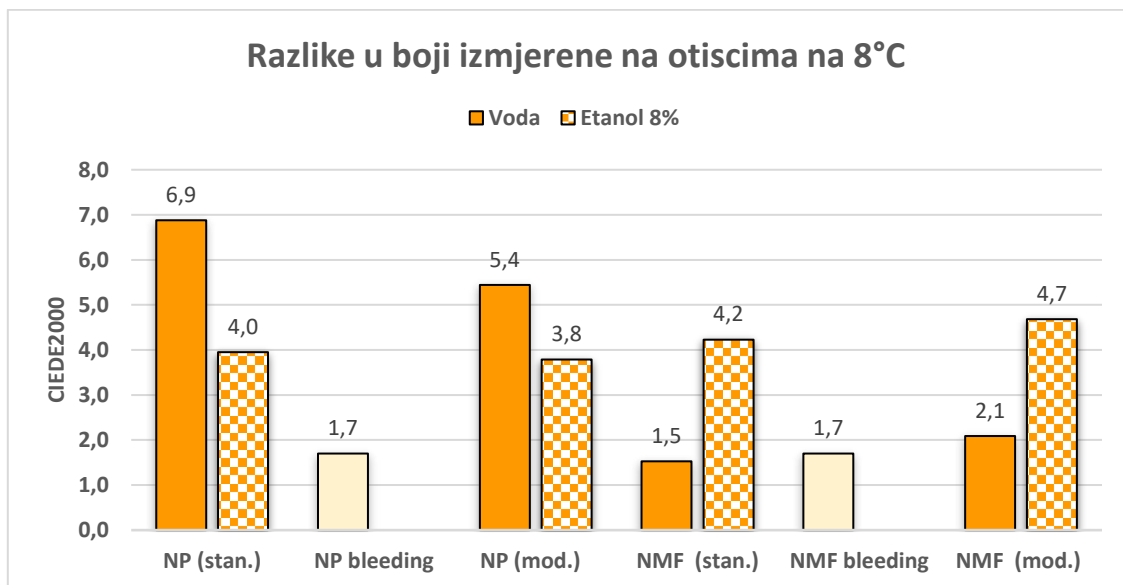
Također, primjećuje se razlika između standardne metode ispitivanja kemijske stabilnosti i modificirane metode. Za otiske otisnute na NP papiru, koji posjeduju glatku i sjajnu površinu, primjećuje se manja razlika u obojenju kod primjene modificirane metode (gdje se otisci suše na sobnoj temperaturi, a ne u sušioniku na 40 ili 50 °C). U slučaju hrapavijeg, teksturiranog papira, javlja se obrnut rezultat gdje su CIEDE2000 vrijednosti nešto veće kod primjene modificirane metode ispitivanja.

Što se tiče migracije boje s otiska na filter papir zasićen vodom, izmjerene vrijednosti CIEDE2000 su u svim slučajevima veće od granične vrijednosti 1.4. Primijećena je nešto veća migracija boje na filter papir za otiske dobivene na NP papiru nego za otiske dobivene na NMF papiru. S obzirom na to da su svi uzorci pokazali kritičnu razinu prijenosa boje s otisaka na filter papir, unatoč izmjerenim relativno malim promjenama boje na otiscima, možemo zaključiti da su otisci osjetljivi na utjecaj vode. Propuštanje boje u otopinu etanola nije se moglo vizualno uočiti, vjerojatno zbog relativno slabog kontrasta boje, kao što se može vidjeti na slici 14.



Slika 14. Migracija boje iz otisaka u otopinu etanola

Slika 15 prikazuje rezultate CIEDE2000 vrijednosti za otiske dobivene termokromnom bojom izmjerene ispod temperature aktivacije boje (8 °C), za oba papira koji su korišteni kao podloge, nakon tretmana kemijskim sredstvima korištenjem standardne i modificirane metode ispitivanja kemijske stabilnosti. Rezultati izmjerene migracije boje s otisnutih uzoraka na filter papir zasićenim vodom, izraženi u vrijednostima CIEDE2000, također su prikazani na slici 15. Za modificiranu metodu ispitivanja, nismo morali mjeriti migraciju boje s otisaka, jer su filter papiri nakon testiranja sušeni na zraku na sobnoj temperaturi u obje korištene metode ispitivanja.



Slika 15. CIEDE2000 izmjeren na termokromnim otiscima ispod T_A (8 °C)

Kada se promatraju rezultati tretiranih otisaka mjenjenih na 8 °C, u uvjetima kada se leuko-bojila nalaze u obojanom stanju, može se primijetiti da su CIEDE2000 razlike u boji puno veće i da u svim slučajevima premašuju graničnu vrijednost od 2.0 koja je postavljena za tisak ambalaže.

