

# Utjecaj temperature kao okolišnog faktora na stabilnost termokromnih otisaka

---

Huzjak, Juraj

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:216:823981>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-07**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET

JURAJ HUZJAK

UTJECAJ TEMPERATURE KAO OKOLIŠNOG  
FAKTORA NA STABILNOST  
TERMOKROMNIH OTISAKA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Smjer: Tehničko - tehnološki



JURAJ HUZJAK

**UTJECAJ TEMPERATURE KAO OKOLIŠNOG  
FAKTORA NA STABILNOST  
TERMOKROMNIH OTISAKA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:  
Doc. dr. sc. Marina Vukoje

Student:  
Juraj Huzjak

Zagreb, 2021.



## SAŽETAK

Pametni reaktivni materijali mijenjaju svoja svojstva kao odgovor na vanjske podražaje, poput temperature, tlaka, svjetlosti, pH, magnetskog i električnog polja ili izloženosti vlazi i kemijskim spojevima. Termokromni materijali mijenjaju obojenje sukladno promijeni temperature. Termokromni otisci mogu biti izloženi visokim temperaturama prilikom transporta i skladištenja. To izlaganje može uzrokovati trajne nepovratne promjene u obojenju otiska i samim time utjecati na njegovu funkcionalnost. Stoga je u ovom radu ispitan utjecaj temperature na stabilnost termokromnog otiska. Kako bi se odredila funkcionalnost UV sušućih termokromnih sitotiskarskih otisaka različitih aktivacijskih temperatura (12°C i 31°C) nakon izlaganja visokim temperaturama, provedena je usporedba dvaju testova na temperaturne ekstreme od 50 i 100°C. Otisci su izloženi djelovanju temperature od 50°C u sušioniku tijekom 30 min, 24h, 48h i 72h, te ekstremno visokoj temperaturi od 100°C u trajanju samo od 30 min uz pretpostavku da termokromni otisci neće biti dugotrajno izloženi ekstremno visokoj temperaturi. Utjecaj temperature na stabilnost TC otiska određena je kolorimetrijskim mjerenjem i određivanjem razlike u boji pomoću formule ukupne razlike boja CIEDE2000. Dobiveni rezultati pokazuju kako izlaganje termokromne boje na visokim temperaturama utječe na promjenu njenih kolorimetrijskih parametara i samim time na funkcionalnost TC otiska.

**KLJUČNE RIJEČI:** termokromne boje, temperaturna stabilnost, kolorimetrijska razlika u boji

## **ABSTRACT**

Smart reactive materials change their properties in response to external factors such as temperature, pressure, light, pH, magnetic and electric fields, or exposure to moisture and chemical compounds. Thermochromic materials change their color according to temperature change. Thermochromic prints can be exposed to high temperatures during transport and storage. This exposure can cause permanent irreversible changes in the color of the print and thus affect its functionality. Therefore, in this work influence of temperature on stability of thermochromic print is tested. To determine functionality of thermochromic UV curable screen prints with different activation temperatures (12°C and 31°C) after exposure to high temperatures, a comparison of two tests at temperature extremes of 50 and 100°C was performed. The samples were exposed to a temperature of 50°C in the oven for 30 min, 24 h, 48 h and 72 h, and an extremely high temperature of 100°C for 30 min under the assumption that the thermochromic prints would not be exposed to the extreme temperature for a long time. Subsequently, colorimetric measurement and determination of color difference was performed using the CIEDE 2000 formula to determine the effect of temperature on the stability of the TC print. The obtained results show how the exposure of thermochromic ink at high temperatures affects the change of its colorimetric parameters and thus the functionality of the TC print.

**KEY WORDS:** thermochromic inks, temperature stability, colour difference

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. CILJ I HIPOTEZA ISTRAŽIVANJA .....	2
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Termokromne boje.....	3
2.2. Termokromni polimerni materijali .....	4
2.2.1. Tekući kristali .....	4
2.2.2. Konjugirani polimeri.....	5
2.2.3. Leuko bojilo – razvijač – otapalo sistemi .....	6
2.2.3.1. Termokromni termoplastični polimeri.....	6
2.2.3.2. Termokromni termoreaktivni polimeri .....	7
2.3. Primjena termokromnih boja na bazi leuko bojila.....	8
2.4. Mikrokapsuliranje termokromnih pigmenata .....	10
2.5. Kolorimetrijska svojstva reverzibilnih termokromnih boja.....	11
2.6. Stabilnost termokromnih boja prema UV zračenju .....	12
2.7. Stabilnost termokromnih otisaka prema temperaturi.....	14
2.8. CIELAB prostor boja.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1. Materijali.....	17
3.2. Metode .....	18
3.2.1. Određivanje utjecaja temperature na stabilnost termokromnih otisaka.....	18
3.2.2. Određivanje kolorimetrijskih svojstava termokromnih otisaka.....	19
3.2.3. Sustav za promjenu temperature.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	22
4.1. Krivulje spektralne refleksije.....	22

4.1.1. Krivulje spektralne refleksije hladno - aktivirajuće TC boje CTI12 .....	22
4.1.2. Krivulje spektralne refleksije toplo- aktivirajuće TC boje CTI31 .....	29
4.2. Kolorimetrijski parametri boje.....	36
4.2.1. Kolorimetrijski parametri boje CTI12 .....	36
4.2.2. Kolorimetrijski parametri boje CTI31 .....	52
4.3. CIEDE 2000 ukupna razlika u boji.....	69
5. ZAKLJUČAK.....	72
6. LITERATURA .....	74



## 1. UVOD

Termokromni materijali mijenjaju obojenje sukladno promijeni temperature i obično uključuju materijale izrađene od tekućih kristala, sustava leuko bojila, nanočestica zlata ili srebra, kvantnih točaka ili smjesa bojila-polimera. Termokromni materijali na bazi leuko bojila imaju komercijalnu primjenu u automobilskim bojama, ambalaži, sigurnosnom tisku, kozmetičkim proizvodima kao što su boje za kosu ili lakovi za nokte. Termokromne tiskarske boje sastoje se od veziva i termokromnih pigmenata. Kod termokromnih tiskarskih boja na bazi leuko bojila, termokromni pigment čini mikrokapsula u kojoj se nalazi bojilo, razvijlač i otapalo. Promjena boje događa se kroz dvije moguće reakcije, između bojila i razvijlača (pri niskim temperaturama) te između otapala i razvijlača (pri visokim temperaturama). Jako UV zračenje, visoke temperature ili agresivne kemikalije mogu oštetiti termokromni pigment i kao posljedicu povećati razliku u boji otiska. Prijašnja istraživanja pokazala su da termokromne boje gube na funkcionalnosti prilikom kratkotrajnog izlaganja UV zračenju. Najveći razlozi povećanog oštećenja TC pigmenta su toplinska razgradnja polimerne ovojnice mikrokapsule i uništenje kompleksa bojilo-razvijlač-otapalo.

U ovom radu korištene su dvije UV sušeće sitotiskarske termokromne (TC) boje različitih temperatura aktivacije (TA) i to 12°C i 31°C. Radi određivanja funkcionalnosti termokromnih otisaka nakon izlaganja visokim temperaturama, provedena je usporedba dvaju testova na temperaturnim ekstremima od 50 i 100°C. Uzorci su izloženi djelovanju temperature 50°C u sušioniku na vremenske periode od 30 min, 24h, 48h i 72h. Na ekstremno visokoj temperaturi od 100°C uzorci je izloženi samo 30 min zato jer je pretpostavka da termokromni otisci neće dugotrajno biti izloženi tako visokoj temperaturi. Utjecaj temperature na stabilnost termokromnog otiska odredit će se kolorimetrijskim mjerenjem i određivanjem razlike u boji pomoću formule ukupne razlike CIEDE2000.

## **1.1. CILJ I HIPOTEZA ISTRAŽIVANJA**

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj temperature na stabilnost termokromnog otiska. U realnim uvjetima prilikom transporta i skladištenja, termokromni otisci mogu biti izloženi visokim temperaturama koje mogu uzrokovati trajne nepovratne promjene u obojenju otiska i samim time utjecati na funkcionalnost termokromnog otiska. Kraće vremensko izlaganje ekstremno visokoj temperaturi (veća od 100°C) uzrokovati će značajnu promjenu boje otiska i značajno smanjiti njegovu funkcionalnost. Kemijski sastav termokromnog pigmenta (mikrokapsule) utječe na stabilnost termokromnog otiska.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Termokromne boje

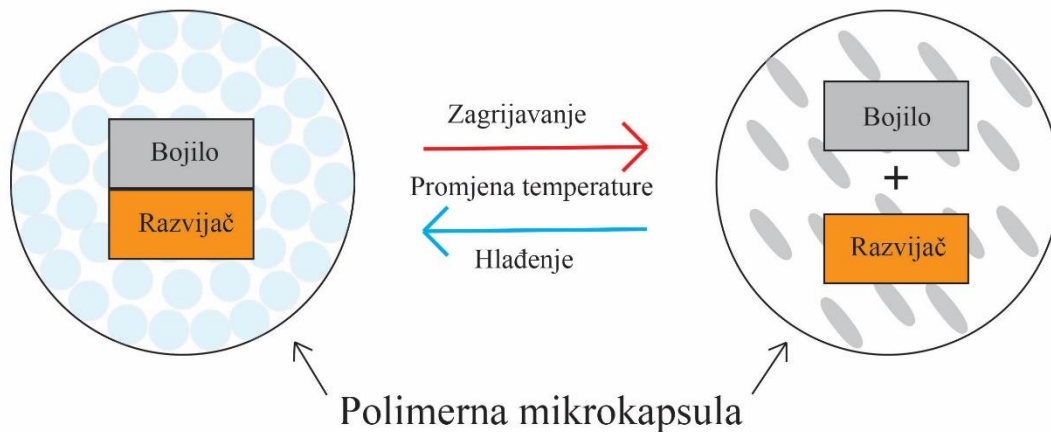
Termokromne (TC) boje su temperaturno osjetljivi materijali koji privremeno (reverzibilne TC boje) ili trajno (ireverzibilne TC boje) mijenjaju obojenje sukladno izlaganju toplini. Termokromne boje mogu se pronaći u obliku tekućih kristala ili u obliku leuko bojila. Termokromne boje na bazi leuko bojila su jednostavnije za rad (rukovanje) te imaju šire područje primjene.[1]

Reverzibilni termokromni materijali na bazi leuko bojila sastoje se od bojila, razvijaača i otapala. Do reverzibilne promjene boje može doći na dva načina, interakcijom između bojila i razvijaača ili interakcijom između razvijaača i otapala.[2] Bojilo, razvijaač i otapalo spajaju se zajedno i mikrokapsuliraju unutar nepropusne polimerne stjenke. Na taj način, stvara se smjesa koja porastom temperature prelazi iz obojenog u obezbojeno stanje, te snižavanjem temperature vraća obojenje.[1]

Otapalo unutar mikrokapsule, ovisno o temperaturi može biti u krutom ili tekućem stanju. Ako je temperatura ispod točke tališta otapala, komponente koje formiraju boju (bojilo i razvijaač) su u kontaktu. Zbog interakcije između bojila i razvijaača dolazi do obojenog stanja polimerne mikrokapsule. Ako je temperatura iznad točke tališta otapala, bojilo i razvijaač su razdvojeni te između njih ne postoji interakcija i dolazi do bezbojnog stanja polimerne mikrokapsule (Slika 1.).[1]

Otapalo u krutom (obojenom) stanju

Otapalo u tekućem (neobojenom) stanju



Slika 1. Princip termokromizma kod TC boja na bazi leuko bojila

Zbog fizikalnih i kemijskih svojstava termokromnih pigmenata, do vidljive promjene boje dolazi u temperaturnom rasponu od otprilike 5°C. Zbog toga dolazi do pojave termalne histereze gdje je temperatura kod zagrijavanja na kojoj dolazi do nestanka obojenja viša od temperature na kojoj se vraća obojenje prilikom hlađenja.[1]

## 2.2. Termokromni polimerni materijali

Kromogeni materijali mijenjaju svoja vizualna optička svojstva ovisno o vanjskim uvjetima. Trenutni razvoj termokromnih materijala otvara široko područje njegovih novih aplikacija. Svaka od tih aplikacija zahtjeva set specifičnih materijalnih svojstava. Svjetlost može biti u interakciji s nekim materijalom u obliku refleksije, apsorpcije ili raspršenja. Svaka od tih interakcija svjetlosti s materijalom modificirana ovisnošću o temperaturi može voditi prema termokromizmu.[3]

### 2.2.1. Tekući kristali

Spojevi koji tvore anizotropnu molekularnu strukturu ne mogu se pretvoriti direktno iz čvrstog u tekuće stanje, ali mogu sadržavati jednu ili više takozvanih tekućih kristalnih faza među sobom. Tekuće kristalne faze mogu teći kao tekućine, ali svejedno zadržavaju fizikalna svojstva kao krute tvari.[4]

Kada tekući kristal sadrži kiralnu strukturu ili mu je kiralna komponenta dodana, unutar tekućih kristalnih faza pojavljuje se spiralna superstruktura. Spiralna struktura može biti lijevo-ruka ili desno-ruka i njezin raspon može varirati između 100 nm i beskonačnosti. Dokle god enantiomer producira lijevo-ruku spiralu, njegova zrcalna struktura slike će prouzrokovati stvaranje desno-ruke spirale. Budući da spirala predstavlja dalekometnu periodičku strukturu, upadno svjetlo se od nje selektivno reflektira gdje reflektirajuća zraka svjetlosti korespondira unutar vizualnog spektra zračenja.[3] Na sobnoj temperaturi, tekući kristali su bezbojni, a kod zagrijavanja prolaze kroz dugin spektar boja. Tekući kristali promjenu boje započinju od crvenkasto smeđe na najnižoj temperaturi, na višim temperaturama prelaze u zelenu, a na vrhuncu u plavu boju. Temperatura aktivacije tekućih kristala je u rasponu od -30°C do 120°C.[5]

Zbog kratkog vremena reakcije koja je najčešće oko 10 milisekundi i njihove sposobnosti reakcije na male temperaturne promjene, tekući kristali su pogodni za primjene gdje je potrebno promatrati inkrementalne promjene temperature u malom rasponu. Zbog svoje gustoće, masnosti i ljepljivosti, čisti tekući kristali su teži za rukovanje i podložni mehaničkim oštećenjima. Da bi se olakšalo njihovo korištenje i smanjila kemijska degradacija boje, tekući kristali se mikrokapsuliraju radi primjene u pigmentima i bojilima. Tekući kristali su relativno skupi u odnosu na ne-termokromne alternativne verzije bojila te je za njihovo nanošenje potrebna specijalizirana oprema. [5]

### **2.2.2. Konjugirani polimeri**

Mnogi konjugirani polimeri izlažu apsorpciju svjetla u vidljivom dijelu spektra isto kao i visoku reflektivnost. Iz tog razloga, konjugirani polimeri često budu obojeni i prikazuju metalik izgled obojenja. Termokromizam u konjugiranom polimerima započinje sukladno promjeni u samoj srži polimera što se može dogoditi kontinuirano s promjenom temperature ili iznenada s promjenom faze. Čak i najmanja promjena prilikom modifikacije polimerne strukture može prouzrokovati značajnu promjenu boje. Srž polimera igra važnu ulogu u tome. Svaka promjena u srži polimera vodi prema smanjenju efektivne konjugirane dužine i time prema plavoj promijeni u apsorpciji u UV vidljivom

dijelu spektra. Promjena boje kod konjugiranih polimera je u suštini reverzibilna, iako kinetički efekti mogu prouzrokovati ireverzibilnost.[6]

Termokromni efekt kod konjugiranih polimera bazira se na promijeni apsorpcijskih svojstava, a nije prouzročen refleksijom unutar periodične strukture mijenjajući širinu rešetke ovisno o temperaturi, što je slučaj kod tekućih kristala.[6]

### **2.2.3. Leuko bojilo – razvijlač – otapalo sistemi**

Leuko bojilo-razvijlač-otapalo sistemi zasnivaju se na elektro-donatorskim kromogenskim spojevima (leuko bojilo), elektron-akceptorom (razvijlač) i matrične komponente (otapalo). Leuko bojila su u suštini bezbojne ili slabo žuto obojene. U reakciji sa razvijlačem dolazi do promjene boje. S dodatkom prikladnog otapala omogućuje se reakcija stvaranja boje koja je reverzibilna u odnosu na temperaturu. Leuko bojila su obojene u krutom stanju i pretvaraju se u neobojenu tekućinu kod zagrijavanja iznad temperature taljenja otapala.[6]

#### **2.2.3.1. Termokromni termoplastični polimeri**

Promjenu boje u odnosu na temperaturu, kod leuko bojila određuje otapalo. U tekućem stanju otapalo vrši funkciju otapanja leuko bojila i razvijlača dok je leuko bojilo-razvijlač kompleks uništen i obje komponente su razdvojene. Najčešće se kao otapala koriste parafin, masni alkoholi ili dugolančani alkoholi, alkil amidi ili alkoholne kiseline. Molekularna struktura većine otapala sadrži dugački lanac ugljikovodika. Ako je lanac ugljikovodika prekratak ili ako molekula sadrži previše polarnih grupa, termokromni efekt nije ostvariv.[3]

Termokromni polimeri s promjenom temperature koja je ispod točke taljenja su od veće praktične i znanstvene važnosti. Da bi se kreirao takav sustav, potrebno je dodati otapalo koje ima nižu temperaturu taljenja od korištenog polimera. Na taj način je stvoren termokromni polimer s dva promjenjiva koraka. Na točki tališta monomernog otapala dolazi do opadanja intenziteta boje dok kod točke tališta polimera, termokromni polimer

prelazi u bezbojno stanje. Promjena intenziteta prve boje je sve izraženija s povećanjem koncentracije otapala. Rezultat se može objasniti tako što dvije komponente otapala (monomer i polimer) grade dvije odvojene faze između kojih se razvijaju i leuko bojila distribuiraju. U obje odvojene faze dolazi do termokromne promjene dok su temperature promjene različite.[3]

Priprema termoplastičnih polimera s induciranim termokromnim svojstvima ugrađivanjem mikroenkapsuliranih leuko bojila je već dugo poznat postupak. Takve termokromne boje su komercijalno dostupne preko više proizvođača te posjeduju odlična termokromna svojstva. Reverzibilna promjena boje od nebojene u obojenu s povećanjem temperature događa se unutar svega nekoliko stupnjeva Kelvina te posjeduje širok raspon boja i temperature u rasponu  $-25^{\circ}\text{C}$  do  $65^{\circ}\text{C}$ . Upotreba mikrokapsula daje slabiju termalnu stabilnost što ograničava njihovu obradivost.[4]

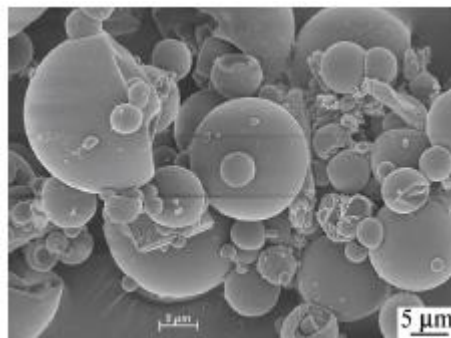
### **2.2.3.2. Termokromni termoreaktivni polimeri**

Primjena termokromnih sustava leuko bojila unutar polarnih polimernih matrica ili reaktivnih spojeva koji reagiraju s barem jednom komponentom termokromnog sustava zahtjeva zaštitni štiti koji je otporan na poroznost. Taj štiti razdvaja termokromnu smjesu od ostalih komponenti. Iz tog razloga nastala je mikroenkapsulacija termokromnih spojeva. Termokromni spojevi se emulgiraju u vodenu otopinu u prvom koraku postupka mikroenkapsulacije. Emulgiranje termokromnih spojeva u vodi zahtjeva dodavanje površinski aktivnih spojeva. Površinski aktivni spojevi mogu interferirati između leuko bojila i razvijaača, isto tako mogu interferirati s reakcijom polimerizacije prilikom koje se formira ljuska mikrokapsule. U suštini, površinski aktivni spojevi moraju zadovoljiti sljedeće kriterije:

- emulgirati termokromne spojeve,
- ne utjecati na termokromna svojstva termokromnih spojeva,
- ne smije interferirati s reakcijom formacije kapsule u mikroenkapsulacijskom procesu.

Koncentracija površinski aktivnih tvari mora biti podešena za svaki specifični termokromni spoj. Ako se otapalo termokromnog spoja zamijeni odgovarajućim spojem, nije potrebno ili je potrebna jako mala količina površinski aktivnih tvari. Polimerizacijska reakcija formiranja kapsule odvija se koristeći melamin ili epoksidne smole.[3]

Epoksidna smola i termokromni spoj zajedno grade organsku fazu u emulziji. Dodavanjem DETA triamida pokreće se proces polimerizacije kojim nastaju mikrokapsule veličine između 2  $\mu\text{m}$  i 20  $\mu\text{m}$ . [3] Na slici 2 prikazan je termokromni spoj mikrokapsuliranu epoksi smolu.



Slika 2. Raster mikroskopske slike pretražnog elektronskog mikroskopa, mikrokapsule od epoksi smole  
Izvor: Seeboth A., Klukowska A., Ruhmann R., Lotzsch D. (2007) Chinese Journal of Polymer Science Vol. 25

### 2.3. Primjena termokromnih boja na bazi leuko bojila

Termokromne boje na bazi leuko bojila koriste se u proizvodnji i kontroli procesa, pri kontroli kvalitete, sigurnosnim upozorenjima, oglašavanju, potrošačkoj ambalaži, etiketama za proizvode, sigurnosnom tisku, u bojama protiv krivotvorenja te u novijim aplikacijama poput temperaturno osjetljivih plastika ili poput boja otisnutih na keramičke posude, promocijskih predmeta, igraćaka i tekstila.[1]



Termokromne sigurnosne etikete i termokromni otisci imaju široku industrijsku primjenu kao:

- Interaktivna pakiranja,
- Sigurnosna pakiranja,
- hladno aktivirane etikete,
- hladno reaktivne etikete,
- „ohladi i otkrij“,
- hladno aktivirane boce,
- toplinsko reaktivne etikete ,
- „*Too Hot*“ etikete,
- „dodirni i otkrij“ (slika 3),
- „zagrij i otkrij“, itd.[1]



Slika 3. „Dodirni i otkrij“ kartica

Izvor: <https://www.colourchange.com/works-thermochromic/> (28.08.2021.)

## 2.4. Mikrokapsuliranje termokromnih pigmenata

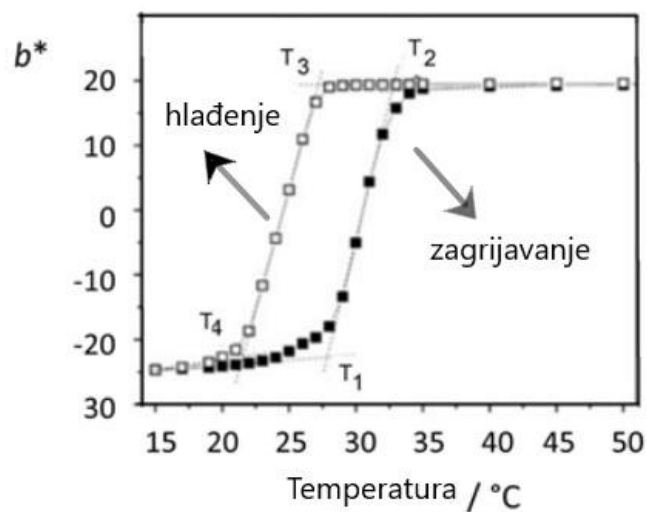
Da bi se efektivno smanjilo propuštanje termokromnog materijala tokom njegove tranzicije između tekućeg i krutog stanja te kako bi se izbjegla reakcija termokromnog materijala s okolinom, koristi se mikrokapsulacija termokromnog materijala. Mikrokapsulacijska tehnologija može omogućiti visoku stabilnost termalnog ciklusa te relativno konstantan volumen. Materijali ljski imaju ključnu ulogu u morfologiji, mehaničkim svojstvima i termalnim svojstvima napravljenih mikrokapsula. Ljuske mikrokapsula prema kemijskoj prirodi mogu se kategorizirati na organske, anorganske i organsko – anorganske hibridne materijale.[7]

Mikroenkapsulacija je postupak kojim se krutina ili tekućina omotava slojem filma i formiraju se čestice koje su veličine 1 – 1000  $\mu\text{m}$ . Te formirane čestice nazivaju se mikrokapsule. Mikroenkapsulacijske metode se prema mehanizmu sinteze dijele na fizikalne, kemijske i fizikalno – kemijske. Fizikalna, kemijska, termalna i mehanička svojstva termokromnih mikrokapsula ovise o sirovom materijalu i procesima sinteze prilikom mikroenkapsulacije.[7]

Svaka mikrokapsula ili takozvani termokromni pigment leuko bojila sadrži cijeli sustav potreban za reprodukciju boje. Termokromna boja je mješavina termokromnih pigmenata i veziva. Svaka komponenta konstituira pojedinačnu fazu koja međusobno ne i trebala utjecati jedna na drugu. Mikrokapsule nisu inertne i prikazuju neznačajno raspršivanje svjetla. Veličina mikrokapsula je obično 3 – 5  $\mu\text{m}$  što je više od deset puta veće od konvencionalnih čestica pigmenata.[2]

## 2.5. Kolorimetrijska svojstva reverzibilnih termokromnih boja

U znanstvenom istraživanju koje su proveli Kulčar i sur. (2010) [2], ispitana su kolorimetrijska svojstva tri termokromne (TC) tiskarske boje na bazi leuko bojila čija je temperatura aktivacije 31°C (crvena, plava i crna). Korištene TC boje su imale sličnu distribucijsku veličinu čestica pigmenta i uspoređujuće debele stjenke mikrokapsula sa sličnom stabilnošću protiv jetkanja kisikovom plazmom. Rezultati istraživanja pokazali su da je promjena boja ovisna o temperaturi isto kao i o termalnoj prošlosti uzoraka, što posljedično uzrokuje porast histereze boja. Površina koja se promatra unutar petlje histereze u CIELAB prostoru boja pokazuje koliko je drugačija boja koja se pojavljuje prilikom usporedbe na uzorku kada se dogodi proces obezbojenja i obojenja. Rezultatima su definirane najveće kolorimetrijske razlike na pojedinom uzorku koje se pojavljuju zbog različite termalne povijesti i promjene temperature.[2] Također, definirane su četiri karakteristične temperature, pripisane dvjema kemijskim reakcijama koje uzrokuju histerezu boje kako je prikazano na Slici 4.[2]



Slika 4: Primjer histereze ovisne o temperaturi. Prozirni znakovi ukazuju na proces hlađenja, a obojeni znakovi ukazuju na proces zagrijavanja

Izvor: Kulčar R., Friškovec M., Hauptman N., Vesel A., Klanjšek gunde M.,(2010.), *Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks*, *Dyes and pigments* str. 271-277.

Oblik histereze boja koji je dobiven za tri termokromna uzorka tipičan je za jednobojni reverzibilni termokromizam (Slika 4). Karakteristične temperature su determinirane procedurom koja je ilustrirana na Slici 4. Proces obezbojenja opisan je temperaturama  $T_1$  i  $T_2$ , dok su početna akromatska i završna akromatska temperatura te reverzibilna reakcija opisane točkama (temperaturama)  $T_3$  i  $T_4$ , koje su početna i završna kromatična temperatura. Te temperature mogu se definirati pomoću bilo kojeg dvodimenzionalnog grafa koji pokazuje histerezu boje,  $a^*(T)$ ,  $b^*(T)$ ,  $L^*(T)$  ili  $C^*(T)$ . Svi grafovi daju praktički jednake grafove.[2]

Poznato je iz literature da su dva metastabilna dugovječna kompleksa formirana u TC kompozit kao rezultat dviju kompetitivnih reakcija, između bojila i razvijaača i između razvijaača i otapala.[2] Na niskim temperaturama prevladavaju reakcije između bojila i razvijaača koje formiraju njihov obojeni spoj. Kada se na višim temperaturama otapalo otopi, reakcije između otapala i razvijaača unište spojeve bojila i razvijaača i TC kompozit se transformira u bezbojno stanje. Obojeni kompleks prevladava na temperaturama ispod  $T_4$  i bezbojni kompleksi iznad  $T_2$  usprkos termalnoj povijesti uzorka. Između te dvije temperature dolazi do promijene u sustavu koje ovise o termalnoj povijesti sustava. Između  $T_1$  i  $T_2$  dolazi do obezbojenja, dok između  $T_3$  i  $T_4$  sustav povratu boju. Međutim, trajna stabilnost sustava između  $T_3$  i  $T_1$  ne mora biti vidljiva.[2]

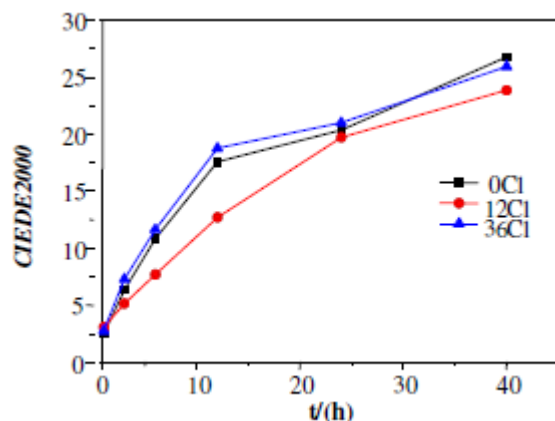
## 2.6. Stabilnost termokromnih boja prema UV zračenju

Na funkcionalnost termokromnih boje nepovoljno mogu utjecati UV zračenje, temperature iznad 200-230°C [9] i agresivna otapala (etanol [9], cikloheksanon, aceton). Njihova slaba stabilnost kada su izložene UV zračenju ograničava vrijeme ekspozicije proizvoda vanjskim uvjetima. Iz tog razloga se termokromne boje danas koriste uglavnom u primjenama gdje ne dolazi direktnom izlaganju sunčevom svjetlu. Povećanje stabilnosti termokromnih boja prema UV zračenju je razlog povećanja istraživanja u tu svrhu. Polimerna ovojnica mikrokapsule mnogo stabilnija od čistog polimernog veziva termokromne boje.[10]

UV stabilnost termokromnih tiskarskih boja može se poboljšati korištenjem različitih UV lakova (UV apsorbira), odabirom odgovarajuće tiskovne podloge (podloge koja ima

odgovarajuća kemijsko-fizikalna svojstva). Osim toga, pokazano je da različita fizikalna i kemijska svojstva papira ne utječu na vrijednost karakteristične temperature termokromne boje, ali mogu utjecati na oblik krivulje histereze termokromne boje.[2,11,12,13,14,15,] U istraživanju koje su proveli Vukoje i sur. (2019) dokazano je da se tiskom termokromne ofsetne boje na upojni papir postiže veća UV stabilnost nego za otisak na neupojnom papiru. Također, uspoređujući TC otiske na nepremazanim i premazanim papirima, rezultati pokazuju da premaz papira ima utjecaj na histerezu termokromnih boja te da je kod izbora otiskivanja ispitivanih termokromnih boja bolji izbor upojni papir (Kulčar i sur 2021). također, u drugom istraživanju koje su proveli Kulčar i sur (2020) dokazano je da su ofsetne TC boje na bazi mineralnog ulja manje stabilne na UV zračenje za razliku od TC boja na bazi vegetabilnog ulja.

U istraživanju koje su proveli Rožić i sur. (2015) [10] cilj je bio analizirati mogućnost korištenja prirodnog zeolita klinoptilolita kao djelomične zamjene punila u papiru kako bi se poboljšala UV stabilnost termokromnih boja. Eksperimentalni dio istraživanja uključuje testiranje kolorimetrijskih karakteristika komercijalno dostupnih boja otisnutih na laboratorijski izrađenom papiru.[10]



Slika 5. Kolorimetrijska razlika u ovisnosti o vremenu starenja uzorka

Izvor: Rožić M., Kulčar R., Jarnički S., Lozo B., Gregor-Sveteć D.,(2015.), *UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler*, *Celulose chemistry and technology* str. 693-699.

Rezultati (Slika 5) pokazuju da mali dodatak zeolitnog praha kao punila u papiru može poboljšati stabilnost termokromnih boja. Najmanja kolorimetrijska razlika dobivena je s 12% klinoptilolita, a najveća s 36% klinoptilolita u ukupnoj masi punila. Rezultati se mogu objasniti prisutnošću željezovih hidrooksida na površini zeolita, koji može djelovati kao foto katalizator u procesu oksidacije termokromnih boja. S povećanjem količine klinoptilolita u uzorcima, proporcija fotokatalizatora također raste i efekt oksidacijske foto katalize dominira iznad efekta foto stabilizacije zeolita.[10]

## **2.7. Stabilnost termokromnih otisaka prema temperaturi**

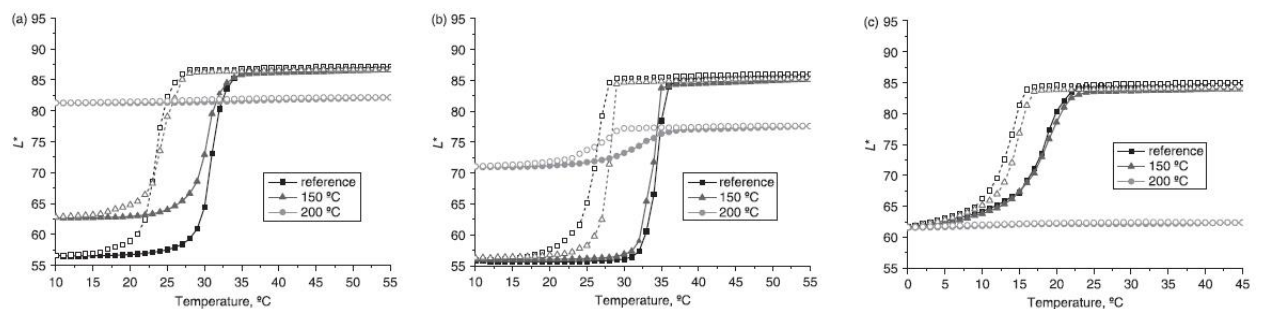
Temperaturna stabilnost TC boja do sada je relativno malo istražena a tomu svjedoči i relativno mali broj dostupnih znanstvenih radova na tu temu. Razlog slabije stabilnosti termokromnih boja je unutarnje prirode materijala. Termokromni pigmenti su tipični mikroenkapsulirani fazno promjenjivi materijali. Mikrokapsule se šire tijekom topljenja jezgre materijala u kojoj se nalaze bojilo, razvijlač i otapalo te se skupljaju prilikom reverzibilnog procesa. Reverzibilna promjena boje može rezultirati napuknućem ili lomom površine polimerne mikrokapsule u kojoj se nalazi pigment. Mikrokapsule mogu također izgubiti sadržaj jezgre pri visokim temperaturama zbog difuzije kroz netaknutu mikrokapsulu. S porastom temperature taljenja, raste broj slomljenih mikrokapsula. Polimerna mikrokapsula može se djelomično degradirati na visokim temperaturama, što može rezultirati otpuštanjem nekih materijala iz jezgre.[8]

Povišenje temperature iznad tališta otapala u mikrokapsuli utječe na promjenu morfologije i prosječnog promjera mikrokapsula unutar termokromne boje, tj. visina i promjer mikrokapsule se povećava. Spomenute dimenzijske promjene TC mikrokapsula tijekom ciklusa zagrijavanja i hlađenja mogu biti posljedica adhezije tiskarske boje na papirnu podlogu.[16]

U istraživanju koje su proveli Friškovec M., i sur. (2013) [8] termokromni otisci triju komercijalno dostupnih TC boja (crvenog obojenja,  $T_A = 31, 33$  i  $15^\circ\text{C}$ ) izloženi su temperaturama od  $150$  i  $200^\circ\text{C}$  u različitim vremenskim periodima. Dvije boje su UV sušee dok jedna boja suši postupkom oksidacije.[8] Rezultati su pokazali kako zagrijavanje na  $150^\circ\text{C}$ , čak i na duži period, nije fatalno za termokromne otiske. Čak i nakon 10 sati zagrijavanja nisu primijećene veće promjene u funkcionalnosti otiska.

