

# Kolorimetrijska svojstva reverzibilne termokromne tiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama

---

Žužić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

*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:216:476098>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-12**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

**ZAVRŠNI RAD**

Ana Žužić



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**GRAFIČKI FAKULTET**



Smjer: Dizajn grafičkih proizvoda

# **ZAVRŠNI RAD**

## **KOLORIMETRIJSKA SVOJSTVA REVERZIBILNE TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE NA RAZLIČITIM TISKOVNIM PODLOGAMA**

Mentor:  
prof.dr.sc. Mirela Rožić

Student:  
Ana Žužić

Zagreb, 2016. godine



## SAŽETAK

Predložena tema završnog rada za cilj ima egzaktnim analitičkim metodama kolorimetrije ispitati fizikalna svojstva reverzibilne termokromne tiskarske boje na četiri uzorka papira koji se međusobno razlikuju sastavnim gradivnim elementima. Ispitivani uzorci papira korišteni tijekom kolorimetrijske analize su sintetički, reciklirani, voluminozni i celulozni. Svi proučavani uzorci papira sadrže jednu reverzibilnu termokromnu (TK) tiskarsku boju, čija je aplikacija na tiskovne podloge izvedena ofsetnom tehnikom tiska. Svaki uzorak je zagrijavan od  $15^{\circ}\text{C}$  do  $60^{\circ}\text{C}$  i tada ponovno hlađen do  $15^{\circ}\text{C}$ . Boja TK otiska ovisi o temperaturi kao i o termalnoj povijesti uzorka, što ima za posljedicu histerezu boje. Iz  $L^*(T)$  histereza određene su četiri karakteristične temperature za svaki TK otisak. Dobiveno je da su one iste za TK otiske na svim ispitivanim uzorcima papira. Površina histereze  $L^*(T)$  najveća je u slučaju TK otiska na filter papiru. To znači da su razlike u svjetlini ( $\Delta L^*$ ) TK otiska za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja pri istoj temperaturi najveće u slučaju TK otiska na filter papiru. Razlike u svjetlini koje se dešavaju u TK otiscima na ostalim papirima za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja pri istoj temperaturi slične su. Isti rezultati dobiveni su i određivanjem razlike u boji (CIEDE2000) TK otiska za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja pri istoj temperaturi.

**Ključne riječi:** termokromna boja, papiri, karakteristične temperature, svjetlina, razlike u boji

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1 ODABIR TEME I CILJ ISTRAŽIVANJA .....	1
1.2 HIPOTEZA ZAVRŠNOG RADA .....	2
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1 BOJA = SVJETLOSNA MANIFESTACIJA .....	3
2.2 ASPEKTI BOJE .....	4
2.2.1 Fizički aspekt .....	4
2.2.2 Fiziološki aspekt .....	4
2.2.3 Psihološki aspekt .....	4
2.3 TRISTIMULUSNE VRIJEDNOSTI BOJE .....	5
2.4 KROMOGENOST .....	6
2.5 TERMOKROMNI MATERIJALI .....	8
2.6 LEUKOBOJILA .....	10
2.7 KOLORIMetriJA .....	13
2.7.1 Beerov zakon .....	13
2.8 STANDARDNI PROMATRAČ .....	13
2.9 IZVOR I VRSTE SVJETLOSTI .....	14
2.10 CIELAB PROSTOR BOJA .....	15
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>24</b>
3.1 TERMOKROMNA BOJA .....	24
3.2 TISKOVNE PODLOGE .....	24
3.3 TEHNIKA TISKA .....	24
3.4 OPTIČKA GEOMETRIJA PRI MJERENJU VRIJEDNOSTI BOJE .....	25
3.5 SUSTAV ZAGRIJAVANJA I HLAĐENJA .....	27
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>28</b>
4.1 CIELAB VRIJEDNOSTI I KRIVULJE SPEKTRALNE REFLEKSIJE TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE NA RAZLIČITIM PAPIRIMA28 .....	
4.2 REZULTATI ODREĐIVANJA KARAKTERISTIČNIH TEMPERATURA .....	37
4.3 RAZLIKE KOLORIMETRIJSKIH PARAMETARA (CIEDE2000 I *) IZMEĐU UZORAKA U ZAGRIJANOM I OHLAĐENOM STANJU U OVISNOSTI O TEMPERATURI .....	40
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>42</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>43</b>
POPIS SLIKA .....	44
POPIS TABLICA .....	46

# 1. UVOD

## 1.1 Odabir teme i cilj istraživanja

Boja kao elementarni fenomen u osnovi je rezultat aktivne i pasivne komponente svjetlosti, fizikalnih karakteristika površine objekta s kojim svjetlost međudjeluje, individualnog senzornog sistema, spektralne vrijednosti (opisana brojčanom vrijednosti energije zračenja), ili može potjecati od svjetlosti koju tijelo samo emitira (zbog povišene temperature, elektronske ekscitacije). Boja u pojavnom svijetu ne postoji kao samostalni fizički objekt, već je to pojava koja objedinjuje mnoga fizikalna svojstva mjerljiva adekvatnim uređajima definiranih normativa, standardnog izvora svjetla, standardnog promatrača kako bi se dobili objektivni podaci o ispitivanoj tvari, materijalu ili objektu. Svjetlost na kojoj se temelji cijeli koncept boja, predstavlja vidljivi opažajni dio elektromagnetskog spektra u rasponu frekvencije aproksimativno od 400 do 800 bilijuna Hz. Ovim radom ispituju se kolorimetrijska svojstva termokromne tiskarske boje aplicirane na različitim tiskovnim podlogama. Eksperiment se izvodi u laboratoriju ispitivanjem svakog pojedinog uzorka osvjetljavanjem integracijskom sferom. Promatranje i zapažanje uzorka je ravnomjerno iz svih smjerova. Ulazni parametri istraživanja su četiri različite tiskovne podloge, jedna reverzibilna termokromna tiskarska boja, standardni promatrač prema CIE kolorimetrijskom sistemu, standardni iluminant s pripadnom spektralnom raspodjelom  $S(\lambda)$ , faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta  $R(\lambda)$ . Mjerenjem difuzne refleksije određuju se jednoznačne mjerljive fizikalne veličine u CIELAB prostoru boja, ispitivanog uzorka pri temperaturama u rasponu od 15°C do 60°C za vrijeme zagrijavanja te na istim temperaturama hlađenjem do 15°C.

## **1.2 Hipoteza završnog rada**

Termokromne tiskarske boje s mehanizmom reverzibilnosti omogućuju široku primjenu u grafičkoj i tehnološkoj industriji. Sukladno s modernizacijom na širokom spektru stručnih područja kao i novim znanstvenim postignućima, implementacijom novih tehnologija složenim proizvodnim procesima nastaju materijali sa svojstvima poboljšanja kvalitete finalnog proizvoda u vidu pružanja informacija o finalnom proizvodu u realnom vremenu. Inovativna tehnologija kojom se proizvod u konačnici ističe na prenapućenom tržištu jest još jedna od specifičnih karakteristika koju takvi materijali pružaju. Kolorimetrijskom analitičkom metodom postignuta je obrada svih relevantnih podataka za izradbu krivulja refleksije u ovisnosti o faktorima temperature, tiskovne podloge ispitivanog uzorka, i termalnoj povijesti. Daljnjom obradom podataka iz grafičkih prikaza krivulja pronalazimo četiri karakteristične temperature aktivacije na pozicijama točaka infleksije za jedinstveni uzorak.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Boja = svjetlosna manifestacija

Boja je elementarna manifestacija koja nastaje kao rezultat interakcije svjetlosti s površinom medija. Ona je u izravnom odnosu s ljudskim receptorima za osjet vida. Ljudski je senzorni sustav adaptiran prirodi takve interakcije, a odsutnost se opisuje sjenama. Prema kompoziciji tih osnovnih manifestacija, ljudskom percepcijom omogućeno je poimanje trodimenzionalnosti objekata.

Svjetlost je elektromagnetski val vrlo visoke frekvencije koji titra okomito na smjer vlastitog širenja, a dio čestica kada međudjeluje s drugim česticama. Bezmasena je to elementarna pojava čiji gradivni roj čestica, fotoni, putuju najbržim zabilježenim brzinama kako na subatomskej razini međudjelovanja čestica, u makro svijetu, tako i u sustavima astronomskih vrijednosti. Energija fotona dana je Planckovom relacijom:

$$E = h\nu \quad [1]$$

gdje je  $h$  Planckova konstanta (numerička vrijednost  $h = 6,626\,070\,040 \cdot 10^{-34}$  J s), a  $\nu$  frekvencija titranja. Pomoću Planckove konstante Albert Einstein je 1905. godine uveo formalizam i termin koji opisuje kvant svjetlosti, najmanju nedjeljivu količinu energije koja se može prenijeti elektromagnetskim valom. Prirodna bijela svjetlost (Sunčeva) je polikromatična svjetlost, što ukazuje na svojstvo sastavljenosti od kontinuiranog niza boja koje se uz pomoć odgovarajućeg mehaničkog instrumenta (optička prizma) mogu rastaviti na boje komponente (Slika 1) [1].



Slika 1. *Elektromagnetsko vidljivo zračenje sastavljeno od kontinuiranog niza boja* [2]

## **2.2 Aspekti boje**

### **2.2.1 Fizički aspekt**

Boja je okarakterizirana specifičnim fizičkim mjerljivim svojstvima. To je manifest elektromagnetskog vala valnih duljina vidljivih ljudskom oku. Glavni opisni aparati boje su pripadna energija zračenja, spektralna vrijednost, izvor svjetlosti uslijed čijeg djelovanja se boja pojavljuje, stupnjevi refleksije, adsorpcije i transmisije objekta s kojim izvor svjetlosti međudjeluje. Boju je prije osjeta potrebno primiti, dakle fizički je potrebno primiti podražaj. Mjerljiva svojstva služe za objektivno opisivanje boje.

### **2.2.2 Fiziološki aspekt**

Fiziološki aspekt boje odnosi se na reakciju organizma prilikom djelovanja boje, što izaziva osjet. Odnosi se na analiziranje karakteristika upadne vidljive svjetlosti na osjetilne receptore mrežnice oka, i reakciju oka na podražaj. Glavnu ulogu u fiziološkoj reakciji na primljenu informaciju imaju komponente senzornog sistema: osjetilni receptori (štapići i čunjići), živci, živčani impulsi, sinapse, centralni živčani sustav, centar za vid u mozgu. Spektralnu osjetljivost ljudskog oka mjere fotoosjetljive stanice čunjići i štapići, sastavni dijelovi mrežnice. Štapići su prevladavajući fotoosjetljivi receptori koji omogućuju osjet svjetline, dok su čunjići u mnogo manjem broju odgovorni za osjet boje. Tri različite vrste čunjića definiraju spektralnu osjetljivost ljudskog oka koji reagiraju na valne duljine elektromagnetskog zračenja u nizu od 400 – 700 nm.

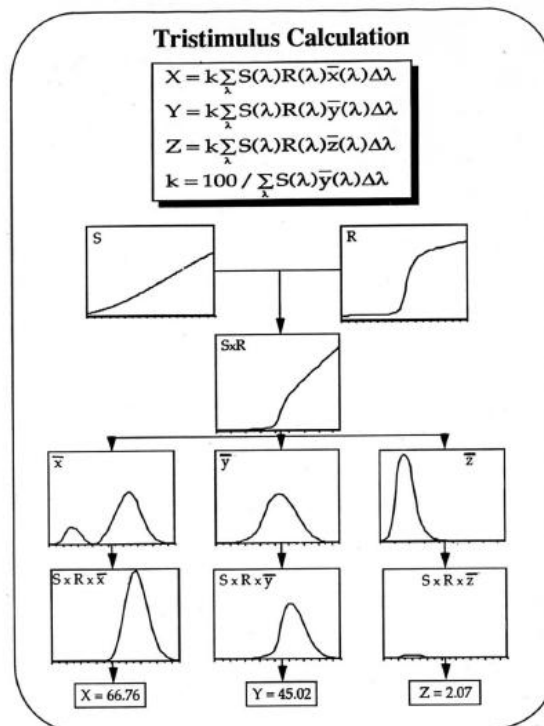
### **2.2.3 Psihološki aspekt**

Manifestacija boje primljene na mrežnicu oka putem kompleksnih fizioloških procesa biva procesuirana u centralnom živčanom sustavu, te se spletom sada individualnih karakteristika pojedinca interpretira ovisno o psihološkom poimanju boja, eventualnoj devijaciji osjetila vida, fizičkim karakteristikama podloge (molekularna struktura

materijala, specifični koeficijent adsorpcije karakterističan za materijal), dosadašnjem iskustvu i spoznaji.

### 2.3 Tristimulusne vrijednosti boje

Osnovno svojstvo tvari o kojem ovisi njegova boja je spektralna transmisija kod prozirnih objekata i spektralna refleksija kod neprozirnih objekata. Faktor spektralne refleksije  $R(\lambda)$  mjeri se u uvjetima CIE standardne rasvjete  $S(\lambda)$  i CIE definirane geometrije promatranja uzorka.  $S(\lambda)$  predstavlja relativnu količinu svjetlosne energije koju standardni izvor zrači u pojedinim dijelovima spektra. Vrijednosti distribucijskih koeficijenata koji izazivaju podražaj izražavaju se putem  $(x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda))$  koordinata (standardni promatrač). Vrijednosti X,Y,Z obojenog objekta odnose se na vidljivi dio elektromagnetskog spektra, a dobivene su zbrajanjem pojedinačnih tristimulusnih vrijednosti određenih za definirane valne duljine (Slika 2) [2].



