

# Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja

---

**Kulčar, Rahela**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2010**

*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:216:364321>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

**Rahela Kulčar**

**KOLORIMETRIJSKA ANALIZA I PARAMETRI  
STABILNOSTI UV-TERMOKROMNIH BOJA**

**DOKTORSKA DISERTACIJA**

Zagreb, 2010.

**UDK 667.52:658.562**

*Znanstveno područje:* Tehničke znanosti  
*Znanstveno polje:* Grafička tehnologija  
*Institucija:* Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

*Voditelji rada:* Dr.sc.Marta Klanjšek Gunde, doc. i Dr.sc.Nina Knešaurek, izv.prof.

*Broj stranica:* 167

*Broj slika:* 166

*Broj tablica:* 13

*Broj literaturnih referenci:* 82

*Jezik teksta:* hrvatski

*Jezik sažetka:* hrvatski i engleski

*Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:*

Dr.sc. Branka Lozo, doc., Grafički fakultet, Zagreb, predsjednica  
Dr.sc. Nina Knešaurek, izv.prof., Grafički fakultet, Zagreb, mentorica  
Dr. Marta Klanjšek Gunde, Kemijski institut Ljubljana, mentorica  
Dr.sc. Maja Brozović, izv.prof., Grafički fakultet, Zagreb, članica  
Dr.sc. Đurđica Osterman Parac, red.prof., Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, članica

*Datum obrane doktorske disertacije:* 30. rujan 2010.godine

*Rad je pohranjen u knjižnici Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u Nacionalnoj i Sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu.*

*Od srca zahvaljujem mentorici **Dr. sc. Marti Klanjšek Gunde, doc.**, na ponuđenoj prilici da radim s njom i njenim timom na Odjelu za spektroskopiju materijala na Kemijskom institutu u Ljubljani, uvevši me na taj način u jedan novi svijet znanosti. Zahvaljujem se na pomoći oko formuliranja teme istraživanja, analiziranju dobivenih rezultata kao i na organizaciji nabave materijala i uređaja. Hvala na organiziranju ugodnog boravka u Ljubljani za vrijeme stipendije, ugodnim druženjima uz čaj, kolače... Sve je to doprinjelo tome da se iz toga razvila jedna divna suradnja, ali i prijateljstvo koje će se nastaviti i dalje.*

*Od srca zahvaljujem mentorici **Dr. sc. Nini Knešaurek, izv. prof.** na podršci, ohrabrenju i prijateljskim savjetima tokom cijelog vremena izrade disertacije. Zahvaljujem se na upoznavanju sa svijetom boje i kolorimetrijom čemu su i doprinjeli česti razgovori i ugodne diskusije. Zahvaljujem se na konstruktivnim sugestijama, poticajima te konkretnoj pomoći.*

*Veliko hvala mojim kolegama i prijateljima na Odjelu za spektroskopiju materijala, **Mojci Friškovec, Nini Hauptman i Maši Žveglič** na praktičnoj pomoći kad god je to bilo potrebno kao i na ugodnoj radnoj atmosferi koja je doprinjela tome da vrijeme provedeno na institutu bude jedno lijepo životno iskustvo.*

*Veliko hvala **Dr. sc. Branki Lozo, doc.**, na korisnim preporukama i prijateljskim savjetima te podršci kroz cijelo ovo vrijeme.*

*Veliko hvala **mojim roditeljima i prijateljima** koji su bili pravi poticaj i ohrabrenje kada je to bilo najpotrebnije.*

*I na kraju, nikada dovoljno reći HVALA mojem suprugu **Tomislavu** koji mi je svo ovo vrijeme bio jedan veliki izvor podrške i ohrabrenja.*

# SAŽETAK

Cilj predložene teme bio je istražiti efekte UV termokromnih tiskarskih boja te pomoću detaljne kolorimetrijske analize predložiti metodologiju korištenja i karakterizaciju ovih boja. Analizirano je 12 termokromnih tiskarskih boja različitih aktivacijskih temperatura, proizvođača i fizikalnih karakteristika. Ispitivanjem fizikalnih karakteristika termokromnih boja, tretiranjem uzoraka kisikovom plazmom, dobio se uvid u stabilnost termokromne kapsule u odnosu na vezivo. Termokromne čestice pigmenata analizirane su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (*SEM*).

Razvijena je metodologija koja daje jedinstveni instrumentalni način određivanja točnog modela mijenjanja boje i temperature na kojoj se ta promjena pojavljuje. Potvrđena je mogućnost kolorimetrijskog mjerenja termokromnih boja u kontroliranim uvjetima kako bi se osigurala velika ponovljivost mjerenja potrebna za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih boja. Kako bi se prikazalo kako termokromne tiskarske boje mijenjaju svoju boju, na različitim temperaturama, korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije kao i CIELAB sustav boja.

Za termokromne tiskarske boje određene su karakteristične temperature koje definiraju reverzibilni proces obezbojenja i obojenja. Spektralne refleksije TCX uzoraka mjerene su kroz tri različita ciklusa koji se razlikuju po temperaturnom području unutar kojeg su uzorci mjereni. Rezultati pokazuju da boja termokromnog uzorka ne ovisi samo o temperaturi, već i o termalnoj povijesti. Razvijen je model za izračun 3D površine petlje histereze kako bi se vidjelo kolika je uistinu reverzibilnost uzoraka. Detaljno je analizirana stabilnost termokromne boje unutar petlje histereze. Potvrđeno je da stupanj polimerizacije prilikom UV sušenja otisaka može utjecati na boju otiska u stanju obojenosti i obezbojenosti. Miješanjem termokromnih boja dobivene su nove boje različite dinamike promjene boja, ali i boljih karakteristika. Potvrđeno je da proces nije beskonačno reverzibilan, te da postoje faktori koji mogu uništiti taj proces i narušiti funkcionalnost termokromnih boja.

**Ključne riječi:** Termokromne tiskarske boje, mikrokapsule, temperatura aktivacije, reverzibilnost, UV polimerizacija, kolorimetrija, histereza, stabilnost boje

## SUMMARY

The aim of the proposed topic was to research the effects of UV thermochromic printing inks and to propose, by performing a detailed colorimetric analysis, a methodology of use and the characterization of these colours. Twelve thermochromic printing inks of various activation temperatures, producers and physical characteristics were analysed. By examining the physical characteristics of thermochromic inks and treating the samples by oxygen plasma, insight was gained into the thermochromic capsule's stability with respect to the binding material. Thermochromic pigment particles were analysed using a scanning electron microscope (*SEM*).

A methodology has been developed which provides a unique instrumental method for determining the exact model of colour change and the temperature at which this change occurs. The possibility of carrying out colorimetric measurements of thermochromic colours under controlled conditions whereby a high repeatability of measurements necessary for quantifying the dynamic characteristics of thermochromic colours would be ensured has been confirmed. In order to demonstrate how thermochromic printing inks change colour with temperature, spectral reflectance curves and CIELAB colour space were used.

The characteristic temperatures that define the reversible process of discoloration and coloration have been determined for thermochromic printing inks. Spectral reflexions of TCX samples were measured during three different cycles that vary depending on the temperature area within which the samples were measured. Results show that the colour of a thermochromic sample depends not only on temperature but also on its thermal history. A model for calculating the 3D space of the hysteresis loop was developed in order to see how reversible the samples really are. The stability of thermochromic ink within the hysteresis loop was analysed in detail. It has been confirmed that the degree of polymerisation during the UV drying of prints can influence the colour of a print in the coloration and discoloration state. By mixing thermochromic inks, new inks were obtained that besides exhibiting different dynamics of colour change, have better characteristics. It has been proven that the process is not indefinitely reversible and that there are factors that can destroy this process and undermine the functionality of thermochromic inks.

**Keywords:** Thermochromic printing inks, microcapsules, reversibility, UV polimerization, colorimetry, hysteresis, colour stability

# SADRŽAJ

1	UVOD .....	1
1.1	Svrha i ciljevi istraživanja .....	1
1.2	Hipoteze doktorske disertacije .....	2
2	TEORETSKI DIO .....	3
2.1	Pametni materijali .....	3
2.1.1	Kromogeni materijali .....	5
2.1.1.1	Termokromni materijali .....	6
2.2	Termokromna bojila i pigmenti .....	8
2.2.1	Tekući kristali .....	8
2.2.2	Leukobojila .....	11
2.3	Postojanost termokromnih boja .....	16
2.4	Tehnike tiska termokromnih boja .....	17
2.5	UV polimerizacija .....	20
2.6	Mjerenje boja .....	23
2.6.1	Optičke geometrije mjerenja boja .....	23
2.6.2	Izračun CIELAB koordinata boja .....	26
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	31
3.1	Izbor boja .....	31
3.2	Izbor tiskovne podloge .....	33
3.3	Tehnike tiska .....	34
3.4	Sušenje boja .....	34
3.5	Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika .....	36
3.6	Sustav zagrijavanja i hlađenja .....	37

4	REZULTATI I DISKUSIJA .....	39
4.1	Određivanje veličine čestica i debljine nanosa boje.....	39
4.1.1	Grindometar .....	39
4.1.2	Profilometar.....	39
4.1.3	Optički mikroskop i slikovna analiza.....	40
4.1.4	Pretražni elektronski mikroskop (SEM).....	42
4.2	Rezultati ciklusa mjerenja termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije	55
4.3	Rezultati određivanja karakterističnih temperatura na termokromnim uzorcima ....	66
4.4	Rezultati rastezanja ciklusa mjerenja TCX termokromnih uzoraka.....	72
4.5	Razvoj modela za izračun 3D površine histerezne petlje reverzibilnih termokromnih uzoraka .....	82
4.6	Stabilnost TCX termokromne boje unutar petlje histereze .....	84
4.7	Infracrvena spektroskopija za određivanje stupnja UV polimerizacije (FTIR) .....	87
4.8	Usporedba kolorimetrijskih karakteristika različitih termokromnih boja .....	100
4.9	Rezultati novih uzoraka dobivenih miješanjem termokromnih boja .....	112
4.10	Postojanost termokromnih boja na UV zračenje.....	128
5	ZAKLJUČCI .....	145
6	LITERATURA.....	149
	POPIS TABLICA.....	156
	POPIS SLIKA .....	157
	ŽIVOTOPIS .....	166
	POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE.....	167



# 1 UVOD

## 1.1 Svrha i ciljevi istraživanja

Tiskarske boje koje se mijenjaju pod utjecajem vanjskih stimulusa od sve veće su važnosti u grafičkoj tehnologiji i dizajnu. Termokromne tiskarske boje dobivaju iz dana u dan nova područja primjene, jer daju proizvodima nove specifične karakteristike. Budući da se termokromne tiskarske boje znatno razlikuju od konvencionalnih tiskarskih boja, metodologija pristupa istraživanju karakteristika ovih boja mora se tome i prilagoditi. Svrha istraživanja je istražiti dinamičke kolorimetrijske karakteristike termokromnih boja i odrediti parametre pomoću kojih se one mogu opisati.

Prema dostupnim izvorima, objavljeno je tek nekoliko znanstvenih studija primjene leuko termokromnih boja. Ovo istraživanje bit će usmjereno na parametre procesa tiska koji utječu na kolorimetrijske karakteristike leuko termokromnih boja. Također, istražit će se i utjecaj UV procesa sušenja na termokromne boje, koji prema dostupnim izvorima još do sada nije bio istražen. Nakon detaljnog pregleda početne literature, znanstvenih radova i projekata, zaključeno je da predložena tema još nije bila sustavno i kompletno istražena, pogotovo u području grafičke tehnologije. Budući da je dostupno vrlo malo znanstvene literature iz područja termokromnih boja, ovo će sustavno znanstveno istraživanje obuhvatiti sve aspekte ovih boja. Sudeći po sve većem broju proizvođača specijalnih boja, može se pretpostaviti da će se njihova primjena proširiti i na neka nova područja grafičke tehnologije čemu će doprinjeti i ova nova znanstvena istraživanja.

Cilj predložene teme je istražiti efekte UV termokromnih boja te pomoću detaljne kolorimetrijske obrade predložiti metodologiju korištenja i karakterizaciju ovih boja. Ova će doktorska disertacija dati detaljnu analizu kolorimetrijskih karakteristika termokromnih boja, što je posebno značajno s aspekta primjene, u čijem kontekstu su najznačajnije karakteristike i svojstva ovisna o temperaturi kompleksnog termokromnog procesa, stupnja reverzibilnosti i faktora koji na njega utječu. Planira se istražiti što sve utječe na funkcionalnost termokromnih boja te kako ona može biti narušena. Istražit će se fizikalne karakteristike termokromnih boja i mogućnost miješanja termokromnih boja različitog kemijskog sastava, različitih proizvođača i aktivacijskih temperatura te miješanje s konvencionalnim bojama. Osim toga, cilj istraživanja je usmjeren i na to kako osigurati veliku ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih uzoraka.

## 1.2 Hipoteze doktorske disertacije

Na temelju do sada provedenih pripremnih istraživanja postavljaju se slijedeće hipoteze doktorske disertacije:

Kolorimetrijska obrada je najbolja za karakterizaciju primjene termokromnih boja.

Osim debljine nanosa boje, moguće je da na njen intenzitet u stanju obojenosti i neobojenosti utječe i stupanj polimerizacije prilikom UV sušenja otisaka.

Kolorimetrijsko mjerenje termokromnih boja može se mjeriti u kontroliranim uvjetima te je moguće osigurati veliku ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih boja.

Moguće je utvrditi metodologiju koja daje jedinstveni instrumentalni način određivanja točnog modela mijenjanja boje i temperature na kojoj se ta promjena pojavljuje.

Proces nije beskonačno reverzibilan, postoje faktori koji mogu uništiti reverzibilni proces i narušiti funkcionalnost termokromnih boja.

## 2 TEORETSKI DIO

### 2.1 Pametni materijali

Industrija boje prešla je dalek put od pripreme boja sa zaštitnom i dekorativnom funkcijom do boja s "inteligentnim" funkcionalnim aspektima. Pametni materijali (*Smart materials*) ili inteligentni sustavi aktiviraju se i reagiraju prema svojoj okolini. Najčešća prihvatljiva definicija pametnih materijala je da se takvi materijali mogu aktivirati i reagirati na svoju okolinu na predvidljiv i koristan način [1]. Oni proizvode, uz zaštitne i dekorativne uloge koje imaju konvencionalne boje, dodaju i funkcionalni aspekt. Inteligencija ovih pametnih premaza ovisi o njihovoj sposobnosti da reagiraju na vanjske podražaje, koji mogu biti fizikalni, kemijski ili mehanički.