U slučaju otisaka otisnutih na NP papiru, izlaganje vodi rezultiralo je većim promjenama u obojenju, nego izlaganje otopini etanola (v/v = 8%). Također, modificirana metoda mjerenja kemijske stabilnosti dala je povoljnije rezultate, odnosno sušenje tretiranih otisaka na zraku umjesto u sušioniku, utjecalo je na manju izmjerenu razliku u boji CIEDE2000, što je posebno

izraženo kod uzoraka koji su bili tretirani vodom. Kod otisaka otisnutih na teksturiranom NMF papiru, opet se javljaju potpuno suprotni rezultati. Za početak, taj papir se pokazao nestabilnijim na utjecaj etanola u usporedbi s vodom, te je modificirana metoda opet dala nešto nepovoljnije rezultate, od standardne metode ispitivanja kemijske stabilnosti.

Ako se promotre rezultati otpornosti otisaka prema utjecaju etanola, bez obzira na metodu kemijske stabilnosti koja je upotrjebljena, rezultati su relativno slični kod obje vrste tiskovnih podloga (CIEDE2000 oko 4), što bi značilo da su leuko-bojila vrlo nestabilna na utjecaj alkohola neovisno o podlozi na koju se tiskaju. NMF papir se, međutim, pokazao boljim izborom za tiskovnu podlogu u slučaju izlaganja otisaka vodi, gdje su izmjerene vrlo male promjene obojenja CIEDE2000 (1.5 i 2.1). Iz rezultata je vidljivo da NMF papir, koji je reljefne teksture, pruža bolju zaštitu kolorantima na bazi leuko bojila od utjecaja vode u usporedbi s NP papirom, koji je gladak i visokog sjaja.

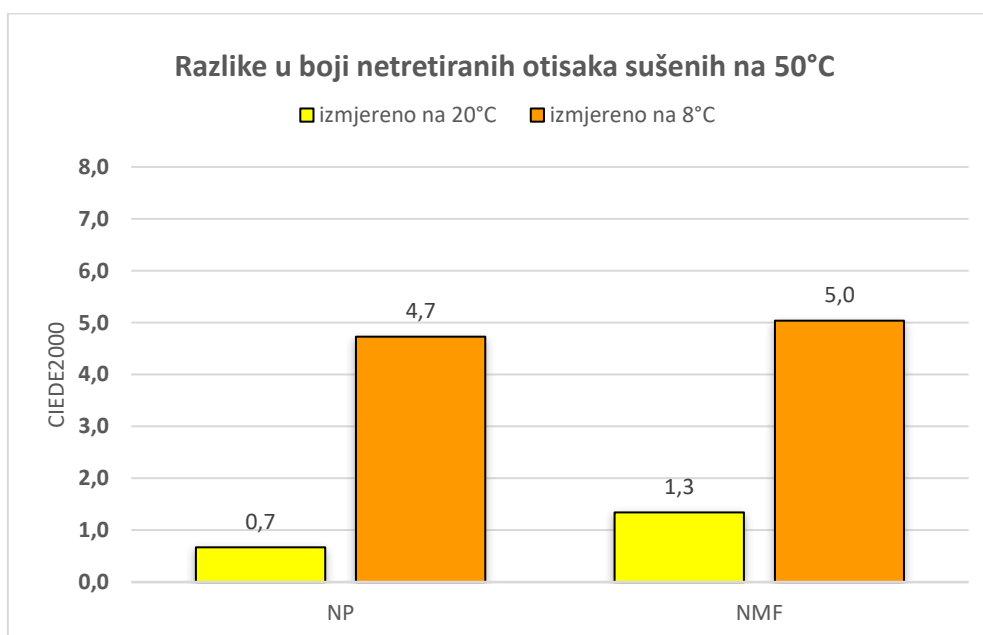
Pretpostavlja se da hrapavija i teksturirana tiskovna podloga, vjerojatno zbog svoje reljefne strukture, bolje štiti termokromne kolorante od utjecaja tekućih sredstava kojima su bili izlagani. Moguće je da je to zbog djelomičnog prodiranja boje u grubu teksturu površine, gdje topografija papira zapravo štiti mikrokapsule od utjecaja tekućine. Međutim, utjecaj takve teksturirane podloge je zanemariv kada su otisci izloženi otopini etanola, koji djeluje kao „agresivnija“ tekućina, pri čemu vjerojatno uzrokuje degradaciju termokromnih mikrokapsula i dovodi do značajnije promjene obojenja.

Ako se promotre rezultati migracije boje s otisaka na filter papir, isti stupanj migracije primijećen je kod obje vrste tiskovnih podloga (1.7). Budući da migracija koloranata prelazi kritičnu vrijednost od 1.4, ponovno možemo zaključiti da otisci napravljeni na oba papira nisu otporni na vodu. Nadalje, rezultati migracije izmjereni pri 8 °C pokazali su vrlo slične rezultate onima izmjerenim pri 20 °C.