Slika 2. Izračun svojstava obojenog objekta dobivenih pojedinačnim zbrajanjem tristimulusnih vrijednosti [2]

Tristimulusna vrijednost Y je u korelaciji sa svjetlinom (eng. *Lightness*) dok vrijednosti X i Z nisu u korelaciji s nijednim od fizikalnih karakteristika boje (ton. zasićenje) [3]. Atributima boje srodnima s relativnim veličinama tristimulusnih vrijednosti koristimo se prilikom računanja kromatskih koordinata x,y,z prema za to formiranim formulama:

$$\text{_____} \quad \text{_____} \quad \text{_____} \quad [2]$$

Želi li se mjereni objekt prikazati u dvodimenzionalnom sustavu, njegove kromatične koordinate izražavaju se sljedećim formalizmima:

$$\text{_____} \quad \text{_____} \quad \text{_____} \quad [3]$$

$$[4]$$

## 2.4 Kromogenost

Kromogene tiskarske boje se odlikuju distinktivnim svojstvom promjenjivosti obojenja u ovisnosti o podražajima iz okoline. Kromogeni materijali su stoga u izravnoj interakciji s vanjskim čimbenicima koji svojim djelovanjem na kromogeni materijal izazivaju reakciju promjene obojenja što uvelike doprinosi prijenosu informacije. Poznavajući karakteristike kromogenog materijala i njegovog specifičnog odgovora na stimulus, u mogućnosti smo u realnom vremenu odrediti neke od fizikalnih svojstava tvari koja je s kromogenim materijalom došla u doticaj. Podjela kromogenih boja prema kriteriju uzroka različitih vanjskih podražaja [2]:

1. Termokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem promjene temperature kojoj se boja izlaže
2. Fotokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem energije fotona kojoj se boja izlaže

3. Halokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem promjene pH vrijednosti sredstva s kojim boja integrira
4. Piezokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem promjene pritiska kojoj se boja izlaže
5. Biokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem biokemijske reakcije
6. Elektrokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem promjene električnog polja unutar dometa djelovanja
7. Ionokromne boje kod kojih do fizikalne promjene svojstva obojenosti dolazi pod utjecajem koncentracije iona i varijabilnosti istoga

Osim prema kriteriju uzroka fizikalne promjene obojenja prema vanjskom podražaju, vrši se podjela prema kriteriju trajanja same promjene, pa se prema njoj kromogene boje dijele na reverzibilne i ireverzibilne boje. Obzirom da bilo kakva promjena ili odmak neke od tristimulusnih vrijednosti boje opisuje promjenu u nijansi, reverzibilne boje tijekom procesa obojenja i obezbojenja mijenjaju nijansu boje, dok ireverzibilne boje zadržavaju promijenjenu nijansu boje i po prestanku djelovanja uzroka promjene boje. Mehanizam kromogenosti temelji se na mikroinkapsuliranim kompleksnim tvorevinama sastavljenih od tri osnovne komponente; osnova boje (kolorant) koja određuje ton (pigmentacija, bojilo), odgovarajući razvijatelj boje i otapalo. Za primjenu u tiskarskim bojama kromogene je materijale potrebno zaštititi mikrokapsulama koje su i do deset puta veće od konvencionalnih pigmenata u tiskarskim bojama. Na taj način zaštićuju se gradivne komponente termokromne tiskarske boje od djelovanja vanjskih čimbenika i mogućih mehaničkih oštećenja [2].

## 2.5 Termokromni materijali

Termokromnost je specifična sposobnost tvari, atomske skupine ili materijala na promjenu svog optičkog stanja. Materijali koji unutar svoje kompleksne strukture posjeduju dinamički mehanizam promjene obojenosti obzirom na promjenu temperature kojom se na kompleksnu tvorevinu djeluje, uvode inovaciju na tržište nudeći pritom unaprijeđenje prijenosa informacije o produktu. Termokromne mehanizme djelimo prema kriteriju trajanja na reverzibilne (višeputna i temporalna promjena u boji) i ireverzibilne (jednokratna i permanentna promjena u boji). Termokromnost u grafičkoj industriji ima široku primjenu upravo radi novog kanala komunikacije informacije krajnjem korisniku. Stoga, mehanizam termokromnosti pronalazi svoje implikacije u pogledu pametnih ambalaža, sigurnosnog tiska, mnoštva promotivnih i marketinških vizualnih predodžba. Tiskarske boje s inkapsuliranim termokromnim kompleksnim sustavima mogu imati različite karakteristične temperature aktivacije, temperaturni raspon u kojem termokromne komponente aktivno reflektiraju vidljivu svjetlost određene valne duljine. Od kompleksnih sustava koji su objedinjeni pod jedinstvenim nazivom termokromne boje, najviše se koriste leukobojila, dok oni na bazi tekućih kristala nalaze svoju primjenu kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana, npr. sobnih temperatura, hladnjaka, kapacitetnih prostorija za skladištenje namirnica sa kraćim rokom trajanja, medicinske svrhe itd. [4].

Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su upravo termokromni i fotokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature. U laboratorijima su se počeli pojavljivati 60-ih godina 20. stoljeća te su bili bazirani na tekućim kristalima. Korištenje i zaštita termokromnih materijala bila je komplicirana, no kada je došlo do mikrokapsulacije termokromni materijali su se brzo počeli razvijati. Pojavile su se termokromne tiskarske boje, papiri i bojila. To je prouzročilo zanimanje za termokromizam te su ubrzo bile otkrivene i druge skupine molekula koje imaju sposobnost obojenja. Među njima su bila najpopularnija leukobojila. Najveći komercijalni uspjeh termokromne boje su doživjele 70-ih godina s tzv. prstenom raspoloženja (engl. *mood ring*) te su tako sve više i više nove primjene dolazile na tržište u kojem su termokromne boje postale funkcionalni dio proizvoda. Jedan primjer takvog proizvoda su testeri na baterijama koji se sastoje od otisnute

strukture slojeva. Jedan sloj bazira se na električno provodnoj boji, a drugi na termokromnoj tiskarskoj boji (Slika 3) [5].



Slika 3. Primjene termokromnih boja [5]

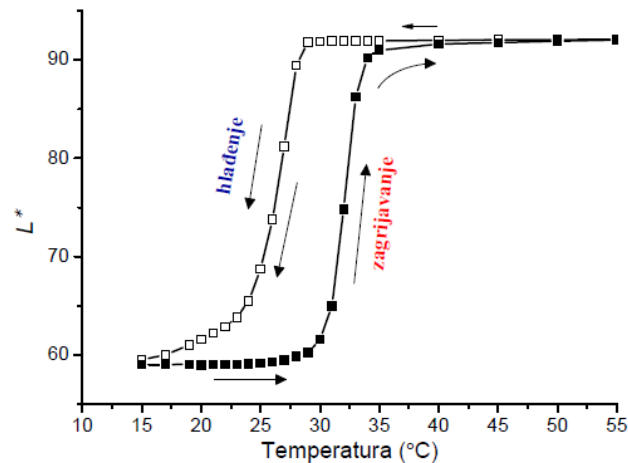
Danas su termokromni materijali svoju praktičnu primjenu pronašli u prehrambenoj industriji kao indikatori svježine i temperature. Tako danas postoje indikatori na bocama piva, vina, vode, koji upućuju na idealnu temperaturu za konzumiranje, zatim indikatori na dječjim bočicama koji imaju funkciju upozorenja, indikatori svježine na namirnicama koji su pokazatelji svježine proizvoda, a na kartonima mlijeka apliciraju se indikatori koji pokazuju da li je mlijeko bilo prikladno skladišteno u hladnjaku.

U području sigurnosnih dokumenata koriste se kako bi se jednostavno i brzo utvrdio identitet te kako bi se sakrile informacije.

U komercijalne svrhe pronađene su mnogobrojne mogućnosti primjene, od dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. Neki od primjera aplikacija s termokromnim bojama prikazani su na slici 3.

Termokromizam je svoju primjenu pronašao i u tekstilnoj industriji, no tekstil proizveden od termokromnih vlakana još se nije pojavio na tržištu. Termokromizam se najpovoljnije aplicira na tekstil tehnikom sitotiska, korištenjem termokromnih boja. Pametni materijali od velikog su interesa i za umjetnike i dizajnere koji su inspirirani mogućnostima za razvoj novih smjerova kreativnog dizajna. Termokromni materijali omogućuju im stvaranje jedinstvenog dizajna velikih mogućnosti. Termokromizam se može pojaviti u različitim klasama polimera: termoplastima, duroplastima, gelovima, tiskarskim bojama, bojilima i svim tipovima premaza. Sam polimer s ugrađenim termokromnim aditivom može izazvati termokromni efekt. S fizikalnog stanovišta porijeklo termokromnog efekta može biti raznoliko. Može se pojaviti kao karakteristika

promjene u refleksiji svjetlosti, apsorpciji i/ili raspršenju s temperaturom. Termokromni sustav ima memoriju, odnosno nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije postizanja trenutnog stanja. Takav fenomen naziva se histereza [4]. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava s histerezom (Slika 4).



Slika 4. *Primjer histereze jednog termokromnog uzorka, proizvođač Sicpa* [4]

## 2.6 Leukobojila

Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaača i otapala. Kako bi se postigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično inkapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Koloranti koji se najčešće koriste pripadaju grupi spirolaktona kao što su ftalidi ili fluorani. Djelovanjem slabe kiseline razvijaača dolazi do otvaranja prstena bezbojnog laktone te se dobiva obojena forma. Kao razvijaač najčešće se koristi Bisfenol A, a kao organska otapala koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi [6].

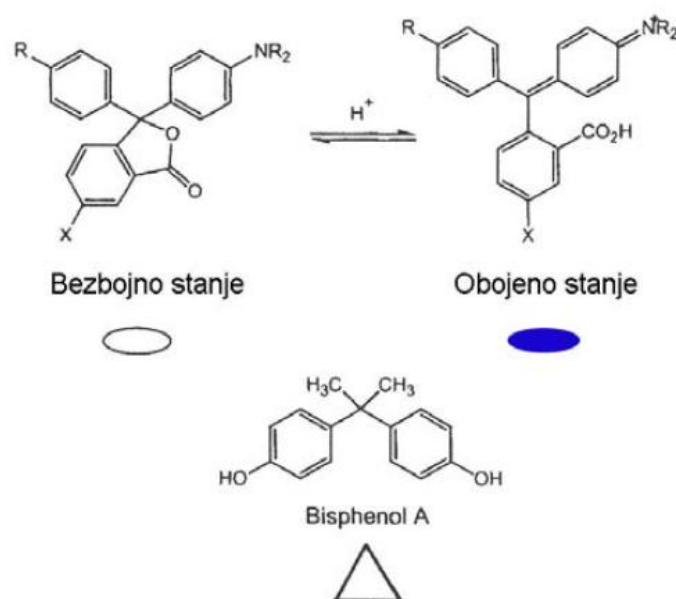
Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijaača te između otapala i razvijaača. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama na kojima otapalo i kolorant tvore obojeni kompleks. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje.



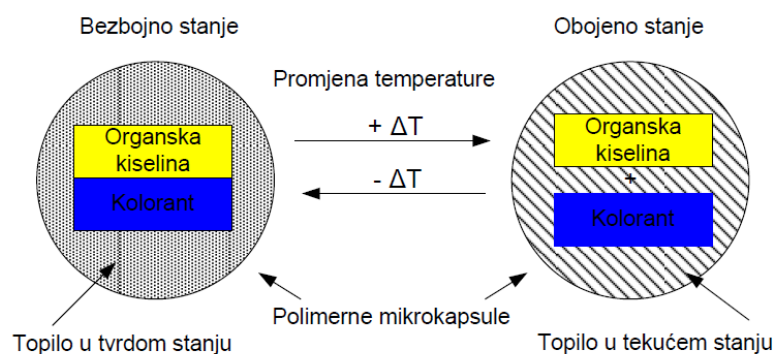
Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojilo – razvijlač (Slika 5). Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijlač i bojilo se ponovno spoje te se boja vrati u prvobitno stanje. Iako je reakcija formiranja boje leukobojila poznata preko 50 godina, ipak su detalji molekularnog mehanizma ove reakcije još uvijek nejasni.

Leukobojilo-razvijlač-otapalo kompleks je daleko najvažniji sustav za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima. Temperaturu na kojoj se događa proces obojenja/obezbojenja kontrolira temperatura na kojoj se otapa otapalo. U literaturi postoji nekoliko pojmova koji definiraju ovu temperaturu, neki od njih su temperatura izmjene (engl. *switching*), dekolorizacija (engl. *decolourisation*) ili temperatura aktivacije (engl. *activation temperature*) [4].

U ovom će se radu preko temperatura aktivacije ( $T_A$ ) opisivati karakteristične temperature izračunate iz krivulja spektralnih refleksija, algoritmom programske podrške spektrofotometra korištenog tijekom izvođenja mjerenja.



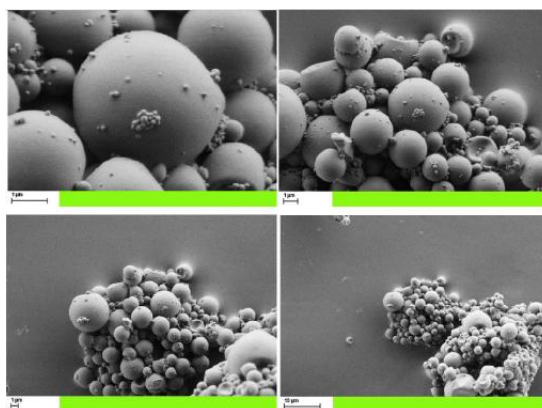
Slika 5. Sažeta konstitucijska formula ukazuje na promjene u obojenja kompozita uslijed djelovanja različitih prevladavajućih interakcija između komponenata [4]



Slika 6. Otapalo u tekućem stanju ima za posljedicu raspad kompleksa bojilo- razvijač, uzrokujući dominaciju međudjelovanja kompozita otapalo – razvijač bezbojno stanje

[4]

Raspon u mogućnosti aplikacija takvih termokromnih materijala izrazito se povećao postupkom mikrokapsulacije kako bi se sistem zaštitio od neželjenih reakcija s okolinom. Svaka mikrokapsula, ili tzv. leukobojiilo, sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje obojenja. Proces mikrokapsulacije daje okrugle mikrokapsule. Mikrokapsule moraju biti otporne na standardno miješanje i proces primjene. Slika 7. prikazuje slike pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) koje su dobivene snimanjem mikrokapsuliranog termokromnog kompozita. Iz slika je vidljivo da je taj kompozit mješavina mikrokapsula okrugle geometrije, deformiranih mikrokapsula, ponekih kristala koji su ostali neukapsulirani [4].



Slika 7. SEM snimke mikrokapsuliranog termokromnog kompozita [4]

## 2.7 Kolorimetrija

Kvalifikacijom boje dobivaju se relevantne brojčane vrijednosti koje definiraju ispitivani uzorak i omogućuju podudaranje boja upotrebom raznih mjernih uređaja. Primjenjena kolorimetrija brojčano izražava razliku dviju boja, što služi za izradbu normi i dopuštenih odstupanja pri proračunavanju smjese bojila ili pigmenata koja u proizvodnji u određenim uvjetima reproducira željenu boju. Ulazni parametri definirani prije početka izvođenja mjerenja su: izvor svjetlosti i pripadajući iluminant (vrsta svjetlosti), standardni promatrač, geometrija promatranja. Kolorimetrijsko mjerenje se temelji na fotoelektričnom mjerenju intenziteta upadne i prolazne svjetlosti kroz ispitivani uzorak. Utjecaj svjetlosti na ispitivani uzorak podvrgava se načelima Lambert - Beerovog zakon.

### 2.7.1 Beerov zakon

Beerov zakon opisuje mehaniku izvođenja fotoelektričnih mjerenja. To su fizikalno – kemijski analitički postupci koji se temelje na izlaganju fotostruje što nastaje kada svjetlost koja interferira s ispitivanim uzorkom pada na fotoćeliju. Na tom su principu konstruirani mnogi instrumenti kao npr. kolorimetar, denzitometar, spektrofotometar, fluorometar itd.