Danas takvi materijali imaju široko područje primjene. Fotokromni materijali se npr. koriste u lećama naočala koje se aktiviraju i postaju tamnije što je količina svjetla veća. Pametni materijali s ireverzibilnim termokromnim bojama mogu poslužiti kao dokaz da su se poštivali potrebni temperaturni uvjeti tijekom skladištenja i transporta proizvoda osjetljivih na toplinu, kao što su npr. farmaceutski proizvodi i smrznuta hrana [2]. Ovi materijali rezultat su istraživanja na mnogo različitih područja i poprilično se preklapaju s nanotehnologijom, otvarajući mnogobrojne nove mogućnosti primjene. Izborom odgovarajućeg nanomaterijala, određeni premazni sustav može biti formuliran na način da osigura specifičnu "pametnu" funkciju. Danas npr. možemo dobiti odjeću koja je u međudjelovanju s mobilnim telefonom ili strukture koje se same mogu popraviti. Također, takvi materijali omogućuju da se postojeća tehnologija unaprijedi. Komercijalna važnost pametnih materijala također je prepoznata te se svakodnevno pojavljuju nove zanimljive primjene.

Pametni materijali bili su 2003. godine predmet izvještaja rada "Foresight Materials Panel", projekta financiranog od vlade Velike Britanije, koji je sakupio sve stručnjake zajedno da ponude svoju tehnološku viziju budućnosti. Predviđeno je da će ključ 21. stoljeća za konkurentsku prednost biti razvoj proizvoda s većim stupnjem funkcionalnosti te da će pametni materijali odigrati ključnu ulogu u tom razvoju [3].

Zbog svoje kompleksnosti pametni materijali dio su interdisciplinarnog područja istraživanja. Oni daju proizvodu veću zaštitu, dekorativnost, dodatnu funkcionalnost, nove specifične karakteristike korištenja, a time i veliku dodatnu tržišnu vrijednost.

Takvi materijali imaju jednu ili više karakteristika koje se lako mogu kontrolirano mijenjati vanjskim podražajima, kao što je npr.: unutarnja napetost, temperatura, vlaga, pH, električno ili magnetsko polje, itd.

Neki od najvažnijih pametnih materijala su:

- **Piezoelektrični:** s promjenom mehaničke unutarnje napetosti ti materijali proizvode prostornu raspodjelu električnog naboja, koji rezultira električnim signalom (npr. piezoelektrični mikrofoni pretvaraju promjene u naponu, koje nastaju radi zvučnih valova, u električni signal).
- **Materijali s memorijom za oblik (*shape memory materials*):** ti materijali imaju sposobnost zapamtiti svoj prvobitni oblik i po deformaciji se zagrijavanjem vrate nazad u prvobitno stanje (primjena u medicini - navojne cijevi u arterijama koje se proširuju povećanjem tjelesne temperature kako bi se omogućio povećani protok krvi) [4].
- **Kromogeni materijali:** materijali koji mijenjaju boju pod utjecajem vanjskih faktora (temperature, svjetlosti, napona).
- **Magnetno-reološki:** tekućine koje mijenjaju agregatno stanje pod utjecajem magnetskog polja (primjena – mogu se koristiti za izgradnju prigušivača koji suzbijaju vibracije. Mogu se montirati u zgrade i mostove za suzbijanje štetnog djelovanja kod jakih vjetrova i potresa) [1].

### **2.1.1 Kromogeni materijali**

Kromizam je proces pri kojem dolazi do reverzibilne ili ireverzibilne promjene boje nekog spoja. Kromogeni materijali su vrlo učinkoviti i uporabljivi, dajući mogućnost brze vizualne ocjene te ne zahtijevaju dodatnu opremu za kontrolu i provjeru. U većini slučajeva kromizam se temelji na promjeni elektronskog stanja u molekuli. Poznati su prirodni i sintetički dobiveni kromogeni materijali.

Kromogeni polimeri mijenjaju svoje vizualne optičke karakteristike kao odgovor na vanjske podražaje. Pojave kod kojih dolazi do promjene boje kemijskog spoja nazivamo po vanjskom podražaju koji uzrokuje promjenu. U smislu specifičnih podražaja klasificirani su kao termokromni (temperatura), fotokromni (svjetlo), elektrokromni (električno polje), piezokromni (napon), ionokromni (koncentracija iona) ili biokromni (biokemijska reakcija). Kromogene pojave omogućuju integraciju senzora i izvršnog uređaja ili bilo kakve informacije u sami materijal. Od svih kromogenih boja koje se pojavljuju na tržištu, najviše se upotrebljavaju i istražuju fotokromne i termokromne boje [5].

Tiskarske boje danas se koriste na cijelom nizu različitih proizvoda, od ambalaže, komercijalnog tiska, zaštitnih dokumenata, keramike i tekstila. Uloga boje je vrlo često ključan faktor pri izboru nekog proizvoda. Kromogene tiskarske boje su s tog stajališta zanimljive jer uslijed vanjskoj podražaja mijenjaju boju te na taj način daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost.

### 2.1.1.1 Termokromni materijali

Od svih kromogenih materijala najširu primjenu našli su upravo termokromni i fotokromni materijali. Termokromni materijali mijenjaju boju pod utjecajem temperature [2]. 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 leukobojava [6].

Najveći komercijalni uspjeh termokromne boje su doživjele 70-ih godina s tzv. prstenom raspoloženja (*mood ring*) te su tako sve više i više nove primjene dolazile na tržište u kojem su termokromne boje postale funkcionalni dio proizvoda. Jedan primjer takvog proizvoda su testeri na baterijama koji se sastoje od otisnute strukture slojeva. Jedan sloj bazira se na električno provodnoj boji, a drugi na termokromnoj tiskarskoj boji. Opširan pregled istraživanja i aplikacije pametnih premaza dao je i M. Mascarenhas (2007) [4].



Slika 1. Primjene termokromnih boja [31,32,33]

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.

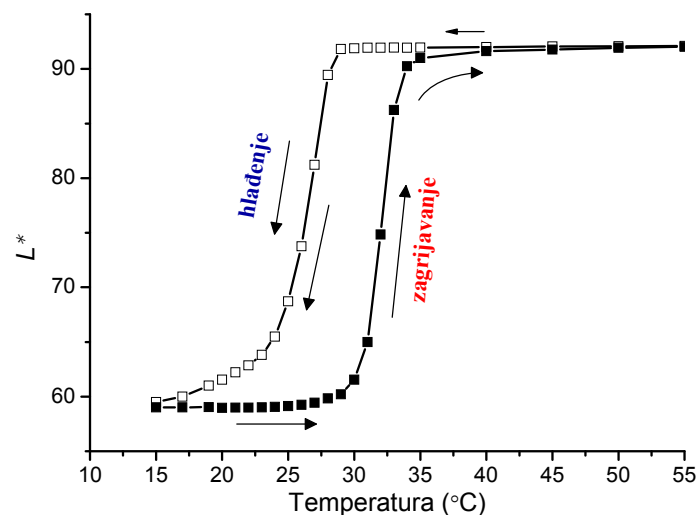
U komercijalne svrhe pronađene su mnogobrojne mogućnosti primjene, od dekorativnih šalica, promotivnih letaka, ukrasnih zidnih tapeta pa sve do nakita. Neki od primjera aplikacija sa termokromnih bojama prikazani su na slici 1.

Termokromizam je svoju primjenu pronašao i u tekstilnoj industriji, no tekstil proizveden od termokromnih vlakanaca 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 [7].

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. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava sa histerezom (slika 2.). Ovdje se radi o histerezi boje koja opisuje boju termokromnog uzorka kao funkciju temperature [8, 9].



Slika 2. Primjer histereze jednog termokromnog uzorka, proizvođač Sicpa

## 2.2 Termokromna bojila i pigmenti

Termokromne tiskarske boje postaju sve važnije za razne primjene u grafičkoj industriji, kao što su pametna ambalaža, sigurnosni tisak i marketinški promotivni materijali kod kojih je sve traženija jedinstvena vrijednost produkta [10-14]. Budući da se ove boje mogu nalaziti u dva optička stanja, obojenom i neobojenom, neki ih nazivaju i dinamičkim bojama [13].

Termokromni sustavi mogu biti reverzibilni (promjena u boji je višekratna) ili ireverzibilni (promjena boje je jednokratna i trajna). Ireverzibilne boje mogu u početku biti neobojene ili obojene, a kada ih izložimo visokim temperaturama intenzivno se oboje ili prijeđu u neku drugu boju. Kada prijeđu u drugo stanje, pri hlađenju se više ne mogu vratiti u prvobitno stanje. Obično je sustav takav da se boja počne razvijati na 65°C i u potpunosti se razvije na 90°C, iako više temperature boji daju još jači intenzitet. Najčešća primjena ireverzibilnih boja je u medicinske svrhe kao indikator da je proizvod bio pravilno steriliziran te kao indikator svježine na ambalaži namirnica koje imaju kratki vijek trajanja [15,16,17].

Tiskarske boje s višom aktivacijskom temperaturom daju stabilnije i intenzivnije boje.

Dva su tipa termokromnih tiskarskih boja: na bazi tekućih kristala i leukobojila.

Sustav koji je danas u najčešćoj upotrebi je onaj na bazi leukobojila. Termin "sustav" koristi se iz razloga jer ti materijali nisu bojila u konvencionalnom smislu.

### 2.2.1 Tekući kristali

Termokromne boje na bazi tekućih kristala mogu biti otisnute na raznim materijalima, od plastike, uključujući poliester i PVC, na papirima i kartonima. Za što bolji vizualni efekt boje treba promatrati nasuprot crnoj podlozi.

Pojam "tekući kristali" ponekad zvuči neobično budući da molekule "tekućine" općenito postoje u nasumičnoj konfiguraciji, dok "kristalna" struktura podrazumjeva uredan raspored molekula. Takva simetrična geometrija znači da su kristali krutine, a njihove molekule su u nemogućnosti gibanja. Tekući kristali pokazuju isti geometrijski red, ali budući da su tekući, njihove molekule su u mogućnosti da se međusobno izvijaju i kreću. Do toga dovodi lagano zagrijavanje kojim započinje narušavanje geometrije, pojavljuju se promjene u valnim dužinama reflektiranog svjetla i kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u svoju prvobitnu boju [18,19].



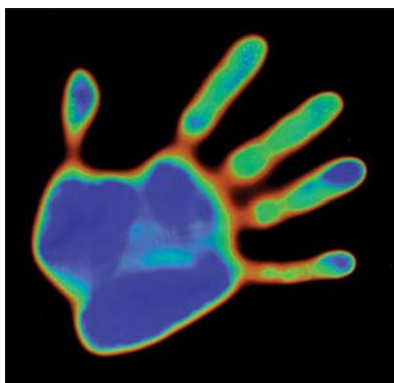
Termokromni efekt, omogućen od strane određenih tipova tekućih kristala, poprilično se razlikuje od leukobojila, jer tekući kristali obično omogućuju kontinuirano mjenjanje spektra boja u određenom rasponu temperature. Širina pojasa (*bandwidth*) je temperaturni raspon u kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Taj se raspon u literaturi još spominje i kao raspon igre boja (*colour play interval*) [7,20], širina pojasa boja [21], aktivacijska širina pojasa [22] ili optički aktivacijski raspon [23].

Dok termokromni tekući kristali s porastom temperature, prolaze kroz svoju širinu pojasa reflektiraju vidljivo svjetlo od dužih valnih duljina (crvena) do kraćih valnih duljina (plava), sve dok se ne dosegne njihova temperaturna točka prekida. Temperaturna točka prekida (*clearing point*) je temperatura na kojoj termokromni tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru. Ta se točka često naziva i temperaturom plave točke [24], krajnjom plavom temperaturom [23], gornji temperaturni limit [25] ili kritična temperatura [26]. Iznad temperaturne točke prekida, termokromni tekući kristali ponovno postaju transparentni.

S teoretske perspektive, širina pojasa je temperaturni raspon između početne crvene i temperaturne točke prekida, ili temperature plave točke, jer je to područje na kojem termokromni tekući kristali aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo. Međutim, širina pojasa je definirana i od Hallcrest-a (proizvođača termokromnih boja) kao temperaturni raspon između početne crvene i početne plave temperature termokromnih tekućih kristala [27].

Slika 3. prikazuje crni plastični kvadrat na koji je otisnuta termokromna boja s tekućim kristalima, koja se aktivirala kada je na nju položena ruka. Rezultat toga je igra boja, svaka boja na njoj predstavlja različitu temperaturu te se postupak može iznova ponavljati.

Trenutno su komercijalno dostupna dva tipa termokromnih tekućih kristala s obzirom na njihovu širinu pojasa, uskopojasni i širokopojasni. Uskopojasni termokromni tekući kristali najčešće imaju raspon širine pojasa, odnosno temperaturni raspon u kojem aktivno reflektiraju vidljivo svjetlo, od 0.5 °C do 4 °C, dok širokopojasni najčešće imaju raspon širine pojasa od 5 °C do 30 °C. Danas postoje termokromni tekući kristali s početnim temperaturama u temperaturnom području od -30 °C do 100 °C [28,29].



Slika 3. Primjena s termokromnim tekućim kristalima [30]

Primjena tekućih kristala je česta kod proizvoda kod kojih promjena u temperaturi mora biti točno definirana, npr. kod sobnih termometara, hladnjaka, akvarija, te u medicinske svrhe itd. Tekući kristali se koriste rjeđe nego leukobojila, jer zahtijevaju visoko specijaliziranu tehniku rukovanja i otiskivanja. Oni su osjetljiviji na temperaturne promjene od leukobojila, što također znači da se koriste kod delikatnih eksperimenata i proizvoda gdje moraju biti zabilježene i najmanje temperaturne promjene.

Leukobojila su u puno češćoj uporabi i koriste se kod različitih proizvoda koji ne zahtijevaju tako precizna temperaturna očitavanja. Također, sam materijal je puno skuplji u usporedbi s konvencionalnim bojama.

