

# Karakteristike i stabilnosti fleksografskih termokromnih boja za tisak na naljepnice

---

Penava, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:216:487976>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-13**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET ZAGREB**

**DIPLOMSKI RAD**

Ivan Penava

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

Smjer: Tehničko-tehnološki

**DIPLOMSKI RAD**

**KARAKTERISTIKE I STABILNOST FLEKSOGRAFSKIH  
TERMOKROMNIH BOJA ZA TISAK NA NALJEPNICE**

Mentor:

izv.prof.dr.sc Ivana Bolanča Mirković

Student:

Ivan Penava

Zagreb, 2020



## SAŽETAK

Tematika ovog diplomskog rada temelji se na termokromnim bojama i njihovoj kemijskoj stabilnosti. Termokrone tiskarske boje sve se više koriste za različite aplikacije zbog svoje funkcionalne karakteristike koja daje proizvodu jednu dodatnu vrijednost a koriste se u raznim industrijama od medicinske i prehrambene te u komercijalne svrhe. Termokromne boje se sastoje od termokromnih pigmenata koji su raspršeni u vezivu, te se termokromni efekt postiže kombinacijom dviju termokromnih boja različitih aktivacijskih temperatura ili kombinacijom termokromnih boja sa konvencionalnim tiskarskim bojama. Međutim, na dinamičku promjenu termokromne boje nepovoljno utječe izloženost vanjskim utjecajima poput UV zračenja te nekih ekstremnih okoliša poput lužina i kiselina, nakon čega dolazi do smanjenja termokromnog efekta ili čak njegovog potpunog gubitka. Jedan od ključnih faktora stabilnosti termokromnih boja je podloga na koju su otisnute, gdje određene podloge (hrapavije) mogu bolje očuvati mikrokapsule koje sadrže pigment, te se na taj način termokromni efekt bolje čuva. Rad je podijeljen u dva dijela. U prvom dijelu ispitivati će se fleksotiskarske termokromne boje, njihovo miješanje sa konvencionalnim bojama te utjecaj više slojeva termokromnih boja na termokromni efekt, dok drugi dio eksperimentalnog dijela rada obuhvaća kemijsku stabilnost termokromnih boja prema ISO standardu. Za ispitivanje će se koristiti tiskarske podloge (papiri) koje služe kao naljepnice, a svi uzorci će biti spektrofotometrijski mjereni prije i poslije testa, a dobiveni uzorci uspoređivani.

Ključne riječi: fleksografski tisak, termokromne boje, naljepnica, kemijska stabilnost

## **ABSTRACT**

The topic of this thesis is based on thermochromic inks and their chemical stability. Thermochromic printing inks are increasingly used for various different applications due to their functional characteristics that give the product an added value and are used in various industries from medical to food and for commercial purposes. Thermochromic inks consist of thermochromic pigments dispersed in binder, and thermochromic effect is achieved by combining two thermochromic inks with different activation temperatures, or by combining thermochromic inks with conventional printing inks. However, the dynamic change of thermochromic inks is affected negatively by external factors, such as UV radiation and some extreme environments like acids and alkalis, where color range could be reduced or thermochromic effect could be lost. One of the key factors of thermochromic inks stability is the printing substrate, where some substrates (rough ones) can preserve microcapsules containing pigment better than smooth substrates. The paper is divided in two parts. The first part will examine flexographic thermochromic printing inks, their mixing with conventional printing inks, and the influence of multiple layers of thermochromic inks on thermochromic effect, while the second part of the experimental part covers the chemical stability of thermochromic inks according to ISO standard. The test will use papers that serve as labels, and all samples will be spectrophotometrically measured before and after the test, and given results compared.

Key words: flexographic print, thermochromic inks, labels, chemical stability

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1 Tehnike tiska.....	2
2.2. Fleksografski tisak.....	3
2.3 Pametni materijali .....	5
2.3.1 Kromogeni materijali.....	7
2.3.2. Termokromni materijali .....	7
2.4 Termokromne boje.....	8
2.5 Termokromne boje na bazi tekućih kristala .....	9
2.6 Termokromne boje na bazi leukobojila.....	10
2.7 CIELAB prostor boja .....	12
2.8 Kemijska stabilnost.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1 Izbor tiskovne podloge .....	15
3.2 Izbor boja.....	16
3.3 Tehnika tiska.....	16
3.4 Sušenje otisaka .....	17
3.5 Test kemijske stabilnosti .....	18
3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika.....	20
3.7 Sustav za promjenu temperature.....	22
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	24
4.1. Krivulje spektralne refleksije .....	24
4.2. CIELAB parametri boje.....	32
4.3. Vizualna procjena uzoraka.....	45
4.4. Test kemijske stabilnosti .....	47
4.5. Vizualna procjena uzoraka kemijske stabilnosti.....	52
4.6. Vizualna zapažanja prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti .....	54
5. ZAKLJUČAK.....	56
6. LITERATURA.....	58
POPIS TABLICA.....	60
POPIS SLIKA .....	61

## 1.UVOD

Termokromne tiskarske boje sve više pronalaze svoju primjenu u raznim industrijama zbog svoje funkcionalne karakteristike koja daje proizvodu određenu dodatnu vrijednost. Termokromne tiskarske boje podložne su utjecaju vanjskih čimbenika, poput izloženosti UV zračenju, te izloženosti raznim kemijskim susptancama koje mogu utjecati na dinamiku i raspon termokromnih boja te na sami termokromni efekt. U ovom radu odabrane su podloge koje se koriste kao naljepnice za razne proizvode, a odabrana komercijalna termokromna boja je zelene nijanse temperature aktivacije 25°C. Uzorci su otisnuti samo termokromnim bojama u jednom ili više premaza ili kao kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja. U prvom dijelu eksperimentalnog dijela rada cilj je prikazati karakteristike fleksografskih termokromnih boja i njihove mogućnosti i miješanja sa konvencionalnim tiskarskim bojama. Rezultati su prikazani u CIELAB prostoru boja. U drugom dijelu eksperimentalnog dijela rada cilj je ispitati kemijsku stabilnost termokromnih boja prema ISO standardu. Prikazano je kako razne kemijske supstance utječu na termokromni efekt te koje kemijske supstance najviše degradiraju otiske te najštetnije djeluju na termokromni efekt. Nastale promjene će se pratiti kolorimetrijskim mjerenjem uzoraka kroz proces promjene temperature. Početna temperatura je ispod aktivacijske temperature, a završna iznad aktivacijske temperature. Rezultati su prikazani kao CIEDE2000 razlika ukupne boje.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Tehnike tiska

Osnovna podjela tiskarskih tehnika je na direktne i indirektna tehnika tiska. Kod direktnih tehnika tiska, boja se direktno prenosi sa tiskovnih formi na podlogu, dok kod indirektnih tehnika tiska postoji određeni medij (najčešće prijenosni valjak ili tampon) preko kojeg se boja prenosi sa tiskovne forme na tiskovnu podlogu. Najpoznatiji predstavnici indirektnih tehnika tiska su: offset, suhi offset te tampon tisak. S druge strane najpoznatiji predstavnici direktnih tehnika tiska su: duboki tisak, sitotisak, fleksotisak i visoki tisak. Nadalje najčešća podjela tiskarskih tehnika je prema strukturi tiskovne forme, odnosno prema poziciji tiskovnih elemenata i slobodnih površina, gdje su tiskovni elementi, elementi koji prihvaćaju boju i prenose ju na podlogu, a slobodne površine ne prihvaćaju boju. Prema tome postoje četiri glavne klasične tehnike tiske a to su: visoki tisak, duboki tisak, plošni tisak te propusni tisak. [1,2]

Najstarija tehnika tiska je visoki tisak. Kod tiskovnih formi za visoki tisak tiskovni elementi su izdignuti a slobodne površine su udubljene u odnosu na tiskovne elemente. Najbitniji predstavnici tehnika visokog tiska su: knjigotisak, leterset (indirektni knjigotisak) te fleksografski tisak (fleksotisak). [1,3]

Bakrotisak je najznačajniji predstavnik dubokog tiska. Bakrotisak ujedno daje otiske sa izrazito visokom kvalitetom stoga je i sama tehnika skupa. Tiskovni elementi kod dubokih tehnika tiska su udubljeni u odnosu na slobodne površine, a izrada tiskovnih formi se vrši najčešće kemijskim jetkanjem ili graviranjem. Uz bakrotisak, u tehnike dubokog tiska također spadaju i čeljični reljefni tisak te tampon tisak. [1,3]

Plošni tisak je jedna od najraširenijih i najkorištenijih tehnika tiska. Glavni predstavnik ove tehnike tiska je offsetni tisak a razlog raširenosti ove tehnike tiska su jako kvalitetni otisci po niskim proizvodnim cijenama. Tiskovni elementi i slobodne površine su načelno u istoj ravnini (razlika je mikrometerska) a princip je taj da su tiskovni elementi oleofilni a hidrofobni dok su slobodne površine oleofobne a hidrofilne (selektivno prihvaćanje bojila na tiskovnu formu). [3]

Propusni tisak (sitotisak) koristi mrežicu napetu na okvir kao tiskovnu formu gdje su rupice u mrežici zapravo tiskovni elementi a zapunjeni dijelovi mrežice su slobodne površine. Boja se nanaša na mrežicu te se raketom utiskuje kroz mrežicu i na taj način se ostvaruje otisak.

Sitotisak ima mogućnost tiska na različite oblike tiskovnih podloga od drva, tekstila pa sve do kože kartona i papira. [3]

## 2.2. Fleksografski tisak

Fleksografski tisak ili fleksotisak spada u visoke tehnike tiska a otisak se postiže izravnim dodirrom tiskovne forme i tiskovne podloge. Tiskovne forme su mekane i elastične a najčešće su izrađene od gume ili fleksibilnih fotopolimera debljine od 1,14 mm (za kvalitetnije reprodukcije) do se kod tiska ambalaže najčešće koriste tiskovne forme debljine od 2,52 do 6,35 mm. Glavna primjena fleksotiska je tisak ambalažnih proizvoda. Fleksografski tiskarski strojevi su konstruirani na način da se otisak ostvaruje na principu cilindar-cilindar te u samom procesu tiska nisu potrebne velike pritisne sile između tiskovne forme i podloge da bi se ostvario kvalitetan otisak. [3,4]



Slika 1. Polimerna tiskovna forma za fleksografski tisak

(izvor: <https://forwardflexo.co.uk/flexo-plate-products/>)

Fleksografska bojila su izrazito tekuća, rijetka i fluidna veoma male viskoznosti (0.05-0.5 Pa·s) i sastavljeni su od bojila i/ili pigmenata, smola (u ulozi veziva) i organskih otapala i vode. Prema mehaničkim svojstima najbliži su bojama koje se koriste u bakrotisku. [2]

Kod fleksografskog tiska ambalaže koriste se tri vrste bojila i to:

- Bojila na bazi alkoholnog otapala
- Bojila na bazi vodenog otapala
- UV bojila

Sastav fleksografskih boja na bazi otapala je takav da 40-60% bojila čini vodeno ili alkoholno otapalo. Po 10-25% su veziva i pigmenti te u najmanjoj količini od 5-10% su aditivi. Povećavanjem ili smanjivanjem otapala se postiže viša ili niža viskoznost ovisno o potrebama tiska. Primjena ovakvih bojila je najčešća kada se koriste neupojne podloge za tisak (aluminijске i polimerne folije). Proces sušenja je brz a vrši se isparavanjem/hlapljenjem otapala koje je najčešće potpomognuto izlaganjem otisaka povišenim temperaturama. [2,3]

Kao ekološki povoljnija alternativa bojilima na bazi alkoholnog otapala uvela su se bojila na bazi vodenog otapala. U odnosu na bojila na bazi alkoholnog otapala, bojila na bazi vode su jače pigmentirana (30% i više). Shodno tome, sa manjim količinama bojila postižu se visoke gustoće obojenja pa se na taj način smanjuje i količina otapala (vode) kojeg treba ukloniti sa otisaka. Ovakva bojila se koriste za podloge koje su upojnije (papir i karton). Elementi koje uključuje standardna fleksografska boja na bazi vode su: akrilna smola, akrilna emulzija, voda, otapalo (mala količina), tvar za neutralizaciju, pigment i aditivi. [2,3]

Glavna razlika UV fleksografskih bojila u odnosu na prethodne dvije skupine je ta da UV bojila ne sadrže otapala. Sastav je takav da se bojilo većinom (55-80%) sastoji od veziva, 10-20% je pigmenata, 5-15% fotoinicijatora te 5-10% aditiva. Ovim bojilima se postižu otisci visoke kvalitete sa kvalitetnim mehaničkim i kemijskim svojstima. Primjena: papir, PVC, aluminijске folije te laminati. Kada završi proces tiska, otisci se izlažu UV zračenju koje potakne polimerizaciju fotoinicijatora i otisci se osuše. [2,3]

	Boje na bazi otapala	Boje na bazi vode	UV boje
<b>Tiskarski proizvodi</b>	ambalaža (folije) ambalaža za tekućine (mlijeko, sokovi) materijali za omatanje etikete	ambalaža (papir) tapete časopisi novine ambalaža od valovitog kartona	ambalaža (folije) etikete kartonska ambalaža
<b>Viskoznost</b>	20 - 50 mPas ili 20 - 30 s	20 - 50 mPas ili 20 - 30 s	100 – 500 mPas
<b>Sušenje</b>	penetracijom te hlapljenjem / isparavanjem	penetracijom te hlapljenjem / isparavanjem	polimerizacijom
<b>Miris</b>	jak miris	bez mirisa	specifičan miris

Tablica 1. Karakteristike i primjena fleksografskih bojila

(izvor: [http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB\\_visoki\\_offset.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_visoki_offset.pdf))

### 2.3 Pametni materijali

Gledano kroz povijest, industrija boje u svojim počecima je pripremala boje koje su imale primarno zaštitnu i estetsku funkciju, no u današnje vrijeme industrija boje je napredovala pa tako danas imamo „inteligentne“ boje odnosno boje koje također sadrže i funkcionalne aspekte. Pametni materijali su zapravo sustavi koji reagiraju na podražaje svoje okoline odnosno uz pomoć podražaja oni se „aktiviraju“. Proizvodi koji sadrže takve boje uz standardnu zaštitnu i estetsku funkciju imaju i jednu dodatnu „dimenziju“ odnosno funkcionalni aspekt koji može biti koristan. Podražaji koji „aktiviraju“ takve materijale mogu biti mehanički, fizikalni te kemijski. [5]

Na današnjem tržištu rada, pametni materijali su se znatno proširili u zadnjih petnaestak godina te svaki dan iznova imamo nove i bolje primjere pametnih materijala. Jedan od najpoznatijih primjera su fotokromni materijali koji mijenjaju svoje obojenje ovisno o tome koliko svjetlosti dopire do njih. Ako pogledamo sliku 2 možemo vidjeti primjer pametnog materijala kod retrovizora u automobilu gdje se retrovizor „zatamni“ ukoliko u njega dopire viša količina svjetlosti (od vozača iza vas ili sunčeve svjetlosti) te na taj način olakšava vozačima gledanje u retrovizore dok voze.



Slika 2. Primjer pametnih materijala

(izvor: <https://www.saabsunited.com/2018/01/auto-dimming-rearview-side-mirrors-update.html>)

Jedna od najbitnijih funkcija pametnih materijala je i sama zaštita potrošača/konzumenata određenih proizvoda pa tako preko termokromnih boja (sa ireverzibilnom promjenom) možemo vidjeti da li je određeni prehrambeni ili medicinski proizvod bio skladišten prema propisima proizvođača, odnosno da li je određeni proizvod bio izložen određenoj temperaturi na kojoj bi moglo doći do kvarenja samog proizvoda te na taj način ugrožavanja zdravlja potrošača.

Najvažniji oblici pametnih materijala su:

- Piezoelektrični materijali
- Materijali s memorijom za oblik
- Kromogeni materijali
- Magnetno-reološki materijali

### **2.3.1 Kromogeni materijali**

Kromogeni materijali su materijali koji mijenjaju obojenje prilikom nekog vanjskog podražaja. Promjena može biti reverzibilna i ireverzibilna. Vanjski čimbenici određenim podražajima dovode do promjene u strukturi kromogenih materijala te materijali prilikom takvih podražaja mijenjaju svoje obojenje. Ukoliko poznamo karakteristike određenog kromogenog materijala te njegovu „reakciju“ na određeni podražaj u mogućnosti smo u kratkom vremenu otkriti neka fizikalna svojstva tvari s kojom je kromogeni materijal stupio u interakciju. Na ovaj način kromogeni materijali su u interakciji sa okolinom što može doprinjeti brzom i korisnom prijenosu informacija.[5,6]

Podražaji koji dovode do reakcije kromogenih materijala klasificirani su prema vrsti podražaja koji dovodi do promjene boje pa tako imamo[5,6]:

- Termokromne boje (promjena temperature)
- Fotokromne boje (promjena energije fotona kojoj je boja izložena)
- Halokromne (promjena pH vrijednosti)
- Piezokromne (promjena napona)
- Biokromne (biokemijska reakcija)
- Elektrokromne (promjena električnog polja)
- Ionokromne (promjena koncentracije iona)

### **2.3.2. Termokromni materijali**

Termokromni materijali su kromogeni materijali koji se najviše primjenjuju u današnje vrijeme. Kod termokromnih materijala dolazi do promjene obojenja prilikom promjene temperature. Prva pojava termokromnih materijala je bila u laboratorijima sredinom prošlog stoljeća, te su funkcionirali na principu tekućih kristala. Uporaba i zaštita prvih termokromnih materijala bila je izrazito komplicirana. Značajniji razvoj i širenje termokromnih materijala došao je s pojavom mikrokapsulacije, te su jedni od prvih termokromnih materijala bili tiskarske boje, papiri i bojila. Ubrzanim razvojem dolazi do povećanog zanimanja za termokromnim materijalima te dolazi do razvoja i drugih skupina molekula koje imaju sposobnost obojenja. Najpoznatiji primjer su leukobojila. [5,7,8]

Primjena termokromnih materijala obuhvaća razne grane industrije. Najbolji primjer funkcionalne primjene termokromnih materijala nalazi se u prehrambenoj industriji gdje se

termokromne boje koriste kao indikatori svježine ili temperature proizvoda. Termokromne boje nam govore da li su na primjer proizvodi od mesa bili skladišteni na prikladnim temperaturama te se na taj način izbjegava konzumacija pokvarenog proizvoda, ili kod alkoholnih ili bezalkoholnih napitaka termokromne boje nam služe kao indikator idealne temperature za konzumaciju napitka. U području izrade sigurnosnih dokumenata termokromne boje se koriste kao brz i jednostavan način provjere identiteta osobe ili kao način prikrivanja određenih informacija na samom dokumentu. Dizajneri su uvelike počeli primjenjivati termokromne materijale u komercijalne svrhe kao novi vid kreativnosti, te kako bi na taj način izdvojili svoje proizvode od ostalih i privukli potencijalne kupce. [5,9]

## 2.4 Termokromne boje

Termokromne boje, prema vrsti promjene obojenja dijelimo na termokromne boje sa reverzibilnom promjenom i na one sa ireverzibilnom promjenom. Termokromne boje sa reverzibilnom promjenom obojenja (Slika 3) mijenjaju svoje obojenje, a kada se temperatura vrati u prvobitno stanje termokromna boja se također vraća u prvobitno obojenje. Promjene mogu biti iz jedne boje u drugu boju ili iz obojenog stanja u obojeno. Kod ireverzibilnih promjena (Slika 4), kada boju izložimo temperaturi aktivacije ( $T_A$ ) termokromna boja se „aktivira“ i prelazi u obojeno ili obojeno stanje i tu se zadržava. Aktivacijska temperatura je temperatura koja je potrebna da bi se termokromna boja „aktivirala“ i promjenila svoje obojenje.[5,9,10] Prema aktivacijskoj temperaturi postoje tri tipa termokromnih boja, a to su: *cold* boje (aktivacijska temperatura oko  $10^{\circ}\text{C}$ ), *warm* boje (aktivacijska temperatura oko  $43^{\circ}\text{C}$ ) i *body heat* boje (aktivacijska temperatura oko  $31^{\circ}\text{C}$ )[10]



Slika 3. Primjer reverzibilne promjene.

(Izvor: <https://www.metalpackagingeurope.org/article/innovative-printing-techniques>)



Slika 4. Primjer ireverzibilne promjene.