Zagrijavanje na 200°C ima snažan utjecaj jer se nakon 10 sati zagrijavanja dinamična promjena može biti nepovratno i trajno izgubljena. Termalna degradacija mikrokapsule je glavni razlog povećanog oštećenja termokromnih pigmenata a samim time i smanjenja funkcionalnosti TC otiska.[8]

Slika 6. pokazuje petlje histereze za ispitane TC boje: (a) UV31, (b) UV33 i (c) AD15. krivulje dobivene zagrijavanjem prikazane su ispunjenim simbolima, dok su one dobivene hlađenjem prikazane praznim simbolima. Slika prikazuje referentni uzorak koji nije zagrijavan i uzorke koji su zagrijavani na 150°C i 200°C.



Slika 6.  $L^*(T)$  histereza zagrijavanja boja na 150 i 200°C za boje UV31 (a), UV33 (b) i AD15 (c)

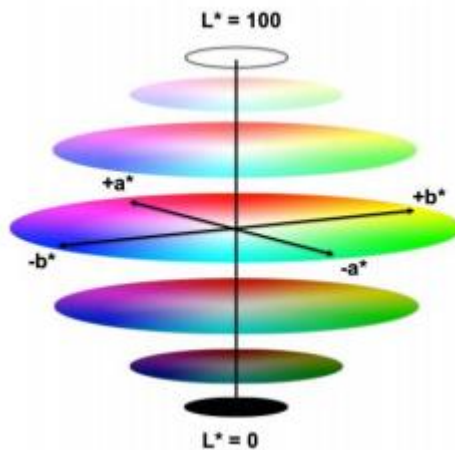
Izvor: Peng G., Guijing D., Yahau H., Yiheng S., Zhitong C.(2020) Phase Change Material (PCM) Microrcapsules for Thermal Energy Storage, dostupno na: <https://www.hindawi.com/journals/apt/2020/9490873/> (31.8.2021.)

## 2.8 CIELAB prostor boja

Od kad je objavljen (1976.) CIELAB prostor boja postao je univerzalno prihvaćen kolorimetrijski sustav za kvantifikaciju i komunikaciju boje. CIELAB prostor boja je referentni sustav boja korišten od strane industrija za izradu papira i grafičkih industrija. Osnovna arhitektura CIELAB prostora boja zasniva se na teoriji koja demonstrira kako mozak translataira podražaje boje u prostor između svijetlog i tamnog (svjetlina), te između međusobno isključujućih područja komplementarnih boja: crvena/zelena i plava/žuta.[17]

Sustav CIELAB prostora boja sadrži jedan kanal za svjetlinu ( $L^*$ ) i dva kanala za boju ( $a^*$  i  $b^*$ ). U trodimenzionalnom modelu CIELAB prostora boja, kromatska os  $a^*$  prostire se od zelene ( $-a^*$ ) do crvene ( $+a^*$ ) boje, a kromatska os  $b^*$  prostire se od plave ( $-b^*$ ) do

žute ( $+b^*$ ) boje. Svjetlina je prikazana s  $L^*$ , gdje  $L^*$  poprima vrijednost od 0 (čista crna boja) do 100 (difuzna bijela boja). Mjesto gdje se križaju kromatske osi  $a^*$  i  $b^*$  zajedno sa vrijednosti  $L^*$  koja iznosi točno 50, nalazi se čista, neutralna, siva boja (Slika 7).[17]



Slika 7. Trodimenzionalni prikaz CIELAB prostora boja

Izvor: <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Defining%20and%20Communicating%20Color.pdf> (29.08.2021.)

Kolorimetrijska razlika ( $\Delta E$ ) definira se kao euklidska razlika između referentnog i uspoređivanog položaja boje unutar CIE sustava boja, U grafičkoj tehnologiji, kolorimetrijska razlika pokazuje odstupanje reproduciranog primjerk a od originala, što opisuje kvalitetu reprodukcije. Prema Schlapferovim kriterijima [18] jednostavnog ocjenjivanja odstupanja boje na osnovi kolorimetrijske razlike može se procijeniti:

- $\Delta E < 0,2$  razlika boja se ne vidi
- $\Delta E = (0,2-1)$  razlika boja se primjećuje
- $\Delta E = (1 - 3)$  razlika boja se vidi
- $\Delta E = (3 - 6)$  razlika boja se dobro vidi
- $\Delta E > 6$  očigledno odstupanje boje.

2000. godine formula za  $\Delta E$  je doradena i dobila je naziv CIE $\Delta E$ 2000. CIE $\Delta E$ 2000 osim dosadašnjih  $L^*a^*b^*$  vrijednosti uključuje i različitosti između zasićenja i tona ( $c^*_{ab}$  i  $h_{ab}$ ). Nove vrijednosti su dodane kako bi se poboljšalo prikazivanje boja u plavom dijelu spektra, te faktor povećanja vrijednosti  $a^*$ , koji ima utjecaj na poboljšanje sivih boja.[18]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

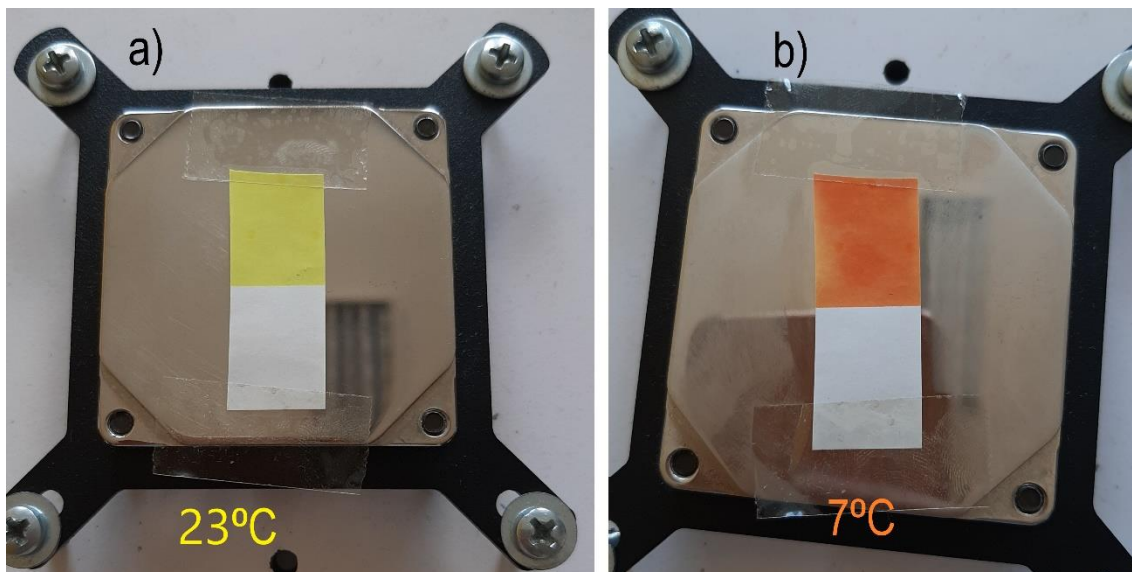
U ovom radu korištene su dvije UV sušeće sitotiskarske termokromne (TC) boje različitih aktivacijskih temperatura (TA) i to 12°C i 31°C.

Jedna sitotiskarska boja ima žuto obojenje na sobnoj temperaturi dok hlađenjem ispod i na temperaturi aktivacije od 12°C, mijenja obojenje u narančasto (slika 8). Druga korištena boja ima temperaturu aktivacije od 31°C. Zagrijavanjem iznad temperature aktivacije, dolazi do promijene obojenja iz ljubičastog (pri sobnoj temperaturi) u rozo (magenta) (slika 9).

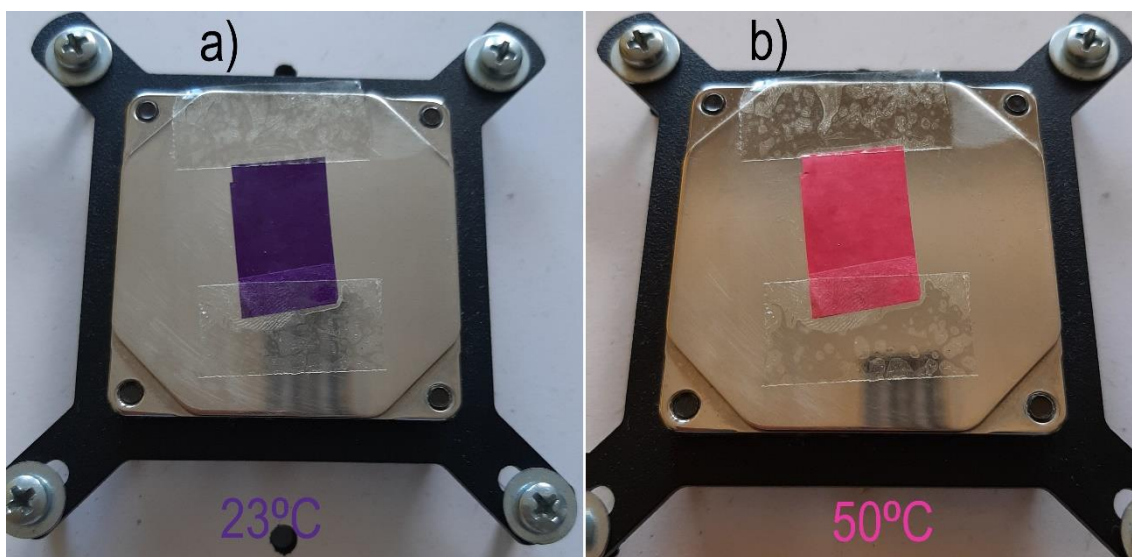
Otisci su napravljeni na Niklakett Medium Plus (B&B) papiru specifikacija prikazanih u Tablici 1 dobivenih od proizvođača. Odabrana tiskovna podloga predviđena je za korištenje kao naljepnica.

Tablica 1. Specifikacija papira korištenog za otiskivanje

Svojstvo	Vrijednost
Gramatura, g/m <sup>2</sup>	70
Debljina, μm	63
Glatkost po Bekku, sec.	800
Cobb 60'	17



Slika 8. Termokromni otisak hladno aktivirajuće TC boje CTI12, fotografija otiska na a) 23°C i b) 7°C



Slika 9. Termokromni otisak toplo aktivirajuće TC boje CTI31, fotografija otiska na a) 23°C i b) 50°C

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Određivanje utjecaja temperature na stabilnost termokromnih otisaka

Termokromni otisci su izloženi djelovanju temperature u sušioniku (Memmert) pri temperaturi od 50°C tijekom 30 min, 24h, 48h i 72h, te ekstremno visokoj temperaturi od 100°C na 30 min uz pretpostavku da termokromni otisci u realnim uvjetima nikada neće biti dugotrajno izloženi tako visokoj temperaturi.

### 3.2.2. Određivanje kolorimetrijskih svojstava termokornih otisaka

Kolorimetrijsko mjerenje provedeno je pomoću *softwarea* OceanView i spektrofotometra Ocean Optics USB 2000+ koji koristi integracijsku sferu ISP-500-8-R-GT (Slika 10). Za sve otisnute uzorke izmjereni su tonovi u rasponu vidljivog dijela spektra (od 400 nm do 750 nm) svakih 1 nm u skladu s ( $d_i:8^\circ$ ) geometrijom mjerenja. Izvor svjetla koji je korišten u eksperimentu je Ocean Optics LS-1 tungsten halogen (područje zračenja od 360 do 2000 nm).



Slika 10. Integracijska sfera

Mjerenja su izvedena pomoću navedenih uređaja preko računalnog programa OceanView. Izmjereni su parametri CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $h^*$ . Koristeći CIE parametre određena je kolorimetrijska razlika između originalnog i tretiranih otisaka. Kolorimetrijska razlika određena je pomoću CIEDE2000 formule za računanje ukupne razlike boja.

### 3.2.3. Sustav za promjenu temperature

Cirkulator (Slika 11) je uređaj za promjenu temperature (EK WaterBlocks, EKWB d.o.o Slovenija) koji se sastoji od bakrene pločice koja je oplemenjena slojem nikla, upravljačke ploče i tekućine koja cirkulira kroz sustav (voda). Tekućina se prema potrebi zagrijava ili hladi. Kolorimetrijske vrijednosti uzorka mjere se pomoću integracijske sfere. Budući da je uzorak otisnut tehnikom sitotiska, prilikom postavljanja otiska na integracijsku sferu važno je pripaziti da se otisak ne postavi na onom mjestu gdje je deblji nanos boje (u obliku točkice). Nakon kalibracije uređaja za mjerenje, uzorak kojem se žele odrediti kolorimetrijska svojstva postavlja se na integracijsku sferu te se zajedno sa sferom postavlja na bakrenu pločicu koja se zagrijava/hladi. Za postavljeni uzorak mjeri se krivulja spektralne refleksije te kolorimetrijski podatci:  $C^*_{ab}$ ,  $h^*_{ab}$ ,  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ . Mjerenja su napravljena u zatvorenom ciklusu zagrijavanja/hlađenja počevši sa zagrijavanjem od najniže do najviše zadane temperature, te potom procesom hlađenja do najniže zadane temperature.

Za uzorke CTI12, zadane su temperature od 7, 10, 12, 15, 20 i 28°C, dok su zadane temperature za uzorke CTI31 od 15, 25, 31, 35, 40 i 50°C.



Slika 11. Uredaj za zagrijavanje/hlađenje uzoraka

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

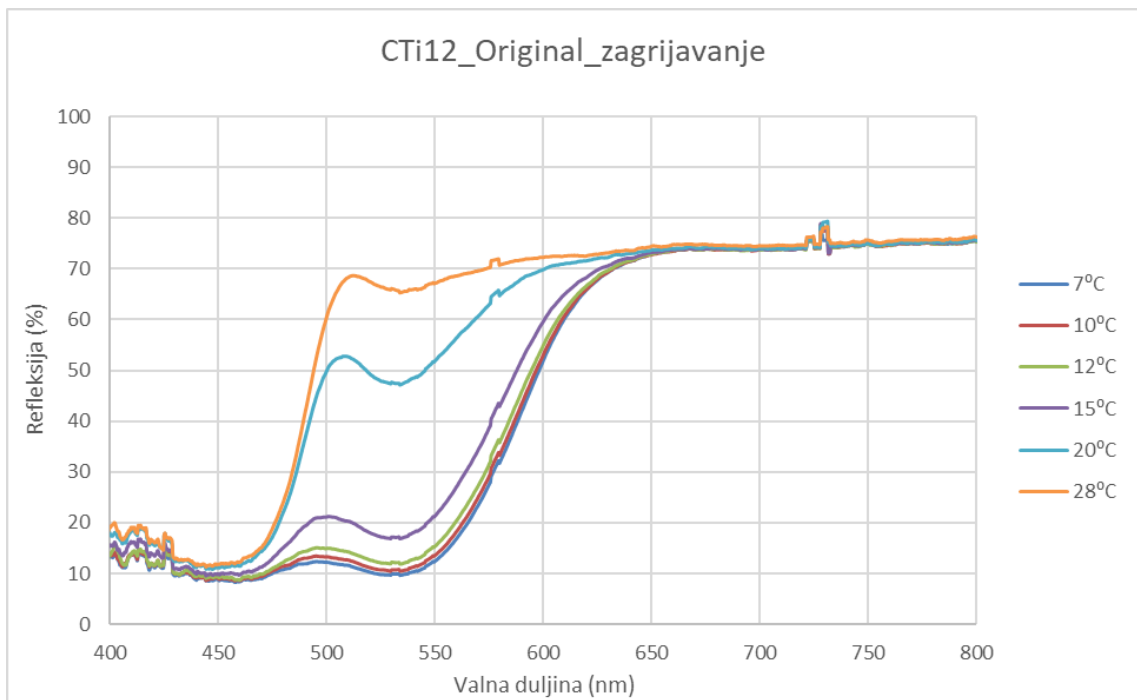
### **4.1. Krivulje spektralne refleksije**

Krivulje spektralne refleksije izmjerene su za obje boje CTI12 i CTI31, pri svim definiranim temperaturama, kako za netretirane uzorke tako i za uzorke izložene djelovanju visokih temperatura, u rasponu vidljivog dijela spektra (od 400 do 750 nm) (Slike 12-24). Zbog toga što obojenje uzorka nije isto ukoliko se do određene temperature dođe zagrijavanjem ili hlađenjem, prikazane su spektralne krivulje uzoraka zagrijavanja i hlađenja.

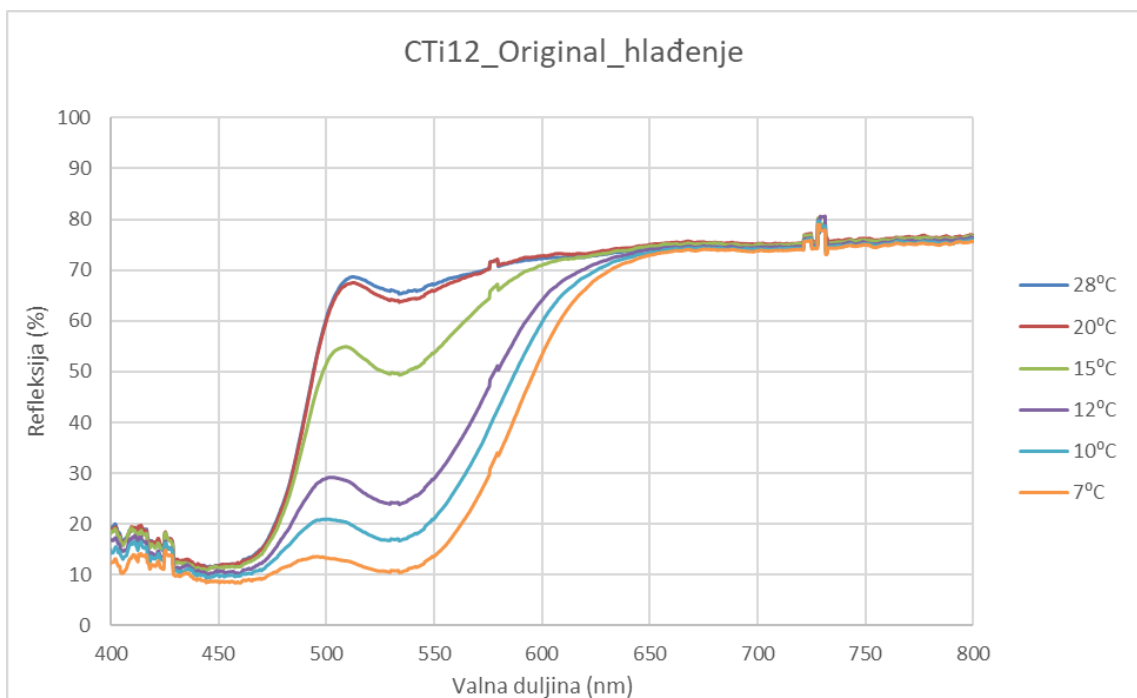
#### **4.1.1. Krivulje spektralne refleksije hladno - aktivirajuće TC boje CTI12**

Kada se uzmu u obzir krivulje spektralne refleksije koje uključuju postupak zagrijavanja (Slike 14, 16, 18, 20, 22) može se primijetiti kako djelovanje visoke temperature kroz promatrane vremenske periode nema velik utjecaj na oblik krivulja spektralne refleksije, tj. nema značajne razlike između krivulja spektralne refleksije uzoraka izloženih visokoj temperaturi u odnosu na netretirani uzorak. U rasponu temperature od 12 do 15°C dolazi do postepene promjene obojenja uzoraka, dok na temperaturi od 28°C uzorak se vrati u početno, žuto obojenje.

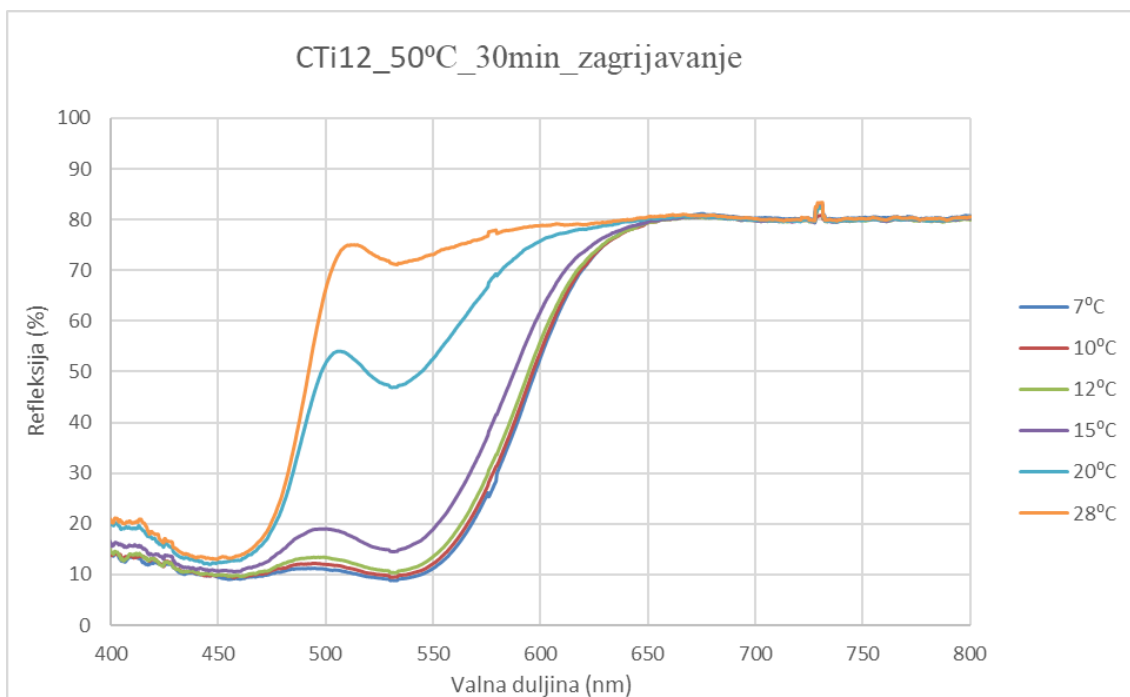
Slike (15, 17, 19, 21, 23) pokazuju postupak hlađenja testiranih uzoraka u odnosu na netretirani uzorak (Slika 13). Slike (15, 17, 19, 21, 23) pokazuju kako na temperaturi od 15°C dolazi do promjene krivulje spektralne refleksije za navedenu temperaturu. Na uzorcima koji su izloženi visokim temperaturama dolazi do promjene krivulje spektralne refleksije na valnoj duljini od 500 – 550 nm. Isto tako dolazi i do promjene krivulje spektralne refleksije na istim valnim duljinama za temperaturu aktivacije (12°C). To bi značilo da postupkom hlađenja uzorka dolazi do promijene njegovog obojenja brže u odnosu na netretirani uzorak. Prilikom procesa hlađenja, do promijene obojenja uzorka dolazi na temperaturi koja je viša od temperature aktivacije (12°C)



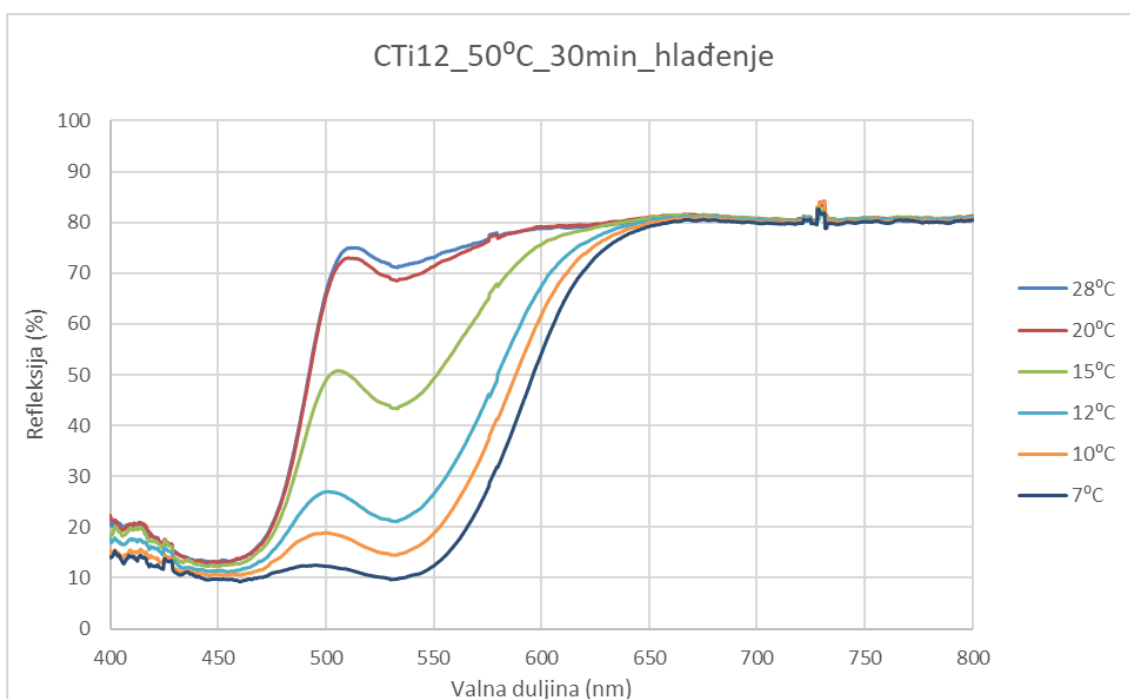
Slika 12. Krivulje spektralne refleksije originalnog (netretiranog) uzorka otiska CTi12 (zagrijavanje)



Slika 13: Krivulje spektralne refleksije originalnog (netretiranog) uzorka otiska CTi12 (hlađenje)

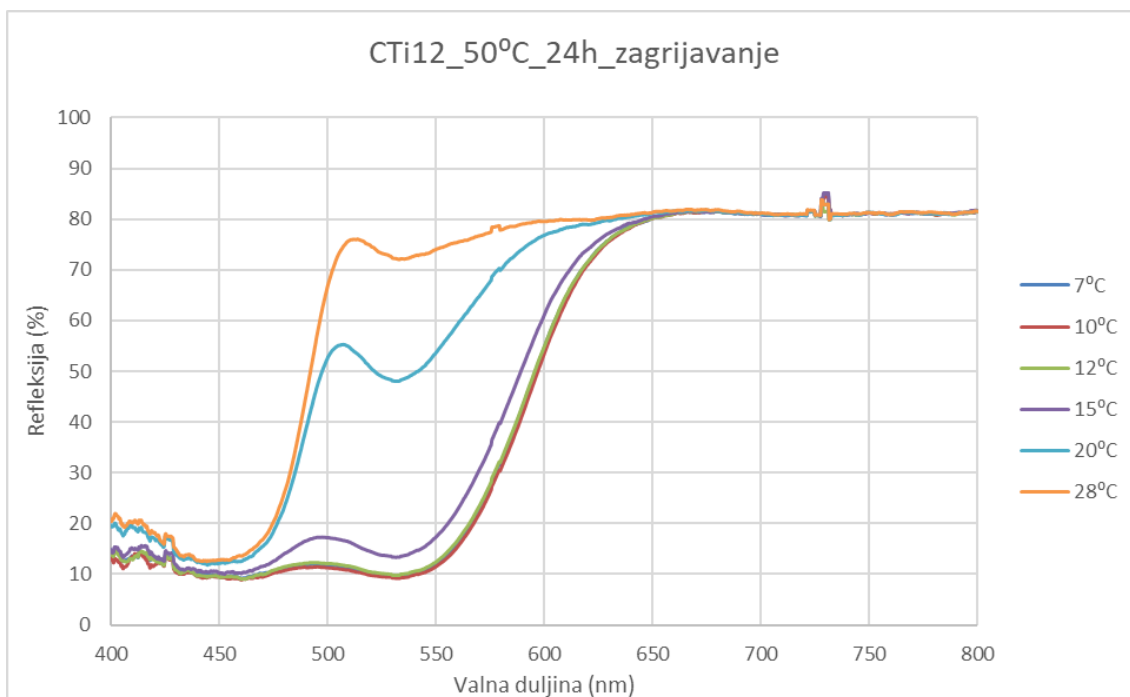


Slika 14. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 30 minuta (zagrijavanje)

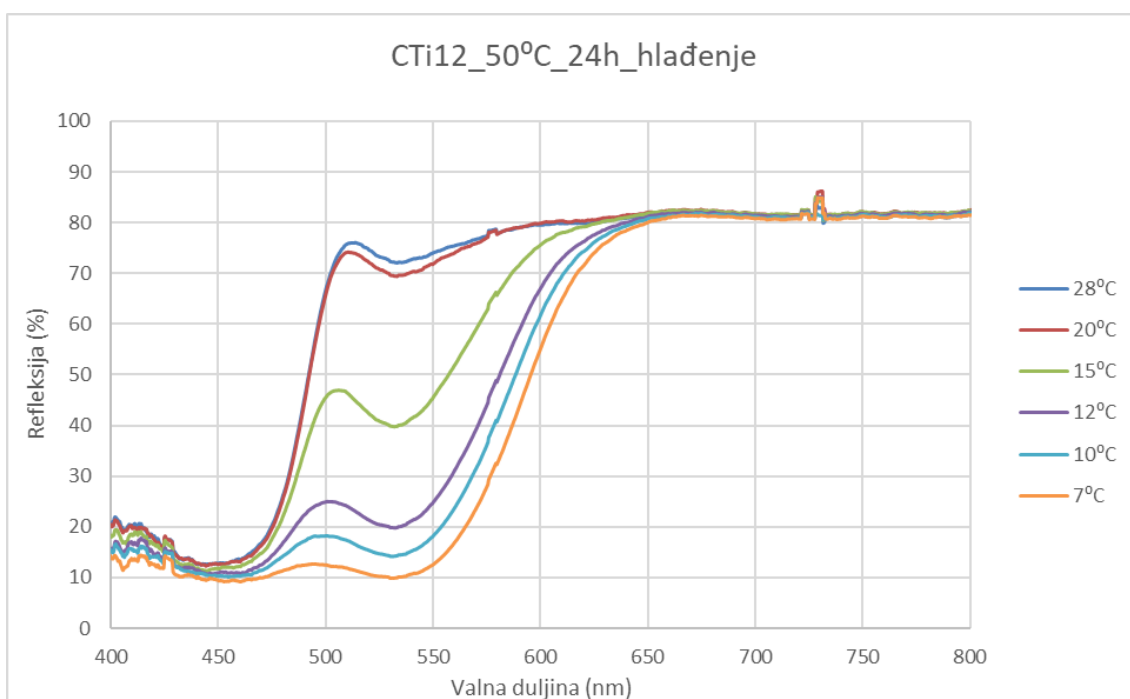


Slika 15. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 30 minuta (hlađenje)

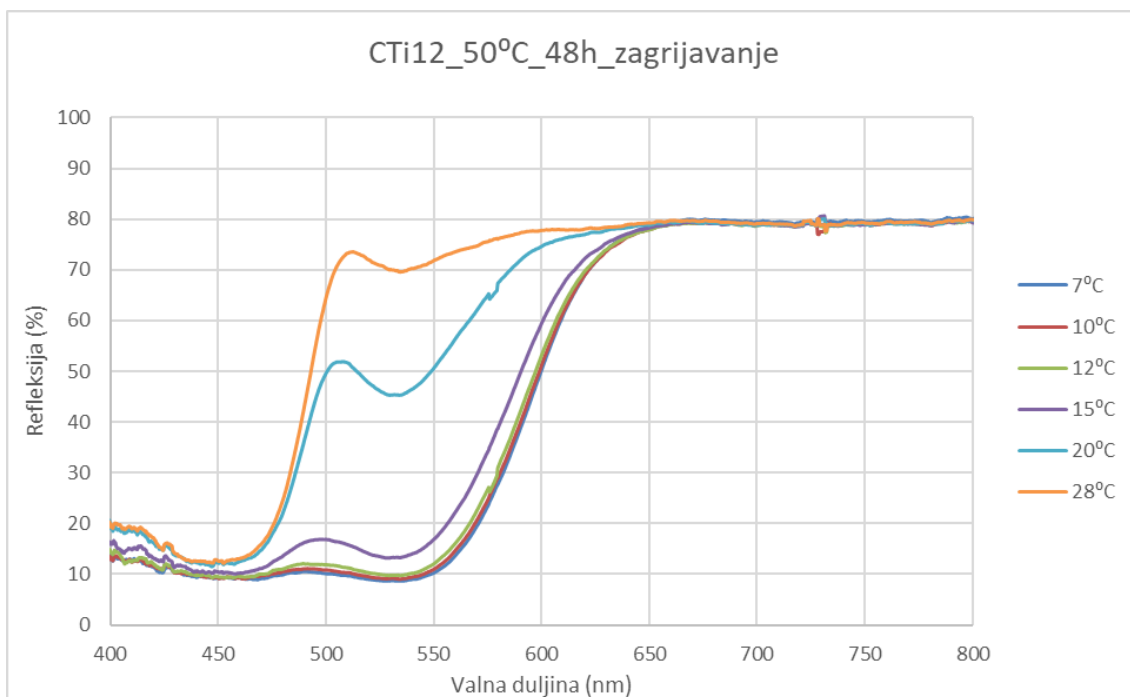




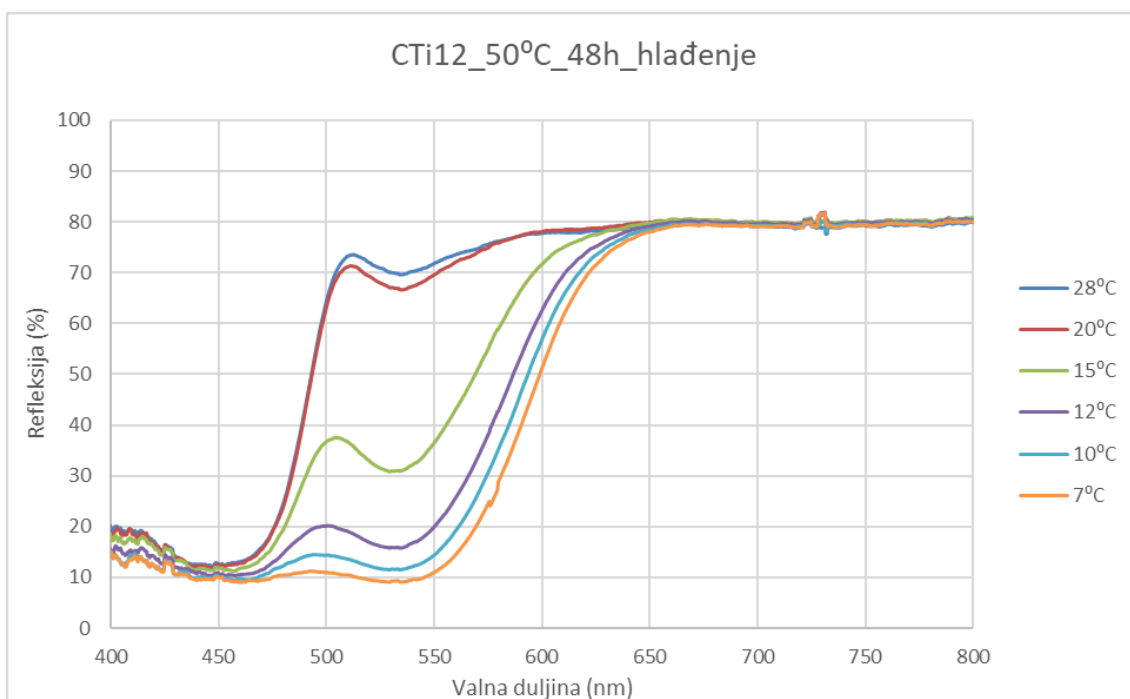
Slika 16. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 24 sata (zagrijavanje)