Povezan sa Lambertovim zakonom, Beer - Lambertov zakon prikazuje eksponencijalnu povezanost jakost svjetlosti kojom se osvjetljuje ispitni uzorak ( $I_0$ ), reducirani koeficijent apsorpcije karakterističan za tvar koja apsorbira svjetlost ( $-\sigma$ ), debljinu sredstva ( $L$ ), koncentraciju ( $N$ ) [1];

[5]

## 2.8 Standardni promatrač

Standardni promatrač je statistički podatak dobiven nizom mjerenja u kojima su sudjelovali ljudi dobrog vida i bez deformacija viđenja boja.

Uvjetovanje standardiziranog promatranja boja veoma je važno ukoliko se diskutiraju boje i slike čija se reprodukcija manifestira pomoću tehničkog instrumenta sa svojstvenim postavkama kalibracije boja na zaslonu, ukoliko se diskutiraju tristimulusne vrijednosti boja i sl. Standardi se definiraju kako bi se osigurao univerzalni sustav uvjeta koji trebaju biti zadovoljeni prilikom promatranja i analiziranja boja. Na taj način omogućeno je valoriziranje boja razrađenom poznatom metodom čiji su ulazni parametri standardizirani i jednaki širom svijeta. Važna je to stavka u poboljšanju kvalitete reprodukcije boja.

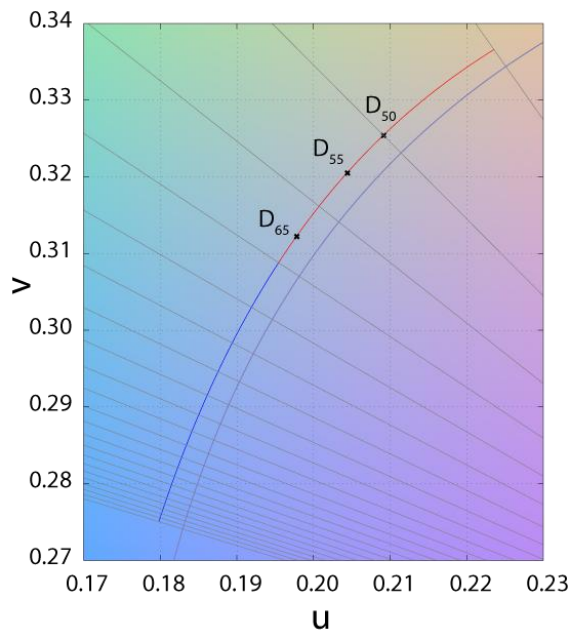
## 2.9 Izvor i vrste svjetlosti

Razlike između izvora i vrste svjetlosti definirane su CIE definicijama.

Pojam izvora svjetlosti (*eng. Light source*) predstavlja fizički izvor za realizirano zračenje (svijeća, Sunce itd.) koje može biti izraženo i brojčano sa spektralnom energijom zračenja ovisno o valnoj duljini.

Vrsta svjetlosti (*eng. Illuminant*) interpretirana je nizom brojeva (ovisnost relativne energije zračenja o valnoj duljini) koji predstavljaju određenu vrstu bijelog svjetla i koristi se u software-u uređaja za mjerenje boja [11].

Standardne iluminante opisuje profil temeljen na relativnoj spektralnoj energiji zračenja. Oni omogućuju univerzalnu standardiziranu postavku prilikom izvođenja mjerenja sa ciljem prikupljanja objektivnih podataka o mjerenoj boji. Iluminanti A, B i C kategorije predstavljeni su 1931. godine od strane CIE internacionalnog autoriteta odgovornog za definiranje standarda izvora svjetla, prostora boja, vrsta svjetla i njihove raspodjele energije zračenja. Ti podaci su standardizirani i dani u tablicama, a zasnivaju se na statističkim mjerenjima ili razrađenim modelima opisanih teoretskim jednadžbama. Statistička obrada mnogih mjerenja prirodnog dnevnog svjetla dovela je do CIE dnevne vrste svjetlosti oznake D (Slika 8.). Serija D iluminanata je konstruirana u svrhu predstavljanja prirodne svjetlosti. Namjene pojedinačne vrste svjetlosti oznake D su različite, no korištena vrsta svjetlosti prilikom izvođenja ovog istraživanja je D50, opisan temperaturom boje 5003 K tzv. svjetlost na horizontu prilikom zalaska i izlaska Sunca.



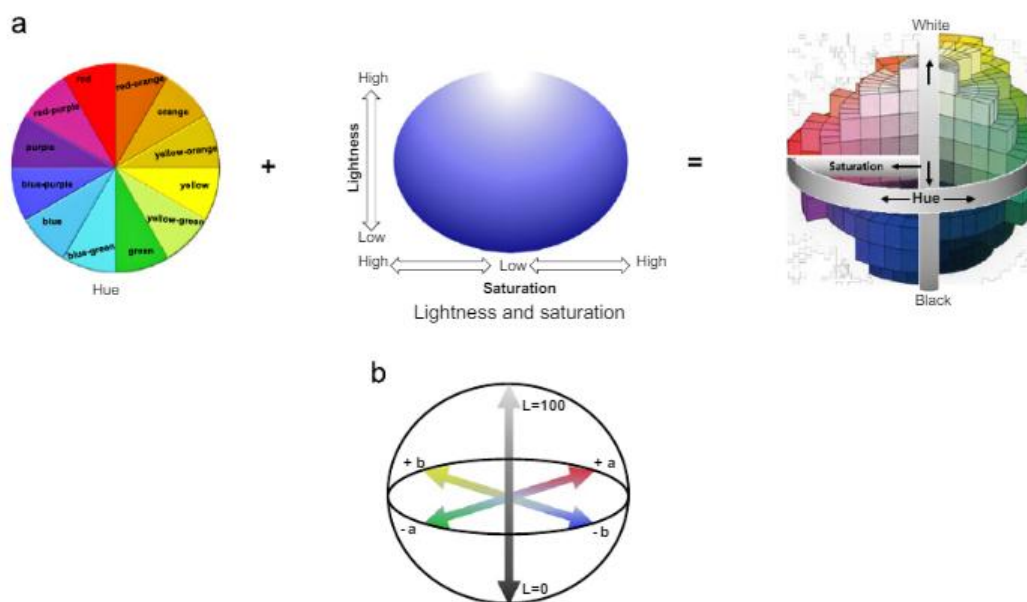
Slika 8. Abrevijacije ukazuju na pozicije standardnih iluminanata D serije predstavljajući jedva značajnu međudaljenost od  $\Delta_{uv} = 0.003$ . [7]

## 2.10 CIELAB prostor boja

*CIELAB* sustav je trodimenzionalni prostor boja baziran na percepciji boje standardnog promatrača. Prvi standardi kolorimetrije kao sustava za valorizaciju numeričkih vrijednosti boja, utemeljila je međunarodna komisija za osvjtljenje poznata pod abrevacijom CIE (*Comission International de l'Eclairage*). Njegove koordinate odgovaraju teoriji suprotnih boja tj. parova. Koordinate boja u *CIELAB* sustavu definiraju se iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z. U *CIELAB* prostoru boja, boja je definirana  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  parametrima. Navedeni parametri opisuju egzaktne koordinate boje u 3D prostoru, a pojedina os imaginarnog predefiniranog *CIELAB* sustava predstavljena pojedinim parametrom odnosi se na sljedeći način:

1. Parametar  $L^*$  odnosi se na svjetlinu boje koja se mjeri u rasponu od 0 – 100 brojčane vrijednosti po vertikalnoj osi pri čemu 0 označava vrijednost za crnu, a 100 označava vrijednost za bijelu boju
2. Parametar  $a^*$  predstavlja kromatičnu os opisujući pritom brojčanu vrijednost spektralnog reflektiranog svjetla u relaciji crvena – zelena

3. Parametar  $b^*$  predstavlja kromatičnu os opisujući brojčanu vrijednost spektralnog reflektiranog svjetla u relaciji žuta – plava



Slika 9. Generiranje trodimenzionalnog modela boja, CIELAB prostor boja [8]

Boje lokalizirane bliže ishodištu opisane su manjom kromatičnošću, dok pomicanjem ka rubovima kromatičnost boja raste. Kromatičnost boje prikazana parametrom  $C^*$  predstavlja udaljenost između položaja boje i ishodišta, te se prikazuje formulom [5]:

$$C^*_{ab} = \left( a^{*2} + b^{*2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [6]$$

Ukupna razlika između dvije boje definira se pomoću CIEDE2000 formule. Formula izračunava euklidsku razliku između  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  i  $\Delta b^*$  vrijednosti dobivene eksperimentom pri izlaganju ispitivanog uzorka istim temperaturama prilikom izvođenja procesa zagrijavanja i hlađenja radi očitovanja brojčanih vrijednosti koje opisuju eventualna odstupanja vrijednosti reflektirane svjetlosti u ta dva procesa. Ukupna razlika u boji prema CIE ( $\Delta E_{ab}$ ) zadana je formulom:

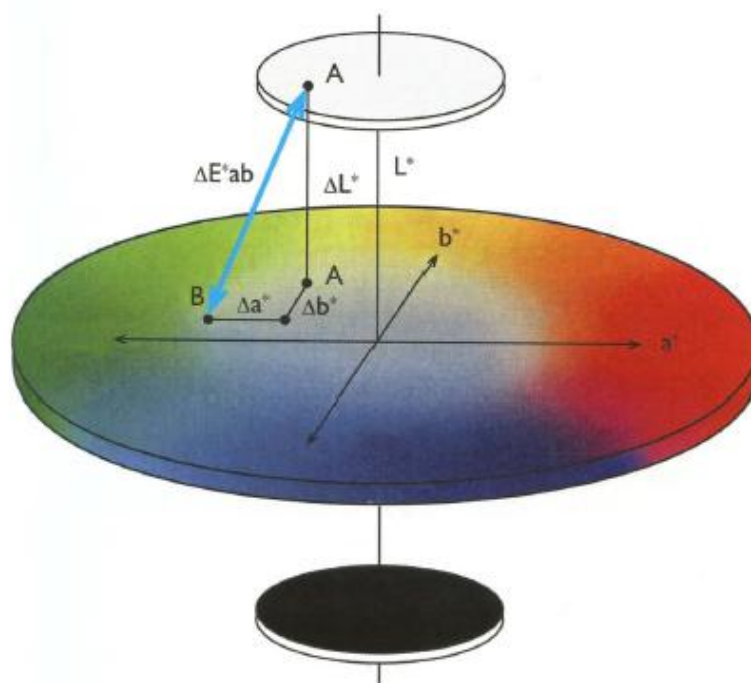
[7]

pri čemu su razlike vrijednosti dobivene na sljedeći način:

[8]

[9]

[10]



Slika 10. Ukupna euklidska razlika u boji između dva položaja boja CIELab prostora boja [3]

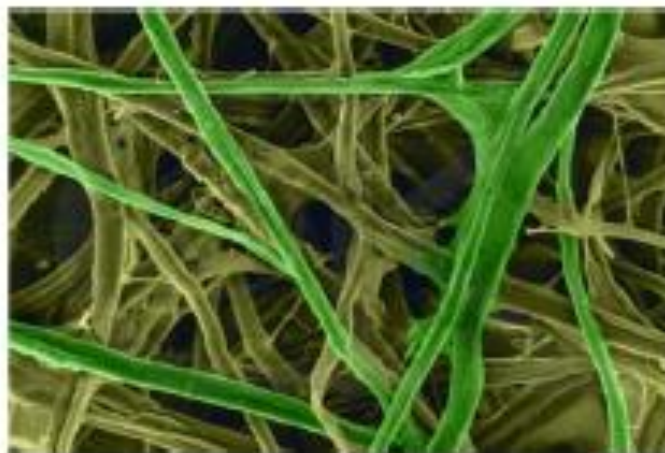
## 2.11 Papir kao tiskovna podloga

Papir je jedan od najvažnijih materijala u grafičkoj industriji. Kvaliteta grafičkog proizvoda, kvaliteta tiska, ali i kvaliteta uveza, velikim dijelom ovise o vrsti i kvaliteti

papira od kojeg je napravljen grafički proizvod. Smatra se da je prvi pravi papir nastao u Kini 105. godine. Stoljećima su Kinezi strogo čuvali tajnu izrade papira. Nakon pet stoljeća, papir se počinje proizvoditi i u drugim dijelovima svijeta, u Koreji, a potom i u Japanu. Proizvodnja papira u Europi počela je tek oko 1100. godine. Potreba za papirom naročito je porasla izumom tiskarskog stroja, te se počinje razvijati manufakturna proizvodnja papira. Osnovne sirovine za proizvodnju papira bile su pamuk, lan, konoplja i stare krpe. Budući da su potrebe za papirom bile sve veće, a osnovnih sirovina sve manje, pojavljuju se nove sirovine za izradu papira: bijeljena celuloza iz slame i natronska celuloza iz drva četinjača. Tek početkom 20. stoljeća počinje masovna industrijska proizvodnja papira i upotreba drveta kao baze za osnovnu sirovinu [10].

### **2. 11. 1 Sastav papira**

Osnovni sastojci papira su vlakanca, koja se dobivaju preradom višegodišnjih biljaka (drveća crnogorice i bjelogorice), jednogodišnjih biljaka (slama žitarica), tekstilnih vlakana, starog papira (reciklirana vlakanca) i dodaci. Osim biljnog, vlakna mogu biti i životinjskog porijekla, te mineralna i sintetska. Vlakna životinjskog porijekla su vunena vlakna. Mineralna vlakna su staklena vlakna, dok su sintetska vlakna različiti sintetski polimeri u obliku vlakana. Najvažniji sastojak biljnih vlakana za izradu papira je celuloza, prirodni polimer. Izradom papira na stroju dobiva se isprepletana tvorevina vlaknaca između kojih se nalazi mnoštvo šupljina (Slika 11) [10].



Slika 11. *Mikroskopski prikaz celuločnih vlakana i pora na površini papira* [10]



Tijekom proizvodnje papira, vlaknima se dodaju različiti dodaci kako bi budući papir imao željena svojstva, ovisno o namjeni papira. Najvažniji dodaci su: punila, keljiva i bojila [10].

Punila su anorganski, najčešće mineralni dodaci. Mogu se dodavati tijekom proizvodnje papira ili naknadno u obliku površinskog premaza, te tako nastaje premazani papir. Kao punila najčešće se koriste: karbonati (npr. kalcijev karbonat), oksidi (npr. titan dioksid), te silikati (npr. magnezijev silikat). Čestice punila smještaju se između vlaknaca i djelomično popunjavaju šupljine u vlaknastoj strukturi papira (Slika 12) [10].