(Izvor:

[http://virtual.vtt.fi/virtual/cost/1st%20meeting%20preservations/Chromogenic%20indicators%20on%20packages%20Helsinki\\_Branca\\_Lozo.pdf](http://virtual.vtt.fi/virtual/cost/1st%20meeting%20preservations/Chromogenic%20indicators%20on%20packages%20Helsinki_Branca_Lozo.pdf))

Mogućnosti tiska termokromnih boja su raznoliki kao i područje primjene. Mogu se tiskati u gotovo svim glavnim tehnikama tiska (sitotisak, offset, fleksografski tisak). Do danas sitotisak daje najbolje rezultate zbog velike debljine nanosa (pokritost termokromnih boja je slaba). Podloge za otiskivanje mogu biti raznolike: papir, drvo, tekstil, metal pa sve do stakla i sličnih materijala. [9]

Osnovna podjela termokromnih boja prema kemijskoj strukturi molekula koje ostvaruju termokromni efekt su termokromne boje na bazi tekućih kristala i termokromne boje na bazi leukobojila. [5]

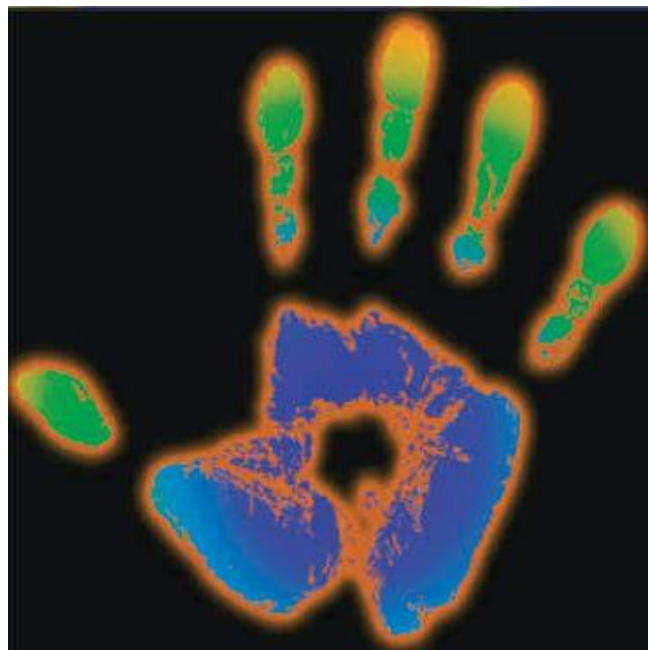
## **2.5 Termokromne boje na bazi tekućih kristala**

Prilikom tiska termokromnih boja na bazi tekućih kristala, kako bi se postigao što bolji vizualni efekt potrebno je boje otisnuti na crnoj podlozi. Naziv tekući kristali može zvučati zbunjujuće iz razloga što ako je neka tvar u tekućem agregatnom stanju, molekule unutar te tekućine imaju nasumičan raspored, dok riječ „kristal“ podrazumijeva određenu tvar koja je u krutom stanju i ima točno određen raspored molekula. Tekući kristali sadrže takvu strukturu no budući da su istovremeno i tekući molekule unutar same tvari se mogu kretati i izvijati. Do promjene unutar strukture dolazi dovođenjem topline te dolazi do promjena reflektiranih valnih duljina a samim time i boje predmeta. Ukoliko se sustav ohladi izmijenjena struktura molekula se vraća u svoje početno stanje a samim time i obojenje. [5,9,10]

Tisak termokromnih boja na bazi tekućih kristala je veoma delikatan i osjetljiv i na najmanje pogreške stoga je sami proces tiska kompliciran, a termokromne boje na bazi tekućih kristala



su jako skupe. Najčešće se koriste za proizvode kod kojih svaka promjena temperature mora biti definirana (kod hladnjaka, medicinske opreme itd.). Promjena boje kod tekućih kristala je kontinuirana i prostire se duž cijelog dijela spektra. Promjena počinje sa duljim valnim duljinama prema kraćim a obojenje se kreće od crne boje do crvene preko zelene pa do plave i na kraju kada dosegamo temperaturnu točku prekida tekući kristali ne reflektiraju svjetlost unutar vidljivog dijela spektra i onda otisak opet prelazi u početno obojeno stanje. [5,9]



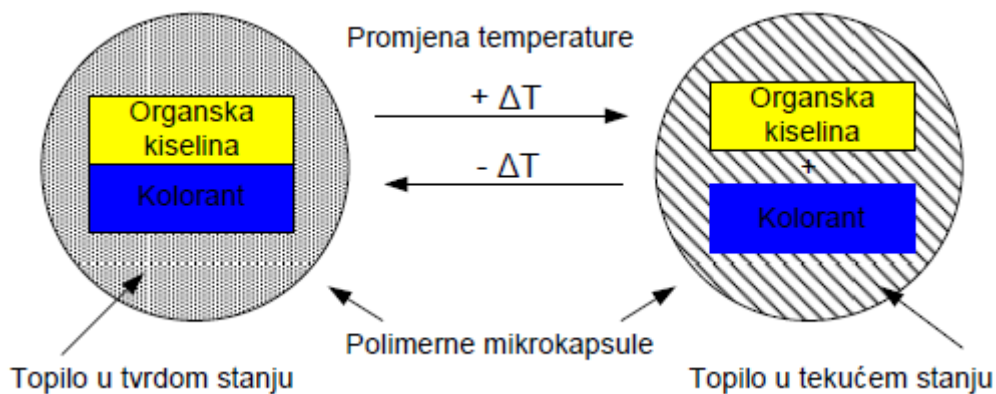
Slika 5. Primjer termokromne boje s tekućim kristalima.

(izvor: [https://www.colourchanging.co.za/educational/thermochromic-heat-sensitive-sheets/thermochromic-liquid-crystal-sheet-25a-to-30a-c/prod\\_194.html](https://www.colourchanging.co.za/educational/thermochromic-heat-sensitive-sheets/thermochromic-liquid-crystal-sheet-25a-to-30a-c/prod_194.html))

## 2.6 Termokromne boje na bazi leukobojila

Termokromne boje na bazi leukobojila se najčešće sastoje od minimalno tri komponente a to su: kolorant (bojilo), kolor razvijajući i otapalo. Omjer navedenih komponenti mora biti točno određen kako bi se postigao termokromni efekt, a komponente se najčešće nalaze unutar mikrokapsula radi zaštite cijelog sustava. Ovakve termokromne boje se koriste češće nego termokromne boje na bazi tekućih kristala iz razloga što je sa ovakvim bojama lakše raditi odnosno lakše je rukovati i otiskivati iste. Reverzibilna promjena obojenja izvodi se kombinacijom dviju reakcija. Prva reakcija odvija se između bojila i kolor razvijajuća a druga

između između otapala i razvijaa. Prva reakcija odvija se dok je sustav na nižim temperaturama jer se pri nižim temperaturama otapalo nalazi u krutom stanju i ne utječe na obojenje (dok je otapalo u krutom stanju obojenje daje reakcija bojilo-razvijaa). Povišenjem temperature sustava otapalo prelazi iz krutog u tekuće agregatno stanje. Dok se otapalo nalazi u tekućem stanju ono djeluje na reakciju bojilo-razvijaa te je dovodi do raspada te nastaje reakcija otapalo-razvijaa i onda sustav prelazi u obezbojeno stanje. Hlađenjem sustava otapalo se vraća u početno agregatno stanje (kruto) te opet dominira reakcija bojilo-razvijaa dajući sustavu obojenje. [5,10,11]



Slika 6. Shematski prikaz dviju reakcija: Obojeno stanje (lijevo) i Obezbojeno stanje (desno)

(Izvor: <https://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>)

Razvojem postupka mikrokapsulacije došlo je do velikog razvoja primjene termokromnih boja iz razloga što mikrokapsule štite termokromne sustave od vanjskih utjecaja te se na taj način termokromni efekt čuva. Unutar svake mikrokapsule nalazi se zaseban, cijeli sustav koji stvara obojenje. Termokromne boje na bazi leukobojila najčešće prelaze iz obojenog stanja u obezbojeno stanje (iznad temperature aktivacije) dok se postupak prelaska jedne boje u drugu postiže kombinacijom dviju termokromnih boja različitih temperatura aktivacije ili kombiniranjem termokromnih boja sa konvencionalnim tiskarskim bojama. Raspon aktivacijskih temperatura dostupnih termokromnih boja na bazi leukobojila proteže se od -15°C do 65 °C no najčešće se koriste boje sa standardnim temperaturama aktivacije: reakcija na hladno (-10 °C), reakcija na tjelesnu temperaturu (31 °C) i reakcija na toplo (43 °C). [5,9,10]



Slika 7. Primjer termokromne boje na bazi leukobojila

(Izvor: <https://www.amazon.com/Sensitive-Color-Changing-Coffee-Christmas/dp/B079FR15QX>)

Ukoliko pogledamo slike 5. i 7. možemo vidjeti glavnu razliku između termokromnih boja na bazi tekućih kristala i termokromnih boja na bazi leukobojila. Kod termokromne boje sa tekućim kristalima nakon što je ruka spuštена na otisnutu podlogu počinje reakcija i prikazuje se promjena boje duž cijelog dijela vidljivog spektra gdje najtopliji dijelovi predstavljaju plavu boju a najhladniji crvenu. Slika 7. nam prikazuje prijelaz iz crne boje u zelenu prilikom ulijevanja vruće tekućine u šalicu, a nakon što se šalica ohladi boja ponovno prelazi iz zelene u crnu.

## 2.7 CIELAB prostor boja

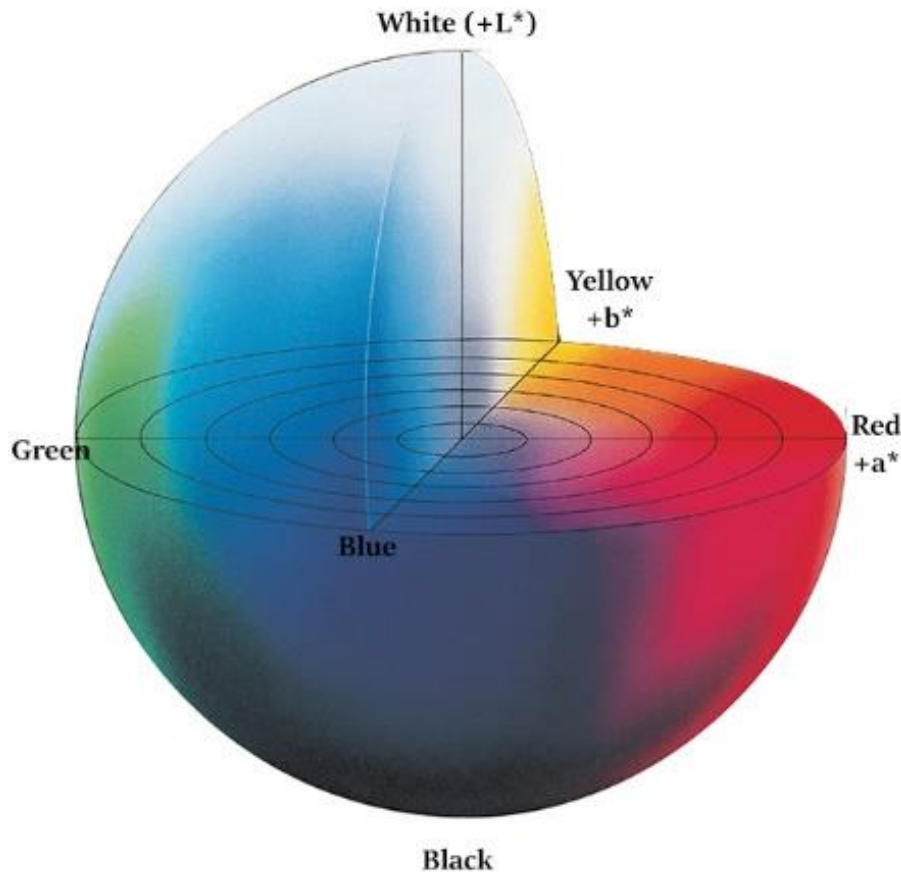
CIELAB prostor boja je definiran od strane CIE, internacionalne komisije za rasvjetu (*Commission Internationale de l'Éclairage*). Ovaj prostor boja je zasnovan na suprotnoj teoriji boja i temelji se na tri dimenzije kako bi mogli objektivno vrednovati boju, i najbliži je vizualnoj percepciji boja. Tri dimenzije pomoću kojih se boje vrednuju su:

$L^*$  predstavlja akromatsku os koja ima raspon od 0-100 i predstavlja funkciju svjetline.

$a^*$  predstavlja kromatsku os od crvene boje do zelene boje

$b^*$  predstavlja kromatsku os od žute boje do plave boje

CIELAB se koristi za prikazivanje formula boja, u kontroli kvalitete te u procesnoj kontroli. Svaku boju moguće je definirati pomoću svjetline i dviju kromatskih osi kao tri točke na svakoj osi. Način računanja  $L^*a^*b^*$  prostora boja je takav, gdje se koristi računski operacija u koju se uvrštavaju XYZ vrijednosti za mjereni objekt i bijelu točku izvora svjetlosti  $X_0Y_0Z_0$  [10,12,13]



Slika 8. CIELAB prostor boja

(izvor: <https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/>)

Kolorimetrijska razlika boja (ukupna razlika) može se prikazati preko formule CIEDE2000 koja upoređuje razliku između ispitivanih uzoraka (boja) a rezultati se prikazuju kao  $\Delta E$  gdje je:

- $\Delta E < 0,2$  (razlika u boji 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) [10,12]

## 2.8 Kemijska stabilnost

Otisci su jako osjetljivi na vanjske čimbenike poput UV zračenja, temperaturnih promjena te mehaničkih promjena, no neke od najvećih degradacija ili promjena kvalitativnih karakteristika otisaka izazivaju kemijske supstance, ukoliko dođu u kontakt sa otiskom. Određena otisnuta površina (otisak) je otporan na određenu kemijsku supstancu, ukoliko prilikom kontakta između njih ne dolazi do većih promjena na otisku, bilo da su one mehaničke prirode ili se radi o promjenama u obojenju ili ispiranju otiska sa površine. [14]

Na području grafičke tehnologije, za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka koristi se standard definiran od strane ISO (Internacionalne organizacije za standardizaciju). ISO 2836:2004(E) definira supstance za provođenje kemijske stabilnosti a to su: voda, lužine, masti i ulja, sirevi, deterdženti, sapuni, voskovi, začini, otapala i lakovi te kiseline. Supstance koje su korištene u ovom radu su: voda, alkohol, lužina te ulje. Navedene supstance se često nalaze unutar proizvoda (najčešće prehrambenih) na kojima se nalaze otisnute naljepnice te stoga mogu često doći u kontakt sa otiskom te ga oštetiti. Prilikom ispitivanja kemijske stabilnost otisaka na vodu, standard predlaže korištenje destilirane vode, morske vode, karbonizirane vode, vode iz slavine itd. Dalje, za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka na ulje i masti standard predlaže korištenje više vrsta masti i ulja: životinjska ulja, mineralna ulja, sintetička ulja ili masti primjerice maslac, margarin i slične tvari. Za test stabilnosti na lužine standard predlaže korištenje NaOH (1%-tna otopina natrijevog hidroksida otopljenog u destiliranoj vodi). Za test kemijske stabilnost na posljednju skupinu tvari (otapala i lakovi) standard predlaže korištenje etanola (ili mješavinu etanola), etil acetata i metoksi propan(2)ol-a. [14,15]

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada je ispitati jednu komercijalnu fleksotiskarsku termokromnu boju, njene mogućnosti te kemijsku stabilnost. U prvom dijelu eksperimentalnog dijela rada ispituje se utjecaj miješanja termokromne boje sa konvencionalnim bojama (magenta, žuta i plava) te utjecaj većeg broja premaza same termokromne boje na termokromni efekt. Drugi dio eksperimentalnog dijela rada obuhvaća kemijsku stabilnost termokromne tiskarske boje prema različitim kemijskim supstancama s kojima takve boje (otisci) mogu doći u kontakt u realnom sustavu (naljepnice za različite proizvode). Cilj je utvrditi mogućnosti termokromnih tiskarskih boja, da li miješanje termokromnih boja sa konvencionalnim bojama povećava raspon i dinamiku boja termokromnog efekta, te da li povećani broj premaza termokromne tiskarske boje daje veći termokromni efekt. S druge strane eksperimentalni dio rada nastoji utvrditi koje kemijske supstance najviše utječu na degradiranje otisaka odnosno na koje kemijske supstance je termokromna boja najstabilnija tj. najduže ostaje nepromjenjenih optičkih i mehaničkih svojstava.

#### 3.1 Izbor tiskovne podloge

Svi uzorci su otisnuti na papirima koji se koriste na ambalažnim proizvodima u obliku naljepnica. Korištena su dva papira: *Granit* i *Greaseproof*. *Granit* papir se sastoji od 100% recikliranih sastojaka, boja papira je bijela, a površina je reljefna. Sastoji se od tri sloja: prvi sloj (papir) se lijepi na proizvod ( $95\text{g/m}^2$ ), drugi sloj je ljepilo (na bazi gume, koristi se za vinsku industriju), a treći sloj služi da se ljepilo ne bi osušilo i on se odvaja ( $70\text{g/m}^2$ ). *Granit* papir se koristi većinom za etikete na bocama vina, te se može koristiti u svim konvencionalnim tiskarskim tehnikama, no najbolje rezultate daju fleksografski tisak i offset. *Greaseproof* je bijeli, nepremazani, mat papir također sa reljefnom površinom. *Greaseproof* papir se specijalno tretira kako bi bio otporan na ulja i masti. Sastoji se od tri sloja: prvi sloj je naljepnica koja se lijepi na proizvod ( $90\text{g/m}^2$ ), drugi sloj je ljepilo (na bazi gume, koristi se za vinsku industriju) te treći sloj ( $70\text{g/m}^2$ ) se odvaja a služi da se ljepilo nebi osušilo prije upotrebe naljepnice. *Greaseproof* se također može tiskati svim glavnim tiskarskim tehnikama, dok najbolje rezultate daju fleksografski tisak te offset. *Greaseproof* papir se koristi kao naljepnica za skupe i premium proizvode kod kojih je potrebna otpornost na ulja i masti. Većina uzoraka otisnuta je na *Granit* papiru dok je jedan uzorak otisnut na *Greaseproof* papiru da bi se ispitalo da li podloga utječe na ispitivane karakteristike termokromnih boja.

### 3.2 Izbor boja

Termokromna boja korištena u ovom istraživanju je komercijalno dostupna zelena termokromna fleksotiskarska boja temperature aktivacija  $T_A$  25°C. Radi se o fleksotiskarskoj zelenoj boji, koja nakon temperature aktivacije (25°C) prelazi u obojeno stanje. Termokromna boja je na bazi leukobojila, a promjena obojenja je reverzibilna, hlađenjem sustava ispod 25°C boja se vraća u obojeno stanje (zelena boja).

Termokromne boje se sve više koriste za razne namjene od časopisa, naljepnica, ambalažnih proizvoda itd., iz razloga što daju proizvodu jednu novu dimenziju, te ga ističu na inovativan način te privlače pažnju potrošača.

Konvencionalne boje korištene u ovom istraživanju su također komercijalne fleksotiskarske boje: magenta, plava i žuta boja. Radi se o konvencionalnim procesnim tiskarskim bojama koje se koriste za tisak svih vrsta grafičkih proizvoda.

Naziv uzorka	Podloga	Boja	Omjer boje
GP	Greaseproof	TC	100%
Granit x 1	Granit	TC (1 premaz)	100%
Granit x 2	Granit	TC (2 premaza)	100%
Granit x 3	Granit	TC (3 premaza)	100%
MgTC	Granit	Magenta + TC	90%:10%
BTC	Granit	Plava + TC	90%:10%
YTC	Granit	Žuta + TC	90%:10%

Tablica 2. Klasifikacija uzoraka korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

### 3.3 Tehnika tiska

Uzorci su otisnuti na uređaju koji se koristi za probne otiske IGT F1 koji imitira tehniku fleksografije (fleksotiska). Korištena tiskovna forma je bila Kodak NX koja na sebi ima obradu DigiCap (za povećani volumen prijenosa boje). Otisci su otisnuti u punom tonu.



Slika 9. IGT F1 uređaj za probne otiske

(izvor: <https://www.igt.nl/product/f1-basic/>)

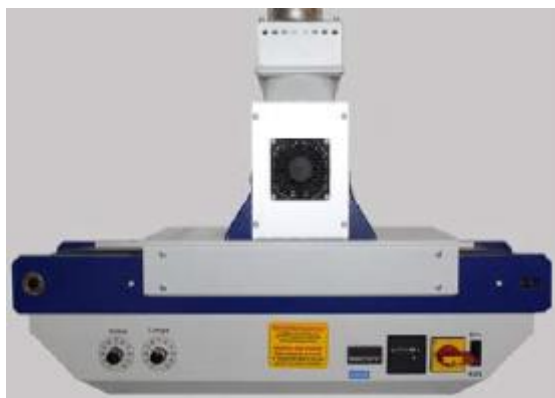
Postavke tiska:

- Karakteristike aniloks valjka: volumen  $18\text{ml/m}^2$ , linijatura  $90\text{l/cm}^{-1}$
- Pritisak aniloks valjak – tiskovna forma 200N
- Pritisak tiskovna forma – podloga 300N
- Brzina tiska  $0.3\text{ ms}^{-1}$
- Obojavanje aniloksa 2 ciklusa
- Obojavanje tiskovne forme 2 ciklusa

### 3.4 Sušenje otisaka

Nakon procesa tiska, uzorci su sušeni UV zračenjem ( $400\text{ W/cm}$ ) u uređaju za sušenje otisaka Akрилprint L (Technigraf, Njemačka). Sustav za sušenje otisaka sadrži živo-srebrnu lampu sa rasponom UV zračenja od 200-400 nm i energijom od  $120\text{W/cm}^{-2}$ . Na sušioniku je omogućeno podešavanje količine UV zračenja koje pada na uzorak pomoću dva potenciometra. Sa jednim se podešava jakost lampe između 40-100%, a sa drugim brzina tekuće trake od 3-35m/min. Koristeći UV integrator (Technigraf, Njemačka), koji mjeri u spektralnom rasponu od 320 do 420 nm, izmjerena je količina UV zračenja koje pada na uzorak.





Slika 10. UV sušionik Akirilprint L (Technigraf, Njemačka)

(izvor: <http://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>)

### 3.5 Test kemijske stabilnosti

U testu kemijske stabilnosti, uzorci su ispitivani na četiri kemijske supstance a to su: voda, ulje, etanol ( $C_2H_5OH$ ) i natrijev hidroksid ( $NaOH$ ). Postupak je proveden u skladu sa standardnom ISO 2836[15]. Voda je korištena u obliku destilirane vode, ulje je maslinovo, 96%-tni etanol ( $C_2H_5OH$ ) te 1%tna otopina natrijevog hidroksida ( $NaOH$ ) otopljena u destiliranoj vodi.