## 2.2.2 Leukobojila

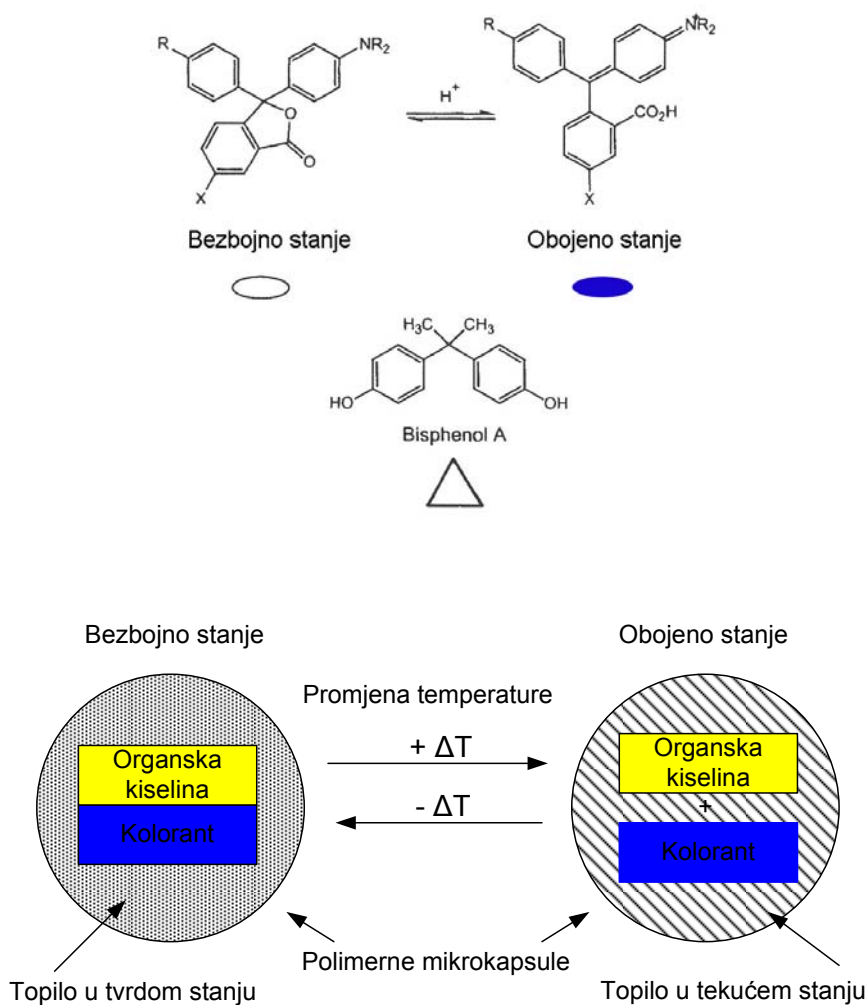
Reverzibilni termokromni organski materijali obično se sastoje od najmanje tri komponente i to od bojila (koloranta), kolor razvijaa i otapala. Kako bi se postigao željeni efekt komponente su pomiješane u točno određenim omjerima i obično ukapsulirane kako bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Znanstvene detalje mehanizma dali su i S.M. Burkinshaw i D. Aitken u svojim radovima [34,35].

Koloranti koji se najčešće koriste pripadaju grupi spirolaktona kao što su ftalidi ili fluorani. Djelovanjem slabe kiseline razvijaa dolazi do otvaranja prstena bezbojnog laktona te se dobiva obojena forma. Kao razvijaa najčešće se koristi Bisphenol A, a kao organska otapala koriste se masne kiseline, amidi i alkoholi.

Reverzibilna promjena boje pojavljuje se kroz dvije kompetitivne reakcije, između bojila i razvijaa te između otapala i razvijaa. Prva od te dvije interakcije prevladava na nižim temperaturama, na kojima se otapalo nalazi u krutom stanju, tvoreći obojenje sa bojilo – razvijaa kompleksom. Organsko otapalo je pri nižim temperaturama u krutom stanju, a povećanjem temperature prelazi u tekuće stanje. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje raspad kompleksa bojilo – razvijaa, uzrokujući dominaciju interakcije otapalo – razvijaa što sustav pretvara u bezbojno stanje (slika 4.). Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo se stvrdne, a razvijaa i bojilo se ponovno spoje te se boja vrati u prvobitno stanje [36-42]. Iako je reakcija formiranja boje leukobojila poznata preko 50 godina, ipak su detalji molekularnog mehanizma ove reakcije još uvijek nejasni.

Leukobojilo-razvijaa-otapalo kompleks je daleko najvažniji sustav za postizanje termokromnih karakteristika s organskim materijalima [2]. 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 (*switching*) [41], dekolorizacija (*decolourisation*) [37,38] ili temperatura aktivacije (*activation temperature*) [13].

U ovom radu biti će korišten pojam temperatura aktivacije ( $T_A$ ).

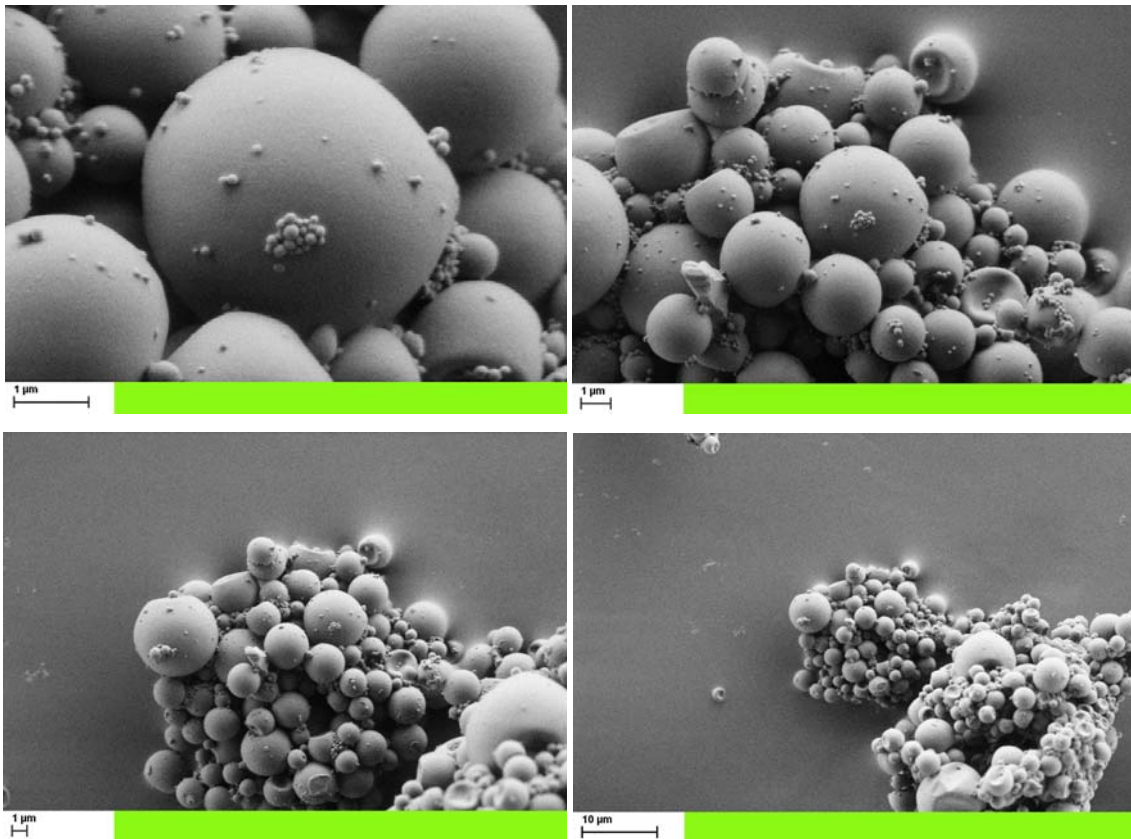


Slika 4. Shematski prikaz organskog kompozitnog termokromnog pigmenta

Trokomponentni organski termokromni kompozit (leukobojilo-razvijatelj-otapalo) mora biti optimiziran kako bi se osigurao visoki kontrast boje između dva stanja (obojenog i obezbojenog), prihvatljiva stabilnost boje u oba ekvilibrijska stanja i brzi odziv na temperaturu [34,38-42].

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. leukobojilo, sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje obojenja. Proces mikrokapsulacije daje okrugle mikrokapsule. Mikrokapsule moraju biti otporne na standardno miješanje i proces primjene. Slika 5. 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 te nekih još drugih mogućih dodataka.



Slika 5. SEM snimke mikrokapsuliranog termokromnog kompozita

Termokromne tiskarske boje mješavina su termokromnih pigmentata i veziva. Svaka komponenta predstavlja odvojenu fazu i pretpostavlja se da međusobno ne utječu jedna na drugu. Mikrokapsule nisu inertne i netopive kao konvencionalni pigmenti, a raspršenje svjetla je zanemarivo malo. Njihova veličina je od 3 - 5 µm, što je 10 puta veće od konvencionalnih pigmentnih čestica.

Procesom mikrokapsulacije najčešće se proizvodi melamin ovojnica oko termokromnog kompozitnog materijala koji sačinjava samu jezgru [2]. Jedna od tehnika kojom možemo proizvesti termokromno ukapsulirano bojilo kombinira vodu, bojilo, ulje i melamin formaldehid koji moraju biti promiješani kako bi se dobila fina emulzifikacija [43]. Zbog karakteristika samih komponenti, ulje i bojilo završavaju u unutrašnjosti kapsule, a voda izvan kapsule sačinjavajući s melamin formaldehidom samu kapsulu. Substanca koja nastane je vrlo tvrda, termalno vrlo stabilana (neće se rastopiti) i relativno nepromočiva tj. neprobijna.

Gotovo je netopiva u većini otapala, ali je propustljiva [43]. Melamin formaldehid je netopiv u vodi, te je stoga kapsula nepromočiva za vodu.

Reakcije obojenja i obezbojenja smatraju se reverzibilnima i vjeruje se da je proces ponovljiv nekoliko tisuća puta [10].

Iako su termokromne tiskarske boje na bazi leuko bojila dostupne s različitim aktivacijskim temperaturama, od  $-15^{\circ}\text{C}$  do  $65^{\circ}\text{C}$ , većina aplikacija je ograničena na tri standardna temperaturna područja, na hladno ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ), na temperaturu ljudskog tijela ( $\sim 31^{\circ}\text{C}$ ) i na vruće ( $\sim 43^{\circ}\text{C}$ ) [44]. Obično su leukobojava obojena ispod specifične, aktivacijske, temperature i postaju obezbojena ili transparentna iznad aktivacijske temperature.

Neka leuko tiskarska bojila se mijenjaju iz jedne u drugu boju. To se postiže bojama koje su kombinacija leukobojava i procesnih tiskarskih boja. Također, moguće je korištenje mješavine termokromnih pigmenta različitih temperatura topljenja, gdje jedna komponenta mješavine blijedi postajući bezbojna otapanjem, a boja se mijenja u onu preostalu komponentu koja ima pigment više temperature topljenja [45]. Budući da leukobojava apsorbiraju svjetlo moraju biti otisnute na što svijetlijoj podlozi, najbolje na bijeloj [46].

Iako postoji mnogo primjera reverzibilnih, trokomponentnih, termokromnih bojilo-razvijač-otapalo sustava, vrlo je malo objavljenih primjera reverzibilnih dvokomponentnih sustava kod kojih jedna komponenta kombinira funkcije i razvijača i otapala. Takvi sustavi su rijetki i oni su u tvrdom stanju neobojeni, a u tekućem obojeni [47,48,49].

Nasuprot termokromnom efektu organskih kompozita, termokromizam anorganskih pigmenta, kao što su metalne soli i metalni oksidi, poznati su već odavno. U većini anorganskih pigmenta smatra se da se termokromni efekt pojavljuje na temperaturi iznad  $100^{\circ}\text{C}$  i da je ireverzibilan. Prednost anorganskih pigmenta je njihova termostabilnost iznad  $200^{\circ}\text{C}$  i njihova postojanost na UV zračenje u tolikoj mjeri da su moguće i primjene u kojima će biti izložene vanjskim vremenskim uvjetima. Međutim, većina anorganskih pigmenta za takve aplikacije je toksična. Sve glavne vrste boja, kako one na bazi vode tako i one UV sušee dostupne su za aplikaciju na papiru, plastici i tekstu.

Zadnjih godina leukobojava su predmet ispitivanja nekih znanstvenih studija.

L. Johansson and B. Kruse ispitivali su utjecaj karakteristika papira i njihov utjecaj na dinamičku reprodukciju s reverzibilnim termokromnim bojama otisnutima na rotacijskom sitotisku [50]. Proučavane su tri karakteristike papira: bjelina, penetracija boja i sjaj. Studija je ukazala na važnost uzimanja u obzir karakteristike podloge kada se kombiniraju termokromne i procesne boje, kako bi se postigla dinamička reprodukcija slike. Zaključeno je da bjelina

papira i penetracija imaju veći utjecaj na reprodukciju s termokromnim bojama, dok sjaj papira ima veći utjecaj na reprodukciju s procesnim bojama.

U svojoj disertaciji L. Johansson je prezentirala izazove otiskivanja dinamičnih slika [13]. Razvijena je teorija separacije boja kako bi se manipuliralo dinamičnim tiskom i isto primijenilo u slučaju termokromnih boja. Metoda separacije boja koja je bila prezentirana bazirana je na modelu spektralnog otiskivanja, koje predviđa kombinaciju refleksije statičnih i dinamičnih slojeva boje u dva različita stanja, pri niskoj i visokoj temperaturi.

M.A. White and M. LeBlanc dali su sažeti pregled dva sustava termokromizma, kao i pregled nekih primjena, ističući važnost razumijevanja osnova termokromizma koje može povećati spoznaju povezanosti između strukture i karakteristika materijala, sintetizirajući nove generacije termokromnih i sličnih materijala [42].

Studija D.C. Maclarena i M.A. White pokazala je da reakcija nadmetanja između razvijaača i bojila i između razvijaača i otapala igra središnju ulogu za optimiziranje reverzibilnih termokromnih karakteristika [39]. Također, istaknuli su da je važnost razumijevanja detaljne povezanosti između metastabilnog i ekvilibrijskog kompozita u reverzibilnoj termokromnoj mješavini presudna za svladavanje granica za njihovu aplikaciju, tj. dobar kolor kontrast, brzu stopu obezbojenja i uravnoteženu stabilnost boje.

G.K. Philips je istaknuo velike mogućnosti bolje zaštite sigurnosnih dokumenata kombinacijom termokromnih boja koje mogu prekriti informacije otisnute konvencionalnim bojama [12]. Do danas je proizvedeno nekoliko desetaka milijuna sigurnosnih dokumenata koji koriste ovu tehnologiju skrivanja poruka i koji su uspješno izbjegli krivotvorenje.