4.2. Rezultati otpornosti otisaka na toplinu

Kako bi dodatno objasnili mogući negativni utjecaj izlaganja termokromnih otisaka povišenoj temperaturi u relativno kratkom vremenu, na slici 16. prikazani su rezultati mjerenja razlika u obojenju CIEDE2000 nastalih na otisnutim uzorcima koji su bili stavljeni u sušionik u trajanju od 30 minuta na temperaturi od 50 °C. Kada su se takvi otisci mjerili spektrofotometrom na temperaturi od 20 °C, nije zabilježena značajna promjena u obojenju ($CIEDE2000 < 2$), no u slučaju kada su leuko-bojila bila u obojenom stanju (otisci mjereni na 8 °C) zabilježena je očita razlika u obojenju budući da se CIEDE2000 kreće oko vrijednosti 5, na oba papira.

Prema vizualnoj percepciji, takva promjena u boji bila bi jasno vidljiva, odnosno očita. Time smo dokazali da su termokromni koloranti zaista vrlo osjetljivi na utjecaj povišene temperature, čak i kada ih istoj izložimo u relativno kratkom vremenskom periodu. Stoga bi preporučili korištenje modificirane verzije testiranja kemijske stabilnosti umjesto metode definirane standardom.



Slika 16. CIEDE2000 određena na otiscima nakon njihovog izlaganja povišenoj temperaturi (50 °C, 30 min)

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje je bilo usmjereno na procjenu kemijske otpornosti i toplinske stabilnosti otisaka dobivenih na različitim papirnim podlogama korištenjem hladno-aktivirane termokromne boje. Otisci su bili izloženi različitim kemijskim sredstvima, uključujući vodu i otopinu etanola ($v/v = 8\%$), kako bi se procijenila njihova otpornost. Razlike u boji na otiscima i filter papirima izmjerene spektrofotometrijski i određene su pomoću algoritma CIEDE2000, a rezultati su uspoređeni s definiranim kriterijima razlika u boji.

Kada je razlika boje prema CIEDE2000 mjerena iznad temperature aktivacije boje ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), kada leuko-bojila nisu bila aktivirana, procjena kemijske otpornosti otisaka pokazala je minimalnu promjenu boje ($\text{CIEDE2000} < 2$) za obje vrste papira, što ih čini prihvatljivim za tisak na ambalaži. Kada je razlika boje prema CIEDE2000 mjerena ispod temperature aktivacije ($8\text{ }^{\circ}\text{C}$), u slučaju kada su i konvencionalni pigmenti i termokromni koloranti na bazi leuko-bojila bili u obojenom stanju, otisci nisu bili otporni na utjecaj vode i otopine etanola ($v/v = 8\%$). Razlika u boji premašila je vrijednost 2.0 u gotovo svim slučajevima i na većini odabranih podloga za tisak. Jedina iznimka je teksturirani NMF papir, koji se pokazao kao bolja podloga, pružajući bolju zaštitu kolorantima na bazi leuko bojila od utjecaja vode u usporedbi s otiscima dobivenim na glađem NP papiru. Međutim, utjecaj NMF papira bio je zanemariv kada su otisci bili izloženi otopini etanola, što je uzrokovalo značajniju degradaciju boje.

Iz istraživanja usmjerenog na procjenu kemijske otpornosti otisaka možemo zaključiti da su termokromni koloranti osjetljivi na utjecaj kemijskih sredstava, za razliku od konvencionalnih pigmenta koji su pokazali veću stabilnost.

Modificirana metoda ispitivanja kemijske stabilnosti, koja uključuje sušenje tretiranih otisaka na zraku umjesto u sušioniku, dala je povoljnije rezultate za otiske dobivene na NP papiru, ali manje povoljne rezultate za otiske otisnute na NMF papiru. Nadalje, u svim slučajevima uočena je migracija boje s otisaka na filter papir zasićenim vodom, što ukazuje na to da otisci nisu otporni na vodu.

Što se tiče toplinske stabilnosti, otisci mjereni iznad temperature aktivacije nisu pokazali značajne razlike u boji, dok su otisci mjereni ispod temperature aktivacije pokazali značajne razlike u boji, što ukazuje na osjetljivost termokromnih koloranata na utjecaj povišene temperature u relativno kratkom vremenu.

Na temelju rezultata preporuča se korištenje modificirane metode ispitivanja kemijske stabilnosti zbog mogućeg dodatnog negativnog utjecaja povišene temperature tijekom sušenja na degradaciju otisaka. Ovi rezultati doprinose boljem razumijevanju ponašanja termokromnih otisaka i mogu pomoći u odabiru odgovarajućih papira koji se koriste kao tiskovne podloge za specifične primjene.