Slika 12. Čestice punila smještene između vlakana [10]

Dodatak punila može povećati gramaturu papira bez povećanja debljine do koje bi došlo dodavanjem vlaknaca. Dodatkom punila papiri postaju kompaktniji, povećava im se površinska glatkoća, te su podatniji za tisak što znači da punila poboljšavaju tiskovna svojstva papira. Udio punila u papiru može biti 5 – 30% u odnosu na suhu vlaknastu masu. Previše punila utječe na mehanička svojstva papira, smanjuje čvrstoću papira jer se prekidaju veze između vlaknaca. Dakle, ako je udio punila veći od 30%, smanjuje se otpornost papira prema kidanju, cijepanju i prskanju, dolazi do pojave površinskog prašenja papira, a time i do smanjenja čvrstoće slijepljenog spoja u bešavnom uvezu jer čestice papirne prašine smanjuju hrapavost površine papira. Odnosno, čestice papirne prašine zatvaraju otvore na površini papira te se smanjuje

kontaktna površina između ljepila i papira, a time se smanjuje i čvrstoća slijepljenog spoja [10].

Keljiva su organski dodaci papiru. Mogu se dodavati tijekom proizvodnje papira ili u obliku tankog površinskog premaza na gotovom papiru. Moguće je i kombinirati ova dva postupka. Ukoliko se keljivo dodaje u papirnu masu tijekom procesa proizvodnje papira, postiže se keljenje po cijeloj dubini papirnog lista. Ukoliko se keljiva nanose na papir u obliku tankog površinskog premaza, takve papire ipak ne smatramo premazanim papirima, već keljenima. Keljiva mogu biti biljnog, životinjskog ili sintetskog porijekla. Najčešće su to biljne smole, škrob, parafin i slično. Udio keljiva u papiru je 3-4% u odnosu na suhu vlaknastu masu. Ovisno o količini dodanog keljiva, papiri se dijele na nekeljene, četvrt-keljene, polu-keljene, tričvrt-keljene i puno-keljene papire. Uloga keljiva je smanjivanje ili sprječavanje kontakta vlakana s vodom. Naime, celulozna vlakna su higroskopna, te u kontaktu s vodom bubre navlačeći vlagu na sebe.

Bubrenjem vlakana u papiru povećavaju se dimenzije papira, izraženije u poprečnom smjeru tjeka vlakana nego u uzdužnom. Dodavanjem keljiva smanjuje se upojnost papira, te se punokeljeni papiri koriste za višebojni tisak ili za izradu udžbenika, bilježnica i pisaćih papira po kojima se može višekratno brisati gumicom ili pisati tintom bez razlijevanja. Keljenjem se vlakanca u papiru međusobno bolje povezuju, smanjuje se prašenje papira, te poboljšavaju mehanička svojstva papira. Danas se za izradu papira najčešće koristi keljivo na bazi škroba čime se povećava čvrstoća papira, otpornost na savijanje, otpornost na kidanje, otpornost na pucanje papira, otpornost prema brisanju teksta, a smanjuje se efekt čupanja i prašenja [10].

Bojila su dodaci papiru koji se najčešće dodaju tijekom izrade papira. Kod izrade bijelih papira, bojila povećavaju stupanj bjeline. Prilikom izrade obojenih papira, dodavanjem bojila u papirnu masu, može se dobiti željena boja i ton. Bojila su krute organske tvari koje se otapaju u otapalu (vezivu), a dodavanje bojila, veziva i pigmenta smanjuje čvrstoću knjižnog bloka jer se smanjuje površinska hrapavost papira [10].

### 2.11.2. Vrste papira

Papir je tanka plosnata tvorevina nastala ispreplitanjem celuloznih vlakana kojima su dodana punila, keljiva i bojila. Sirovina za proizvodnju papira naziva se pulpa, odnosno suspenzija celuloznih vlakana u vodi. Ovisno o vrsti i načinu obrade vlakana, te o korištenim dodacima, variraju i svojstva proizvedenog papira. Primarnu strukturu papira čini stohastička mreža isprepletenih celuloznih vlakana. Učestalost pojavljivanja vlakana nije jednaka na cijeloj površini presjeka lista papira nego je najveća u srednjem dijelu, a najmanja na pustenoj i sitovoj strani lista papira.

Postoje različite podjele papira. Najčešće se papiri dijele:

1. prema rabljenim sirovinama (papiri iz krpa, celulozni papiri, bezdrvni,
2. reciklirani, sintetički...)
3. prema načinu dorade (nepremazani, premazani papiri)
4. prema namjeni (pisaći, crtaći, tiskovni, omotni papiri ...)

U formi bešavnog uveza knjige, za izradu knjižnog bloka, najčešće se koriste nepremazani, premazani i voluminozni papiri s udjelom drvenjače većim od 10%.

Koriste se različite gramature papira. Na čvrstoću knjižnog bloka izravan utjecaj imaju mehanička i površinska svojstva papira. Jakost djelovanja kohezijske sile u sloju mase ljepila i adhezijske sile na mjestu slijepljenog spoja uvjet je za optimalnu čvrstoću slijepljenog spoja.

Nepremazani i premazani papiri razlikuju se prema načinu dorade papira.

Nepremazani papiri (prirodni ili naravni) imaju prirodan izgled. To su bezdrvni papiri, te papiri proizvedeni na bazi drvenjače i starog papira. Mogu biti: jednostrano glatki, obostrano glatki, jednostrano satinirani i obostrano satinirani. Skupinu nepremazanih papira čine: ofsetni papiri, listovni papiri, knjižni papiri, reciklirani papiri, papiri s vodenim znakom, novčani papiri, transparentni papiri, papiri za elektrofotografiju i papiri za InkJet [10].

Bezdrvni papir sadrži primarna vlakna, proizveden je iz čiste tehničke celuloze, bez dodavanja drvenjače. U sastavu bezdrvnog papira udio drvenjače ne bi smio biti

veći od 5%. Dobiva se masnim mljevenjem pri čemu nastaju mehaničke promjene na stjenci vlakna, tzv. fibrilacija. Fibrilacijom nastaju resice na površini stjenke vlakna koje uzrokuju povećanje specifične površine vlakna. Osnovni pokazatelji fibrilacije vlakna su dimenzionalna stabilnost i smanjenje poroznosti bezdrvnog papira. Bezdrveni papir može biti nepremazani, satinirani i premazani (papiri za umjetnički tisak, 90-170 g/m<sup>2</sup>). Površina bezdrvnog papira može biti glatka ili mat. Proizvodi se u različitim gramaturama. Koristi se za jednobojni ili višebojni tisak knjiga za višekratnu upotrebu (II. kategorija), kao što su rječnici, udžbenici, romani, dječja literatura...

Voluminozni papir sadrži primarna vlakna. Dobiva se kombinacijom drvenjače (udio drvenjače je veći od 10%) i bezdrvnog papira, posnim mljevenjem. Posnim mljevenjem vlaknima se mehaničkim postupkom skraćuje duljina, te se dobivaju kratka vlakna koja će formirati voluminozan papir. Posljedica skraćivanja celuloznog vlakna je smanjenje dimenzionalne stabilnosti i povećanje poroznosti voluminoznog papira. Higroskopne karakteristike stjenke vlakna ostaju nepromijenjene. Voluminoznost papira ovisi o broju pukotina između slojevite mreže isprepletenih vlakanaca. Volumen i oblik pukotina međusobno se razlikuju. Papir s većim brojem pukotina ima veću voluminoznost. Veća voluminoznost označava deblji papir, ali ne i teži u odnosu na gramaturu. Voluminozni papir je žućkasto obojen, ima veliki specifični volumen i slaba mehanička svojstva. Vlakna obrađena posnim mljevenjem slabije se međusobno isprepliću, stvara se manji broj vodikovih mostova što ima za posljedicu slabljenje mehaničkih svojstava papira. Koristi se za tiskovine bez trajne vrijednosti (popularno-znanstvena literatura, beletristika, znanstvena fantastika, autobiografski romani...), jednobojni tisak.

Svojstva bezdrvnog i voluminoznog papira razlikuju se ovisno o načinu obrade vlaknaste sirovine. Stupanj mljevenja i način rezanja vlakana može biti posno i masno. Masno mljevenje je mljevenje u kojem ne dolazi do skraćivanja vlakana nego dolazi do fizičkih promjena na stjenkama vlakana. Vlakna se fibriliraju, odnosno dolazi do oštećivanja stjenki vlakana čime se povećava ukupna površina vlakna. Tako obrađena vlakna postaju fleksibilnija, bolje se međusobno povezuju u listu, a papir poprima bolja mehanička svojstva [10].

Za proizvodnju recikliranog papira koriste se sekundarne sirovine (stari papir). Stari se papir može uspješno reciklirati 3 do 5 puta zahvaljujući deinking postupku (djelomičnom odstranjivanju boje s već otisnutih vlakanaca). Proizvodnja recikliranog

papira sve više raste. Svojstva recikliranog papira ovise o gotovo svakom dijelu postupka prerade. Zato se tijekom čitavog postupka kontroliraju uzorci kako bi se dobila zadovoljavajuća kvaliteta papira. Višekratna upotreba starog papira štedi druge sirovine (drvo, vodu, energiju) što pojeftinjuje proizvodnju novog papira. Reciklirani papir koristi se za tiskovine bez trajne vrijednosti (knjige za jednokratnu upotrebu, jednobojni tisak).

Premazani papir nastaje u doradnoj fazi proizvodnje papira nanošenjem premaza u jednom sloju ili u više slojeva, jednostrano ili obostrano [10].

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1 Termokromna boja**

Prilikom izvođenja istraživanja koristila se termokromna tiskarska boja za ofsetnu tehniku tiska (proizvođač CHAMELEON). Prema proizvođaču termokromnu tiskarsku boju opisuje karakteristična temperatura aktivacije ( $T_A$ ) 27°C.

#### **3.2 Tiskovne podloge**

U istraživanju su se koristila četiri različita papira kao tiskovne podloge: voluminozni, reciklirani, filter papir i sintetički. Filter papir *Whatman* koristio se kao primjer 100% čistog celuloznog papira bez aditivnih suplemenata i punila. Reciklirani papir se sastoji od 100% recikliranih vlaknaca. Voluminozni papir *Munken Print White* 80 g/m<sup>2</sup> se koristio kao predložak voluminoznog uzorka. Sintetički papir *Yupo* gramature 73 g/m<sup>2</sup>, sastoji se od temeljnog sloja i obostrano laminiranih slojeva smjese ekstrudirane iz polipropilenskih ostataka. Papir takve vrste često se koristi u grafičkoj industriji npr. za izradu plakata, ambalaža, korica knjiga itd. Na slikama 16-22 prikazane su krivulje spektralnih refleksija tiskovnih podloga koje su korištene za otiskivanje termokromne boje.

#### **3.3 Tehnika tiska**

Prije otiskivanja termokromne tiskarske boje na uzorke papira, svojstva termokromne boje testirala su se na instrumentu IGT A2 za određivanje kvalitete obojenja otisnutog materijala, gustoće obojenja, određivanje kvalitete tiska i penetracije tiskarske boje. Tijekom apliciranja boje na uzorke koristilo se 3 cm<sup>3</sup> termokromne tiskarske boje. Debljina nanosa TK boje iznosi oko 24 μm. Sila pritiska čijim djelovanjem se vršilo otiskivanje iznosi 550 N/cm<sup>2</sup> (Slika 13.).



Slika 13. *Instrument za određivanje kvalitete obojenja otisnutog materijala brzine otiskivanja 1,35 / 3,5 m/s i sile otiskivanja 100 – 800 N*

### 3.4 Optička geometrija pri mjerenju vrijednosti boje

Godine 1931. CIE je definirala standardizirane geometrije mjerenje pri kojima se vrše instrumentalna kolorimetrijska mjerenja. Reflektirana svjetlost s površine uzorka, iz koje se generiraju podaci o vrijednostima boje ovise o uvjetima gledanja, tj. ovise o kutu promatranja i kutu osvjetljavanja. Kut pod kojim promatrana svjetlost dolazi u interakciju s objektom i kut pod kojim se bilježi reflektirano svjetlo s objekta, naziva se optičkom geometrijom.

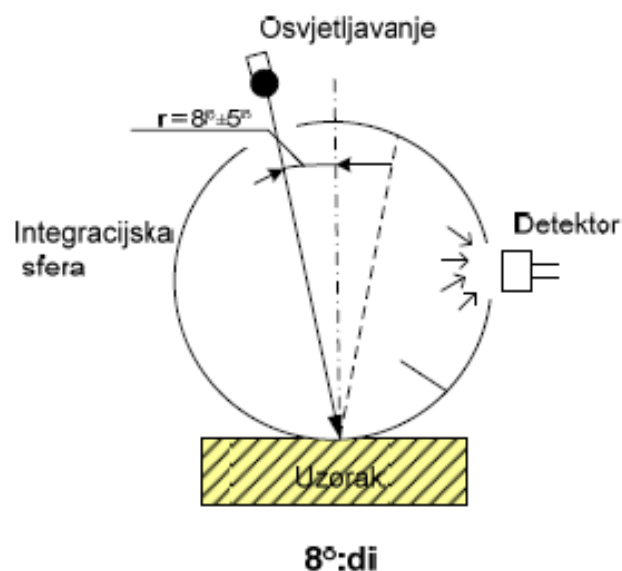


Slika 14. *USB2000+ spektrometar raspona od 200 - 1100 nm, optičke rezolucije od 0,3 - 10 nm i vremenom integracije 1ms – 65s*

Kolorimetrijska svojstva termokromne boje mjerile su se Ocean Optics USB2000+ spektrofotometrom (Slika 14.) s kompatibilnim kompjuterskim programom Optics SpectraSuite za generiranje numeričkih  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  i  $C^*$  vrijednosti iz

detektiranih spektralnih refleksija u rasponu od 400 – 700 nm. Vrsta iluminanta definirana prema CIE standardu je D50 kojeg određuje kut od  $2^\circ$  (usko vidno polje) idealnog standardnog promatrača. Integracijska sfera dijametra 50 mm korištena je za osvjetljavanje uzoraka ravnomjerno iz svih smjerova i detekciju difuzno reflektiranog svjetla s uzoraka. Sfera je premazana s tvari koja visoko difuzno reflektira svjetlo (npr. barijev sulfat –  $\text{BaSO}_4$ ).

Tijekom mjerenja refleksije integracijska sfera skuplja i detektira ulazno zračenje. Pregrade koje se nalaze u sferi sprečavaju da direktne zrake s izvora zračenja stignu do otvora na kojem se vrši mjerenje. Kod ovakvih uređaja pri mjerenju boje zrcalna refleksija može biti isključena ili uključena. U slučaju da želimo uključiti spektralnu komponentu reflektiranog svjetla u mjerenju, tada reflektirajuća površina s istom refleksijom kao i stjenka sfere moraju biti smještene u zrcalnoj slici mjernog otvora. Ako želimo isključiti komponentu sjaja, crna zamka se treba smjestiti na otvor umjesto na reflektirajuću površinu. Ako nas zanima stvarna boja, tada mjerimo s uključenim sjajem. U ovom istraživanju koristila se integracijska sfera sa uključenim sjajem ( $8^\circ/\text{di}$ ) (Slika 15) [4].