Unatoč relativno dobrom poznavanju funkcionalnosti termokromnih tiskarskih boja na bazi leukobojila, vrlo je malo objavljeno o njihovim kolorimetrijskim karakteristikama. Ovo je značajno s aspekta primjene [2] u čijem kontekstu su najznačajnije karakteristike i svojstva ovisna o temperaturi kompleksnog termokromnog procesa, stupanj reverzibilnosti i faktori koji na njega utječu.

## 2.3 Postojanost termokromnih boja

Budući da su termokromni pigmenti mikrokapsulirani, ne toleriraju se oštri mehanički uvjeti. Na funkcionalnost termokromnih boja mogu nepovoljno utjecati UV zračenje, temperatura iznad otprilike 200 - 230 °C i agresivna otapala [51]. Budući da su termokromne boje bitno osjetljivije na vrlo visoke temperature, proizvodi koji sadržavaju takve materijale moraju biti zaštićeni od neželjenog zagrijavanja. Njihova slaba postojanost na UV zračenje ograničava proizvode da budu na dulje vrijeme izloženi vanjskim uvjetima [52]. Problematika primjene termokromnih bojila uvelike je vezana uz otpornost na svjetlo. U usporedbi s konvencionalnim bojama, termokromne boje imaju vrlo slabu postojanost na UV zračenje. Tako da se danas većinom koriste samo za primjene koje neće biti izložene direktno sunčevom svjetlu.

Međutim, danas se na tržištu mogu pronaći i poneki proizvođači, kao što je Silitech Ltd. (Velika Britanija), koji nude termokromne boje s većom postojanošću na UV zračenje. Povećanje postojanosti termokromnih boja na UV zračenje predmet je sve češćih istraživanja. Hironori Oda istražuje utjecaj nekoliko različitih stabilizatora, odnosno UV absorbera s pripadajućim amfoternim protu-ionom, koji utječe na električnu neutralnost fotokromnog spoja [53,54,55].

Small Lyle je prezentirao u svom patentu problematiku povezanu s formulacijama koje uništavaju promjenu boje termokromnih mikrokapsuliranih bojila te istaknuo neka otapala i neadekvatan pH. Dokazao je koja otapala mogu uništiti bojilo te tako uništiti proces promjene boje. Neka od njih su ketoni, dioli i aldehidi. Zaključeno je da što je manja koncentracija tih komponenata dulje je djelovanje termokromnog efekta kao i životni vijek same kapsule. Također, istaknuo je važnost neutralne pH vrijednosti same formulacije [43].

Osim toga, veliku važnost igra i sam materijal na koji se otiskuje. Važno je da podloga na koju se otiskuje ima iste karakteristike kao i sama osnova boje. To znači da bi podloga na koju se otiskuje trebala imati neutralan pH.

Najveći problemi su vezani uz papir. Mnogo papira koji se danas proizvode imaju relativno nizak pH i mogu utjecati na mikrokapsulu. Nizak pH može uzrokovati ozbiljno propadanje kapsule u samo nekoliko tjedana. Zbog toga je važno uzeti u obzir ovaj kemijski aspekt i koristiti papir s neutralnom pH vrijednosti kada god je to moguće [43].

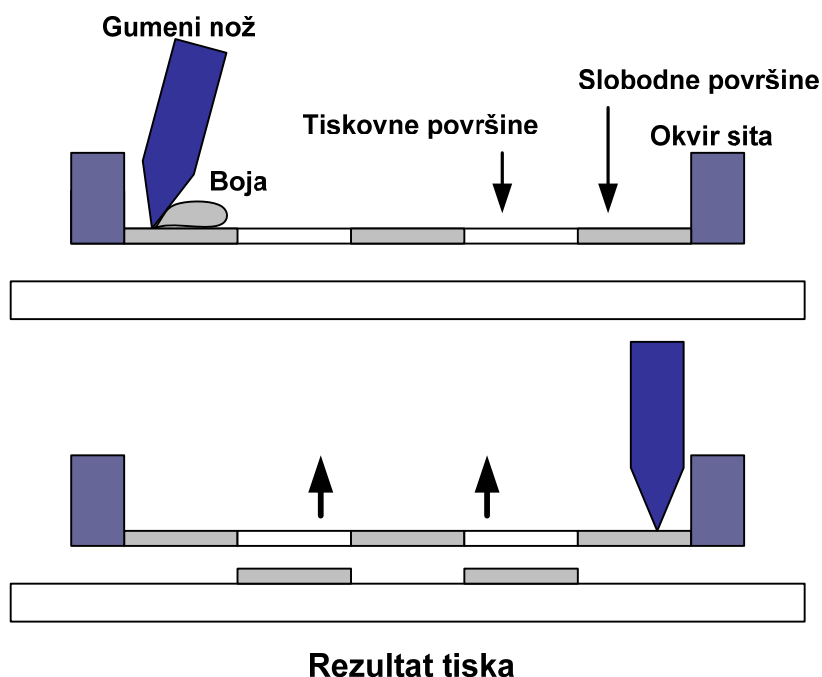


## 2.4 Tehnike tiska termokromih boja

Termokromne tiskarske boje s mikrokapsuliranim "pigmentom" danas se mogu otiskivati svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom [56]. Osim gotovih pripremljenih tiskarskih boja na izboru su i prah, odnosno pigmenti, ali i disperzije. Kao boje za plastične mase koriste se i one u obliku polimernih zrna [57].

Pokritnost termokromnih boja je slaba pa su potrebni deblji nanosi boje kako bi se dobio bolji rezultat. Jedan nanos boje obično nije dovoljan kako bi se prekrila podloga [52]. Najbolje rezultate najčešće daje sitotisak, zatim duboki tisak, fleksotisak, dok najslabije rezultate daje ofsetni tisak. Razlog za to je debljina nanosa koju možemo postići određenom tehnikom tiska. Sitotisak je tehnika tiska kojom se boja protiskuje kroz mrežicu na materijal koji želimo otisnuti. Glavna prednost sitotiska je ta što je tom tehnikom moguće otiskivati na skoro bilo koji materijal i format pa je i područje primjene vrlo široko. Koristi se u komercijalne svrhe kao što su plakati, poster, naljepnice, znakovi, etikete itd. Također, koristi se u ambalaži, za tisak na staklenim i plastičnim kutijama, kao i na papirnatim i plastičnim vrećama. U industrijskim primjenama otiskuje se na površinu CD-a i DVD-a, na keramičke pločice, prijenosna računala i na komponente tiskane elektronike kao što su RFID oznake. Jedno od glavnih tržišta sitotiska je i tekstilna industrija, a također ovo je i tehnika koju koriste mnogi umjetnici za stvaranje umjetničkih djela.

Glavni dijelovi sitotiska su okvir za tiskanje, mrežica, matrica i gumeni nož (raket). Boja se gumenim nožem protiskuje kroz sito, koje ima funkciju tiskovne ploče, na tiskovnu podlogu. Područja na sitotiskarskoj mrežici gdje nema tiska blokirana su fotopolimerom, dok otvorena područja formiraju sliku koja će se otiskivati (slika 6.)



Slika 6. Princip rada plošnog sitotiska

Debljina filma boje koja se otiskuje može se do određene mjere kontrolirati pomoću pritiska, oštine i kuta gumenog noža.

Kod sitotiska je moguće primjeniti vrlo debeli sloj boje. Normalne vrijednosti su oko 20 - 100  $\mu\text{m}$ , u usporedbi sa ofsetnim tiskom gdje je debljina nanosa oko 0,5 - 2  $\mu\text{m}$  [58]. Postoje tri glavna tipa boja za sitotisk: na bazi vode, na bazi otapala i UV sušeće boje.

Budući da su termokromne tiskarske boje pri specifičnoj temperaturi obojene, a iznad nje obezbojene, moguće ih je kombinirati s drugim termokromnim bojama i/ili s konvencionalnim bojama te na taj način povećati i opseg boja.

Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska. On pripada indirektnom tisku budući da se slika sa tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi ofsetnim cilindrom. Zbog toga je potrebno da su čestice pigmenta ofsetnih boja manje nego one u sitotiskarskim bojama, jer na taj način imaju i veću mehaničku stabilnost.

Kod termokromnih tiskarskih boja situacija je ista, termokromne ofsetne boje imaju manje kapsule nego sitotiskarske termokromne boje.

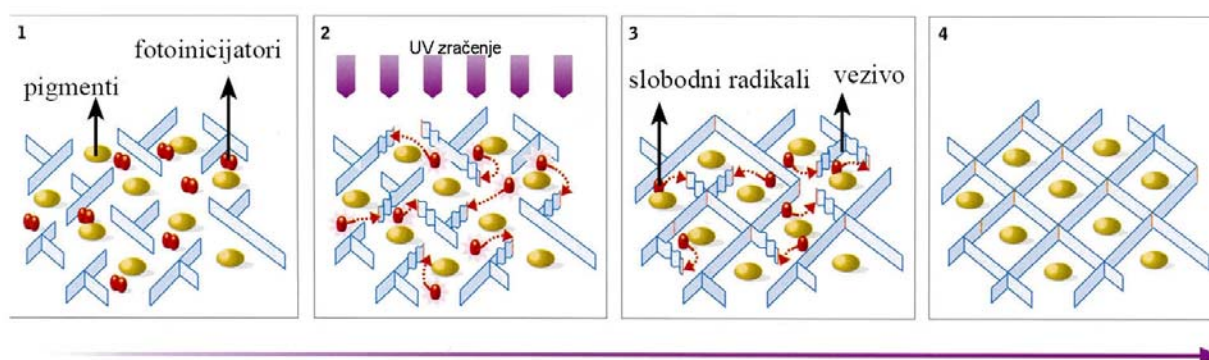
Kod ofsetnog tiska, tiskovne i slobodne površine su praktički u istoj ravnini. Tiskovne površine na tiskovnoj ploči su oleofilne i hidrofobne. Slobodne površine na tiskovnoj ploči su

hidrofilnog i oleofobnog karaktera. Ovaj efekt se temelji na fizikalnim svojstvima kontaktnih površina.

U laboratorijima za testiranje ofsetnih boja često se koristi IGT uređaj. Takvi uređaji koriste se za izradu definiranih i reproducibilnih laboratorijskih otisaka. Na njima se otiskuju trake papira poznate debljine nanosa boje, kako bi se mogli dobiti uzorci na kojima se mogu raditi daljnja testiranja boje te kako bi se odredila točna debljina nanosa koja će dati zadovoljavajući rezultat. Na takvim uzorcima mogu se izvršiti spektrofotometrijska i denzitometrijska mjerenja boje. Osim toga, može se ispitati i otpornost na mehanička oštećenja, adhezija boje, sjaj, transfer boje na podlogu (u  $\text{g/m}^2$ ), te postojanost na vanjske utjecaje i kemikalije [59].

## 2.5 UV polimerizacija

UV boje i lakovi prelaze u kruto stanje fotokemijskim procesom koji se naziva polimerizacija. Proces počinje kada se boja izloži UV energiji, tada se fotoinicijatori koji sadrže UV boju transformiraju u slobodne radikale. Slobodni radikali su atomi ili molekule koji sadrže slobodne elektrone. Tijekom procesa UV sušenja slobodni radikali konstantno traže partnera (u ovom slučaju partneri su oligomeri ili monomeri). Oligomeri i monomeri se vežu. Tijekom tog procesa vezivanja, pigmenti i ostali aditivi se integiriraju u polimerni lanac. Jednom kada je proces završen, UV boja je potpuno osušena i dobiva se glatka površina.



Slika 7. Shematski prikaz UV sušenja tiskarske boje [57]

Na slici 7. prikazan je princip UV sušenja (1-tekući nanos boje, 2-osvjetljavanje, prijenos UV energije na fotoinicijator i aktivacija dijelova oligomernog i monomernog veziva, sloj je još uvijek tekuć, 3-fotoinicijator se veže na krajeve oligomera te ih međusobno povezuje, 4-dobiva se tvrd, posušeni sloj).

UV sušeće boje sastoje se od veziva, čestica pigmentata i fotoinicijatora. Budući da u njima nema otapala pri sušenju nema emisije hlapivih organskih otapala. Kako 100% boje ostaje u osušenom filmu ovo ujedno čini UV način sušenja jednim od najčišćih tehnologija za okolinu. Da bi se boja potpuno posušila UV zrake moraju penetrirati kroz film boje sve do podloge. Bijeli pigmenti i metalne boje reflektiraju UV zrake, crni pigmenti apsorbiraju UV zrake, a previše pigmentata može spriječiti da se boja potpuno posuši.

Neki od faktora koji utječu na efikasnost sušenja su: debljina sloja, pigmenti koji se dodaju u UV osnovu, tiskovna podloga, jakost UV lampe, efikasnost glave lampe, dizajn reflektora, spektralno područje zračenja i udaljenost lampe od podloge.

Tri vrijednosti definiraju postupak jedinice za sušenje:

- Jakost UV lampe,  $\text{Wcm}^{-1}$
- Energija koja stiže do podloge,  $\text{mWcm}^{-2}$
- Energija zračenja,  $\text{mJcm}^{-2}$

Prednosti UV tehnologije:

- Tiskarska boja suši se trenutn, unutar jedne sekunde od izlaganja UV svjetlosti
- Prikladna je za materijale kod kojih je apsorpcija otapala otežana (npr. plastika)
- Ekološki je prihvatljivija jer nema štetnih otapala
- Visoki sjaj, dobra mehanička i temperaturna otpornost otisaka
- Zaštita zdravlja jer boje ne sadrže otapala

Nedostaci UV tehnologije:

- Veći osnovni troškovi
- Neosušena UV boja može uzrokovati probleme ukoliko dođe u kontakt sa kožom
- Potencijalni problemi s UV zračenjem i akumulacijom ozona
- Karakterističan miris (akrilati)
- Potrebne dodatne mjere zaštite (ozon, UV zračenje)

Zračenje s UV dozom koja premašuje preporučene razine nema direktan negativan učinak na boju ili na adheziju boje, ali može imati utjecaj boje na boju. Nedovoljna energija sušenja stvara probleme. Adhezija boje je oslabljena, površina boje postaje osjetljiva i ne može se garantirati dobra interakcija boje s podlogom te se na boji mogu dobiti nepravilnosti. Međutim, često nedovoljno sušenje neće biti očito sve dok se ne primjeti neugodan miris koji je rezultat nedovršenog vezivanja monomera. UV boje su osjetljive i na male količine UV svjetla, na dnevno i umjetno svjetlo te mogu prerano reagirati u kutiji ili na situ. Budući da su takvi sustavi specijalno osjetljivi na UV-A svjetlo koje je prisutno i pri normalnom spektru, tijekom skladištenja, rukovanja i tiskanja treba to imati na umu te prilagoditi tome radne uvjete.