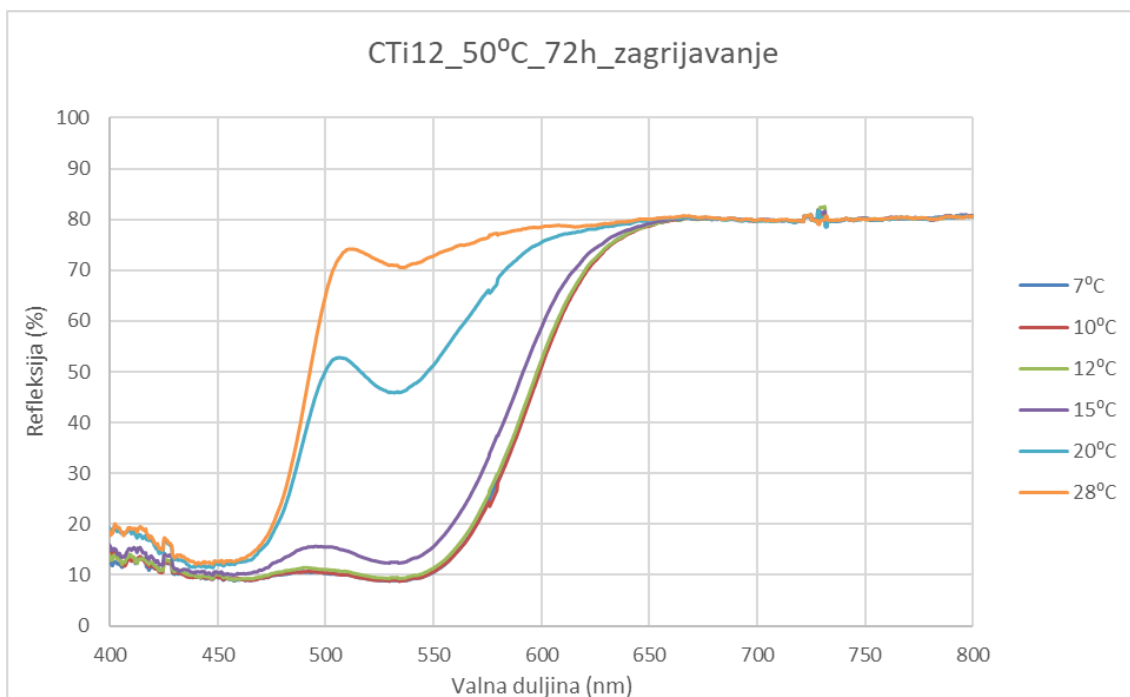
Slika 17. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 24 sata (hlađenje)



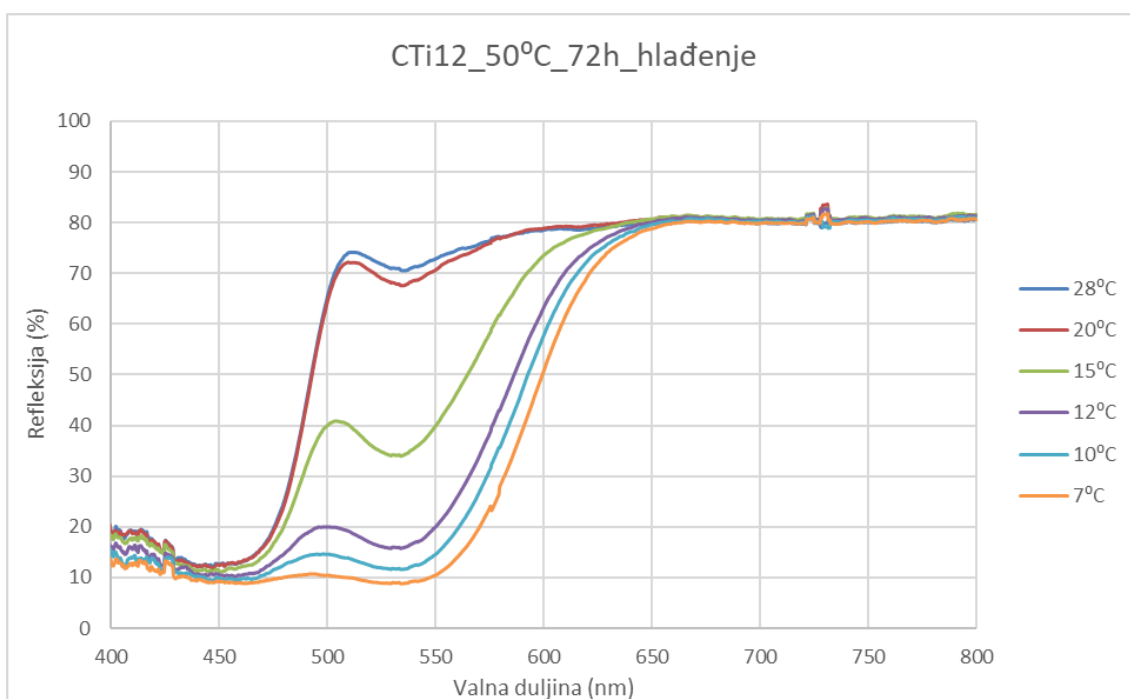
Slika 18. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 48 sati (zagrijavanje)



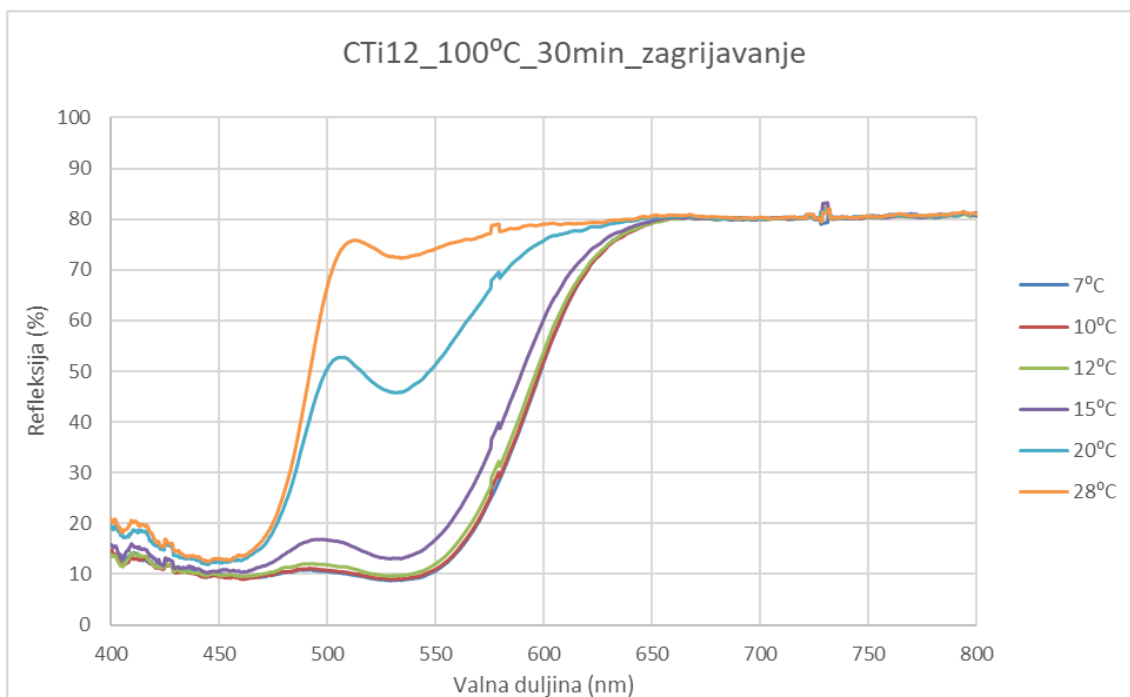
Slika 19. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 48 sati (hlađenje)



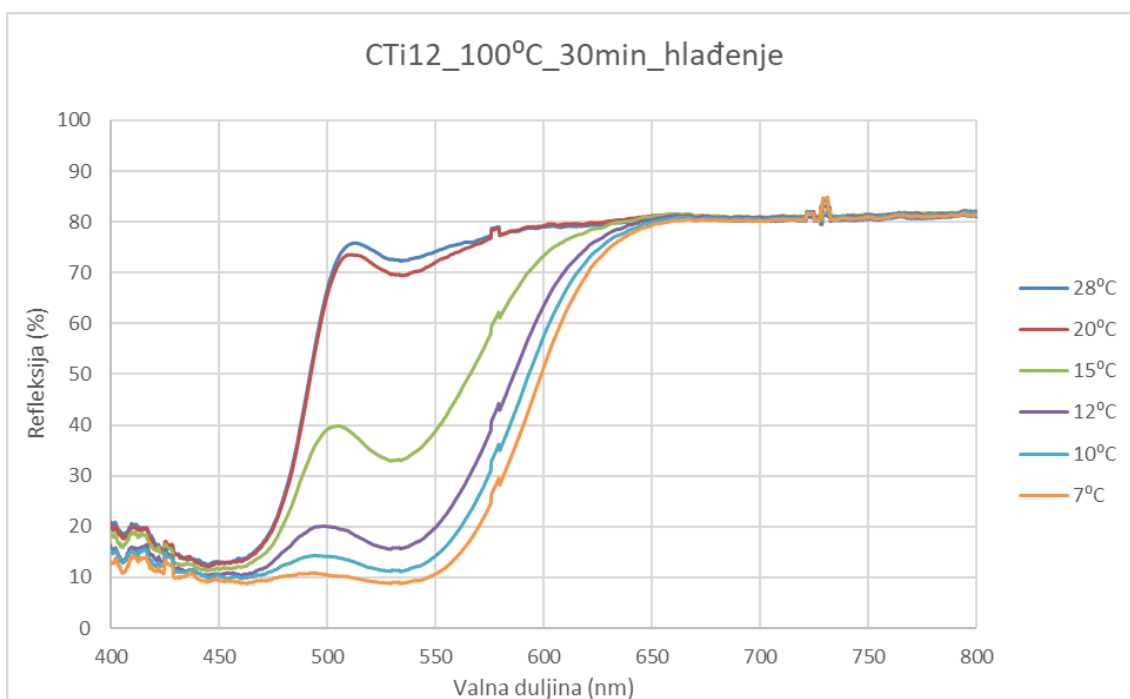
Slika 20. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 72 sata (zagrijavanje)



Slika 21. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 50°C na 72 sata (hlađenje)



Slika 22. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 100°C na 30 minuta (zagrijavanje)



Slika 23. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTI12 izloženog temperaturi 100°C na 30 minuta (hlađenje)

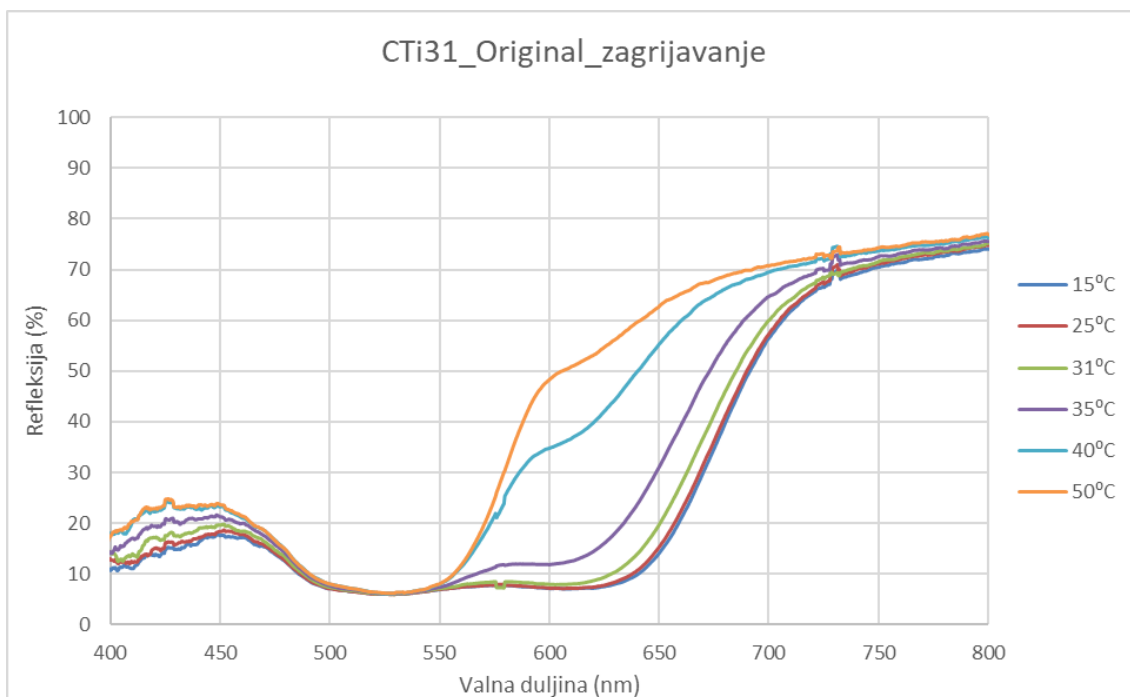
#### **4.1.2. Krivulje spektralne refleksije toplo- aktivirajuće TC boje CTI31**

Kod uzoraka CTI31, uzimajući u obzir krivulje spektralne refleksije kod procesa zagrijavanja (Slike 26, 28, 30, 32, 34) može se vidjeti kako na temperaturi od 35°C dolazi do drastične promijene krivulje spektralne refleksije u odnosu na krivulju netretiranog uzorka CTI31 (Slika 24). To bi značilo kako dolazi do značajne promjene obojenja na uzorcima izloženim visokim temperaturama (Slike 26, 28, 30, 32, 34). Prema tome može se pretpostaviti kako uzorci koji su tretirani na visokoj temperaturi pokazuju promjenu u ponašanju, tj. funkcionalnost.

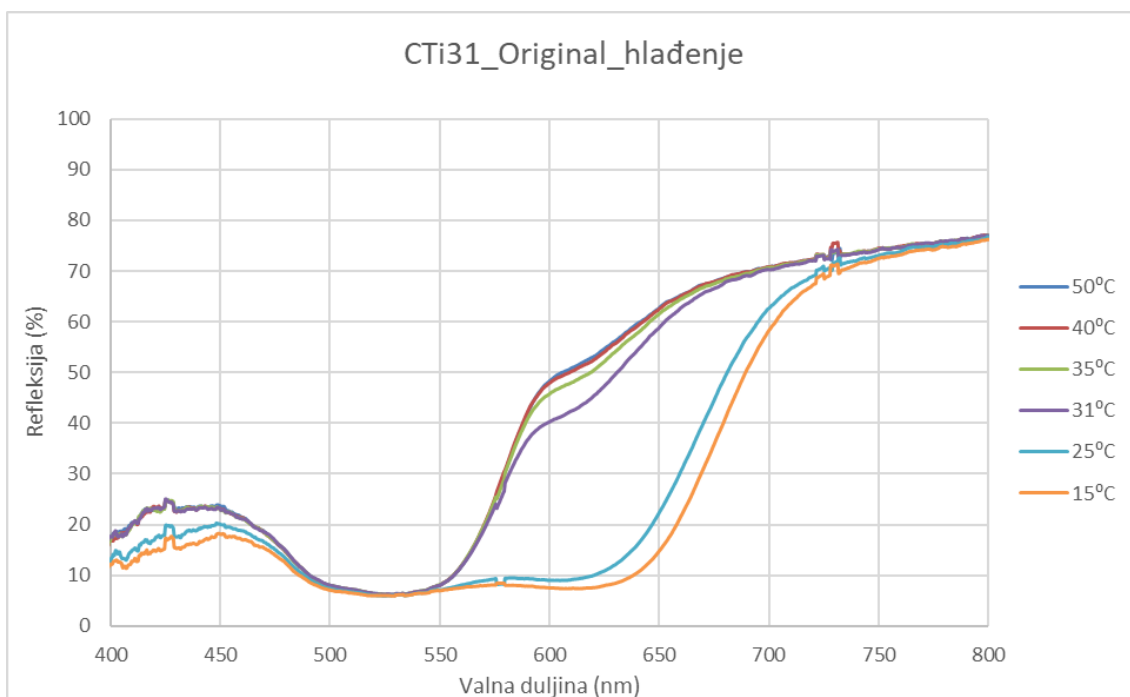
Kada se usporede slike 24. i 26. može se vidjeti kako i najkraće ispitivano eksponiranje visokoj temperaturi, odnosno izlaganje termokromnog otiska temperaturi od 50°C u vremenskom periodu od 30 minuta, utječe na promjenu krivulje spektralne refleksije na temperaturi aktivacije boje (31°C), te najviše utječe na krivulju spektralne refleksije koja je na temperaturi od 35°C. Produljivanjem vremena eksponiranja uzoraka na visokim temperaturama (50°C na 24, 48 i 72h), ne pokazuje se veći utjecaj na promjenu krivulje spektralne refleksije u odnosu na uzorak koji je izložen temperaturi od 50°C na 30 minuta.

Prilikom procesa hlađenja uzoraka koji su izloženi visokim temperaturama (Slike 27, 29, 31, 33, 35), vidljivo je kako nema značajnih promjena oblika krivulja spektralne refleksije u usporedbi s netretiranim uzorkom.

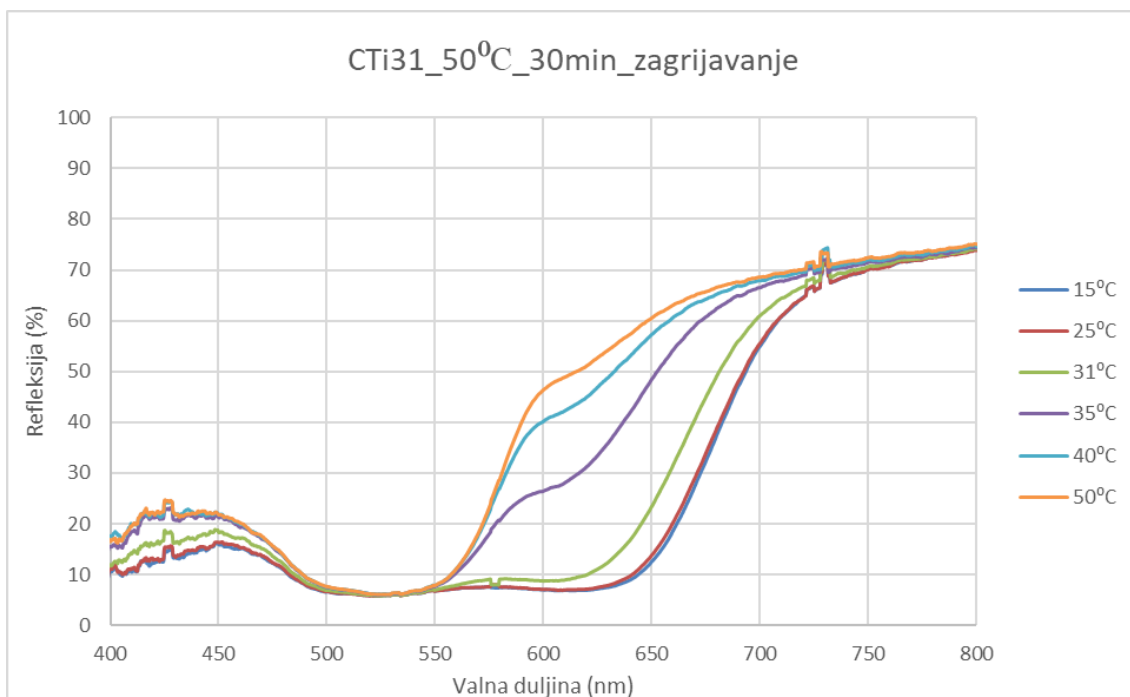
Do značajne promijene za TC otiske CTI31 dolazi kod procesa zagrijavanja uzoraka dok kod procesa hlađenja nije vidljiva veća vizualna razlika kod krivulja spektralne refleksije. uzimajući u obzir rezultate, vidljivo je da kod termokromne boje CTI31 izlaganje visokim temperaturama utječe na promijene temperaturne stabilnosti otisaka u procesu zagrijavanja, dok na termokromnoj boji CTI12 dolazi do utjecaja na temperaturnu stabilnost otiska prilikom procesa hlađenja.



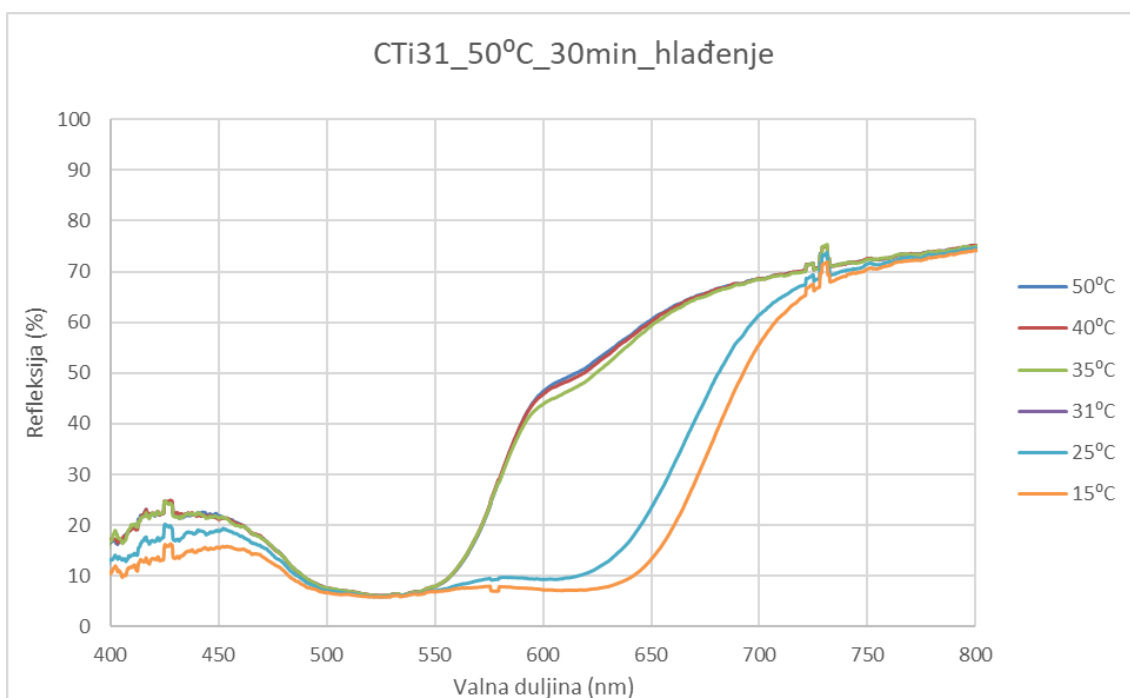
Slika 24. Krivulje spektralne refleksije originalnog (netretiranog) uzorka otiska CTi31 (zagrijavanje)



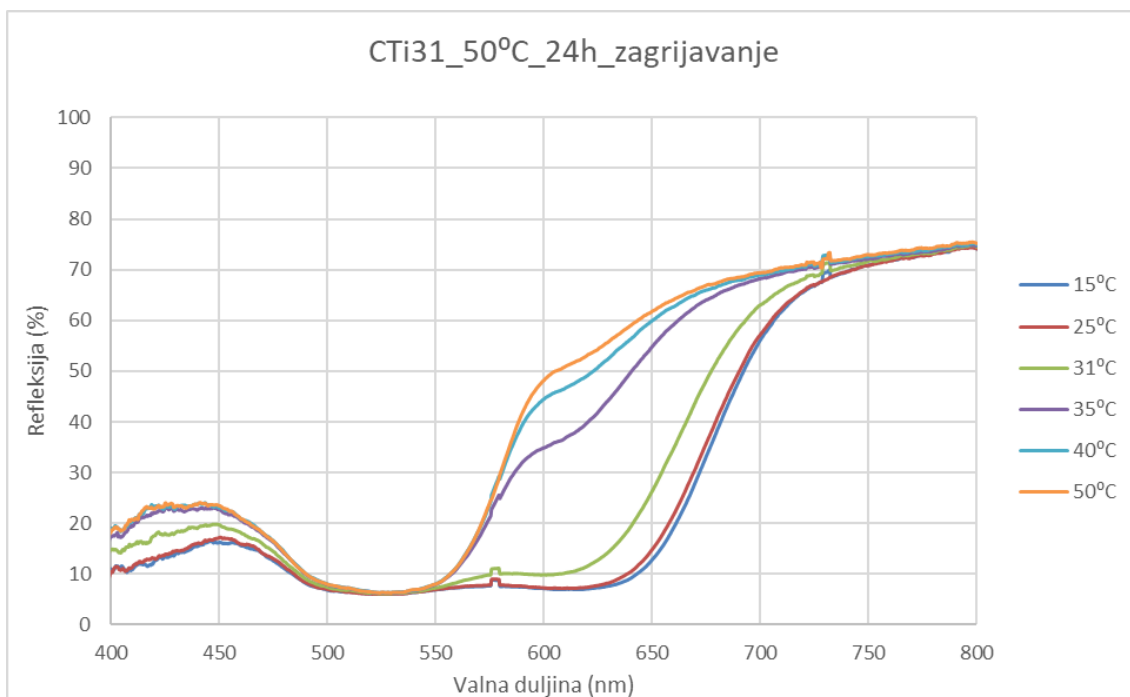
Slika 25. Krivulje spektralne refleksije originalnog (netretiranog) uzorka otiska CTi31 (hlađenje)



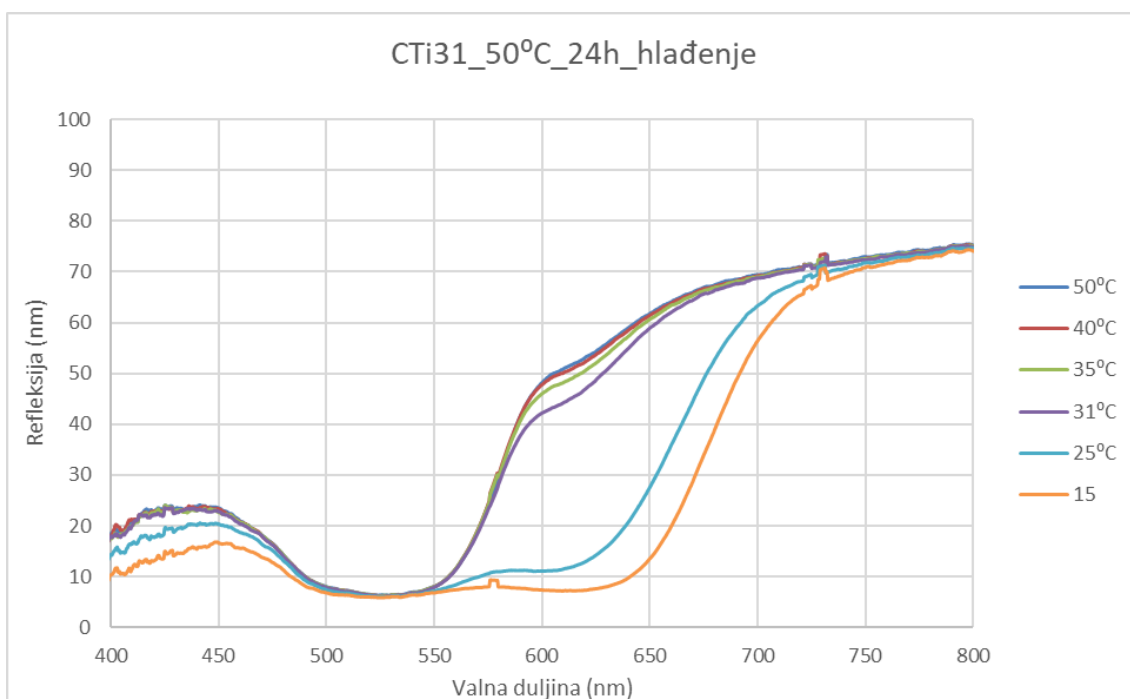
Slika 26. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 30 minuta (zagrijavanje)



Slika 27. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 30 minuta (hlađenje)

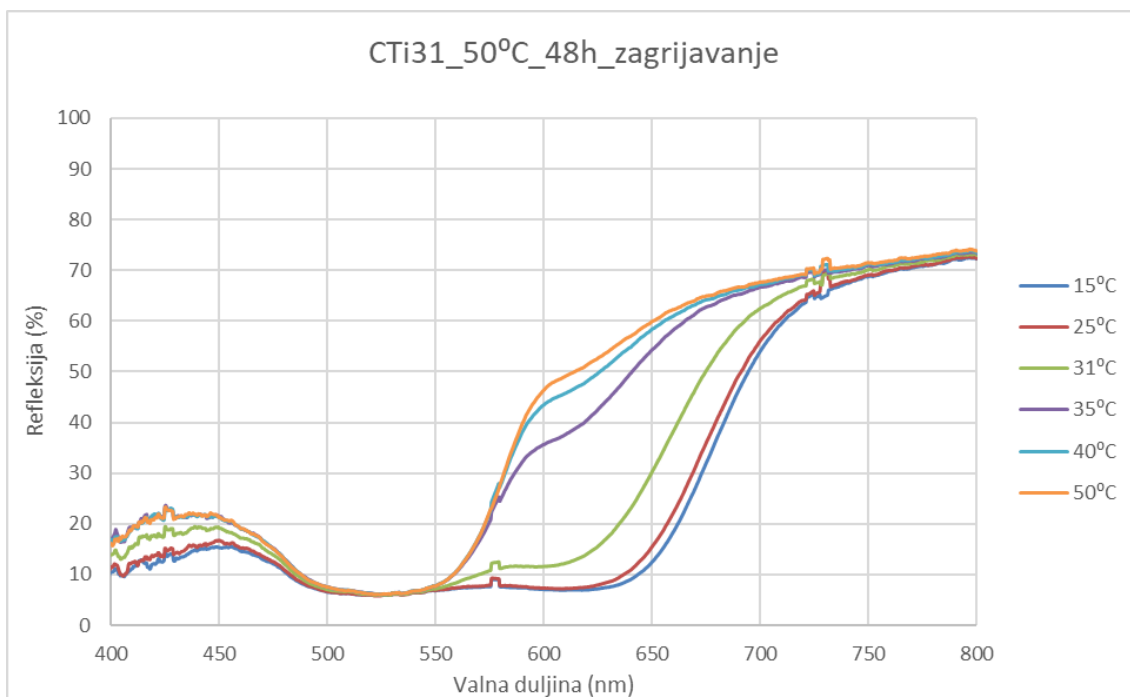


Slika 28. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 24 sata (zagrijavanje)

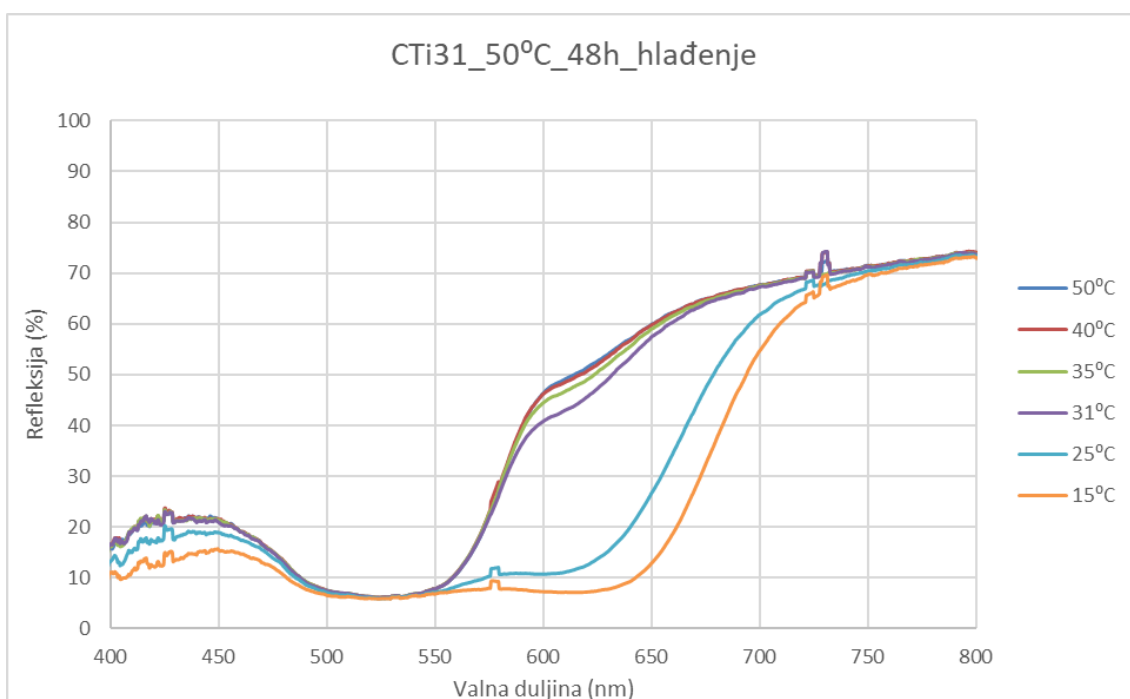


Slika 29. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 24 sata (hlađenje)