Slika 15. Shematski prikaz korištenog sustava sa integracijskom sferom opisne specifikacije  $n:D (8^\circ/\text{di})$



### 3.5 Sustav zagrijavanja i hlađenja

Ispitivani uzorci TK otiska izlagali su se toplinskoj energiji kako bi u termokromnoj tiskarskoj boji bio aktiviran mehanizam vizualno zapažljiv promjenom obojenja tiskarske boje. Uzorci su se zagrijavali pomoću *Full Cover water block (EK Water Blocks; Slovenia)*. Temperatura površine bakrene pločice je varirala kao posljedica cirkulacije zagrijavane vode u cijevima podno površine pločice. Temperatura cirkulirajuće vode kontrolirala se i regulirala pomoću termostata i komandne jedinice. Preciznost regulirane i distribuirane temperature definirana je u 1°C. Prilikom procesa zagrijavanja uzorak se izlagao temperaturnom nizu od 15°C – 60 °C u intervalima od po 2°C prilikom zagrijavanja uzorka od 15°C do 19°C, zatim u intervalima od 1°C sve do postignute temperature u iznosu od 35°C, nakon čega se vršilo kolorimetrijsko mjerenje za svakih 5°C temperaturne razlike dok se nije postigla najviša hipotezom određena temperatura od 60°C. Uzorak je prilikom procesa hlađenja prolazio kroz jednake temperaturne vrijednosti istih intervala izmjene temperature do dostignutih 15°C. Brzina zagrijavanja/hlađenja je bila aproksimativno 0,5°C/min. Ispitivana termokromna boja na nižim je temperaturama opisana nijansom plave boje dok pri izloženosti višim temperaturama ( $> T_A$ ) dolazi do otapanja otapala i popratnih manifestacija u pogledu nastupanja obezbojenja uzorka. Ispitivana se termokromna boja zagrijavanjem ( $> T_A$ ) na svim uzorcima papira obezbojila, a ponovnim hlađenjem zadobila nijansu plave.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 CIELAB vrijednosti i krivulje spektralne refleksije termokromne tiskarske boje na različitim papirima

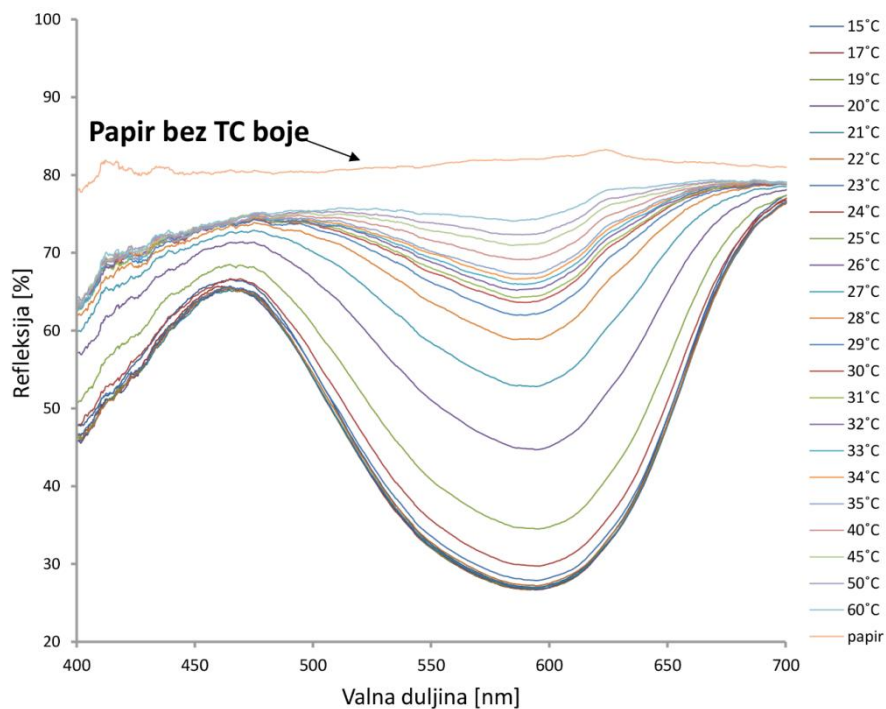
Kako bi se prikazalo kako termokromna tiskarska boja mijenja svoje stanje, odnosno boju, na različitim temperaturama korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije kao i CIELAB sustav boja. Rezultati su prikazani u tablicama 1- 8 te na slikama 16-22.

Tablica 1. CIELAB vrijednosti filter papira bez aplicirane TK boje (23<sup>0</sup>C)

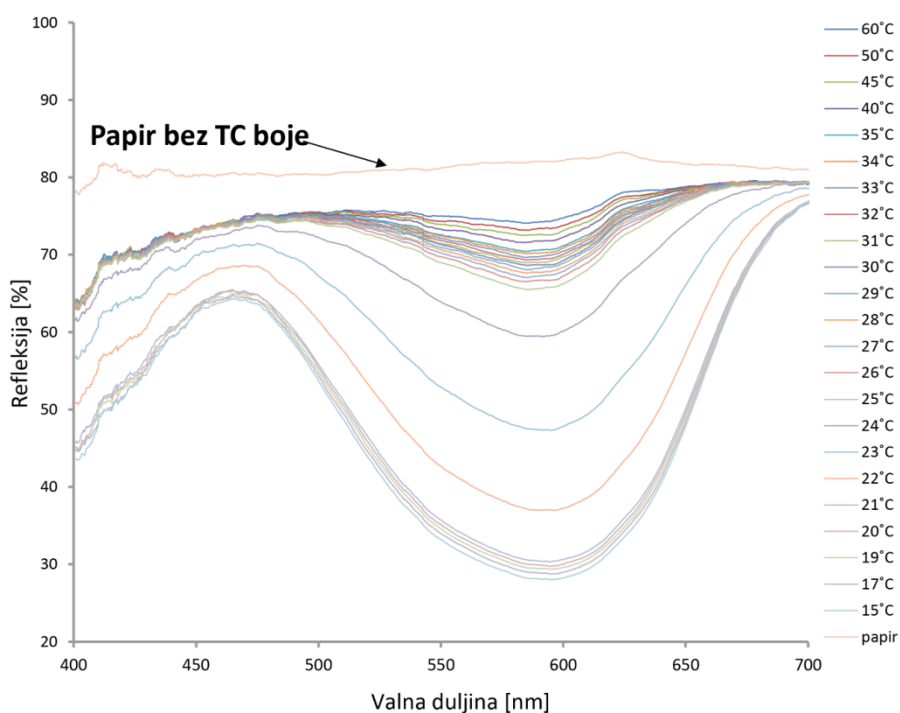
23°C	L	a	b	c
Filter papir	67.1	1.2	-26.5	26.5

Tablica 2. CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju uzorka filter papira s TK otiskom

Temp	L	a	b	c	Temp	L	a	b	c
15	66.6	1.8	-28.3	28.3	15	66.8	1.5	-25.8	25.9
17	66.1	2.1	-28.2	28.3	17	67.3	1.3	-25.2	25.2
19	66.1	1.8	-27.9	28	19	67.8	1.2	-24.9	24.9
20	66.2	1.7	-27.7	27.7	20	68.1	1	-24.5	24.5
21	66.3	1.6	-27.4	27.5	21	68.5	0.9	-24.1	24.1
22	66.6	1.5	-27.2	27.2	22	73.1	0.1	-19.7	19.7
23	67.1	1.2	-26.5	26.5	23	79	-0.4	-12.8	12.9
24	68.6	0.7	-25.1	25.1	24	84.5	-0.4	-5.6	5.6
25	72	-0.1	-21.5	21.5	25	86.8	-0.1	-2.5	2.6
26	77.9	-0.7	-14.5	14.5	26	87.2	-0.1	-2.1	2.1
27	81.8	-0.6	-9.5	9.6	27	87.4	-0.1	-1.7	1.7
28	84.3	-0.5	-6.1	6.1	28	87.6	-0.1	-1.4	1.4
29	85.5	-0.3	-4.5	4.5	29	87.7	0	-1.2	1.2
30	86.1	-0.3	-3.5	3.6	30	87.9	-0.1	-1.1	1.1
31	86.4	-0.3	-3.2	3.2	31	88	0	-0.8	0.8
32	86.7	-0.2	-2.7	2.7	32	88.1	0	-0.7	0.7
33	86.9	-0.2	-2.4	2.4	33	88.3	-0.1	-0.5	0.5
34	87.2	-0.1	-2	2	34	88.4	0	-0.3	0.3
35	87.4	-0.2	-1.6	1.6	35	88.5	0	-0.2	0.2
40	88	-0.1	-0.8	0.8	40	88.8	0	0.4	0.4
45	88.6	0	0.1	0.1	45	89.1	0.1	0.8	0.8
50	89	0.1	0.7	0.7	50	89.3	0.1	1.1	1.1
55	89.3	0.1	1.2	1.2	55	89.4	0.2	1.3	1.3
60	89.5	0.2	1.5	1.5	60	89.5	0.2	1.5	1.5



Slika 16. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na filter papiru postepenom povećanju temperature ( )



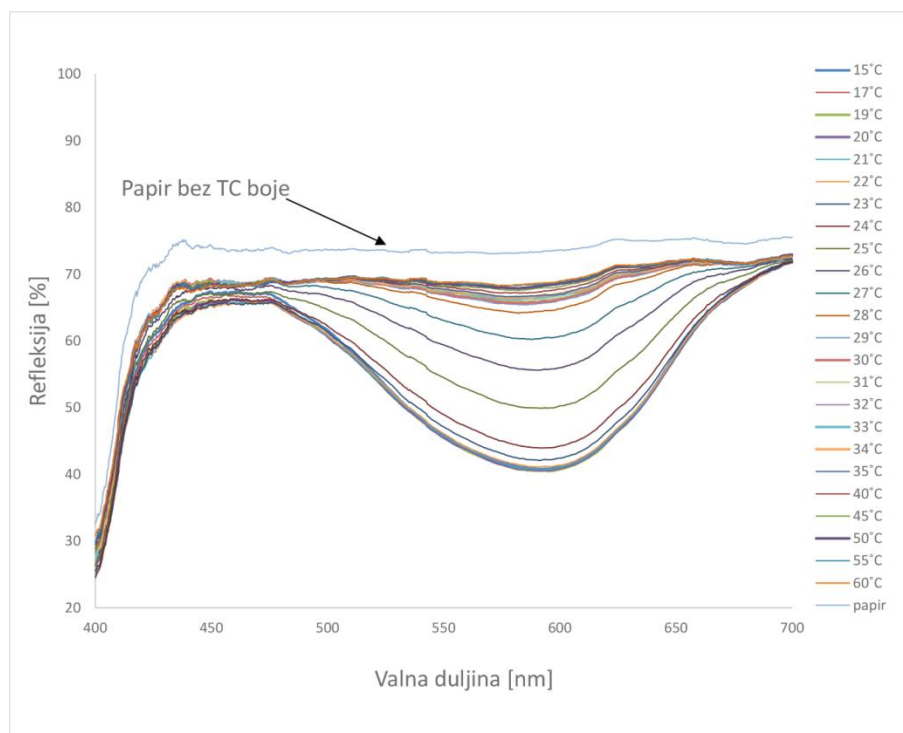
Slika 17. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na filter papiru postepenom smanjenju temperature ( )

Tablica 3. CIELAB vrijednosti recikliranog papira bez aplicirane TK boje (23<sup>0</sup>C)

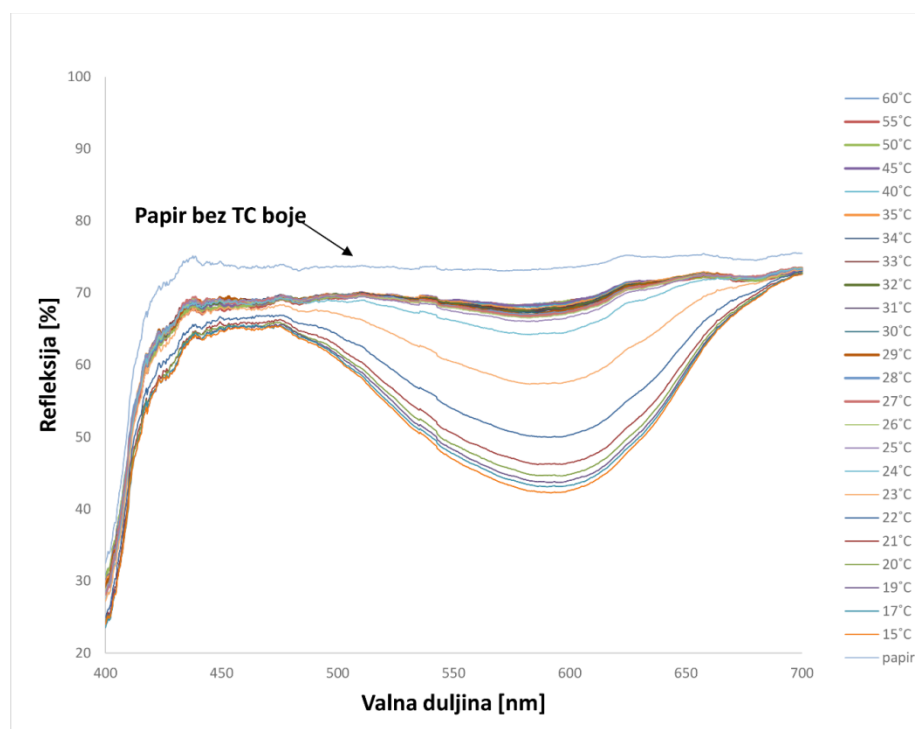
23 <sup>0</sup> C	L	a	b	c
100 R papir	88.7	0.4	0.4	0.5

Tablica 4. CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju uzorka recikliranog papira s TK otiskom