Promjene u bjelini papira mogu se očekivati nakon intenzivnog UV zračenja. Žutilo (*yellowness*) je termin koji se često koristi kod tog slučaja. Ovaj efekt nije moguće objasniti

samo kao posljedicu uporabe optičkih bjelila u papiru. Veziva također imaju tendenciju žućenja pod utjecajem svjetla. UV zračenje ne bi smjelo biti veće nego što je potrebno. Papir je osjetljiv i predmet je kemijskih promjena. To može uzrokovati žućenje papira. Što je papir bijeliji, to je manja vjerojatnost da će žutiti. Zbog toga je izuzetno važna stabilnost optičkih bjelila [60].

Oko 45% UV energije lampe stiže direktno na tiskovnu podlogu. Ostatak UV energije usmjeren je na substrat od reflektora. Efikasni reflektori reflektiraju oko 55% energije. Aluminijski je najčešći material koji se koristi za reflektore, a može reflektirati i do 90% UV energije. UV živosrebrne lampe se najčešće koriste u UV sušionicima jer mogu sušiti velik broj boja koje se primjenjuju u grafičkoj tehnologiji. Najveća emisija za živosrebrnu lampu je oko 365 nm. UV lampe mogu sušiti slojeve UV boja samo do 15  $\mu\text{m}$  debljine [60].

## 2.6 Mjerenje boja

Pri nastanku boje nekog objekta sudjeluju tri faktora – svjetlost, objekt i vizualni sustav. Za kvantitativno vrednovanje boje potrebno je definirati: standardni iluminant (standardnu vrstu izvora svjetlosti) s njenom spektralnom raspodjelom  $S(\lambda)$ , faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta  $R(\lambda)$ , vizualni sustav sa spektralnom osjetljivosti oka na svjetlost različitih valnih dužina, koja je predstavljena standardnim promatračem  $(\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda))$ .

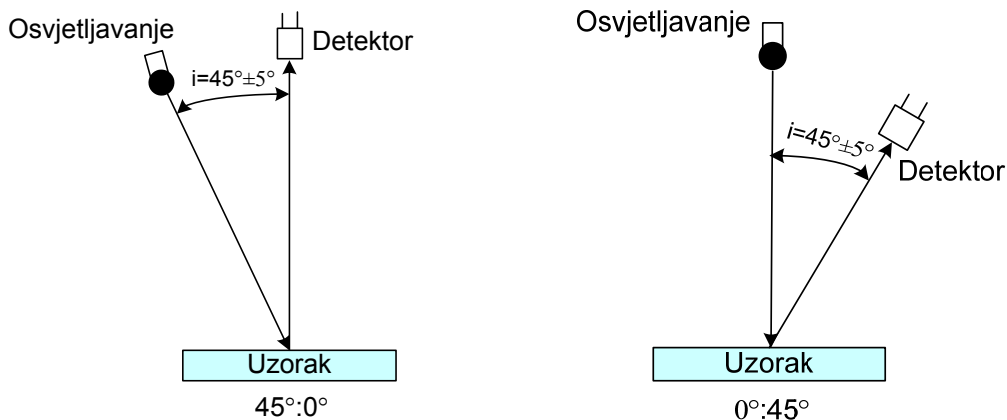
Instrumentalna ili objektivna kvantifikacija nekog obojenja prema CIE kolorimetrijskom sistemu definira se kao mjerenje boja. Instrumenti za mjerenje kromatske komponente boje uključuju: kolorimetre, spektrometre, spektrofotometre i spektroradiometre. Dobivene vrijednosti (tristimulusne vrijednosti, kromatične koordinate) se definiraju kao kolorimetrijske veličine. Svi instrumenti prema metodi mjerenja se mogu kvalificirati u grupu koja direktno mjeri tristimulusne vrijednosti ili u grupu uređaja koja preračunava te vrijednosti iz spektralnog mjerenja.

Spektrofotometar mjeri refleksiju ili transmisiju na području različitih valnih duljina. Intervali valne duljine najčešće su 10 nm. Ovi spektralni podaci mogu se pretvoriti u krivulje spektralne refleksije ili u CIELAB ili x,y vrijednosti. Spektrofotometrijske krivulje se mogu u velikoj mjeri promijeniti s geometrijskim rasporedom izvora svjetlosti unutar spektrofotometra.

### 2.6.1 Optičke geometrije mjerenja boja

CIE je 1931. pored standardnog promatrača, standardnih izvora svjetla i funkcija usaglašenog stimulusa boja odredila i geometrije mjerenja [61]. Boja izgleda drugačije ovisno o uvjetima gledanja, tj. ovisno o kutu promatranja i kutu osvjetljavanja. Uvjeti mjerenja, tj. kut pod kojim zraka svjetlosti prolazi od izvora do objekta i kut pod kojim se reflektirano svjetlo prima pomoću detektora, naziva se optičkom geometrijom [62].

Sa geometrijom  $45^\circ:n$  ( $45^\circ:0^\circ$ ), površina uzorka se osvjetljava pod kutom od  $45 \pm 5$  stupnjeva u odnosu na okomicu, a svjetlo se dočekuje u okomitom smjeru. Sa geometrijom  $n:45^\circ$  ( $0^\circ:45^\circ$ ), površina uzorka se osvjetljava s okomice ( $0 \pm 5$ ), a svjetlo se detektira pod kutom od  $45 \pm 5$  stupnjeva u odnosu na okomicu (slika 8.).

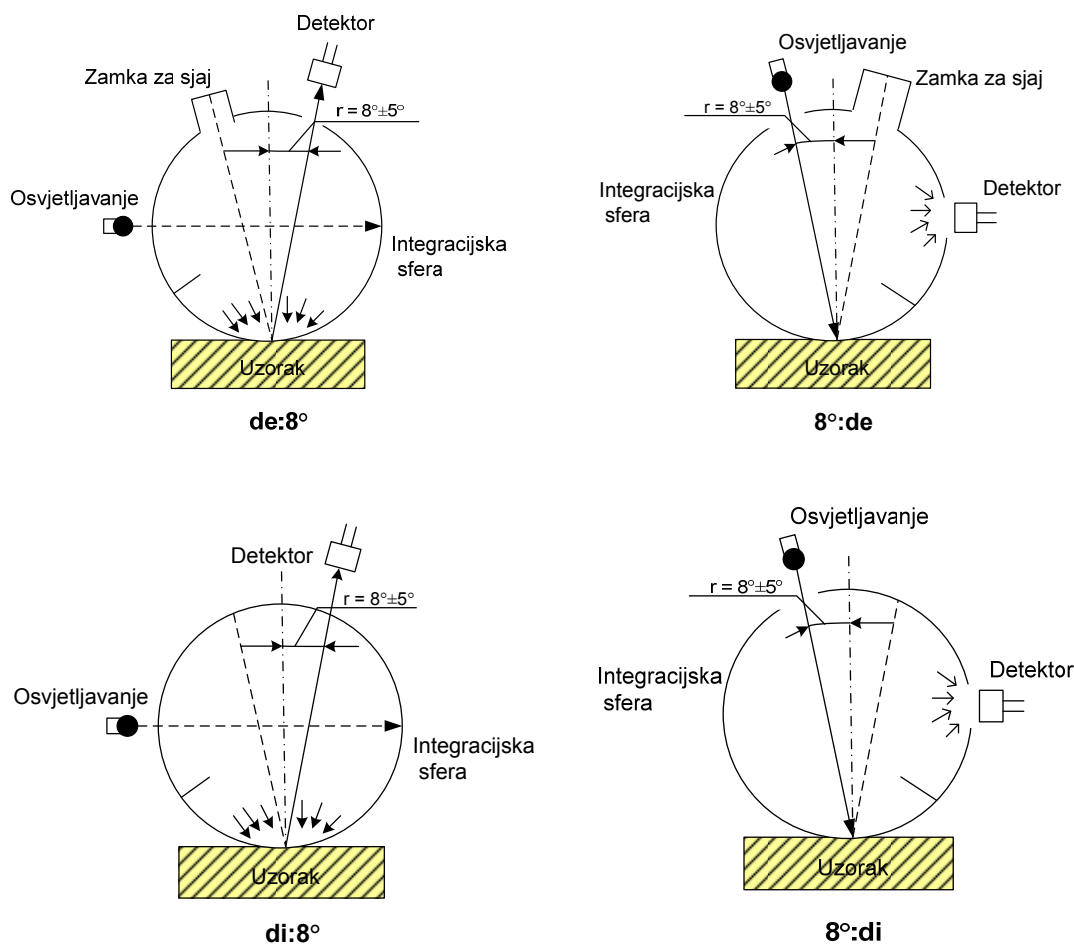


Slika 8. Jednosmjerni sustav osvjetljavanja, geometrije  $45^{\circ}:0^{\circ}$ ,  $0^{\circ}:45^{\circ}$

Mjerena ili promatrana boja ovisi o tome koliko je reflektirane svjetlosti detektirano. Neki od instrumenata detektiraju skoro cijelu količinu svjetla i u tom slučaju je boja nezavisna od sjaja uzorka. S druge strane, instrumenti s  $0^{\circ}/45^{\circ}$  geometrijom isključuju skoro svu spekularnu reflektiranu svjetlost i boja je usko vezana sa sjajem uzorka bijele pločice, koja u tom slučaju sudjeluje pri osvjetljavanju uzorka.

Kod sustava koji koriste integracijsku sferu osvjetljavanje i promatranje uzorka je ravnomjerno iz svih smjerova. Uzorak se osvjetljava difuzno reflektirajući se s unutrašnjosti integracijske sfere, koja je premazana s tvari koja visoko difuzno reflektira svjetlo (npr. barij sulfat). Instrument s d:n (de: $8^{\circ}$ ), D:n (di: $8^{\circ}$ ) optičkom geometrijom, osvjetljava uzorak difuzno i detektira svjetlo pod kutom od  $8^{\circ}$  u odnosu na okomicu ( $8 \pm 5$  stupnjeva). Instrument s n:d ( $8^{\circ}$ :de), n:D ( $8^{\circ}$ :di) optičkom geometrijom osvjetljava uzorak pod kutom od  $8^{\circ}$  u odnosu na okomicu ( $8 \pm 5$  stupnjeva) i sakuplja svjetlo koje se reflektiralo u svim smjerovima (slika 9.).





Slika 9. Sustavi s difuznom integracijskom sferom

Tijekom mjerenja refleksije integracijska sfera sakuplja i detektira ulazno zračenje spektrofotometrijskih zraka. Pregrade koje se nalaze u sferi sprječavaju direktne zrake s izvora zračenja da stignu do uzorka, odnosno do otvora na kojem se vrši mjerenje. Kod ovakvih uređaja pri mjerenju boje zrcalna refleksija može biti uključena ili isključena. U slučaju da želimo uključiti spekularnu komponentu reflektiranog svjetla u mjerenje, tada reflektirajuća površina s istom refleksijom kao i stijenka 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 se želi izmjeriti doživljaj i razlika u doživljaju boje koje registrira naše oko, uzimajući u obzir efekt teksture, potrebno je mjeriti s isključenom komponentom sjaja. Ako nas zanima stvarna boja, tada mjerimo s uključenim sjajem.

## 2.6.2 Izračun CIELAB koordinata boja

Međunarodna komisija za osvjetljenje (*Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE) je glavna organizacija odgovorna za standardizaciju kvantificiranja i terminologiju boja. Prvi standardi kolorimetrije bili su definirani od CIE organizacije 1931. godine i nakon toga su se nastavile formirati osnove moderne kolorimetrije.

Najusavršeniji i najčešće korišten sustav za vrednovanje boja danas je CIELAB sustav, koji predstavlja matematičku kombinaciju kartezijskog i cilindričnog sustava, kod kojeg je boja opisana sa parametrima  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$ . Koordinate CIELAB prostora boja izračunavamo iz standardnih tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z. Te vrijednosti dobivamo iz izmjerene spektralne refleksije  $R(\lambda)$ , relativne spektralne raspodjele svjetla  $S(\lambda)$ , funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante  $k$ . Normalizacijska konstanta  $k$  je određena na temelju dogovora, kojim vrijednost boje Y za idealno bijelo tijelo iznosi 100. Funkcije spektralnih vrijednosti  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  opisuju odziv oka na svjetlost određene valne duljine i definiraju CIE idealnog standardnog promatrača za vidno polje, kojeg određuje kut od  $2^\circ$  (usko vidno polje) ili kut od  $10^\circ$  (široko vidno polje).

Standardni promatrač CIE  $10^\circ$  općenito nije primjenjiv u kolorimetrijskim kalkulacijama reprodukcije boja budući da ističe i naglašava područja konstantnih boja većima nego one koje se normalno mogu naći na otiscima u boji.

CIE komisija je definirala nekoliko standardnih vrsta svjetlosti koji se koriste u kolorimetriji, D50 je standardna CIE vrsta svjetlosti koja se koristi u grafičkoj industriji dok su D65 i C standardne CIE vrste svjetlosti koje se koriste u papirnoj industriji. Numeričko vrednovanje razlike boja je važno područje kolorimetrije, koje omogućava objektivnu identifikaciju odnosa između boja. Sa standardnim vrijednostima boja X, Y i Z, svaka je boja matematički jednoznačno određena.