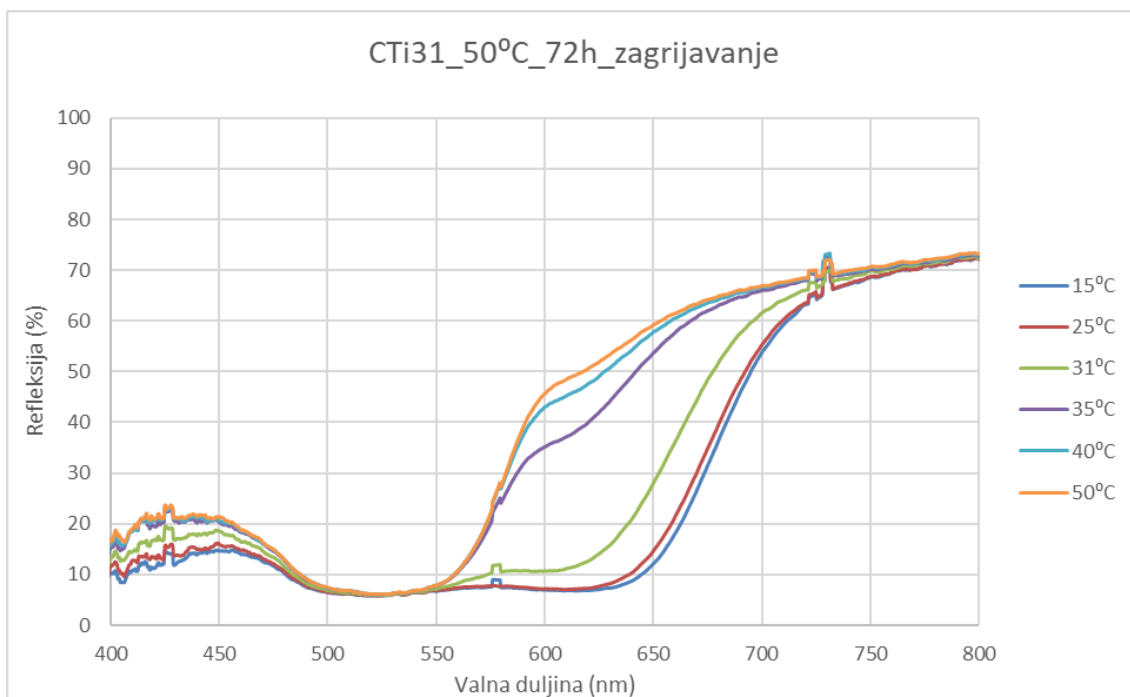




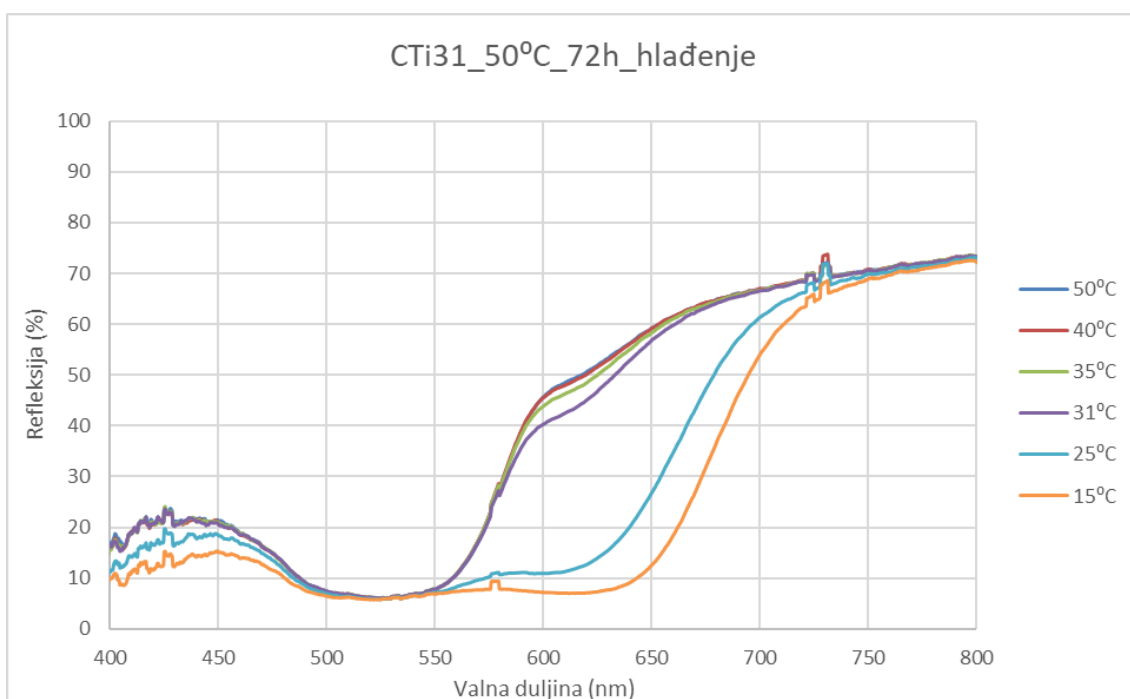
Slika 30. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 48 sati (zagrijavanje)



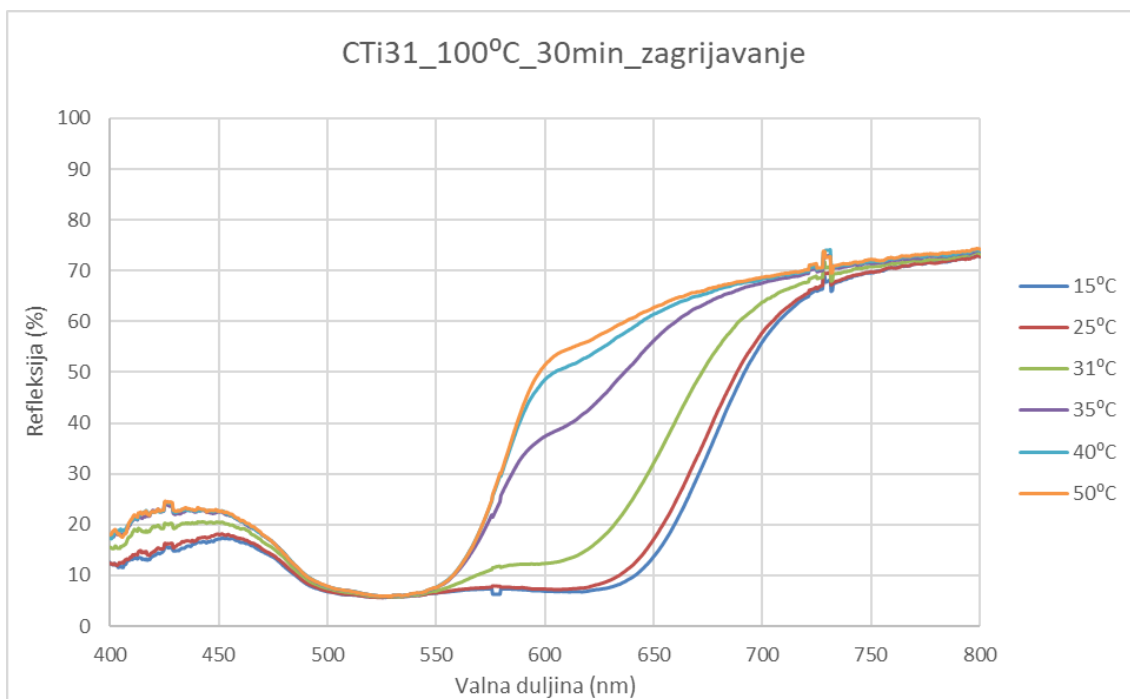
Slika 31. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 48 sati (hlađenje)



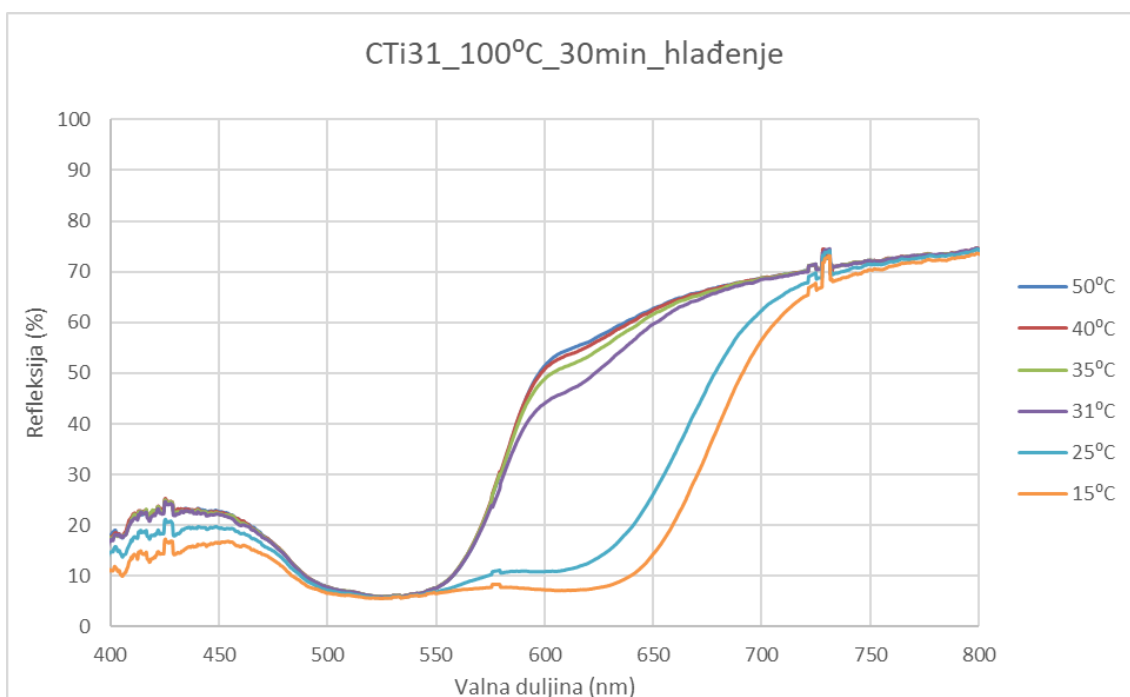
Slika 32. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 72 sata (zagrijavanje)



Slika 33. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 50°C na 72 sata (hlađenje)



Slika 34. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 100°C na 30 minuta (zagrijavanje)



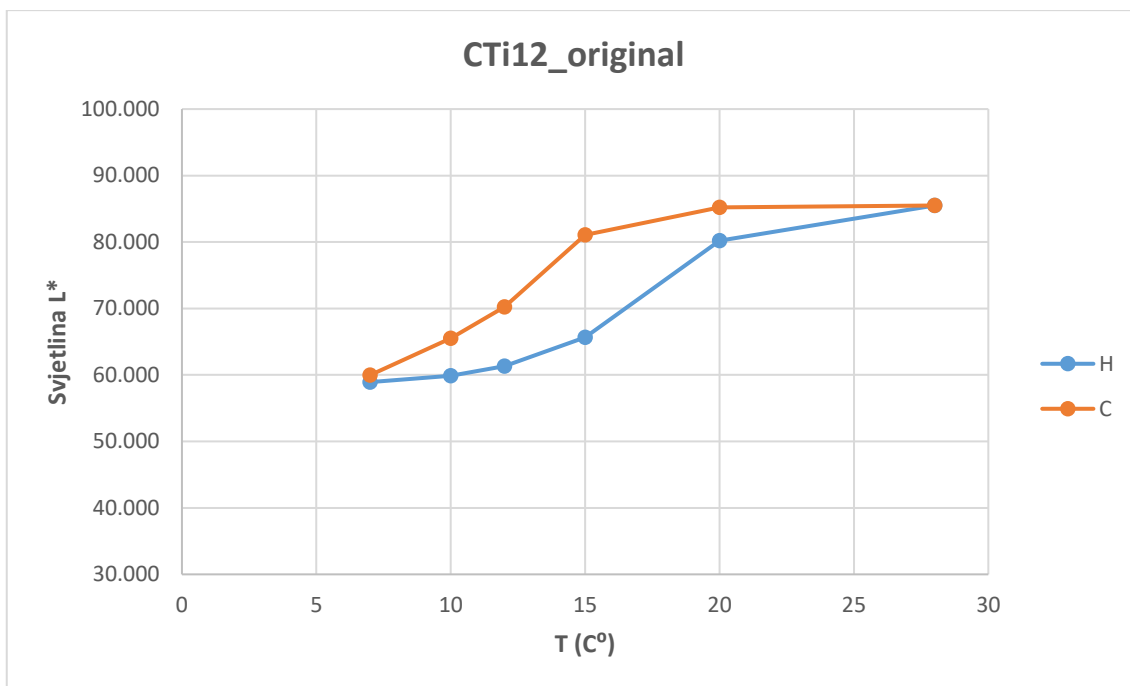
Slika 35. Krivulje spektralne refleksije otisnutog uzorka otiska CTi31 izloženog temperaturi 100°C na 30 minuta (hlađenje)

## 4.2. Kolorimetrijski parametri boje

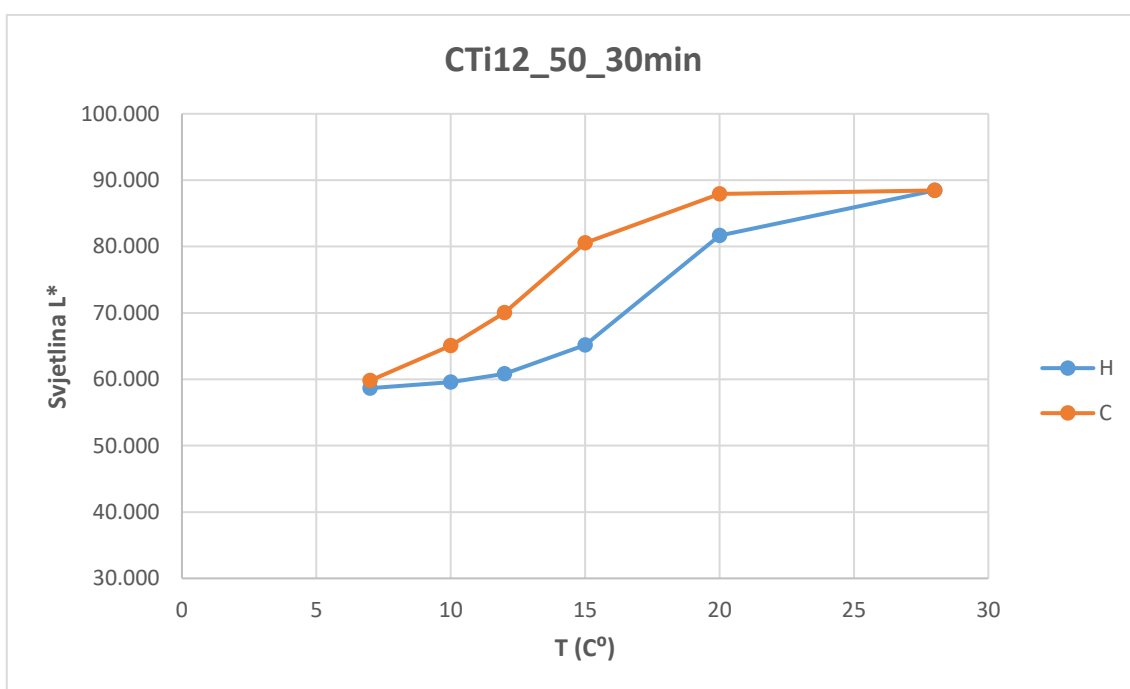
Slike (36-89) prikazuju ovisnosti kolorimetrijskih parametara boje  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  u ovisnosti o temperaturi. Slike prikazuju histereze pojedinih uzoraka koje su nastale procesima zagrijavanja/hlađenja, na taj način je prikazan i put boje. Plavi simboli na slikama prikazuju put zagrijavanja, dok narančasti predstavljaju put hlađenja. Budući da su vršena istraživanja na uzorcima TC boja dviju različitih temperatura aktivacije (TA), slike su podijeljene na dva dijela, za termokromne otiske boja CTI12 i CTI31. Oznaka „H“ u legendi na slikama označava zagrijavanje, dok „C“ označava proces hlađenja. „Original“ u legendi označava netretirani uzorak.

### 4.2.1. Kolorimetrijski parametri boje CTI12

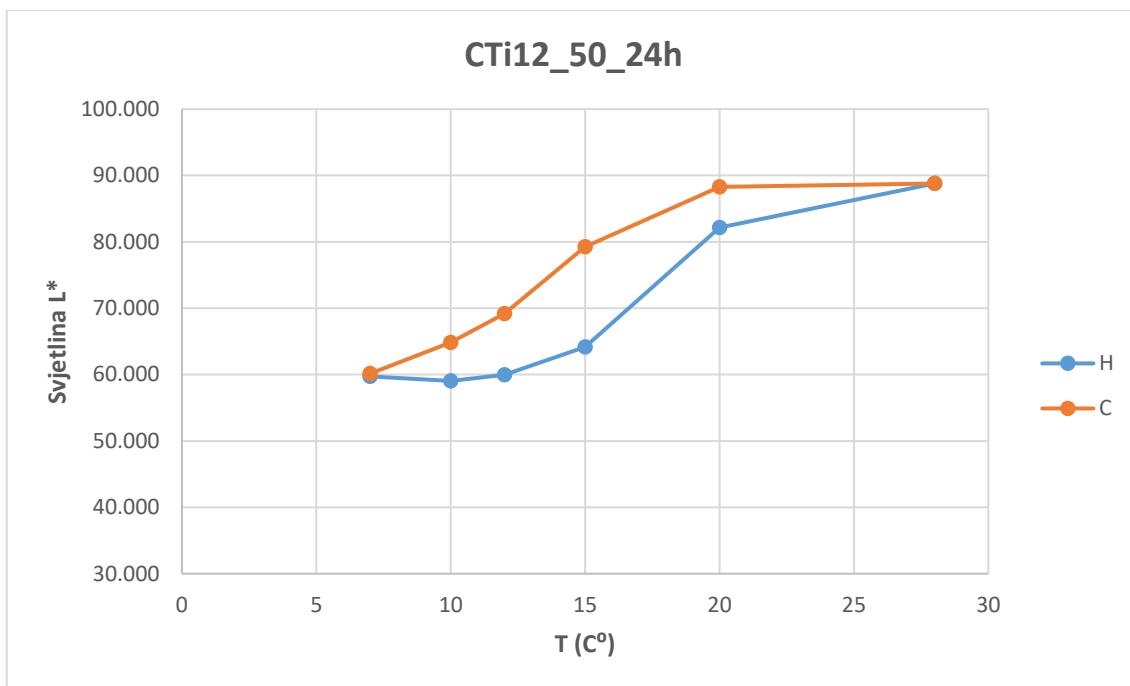
Prilikom uspoređivanja histereza uzoraka CTI12 TC otisaka koji su izloženi visokim temperaturama u definiranim vremenskim razdobljima (Slike 36 – 41.), može se primijetiti kako dolazi do promjene oblika histereze djelovanjem temperature. Promjena u padu svjetline ( $L^*$ ) nastaje nakon izlaganja uzorka na temperaturi 50°C u vremenskom periodu od 48 sati (Slika 39.). Izlaganje termokromnog uzorka na temperaturi od 100°C na 30 minuta (Slika 42.) daje slične rezultate onima koji su prikazani za uzorak od 50°C na 48 sati i 72 sata (Slike 39 i 40). Prema tome, izlaganje uzorka ekstremno visokoj temperaturi (100°C) na kratak period ima sličan utjecaj na promjenu oblika i površine histereze kao i duže izlaganje uzorka na nižoj temperaturi (50°C). Kod svih uzoraka koji su izlagani visokoj temperaturi dolazi do porasta svjetline ( $L^*$ ) u odnosu na netretirani uzorak na temperaturi od 28°C (zagrijavanje), te do pada svjetline na 25°C (hlađenje). Na slici 44. prikazano je kako izlaganje uzorka temperaturi od 100°C na 30 minuta ima veći utjecaj na promjenu svjetline ( $L^*$ ) ili histereze u odnosu na uzorak koji je izložen u istom vremenskom periodu na temperaturu od 50°C.



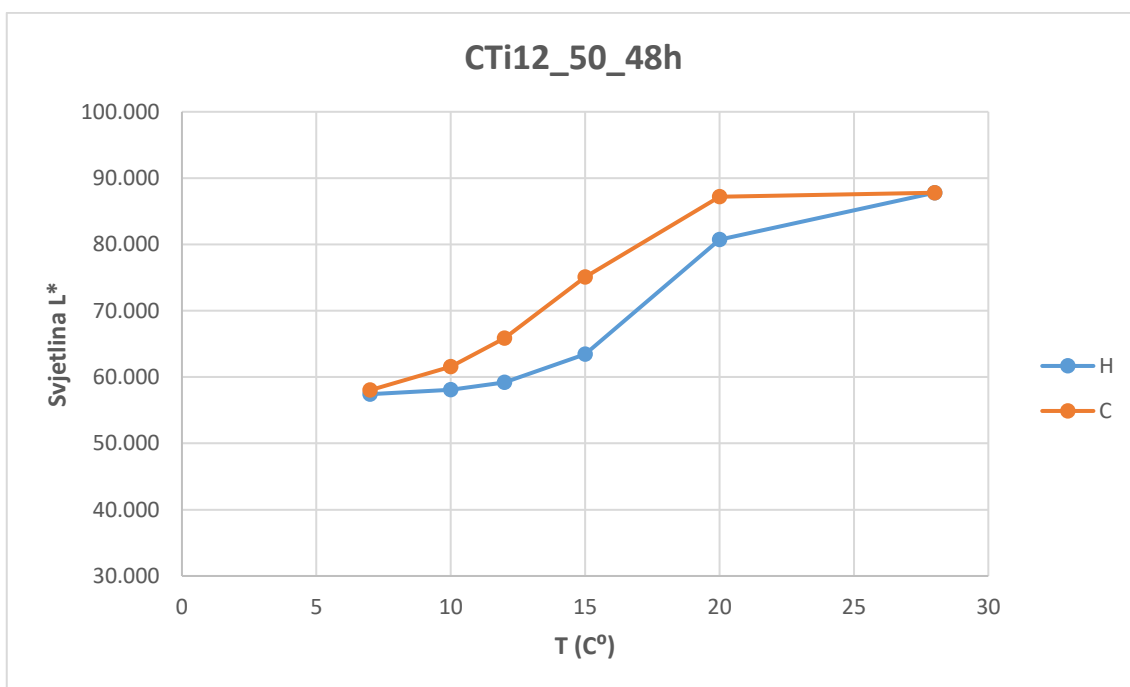
Slika 36. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod netretiranog uzorka otiska boje CTI12 (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



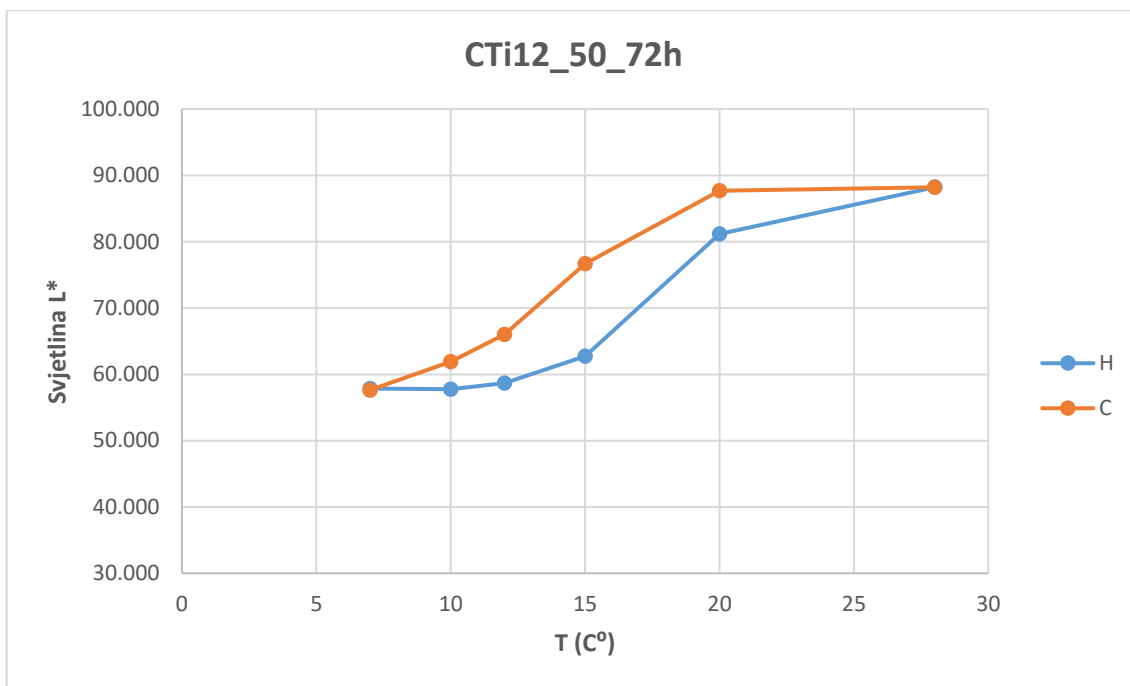
Slika 37. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



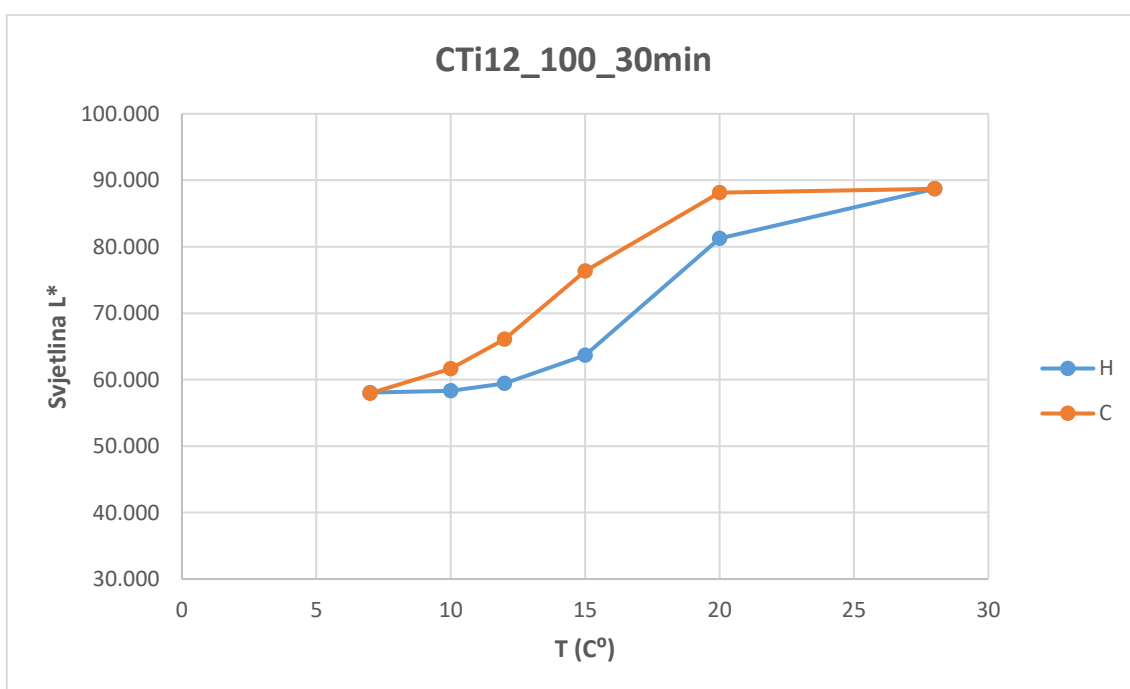
Slika 38. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



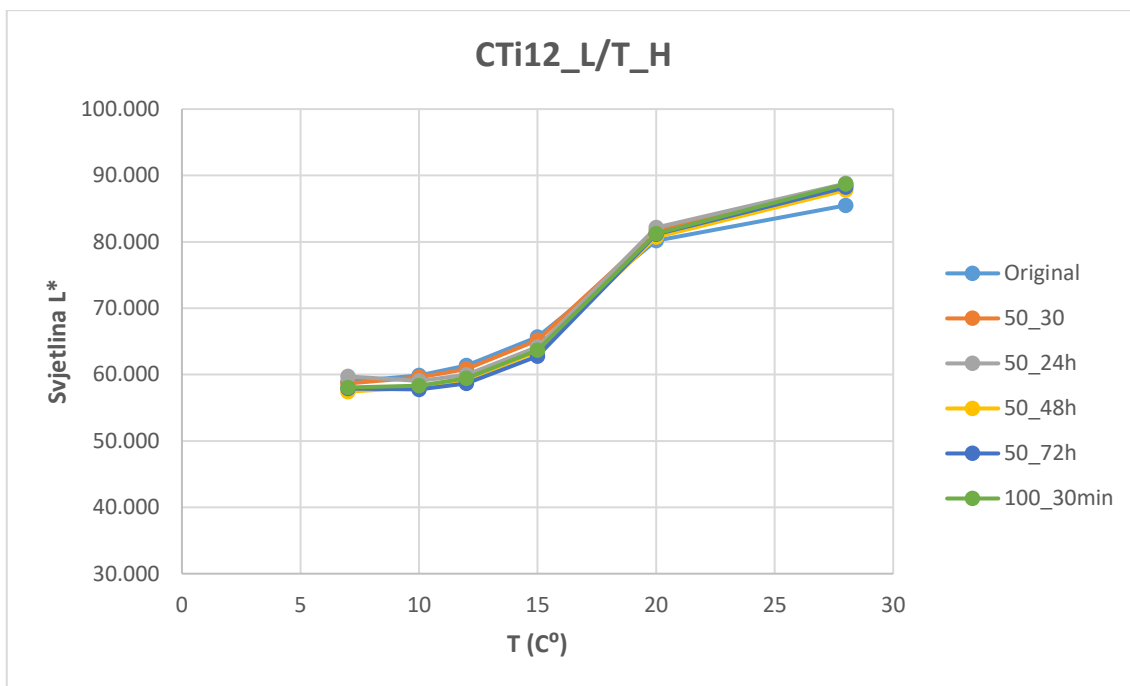
Slika 39. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



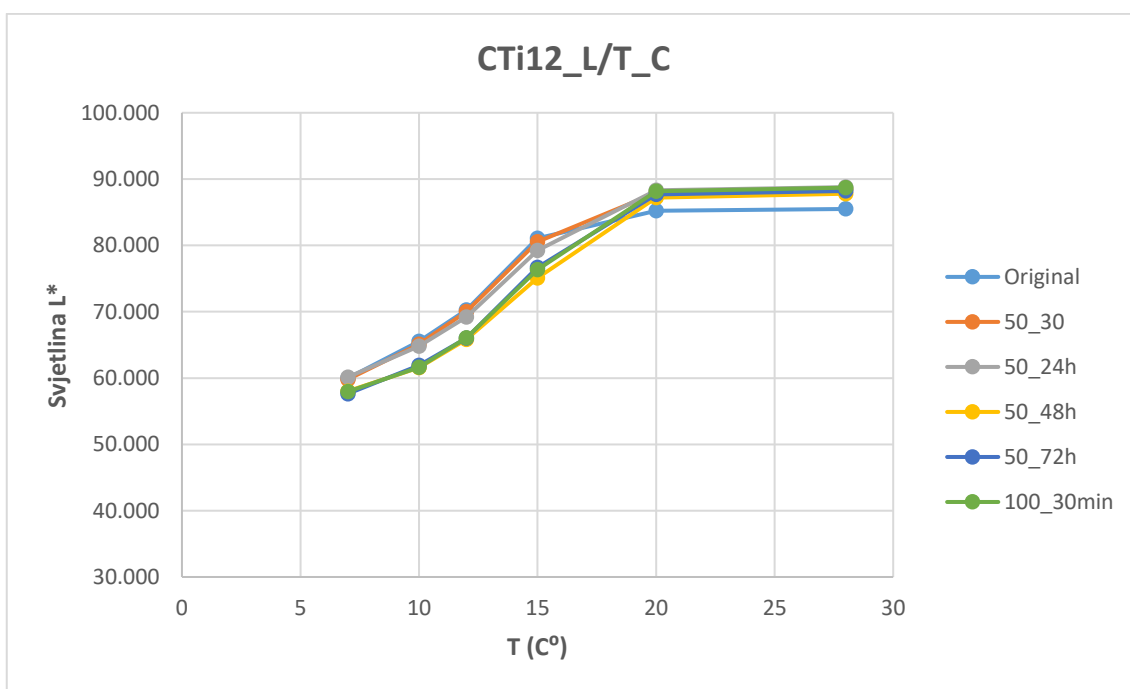
Slika 40. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi12 izloženog temperaturi od 50°C na 72 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 41. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi12 izloženog temperaturi od 100°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

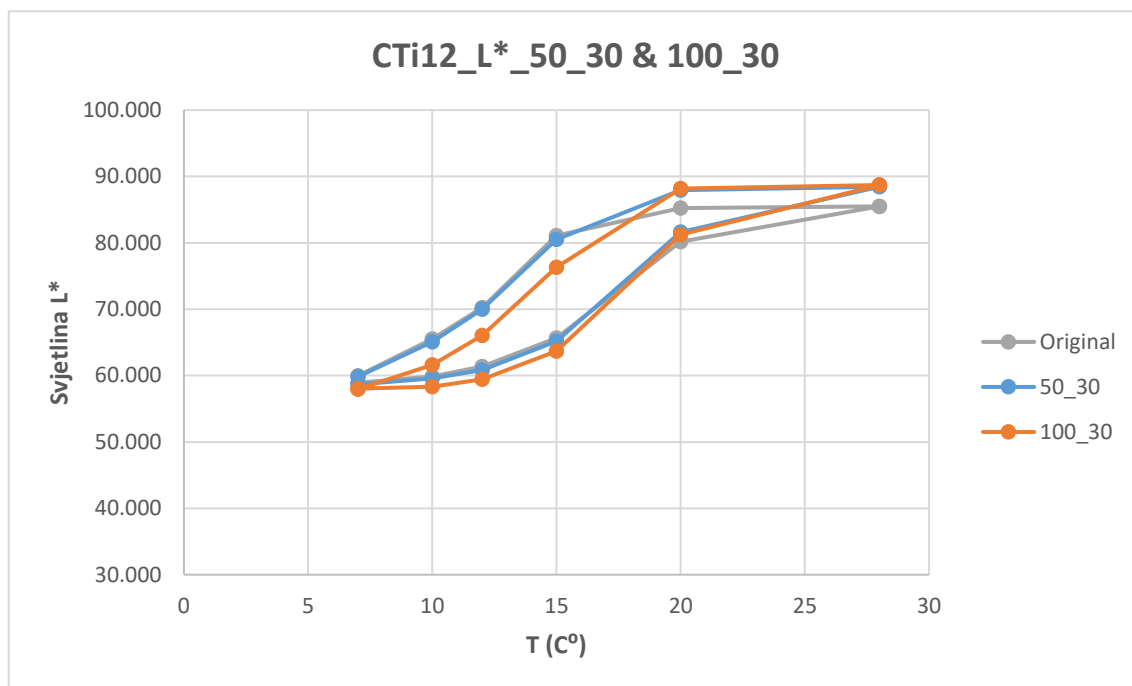


Slika 42. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi12 za proces zagrijavanja