Supstanca	Površinski receptor	Temperatura (°C)	Trajanje ispitivanja	Uvjeti kontakta
Voda (destilirana)	Filter papir	23 +/- 2	24 h	1 kg/54 cm <sup>2</sup>
Ulje (suncokretovo)	Filter papir	23 +/- 2	24 h	1 kg/54 cm <sup>2</sup>
Natrijeva lužina ( $NaOH$ )	Filter papir	23 +/- 2	10 min	1 kg/54 cm <sup>2</sup>
Alkohol etanol ( $C_2H_5OH$ )	Epruveta	23 +/- 2	5 min	/

Tablica 3. Uvjeti testa kemijske stabilnosti na vodu, ulje, etanol i lužinu

(Izvor: Izrada autora prema ISO 2836:2004[15])

Prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti na vodu, ulje i lužinu korišteni su sljedeći alati: par bezbojnih stakalaca (2,5 cm x 7 cm x 0,2 cm); dva bijela, neutralna i glatka laboratorijska filter papira (2,5 cm x 7,5 cm) te uteg od 1kg. Za ispitivanje kemijske stabilnosti na alkohol

korištena je epruveta (1,6 cm x 6 cm x 0,2 cm). Postupak ispitivanja za vodu, ulje i lužinu započinje uranjanjem četiri filter papira u kemijsku supstancu koju želimo ispitati. Na donje stakalace smještena su dva filter papira (iscijeđena), na njih se polaže otisak te se na otisak polažu druga dva filter papira (iscijeđena). Na vrh se stavlja drugo stakalce te na njega uteg težine jednog kilograma. Za test kemijske stabilnosti na etanol koristi se epruveta napunjena do pola etanolom te se otisak uranja u etanol koji je u epruveti. Nakon potrebnog vremena za izvršavanje testa za svaku kemijsku supstancu svi uzorci su sušeni u sušioniku (Memmert) na temperaturi od 40°C. Tablica 3 prikazuje nam uvjete potrebne za izvršenje testa kemijske stabilnosti na svaku od navedenih supstanci. Uzorci korišteni za test kemijske stabilnost na vodu i ulje nalaze se u prethodno opisanom sustavu stakalaca i filtera u vremenu od 24 sata, uzorci ispitivani na lužinu 10 minuta, a test kemijske stabilnosti na alkohol podrazumijeva zadržavanje uzorka unutar epruvete uronjenog u alkohol (etanol) u trajanju od 5 minuta.



Slika 11. Epruvete nakon provođenja testa kemijske stabilnosti uzoraka na etanol

(izvor: Fotografija autora)

### 3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Prije svakog mjerenja uzoraka uređaj je prethodno kalibriran. Izvor svjetla korišten u eksperimentu bio je Ocean Optics LS-1 tungsten halogen (područje zračenja od 360 do 2000nm).



Slika 12. Ocean Optics LS-1

(izvor: <https://picclick.com/Ocean-Optics-Spectrometer-LS-1-Tungsten-Halogen-Light-Source-292943243312.html>)

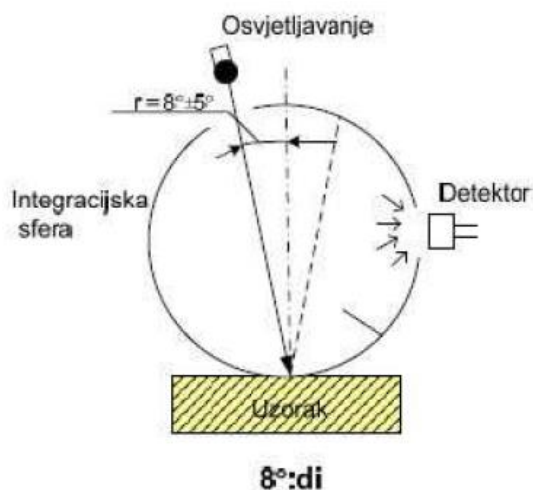
Kolorimetrijsko mjerenje provedeno je putem *softwarea* OceanView i spektrofotometrom Ocean Optics USB 2000+ (Slika 14) koji koristi integracijsku sferu ISP-50-8-R-GT. Za sve uzorke izmjereni su puni otisnuti tonovi u rasponu vidljivog dijela spektra (od 400 nm do 750nm) svakih 1 nm u skladu sa (di:8°) geometrijom mjerenja.



Slika 13. Ocean optics USB 2000+

(izvor: [https://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813\\_Petri%c4%87\\_Melita.pdf](https://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813_Petri%c4%87_Melita.pdf))

Kod sustava koji koriste integracijsku sferu, uzorci su osvjetljeni i promatrani ravnomjerno iz svih smjerova. Osvjetljavanje je difuzno a svjetlost se reflektira sa unutrašnjosti integracijske sfere. Geometrija mjerenja uzoraka ( $di:8^\circ$ ) podrazumijeva da su uzorci osvjetljeni difuzno, a instrument detektira reflektirano svjetlo pod kutem od 8 stupnjeva u odnosu na okomicu (odstupanje  $8\pm 5$  stupnjeva). Geometrija mjerenja prikazana je na slici 15.



Slika 14. Geometrija mjerenja sustava sa  $8^\circ:di$

(izvor: <https://eprints.grf.unizg.hr/1428/1/Doktorski%20rad%20Kulcar%20Rahela.pdf>)

Uporabom navedenih uređaja i sa gore opisanim postavkama istih, izmjereni su kolorimetrijski parametri CIE i to:  $L^*, a^*, b^*$  i  $C^*$ , na prethodno određenim temperaturama. Koristeći te parametre izračunata je ukupna razlika u boji CIEDE2000. Izmjerena je također krivulja spektralnih refleksija za svaki uzorak na specifičnim, prethodno određenim, temperaturama.

### **3.7 Sustav za promjenu temperature**

Za potrebe istraživanja bilo je potrebno koristiti sustav za promjenu temperature (sustav zagrijavanja i hlađenja) kako bi mogli spektrofotometrom mjeriti uzorke na točno određenim temperaturama. Uređaj za promjenu temperature (EK WaterBlocks, EKWB d.o.o. Slovenija) sastoji se od metalne pločice, upravljačke ploče, tekućine koja se zagrijava/hladi (ovisno o potrebi) i cirkulira kroz sustav. Uzorci su postavljeni na metalnu pločicu (bakrena pločica oplemenjena slojem nikla kako bi postigli što bolju raspoređenost topline po površini) i onda mjereni spektrofotometrom kada sustav (i uzorak) postignu željenu temperaturu. Uređaj radi na principu da na upravljačkoj ploči zadamo željenu temperaturu, tekućina se grije/hladi da bi postigla tu temperaturu i onda cirkulira kroz sustav prenoseći temperaturu na metalnu pločicu. Najveća prednost uređaja je ta da uređaj održava zadanu temperaturu konstantnom, a uzorci su prije mjerenja zadržavani na određenoj temperaturi u vremenu od 5 minuta kako bi promjena boje bila stabilna a rezultati precizniji. Uzorci su mjereni u rasponu temperature od 10°C do 40°C kako bi mogli vidjeti put i promjenu termokromne boje iz obojenog stanja u obojeno. Uzorci koji su podloženi testu kemijske stabilnosti su mjereni prije i poslije testa kemijske stabilnosti kako bi se utvrdilo da li i u kojoj mjeri postoji razlika obojenja i spektralnih refleksija nakon provođenja testa kemijske stabilnosti.



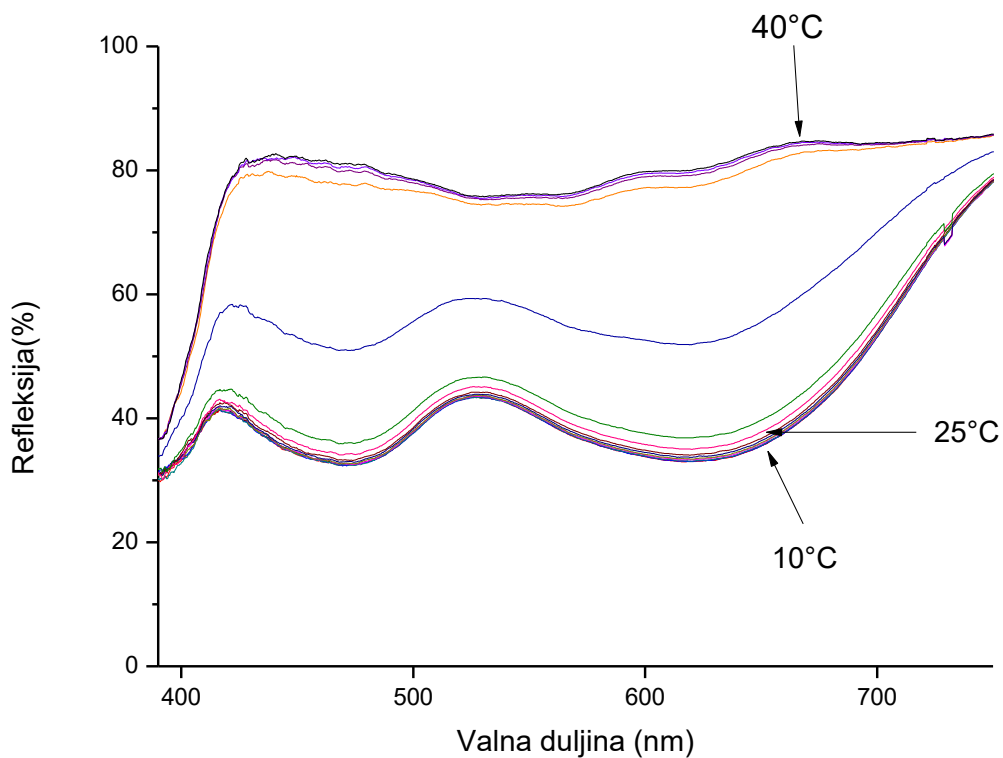
Slika 15. Uređaj za zagrijavanje/hlađenje uzoraka

(izvor: [https://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813\\_Petri%  
c4%87\\_Melita.pdf](https://eprints.grf.unizg.hr/2736/1/Z813_Petri%c4%87_Melita.pdf))

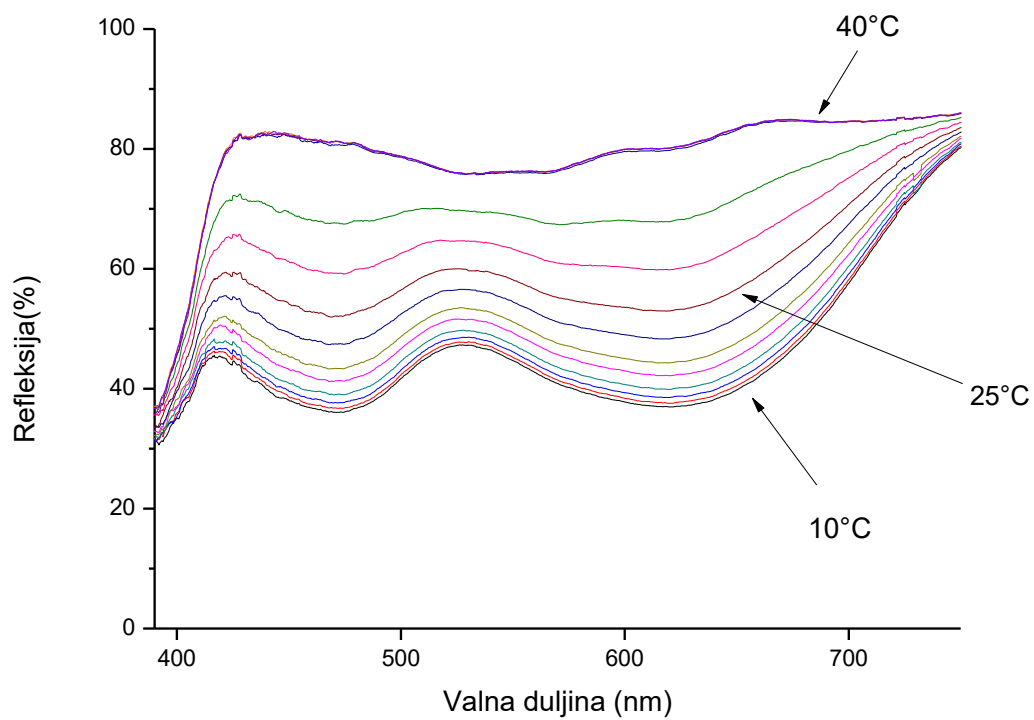
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Krivulje spektralne refleksije

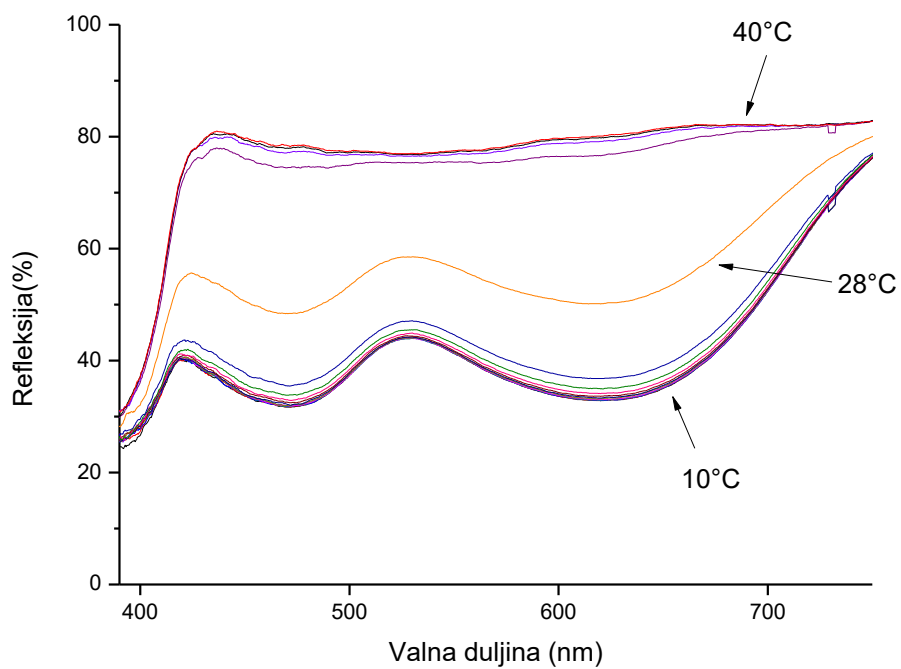
Termokromni i konvencionalni otisci mjereni su na prethodno određenim temperaturama na kojima su očitavane krivulje spektralne refleksije za svaku temperaturu u rasponu vidljivog dijela spektra (od 400 do 750 nm). Na ovaj način prikazan je izgled i boja uzoraka s obzirom da se obojenje mijenja promjenom temperature. Na slikama 16-29 prikazane su krivulje spektralne refleksije uzoraka tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja iz razloga što obojenje nije u potpunosti isto ukoliko se do određene temperature dođe zagrijavanjem ili hlađenjem.



Slika 16. Krivulje spektralne refleksije uzorka GP (zagrijavanje)

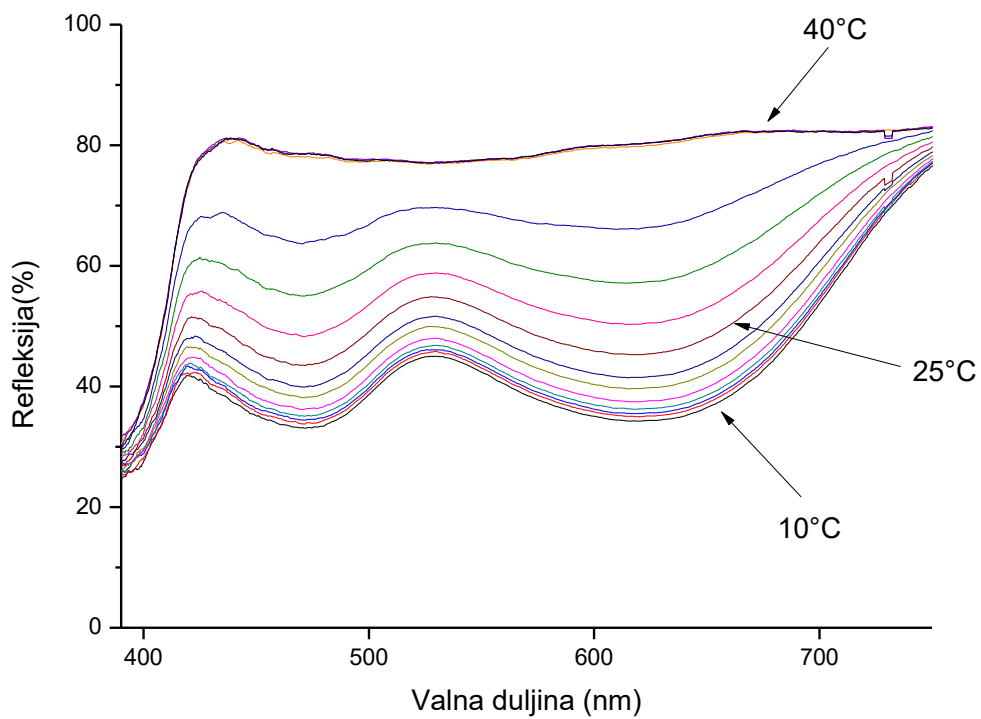


Slika 17. Krivulje spektralne refleksije uzorka GP (hlađenje)

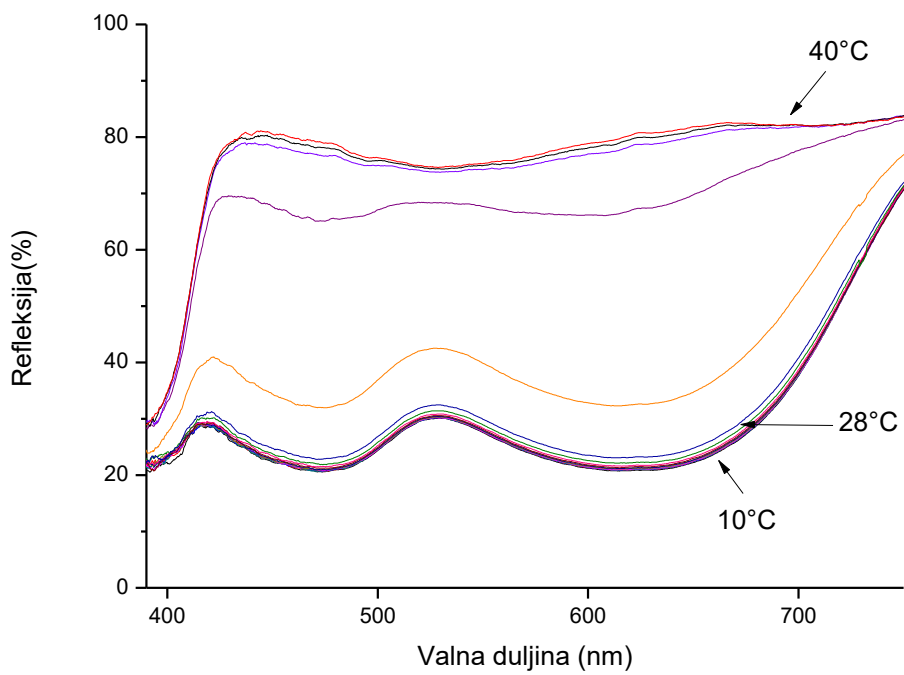


Slika 18. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 1 (zagrijavanje)

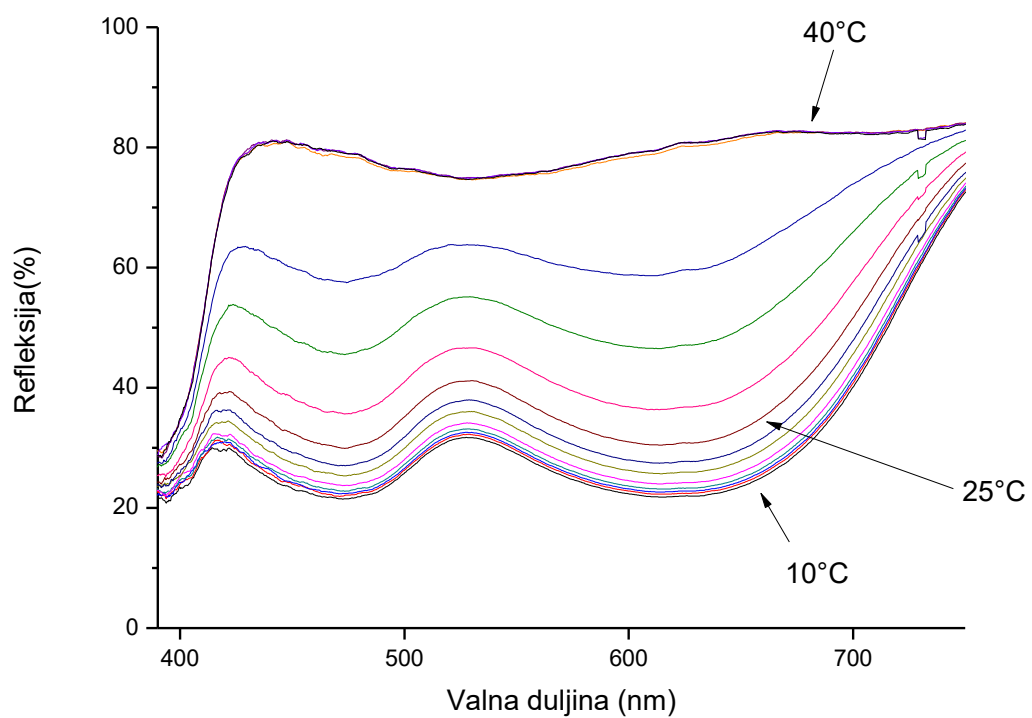




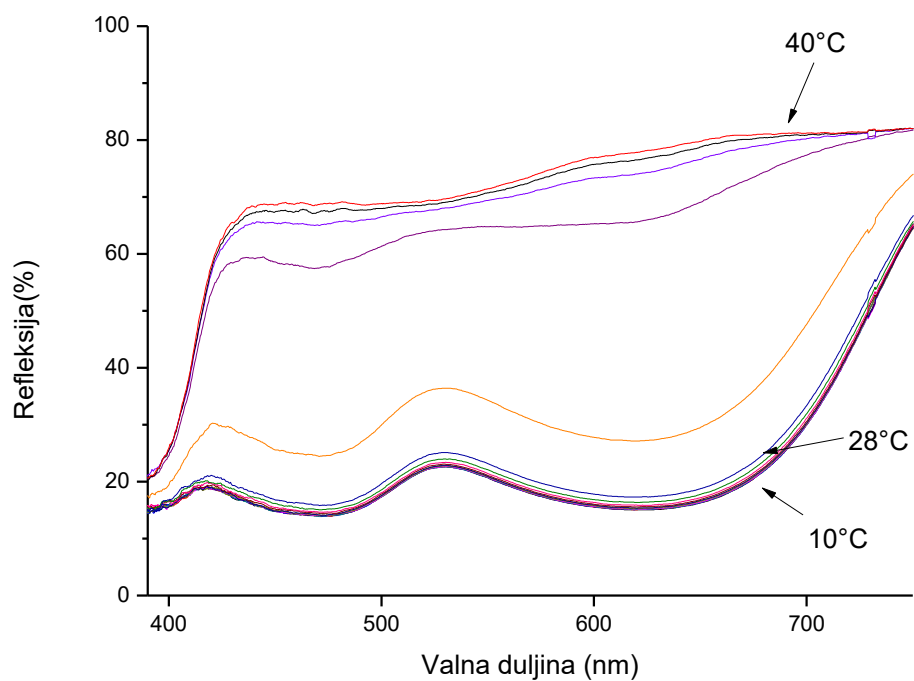
Slika 19. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 1 (hlađenje)