Za određivanje odnosa među bojama, boje moraju biti smještene u određeni definirani prostor boja, u kojem se može opisati s tri koordinate, a koje predstavljaju ton boje, kromatičnost i svjetlinu. Postoje različiti prostori boja i do sada je bilo objavljeno nekoliko matematičkih izraza za određivanje kolorimetrijske razlike boja [62]. Godine 1976. CIELAB sustav je predložen kao općenito prihvaćen sustav, da bi se normirale vrijednosti razlika u boji. Taj sustav je prilagođen na način da ima bolju percepcijsku uniformnost, što znači da su jednake udaljenosti u različitim dijelovima sustava bliže percepciji ljudskog oka. Ovo čini CIELAB

sustav boja mnogo prikladnijim za kvantitativnu interpretaciju. Nelinearna transformacija dovodi u vezu CIEXYZ sustav s CIELAB sustavom, dajući jednadžbe:

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16, \quad \text{ako je } \left( \frac{Y}{Y_n} \right) > 0.008856,$$

$$L^* = 903.3 \left( \frac{Y}{Y_n} \right), \quad \text{ako je } \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \leq 0.008856,$$

$$a^* = 500 \left[ f \left( \frac{X}{X_n} \right) - f \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \right],$$

$$b^* = 200 \left[ f \left( \frac{Y}{Y_n} \right) - f \left( \frac{Z}{Z_n} \right) \right],$$

gdje je

$$f(x) = (x)^{\frac{1}{3}}, \quad \text{ako je } x > 0.008856,$$

$$f(x) = 7,787(x) + \frac{16}{116}, \quad \text{ako je } x \leq 0.008856,$$

CIELAB sustav boja je definiran s tri koordinate :  $L^*$  predstavlja svjetlinu,  $a^*$  predstavlja crveno-zelenu os i  $b^*$  predstavlja žuto-plavu os.  $L^*=0$  predstavlja crnu, a  $L^*=100$  predstavlja bijelu. Pomicanjem boje od ishodišta prema rubu sustava, njena kromatičnost raste. Kromatičnost boje,  $C^*$ , dana je kao udaljenost između položaja boje i ishodišta, a računa se kao:

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}}$$

Ukupna razlika boja ili kolorimetrijska razlika ( $\Delta E$ ) predstavlja razliku između dvije boje u CIE sustavu. Definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja, referentnog i uspoređivanog [61]. Ukupna razlika u boji prema CIE 1976 ( $\Delta E^*_{ab}$ ) izračunava se slijedećom formulom:

$$\Delta E^*_{ab} = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

gdje su:

$$\Delta L^* = L^* - L^*_{ref},$$

$$\Delta a^* = a^* - a^*_{ref},$$

$$\Delta b^* = b^* - b^*_{ref},$$

Tijekom vremena, uočeni su nedostaci navedene fomule za  $\Delta E^*_{ab}$ . Kolorimetrijske razlike računane prema toj formuli ne koreliraju dovoljno sa vizualnim procjenama. U cilju poboljšanja korelacije između vizualnih procjena i instrumentalnog mjerenja, 1994. godine CIE je predložila revidiranu formulu pod nazivom CIEDE1994 ( $\Delta E^*_{94}$ ). Ta formula prilagođava vrijednosti svjetline, zasićenja i tona, tako što uzima u obzir faktore  $k$  i  $S$ , koji ispravljaju varijacije u percipiranoj veličini razlika boja u različitim područjima CIELAB prostora boja.

Zadnja revidirana formula za razliku u boji je CIEDE2000, koja osim svjetline, zasićenja i tona, uključuje različitosti između zasićenja i tona, zbog poboljšanja prikazivanja boja u plavom dijelu spektra, kao i faktor povećanja vrijednosti  $a^*$ , koji utječe na poboljšanje sivih boja [63]. Ukupna razlika boja prema  $\Delta E^*_{00}$  definirana je matematičkim izrazom:

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left( \frac{\Delta L'}{k_L S_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \left( \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \right) \left( \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \right)}$$

pri tome vrijedi:

- korekcija svjetlosti:

$$\Delta L' = L'_b - L'_s,$$

b = uzorak (*batch*), s = standard

$$L' = L^*$$

$$S_L = 1 + 0.015(L'_m - 50)^2/[20 + (L'_m - 50)^2]^{1/2}$$

$$L'_m = (L'_b + L'_s)/2$$

- korekcija krome:

$$\Delta C' = C'_b - C'_s,$$

$$C' = (a'^2 + b'^2)^{1/2}$$

$$a' = a^*(1 + G)$$

$$G = 0.5 \{1 - [(C^*_m)^7 / (C^*_m)^7 + 25^7]^{1/2}\}$$

$$C^*_m = (C'_s + C'_b)/2$$

- korekcija tona boje:

$$\Delta H' = 2(C'_b - C'_s)^{1/2} \sin(\Delta h'/2)$$

$$\Delta h' = h'_b - h'_s$$

$h' = \arctan(b'/a')$  , kut  $h'$  je izražen u stupnjevima od  $0^\circ - 360^\circ$

$$S_H = 1 + 0.015C'_m T$$

$$T = 1 - 0.17\cos(h'_m - 30) + 0.24\cos(2h'_m) + 0.32\cos(3h'_m + 6) - 0.20\cos(4h'_m - 63)$$

$$h'_m = (h'_s + h'_b)/2$$

- korekcija orijentacije elipsa u plavom području:

$$R_T = -\sin(2\Delta\Theta)R_C$$

$$\Delta\Theta = 30\exp\{-[(h'_m - 275)/25]^2\}$$

$$R_C = 2[C'_m{}^7 / (C'_m{}^7 + 25^7)]^{1/2}$$

Definiranje korištenja različitih formula za definiranje razlika u perceptualno uniformnim prostorima još uvijek nije u potpunosti završeno što potvrđuje niz studija koje ukazuju na određene nedostatke i daju prijedloge daljnjih modifikacija. Za potrebe računanja kolorimetrijske razlike termokromnih boja u ovom radu, koristio se izraz CIEDE2000 ( $\Delta E^*_{00}$ ). Formula za izračunavanje implementirala se u Microsoft Excel-u.

### **3 EKSPERIMENTALNI DIO**

Budući da je cilj ovog rada istražiti efekte UV-termokromnih boja (TC) koji se trenutno vrlo slabo poznaju, ispitat će se njihove fizikalne i kolorimetrijske karakteristike, njihova stabilnost i funkcionalnost, kao i što sve može narušiti te karakteristike. Cilj istraživanja usmjeren je i na razvijanje modela kojim bi se moglo osigurati veliku ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih uzoraka.

Zbog detaljne kolorimetrijske analize izabrano je 12 boja, od 4 različita proizvođača. Kroz ispitivanje kolorimetrijskih karakteristika planira se predložiti metodologija korištenja termokromnih boja te na taj način dobiti model po kojem možemo predvidjeti mogućnosti i funkcionalnost TC boja, a koji su posebno značajni s aspekta primjene. Određivanju kolorimetrijskih karakteristika uvelike je doprinjeo sustav za zagrijavanje i hlađenje, posebno konstruiran za potrebe ovog ispitivanja, kojim se detaljno mogu analizirati putanje boje u sustavu za prikazivanje boja.

#### **3.1 Izbor boja**

Eksperimentalno istraživanje obuhvatilo je ispitivanje fizikalnih i kolorimetrijskih karakteristika nekoliko različitih komercijalno dostupnih termokromnih boja, različitih vrsta i proizvođača, aktivacijskih temperatura i tehnika tiska (tablica 1.). Na slikama 10. i 11. prikazani su neki od uzoraka koji su bili otisnuti za potrebe ispitivanja tijekom ovog rada.

Potrebno je istaknuti da su posebno detaljno bile ispitane reverzibilne sitotiskarske termokromne boje UV TCX, proizvođača Coates Screen Inks (Njemačka), s aktivacijskom temperaturom od 31°C.

Za usporedbu s UV bojama korištene su CTI ofset boje, koje se suše na zraku, te Silitech Ltd. boje na vodenoj osnovi. SilitechRed-15 boja je između ostalog zanimljiva jer, naglašeno od proizvođača, ima poboljšanu postojanost na UV zračenje. A SilitechYR-65 je ireverzibilna boja koja nepovratno prelazi iz žute u crvenu boju na 65°C.

Tablica 1. Termokromne boje korištene za eksperimentalno ispitivanje

Proizvođač	Oznaka	Boja	T <sub>A</sub> (°C)	Teh.tiska	Sušenje	Rev./Irev.
Coates Screen Inks	<b>TCX B-31</b>	Plava	31°C	Sitotisak	UV	Rev.
Coates Screen Inks	<b>TCX R-31</b>	Crvena	31°C	Sitotisak	UV	Rev.
Coates Screen Inks	<b>TCX N-31</b>	Crna	31°C	Sitotisak	UV	Rev.
Sicpa	<b>SicpaRed-33</b>	Crvena	33°C	Sitotisak	UV	Rev.
Sicpa	<b>SicpaGreen-33</b>	Zelena	33°C	Sitotisak	UV	Rev.
Sicpa	<b>SicpaBlue-45</b>	Plava	45°C	Sitotisak	UV	Rev.
Sicpa	<b>SicpaBlack-10</b>	Crna	10°C	Sitotisak	UV	Rev.
Chromatic Technologies Inc.	<b>CTI Red-31</b>	Crvena	31°C	Ofset	Zrak	Rev.
Chromatic Technologies Inc.	<b>CTI Black-31</b>	Crna	31°C	Ofset	Zrak	Rev.
Chromatic Technologies Inc.	<b>CTI Mg-31</b>	Magenta	31°C	Ofset	Zrak	Rev.
SilitechLtd.	<b>SilitechRed-15</b>	Crvena	15°C	Sitotisak	Zrak	Rev.
SilitechLtd.	<b>SilitechYR-65</b>	Žuta - Crvena	65°C	Sitotisak	Zrak	Irev.



Slika 10. Fotografije otisnutih termokromnih uzoraka pri niskoj (lijevo) i visokoj (desno) temperaturi





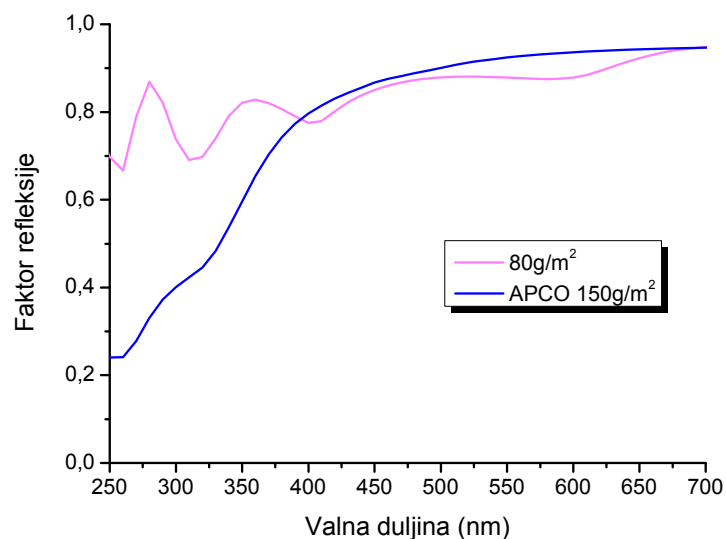
Slika 11. Fotografije otisnute termokromne boje koja reagira na temperaturu ljudskog tijela

### 3.2 Izbor tiskovne podloge

Sve su boje, osim CTI ofsetnih boja, otisnute na papiru Phoenix Imperial APCO bez dodataka optičkih bjelila gramature  $150\text{g/m}^2$ .

CTI boje otisnute su na papiru gramature  $80\text{g/m}^2$ .

Na slici 12. prikazane su krivulje spektralnih refleksija tiskovnih podloga koje su korištene za otiskivanje termokromnih boja.



Slika 12. Tiskovne podloge korištene za otiskivanje termokromnih boja

### 3.3 Tehnike tiska

TCX, Sicpa i Silitech boje otisnute su na ravnom sitotiskarskom stroju SD 05 (RokuPrint, Njemačka) korištenjem SEFAR® PET 1500 visoko-modulirane monofilamentske poliesterske mrežice 120/34Y.

CTI offset boje otisnute su na IGT Printability Tester C1 (IGT – C1) s brzinom otiskivanja od 0,3 m/s, slika 13. Debljina mokrog sloja izražena je u debljini po metru kvadratnom substrata ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), dok je debljina osušenog sloja izražena u  $\mu\text{m}$  i mjerena pomoću optičkog profilometra. Za usporedbu sa termokromnim sitotiskarskim bojama, izabrani su oni otisnuti CTI uzorci koji su im bili po gustoći obojenja najbliži.

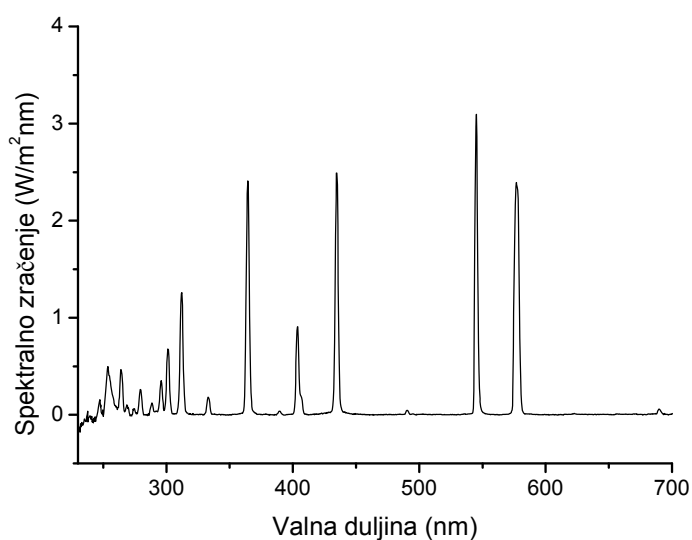


Slika 13. Plošni sitotiskarski stroj (lijevo) i IGT Printability Tester C1 (desno) [59]

### 3.4 Sušenje boja

U tablici 1. prikazan je između ostalog i način sušenja pojedinih boja. Neke boje se suše na zraku dok je većina UV sušeća. UV boje su nakon otiskivanja osušene na UV sušioniku Aktiprint L (Technigraf, Njemačka).

Spektar zračenja UV lampe u UV sušioniku Aktiprint L prikazan je na slici 14. Na sušioniku je omogućeno podešavanje količine UV zračenja koja pada na uzorak pomoću dva potencijometra. Jednim se podešava jakost lampe između 40 - 100%, a drugim brzina tekuće trake od 3 - 35 m/min. Širina tekuće trake je 120 mm. Pomoću zračnog podtlaka uzorak, koji putuje po tekućem traku, dobro prijanja za površinu trake.