Slika 43. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi12 za proces hlađenja



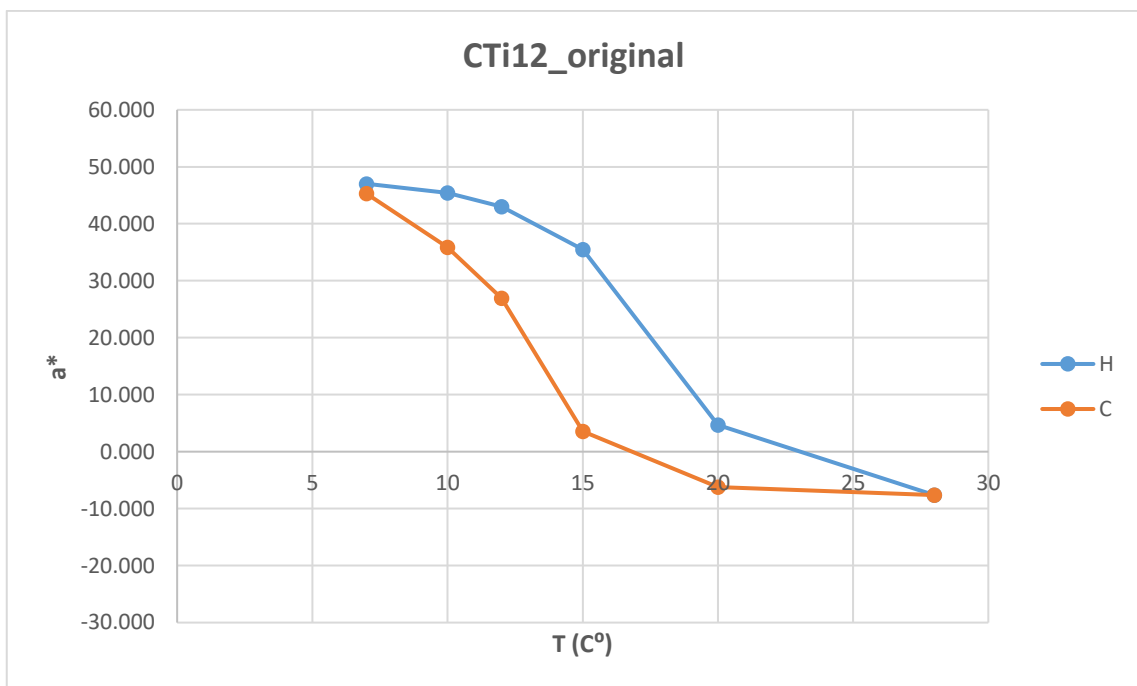


Slika 44. Usporedba ovisnosti svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTI12 izloženih na temperaturama od  $50^{\circ}\text{C}$  i  $100^{\circ}\text{C}$  na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

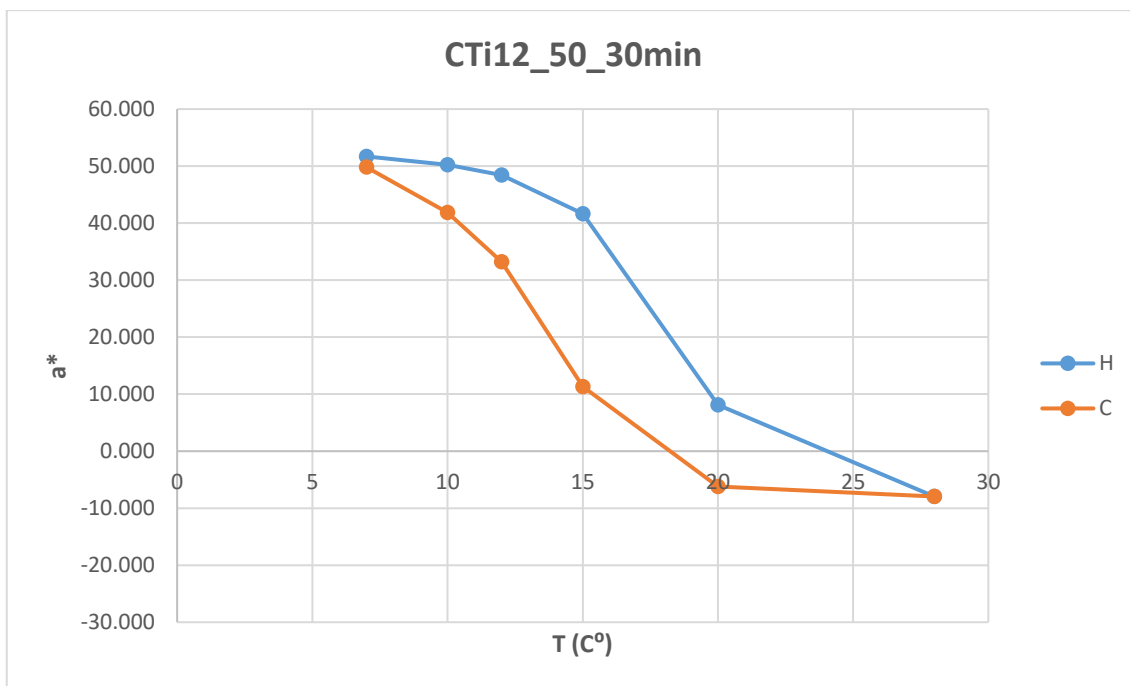
Sljedeće slike (Slika 45. - 53.) prikazuju ovisnost komponente kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi otiska (T). iz njih je moguće vidjeti put boje i histerezu. Zagrijavanje je označeno plavom bojom na slici, dok je hlađenje označeno crvenom bojom. „Original“ u legendi označava netretirani uzorak.

Slike 45 – 53 pokazuju kako dolazi do promjene kolorimetrijskog parametra  $a^*$  tokom cijelog procesa zagrijavanje/hlađenje kod svih uzoraka koji su izloženi visokoj temperaturi na određeni vremenski period. Najveće promijene mogu se primijetiti na temperaturama od  $12^{\circ}\text{C}$  i  $15^{\circ}\text{C}$ . Prilikom procesa zagrijavanje/hlađenje vrijednosti kolorimetrijskog parametra  $a^*$  rastu u odnosu na netretirani uzorak s tim da duže izlaganje visokoj temperaturi daje veći porast  $a^*$  vrijednosti. To znači da dolazi do promjene obojenja uzorka prema crvenijim tonovima. S obzirom da na aktivacijskoj temperaturi obojenje uzorka postaje narančasto i da nakon izlaganja visokoj temperaturi kolorimetrijski parametar  $a^*$  ide više prema crvenoj boji, može se zaključiti kako žuta konvencionalna boja gubi ton, te obojenje na temperaturi aktivacije postaje crvenije u odnosu na netretirani uzorak koji nije izlagan visokoj temperaturi. Treba istaknuti kako do veće promjene kolorimetrijskog parametra  $a^*$  dolazi na temperaturi od  $15^{\circ}\text{C}$  koja je

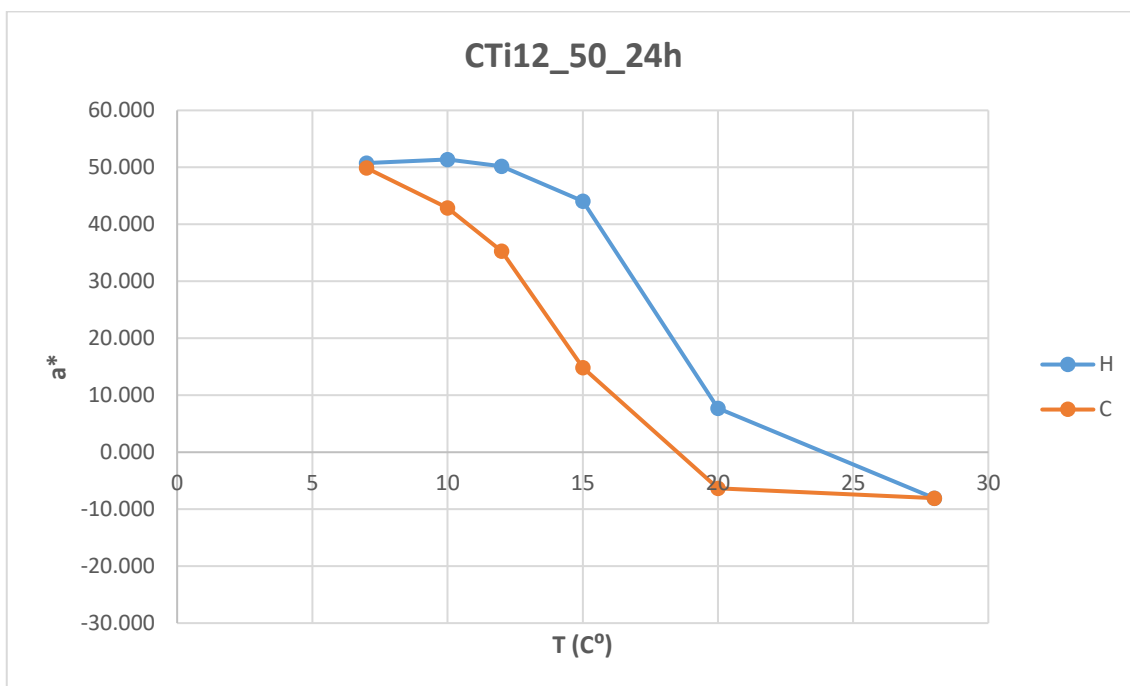
iznad temperature aktivacije ( $12^{\circ}\text{C}$ ). Na Slici 46. vidljivo je kako na kratkom izlaganju (30 min) visokoj temperaturi, dolazi do porasta kolorimetrijskog parametra  $a^*$  prilikom zagrijavanja, te nakon dužeg izlaganja uzorka temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$ , ne dolazi do većeg porasta kolorimetrijskog parametra  $a^*$ . U odnosu na zagrijavanje uzorka, prilikom njegovog hlađenja, što je duže uzorak izložen visokoj temperaturi veći je porast kolorimetrijskog parametra  $a^*$  (Slika 52.). Kada se usporede uzorci koji su izloženi na vremenski period od 30 minuta na temperaturama od 50 i  $100^{\circ}\text{C}$ , vidljivo je kako veći utjecaj na kolorimetrijski parametar  $a^*$  ima izlaganje većoj temperaturi.



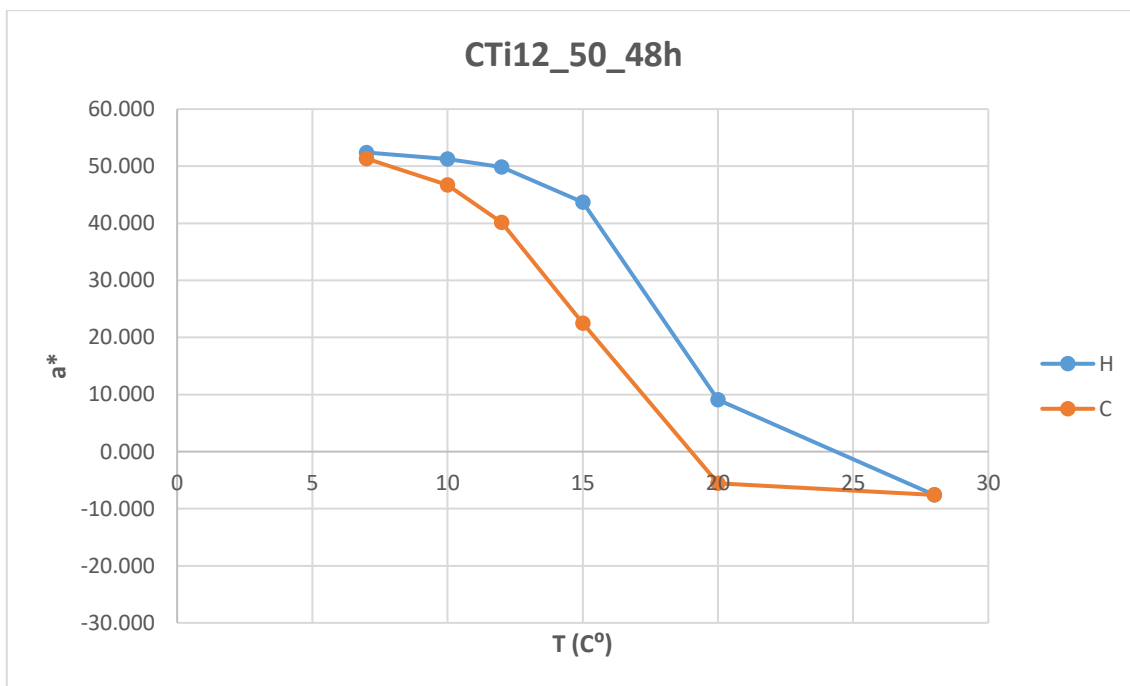
Slika 45. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod originalnog (netretiranog) uzorka otiska boje CTI12 (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



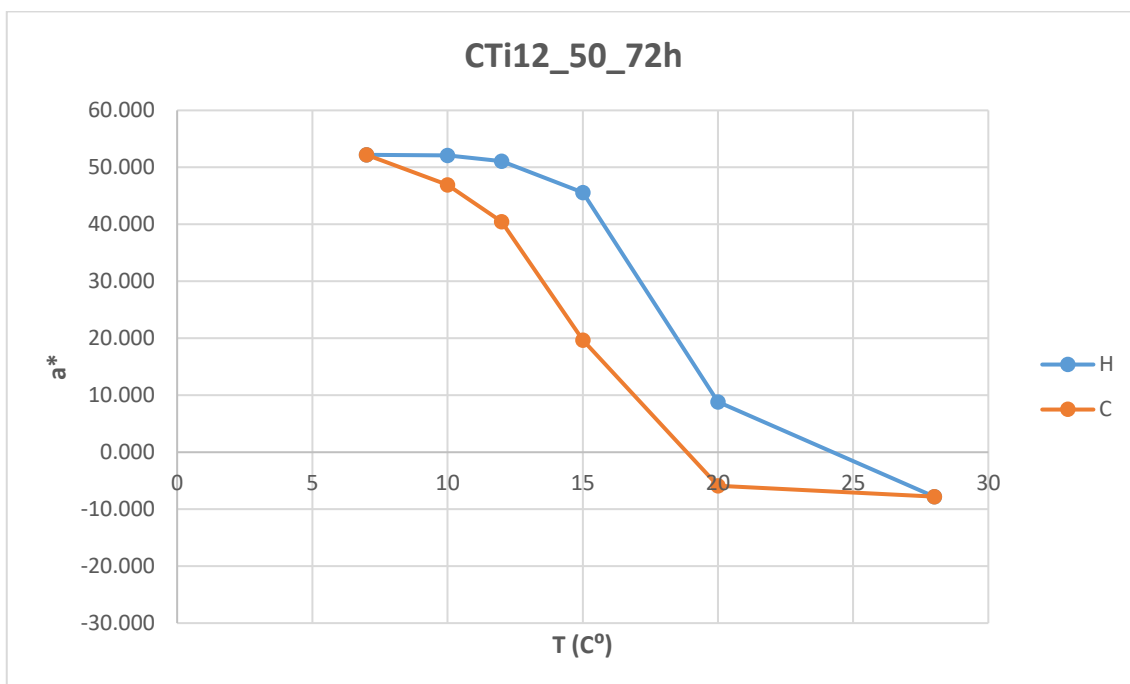
Slika 46. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi12 izloženog na temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



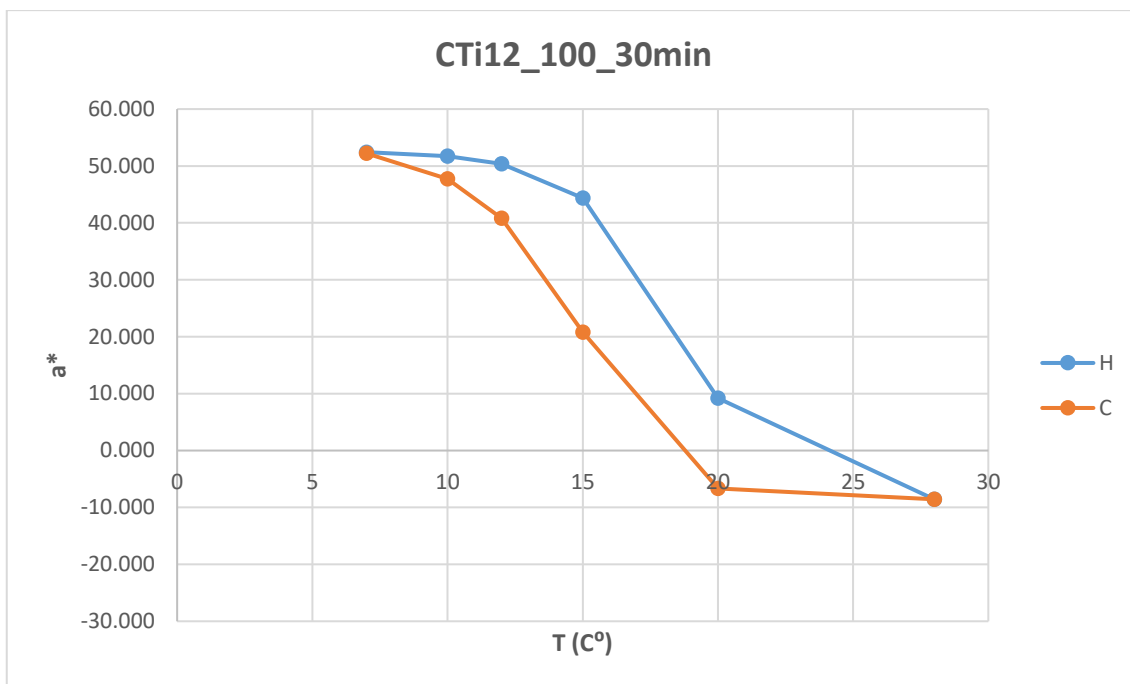
Slika 47. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi12 izloženog na temperaturi od 50°C na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



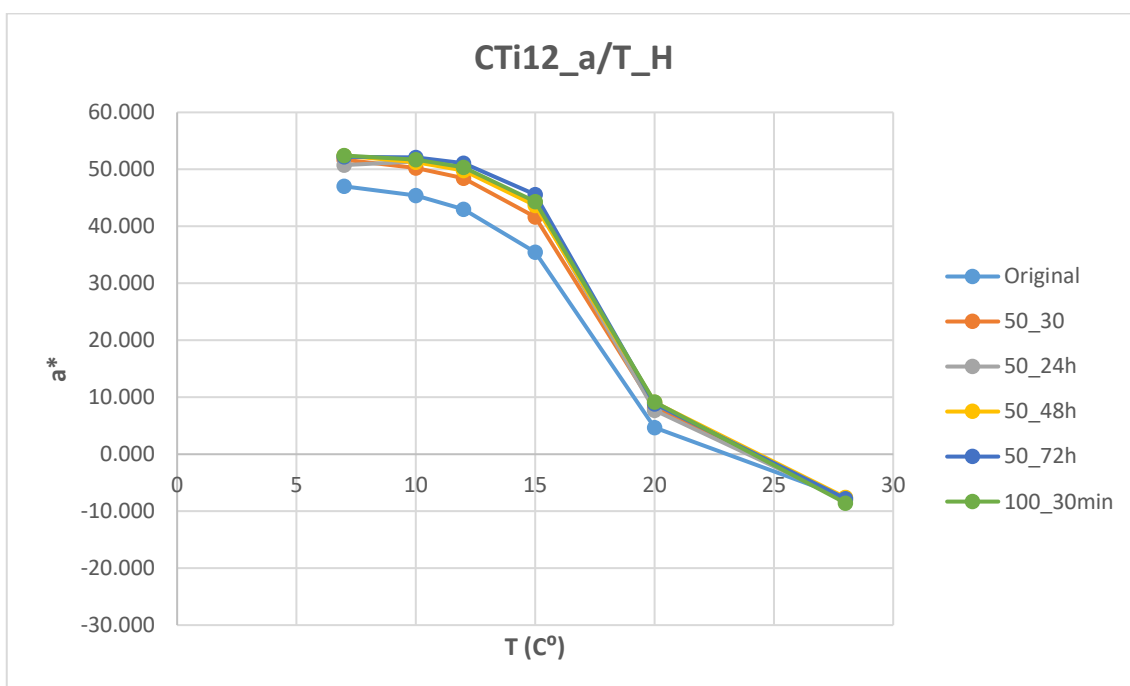
Slika 48. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog na temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



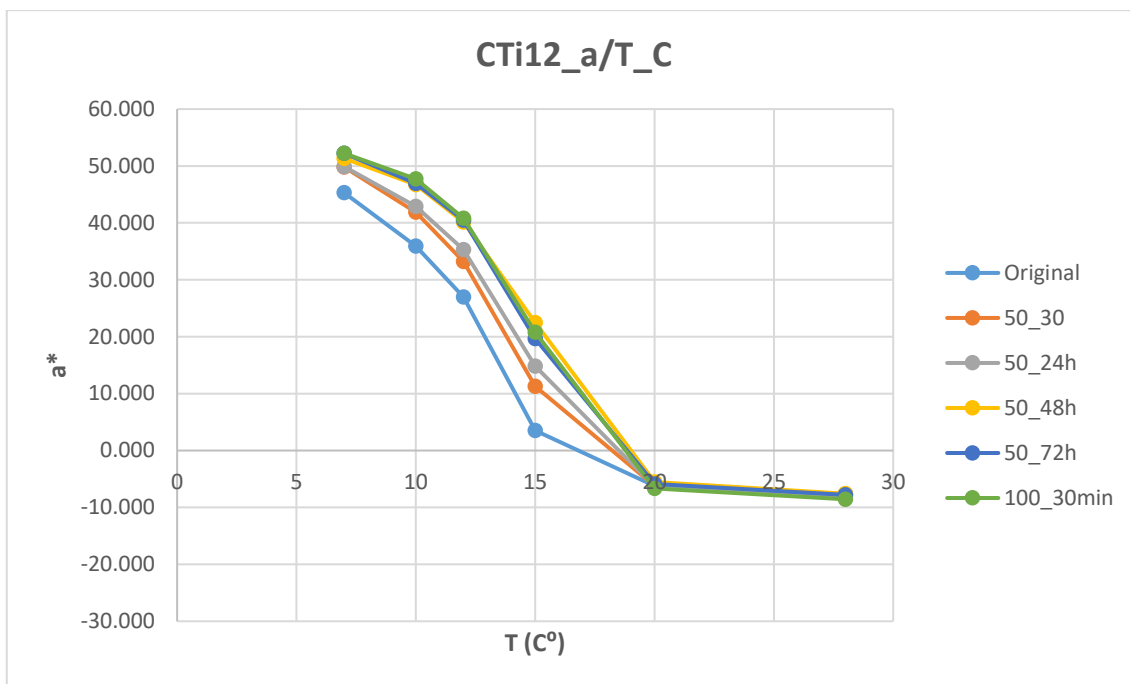
Slika 49. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog na temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 72 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



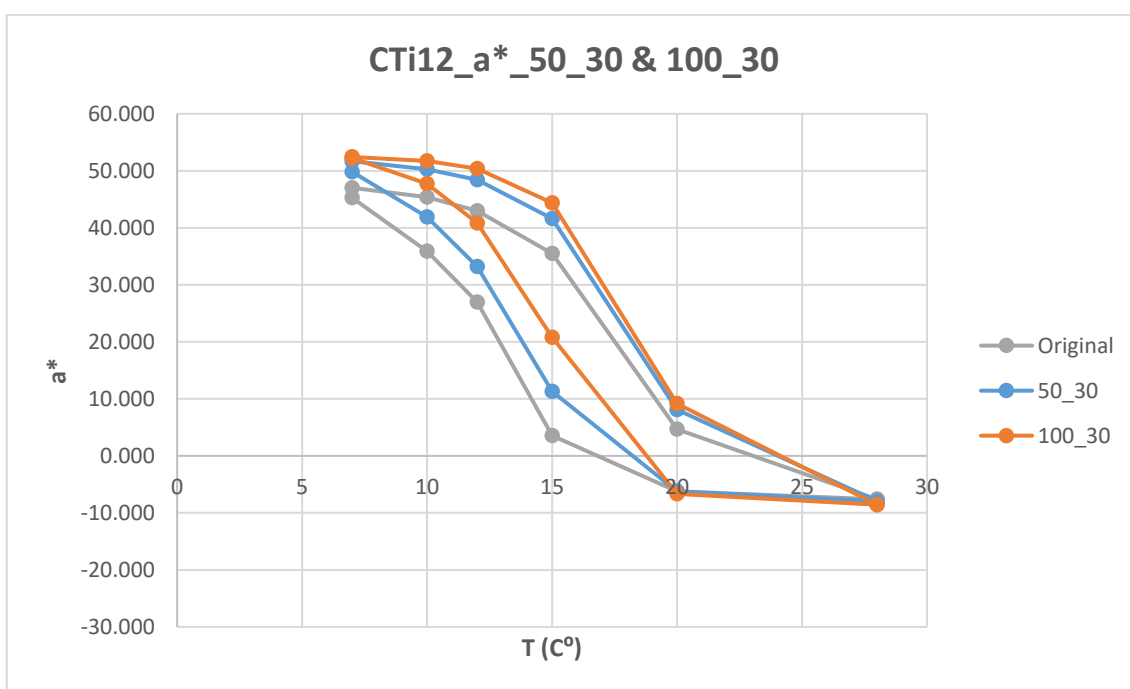
Slika 50. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog na temperaturi od 100°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 51. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTI12 (zagrijavanje)



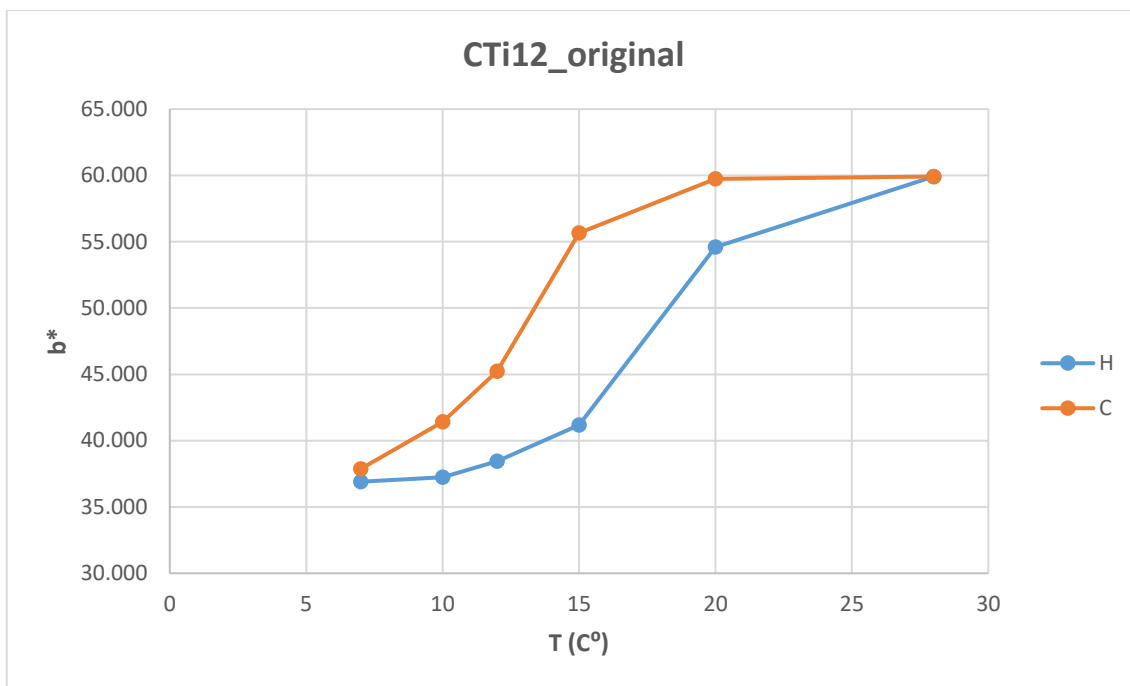
Slika 52. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTI12 (hlađenje)



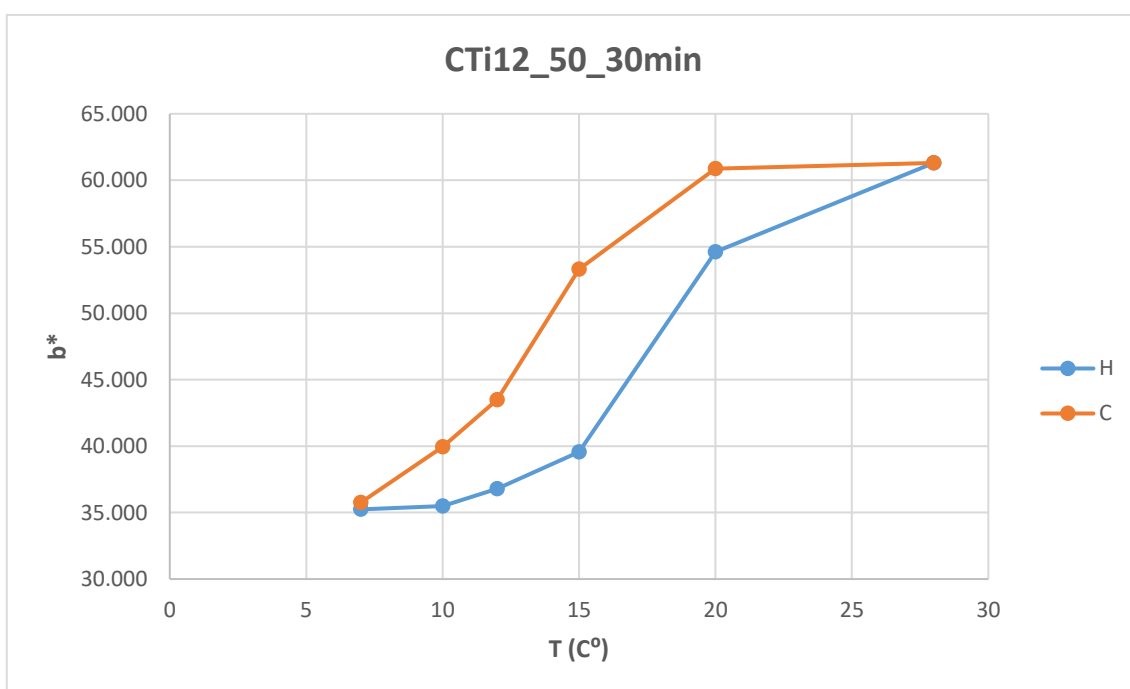
Slika 53. Usporedba ovisnosti kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTI12 izloženih na temperaturama od 50°C i 100°C na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

Ovisnost kolorimetrijskog parametra  $b^*$  o temperaturi uzorka prikazana je na Slikama 54. do 62. Kolorimetrijski parametar  $b^*$  u CIELAB prostoru boja putuje od plave boje ( $-b^*$ ) prema žutoj ( $+b^*$ ). Postupak zagrijavanja uzorka prikazan je plavom bojom, dok je hlađenje prikazano crvenom bojom. „Original“ u legendi označava netretirani uzorak.

Slike 55 do 59 pokazuju kako dolazi do smanjenja vrijednosti kolorimetrijskog parametra  $b^*$  na uzorcima koji su izloženi visokim temperaturama u odnosu na netretirani uzorak (Slika 54). Na temperaturama od 7, 10, 12 i 15°C prilikom procesa zagrijavanje/hlađenje, na svim uzorcima koji su izloženi visokim temperaturama (Slike 55 – 59) kolorimetrijski parametar  $b^*$  pada u odnosu na netretirani uzorak. Na temperaturi od 20°C prilikom hlađenja vrijednost kolorimetrijskog parametra  $b^*$  raste na svim uzorcima izloženim visokoj temperaturi (Slike 55 - 59), dok prilikom zagrijavanja nije primijećena značajna razlika. Na temperaturi od 28°C vrijednosti  $b^*$  svih tretiranih uzoraka opadaju u odnosu na netretirani uzorak. Slika 60 i Slika 61 pokazuju promjenu kolorimetrijskih parametara  $b^*$  kod uzoraka CTI12 u odnosu na promjenu temperature. Vidljivo je kako produljenje izlaganja uzoraka visokim temperaturama utječe na povećanje razlike kolorimetrijskog parametra  $b^*$  u odnosu na netretirani uzorak. Kada se usporede uzorci koji su izloženi na vremenski period od 30 minuta na temperaturama od 50 i 100°C (Slika 62), vidljivo je kako veći utjecaj na kolorimetrijski parametar  $b^*$  ima izlaganje većoj temperaturi.