Temp	L	a	b	c	Temp	L	a	b	c
15	74.9	0	-16.5	16.5	15	75.3	-0.2	-13.8	13.8
17	74.6	0	-16.4	16.4	17	75.7	-0.2	-13.3	13.3
19	74.6	-0.1	-16	16	19	76.1	-0.4	-12.7	12.7
20	74.6	-0.1	-15.7	15.7	20	76.5	-0.4	-12.3	12.3
21	74.7	-0.3	-15.3	15.3	21	77.3	-0.4	-11.3	11.3
22	74.9	-0.4	-14.9	14.9	22	79.2	-0.5	-8.9	8.9
23	75.5	-0.5	-14.1	14.1	23	82.5	-0.4	-4.7	4.7
24	76.5	-0.6	-12.9	12.9	24	85.3	-0.1	-1	1
25	79.4	-0.8	-9.1	9.1	25	86	0	-0.1	0.1
26	81.9	-0.6	-5.7	5.7	26	86.1	0	0.3	0.3
27	83.8	-0.4	-3.1	3.1	27	86.2	0	0.3	0.3
28	85.3	-0.1	-1	1	28	86.2	0	0.4	0.4
29	85.6	0	-0.3	0.3	29	86.3	0.1	0.4	0.4
30	85.7	0	-0.3	0.3	30	86.3	0	0.6	0.6
31	85.8	0	0	0	31	86.4	0	0.6	0.6
32	85.9	0.1	0.1	0.1	32	86.4	0	0.7	0.7
33	86	0	0.2	0.2	33	86.4	0.1	0.7	0.7
34	86	0.1	0.3	0.3	34	86.5	0	0.8	0.8
35	86	0	0.4	0.4	35	86.5	0.1	0.8	0.8
40	86.2	0	0.7	0.7	40	86.6	0.1	1.1	1.1
45	86.3	0.2	0.9	0.9	45	86.6	0.1	1.3	1.3
50	86.5	0.1	1.3	1.3	50	86.6	0.1	1.5	1.5
55	86.5	0.1	1.4	1.4	55	86.5	0.1	1.6	1.6
60	86.6	0.1	1.6	1.6	60	86.6	0.1	1.6	1.6



Slika 18. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na recikliranom papiru postepenom povećanju temperature ( )



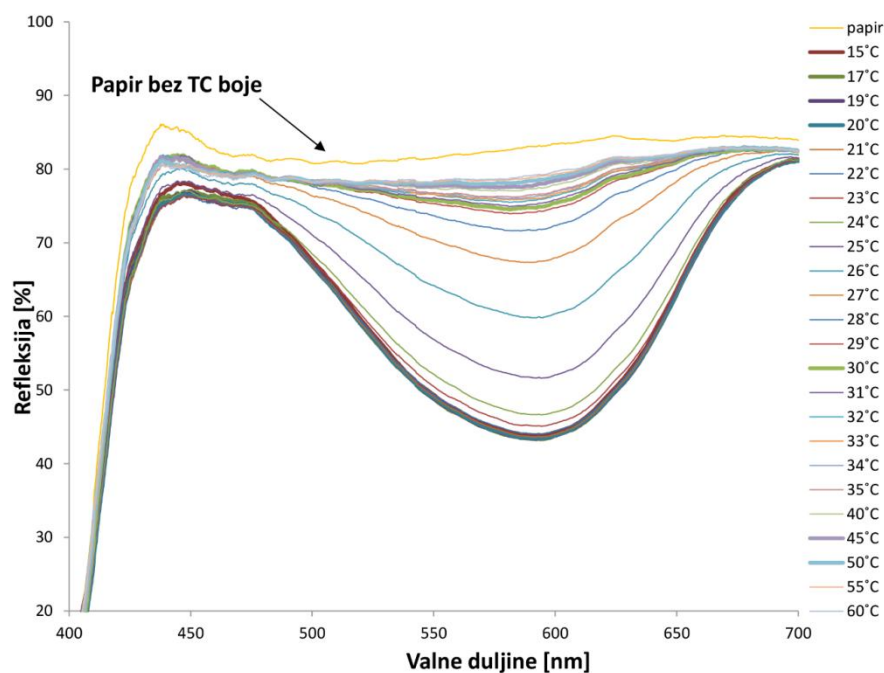
Slika 20. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na recikliranom papiru postepenom smanjenju temperature ( )

Tablica 5. CIELAB vrijednosti voluminoznog papira bez aplicirane TK boje (23<sup>0</sup>C)

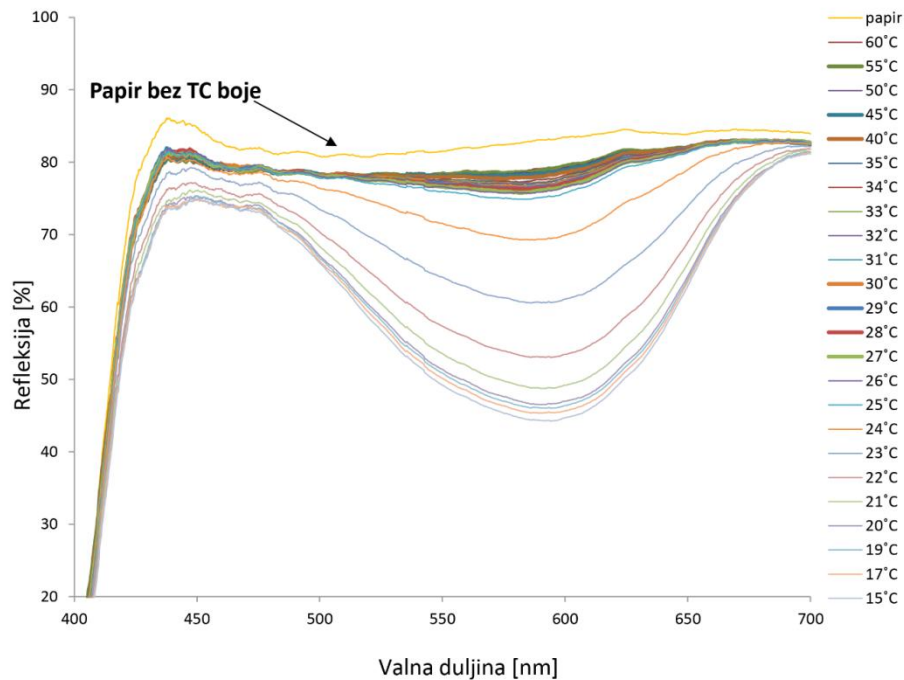
23°C	L	a	b	c
volum. papi	92.7	1.3	0.6	1.4

Tablica 6. CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju uzorka voluminoznog papira s TK otiskom

Temp	L	a	b	c	Temp	L	a	b	c
15	77.3	0.9	-19.5	19.5	15	77.1	0.7	-17.3	17.3
17	77	0.9	-19.3	19.4	17	77.6	0.6	-16.6	16.6
19	77	0.7	-19	19	19	78	0.5	-16.2	16.2
20	77	0.7	-18.9	18.9	20	78.3	0.4	-15.9	15.9
21	77.1	0.6	-18.6	18.6	21	79.5	0.3	-14.5	14.5
22	77.3	0.5	-18.2	18.2	22	81.4	0.3	-12.1	12.1
23	77.9	0.3	-17.4	17.4	23	84.7	0.3	-8.1	8.1
24	78.7	0.2	-16.3	16.3	24	88.2	0.5	-3.5	3.5
25	81.2	-0.1	-13.4	13.4	25	90.1	0.8	-0.8	1.1
26	84.8	-0.1	-8.7	8.7	26	90.4	0.8	-0.5	0.9
27	87.6	0.2	-4.8	4.8	27	90.4	0.8	-0.3	0.8
28	89.1	0.5	-2.8	2.8	28	90.5	0.8	-0.2	0.8
29	89.9	0.7	-1.6	1.7	29	90.6	0.8	-0.2	0.8
30	90.1	0.7	-1.3	1.4	30	90.6	0.8	-0.1	0.8
31	90.2	0.8	-1	1.3	31	90.7	0.9	0	0.9
32	90.3	0.7	-0.6	1	32	90.8	0.8	0.1	0.9
33	90.4	0.7	-0.5	0.9	33	90.8	0.8	0.3	0.8
34	90.5	0.8	-0.4	0.9	34	90.8	0.8	0.3	0.9
35	90.5	0.7	-0.3	0.8	35	90.9	0.9	0.3	0.9
40	90.8	0.8	0.2	0.8	40	91	0.8	0.7	1.1
45	90.9	0.8	0.4	0.9	45	91.1	0.8	1	1.3
50	91.1	0.8	0.9	1.2	50	91.1	0.9	1.1	1.4
55	91.2	0.8	1.1	1.4	55	91.2	0.8	1.3	1.5
60	91.2	0.8	1.4	1.6	60	91.2	0.8	1.4	1.6



Slika 19. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na voluminoznom papiru postepenom povećanju temperature ( )



Slika 20. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na voluminoznom papiru postepenom smanjenju temperature ( )

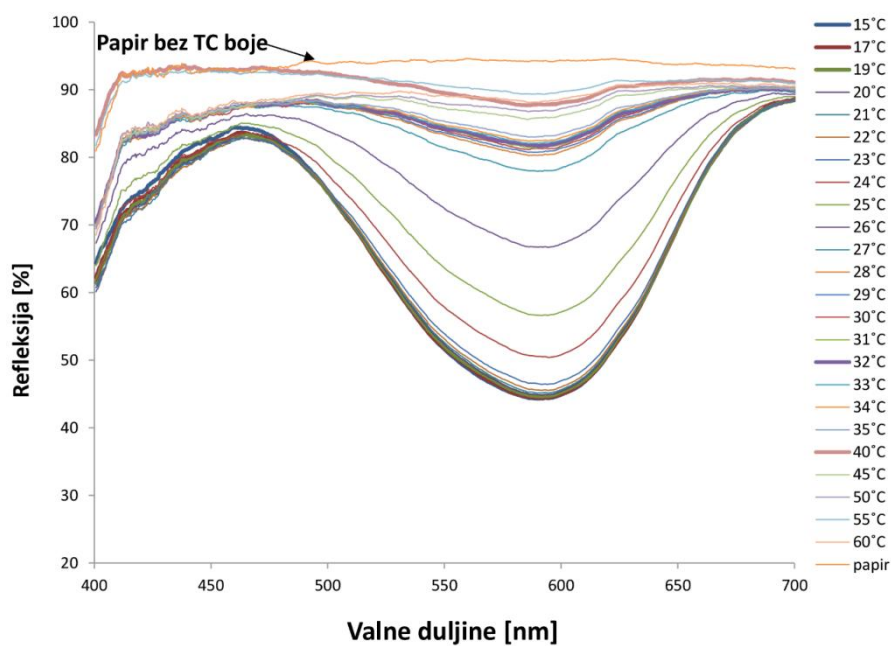
Tablica 7. CIELAB vrijednosti sintetičkog papira bez aplicirane TK boje (23<sup>0</sup>C)

23°C	L	a	b	c
Sintetski	97.7	-0.3	0.9	0.9

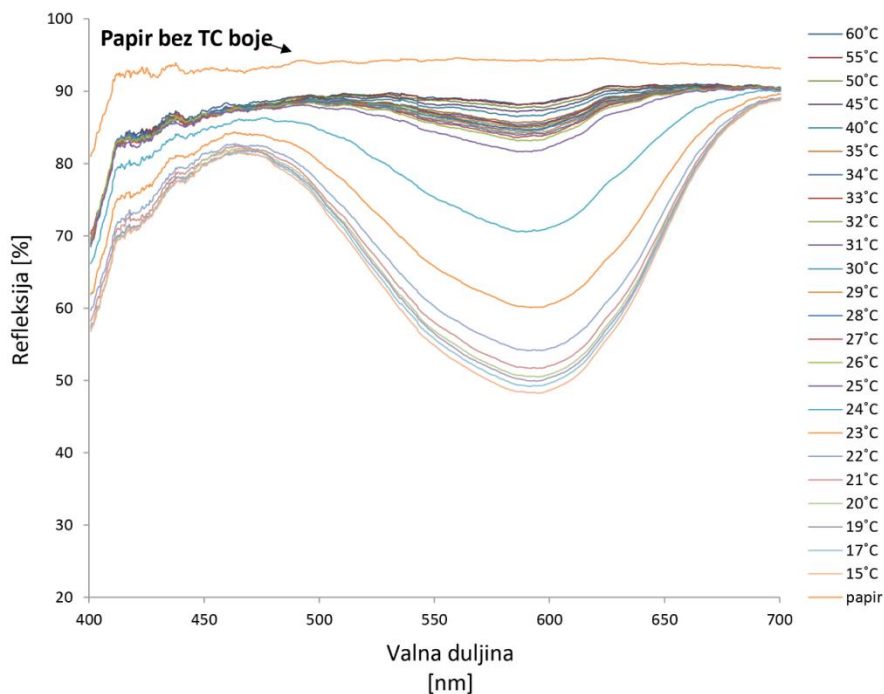
Tablica 8. CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju uzorka sintetičkog papira s TK otiskom

Temp	L	a	b	c	Temp	L	a	b	c
15	79.1	0.5	-22.4	22.4	15	80.5	-0.2	-17.8	17.8
17	79.1	0.2	-21.7	21.7	17	80.9	-0.4	-17	17
19	79.2	0	-21.7	21.2	19	81.3	-0.6	-16.6	16.6
20	79.3	-0.1	-20.8	20.8	20	81.5	-0.6	-16.4	16.4
21	79.5	-0.3	-20.5	20.5	21	82.1	-0.6	-15.8	15.8
22	79.7	-0.4	-20.2	20.2	22	83.2	-0.7	-14.4	14.5
23	80.1	-0.5	-19.6	19.6	23	85.8	-0.8	-11.3	11.3
24	82	-0.9	-17	17.1	24	90.1	-0.8	-6	6.1
25	84.8	-1.1	-13.5	13.5	25	93.8	-0.5	-1.1	1.2
26	88.8	-1	-8.3	8.4	26	94.2	-0.4	-0.6	0.7
27	92.6	-0.6	-3.1	3.2	27	94.4	-0.5	-0.2	0.5
28	93.3	-0.5	-2	2	28	94.4	-0.5	-0.2	0.5
29	93.5	-0.5	-1.8	1.9	29	94.5	-0.4	0	0.5
30	93.6	-0.5	-1.5	1.6	30	94.6	-0.5	0	0.5
31	93.7	-0.5	-1.4	1.5	31	94.6	-0.4	0.2	0.5
32	93.8	-0.5	-1.3	1.4	32	94.7	-0.5	0.3	0.6
33	93.9	-0.5	-1.2	1.2	33	94.8	-0.4	0.3	0.5
34	94	-0.5	-1	1.1	34	94.8	-0.5	0.5	0.7
35	94.2	-0.5	-0.7	0.9	35	94.9	-0.5	0.6	0.8
40	94.5	-0.5	-0.2	0.5	40	95.2	-0.4	0.8	0.9
45	94.9	-0.5	0.5	0.7	45	95.3	-0.4	1.1	1.2
50	95.2	-0.4	0.8	0.9	50	95.5	-0.4	1.2	1.4
55	95.5	-0.4	1	1.1	55	95.6	-0.4	1.6	1.6
60	95.6	-0.3	1.3	1.4	60	95.6	-0.3	1.3	1.4