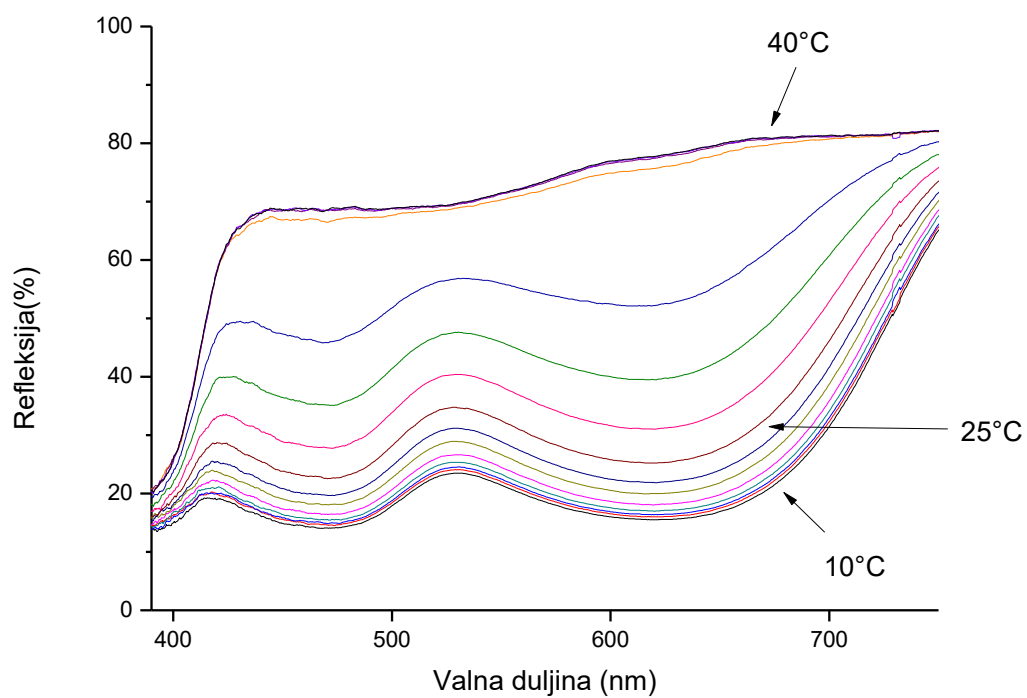
Slika 20. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 2 (zagrijavanje)



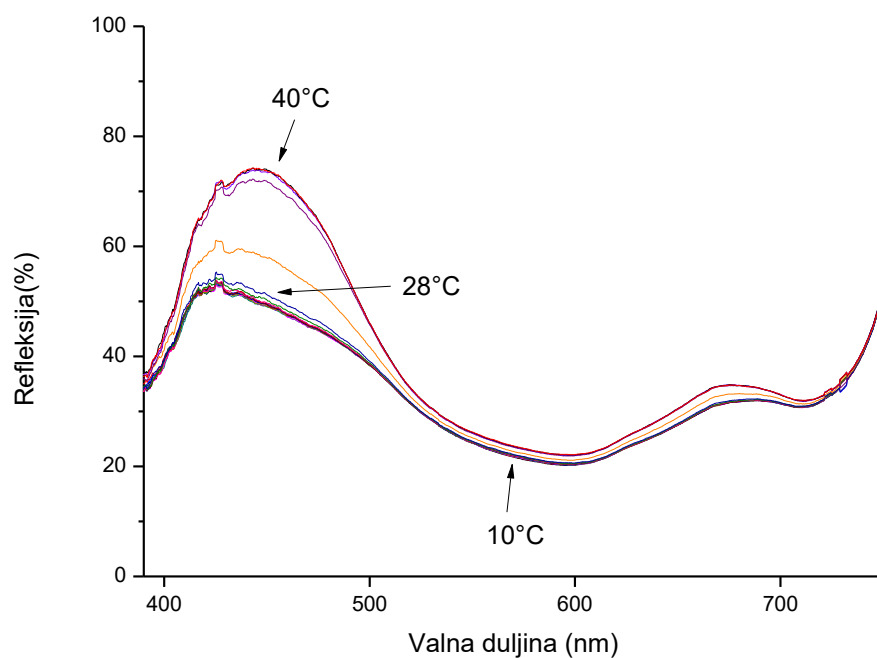
Slika 21. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 2 (hlađenje)



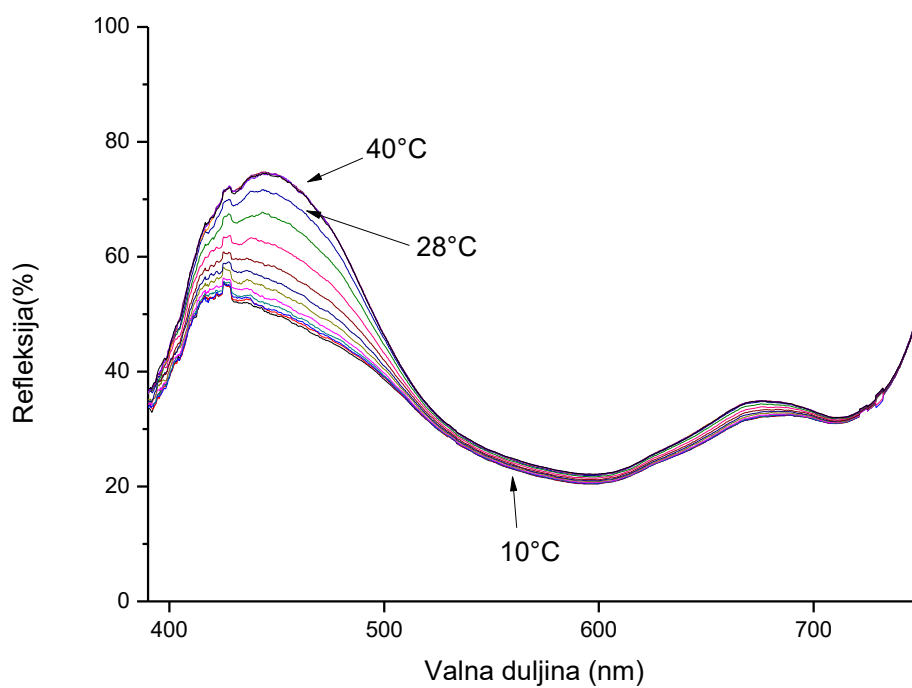
Slika 22. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 3 (zagrijavanje)



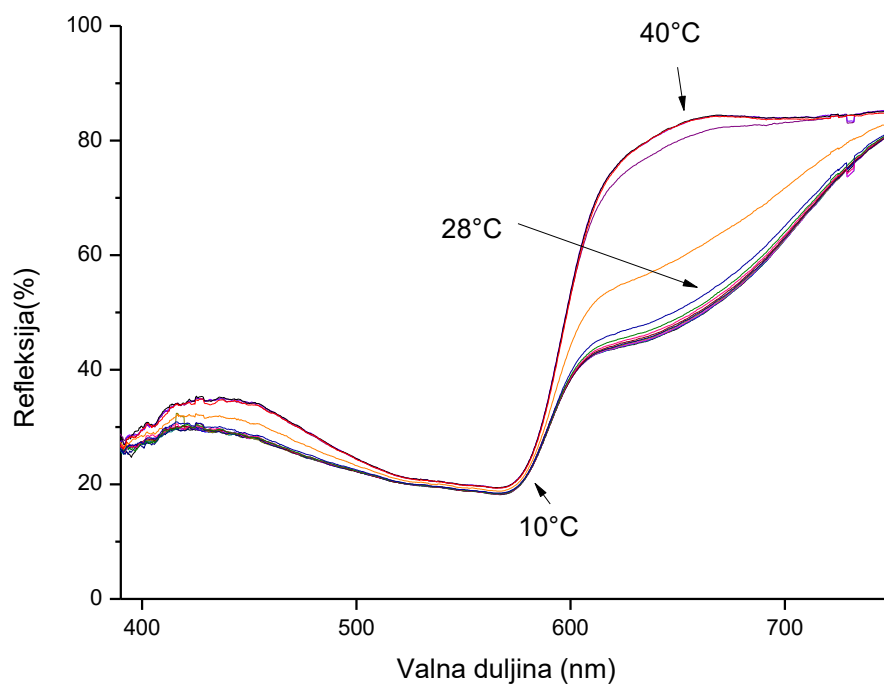
Slika 23. Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 3 (hlađenje)



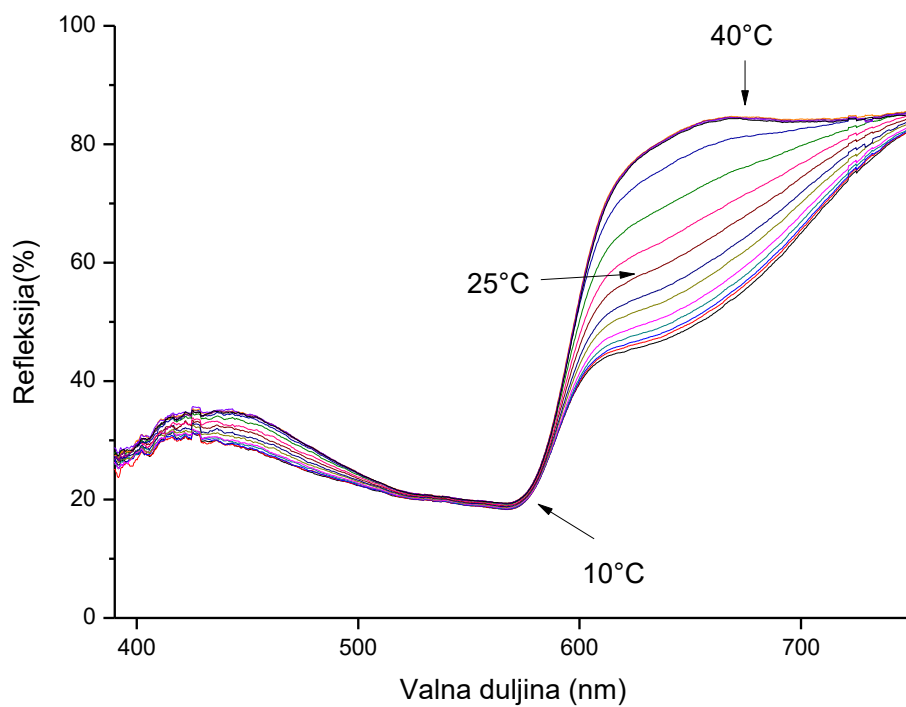
Slika 24. Krivulje spektralne refleksije uzorka BTC (zagrijavanje)



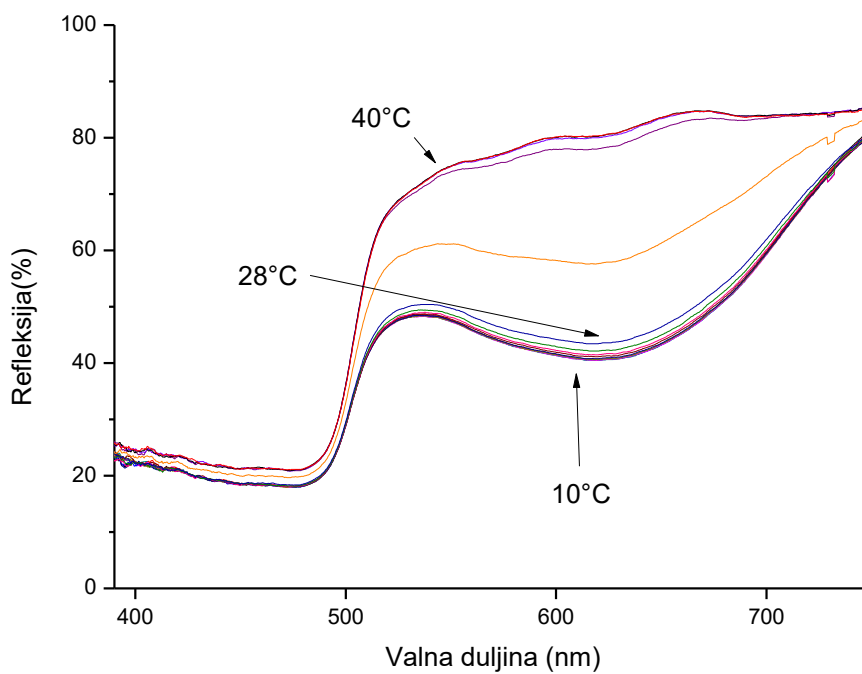
Slika 25. Krivulje spektralne refleksije uzorka BTC (hlađenje)



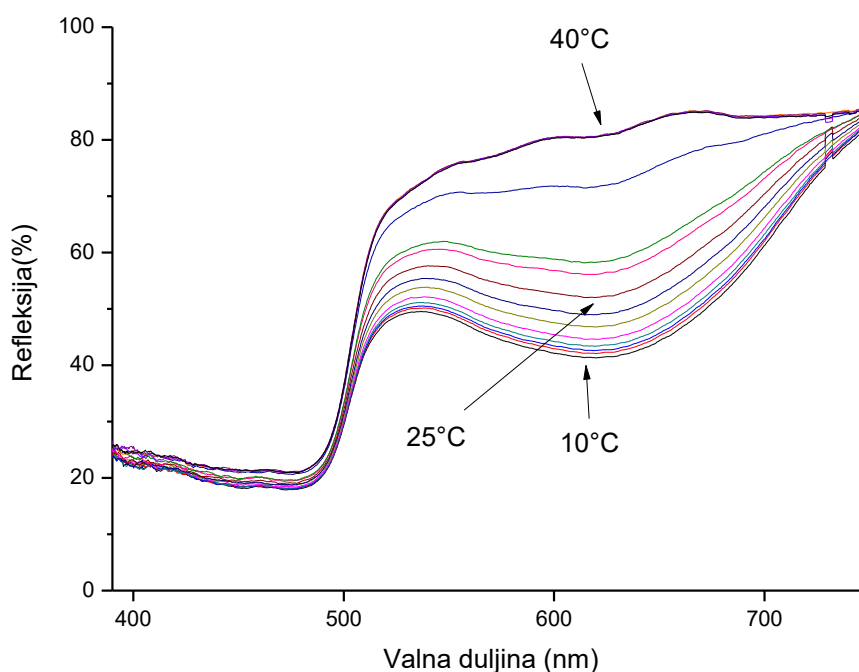
Slika 26. Krivulje spektralne refleksije uzorka MgTC (zagrijavanje)



Slika 27. Krivulje spektralne refleksije uzorka MgTC (hlađenje)



Slika 28. Krivulje spektralne refleksije uzorka YTC (zagrijavanje)



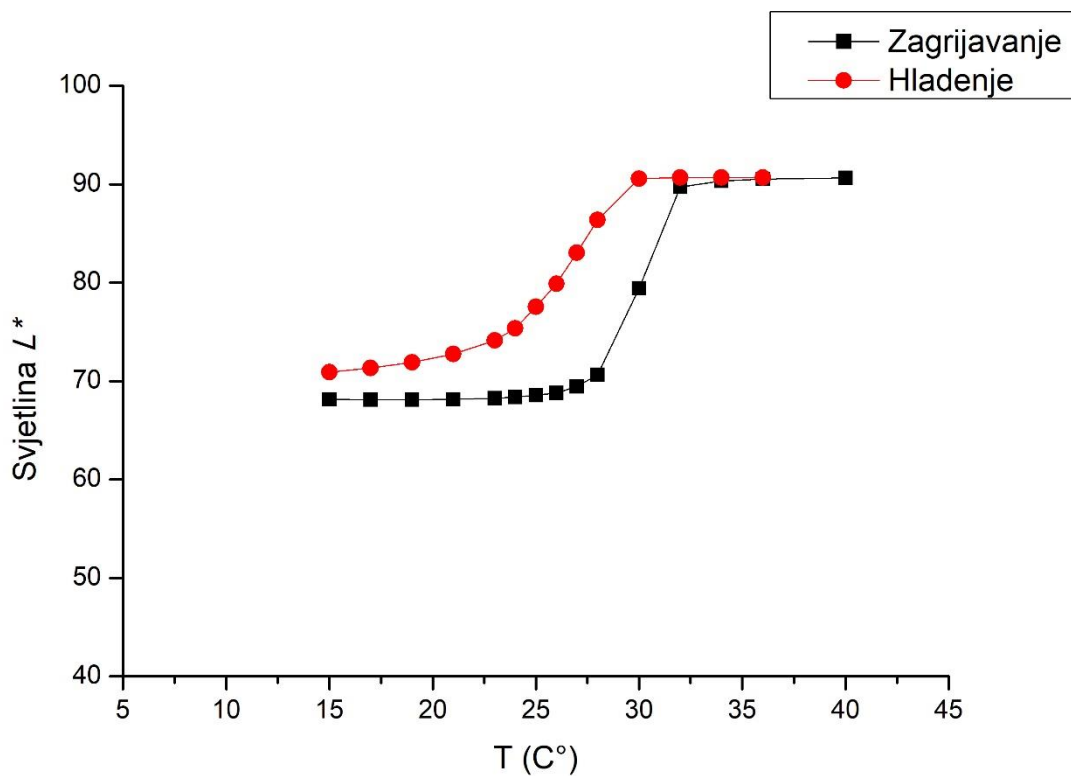
Slika 29. Krivulje spektralne refleksije uzorka YTC (hlađenje)

Kao što se može vidjeti iz priloženih grafova, kod uzoraka koji su otisnuti samo termokromnom zelenom bojom, obojenje se zadržava na zelenoj boji u rasponu temperature od 10°C do 27-28°C, a iznad 28°C pa do 40°C obojenje se gubi, odnosno boja prelazi u obezbojeno stanje. Grafovi nam prikazuju da boja prelazi u obezbojeno stanje na temperaturama oko 27-28°C iako je specifikacija proizvođača boje takva da je temperatura aktivacije 25°C (te bi na temperaturi od 25°C zelena termokromna boja trebala preći u obezbojeno stanje). Također možemo vidjeti da krivulje spektralne refleksije nisu iste za uzorak otisnut na Granit podlozi s jednim premazom boje i na Greaseproof podlozi iz čega se može zaključiti da podloga utječe na termokromnu boju. Dalje, ako se usporede uzorci na Granit podlozi sa jedan, dva i tri sloja boje, može se vidjeti da se povećanjem broja slojeva zasićenost zelene boje povećava. Na uzorcima kod kojih su kombinirane konvencionalne tiskarske boje (magenta, plava i žuta) sa termokromnom zelenom bojom obojenje je takvo da je na temperaturama od 10°C do 27-28°C vidljiva kombinacija termokromne i konvencionalne tiskarske boje, a na temperaturama iznad 28°C pa do 40°C termokromna boja prelazi u obezbojeno stanje, a obojenje i intenzitet konvencionalne boje se povećava, tako npr. kod uzorka gdje je kombinirana žuta boja sa termokromnom bojom, ispod temperature aktivacije obojenje je zelenkasto, a iznad temperature aktivacije obojenje je

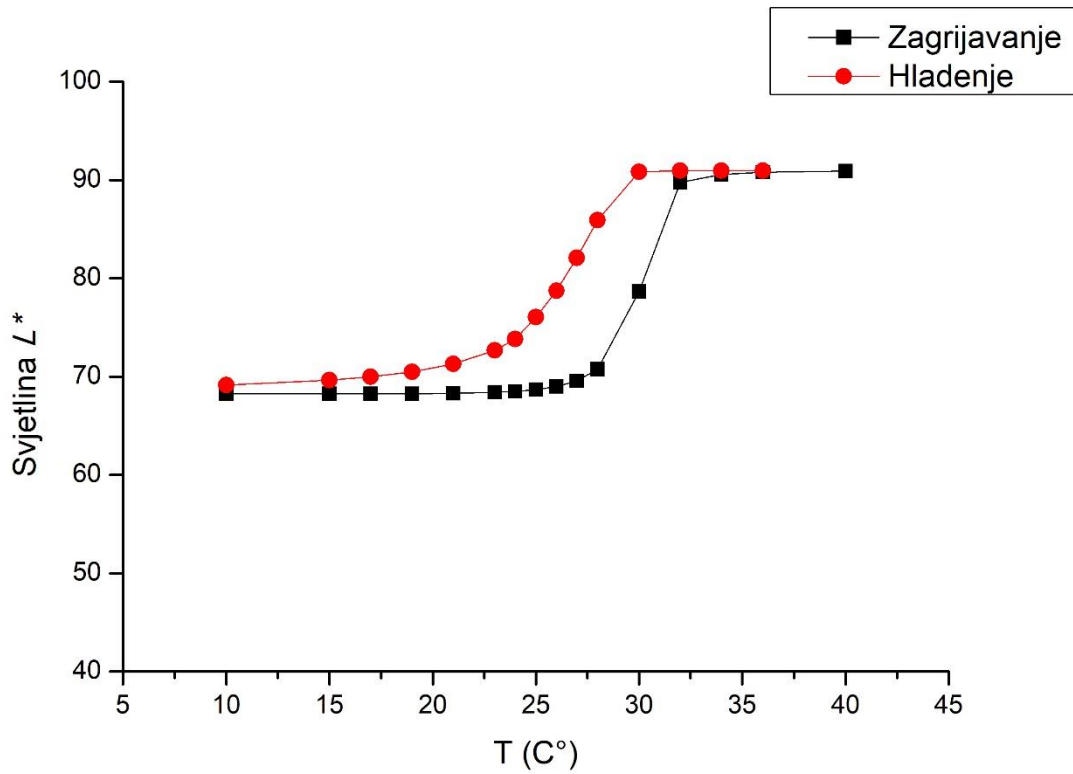
u potpunosti žuto. Reverzibilna promjena boje je prisutna kod svih uzoraka, a obojenje uzoraka ovisi o tome da li se je do određene temperature došlo zagrijavanjem ili hlađenjem.