6. LITERATURA

- [1] Jamnicki Hanzer, S., Kulčar, R., Vukoje, M. i Širol, P. (2020.) Mechanical and chemical resistance of thermochromic packaging prints. U: Dedijer, S. (ur.) Proceedings - The Tenth International Symposium GRID 2020 doi:10.24867/GRID-2020-p9
- [2] Penava I., (2020.) Karakteristike i stabilnost fleksografskih termokromnih boja za tisak na naljepnice, Diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [3] Širol P., (2020.) Mehanička otpornost termokromnih boja otisnutih na metalizirane papire i naljepnice, Završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [4] Thermochromic inks and reducing household food waste (2020.), izvještaj, WRAP, dostupno na: <https://wrap.org.uk/resources/report/thermochromic-inks-and-reducing-household-food-waste> , 21.04.2023.
- [5] Penava M. (2020.), Aktivna i inteligentna polimerna ambalaža, Završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [6] Dobrucka, R. i Cierpiszewski, R. (2014). Active and intelligent packaging food-Research and development-A Review. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 64(1), str. 7-15, dostupna na: <http://journal.pan.olsztyn.pl/pdf-98375-31123?filename=Active%20and%20Intelligent.pdf>
- [7] Huff, K. (2013.) Active and Intelligent Packaging: Innovations for the Future, dostupno na: <https://www.iopp.org/files/public/virginiatechkarleighbuff.pdf> , 10.05.2023.
- [8] Jakupić, M., Poljan, M. i Hajdek, K. (2019). „Pametna ambalaža“, *Polytechnic and design*, 7 (2), str. 144-153. , dostupno na: <https://doi.org/10.19279/TVZ.PD.2019-7-2-09> , 10.05.2023.
- [9] Thermochromic inks , letak, CTI, dostupno na: <https://www.ctiinks.com/thermochromic-ink> , 29.05.2023.
- [10] Žužić A. (2016.), Kolorimetrijska svojstva reverzibilne termokromne tiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama, Završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
- [11] Čuljak A. (2014.), Utjecaj boje podloge na efekt termokromnih boja na bazi tekućih kristala, Završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

- [12] Kumar, M., Jeler S. (2003.) Interdisciplinarnost Barve 2.Del., Društvo koloristov Slovenije, Maribor, str. 89/100.
- [13] International Standard ISO 2836:2021, (2021), Graphic Technology- Prints and printing inks- Assessments of resistance to various agents, Geneva, Switzerland
- [14] Jamnicki Hanzer, S., Kulčar, R., Vukoje, M. i Marošević Dolovski, A. (2023.) Assessment of Thermochromic Packaging Prints' Resistance to UV Radiation and Various Chemical Agents. , *Polymers* **2023**, *15*, 1208. <https://doi.org/10.3390/polym15051208>
- [15] Schilling, M. (2018.) Shift Happens... So Measure, dostupno na: <https://inkjetinsight.com/knowledge-base/color-shift-happens-so-measure/>, 02.09.2023.

POPIS TABLICA

Tablica 1. Svojstva papira

Tablica 2. Karakteristike korištenih termokromnih UV boja za sitotisak

Tablica 3. Test kemijske stabilnosti na kemijske supstance ISO 2836:2021

Tablica 4. Kriterij za određivanje percepcijskih razlika između boja na temelju CIEDE2000

POPIS SLIKA

Slika 1. Izgled termokromne boje na bazi tekućih kristala kada je izložena temperaturi aktivacije

Slika 2. Shematski prikaz dviju reakcija

Slika 3. Primjer termokromne boje na bazi leukoboijila

Slika 4. Primjer proizvoda sa termokromnom bojom s detekcijom odmrzavanja

Slika 5. Primjer proizvoda sa hladno-aktiviranom termokromnom bojom

Slika 6. Primjer čaše sa hladno-aktiviranom termokromnom bojom s otkrivanjem

Slika 7. Primjer termokromne boje koja se aktivira dodirrom

Slika 8. Primjer toplo-aktivirane termokromne boje

Slika 9. Vizualna prezentacija termokromnih otisaka dobivenih na različitim papirima za naljepnice korištenjem hladno-aktivirane OY-12 boje ispod 8 °C i iznad 20 °C

Slika 10. UV sušionik

Slika 11. Ocean Optics LS-1

Slika 12. Uređaj za zagrijavanje ili hlađenje uzoraka

Slika 13. CIEDE2000 izmjeren na termokromnim otiscima iznad TA (20 °C)

Slika 14. Migracija boje iz otisaka dobivenih u otopinu etanola

Slika 15. CIEDE2000 izmjeren na termokromnim otiscima ispod TA (8 °C)

Slika 16. CIEDE2000 izmjeren na otiscima nakon njihovog izlaganja povišenoj temperaturi (50 °C, 30 min)