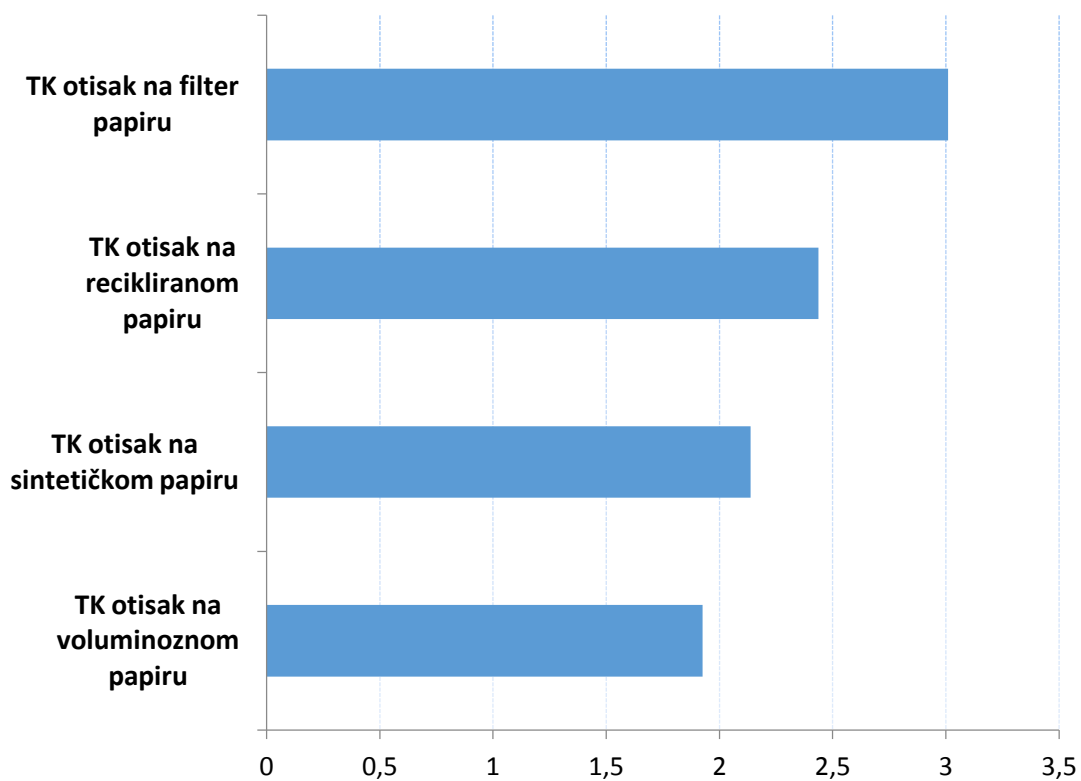


Slika 21. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na sintetičkom papiru postepenom povećanju temperature ( )



Slika 22. Krivulje spektralne refleksije pri izlaganju TK otiska na sintetičkom papiru postepenom smanjenju temperature ( )

Kao što je vidljivo iz krivulja spektralnih refleksija, termokromni uzorci izgubili su svoju boju tijekom zagrijavanja i ponovno je zadobili tijekom hlađenja. Tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene već su oba procesa kontinuirana. Također, važno je istaknuti da refleksije spektrofotometrijskih krivulja nisu iste za isti uzorak na istoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. Rezultati pokazuju da obezbojenje termokromnih uzoraka nije potpuno niti na najvišim temperaturama koje su primijenjene u eksperimentu, a koje su daleko iznad temperature aktivacije. Na krivuljama spektralnih refleksija može se zapaziti da niti jedan uzorak TK boje ne doseže spektralnu refleksiju papira na koji je otisnut. Većina uzoraka čak i na najvišim temperaturama zadržava žućkastu nijansu (*yellowness*). Ovaj efekt je kod uzorka TK otiska na filter papiru najveći kao što je vidljivo iz slike 23. Najmanja razliku bilježi TK otisak na voluminoznom papiru.

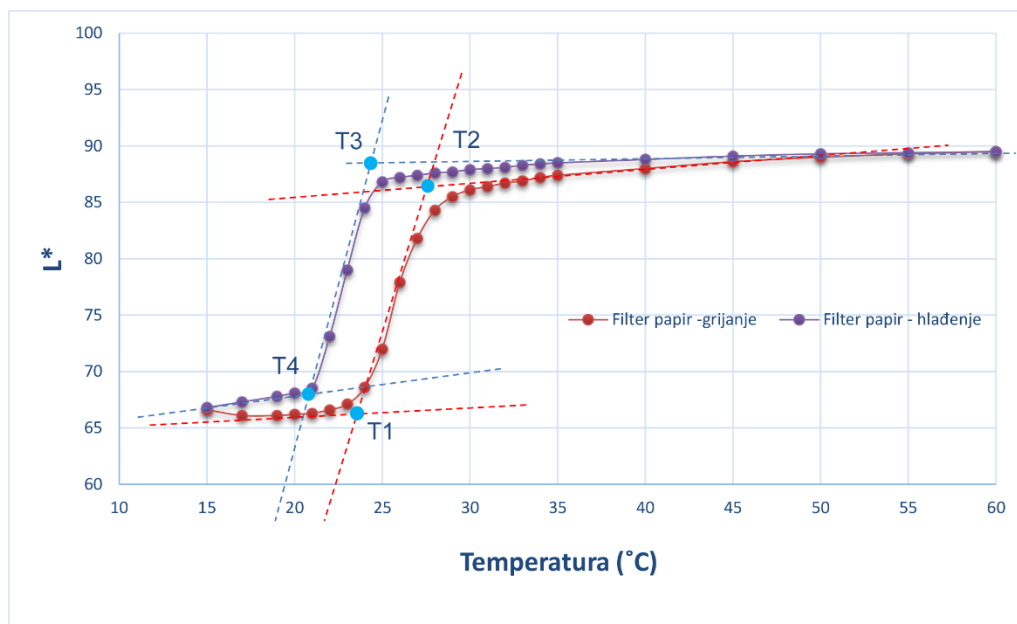


Slika 23. CIEDE2000 ukupna razlika u boji između papira i TK otisaka u obezbojenom stanju pri najvišoj temperaturi

## 4.2 Rezultati određivanja karakterističnih temperatura

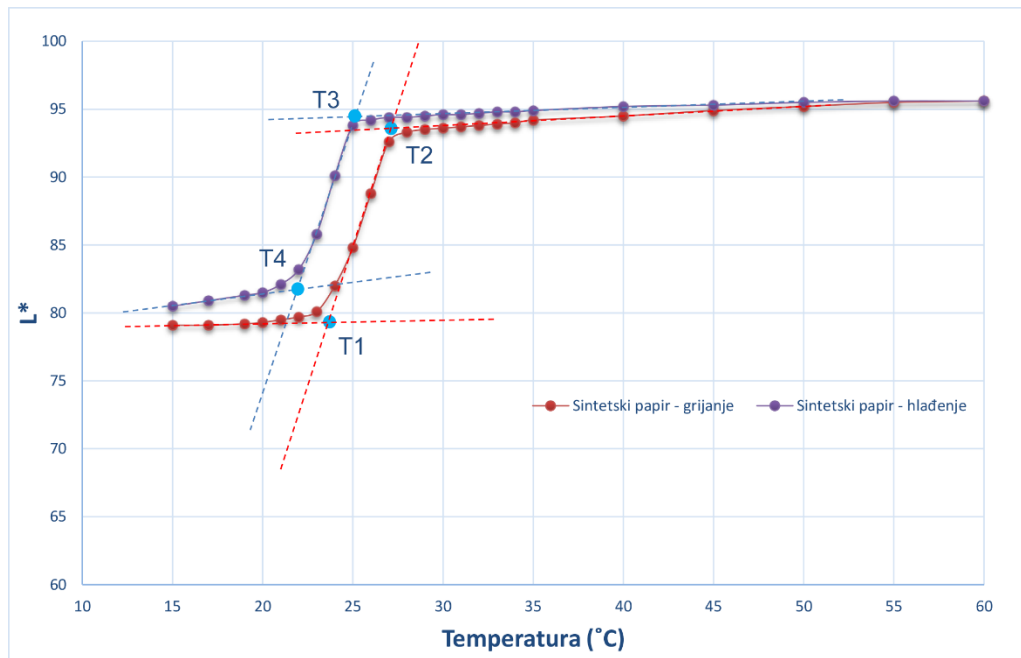
Karakteristične temperature određene su na način kako je to prikazano na slikama 24-27. Slike prikazuju  $L^*$  vrijednosti TK uzoraka dobivenih zagrijavanjem od  $15^{\circ}\text{C}$  do  $60^{\circ}\text{C}$  i hlađenjem do  $15^{\circ}\text{C}$ . Proces obezbojenja prikazan je pomoću  $T1$  i  $T2$ , početnom akromatskom i završnom akromatskom temperaturom, odnosno reverzibilnom reakcijom pomoću  $T3$  i  $T4$ , početnom kromatskom i završnom kromatskom temperaturom. Karakteristične temperature predstavljaju točke u koordinatnom sustavu grafičkog prikaza koje opisuju nastupanje procesa obezbojenja i obojenja [10].

Proces zagrijavanja označavaju elementi crvene boje i linija koja ih povezuje jednake boje. Proces hlađenja prikazan je elementima ljubičaste boje i linijom jednake boje koja ih povezuje.

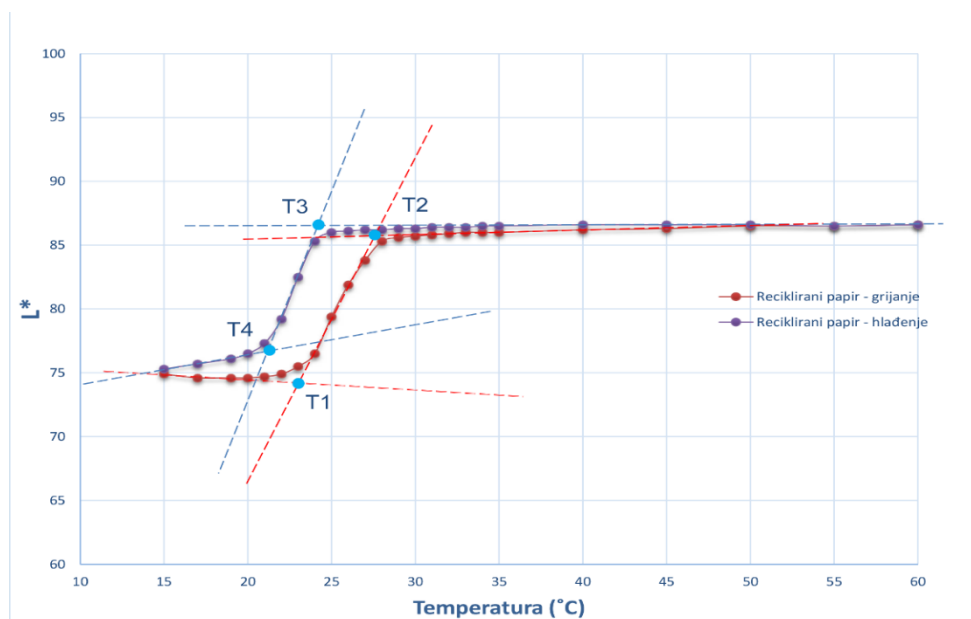


Slika 24. Karakteristične temperature TK otiska na filter papiru

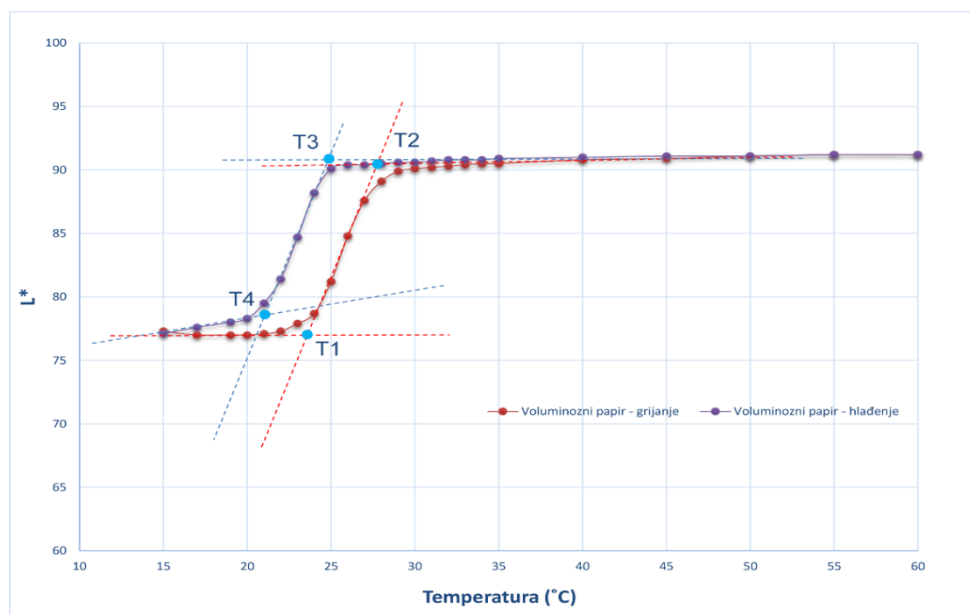
$T1$  (23,1 °C),  $T2$  (28,5 °C),  $T3$  (25,3 °C),  $T4$  (20,4 °C)



Slika 25. Karakteristične temperature TK otiska na sintetičkom papiru  
 $T1$  (23,7 °C),  $T2$  (27,5 °C),  $T3$  (25,4 °C),  $T4$  (21,2)



Slika 26. Karakteristične temperature TK otiska na recikliranom papiru  
 $T1$  (23,1 °C),  $T2$  (27,5 °C),  $T3$  (24,5 °C),  $T4$  (20,4 °C)



Slika 27. Karakteristične temperature TK otiska na voluminoznom papiru  
 $T1$  (24,5 °C),  $T2$  (28 °C),  $T3$  (25 °C),  $T4$  (20,9 °C)

Tablica 9. Prikaz karakterističnih temperatura za TK otisak na ispitivanim papirima

Uzorak	T1	T2	T3	T4
Filter papir	24.5	28	25	20.9
Sintetski papir	23.7	27.5	25.4	21.2
Voluminozni papir	23.1	28.5	25.3	20.4
Reciklirani papir	23.1	27.5	24.5	20.4

Reverzibilni termokromni proces ovisi o temperaturi koja se može prikazati kao funkcija promjene u svjetlini  $L^*$  u ovisnosti o temperaturi. Obezbojenje uzorka postiže se ubrzo iznad aktivacijske temperature ( $T_A$ ) pri čemu vrijednost  $L^*$  ostaje otprilike ista s većim porastom temperature. Obrnuti proces dešava se tijekom hlađenja, ali na nešto nižim temperaturama. Cijela  $L^*(T)$  krivulja ima oblik petlje. Takvi rezultati pokazuju da boja termokromnog uzorka ne ovisi samo o temperaturi, već i o termalnoj povijesti, tj. da li je određena boja postignuta tijekom zagrijavanja ili tijekom hlađenja uzorka. Područje površine definirane s dvije putanje pokazuje koliko je boja slična dok uzorak

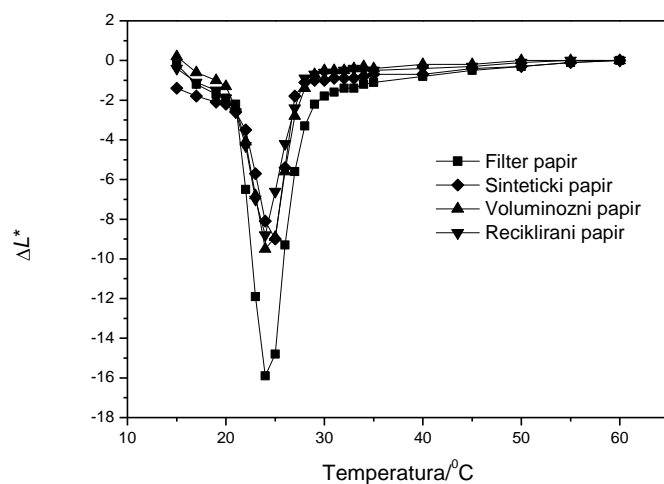
prolazi kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja. Kada bi putanje bile identične, površina bi bila jednaka nuli. Veće površine dobivenih histereza pokazuju da je došlo do veće razlike u boji koje se dešavaju na uzorku za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja. Iz slika 24-27 vidljivo je da su površine navedenih krivulja najveće u slučaju TK otiska na filter papiru. Površine krivulja TK otisaka na ostalim ispitivanim papirima su manje i međusobno slične.