#### 4.2. CIELAB parametri boje

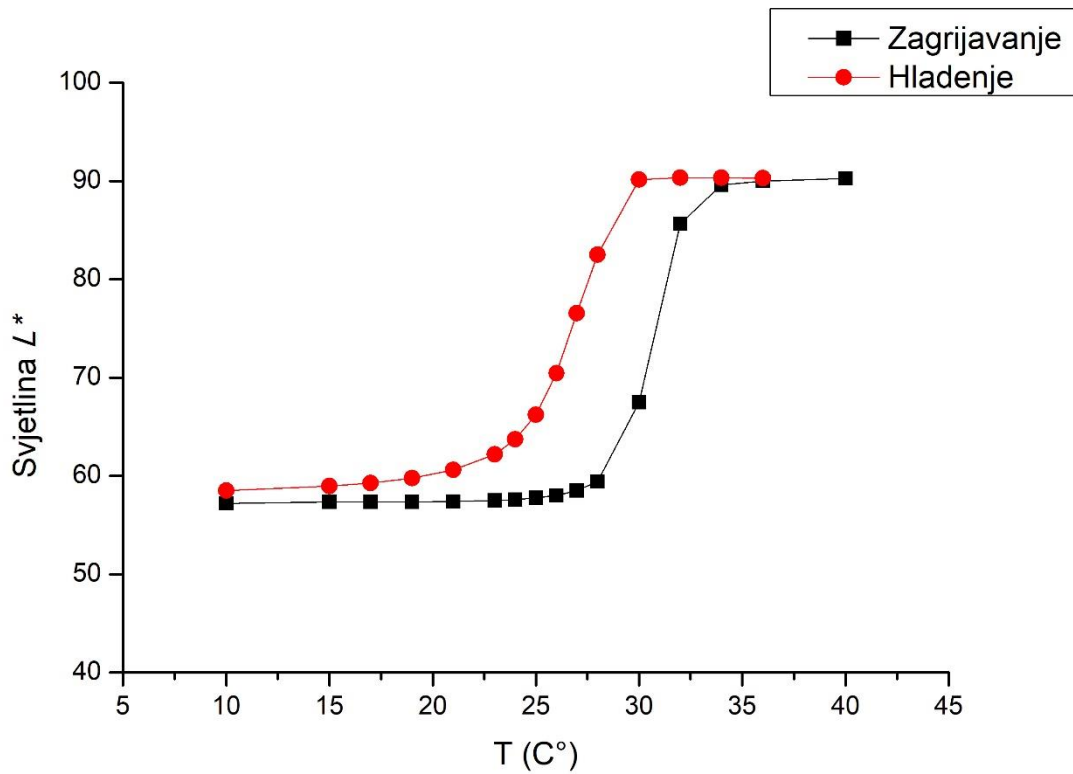
Naredni grafovi (Slika 30. do Slika 36.) nam prikazuju ovisnost komponente svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi otisaka (T), te se iz njih može vidjeti put boje i histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sistema sa histerezom. Crni simboli predstavljaju put zagrijavanja, a crveni put hlađenja.



Slika 30. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka GP

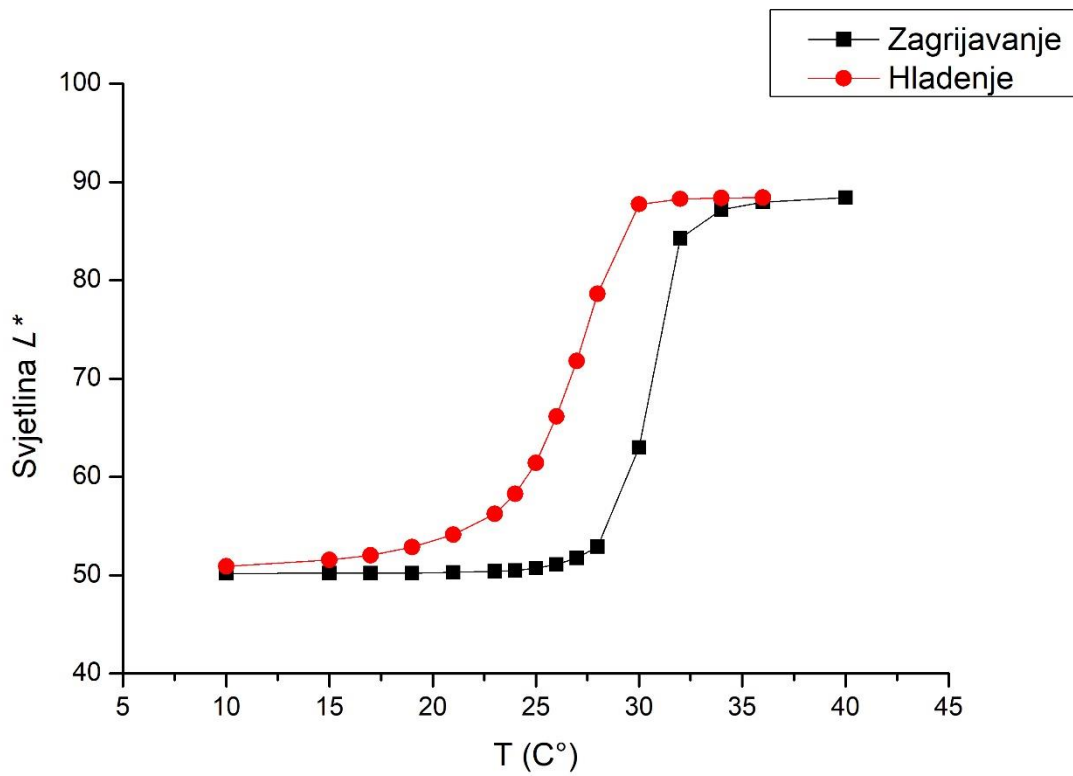


Slika 31. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 1

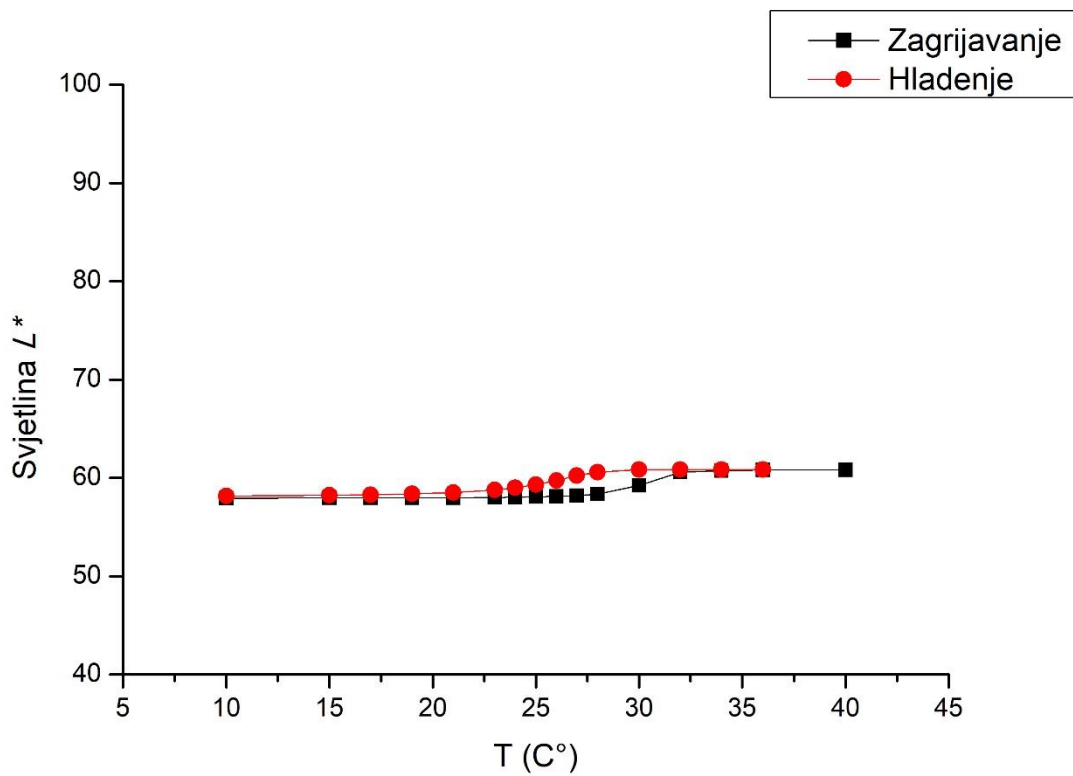


Slika 32. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 2

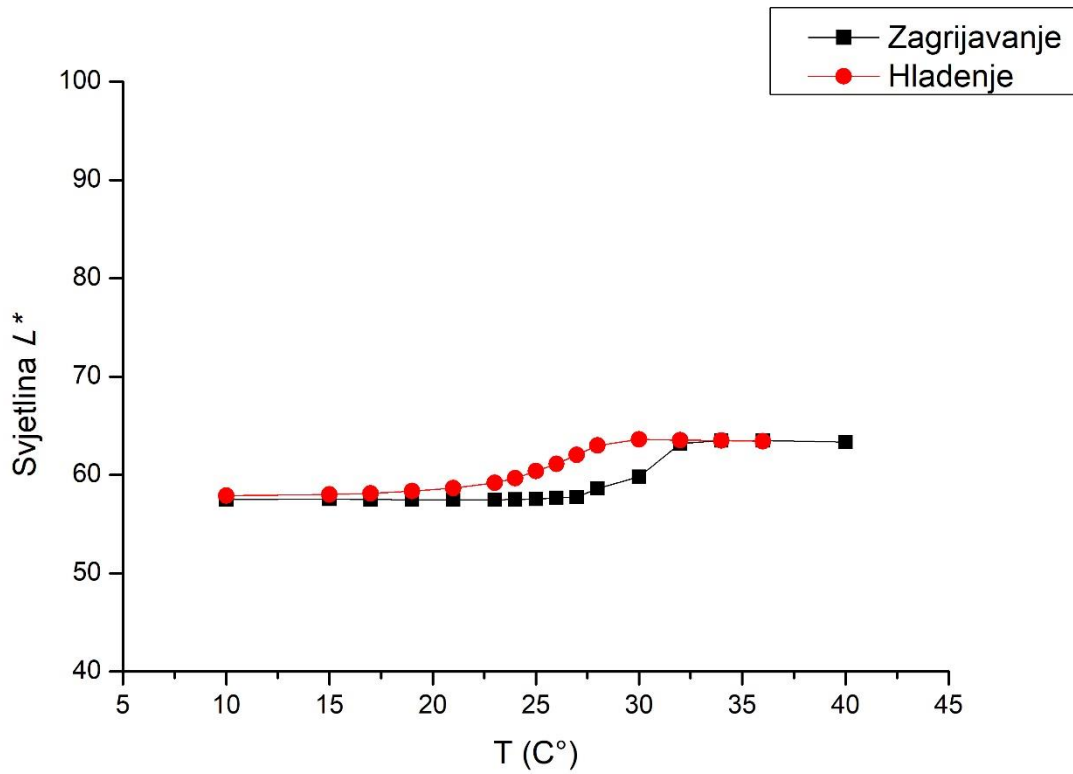




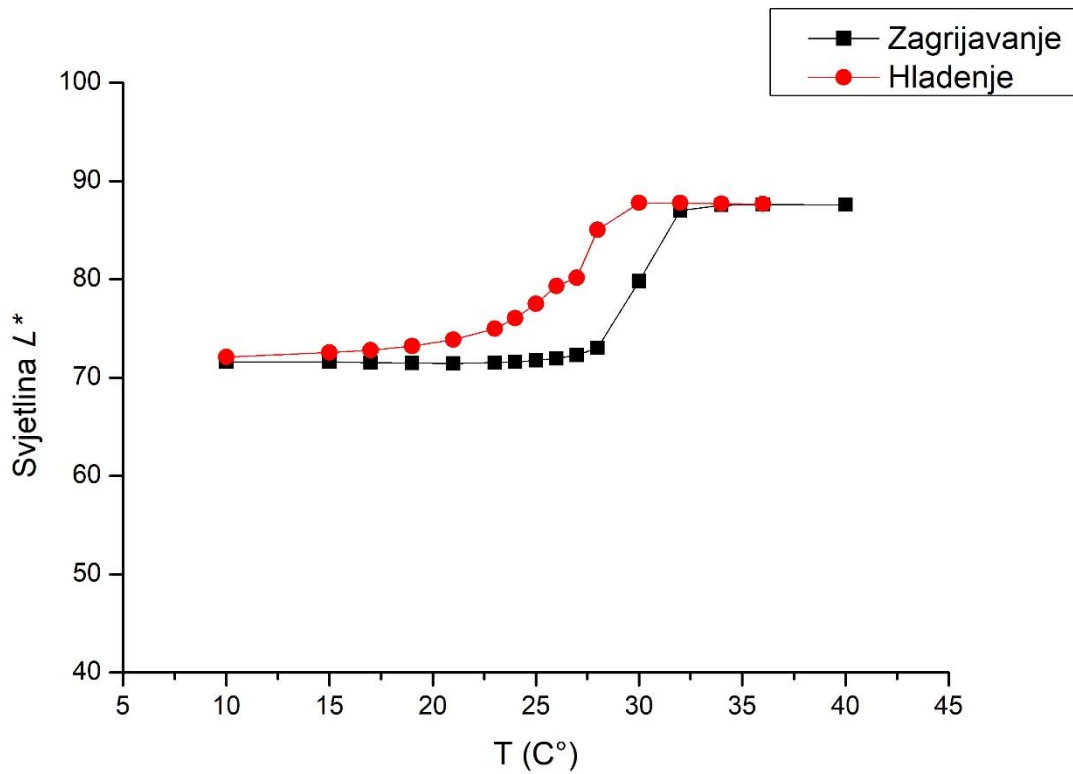
Slika 33. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 3



Slika 34. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka BTC



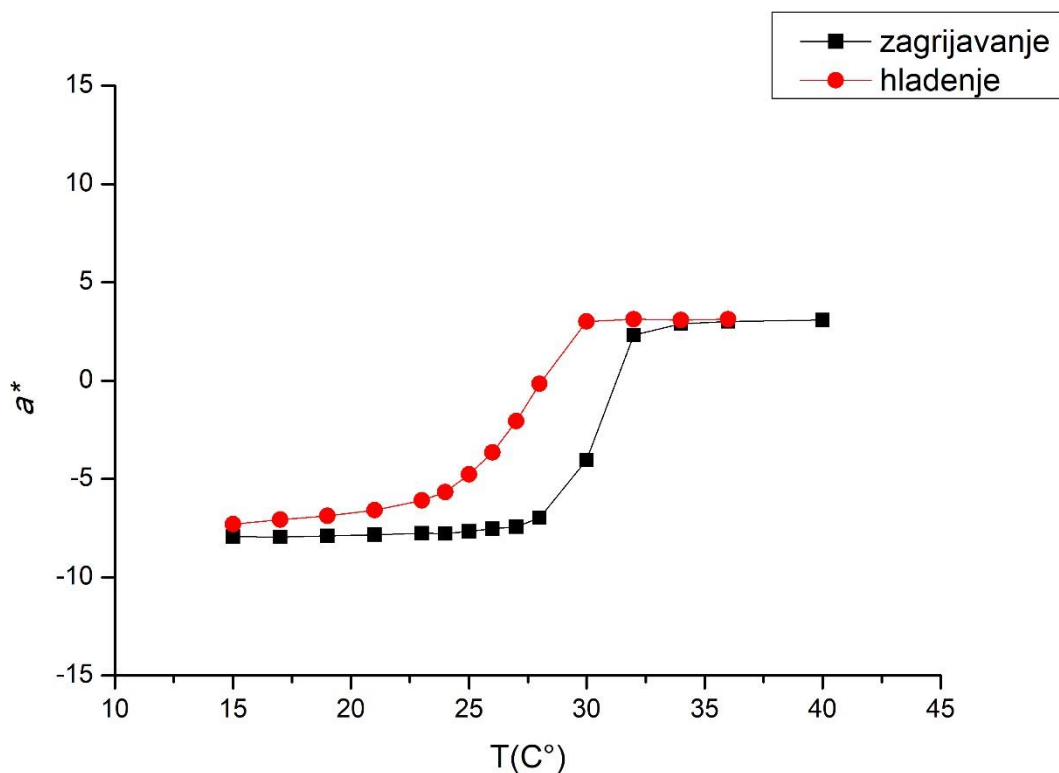
Slika 35. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka MgTC



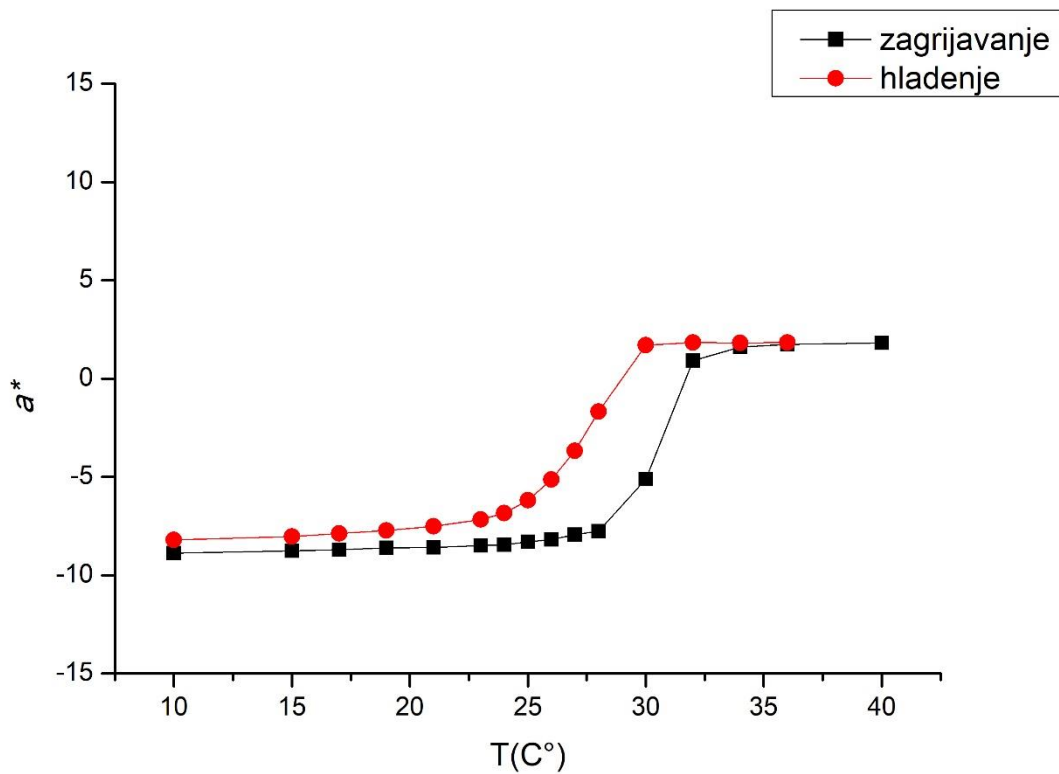
Slika 36. Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka YTC

Postoji nekoliko fizikalnih sustava sa histerezom, a u prethodno prikazanim grafovima može se vidjeti histereza koja opisuje boju termokromnih uzoraka kao funkciju temperature. Histerezu je također moguće prikazati koristeći sve CIELAB parametre ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ). Vidljivo je da obojenje nije isto ukoliko smo do određene temperature došli hlađenjem ili zagrijavanjem. Razlog tome je što termokromni materijali imaju memoriju, te obojenje termokromne boje neće biti ista ako smo do određene temperature došli zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka. Da je reverzibilni proces savršen, termokromne boje nebi imale histerezu te bi put zagrijavanja i hlađenja bio isti. Također može se vidjeti da uzorak otisnut na Granit podlozi i uzorak otisnut na Greaseproof podlozi nisu isti. Kod uzoraka sa više premaza može se primijetiti da s povećanjem broja slojeva postoji veći odmak boje prema tamnijim tonovima (pri nižim temperaturama kod kojih zelena boja daje obojenje), iz čega se može zaključiti da je obojenje tamnije što je veći broj premaza.