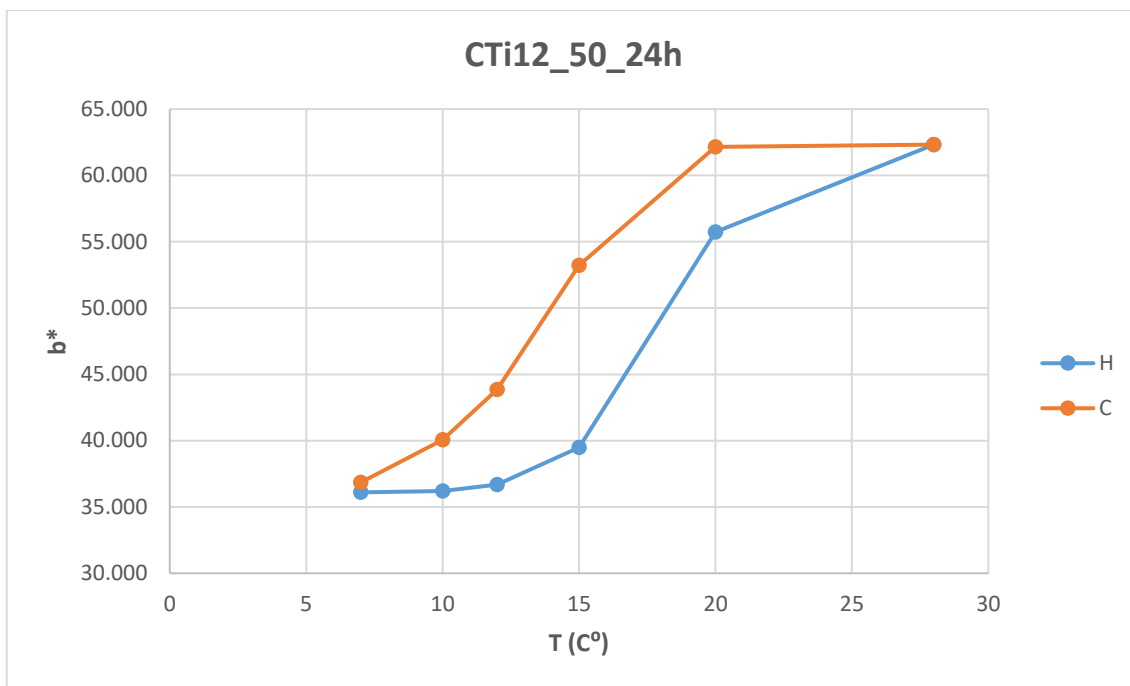


Slika 54. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod originalnog (netretiranog) uzorka boje CTI12 (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

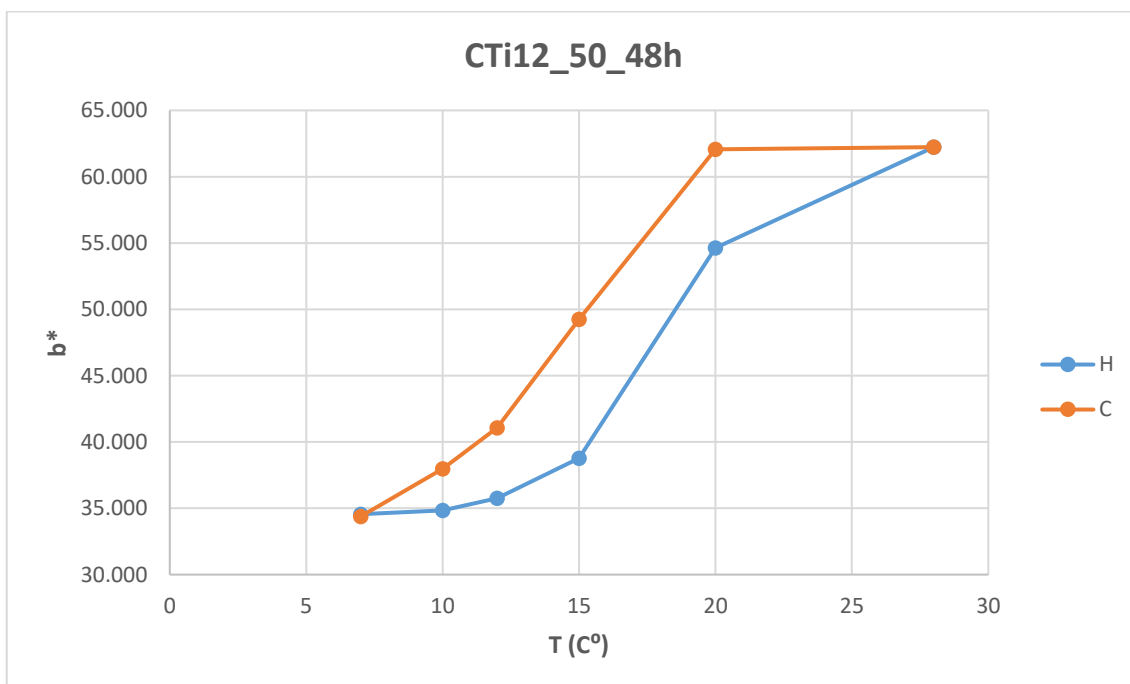


Slika 55. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

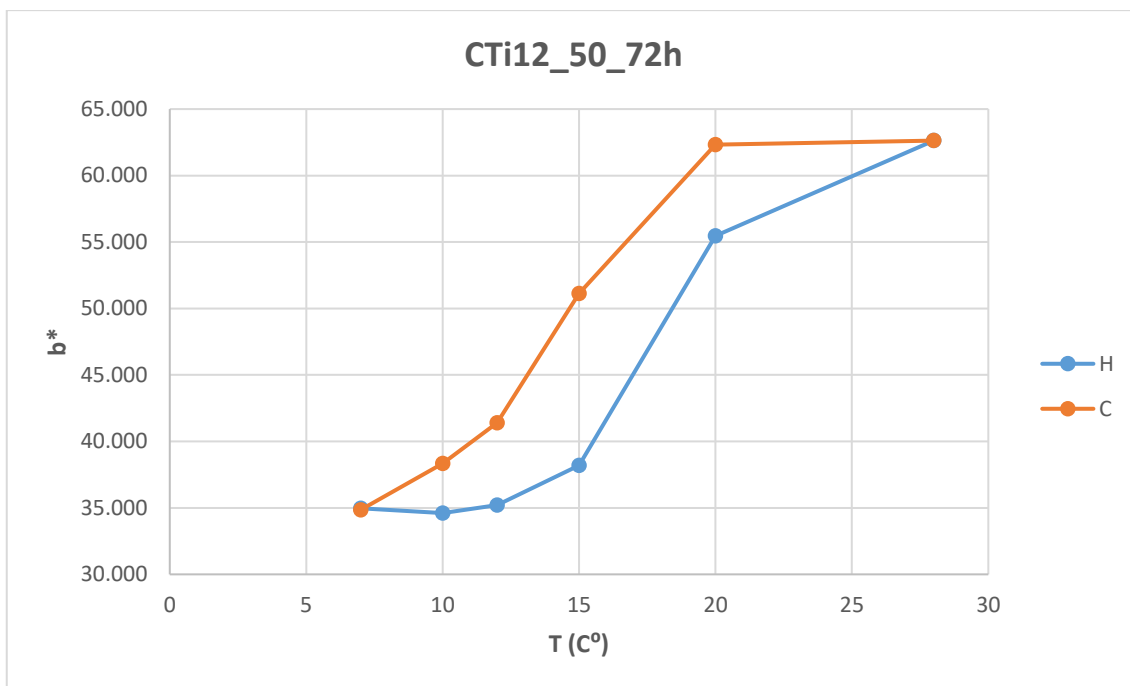




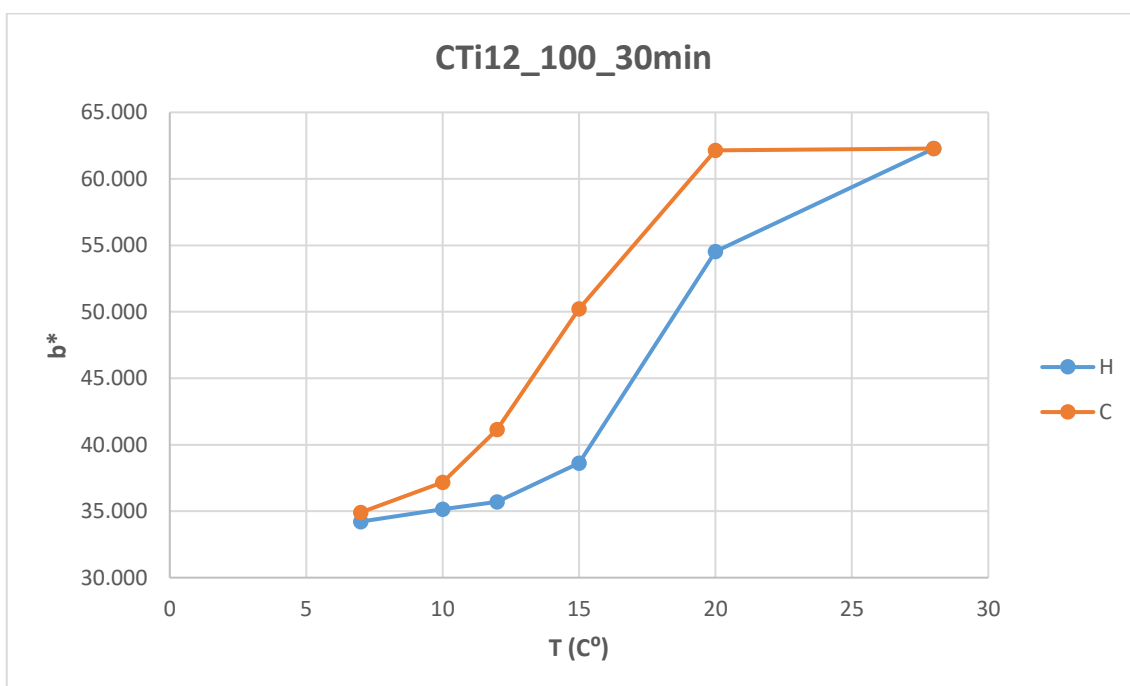
Slika 56. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od 50°C na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



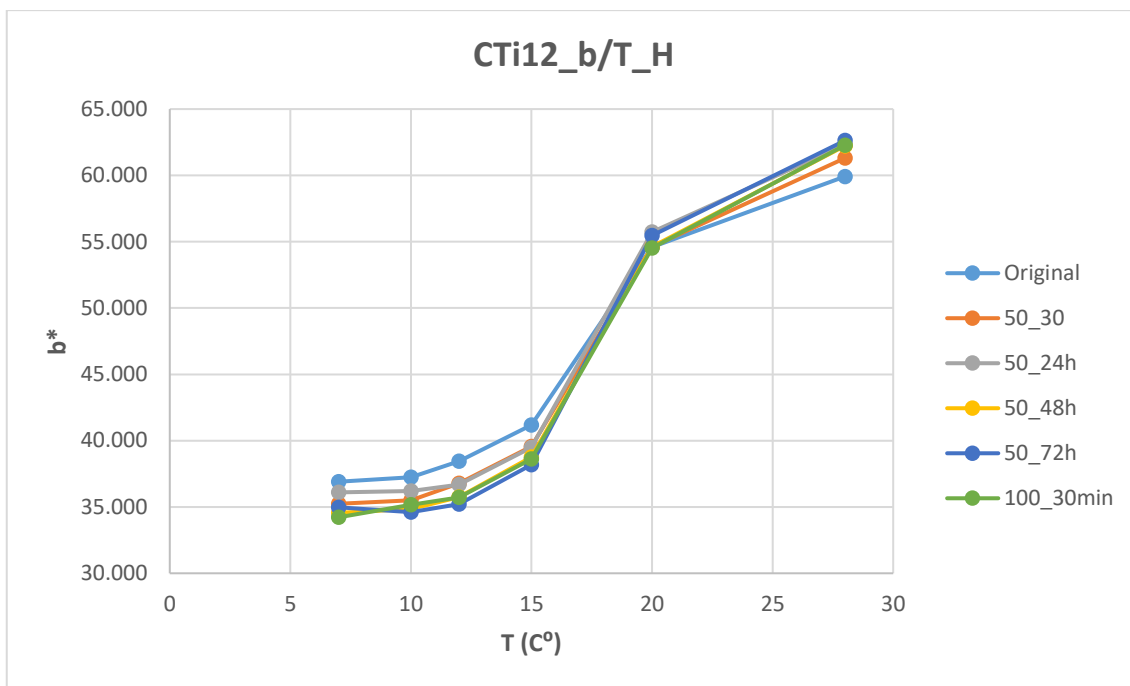
Slika 57. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od 50°C na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



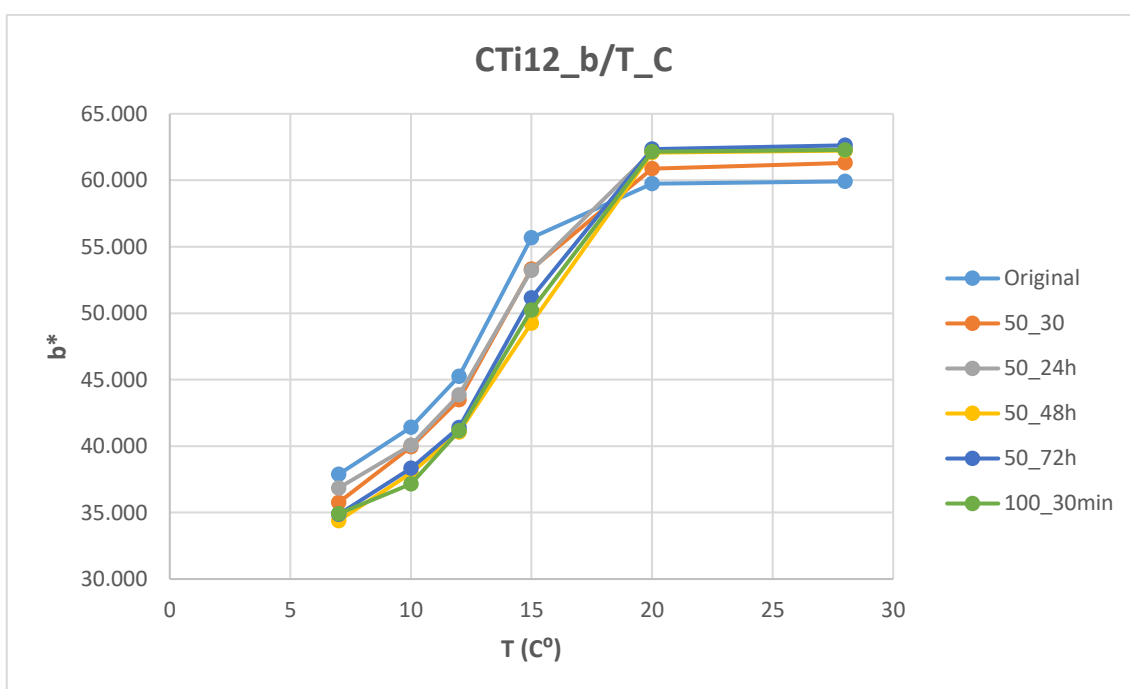
Slika 58. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 72 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



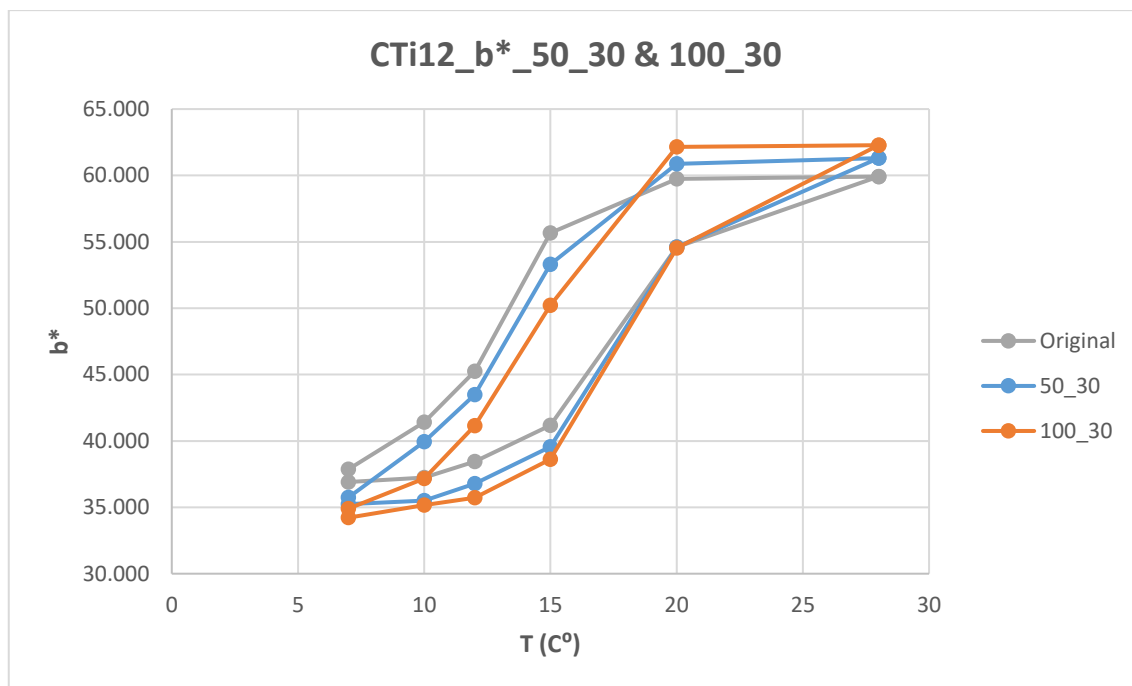
Slika 59. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI12 izloženog temperaturi od  $100^{\circ}\text{C}$  na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 60. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi12 (zagrijavanje)



Slika 61. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi12 (hlađenje)

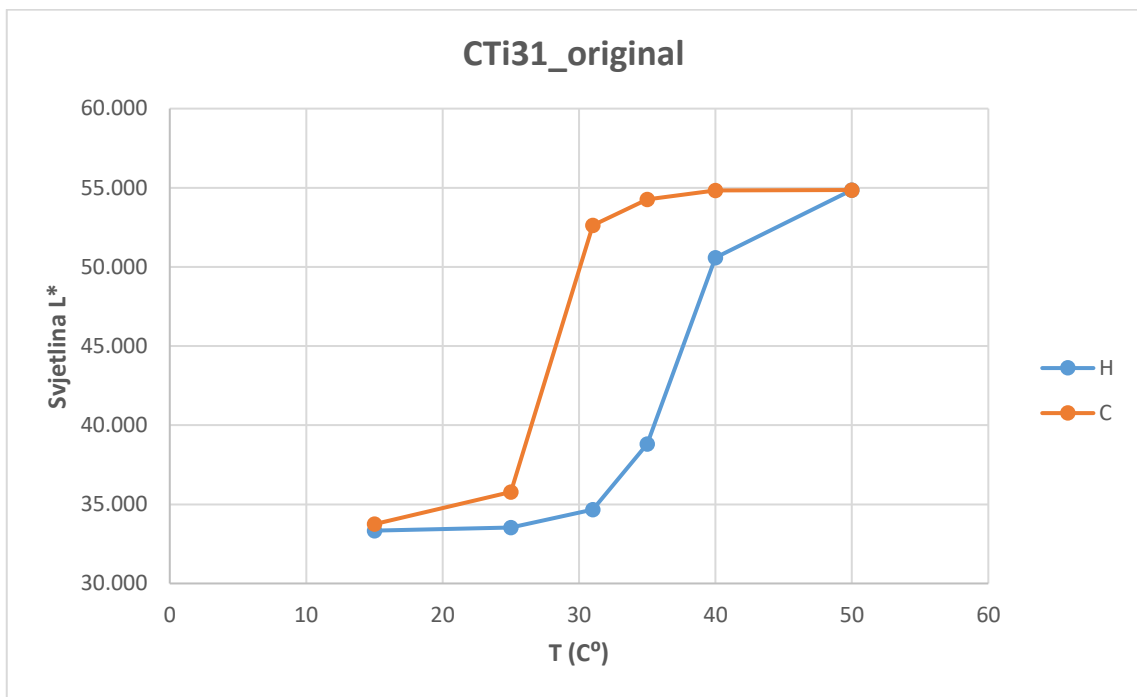


Slika 62. Usporedba ovisnosti kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTI12 izloženih na temperaturama od 50°C i 100°C na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

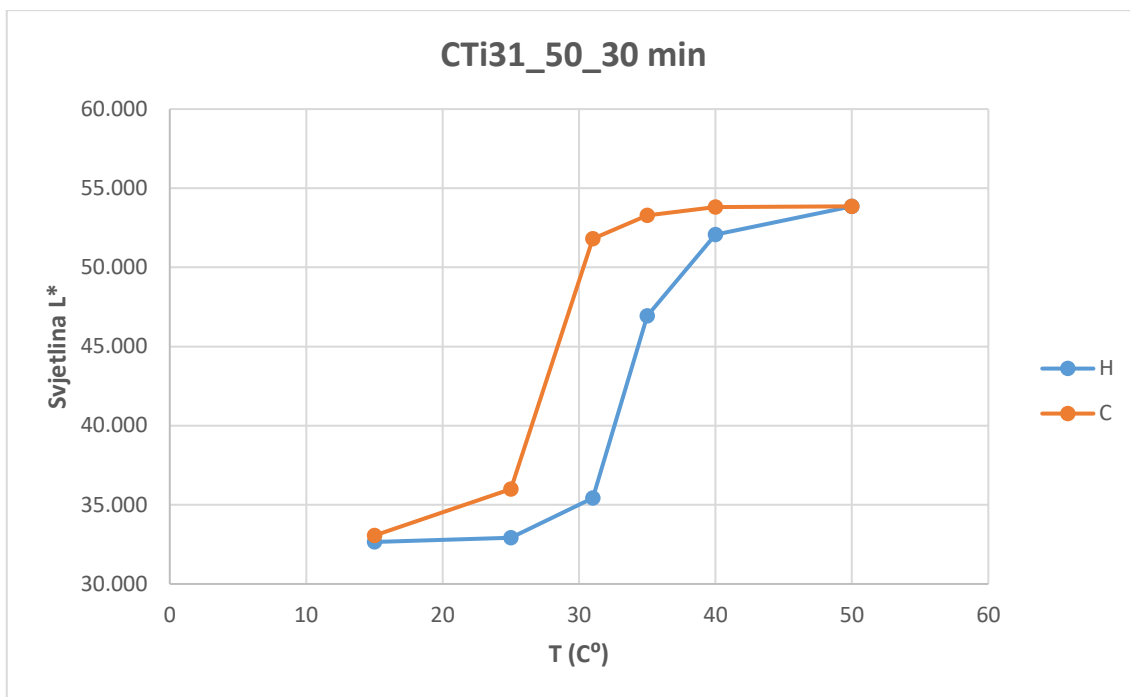
#### 4.2.2. Kolorimetrijski parametri boje CTI31

Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) u odnosu na temperaturu (T) za uzorke CTI31 prikazana je na slikama 63 – 71. Kod uzoraka koji izloženi na temperaturi od 50°C na određeni period, može se primijetiti kako prilikom zagrijavanja na temperaturi 31°C svjetlina na testiranim uzorcima raste u odnosu na netretirani uzorak. Kod uzorka koji je izložen temperaturi 50°C na 30 minuta, na 31°C ne postoji značajna razlika u porastu svjetline. Na uzorcima koji su duže izloženi temperaturi od 50°C ili na uzorku koji je izložen na 100°C, vidi se značajnija razlika promijene svjetline  $L^*$  na temperaturi aktivacije ( $T_A = 31^\circ\text{C}$ ). Najveća promjena svjetline u odnosu na netretirani uzorak, primjećuje se kod svih testiranih uzoraka na temperaturi od 35°C. Kod svih testiranih uzoraka na navedenoj temperaturi svjetlina  $L^*$  raste, gdje je veliki porast svjetline u odnosu na netretirani uzorak i na uzorcima koji su izloženi 50°C na 30 minuta i 24 sata. Nakon toga porast svjetline je blaži. Razlika u porastu svjetline u odnosu na netretirani uzorak može se primijetiti i na temperaturi od 40°C (zagrijavanje). Taj porast je približan porastu svjetline na 31°C. Postupak hlađenja ne pokazuje značajno djelovanje na uzorke koji su izlagani visokim

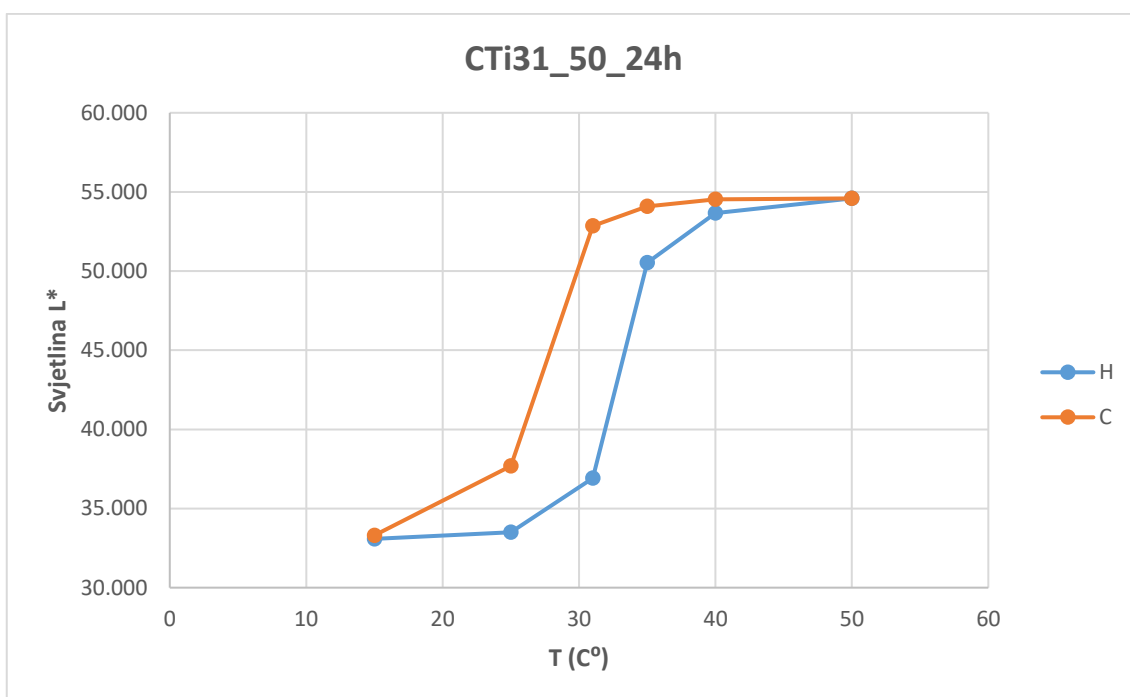
temperaturama. Kod usporedbe uzoraka koji su izloženi temperaturi od 50 i 100°C na vremenski period od 30 minuta (Slika 71.) vidljivo je kako uzorak koji je izložen temperaturi 100°C ima manju površinu histereze te je histereza pomaknuta prema svjetlijim tonovima. To znači da izlaganje višoj temperaturi na isti vremenski period ima veći utjecaj na termokromni uzorak.



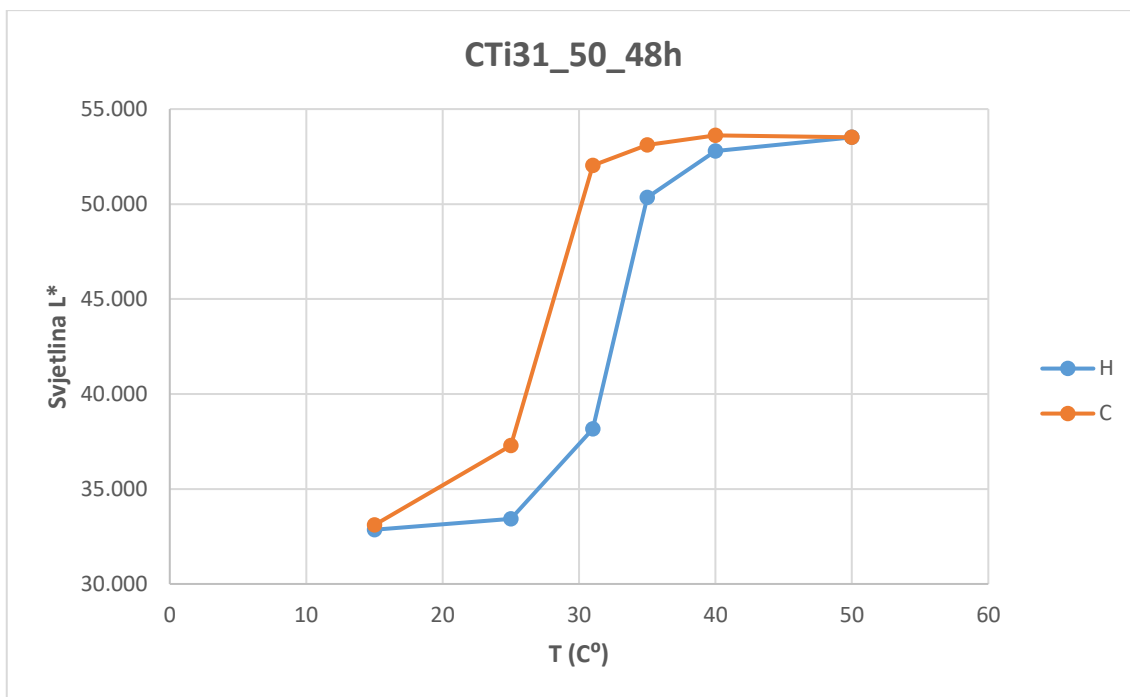
Slika 63. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod originalnog (netretiranog) uzorka otiska boje CTI31 (H – proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



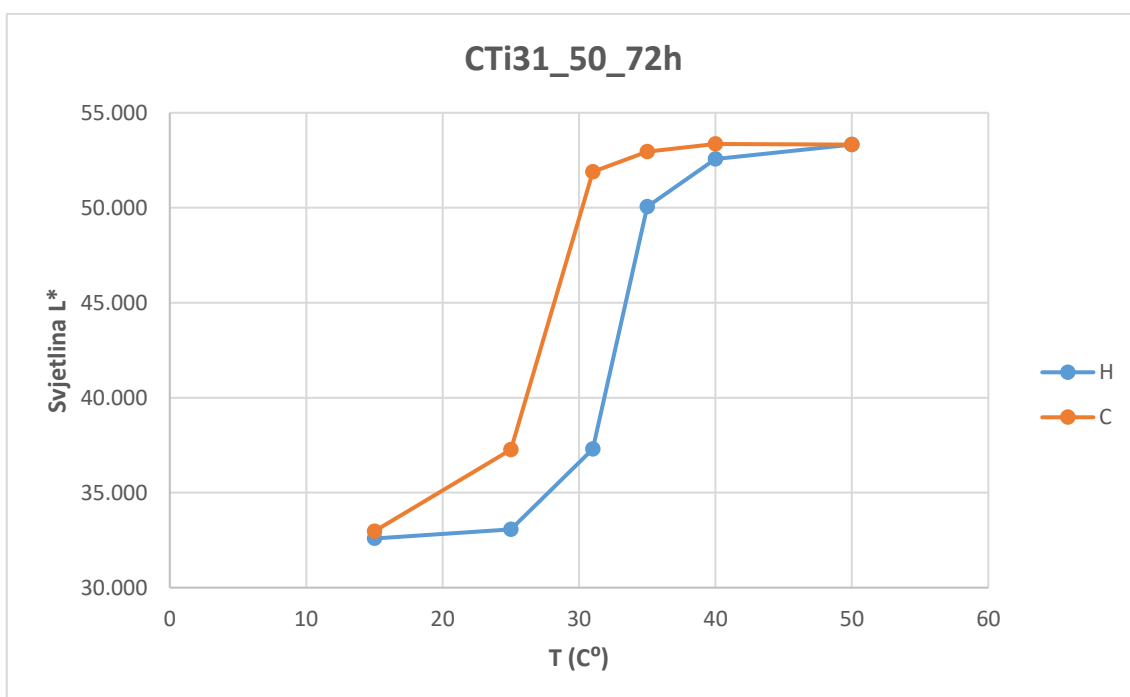
Slika 64. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



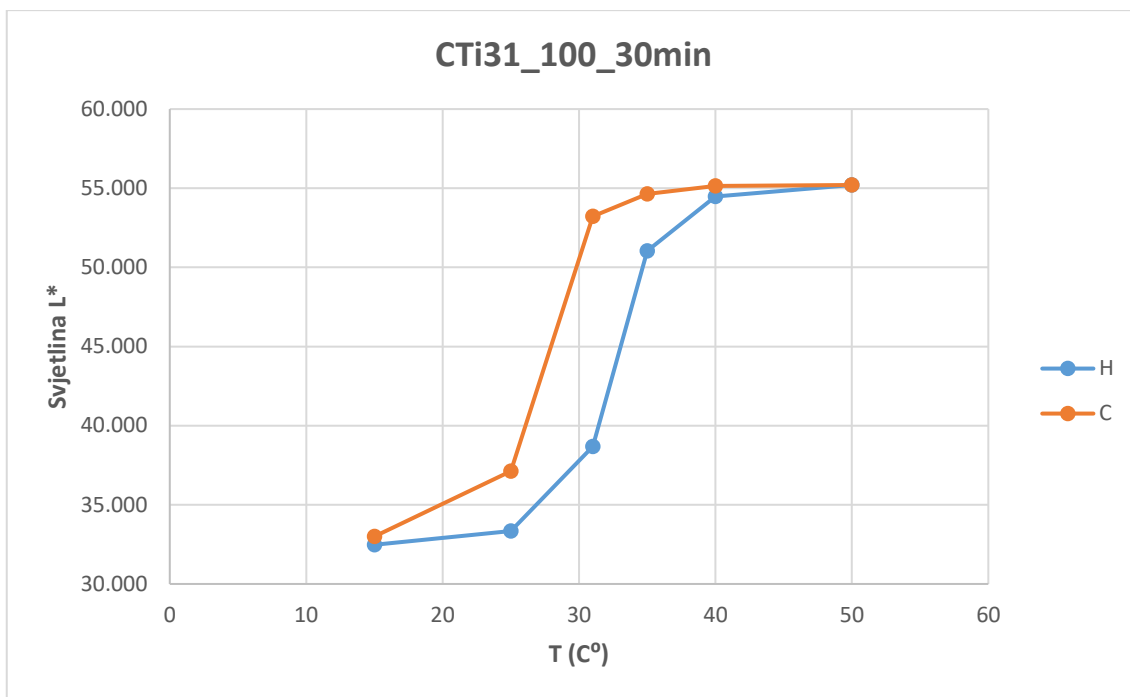
Slika 65. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od 50°C na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



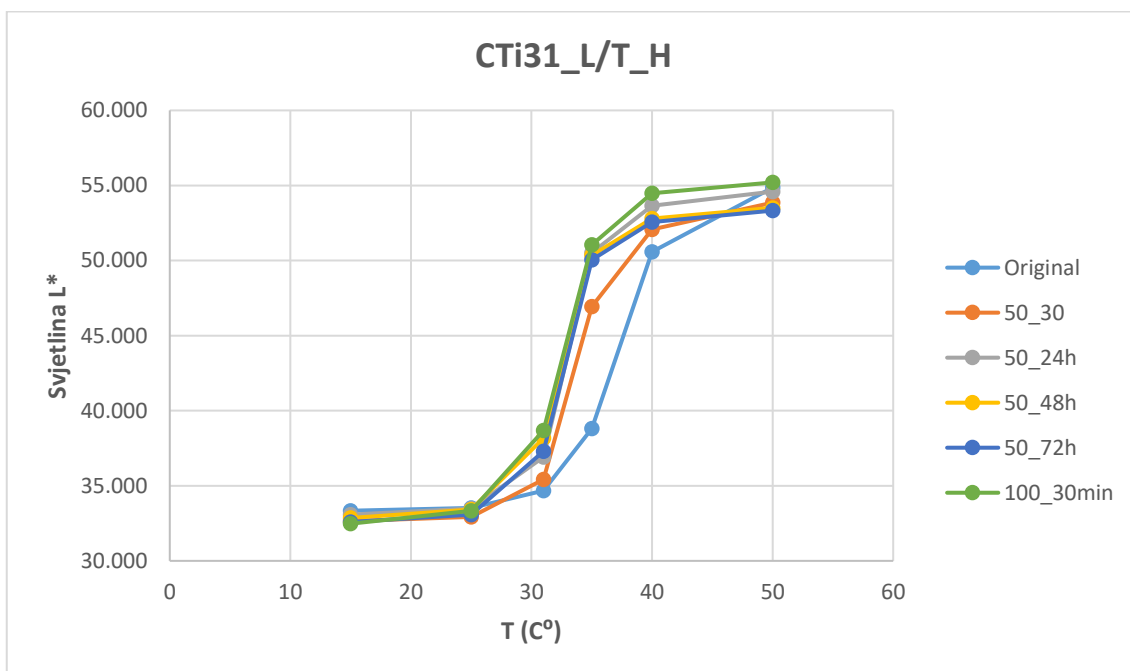
Slika 66. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 67. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 72 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