Karakteristične temperature moguće je odrediti iz bilo kojeg dvodimenzionalnog grafa koji prikazuje histerezu boje,  $a^*(T)$ ,  $b^*(T)$ ,  $L^*(T)$  ili  $C^*(T)$ . Svi ovi grafovi daju praktički iste karakteristične temperature. Kao što je iz tablice 9 vidljivo aktivacijska temperatura naznačena od proizvođača ( $27^{\circ}\text{C}$ ) nalazi se između temperatura  $T_1$  i  $T_2$  bliže  $T_2$ . Dva metastabilna dugotrajna kompleksa u termokromnom kompozitu formirana su kao rezultat dviju kompetitivnih reakcija, bojilo-razvijatelj i otapalo-razvijatelj. Na niskim temperaturama dolazi do međudjelovanja bojilo-razvijatelj, kojim se formira bojilo-razvijatelj kompleks. Kada se na višim temperaturama otapalo otopi, međudjelovanje otapalo-razvijatelj uništava bojilo-razvijatelj kompleks i termokromni kompozit se transformira u bezbojno stanje. Obojeni kompleks prevladava na temperaturama ispod  $T_4$  i obezbojeni kompleks iznad  $T_2$ , bez obzira na termalnu povijest uzorka. Između tih dviju temperatura, sustav prolazi promjene koje ovise o njegovoj termalnoj povijesti. Između  $T_1$  i  $T_2$  dolazi do obezbojenja, a između  $T_3$  i  $T_4$  sustav ponovno dobiva boju [10]. Vidljivo je da su sve četiri karakteristične temperature jednake za sve ispitivane uzorke bez obzira na različite tiskovne podloge i njihova distinktivna svojstva.

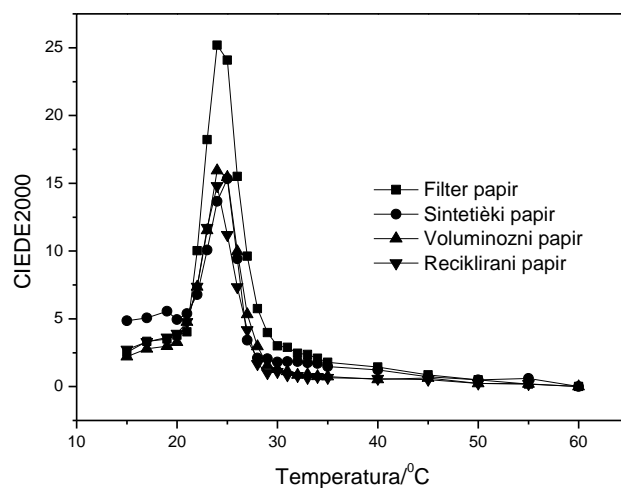
#### **4.3 Razlike kolorimetrijskih parametara (CIEDE2000 i \*) između uzoraka u zagrijanom i ohlađenom stanju u ovisnosti o temperaturi**

Površina histereze boje može biti predstavljena i pomoću razlika  $L^*$  vrijednosti TK otiska pri određenoj temperaturi dobivenoj procesima zagrijavanja i hlađenja. Površina histereze boje može biti predstavljena također i pomoću ukupne razlike u boji (CIEDE2000) između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju u ovisnosti o temperaturi. Iz slika 28 i 29 vidljivo je da su površine navedenih krivulja najveće u slučaju TK otiska na filter papiru. Najveće razlike dobivene su u

temperaturnom intervalu od 20 do 28 °C pri temperaturi od 25 °C. Pri temperaturi od 25 °C,  $\Delta L^*$  vrijednost je -19,5 (Slika 28), a CIEDE2000 je 25,2 (Slika 29). Kod termokromnog otiska na ostalim papirima najveće promjene dobivene su također u istom temperaturnom intervalu pri istoj temperaturi, ali su te razlike manje i međusobno slične.



Slika 28. Razlike  $\Delta L^*$  između TK otiska u zagrijanom i TK otiska kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi



Slika 29. CIEDE2000 ukupna razlika boje između TK otiska u zagrijanom i TK otiska kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi

## 5. ZAKLJUČAK

Rad je imao za istražiti specifične kriterije uzroka koji dovodi do fizikalne promjene obojenja/obezbojenja termokromne tiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama. Polazeći od hipoteze, provedbom kolorimetrijskog mjerenja adekvatnim mehaničkim instrumentima u laboratoriju Grafičkog fakulteta, dobiveni rezultati obrađivali su se u za to kompatibilnoj programskoj jedinici čime se moglo nastaviti s daljnjom obradom podataka i izvođenjem konkluzija. Istraživanjem i detaljnijim uvidom u dinamička kolorimetrijska svojstva termokromne boje, donijeli su se zaključci o kvalitativnom svojstvu ispitivane boje, odstupanjima i faktorima odstupanja. Težnja znanosti i tehnologije dovela je do neumornog traženja što zornijih opisnih zakonitosti svih fizikalnih i kemijskih procesa u prirodi. Shodno tome, zamjetila se individualna subjektivnost pri opisnim sadržajima boja, što nije moglo poslužiti kao srednje mjerilo vrednovanja boja i definiranja njezinih fizičkih, fizioloških i psiholoških vrijednosti. Potreba za objektivnom i sustavnom klasifikacijom boja javila se još u samim počelima otkrivanja zakonitosti pod čijim djelovanjem se manifestiraju, dakle, još u doba eksperimentiranja sa svjetlošću i različitim medijima složene geometrije na čijem je zapažanju Isaac Newton objedinio prve misli o objektivnim karakteristikama boja.

Provedenim istraživanjem dinamičkih karakteristika termokromne tiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama, nastojala se utvrditi mogućnost alternacije karakteristika termokromne tiskarske boje uslijed različitih komponenti sastavnica papira kao tiskovne podloge koja međudjeluje s reverzibilnom TK bojom, mijenjajući pritom kolektivna svojstva. Instrumentalnim istraživanjem, analiziranjem i obradom podataka utvrđeno je da se na različitim tiskovnim podlogama TK boja ponaša slično. Boje koje su detektirane prilikom zagrijavanja sustava nisu jednake onima detektiranim prilikom hlađenja, pri jednakoj temperaturi kojoj su se ispitivani uzorci podvrgavali. Oblik histereze boje opisuje se sa četiri karakteristične temperature, koje su slične na različitim tiskovnim podlogama. Najveća površina histereze dobivena je za TK otisak na filter papiru što upućuje na činjenicu da TK otisak na čistoj celulozi pokazuje najveću razliku u boji u zagrijanom stanju i ohlađenom stanju pri istoj temperaturi.



## 6. LITERATURA

- [1] Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Hrvatska enciklopedija, Mrežno izdanje, 2012.  
<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48572> (17.08.2016.)
- [2] Katedra za fotografske procese, 2014., Kvalitativne metode ispitivanja reprodukcije boja, dostupno na: <http://fotoproceni.grf.unizg.hr/pages/kolegiji/kvalitativne-metode-ispitivanja-rep.-boja/nastavni-materijali.php> (07.08.2016.)
- [3] National Aeronautics and Space Administration, Science Mission Directorate. (2010). Wave Behaviors [http://missionscience.nasa.gov/ems/03\\_behaviors.html](http://missionscience.nasa.gov/ems/03_behaviors.html) (11.08.2016.)
- [4] Rahela Kulčar, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV - termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010., dostupno na: <http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%-20Kulcar%20Rahela.pdf>
- [5] Hrvatski jezični portal, 2015., nakladnička kuća Znanje, dostupno na: <http://hjp.znanje.hr/> (02.08.2016.)
- [6] Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Nina Hauptman, Alenka Vesel, Marta Klanjšek Gunde, Dyes and Pigments, Volume 86, Issue 3, August 2010, 271–277
- [7] Standard Illuminant, [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_illuminant](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_illuminant) (17.08,2016.)
- [8] CIEL\*a\*b\* color space predictive models for colorimetry devices, Analysis of perfume quality, [https://www.researchgate.net/publication/236227099\\_CIELab\\_color\\_space\\_predictive\\_models\\_for\\_colorimetry\\_devices\\_-\\_Analysis\\_of\\_perfume\\_quality](https://www.researchgate.net/publication/236227099_CIELab_color_space_predictive_models_for_colorimetry_devices_-_Analysis_of_perfume_quality) (17.08.2016.)
- [9] Delta E 101, Color Difference Algorithms, <https://zschuessler.github.io/DeltaE/learn/> (20.08.2016)
- [10] Tea Šušić, Istraživanje utjecaja različitih vrsta i gramatura papira na kvalitetu forme bešavnog uveza, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014., dostupno na: [http://eprints.grf.unizg.hr/2217/1/DB407\\_Susic\\_Tea.pdf](http://eprints.grf.unizg.hr/2217/1/DB407_Susic_Tea.pdf)
- [11] Johann Wolfgang von Goethe, Theory of colours, 1840. Part I - III

## Popis slika

Slika 1. Elektromagnetsko vidljivo zračenje sastavljeno od kontinuiranog niza boja

Slika 2. Izračun svojstava obojenog objekta dobivenih pojedinačnim zbrajanjem tristimulusnih vrijednosti

Slika 3. Primjene termokromnih boja

Slika 4. Primjer histereze jednog termokromnog uzorka, proizvođač Sicpa

Slika 5. Sažeta konstitucijska formula ukazuje na promjene u obojenja kompozita uslijed djelovanja različitih prevladavajućih interakcija između komponenata

Slika 6. Otapalo u tekućem stanju ima za posljedicu raspad kompleksa bojilo razvijlač, uzrokujući dominaciju međudjelovanja kompozita otapalo – razvijlač bezbojno stanje

Slika 7. SEM snimke mikrokapsuliranog termokromnog kompozita

Slika 8. Abrevacije ukazuju na pozicije standardnih iluminanata D serije predstavljajući jedva značajnu međudaljenost od  $\Delta_{uv} = 0.003$

Slika 9. *Generiranje trodimenzionalnog modela boja, CIELAB prostor boja*

Slika 10. Ukupna euklidska razlika u boji između dva položaja boja CIELab prostora boja

Slika 11. *Mikroskopski prikaz celuločnih vlakana i pora na površini papira*

Slika 12. *Čestice punila smještene između vlakana*

Slika 13. *Instrument za određivanje kvalitete obojenja otisnutog materijala brzine otiskivanja 1.35 / 3.5 m/s i sile otiskivanja 100 – 800 N*

Slika 14. *USB2000+ spektrometar raspona od 200 - 1100 nm, optičke rezolucije od 0.3 - 10 nm i vremenom integracije 1ms – 65s*

Slika 15. *Shematski prikaz korištenog sustava sa integracijskom sferom opisne specifikacije n:D (8°/di).*

Slika 16. *Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju celuloznog ispitivanog uzorka postepenom povećanju temperature*

Slika 17. *Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju celuloznog ispitivanog uzorka postepenom smanjenju temperature*

Slika 18. *Krivulje spektralne refleksije recikliranog ispitivanog uzorka, (lijevo) faza zagrijavanja i (desno) hlađenje*

Slika 19. Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju voluminoznog ispitivanog uzorka postepenom povećanju temperature

Slika 20. Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju voluminoznog ispitivanog uzorka postepenom smanjenju temperature

Slika 21. Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju sintetskog ispitivanog uzorka postepenom povećanju temperature

Slika 22. Krivulja spektralne refleksije pri izlaganju sintetskog ispitivanog uzorka postepenom smanjenju temperature

Slika 23. Grafički prikaz uspoređenih razlika vrijednosti

Slika 24. Karakteristične temperature celuloznog uzorka papira T1 (23.1 °C), T2 (28.5 °C), T3 (25.3 °C), T4 (20.4 °C)

Slika 25. Karakteristične temperature za Sintetski uzorak papira :T1 (23.7 °C), T2 (27.5 °C), T3 (25.4 °C), T4 (21.2 °C)

Slika 26. Karakteristične temperature za Reciklirani uzorak papira:T1 (23.1 °C), T2 (27.5 °C), T3 (24.5 °C), T4 (20.4 °C)

Slika 27. Karakteristične temperature za Celulozni uzorak papira:  
T1 (24.5 °C), T2 (28 °C), T3 (25 °C), T4 (20.9 °C)

Slika 28. Graf zorno prikazuje sveobuhvatna odstupanja  $\Delta L^*$  vrijednosti na pojedinačnim uzorcima

Slika 29. Grafički prikaz dobivenih vrijednosti pomoću CIEDE 2000 formule za određivanje ukupne razlike u ispitivanim bojama

## **Popis tablica**

- Tablica 1. *CIELAB vrijednosti celuloznog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 2. *CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju celuloznog uzorka papira*
- Tablica 3. *CIELAB vrijednosti recikliranog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 4. *CIELAB vrijednosti pri zagrijavanju i hlađenju recikliranog uzorka papira*
- Tablica 5. *CIELAB vrijednosti voluminoznog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 6. *CIELAB vrijednosti voluminoznog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 7. *CIELAB vrijednosti sintetskog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 8. *CIELAB vrijednosti sintetskog papira bez aplicirane TC boje*
- Tablica 9. *Komparacija detektiranih svjetlina na uzorcima bez i sa tiskarskom bojom radi definiranja pojave zvane „Yellowness“*
- Tablica 10. *Razlike u obojenju i svjetlini, Izračun CIEDE2000*
- Tablica 11. *Karakteristične temperature za pojedini uzorak papira, određenih iz  $L^*$  histereza*