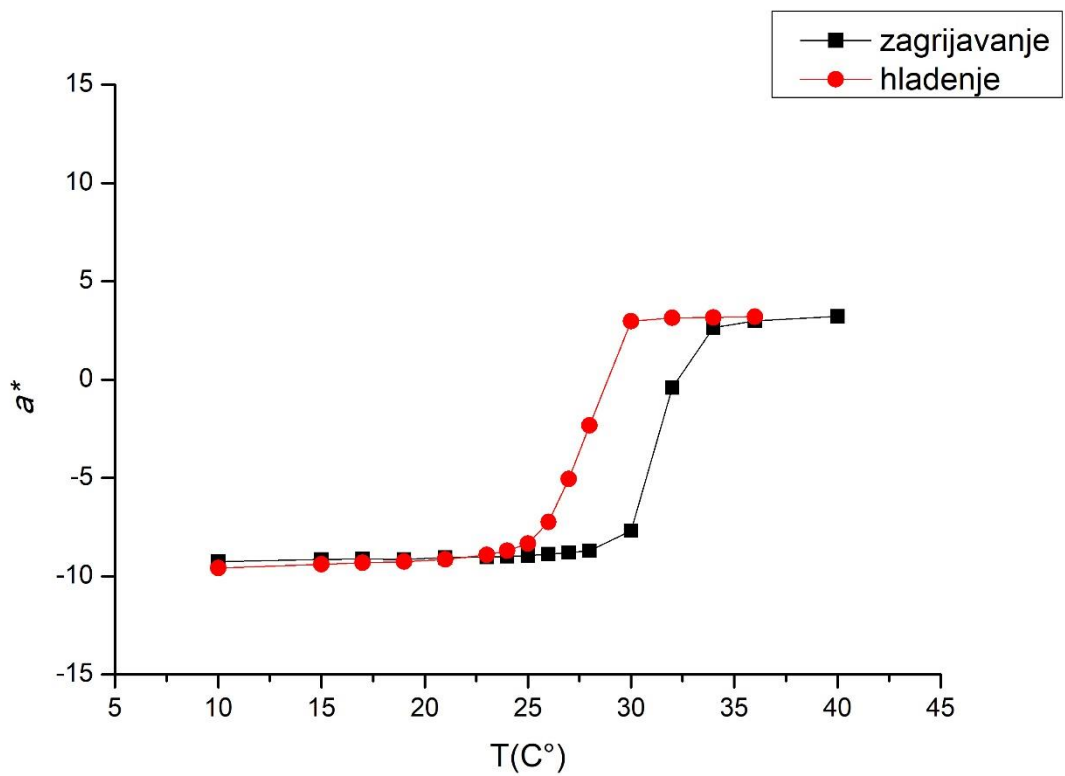
Sljedeći grafovi (Slika 37. do Slika 43.) nam prikazuju ovisnost komponente kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi otisaka (T), te iz njih se također može vidjeti put boje i histereza. Kromatska os  $a^*$  nam predstavlja os od crvene (pozitivni brojevi) do zelene boje (negativni brojevi) u CIELAB prostoru boja. Crni simboli predstavljaju put zagrijavanja, a crveni put hlađenja.



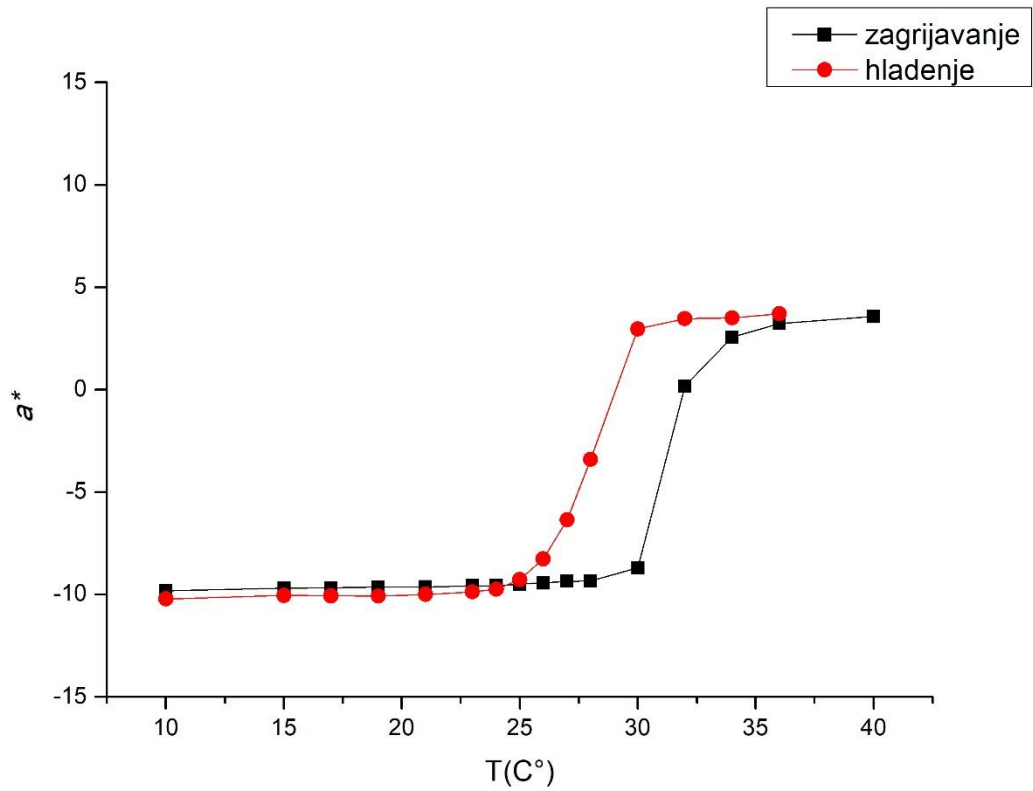
Slika 37. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka GP



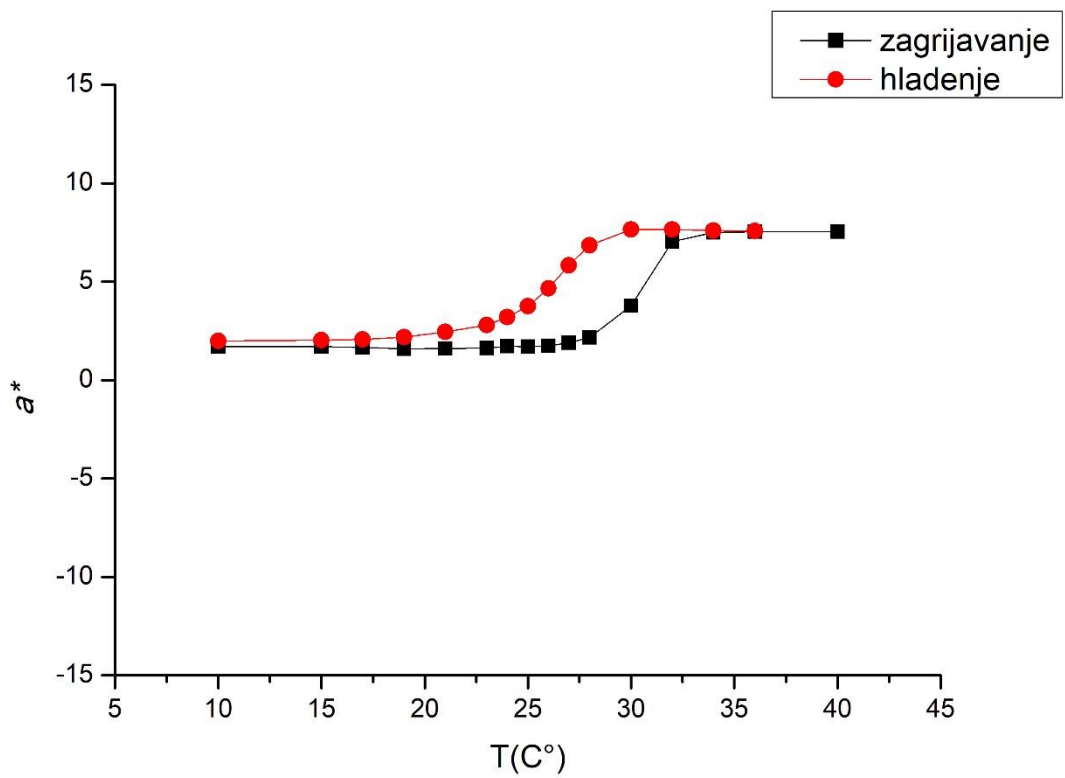
Slika 38. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 1



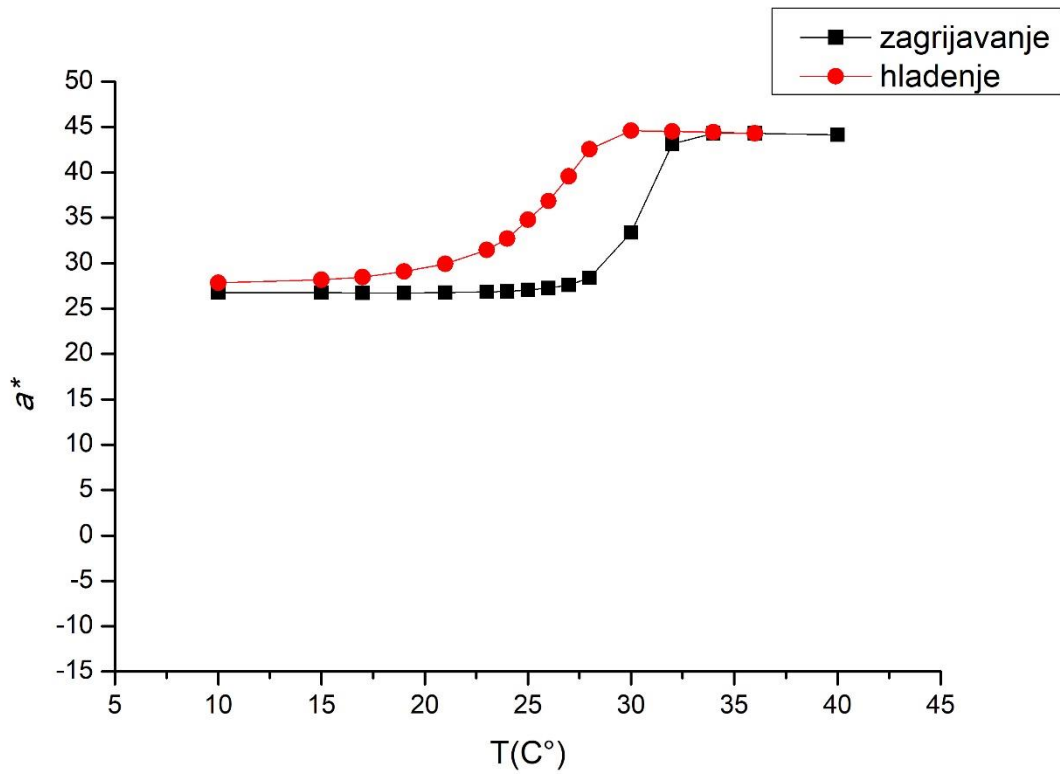
Slika 39. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 2



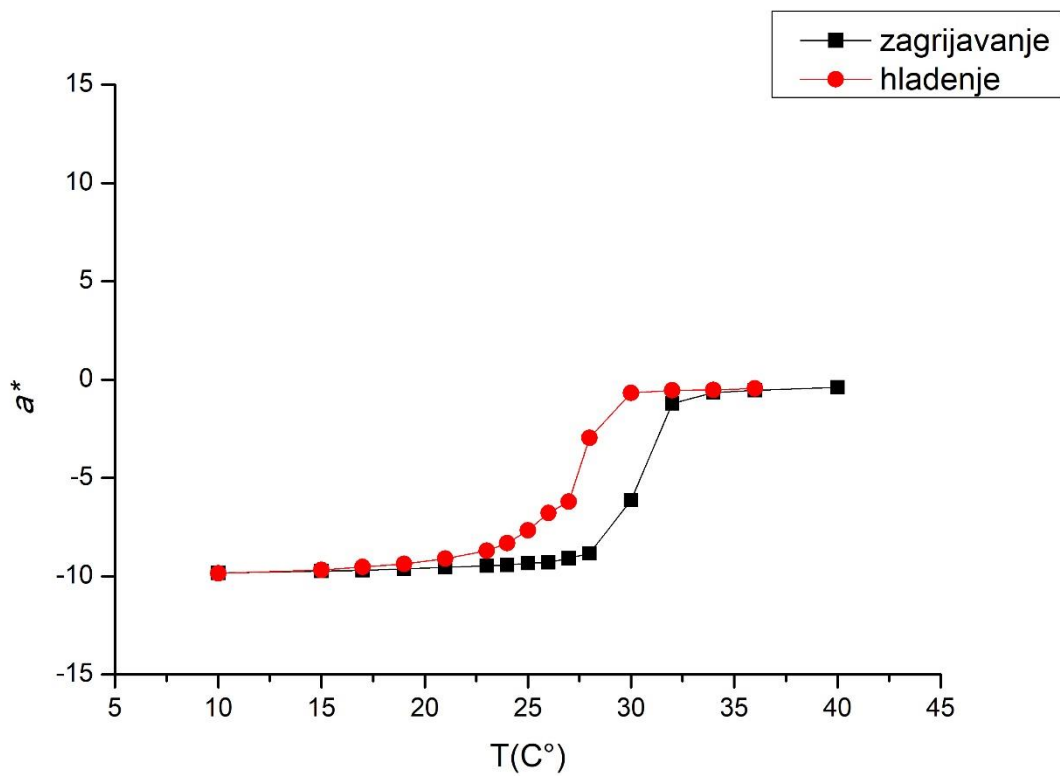
Slika 40. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 3



Slika 41. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka BTC



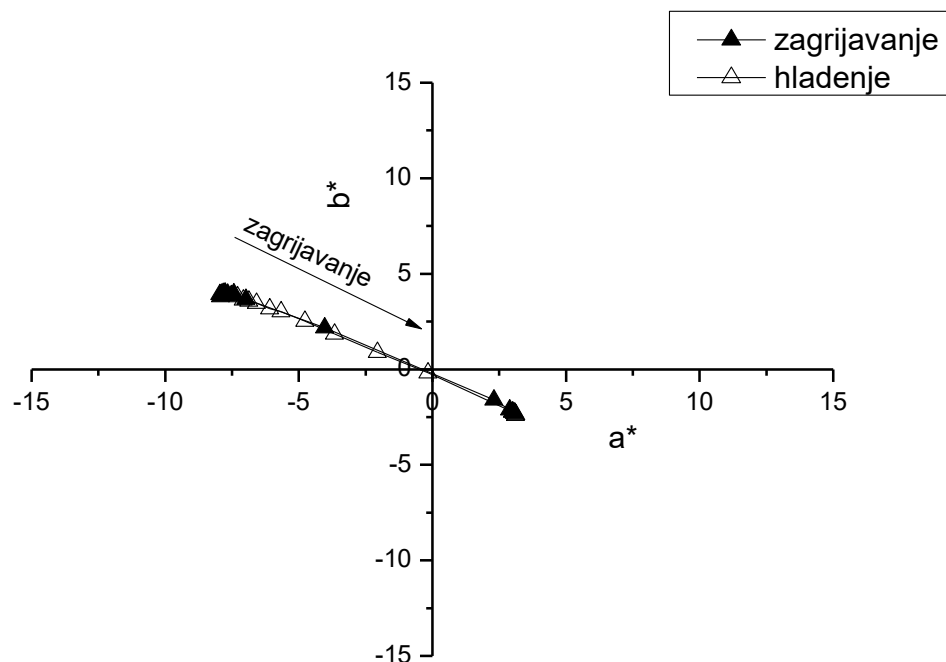
Slika 42. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka MgTC



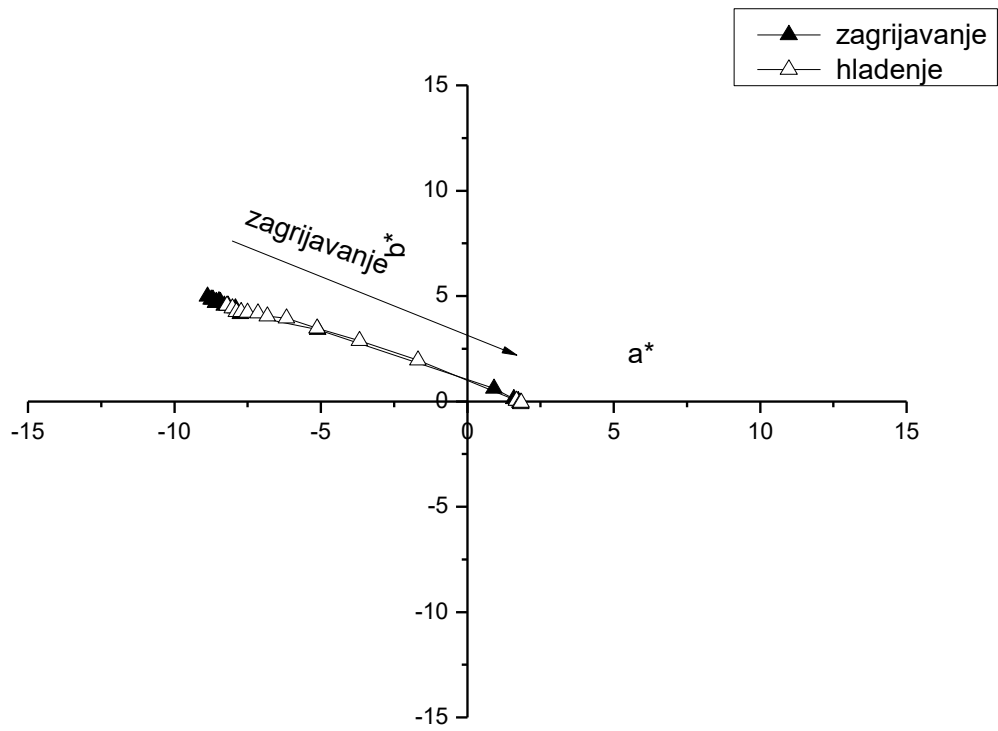
Slika 43. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka YTC

Prethodno prikazani grafovi (Slika 41., 42. i 43.) nam prikazuju kombinacije termokromne zelene boje i konvencionalnih tiskarskih boja. Kod uzorka YTC možemo vidjeti da je obojenje prije temperature aktivacije zelenkasto (kao kombinacija žute i zelene boje), a nakon temperature aktivacije obojenje prelazi više prema crvenim tonovima kromatske osi ( $a^*$ ) i postaje žuto. Kod uzorka MgTC, obojenje je ispod temperature aktivacije ružičasto, a nakon temperature aktivacije magenta počinje dominirati te se obojenje više odmiče prema crvenim tonovima. Kod uzorka BTC, obojenje ispod temperature aktivacije je svijetlo plavo (kao rezultat kombinacije zelene i plave boje), a nakon temperature aktivacije (nakon što se termokromna komponenta obezboji), obojenje postaje tamno plavo.

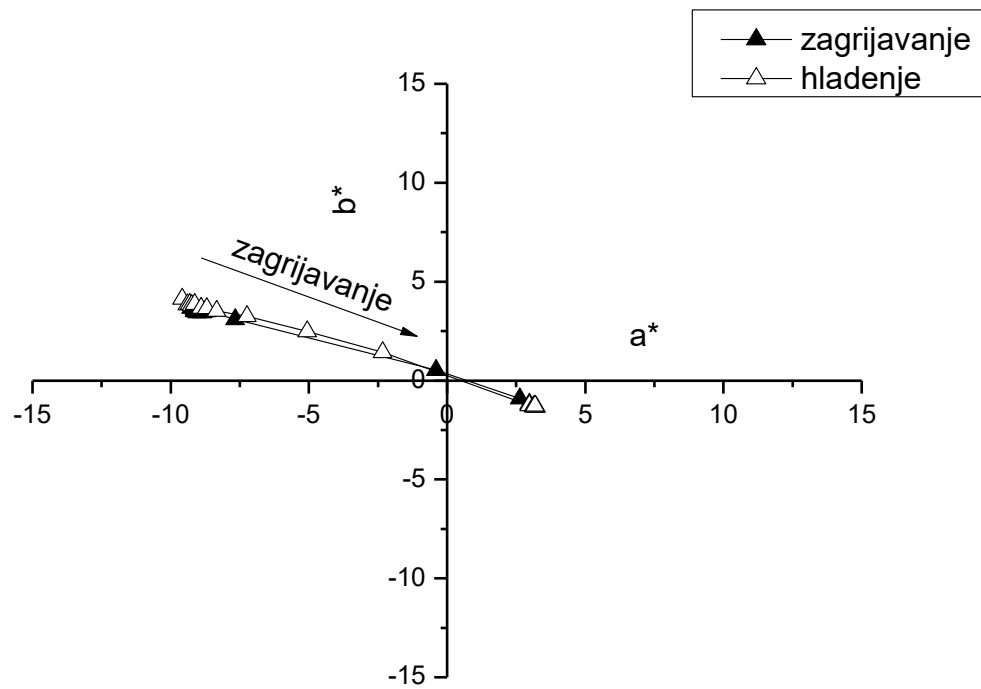
Posljednja skupina grafova (Slika 44. do slika 50.) prvog dijela eksperimentalnog rada nam prikazuje ovisnost dviju kromatskih komponenti CIELAB prostora boja: os  $a^*$  (put boje od crvene do zelene) i os  $b^*$  (put boje od žute do plave). Preko ove skupine grafova može se vidjeti dinamika i raspon boja tj. obojenje svakog od uzoraka, odnosno koje boje su uzorci prije temperature aktivacije, i koje boje su uzorci nakon temperature aktivacije. Crni simboli predstavljaju put zagrijavanja, a bijeli put hlađenja.