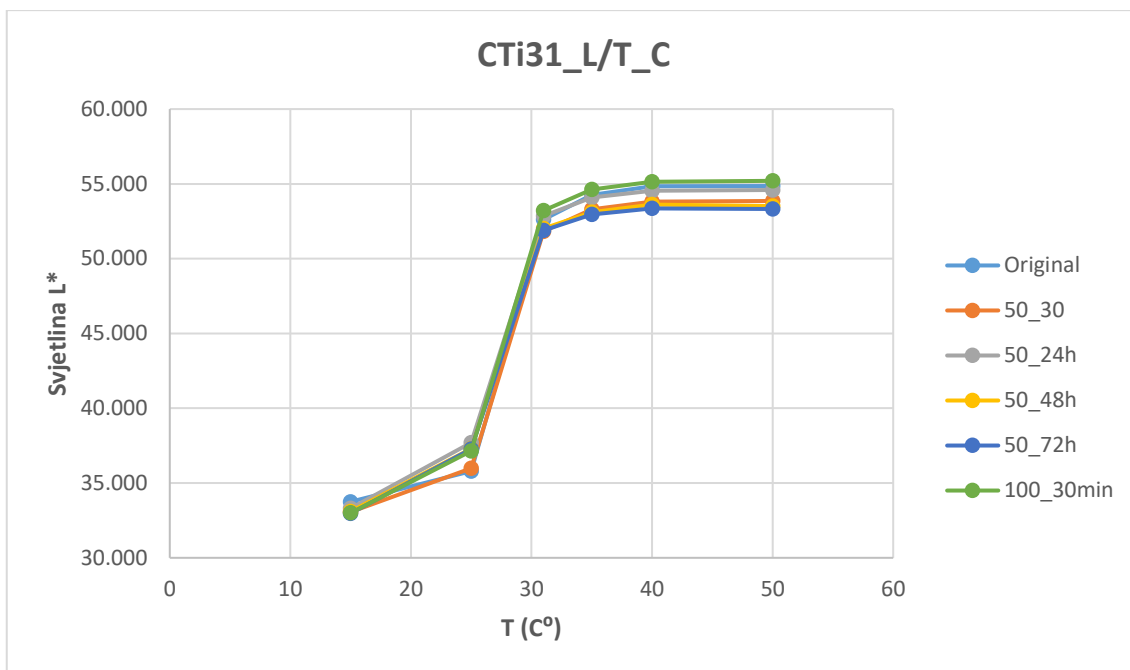


Slika 68. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od  $100^{\circ}\text{C}$  na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

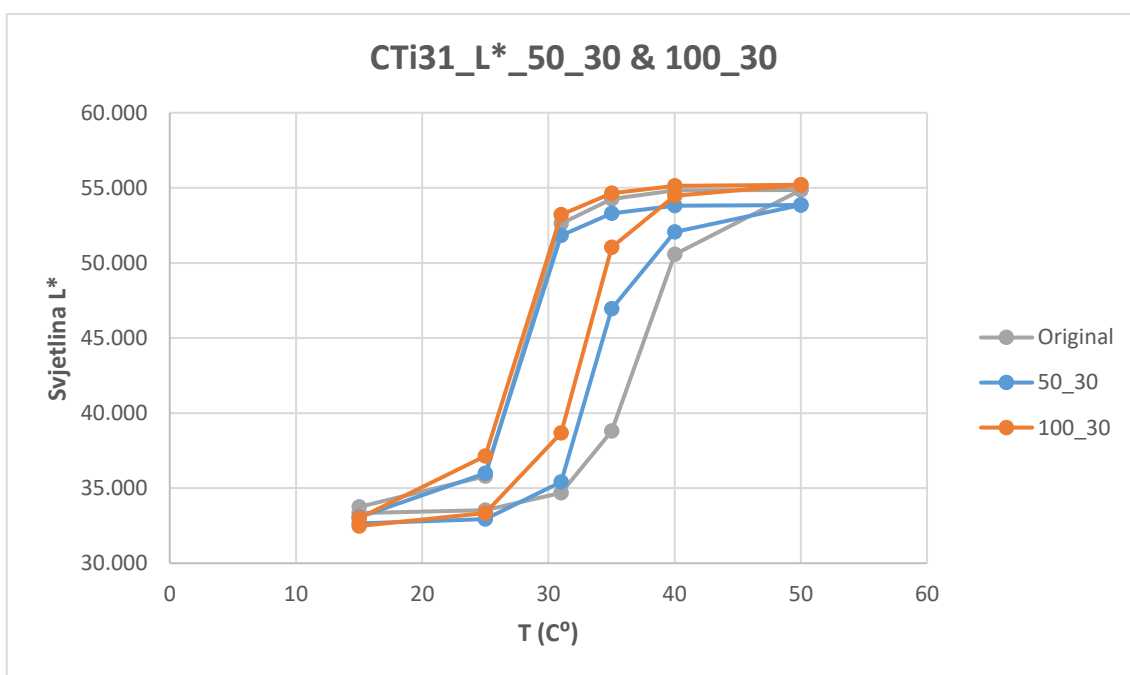


Slika 69. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTI31 (zagrijavanje)



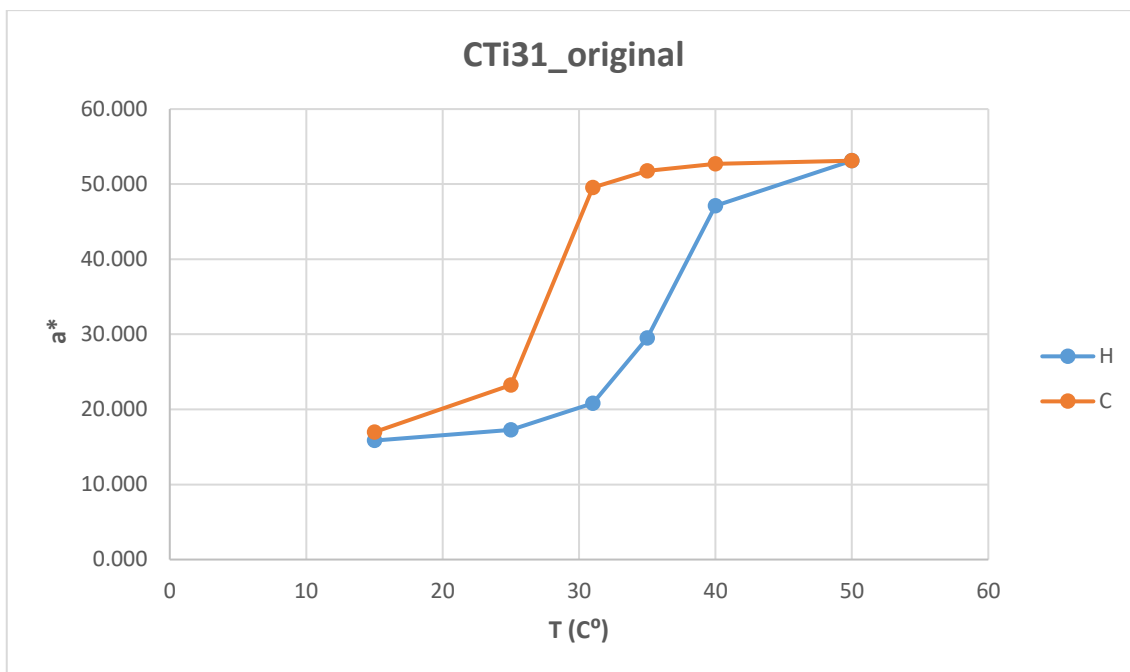


Slika 70. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi31 (hlađenje)

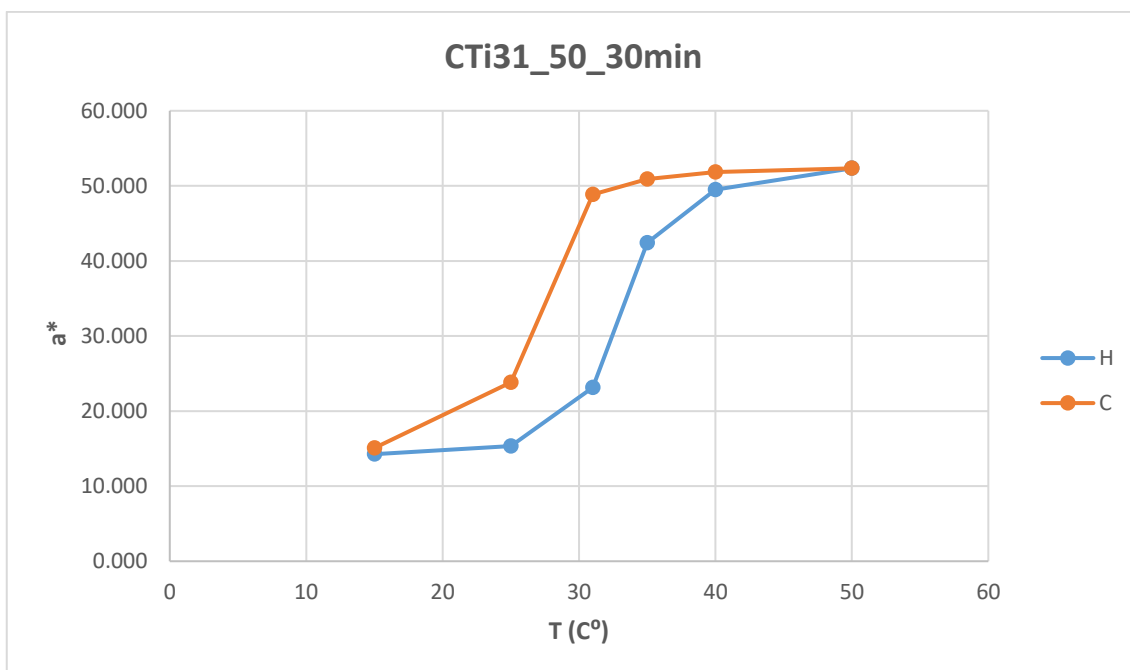


Slika 71. Usporedba ovisnosti svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTi31 izloženih na temperaturama od 50°C i 100°C na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

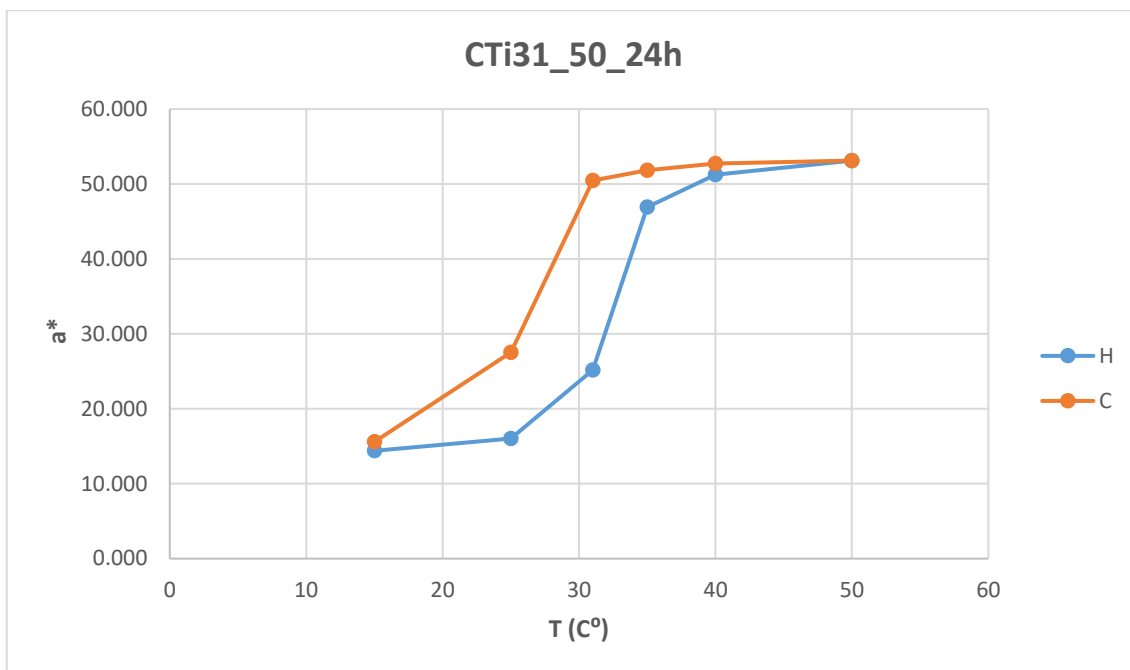
Uspoređujući netretirani uzorak (Slika 72.) i uzorak koji je izložen djelovanju temperature 50°C tijekom 30 minuta (Slika 73.) vidljivo je kako dolazi do drastične promjene površine histereze u odnosu na netretirani uzorak. Temperatura na kojoj dolazi do najveće promjene kolorimetrijskog parametra  $a^*$  je 35°C, koja je malo viša od temperature aktivacije (TA). Nakon toga može se primijetiti kako i na temperaturi aktivacije (31°C) dolazi do primjetne promjene kolorimetrijskog parametra  $a^*$ . Do toga dolazi zato što ljubičasta boja nakon izlaganja visokim temperaturama slabi te počevši od temperature aktivacije, roza boja se aktivira i dolazi do većeg izražaja, to se može zaključiti pomakom histereze tretiranih uzoraka prema crvenom dijelu spektra ( $a^*$ ). Promjene u vrijednosti kolorimetrijskog parametra  $a^*$  u odnosu na netretirani uzorak događaju se prilikom procesa zagrijavanja, dok procesom hlađenja nije vidljiva veća promjena u odnosu na netretirani uzorak. S dužim izlaganjem visokoj temperaturi (Slika 74., Slika 75. i Slika 76.) vidi se kako se površina histereze nastavlja smanjivati, te vrijednost kolorimetrijskog parametra  $a^*$  nastavlja rasti na prethodno navedenim temperaturama. Kratko izlaganje (30min) temperaturi od 100°C (Slika 77.) pokazuje kako se drastično smanjuje površina histereze s najvećom promjenom na temperaturama od 31 i 35°C prilikom procesa zagrijavanja termokromnog uzorka. Slika 78. i Slika 79. prikazuju promjenu kolorimetrijskog parametra  $a^*$  u ovisnosti o temperaturi prilikom procesa zagrijavanja i hlađenja. Vidljivo je kako dolazi do većih promjena kod uzoraka kod procesa zagrijavanja (Slika 78.) dok je promjena manje vidljiva kod procesa hlađenja (Slika 79.). Kada se usporede uzorci koji su izloženi na temperaturama od 50 i 100°C na 30 minuta (Slika 80.), vidljivo je kako se površina histereze smanjila kod uzorka koji je izložen temperaturi od 100°C. Uz smanjenje površine histereze vidljivo je kako se cjelokupna histereza pomiče prema gore, što bi značilo da boja putuje više prema crvenom dijelu spektra.



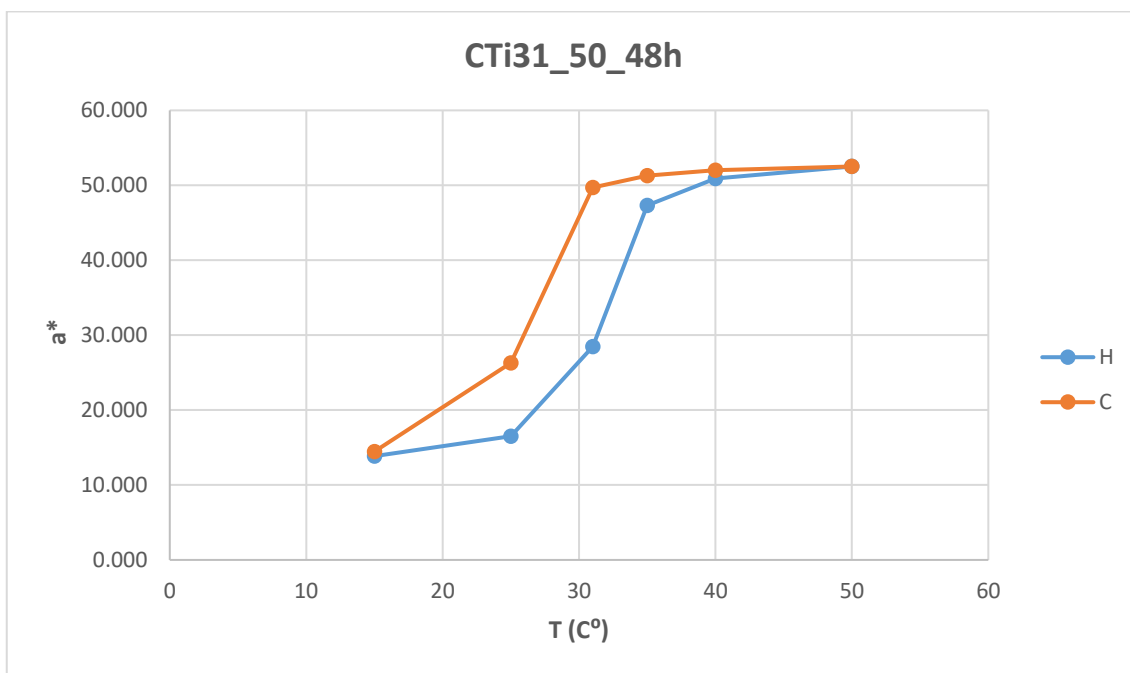
Slika 72. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod originalnog (netretiranog) uzorka (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



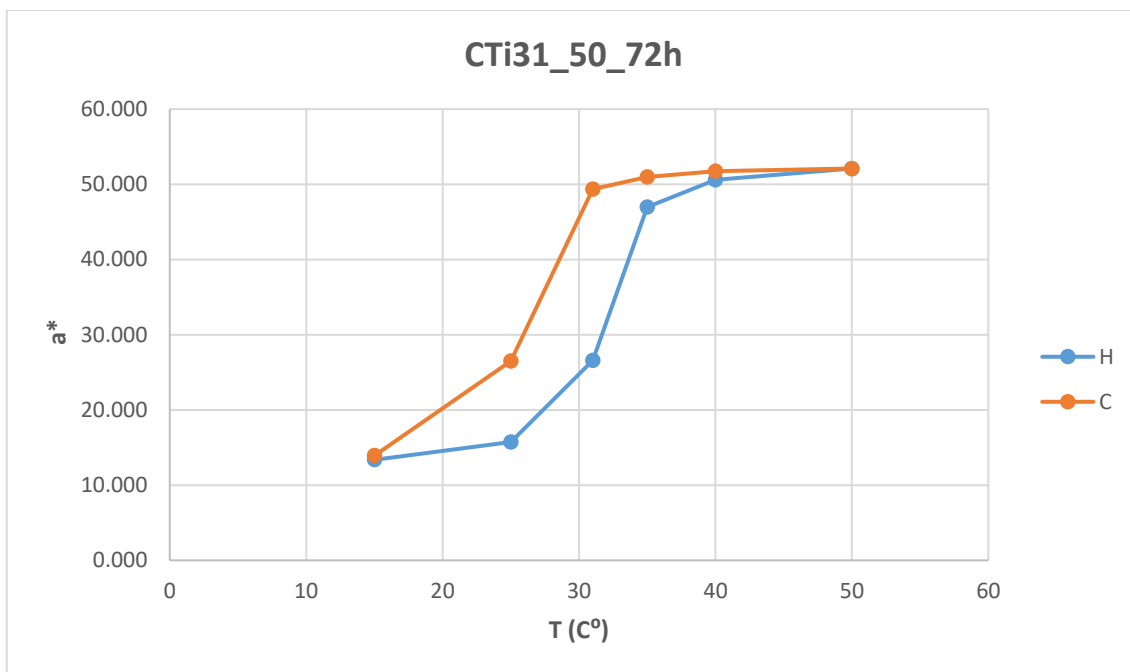
Slika 73. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog na temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



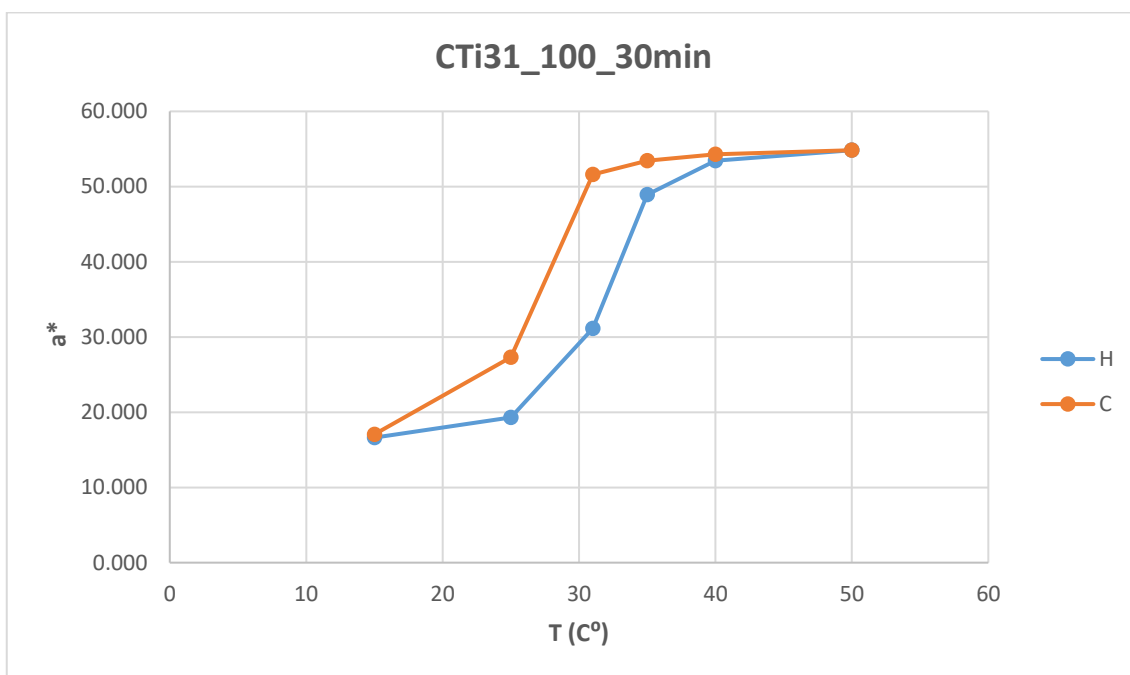
Slika 74. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog na temperaturi od 50°C na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



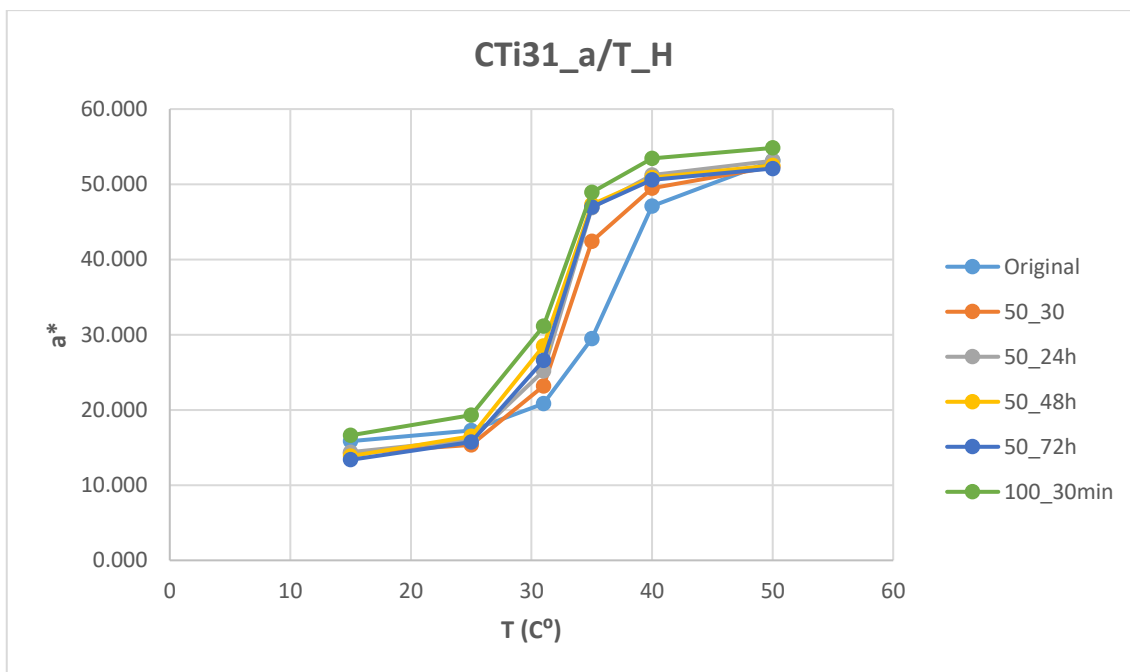
Slika 75. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog na temperaturi od 50°C na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



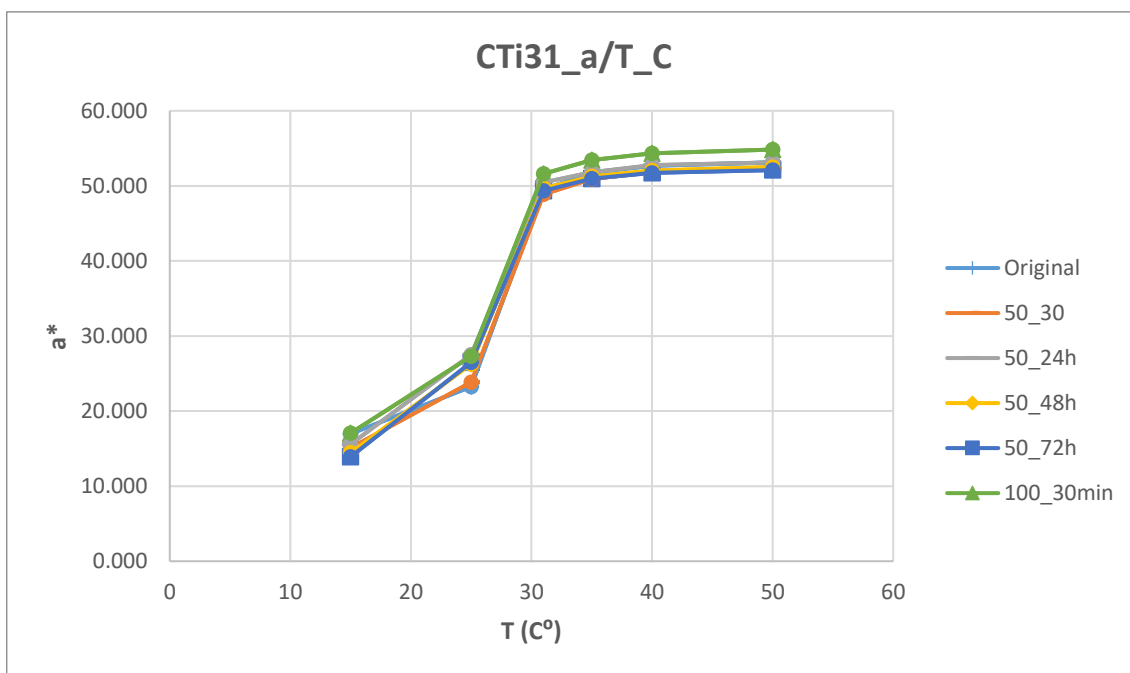
Slika 76. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog na temperaturi od 50<sup>0</sup>C na 72 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



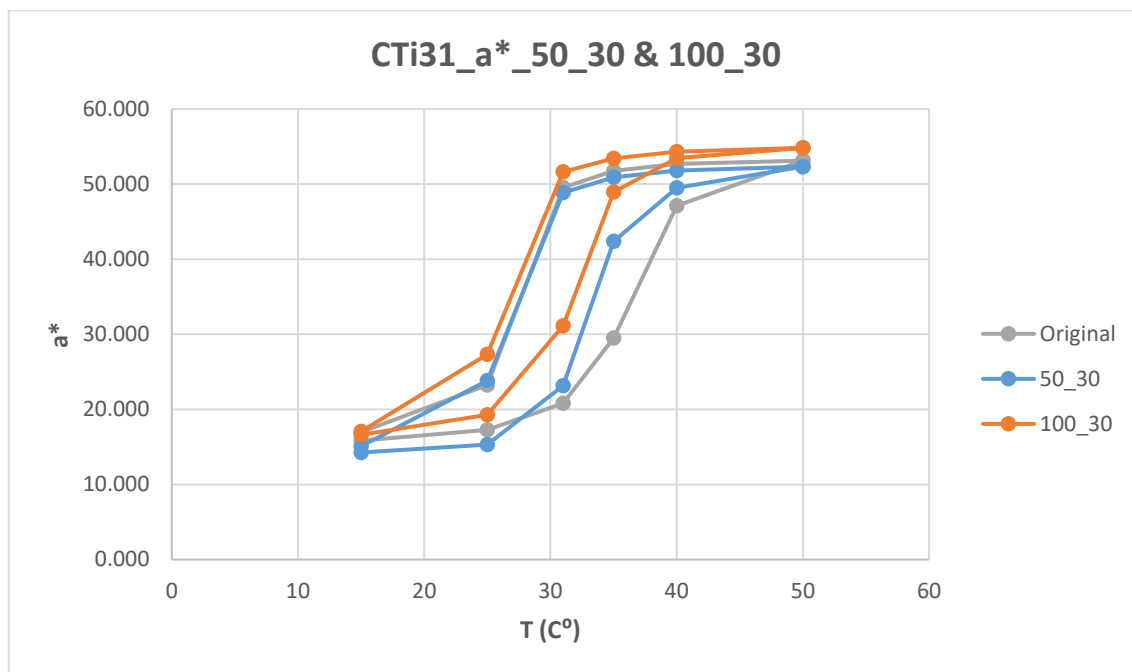
Slika 77. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog na temperaturi od 100<sup>0</sup>C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 78. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi31 (zagrijavanje)



Slika 79. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi31 (hlađenje)

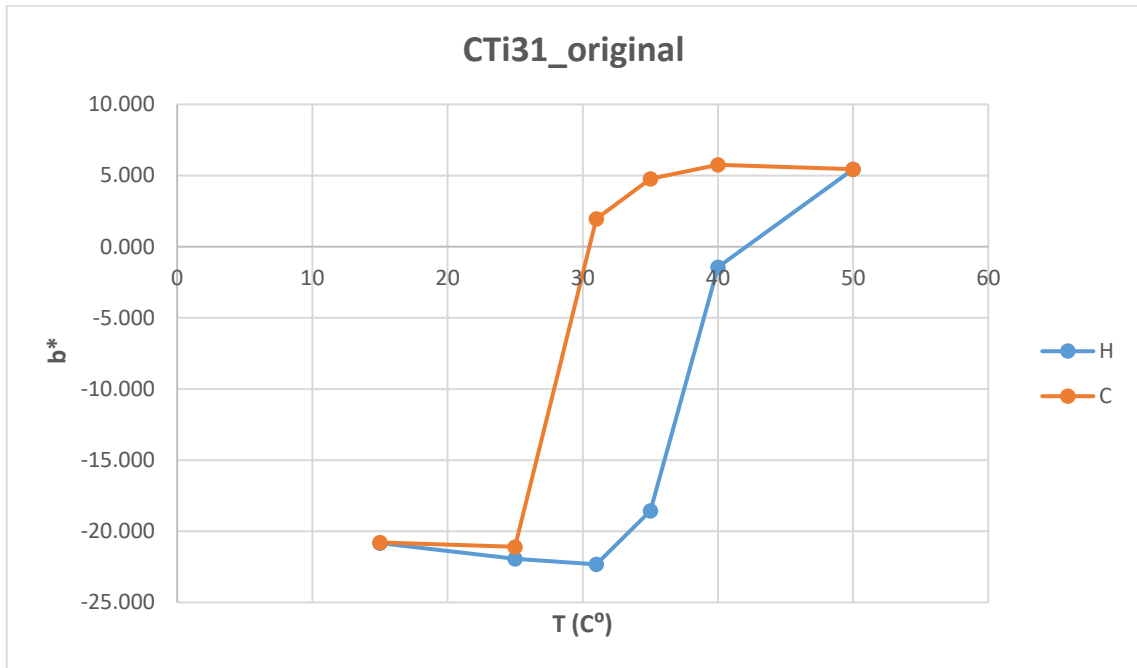


Slika 80. Usporedba ovisnosti kolorimetrijskog parametra ( $a^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTI31 izloženih na temperaturama od 50°C i 100°C na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

Na sljedećim slikama (Slika 81. do Slika 86.) prikazuju se ovisnosti kolorimetrijskog parametra  $b^*$  u odnosu na temperaturu (T). Ovisnosti se prikazuju u ciklusu zagrijavanje / hlađenje, gdje je zagrijavanje prikazano plavom bojom a hlađenje crvenom bojom. Kolorimetrijski parametar  $b^*$  zahvaća područje od plave boje ( $-b^*$ ) do žute boje ( $+b^*$ ) unutar CIELAB prostora boja.