Slika 14. UV sušionik Aktiprint L i izmjereni spektar zračenja UV lampe u sušioniku

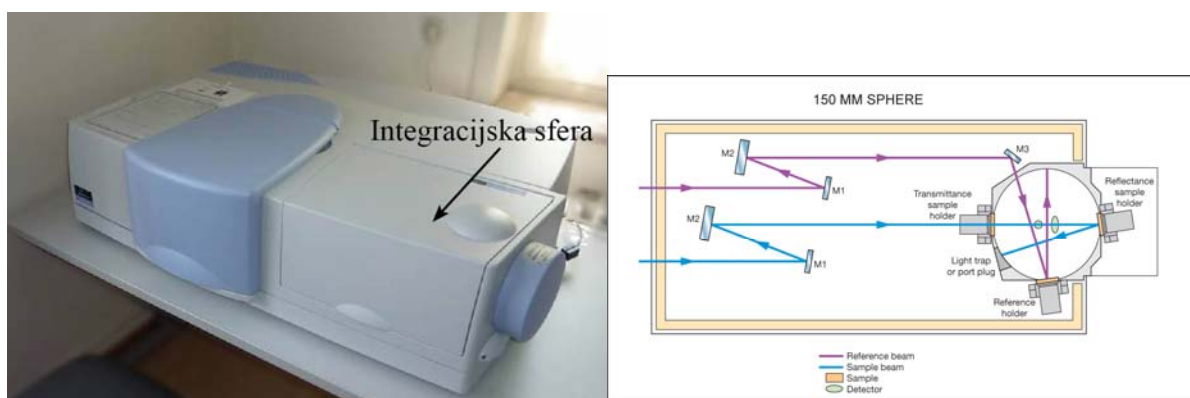
Sa UV integratorom (Technigraf, Njemačka), koji mjeri u spektralnom rasponu od 320-420 nm, izmjerena je količina UV zračenja koja pada na uzorak. Detektor na UV mjernoj sondi integratora registrira zrake i na LCD zaslonu ispisuje količinu primljene UV svjetlosti u  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Pomoću UV intergratora izmjerene su količine UV svjetlosti pri različitim brzinama tekućeg traka za različite jakosti zračenja UV lampe kako bi se odredila količina svjetlosti koja pada na uzorke u sušioniku pri određenim uvjetima (jakost zračenja UV lampe, brzina tekuće trake).

### 3.5 Spektrofotometrijsko mjerenje – određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Spektralna refleksija uzoraka mjerena je na Lambda 950 UV-VIS-NIR spektrofotometru (Perkin-Elmer) koji mjeri u valnom području od 200 do 2000 nm te koristi 150 mm integracijsku sferu u skladu s ( $8^\circ$ :di) geometrijom mjerenja (difuzna geometrija, komponenta sjaja uključena), slika 15. Integracijska sfera je interni dodatak PerkinElmer Lambda spektrofotometra, koja radi na principu difuzne refleksije.

Integracijska sfera je promjera 150 mm i sastavljena je od Spectralona<sup>®</sup>. To je kruti termoplastični materijal na bazi PTFE koji ima najveću difuznu refleksiju od svih materijala i premaza, i to 95% od 250 - 2500 nm, i 99% od 400 – 1500 nm [64]. Dva detektora ugrađena su u unutrašnje površine integracijske sfere. Tijekom mjerenja refleksije, integracijska sfera sakuplja i detektira ulazno zračenje spektrofotometarskih zraka te šalje informacije UVWinLab softveru. Integracijska sfera djeluje u dva smjera, s uključenim sjajem ( $8^\circ$ /di) ili s isključenim sjajem ( $8^\circ$ /de).

Ovakav veliki instrument istraživačkog stupnja ima odgovarajuću dugoročnu stabilnost koja je potrebna za ovaj eksperiment temperaturnih ciklusa. Također, daje dobru mogućnost za dodatnu opremu koja se koristi tijekom ovog ispitivanja, tj. za sustav hlađenja/zagrijavanja.



Slika 15. UV-VIS-NIR spektrofotometar Lambda 950 Perkin Elmer sa shematskim prikazom 150 mm integracijske sfere [82]

### 3.6 Sustav zagrijavanja i hlađenja

Sustav za hlađenje/zagrijavanje posebno je dizajniran za ovo eksperimentalno istraživanje i mjerenje termokromnih boja.

Otisnuti uzorci su hlađeni/zagrijavani na bakrenoj pločici (EK Water Blocks, EKWB d.o.o, Slovenija). Sustav je dizajniran za hlađenje procesora i grafičkih kartica na računalima velike snage. Upotrebljen je samo osnovni dio ovog mehanizma za vodeno hlađenje, bakrena pločica, dok je ostali dio sustava realiziran termostatičnim cirkulatorom koji omogućuje zagrijavanje i hlađenje površine bakrene pločice, slika 16. Osnovna pločica načinjena je od elektrolitičkog bakra poliranog do  $\pm 0,7 \mu\text{m}$  debljine. Voda cirkulira kroz vrlo tanki kanal, koji je načinjen od akrilnih materijala unutar pločice. Površina bakra je na vrhu vrlo tanka te je prednost u tome da je potrebna mala udaljenost za prijenos temperature od vode kroz pločicu te na kraju na uzorak.



Slika 16. Termostatični cirkulator, način mjerenja s prednjim pogledom na bakrenu pločicu s uzorkom

Temperatura površine bakrene pločice mijenjana je cirkulacijom termostatički kontrolirane vode u kanalu unutar bakrene pločice. Upotrebljeni termostatični cirkulator omogućuje da temperatura vode bude podešena na točnost od desetinke stupnja.

Za temperature iznad  $80^{\circ}\text{C}$  korištena je bakrena pločica koja se elektronski zagrijava (slika 17.). Temperatura je provjeravana pomoću infracrvenog termometra (BASETech), za nekontaktna mjerenja temperature od  $-33^{\circ}\text{C}$  do  $+220^{\circ}\text{C}$ . Pretpostavlja se da je odstupanje točnosti temperature na uzorcima koji su mjereni u bliskom kontaktu sa pločicom koja je zagrijavana i hlađena, na oba uređaja, manje od  $1^{\circ}\text{C}$ .



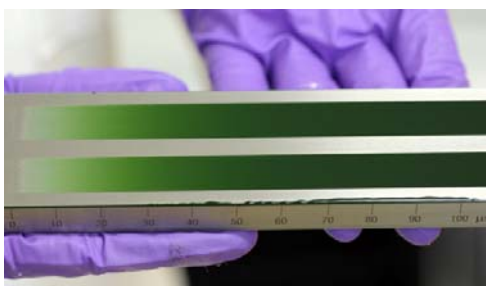
Slika 17. Grijač koji je korišten za mjerenja iznad  $80^{\circ}\text{C}$  s elektronski zagrijavanom bakrenom pločicom

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Određivanje veličine čestica i debljine nanosa boje

#### 4.1.1 Grindometar

Grindometar (slika 18.) je brza metoda za određivanje veličine čestica, ali samo najvećih čestica u mokroj disperziji boje, dok nije pogodna za određivanje prosječne raspodjele veličine čestica. Stupanj disperzije izražava se u mikronima ili po Hegmanu (0 Hegman = 100 mikrona, velična čestica). Grindometarske vrijednosti veličina najvećih termokromnih pigmentnih čestica kod TCX boja iznosi oko 12  $\mu\text{m}$ , kod Sicpa boja oko 3  $\mu\text{m}$  te kod CTI offset boja oko 1,5  $\mu\text{m}$ .



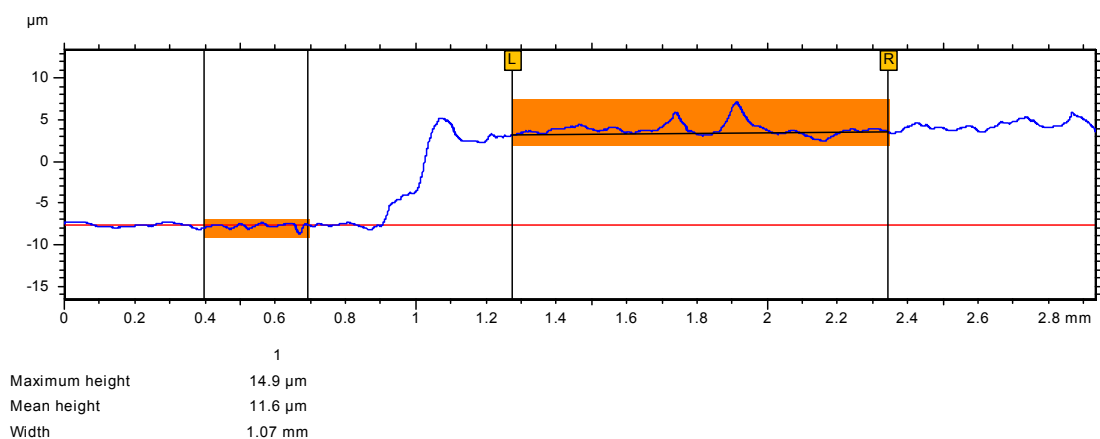
Slika 18. Grindometar

#### 4.1.2 Profilometar

Debljine osušenih slojeva TCX boja izmjerene su na profilometru Talysurf (Rank Taylor Hobson Series 2) kako bi se dobio uvid prosječne debljine otisaka.

Tablica 2. Profilometarske vrijednosti prosječne debljine otisaka (H)

	<b>maxH (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>meanH (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>deltaH (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>prosječna H(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	14,47	11	3,47
<b>standardna devijacija (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,41	2,18	1,79



Slika 19. Primjer izmjerene otiska TCX uzorka na profilometru

Debljina UV osušenog sitotiskarskog sloja iznosi oko  $11 \pm 2$  µm. Prema tome, najveći pigmenti TCX boja trebaju ispuniti cijelu debljinu osušenog sloja.

### 4.1.3 Optički mikroskop i slikovna analiza

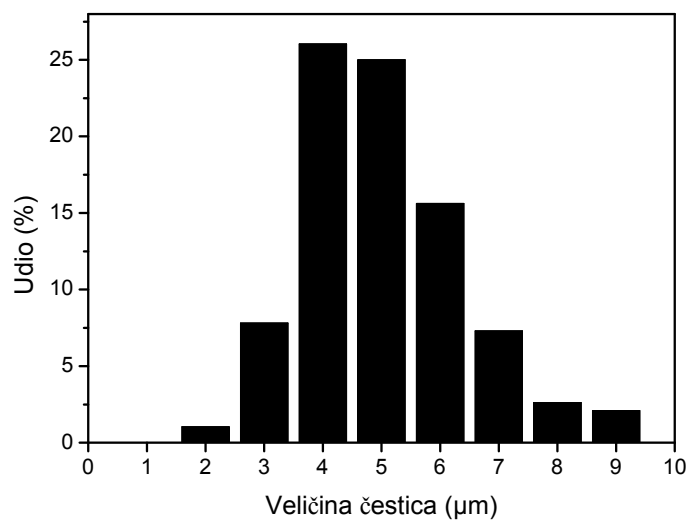
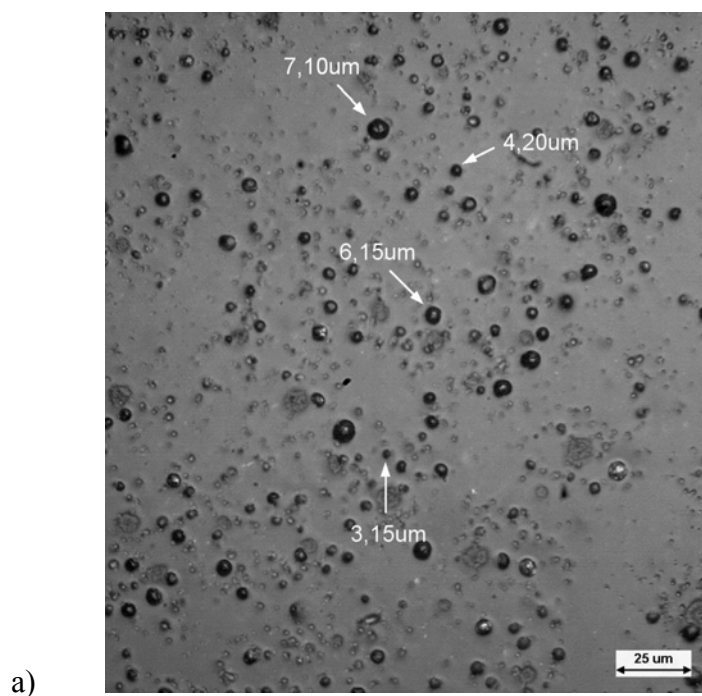
Veličina čestica TCX boje određena je pomoću slikovne analize optičkih mikrosnimaka. U tu svrhu uzorci su pripremljeni tako da je tanki sloj boje nanešen na komad staklene pločice i zatim posušen. Osušeni sloj sniman je zatim pomoću optičkog mikroskopa na svijetlom polju. Na mikrosnimkama je zatim određivana prosječna veličina čestica pomoću ImageJ programa za analizu slika.

Fotomikrografska slika crne TCX termokromne boje dobivene na svijetlom polju prikazana je na slici 20a). Čestice pigmentata imaju okruglu geometriju. Njihova raspodjela je ocijenjena pomoću slikovne analize mikrosnimaka. Rezultati su prikazani na slici 20b). Raspodjela veličine čestica je asimetrična s maksimumom na 4 µm, preciznije, veličina 26% čestica je između 3.5 i 4.5 µm. Međutim, to nije prosječna veličina čestica. S obzirom na široku populaciju velikih čestica, njihova prosječna veličina je pomaknuta na 5.0 µm.

Najveće čestice su promjera oko 9,5 µm što je manje nego vrijednosti očitane pomoću grindometra. Vrlo je vjerojatno da transparentna polimerna ovojnica mikrokapsuliranog termokromnog kompozita ne može biti prepoznata kao dio termokromne kapsule. Takva pretpostavka povećala bi za nekoliko µm širinu termokromne pigmentne čestice.

Stoga, razlika je u debljini ovojnice oko kapsule. Praktički ista raspodjela veličine čestica dobivena je na fotomikrografskim slikama iste termokromne boje na tamnom polju. Slični rezultati dobiveni su i za plavu i crvenu TCX termokromnu boju.