Slika 44. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka GP

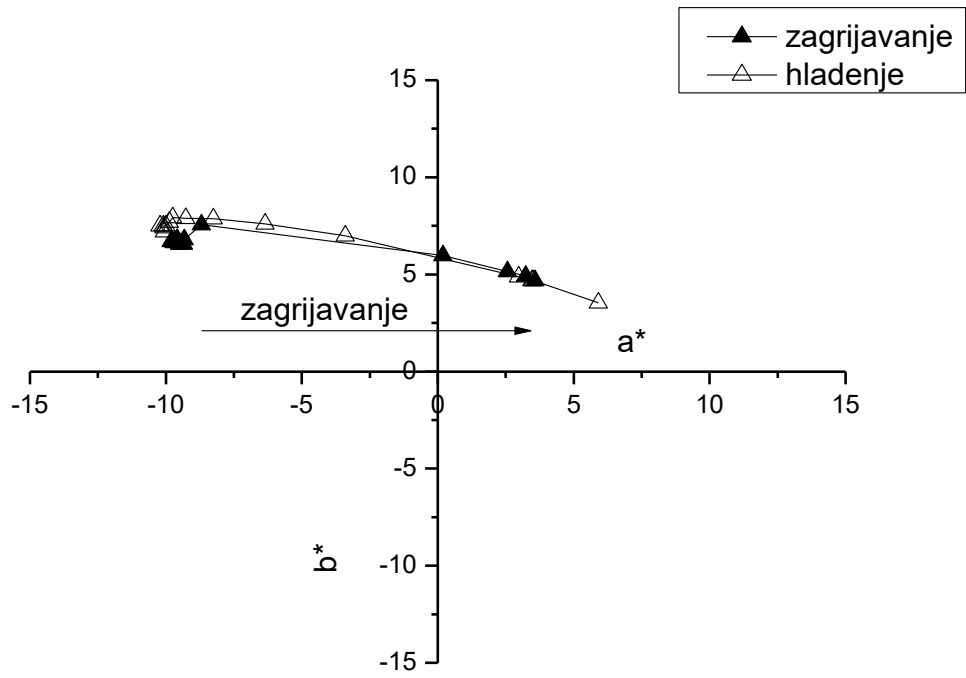


Slika 45. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 1

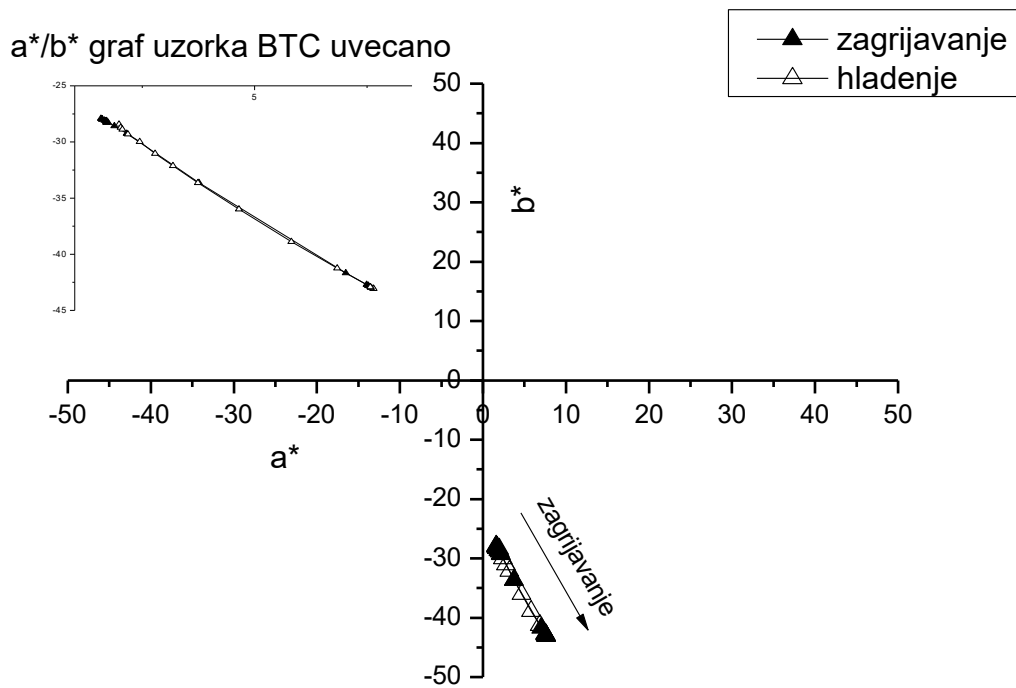


Slika 46. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 2

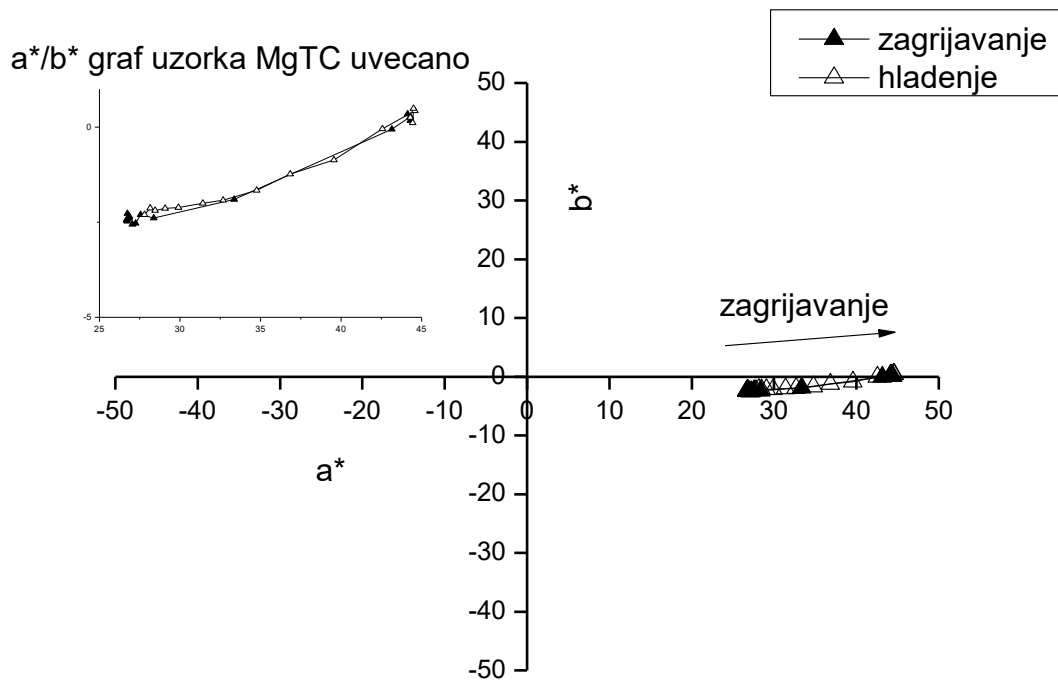




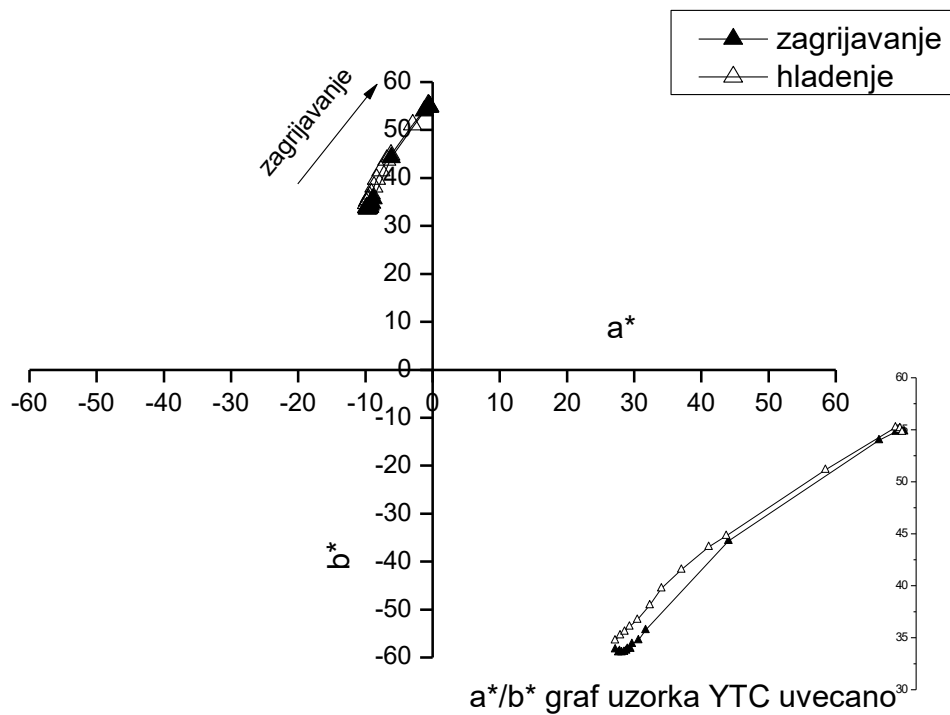
Slika 47. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 3



Slika 48. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka BTC



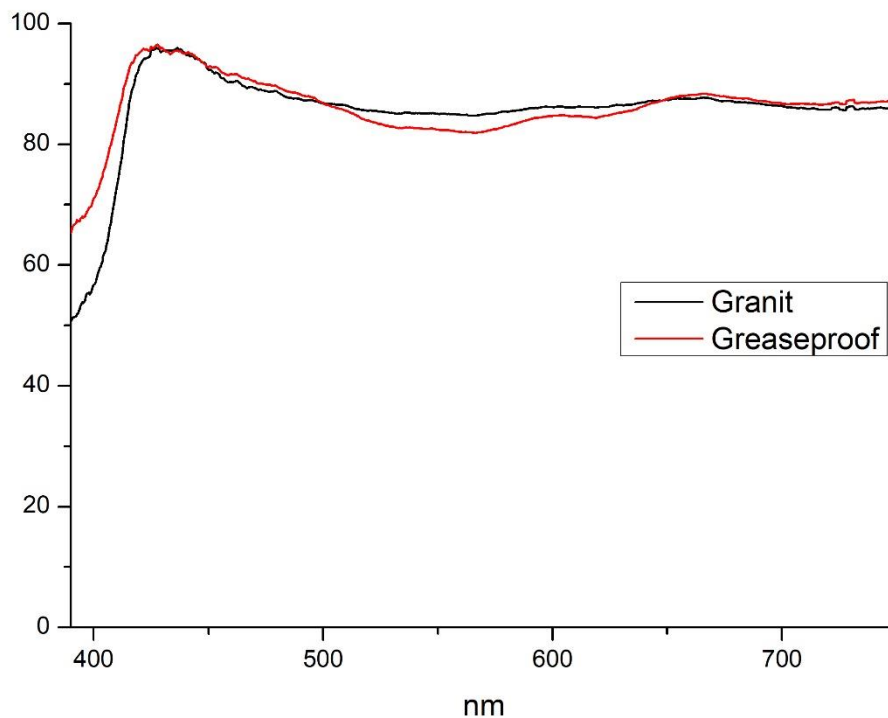
Slika 49. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka MgTC



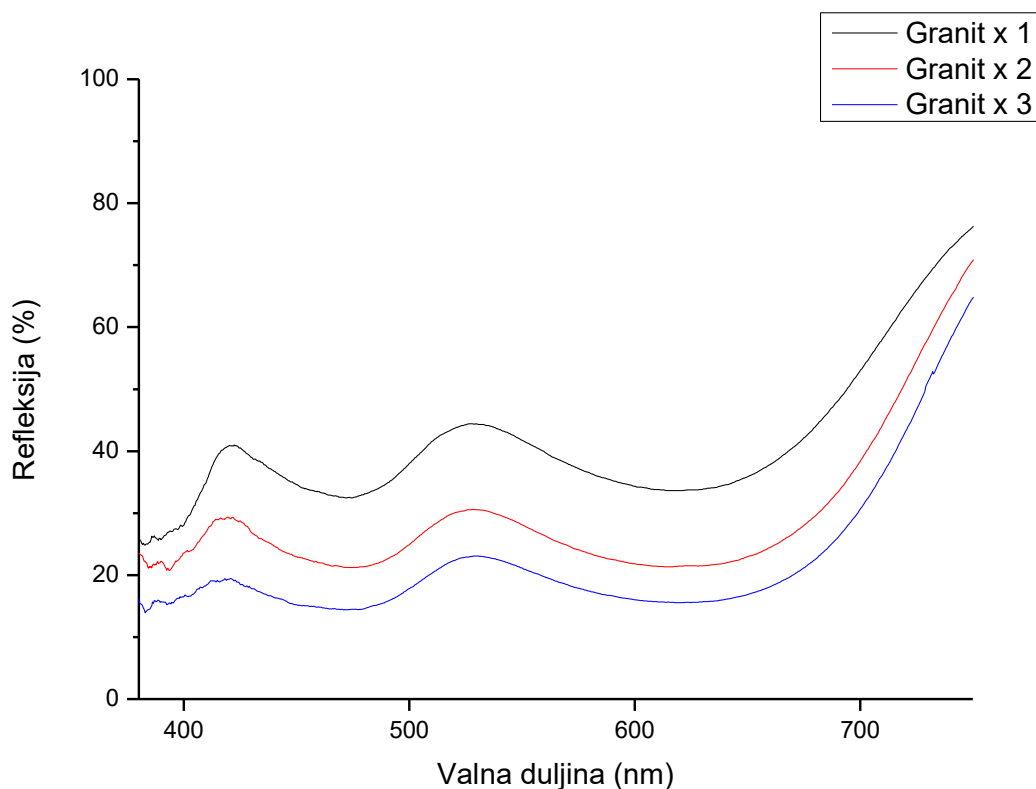
Slika 50. Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka YTC

Ako usporedimo uzorke GP i Granit x1 može se vidjeti da put boje nije isti i iz toga se može zaključiti da podloga ima utjecaj na obojenje termokromne boje. Gledajući uzorke sa višim brojem premaza, može se vidjeti kako se dinamika i raspon boja povećavaju s porastom broja premaza. Kod posljednja tri grafa, može se vidjeti kakvo obojenje daju uzorci koji su kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja (MgTC, BTC, YTC), te kako se nakon temperatura aktivacije intenzitet konvencionalnih boja povećava (jer se termokromna komponenta obezboji).

Potrebno je uzeti u obzir da podloga utječe na obojenje termokromnih i konvencionalnih boja, te da obojenje ovisi o vrsti podloge na koju je boja otisnuta. Slika 51. nam prikazuje krivulje spektralne refleksije neotisnutih podloga korištenih u eksperimentalnom dijelu rada.



Slika 51. Krivulje spektralnih refleksija neotisnutih podloga



Slika 52. Krivulja spektralnih refleksija uzoraka sa jednim i više premaza na temperaturi aktivacije 25°C

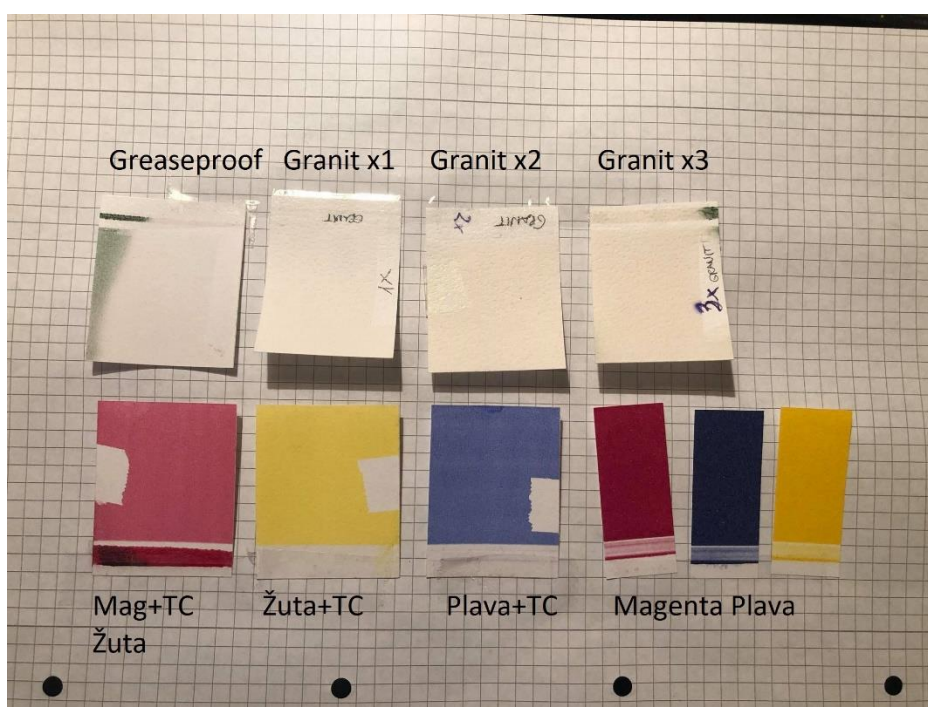
Slika 52. nam prikazuje usporedbu spektralnih refleksija uzoraka Granit x1, Granit x2 i Granit x3 pri temperaturi aktivacije (25°). Iz priloženog grafa možemo vidjeti kako se sa većim brojem premaza svjetlina smanjuje, što znači i da je otisak tamniji te također i bolje pokrivan.

#### 4.3. Vizualna procjena uzoraka

Na Slikama 53. i 54. može se vidjeti obojenje uzoraka ispod temperature aktivacije i iznad temperature aktivacije. Uzorci otisnuti samo termokromnom bojom iznad temperature aktivacije su se u potpunosti obezbojili, a uzorci koji su kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja su promjenili svoje obojenje. Slika 53. je fotografirana na sobnoj temperaturi (23°C), a Slika 54. je fotografirana na temperaturi od 40°C.



Slika 53. Fotografija uzoraka ispod temperature aktivacije



Slika 54. Fotografija uzoraka iznad temperature aktivacije

#### 4.4. Test kemijske stabilnosti

Nakon provođenja testa kemijske stabilnosti, rezultati su prikazani korištenjem formule CIEDE2000, kako bi se prikazala ukupna razlika u boji, između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka na kojima se vršio test kemijske stabilnosti. Također će se vidjeti na koje supstance su uzorci najotporniji, a koje supstance korištene u testu su najviše utjecale na degradaciju uzoraka. Iduća skupina tablica (Tablica 4. do Tablica 7.) nam prikazuje CIEDE2000 za svaku korištenu supstancu, pri temperaturi od 10°C i 40°C. Odabrane temperature su takve da je temperatura od 10°C ispod temperature aktivacije, a temperatura od 40°C iznad temperature aktivacije, te se može vidjeti kako kemijske supstance korištene u testu djeluju na konvencionalne i na termokromne boje te da li se termokromni efekt, dinamika i raspon boja mijenjaju. Prva skupina uzoraka otisnuta je samo konvencionalnim bojama i mjerena pri temperaturi od 10°C (magenta, žuta i plava) te jedan uzorak samo termokromnom tiskarskom bojom (Granit x1), dok je druga skupina uzoraka kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja .

	Maslinovo Ulje	
CIEDE2000	10°C	40°C
Magenta	0,54	x
Plava	0,22	x
Žuta	0,58	x
Termokromna boja	1,49	2,07
Magenta + TC	1,35	1,52
Plava + TC	2,11	1,97
Žuta + TC	1,98	1,45

Tablica 4. Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na maslinovo ulje.

		<b>Voda</b>
<b>CIEDE2000</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
Magenta	1,27	x
Plava	0,65	x
Žuta	0,35	x
Termokromna boja	3,31	1,95
Magenta + TC	2,32	2,15
Plava + TC	3,14	2,51
Žuta + TC	0,49	0,42

Tablica 5. Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na vodu.

		<b>Lužina</b>
<b>CIEDE2000</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
Magenta	3,24	x
Plava	0,70	x
Žuta	0,66	x
Termokromna boja	2,38	2,22
Magenta + TC	11,69	16,96
Plava + TC	8,56	7,66
Žuta + TC	2,97	1,21

Tablica 6. Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na lužinu.