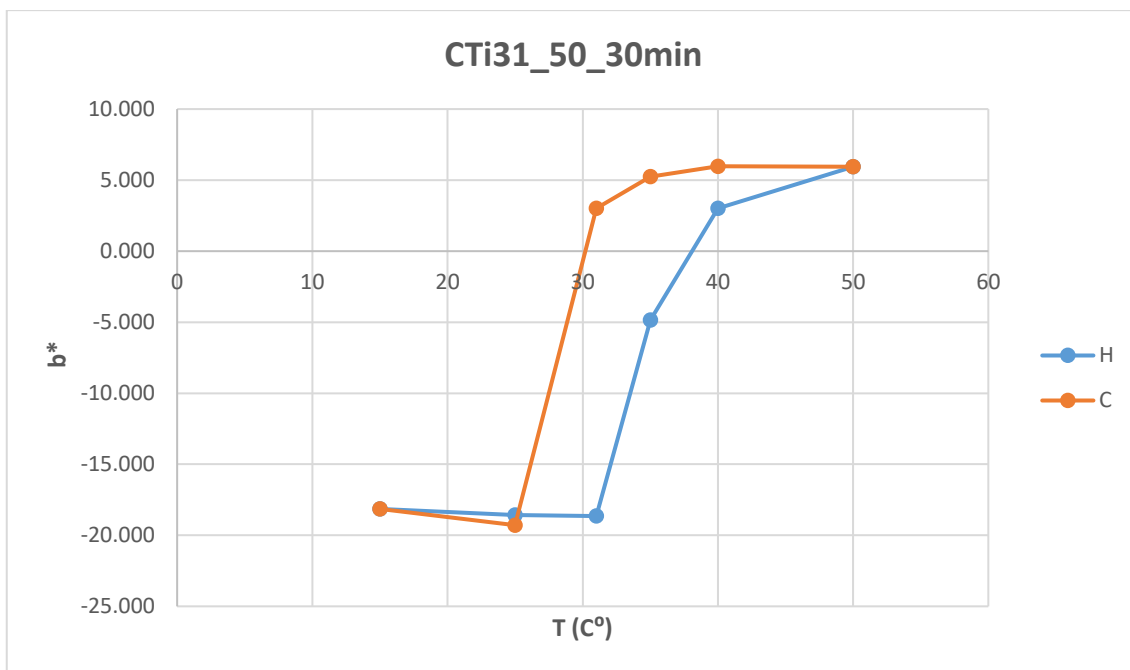
Uspoređujući netretirani uzorak (Slika 81.) s uzorcima koji su izloženi visokim temperaturama (Slike 82.- 86.) vidljivo je kako su cjelokupne krivulje tretiranih uzoraka postavljene na višoj vrijednosti kolorimetrijskih parametara  $b^*$  u odnosu na netretirani uzorak.. Isto tako može se primijetiti kako se površina histereze uzoraka koji su izloženi visokim temperaturama (Slike 82 - 86) smanjuje u odnosu na netretirani uzorak, s tim da je veliko smanjenje vidljivo već kod izlaganja temperaturi od 50°C na 30 minuta (Slika 82.). Kod uzoraka koji su duže izlagani visokoj temperaturi, površina histereze se postepeno još više smanjuje. Promjena vrijednosti kolorimetrijskog parametra  $b^*$  najviše je vidljiva na temperaturama od 31, 35 i 40°C prilikom zagrijavanja ispitivanih uzoraka. Kod hlađenja ispitivanih uzoraka, vizualno se ne primjećuju veće promijene osim kod temperatura od 15 i 25°C. Kada se usporede svi putevi boje prilikom zagrijavanja uzoraka (Slika 87.) vidljivo je kako dolazi do promijene kolorimetrijskog parametra  $b^*$  duž

cjelokupnog procesa zagrijavanja uzoraka. Kod procesa hlađenja uzoraka (Slika 88.) vidljive su manje promijene  $b^*$  vrijednosti u odnosu na temperaturu s tim da se vizualne promijene najviše vide na temperaturama 15 i 25°C. Usporedbom uzoraka koji su izloženi temperaturi od 50 i 100°C na 30 minuta (Slika 89.) može se vidjeti kako dolazi do veće promijene histereze, a samim time i vrijednosti  $b^*$  kod uzorka koji je izložen temperaturi od 100°C.

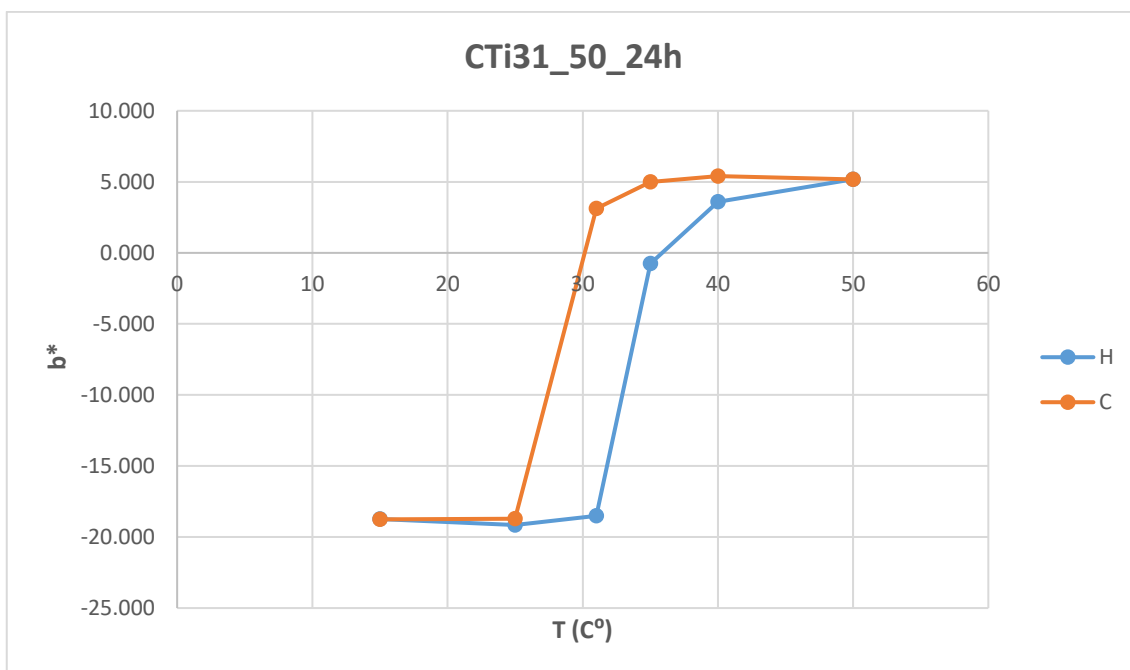


Slika 81. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod originalnog (netretiranog) uzorka (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)

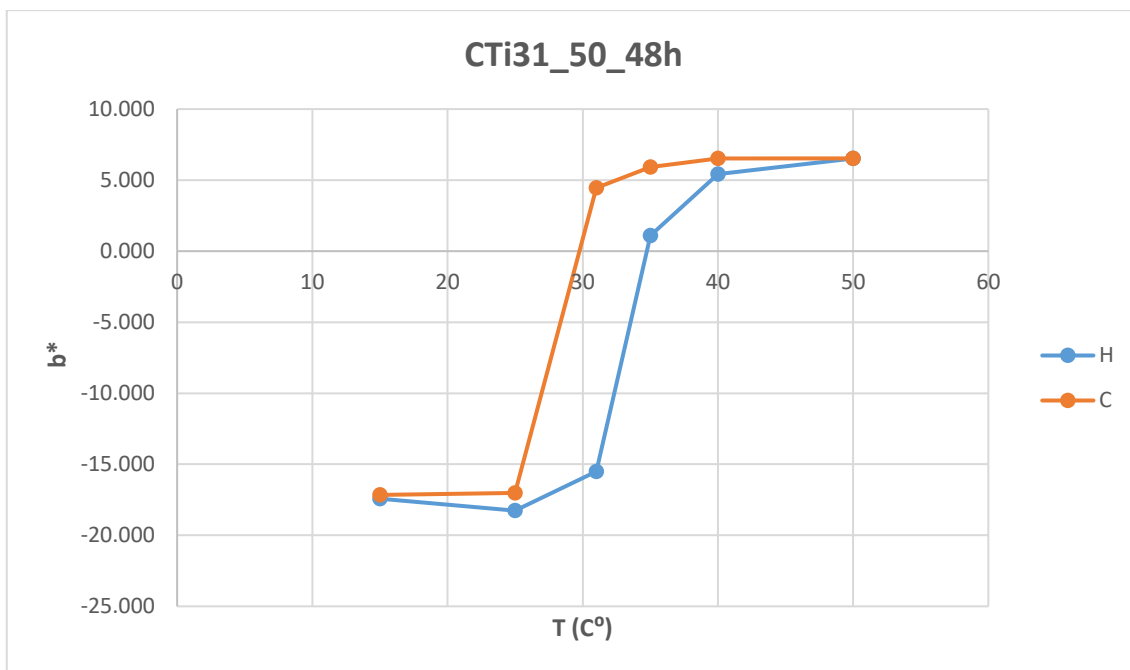




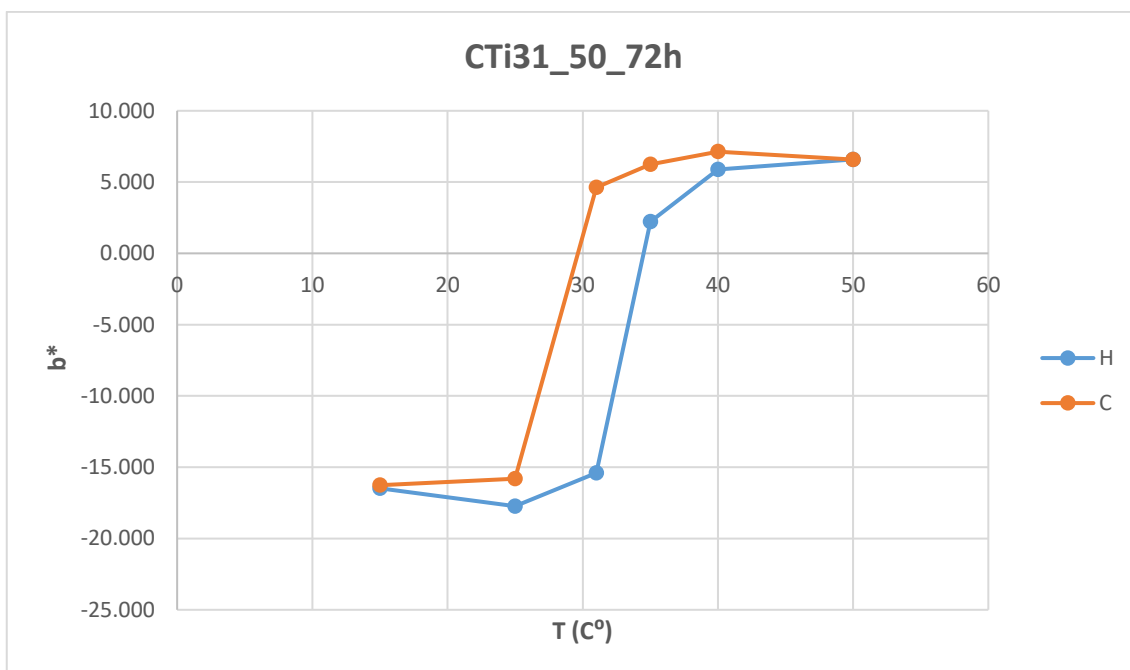
Slika 82. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog temperaturi od 50°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



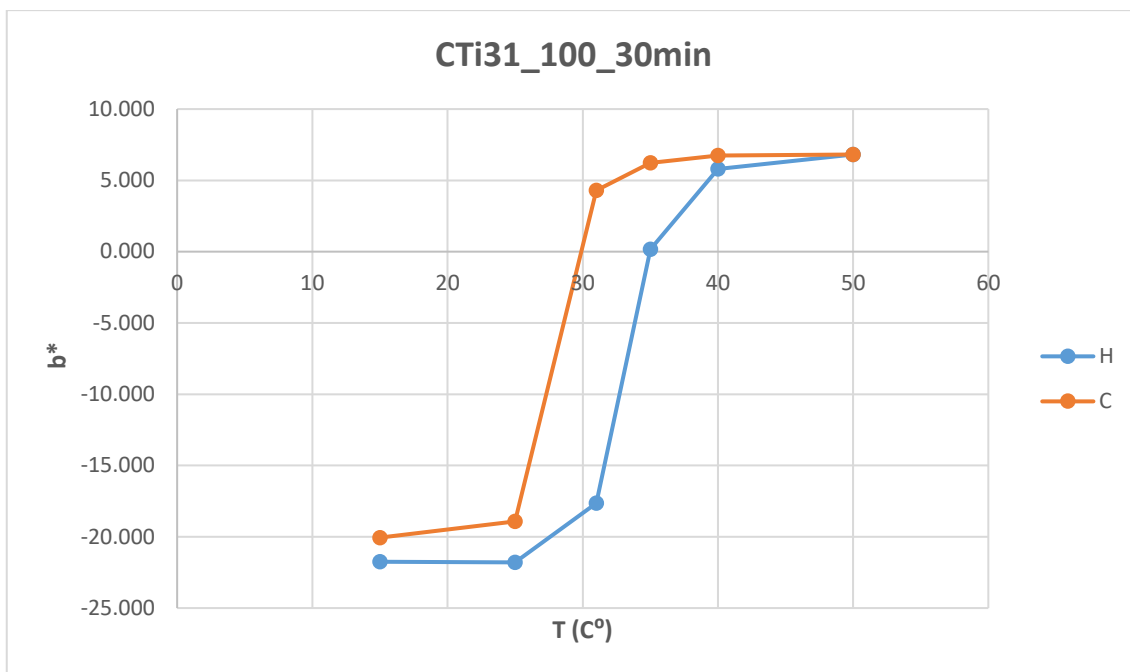
Slika 83. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTi31 izloženog temperaturi od 50°C na 24 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



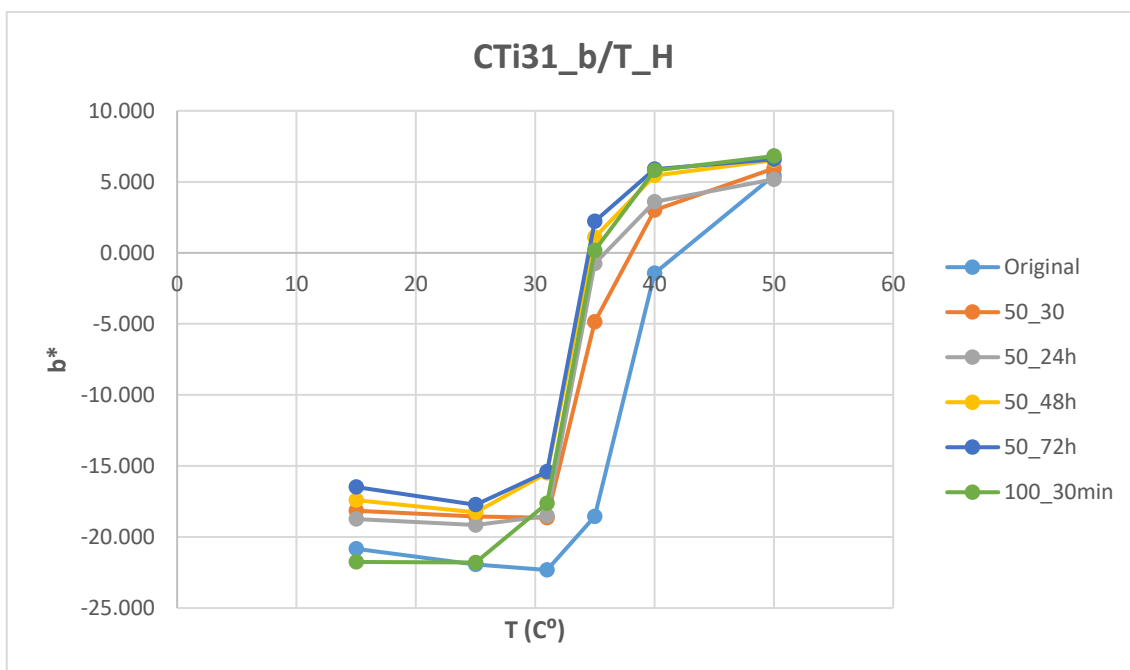
Slika 84. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od 50°C na 48 sati (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



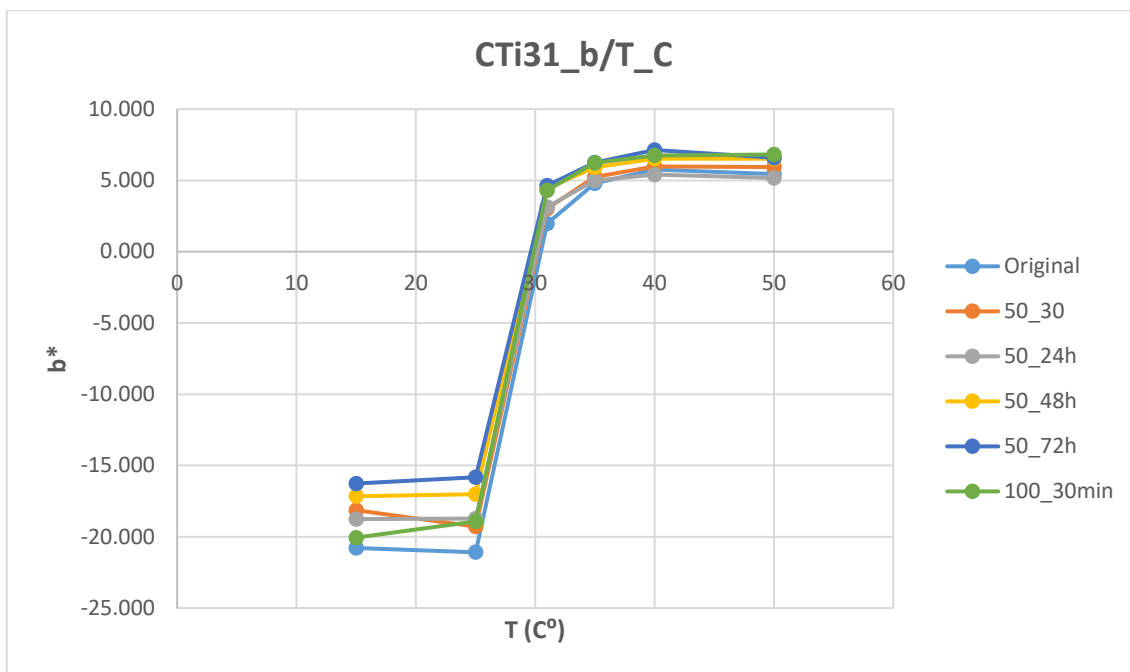
Slika 85. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka otiska boje CTI31 izloženog temperaturi od 50°C na 72 sata (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



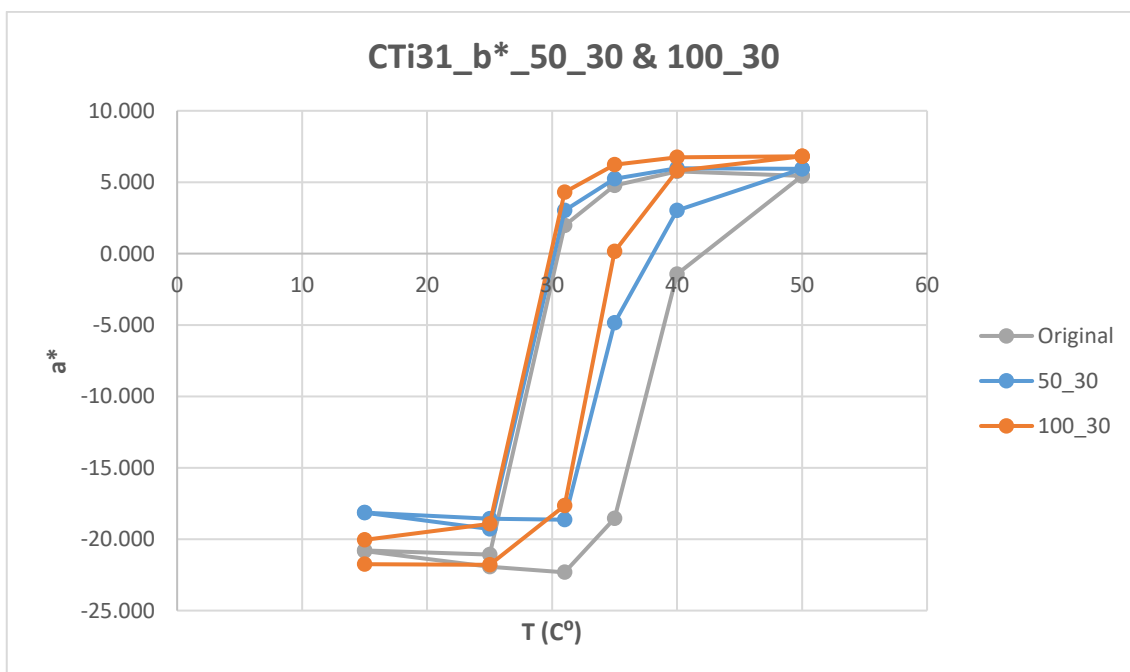
Slika 86. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzorka izloženog temperaturi od 100°C na 30 minuta (H- proces zagrijavanja, C- proces hlađenja)



Slika 87. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi31 (zagrijavanje)



Slika 88. Ovisnost kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod ispitivanih uzoraka otiska boje CTi31 (hlađenje)



Slika 89. Usporedba ovisnosti kolorimetrijskog parametra ( $b^*$ ) o temperaturi (T) kod uzoraka otiska boje CTi31 izloženih na temperaturama od 50°C i 100°C na 30 minuta (zagrijavanje / hlađenje)

### 4.3. CIEDE 2000 ukupna razlika u boji

Korištenjem formule CIEDE2000 prikazana je ukupna razlika u boji između netretiranih uzoraka i uzoraka koji su izloženi temperaturama od 50 i 100°C na određeni vremenski period. Prema dobivenoj razlici u boji u odnosu na netretirani uzorak, vidjet će se koliko je pojedini otisak otporan na djelovanje visoke temperature i u kojem području temperature dolazi do najvećih promjena u boji. Tablice 2 - 5 prikazuju razliku u boji za ispitivanu boju CTI12 na temperaturama od 7, 10, 12, 15, 20 i 28°C te za ispitivanu boju CTI31 na temperaturama 15, 25, 31, 35, 40 i 50°C.

Tablica 2. Ukupna razlika u boji (CIEDE 2000) uzoraka koji su podvrgnuti testu temperaturne stabilnosti u odnosu na netretirani uzorak CTI12 (zagrijavanje)						
CIEDE 2000	7°	10°	12°	15°	20°	28°
50°C 30 min	2,56	2,73	3,06	3,69	2,50	1,94
50°C 24 h	1,97	2,99	3,97	4,98	2,40	2,22
50°C 48 h	3,38	3,73	4,44	5,24	2,98	1,62
50°C 72 h	3,01	4,24	5,28	6,45	2,83	1,90
100°C 30 min	3,34	3,69	4,55	5,53	3,12	2,20

Tablica 3. Ukupna razlika u boji (CIEDE 2000) uzoraka koji su podvrgnuti testu temperaturne stabilnosti u odnosu na netretirani uzorak CTI12 (hlađenje)						
CIEDE 2000	28°	20°	15°	12°	10°	7°
50°C 30 min	1,94	1,78	5,43	4,13	3,54	2,75
50°C 24 h	2,22	2,09	7,89	5,22	3,99	2,34
50°C 48 h	1,62	1,53	14,15	9,28	7,27	4,29
50°C 72 h	1,90	1,77	11,73	9,28	7,09	4,56
100°C 30 min	2,20	2,01	12,67	9,50	7,92	4,41

Tablica 2. pokazuje razliku u boji ispitivanih uzoraka za termokromnu boju CTI12 za postupak zagrijavanja. Rezultati prikazuju kako su sve vrijednosti  $\Delta E$  veće od 1. Na temperaturama od 7, 10, 20 i 28°C razlika u boji ne raste konstantno u odnosu na duljinu izlaganja uzoraka, već varira od uzorka do uzorka. Na temperaturi aktivacije od 12°C i na temperaturi od 15°C razlika u boji prelazi preko 3, što znači da se razlika u boji dobro vidi. Najveća razlika u boji kod zagrijavanja uzoraka CTI12 može se vidjeti kod uzorka koji je izložen temperaturi od 50°C na 72 sata na temperaturama koje su u rasponu od 10

do 15°C. Na istom uzorku na 15°C, razlika u boji penje se preko vrijednosti 6, što pokazuje očigledno odstupanje boje. Kao i kod zagrijavanja, prilikom hlađenja uzoraka, sve razlike u boji su preko vrijednosti 1. Prilikom hlađenja uzoraka, vidljivo je (Tablica 3.) kako je velika razlika u boji na svim uzorcima na temperaturama od 15°C do 10°C gdje se na uzorcima koji su izloženi temperaturi od 50°C duže od 24 sata ili na uzorku koji je izložen temperaturi od 100°C, vidi očigledna razlika u boji. Treba istaknuti kako na istom rasponu temperatura (15°C do 10°C) prilikom hlađenja, uzorak koji je izložen na 50°C na 72 sata ima manje odstupanje u boji u odnosu na uzorak koji je izložen temperaturi od 50°C na 48 sati. Kada se usporede tablice zagrijavanja i hlađenja svih ispitivanih uzoraka, vidljivo je kako na rasponu su prilikom hlađenja veća odstupanja u boji u odnosu na zagrijavanje.

Tablica 4. Ukupna razlika u boji (CIEDE 2000) uzoraka koji su podvrgnuti testu temperaturne stabilnosti u odnosu na netretirani uzorak CTI31 (zagrijavanje)						
CIEDE 2000	15°	25°	31°	35°	40°	50°
50°C 30 min	1,65	1,95	3,11	12,28	2,82	1,02
50°C 24 h	1,26	1,53	4,40	16,52	4,16	0,29
50°C 48 h	2,02	2,11	7,33	17,03	4,28	1,42
50°C 72 h	2,62	2,37	6,44	17,16	4,34	1,62
100°C 30 min	0,89	1,36	7,66	17,41	5,59	0,86

Tablica 5. Ukupna razlika u boji ( $\Delta E$ ) uzoraka koji su podvrgnuti testu temperaturne stabilnosti u odnosu na netretirani uzorak CTI31 (hlađenje)						
CIEDE 2000	50°	40°	35°	31°	25°	15°
50°C 30 min	1,02	1,02	1,01	0,98	1,25	1,67
50°C 24 h	0,29	0,34	0,20	0,68	3,45	1,23
50°C 48 h	1,42	1,26	1,28	1,41	3,59	2,23
50°C 72 h	1,62	1,63	1,51	1,55	4,24	2,79
100°C 30 min	0,86	0,70	0,90	1,44	3,10	0,78

Kod uzoraka CTI31 prilikom zagrijavanja (Tablica 4.), najveće odstupanje u boji može se primijetiti na temperaturama od 31, 35 i 40°C. Na navedenim temperaturama razlika u boji se dobro vidi, a u određenim segmentima vrijednost  $\Delta E$  prelazi preko vrijednosti 6 što znači da dolazi do očiglednog odstupanja u boji. Važno je istaknuti da je drastična promjena u boji vidljiva kod svih uzoraka na temperaturi od 35°C, gdje razlika u boji

prelazi vrijednost 10. Važno je još istaknuti kako na temperaturi aktivacije ( $31^{\circ}\text{C}$ ) uzorak koji je izložen temperaturi od  $50^{\circ}\text{C}$  na 72 sata ima manje odstupanje ili razliku u boji od uzorka koji je izložen na  $50^{\circ}\text{C}$  na 48 sati. Na temperaturama 15, 25 i  $50^{\circ}\text{C}$  je primjetna razlika u boji. Kod uzoraka CTI31 pri postupku hlađenja (Tablica 5.) vidljivo je kako najveće odstupanje u boji kod svih uzoraka postoji na temperaturi od  $25^{\circ}\text{C}$ . na toj temperaturi razlika u boji se dobro vidi na svim uzorcima osim na uzorku koji je izložen temperaturi  $50^{\circ}\text{C}$  na 30 minuta. Na preostalim temperaturama na kojima su vršena mjerenja, razlika u boji je primjetna. Kada se usporede razlike u boji za zagrijavanje i hlađenje, vidljivo je da je veća razlika u boji prilikom zagrijavanja uzoraka.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj temperature na stabilnost termokromnog otiska, odnosno kako će duže izlaganje TC otisaka na višim temperaturama utjecati na funkcionalnost otiska te primjenu kolorimetrijskih parametara boje. Istraživanje je provedeno na otiscima dviju termokromnih sitotiskarskih boja CTI12 i CTI31. Uzorci su bili izloženi 30 minuta, na 24, 48 i 72 sata, na temperaturi od 50<sup>0</sup>C te na temperaturi od 100<sup>0</sup>C tijekom 30 minuta. Kolorimetrijska razlika boja određena je pomoću CIEDE2000 formule za određivanje razlike boja. Rezultati su pokazali kako izlaganje termokromnih otisaka visokim temperaturama uvelike utječe na stabilnost termokromne boje. Krivulje spektralne refleksije pokazuju kako do najvećih promjena u stabilnosti termokromnih boja dolazi na temperaturama koje su malo iznad temperatura aktivacije, to je vidljivo kod hladno aktivirajuće TC boje CTI12 isto kao i kod toplo aktivirajuće TC boje CTI31. Najveća odstupanja u odnosu na netretirani uzorak za boju CTI12 je na temperaturi od 15<sup>0</sup>C, dok za boju CTI31 najveće odstupanje postoji na temperaturi od 35<sup>0</sup>C. Promjene u razlici boje vidljive su i na temperaturama aktivacije, ali su manje u odnosu na prethodno navedene testirane temperature. Važno je istaknuti kako na termokromnoj boji CTI12 do vidljivih promjena dolazi prilikom procesa hlađenja, dok na boji CTI31 do vidljivih promjena dolazi prilikom procesa zagrijavanja. Dobivene histereze nakon ispitivanja pokazuju kako i najmanje izlaganje visokoj temperaturi utječe na stabilnost termokromnog otiska. To je vidljivo iz razloga što se s povećanjem vremena izloženosti visokoj temperaturi, površina histereze smanjuje. To znači da se termokromni efekt boje djelomično smanjuje. Smanjenje površine histereza nije proporcionalno u odnosu na dužinu izlaganja visokoj temperaturi. Kao i kod krivulja spektralne refleksije, do najveće promjene  $L^*a^*b^*$  vrijednosti dolazi u odnosu na netretirani uzorak dolazi na temperaturama od 15<sup>0</sup>C, odnosno 35<sup>0</sup>C. Nakon toga slijede temperature aktivacije (12<sup>0</sup>C i 31<sup>0</sup>C). Promijene  $L^*a^*b^*$  vrijednosti kod termokromne boje CTI12 izražene su prilikom procesa hlađenja, dok je kod boje CTI31 izražena promjena prilikom procesa zagrijavanja. Prema Schlapferovim kriterijima jednostavnog ocjenjivanja odstupanja boje, koje se provodi na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike, dobivene razlike u boji pokazuju kako dolazi do vidljive razlike u boji te očiglednog odstupanja boja, pogotovo na temperaturi aktivacije i na temperaturama iznad temperatura aktivacije uzoraka (15<sup>0</sup>C



i 35<sup>0</sup>C). Iz tog razloga nakon izlaganja visokoj temperaturi na određeni vremenski period funkcionalnost termokromnih boja je smanjena. Iz toga se može zaključiti kao izlaganje termokromnih otisaka visokim temperaturama uzrokuje značajnu promjenu boje otiska i značajno smanjuje njegovu funkcionalnost. To je dokazano promjenom površine histereze, promjenom  $L^*a^*b^*$  parametara boje, te kolorimetrijskom razlikom u boji. Budući da izlaganje visokim temperaturama uzrokuje smanjenje površine histereze, pretpostavlja se kako dolazi do slabljenja termokromnog efekta TC boja.

## 6. LITERATURA

- [1] <https://www.colourchange.com/works-thermochromic/> (28.08.2021.)
- [2] Kulčar R., Friškovec M., Hauptman N., Vesel A., Klanjšek gunde M.,(2010.), *Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks*, Dyes and pigments str. 271-277.
- [3] Seeboth A., Klukowska A., Ruhmann R., Lotzsch D. (2007) *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 25, No. 2, str 123-135.
- [4] Seeboth A., Lotzsch D. (2014.) *Thermochromic and thermotropic materials*, PanStanford.
- [5] Kračun I., (2020). *Kemijska stabilnost otisaka sa termokromnim bojama u ovisnosti o tiskovnoj podlozi*, Diplomski rad, Grafički fakultet
- [6] Seeboth A., Lotzsch D. (2008). *Thermochromic phenomena in polymers*, Smithers Rapra, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire
- [7] Peng G., Guijing D., Yahau H. Yiheng S., Zhitong C.(2020) Phase Change Material (PCM) Micorcapsules for Theramal Energy Storage, dostupno na: <https://www.hindawi.com/journals/apt/2020/9490873/> (31.8.2021.)
- [8] Friškovec M.,Kulčar R., Klanjšek Gunde M.,(2013.), *Light fastness anh high-temperature stability of thermochromic printing inks*, Coloration technology str. 214-222.
- [9] Rožić M., Vukoje M., Kapović D., Marošević L., (2017). Solvents interactions with thermochromic print, dostupno na: <http://doi.org/10.24867/JGED-2017-2-019> (28.08.2021.)
- [10] Rožić M., Kulčar R., Jamnicki S., Lozo B., Gregor-Svetec D.,(2015.), *UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler*, Celulose chemisty and technology str. 693-699.
- [11] Rožić M. Vukoje M. Kulčar R. Žužić A. Colorimetric properties of reversible thermochromic ink on differ- ent papers. In: Proceedings - 8th International Symposium on Graphic Engineering and Design. 2016. p. 217–23.
- [12] R. Kulčar, M. Vukoje, I. Krajnović, and M. Rožić, “Influence of recycled fibres in paper on the UV stability of thermochromic prints,” in *Proceedings - The 10th*

*International Symposium GRID 2020*, 2020, pp. 161–168, doi: 10.24867/grid-2020-p15.

- [13] M. ; Vukoje, R. ; Kulčar, I. ; Krajnović, and M. Rožić, Stability studies and degradation mechanisms of thermochromic offset prints, in *20th International Conference on Materials MATRIB 2019*, 2019, pp. 312–321
- [14] Vukoje, M., Glibo, R., Kulčar, R., Rožić, M., Vukoje, M., Glibo, R., Kulčar, R., Rožić, M.: “The influence of printing substrate on colorimetric properties of thermochromic offset prints”, *Acta Graphica* 29, 7-14, 2018. doi: 10.25027/agj2017.28.v29i3.161
- [15] Kulčar, Rahela; Assodi, Matej; Vukoje, Marina; Utjecaj premaza papira na histerezu termokromnih boja // *MATRIB 2021. Materials, Tribology and Recycling. Proceedings* / Ćorić, Danko ; Šolić, Sanja ; Ivušić, Franjo (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju - Croatian Society for Materials and Tribology, 2021. str. 304-313
- [16] Rožić, Mirela; Šegota, Nikola; Vukoje, Marina; Kulčar, Rahela; Šegota, Suzana (2020) *Description of Thermochromic Offset Prints Morphologies Depending on Printing Substrate*. *Applied Sciences-Basel*, 10 (22)
- [17] <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Defining%20and%20Communicating%20Color.pdf> (29.8.2021.)
- [18] [http://repro.grf.unizg.hr/media/download\\_gallery/Color%20Management.pdf](http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/Color%20Management.pdf) (29.8.2021.)