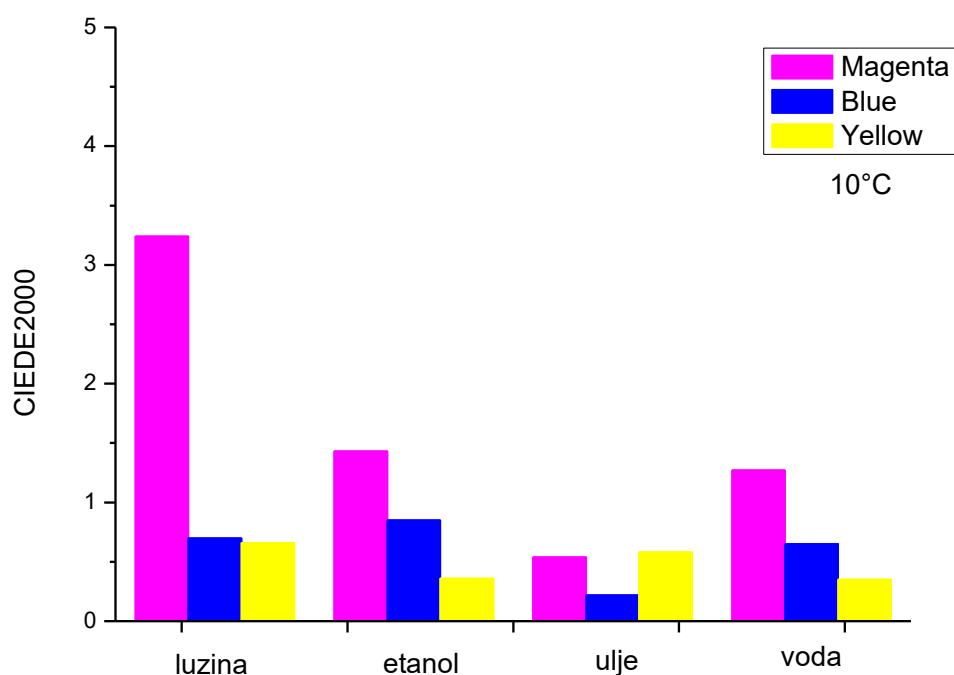
		<b>Etanol</b>
<b>CIEDE2000</b>	<b>10°C</b>	<b>40°C</b>
Magenta	1,43	x
Plava	0,85	x
Žuta	0,36	x
Termokromna boja	6,34	2,305
Magenta + TC	1,97	2,05
Plava + TC	8,70	7,16
Žuta + TC	1,37	0,56

Tablica 7. Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na etanol

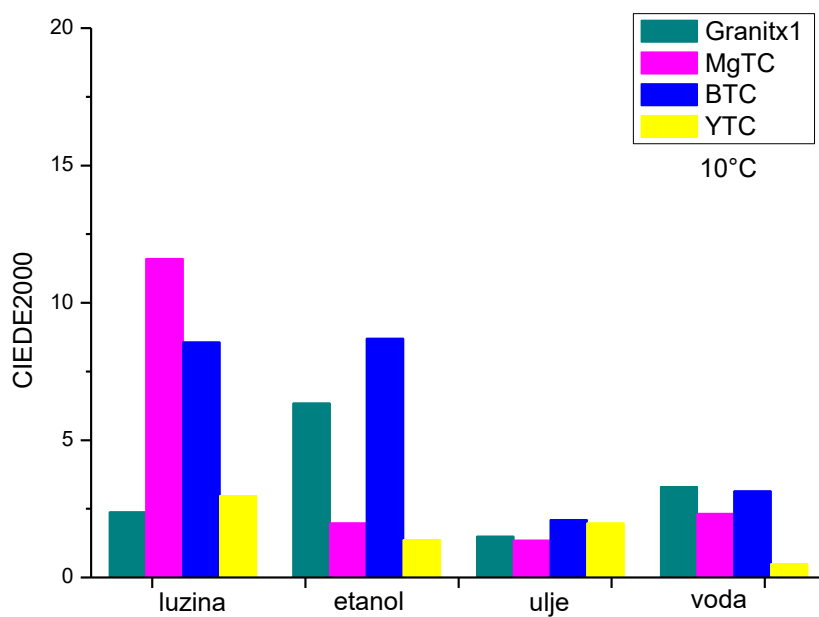
Uzorci testirani na etanol i lužinu su najviše degradirali nakon testa kemijske stabilnosti. Iako su konvencionalne boje malo bolje podnijele test kemijske stabilnosti na etanol i lužinu, i one su dosta degradirale, pogotovo magenta (CIEDE2000 kod testa na lužinu je 3,24). Kod žute i plave boje ukupna razlika u boji postoji nakon testa na lužinu i etanol, ali je većinom ispod ili oko 1 što je prihvatljivo. Ako promatramo uzorke koji su otisnuti samo termokromnom bojom ili kao kombinacija termokromnih i konvencionalnih boja, vidljivo je da su ukupne razlike u boji dosta veće te da su uzorci značajnije degradirali. Tako kod testa na lužinu, najmanju razliku u boji ima uzorak YTC gdje je CIEDE2000 ispod temperature aktivacije 2,97, a iznad temperature aktivacije 1,21, što je već velika razlika i odmak od početne boje u odnosu na boju uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti. Kod testa na lužinu najveću razliku u boji imaju uzorci MgTC i BTC gdje je kod uzorka MgTC ukupna razlika u boji pri temperaturi od 10°C 11,69, a pri temperaturi od 40°C gotovo 17 što je apsolutno neprihvatljivo. Kod uzorka BTC rezultati su malo bolji no opet pri temperaturi od 10°C ukupna razlika boje je 8,56 što je poprilično velik odmak od početne boje. Kod testa kemijske stabilnosti na etanol najveće promjene u boji su prisutne kod uzorka BTC (temperatura od 10°C ukupna razlika u boji je 8,70 a pri temperaturi od 40°C 7,16). To je značajna razlika u boji te takvi otisci ne bi bili upotrebljivi. Test kemijske stabilnosti na vodu su najbolje podnijeli svi uzorci, pogotovo uzorci otisnuti samo konvencionalnim tiskarskim bojama, pa tako nema nekih velikih razlika u boji. Najveća je razlika kod uzorka magenta gdje je ukupna razlika u boji 1,27 i takva ukupna razlika boje se primjećuje. Uzorci koji sadrže termokromnu boju imaju nešto veće razlike u boji koje se kreću od 0,4 do 3,3. Kod testa kemijske stabilnosti na maslinovo ulje, rezultati su slični kao



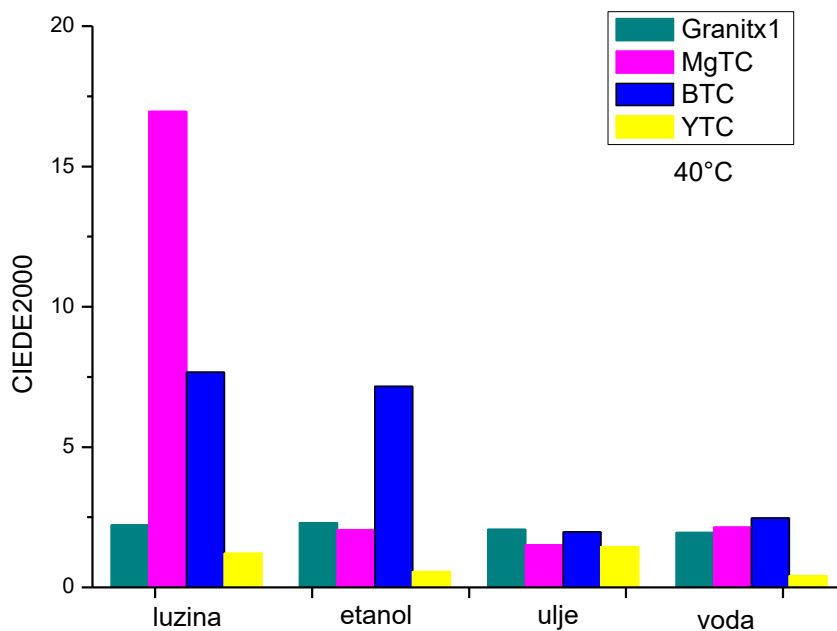
kod testa kemijske stabilnosti na vodu, uzorci otisnuti konvencionalnim tiskarskim bojama imaju bolje rezultate te se ukupna promjena boje kreće od 0,35 do 1,27. Uzorci otisnuti termokromnim bojama ili kombinacijom termokromnih i konvencionalnih boja imaju nešto veću razliku u boji pogotovo pri temperaturi od 10°C (kreće se od 1,35 do 2,1), dok iznad temperature aktivacije dominiraju dva uzorka (BTC i YTC) gdje je ukupna razlika u boji kod oba uzorka oko 2 što je već vidljiva razlika u boji. Ako usporedimo sve četiri tablice i pogledamo uzorke (BTC i MgTC) može se vidjeti da su ti uzorci najteže podnijeli sve testove. Također se može zaključiti da konvencionalne boje bolje podnose test kemijske stabilnosti na sve korištene supstance, od uzoraka koji sadrže termokromnu boju. Kod uzoraka koji su kombinacija konvencionalnih i termokromnih boja najbolje rezultate (kod sve 4 korištene supstance) ima uzorak YTC. Kod svih uzoraka koji su otisnuti termokromnom bojom nakon provođenja testa kemijske stabilnosti termokromni efekt je i dalje prisutan.



Slika 55. Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih konvencionalnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 10°C



Slika 56. Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih termokromnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 10°C



Slika 57. Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih termokromnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 40°C

Na slikama 55-57. može se vidjeti ukupnu razliku u boji uzoraka prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 10°C i 40°C. Iz priloženih slika može se vidjeti da konvencionalne tiskarske boje bolje podnose utjecaj kemijskih supstanci korištenih u testu od uzoraka koji sadrže termokromne boje. Također se može vidjeti da su uzorci najmanje otporni na djelovanje lužina i alkohola a najviše otporni na djelovanje vode i ulja. Ako usporedimo slike 56 i 57 vidljivo je kako uzorci BTC i MgTC imaju najvišu razliku u boji između uzoraka nad kojima se vršio test kemijske stabilnosti i uzoraka prije testa kemijske stabilnosti, te se kod tih uzoraka najviše promjenila zasićenost boje, te se otisci najviše razlikuju u odnosu na uzorke prije testa kemijske stabilnosti. Također, razlika u boji je veća nakon temperature aktivacije iz čega se može zaključiti da je termokromna boja manje otporna na djelovanje kemijskih supstanci od konvencionalnih boja. „Kao što je već prije istaknuto, termokromne boje imaju mikrokapsulirane pigmente, polimerna ovojnica ima funkciju da štiti termokromni kompozit unutar kapsule od neželjenih utjecaja okoline. Međutim, zbog očito slabe stabilnosti veziva, kao što su to potvrdili neki prijašnji radovi, termokromni kompozit je izloženiji djelovanju vanjskih negativnih uvjeta.“[16] „Prijašnja ispitivanja pokazala su slabu stabilnost termokromnih boja na UV svjetlo i preporučeno je korištenje UV laka koji bi doprinjeo boljoj svjetlostabilnosti. Ovo ispitivanje pokazalo je da su takvi pigmenti također i nestabilniji na neke supstance, kao što su etanol i lužina, od konvencionalnih pigmenata.“[16]

#### **4.5. Vizualna procjena uzoraka kemijske stabilnosti**

Na Slikama 58. i 59. može se vidjeti obojenje uzoraka nakon testa kemijske stabilnosti na temperaturi ispod temperature aktivacije i na temperaturi iznad temperature aktivacije. Također možemo vizualno procijeniti promjene u obojenju nastale nakon što su uzorci ispitivani različitim kemijskim supstancama Slika 58. je fotografirana na sobnoj temperaturi (23°C), a Slika 59. je fotografirana na temperaturi od 40°C.



Slika 58. Fotografija uzoraka nakon testa kemijske stabilnosti ispod temperature aktivacije



Slika 59. Fotografija uzoraka nakon testa kemijske stabilnosti iznad temperature aktivacije

Na slikama 58. i 59. možemo vidjeti da su otisci ispitivani na djelovanje lužine najviše degradirali (posebice na primjeru MgTC), te da je se zasićenost boje promijenila u odnosu na početnu, promjene su također više vidljive iznad temperature aktivacije. Ukoliko usporedimo uzorke otisnute termokromnim bojama u odnosu na uzorke otisnute konvencionalnim bojama, možemo vidjeti da su konvencionalne tiskarske boje bolje podnijele test kemijske stabilnosti, te je manja ukupna promjena boje kod konvencionalnih tiskarskih boja.

#### 4.6. Vizualna zapažanja prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti

Prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti zapisana su određena zapažanja koja se vežu uz transfer boje na filter papire korištene u testu, a kod testa na etanol opisan je izgled etanola koji je ostao u epruvetama nakon provođenja testa.

Kod testa kemijske stabilnosti na ulje (korišteno je maslinovo ulje), ni jedan uzorak nije imao transfer boje na filter papir.

Kod testa kemijske stabilnosti na lužinu, uzorak MgTC je imao veliki transfer boje na filter papir; kod uzoraka YTC i BTC postojao je blagi transfer boje na filter papir. Konvencionalne tiskarske boje žuta i plava nisu prenijele boju na filter papir, dok je kod uzorka otisnutog samo

magentom postojao veliki transfer boje na filter papir. Iz gore navedenog se može zaključiti da magenta najteže podnosi doticaj s lužinama te najviše degradira.

Filter papiri korišteni za test kemijske stabilnosti na vodu, nakon testa kod uzoraka žuta, YTC, uzorka Granit x 1 i uzorka MgTC nisu imali prijenosa boje. Uzorci: magenta, plava i BTC su imali blagi transfer boje na filter papir, dok je ipak blago dominirao uzorak BTC.

Nakon testa kemijske stabilnosti na etanol opisane su epruvete te etanol koji je ostao u istima. Uzorci: Granit x 1, YTC, žuta i magenta nisu obojili etanol (etanol zaostao u epruveti je bio proziran). Uzorak BTC je jako obojio etanol, dok je kod uzoraka MgTC i uzorka otisnutog samo plavom bojom etanol bio blago obojen. Kod uzorka MgTC došlo je do degradacije boje pa su tako nakon testa u epruveti gdje se nalazio uzorak zaostale čestice boje. Izgled epruveta nakon provođenja testa kemijske stabilnosti na etanol može se vidjeti na slici 11.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je bio ispitati fleksotiskarke termokromne boje te istražiti kako utječe njihovo miješanje sa konvencionalnim bojama ili povećanje broja premaza termokromne boje na termokromni efekt. Drugi dio rada obuhvaća stabilnost termokromne tiskarske boje prema različitim otapalima i kemikalijama s kojima takve boje mogu doći u kontakt u realnom sustavu (naljepnice za različite proizvode). Istraživanje je provedeno na dvije podloge koje se koriste kao naljepnice za različite proizvode, a korištena je zelena fleksotiskarska termokromna boja temperature aktivacije 25°C, i tri konvencionalne tiskarske boje (plava, žuta i magenta). Određeni uzorci su otisnuti samo termokromnom bojom (u jednom ili više premaza), dok su drugi uzorci kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja. Rezultati su pokazali da podloga utječe na spektralnu refleksiju termokromnih boja što je vidljivo ako usporedimo uzorak otisnut na *Greaseproof* papiru sa uzorkom koji je otisnut na *Granit* papiru (1 premaz). Također, povećanjem broja premaza obojenje uzorka je tamnije. Kod uzoraka koji su kombinacija termokromnih i konvencionalnih tiskarskih boja, ton boje uzoraka se razlikuje u odnosu na uzorke koji su otisnuti samo konvencionalnim bojama i na temperaturi ispod temperature aktivacije i na temperaturi iznad temperature aktivacije (kada se termokromna boja obozboji). Najveća razlika se može vidjeti kod uzorka koji je otisnuti žutom konvencionalnom bojom i termokromnom bojom, a najmanja razlika se vidi kod uzorka otisnutog plavom konvencionalnom bojom i termokromnom zelenom bojom (plava boja je malo svjetlija). Razlog tome može biti omjer otisnutih boja gdje je kod uzoraka koji su kombinacija termokromnih i konvencionalnih, 10% naprema 90%.Pretpostavlja se da bi se povećanjem postotka termokromne boje razlika više vidjela i na uzorku otisnutom plavom konvencionalnom i termokromnom zelenom bojom. Termokromna boja je najdominantnija (ispod temperature aktivacije) na uzorku otisnutom žutom konvencionalnom i zelenom termokromnom bojom. Rezultati testa kemijske stabilnosti nam prikazuju da su uzorci najmanje otporni na lužinu i etanol, a otporniji su na djelovanje vode i maslinova ulja. Konvencionalne boje bolje podnose kemijske susptance kojima su bile izložene u odnosu na termokromnu boju, te je kod konvencionalnih tiskarskih boja ukupna razlika u boji znatno manja nego kod uzoraka koji sadrže termokromnu boju (blage promjene u svjetlini uzoraka). Iz toga se može zaključiti da su termokromne boje osjetljivije na kemijske supstance (pogotovo na lužinu i etanol). Kod svih uzoraka termokromni efekt je i dalje prisutan, ali se zasićenost i svjetlina (promjena zasićenosti je dominantnija) boje uzoraka mijenjaju nakon djelovanja lužine i alkohola. Najveće razlike u obojenju imamo kod uzoraka magenta i termokromna boja i plava i termokromna boja, gdje

kod testa kemijske stabilnosti na lužinu ukupna razlika u boji za oba uzorka prelazi 8 i takvi otisci su neupotrebljivi. Iz testa kemijske stabilnosti možemo zaključiti kako termokromne boje nisu otporne na kemijske supstance, promjena u boji je poprilično vidljiva, najviše kod djelovanja lužine i etanola. Iako su obje korištene podloge namijenjene za etiketiranje alkoholnih pića, na osnovu ovog istraživanja preporučuje se korištenje laka ili premaza preko otiska kako bi se obojenje sačuvalo, a izgled proizvoda se ne bi narušio nakon doticaja etikete sa sastavom proizvoda.

Također, buduća ispitivanja bi trebalo usmjeriti na karakteristike korištenog veziva kako bi se bolje zaštitio termokromni kompozit od kemijskih supstanci koje bi mogle doći u doticaj sa tim bojama.



## 6. LITERATURA

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61456> 10.06.2020.
- [2] [http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB\\_visoki\\_offset.pdf](http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_visoki_offset.pdf) 10.06.2020.
- [3] I. Majnarić, Kvaliteta digitalnih otisaka uvjetovana starenjem tiskovne podloge, magistarski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.
- [4] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=19877> 10.06.2020.
- [5] R. Kulčar, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
- [6] A. Žužić, Kolorimetrijska svojstva reverzibilne termokromne tiskarske boje na različitim tiskovnim podlogama, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- [7] A. Seeboth, D. Löttsch, Thermochromic phenomena in polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited; 2008.
- [8] D. Tomašegović, Spektrofotometrijsko određivanje kolorimetrijskih karakteristika termokromnih boja na bazi leukobojila, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [9] A. Budimir, Načini otiskivanja termokromnih boja, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [10] I. Penava, Stabilnost UV termokromnih boja u ovisnosti o hrapavosti papira, završni rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2018.
- [11] M. Rožić, R. Kulčar, S. Jamnicki, B. Lozo, D. Gregor-Svetec, UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler, Cellulose chemistry and technology, 49 (2015), 693-699
- [12] M. Mihoci, Spektrofotometrijsko određivanje boje, <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvrti-683-685.pdf> 15.06.2020
- [13] [http://repro.grf.unizg.hr/media/download\\_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf](http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf) 15.06.2020

[14] I. Bates, J. Mihić, A. Vuksanović, V. Radić Seleš, Analiza kemijske stabilnosti otisaka na prehrambenoj ambalaži, U: Mikota, M. (ur.) Proceedings of 18th International conference of Printing, Design and Graphic Communication Blaž Baromić 2014.

[15] International Standard ISO 2836:2004(E), (2004), *Graphic Technology- Prints and printing inks- Assessments of resistance to various agents*, Geneva, Switzerland

[16] M. K. Gunde, M. Friškovec, R. Kulčar, N. Hauptman, M. Kaplanova, O. Panak, A. Vesel, (2011). Functional properties of the leuco dye-based thermochromic printing inks. In 2011 Proceedings?: “Disseminating graphic arts research internationally since 1948.” Pittsburg, Pennsylvania, United States.

## POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Karakteristike i primjena fleksografskih bojila

**Tablica 2.** Klasifikacija uzoraka korištenih u eksperimentalnom dijelu rada

**Tablica 3.** Uvjeti testa kemijske stabilnosti na vodu, ulje, etanol i lužinu

**Tablica 4.** Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na maslinovo ulje.

**Tablica 5.** Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na vodu.

**Tablica 6.** Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na lužinu.

**Tablica 7.** Ukupna razlika boje između uzoraka koji nisu podvrgnuti testu kemijske stabilnosti i uzoraka koji su podvrgnuti testu kemijske stabilnosti na etanol

## POPIS SLIKA

**Slika 1.** Polimerna tiskovna forma za fleksografski tisak

**Slika 2.** Primjer pametnih materijala

**Slika 3.** Primjer reverzibilne promjene.

**Slika 4.** Primjer ireverzibilne promjene.

**Slika 5.** Primjer termokromne boje s tekućim kristalima.

**Slika 6.** Shematski prikaz dviju reakcija: Obojeno stanje (lijevo) i Obezbojeno stanje (desno)

**Slika 7.** Primjer termokromne boje na bazi leukobojila

**Slika 8.** CIELAB prostor boja

**Slika 9.** IGT F1 uređaj za probne otiske

**Slika 10.** UV sušionik Akрилprint L (Technigraf, Njemačka)

**Slika 11.** Epruvete nakon provođenja testa kemijske stabilnosti uzoraka na etanol

**Slika 12.** Ocean Optics LS-1

**Slika 13.** Ocean optics USB 2000+

**Slika 14.** Geometrija mjerenja sustava sa 8°:di

**Slika 15.** Uređaj za zagrijavanje/hlađenje uzoraka

**Slika 16.** Krivulje spektralne refleksije uzorka GP (zagrijavanje)

**Slika 17.** Krivulje spektralne refleksije uzorka GP (hlađenje)

**Slika 18.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 1 (zagrijavanje)

**Slika 19.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 1 (hlađenje)

**Slika 20.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 2 (zagrijavanje)

**Slika 21.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 2 (hlađenje)

**Slika 22.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 3 (zagrijavanje)

**Slika 23.** Krivulje spektralne refleksije uzorka Granit x 3 (hlađenje)

**Slika 24.** Krivulje spektralne refleksije uzorka BTC (zagrijavanje)

**Slika 25.** Krivulje spektralne refleksije uzorka BTC (hlađenje)

**Slika 26.** Krivulje spektralne refleksije uzorka MgTC (zagrijavanje)

**Slika 27.** Krivulje spektralne refleksije uzorka MgTC (hlađenje)

**Slika 28.** Krivulje spektralne refleksije uzorka YTC (zagrijavanje)

**Slika 29.** Krivulje spektralne refleksije uzorka YTC (hlađenje)

**Slika 30.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka GP

- Slika 31.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 1
- Slika 32.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 2
- Slika 33.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 3
- Slika 34.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka BTC
- Slika 35.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka MgTC
- Slika 36.** Ovisnost svjetline ( $L^*$ ) o temperaturi uzorka YTC
- Slika 37.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka GP
- Slika 38.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 1
- Slika 39.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 2
- Slika 40.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka Granit x 3
- Slika 41.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka BTC
- Slika 42.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka MgTC
- Slika 43.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o temperaturi uzorka YTC
- Slika 44.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka GP
- Slika 45.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 1
- Slika 46.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 2
- Slika 47.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka Granit x 3
- Slika 48.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka BTC
- Slika 49.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka MgTC
- Slika 50.** Ovisnost kromatske osi ( $a^*$ ) o kromatskoj osi ( $b^*$ ) uzorka YTC
- Slika 51.** Krivulje spektralnih refleksija neotisnutih podloga
- Slika 52.** Krivulja spektralnih refleksija uzoraka sa jednim i više premaza na temperaturi aktivacije 25°C
- Slika 53.** Fotografija uzoraka ispod temperature aktivacije
- Slika 54.** Fotografija uzoraka iznad temperature aktivacije
- Slika 55.** Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih konvencionalnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 10°C
- Slika 56.** Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih termokromnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 10°C
- Slika 57.** Ukupna razlika u boji uzoraka otisnutih termokromnim bojama prije i poslije testa kemijske stabilnosti pri temperaturi od 40°C
- Slika 58.** Fotografija uzoraka nakon testa kemijske stabilnosti ispod temperature aktivacije
- Slika 59.** Fotografija uzoraka nakon testa kemijske stabilnosti iznad temperature aktivacije