Slika 20. Mikrosnimka crne TCXN-31 termokromne boje na svijetlom polju (a) i grafički prikaz raspodjele veličine čestica (b)

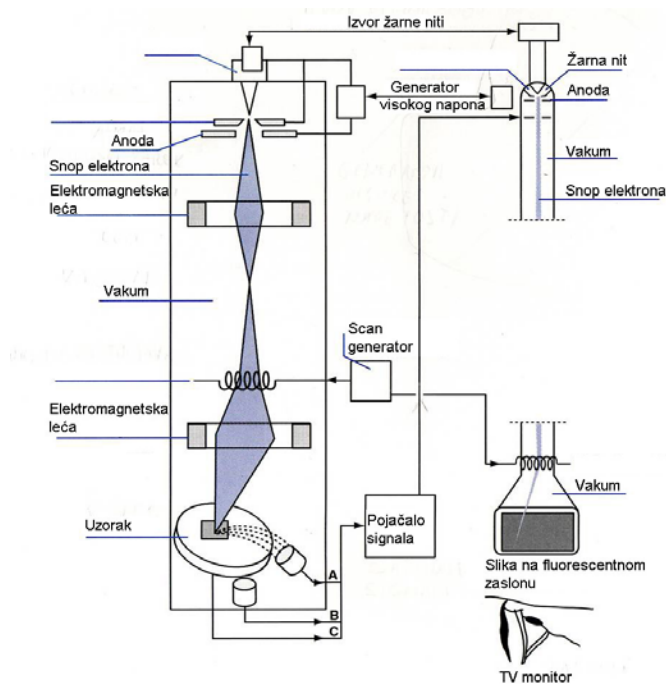
#### **4.1.4 Pretražni elektronski mikroskop (*Scanning electron microscope - SEM*)**

Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm i povećanje od čak 1.000.000 puta.

Kod transmisijskog elektronskog mikroskopa kao izvor elektrona služi tzv. elektronski top. Elektronski top građen je od skupa elektroda koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20.000 i 100.000 volti. Elektroni se izbijaju iz katode udarcima pozitivnih iona ili žarenjem. Pozitivno nabijena elektroda, anoda, privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor.

Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona [65]. Konačna slika predmeta projicira se na zaslon koji je prevučen tzv. fluorescentnim kemikalijama kao što su sulfidi cinka ili kadmija. Takve tvari emitiraju svjetlost proporcionalno broju elektrona koji padne na njih, (slika 21.).

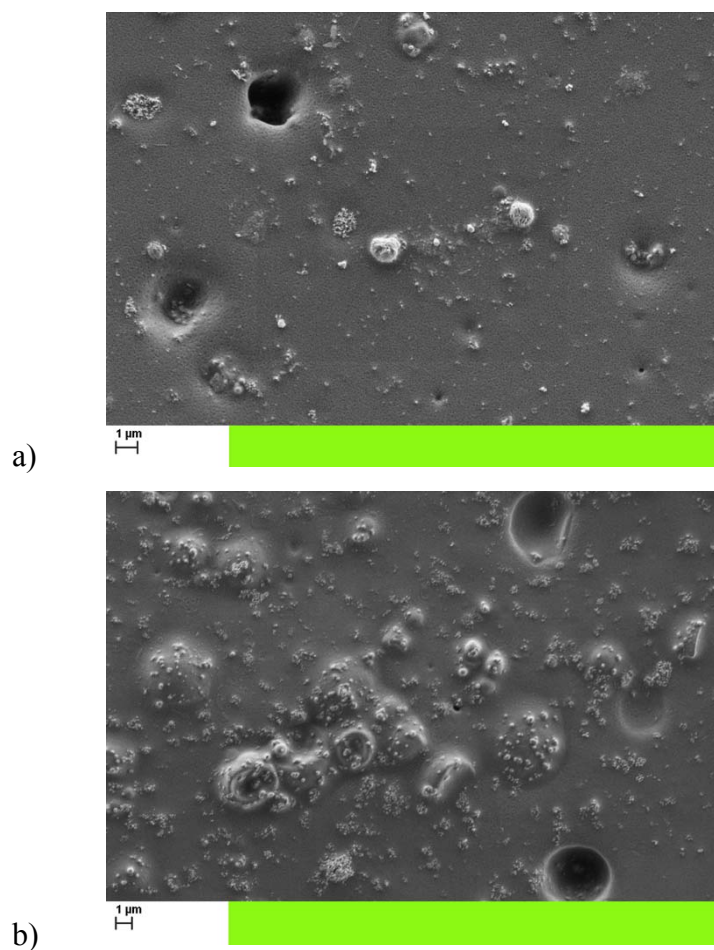
Pri izlaganju uzorka snopu elektrona nastaju dvije osnovne pojave koje su važne za nastanak slike: elektroni prolaze kroz uzorak (zbog toga uzorak mora biti vrlo tanak) ili se na njemu raspršuju u različitim smjerovima. Dijelovi uzorka koji su deblji ili veće gustoće općenito će raspršiti više elektrona nego tanji uzorci ili uzorci manje gustoće. Ova pojava raspršenja snopa elektrona na uzorku omogućava stvaranje kontrasta na elektronsko-mikroskopskoj slici. Kod pretražnih elektronskih mikroskopa na uzorak se projicira uzak snop elektrona koji se pomiče ("pretražuje") po njegovoj površini. Pri tome, može doći do raspršivanja elektrona na uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Ovi raspršeni i sekundarni elektroni se zatim sakupljaju i detektiraju pomoću posebnog elektroničkog uređaja. Pri tome svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu. Također, što veći broj elektrona uređaj detektira točka je svijetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Pretražni elektronski mikroskopi koriste se za istraživanje površina i oni stvaraju detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine promatranog objekta.



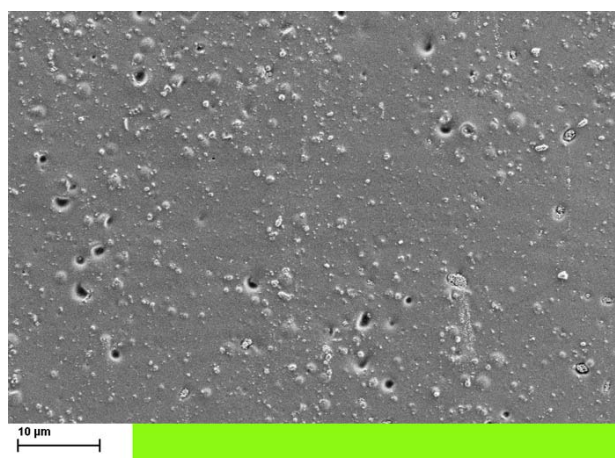
Slika 21. Shematski prikaz rada pretražnog elektronskog mikroskopa [65]

Kod promatranja otisnutih uzoraka boje, u slučaju kada se želi vidjeti veći broj čestica pigmentata gornji sloj veziva može se selektivno izjetkati kisikovom plazmom. Jetkanjem se uklanja vezivo od pigmentata djelovanjem plina (kisikove plazme) kojim djelujemo na površinu uzorka određeno vrijeme. Na taj način i čestice pigmentata najgornjeg sloja mogu biti dobivene na SEM mikrosnimkama. Ova metoda često se koristi za detektiranje raspodjele i orijentacije čestica u polimernoj matrici [66,67].

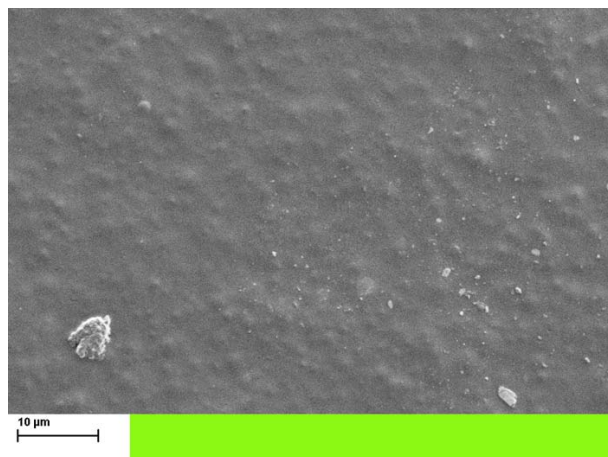
Termokromne pigmentne čestice analizirane su uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa (Karl Zeiss Supra 35 Scanning Electron Microscope).



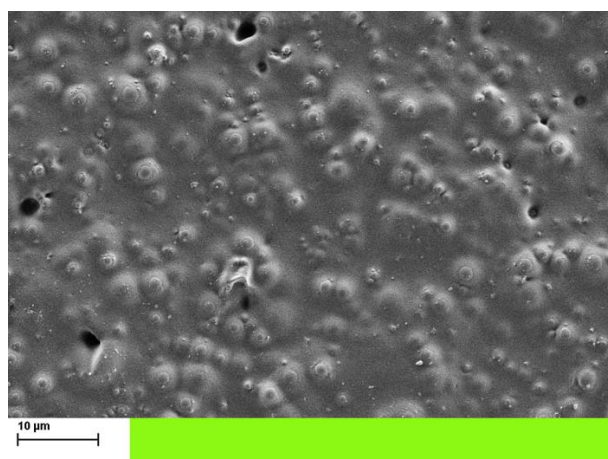
Slika 22. SEM snimke TCXB-31 (a) i TCXR-31 (b) uzoraka



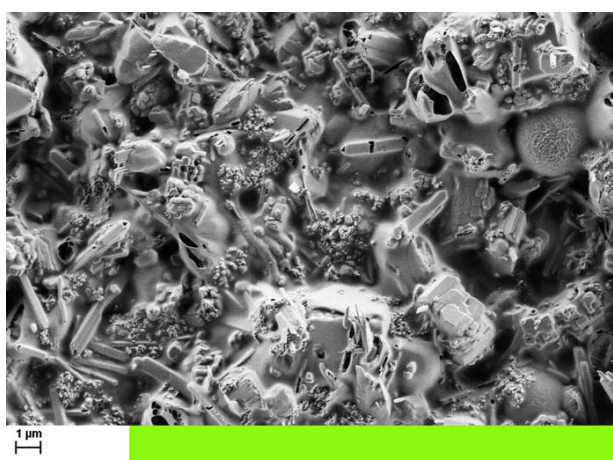
Slika 23. SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka



Slika 24. SEM snimka CTIMg-31 uzorka



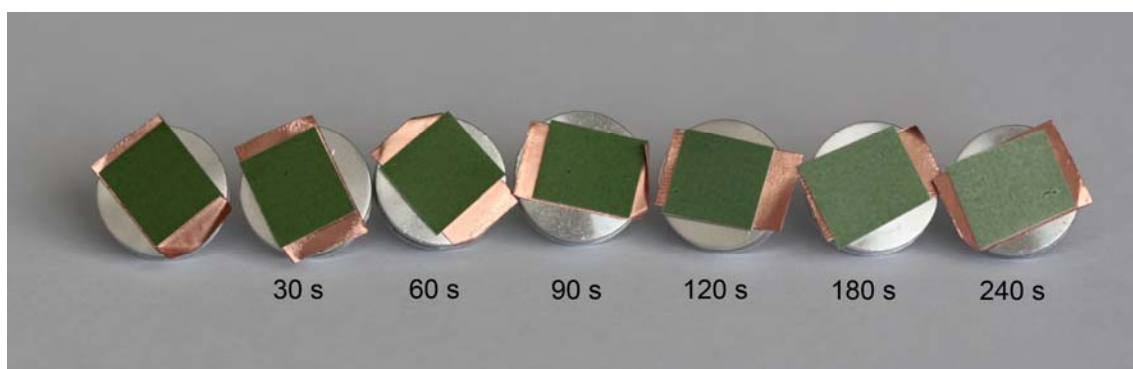
Slika 25. SEM snimka SilitechRed-15 uzorka



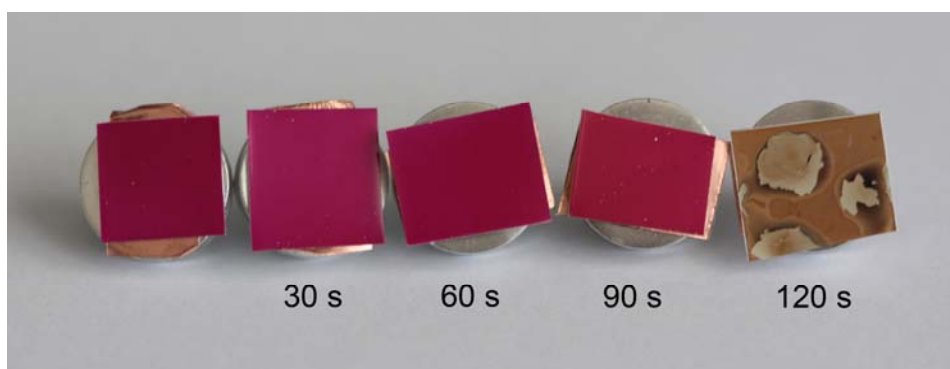
Slika 26. SEM snimka SilitechYR-65 uzorka

Budući da je na osušenim uzorcima bio vidljiv samo mali broj čestica na samoj površini, veći broj čestica učinjen je vidljiv kada je gornji sloj veziva selektivno izjetkan kisikovom plazmom.

Na slikama od 27. do 30. prikazani su pripremljeni nejetkani i jetkani uzorci za SEM. Uzorci su zbog jetkanja pripremljeni na način da su otisnuti na aluminijsku ploču, umjesto na papir te zatim zalijepljeni na provodnu bakrenu traku.



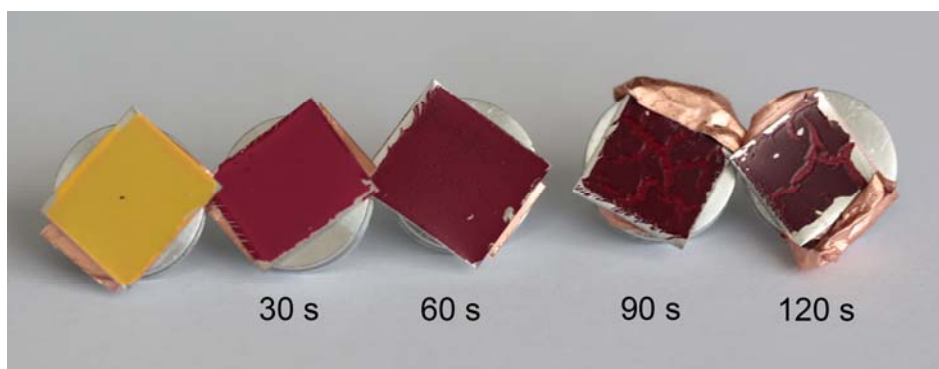
Slika 27. Nejetkan i jetkani SicpaGreen-33 uzorci pripremljeni za SEM sa označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)



Slika 28. Nejetkan i jetkani CTIMg-31 uzorci pripremljeni za SEM s označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)



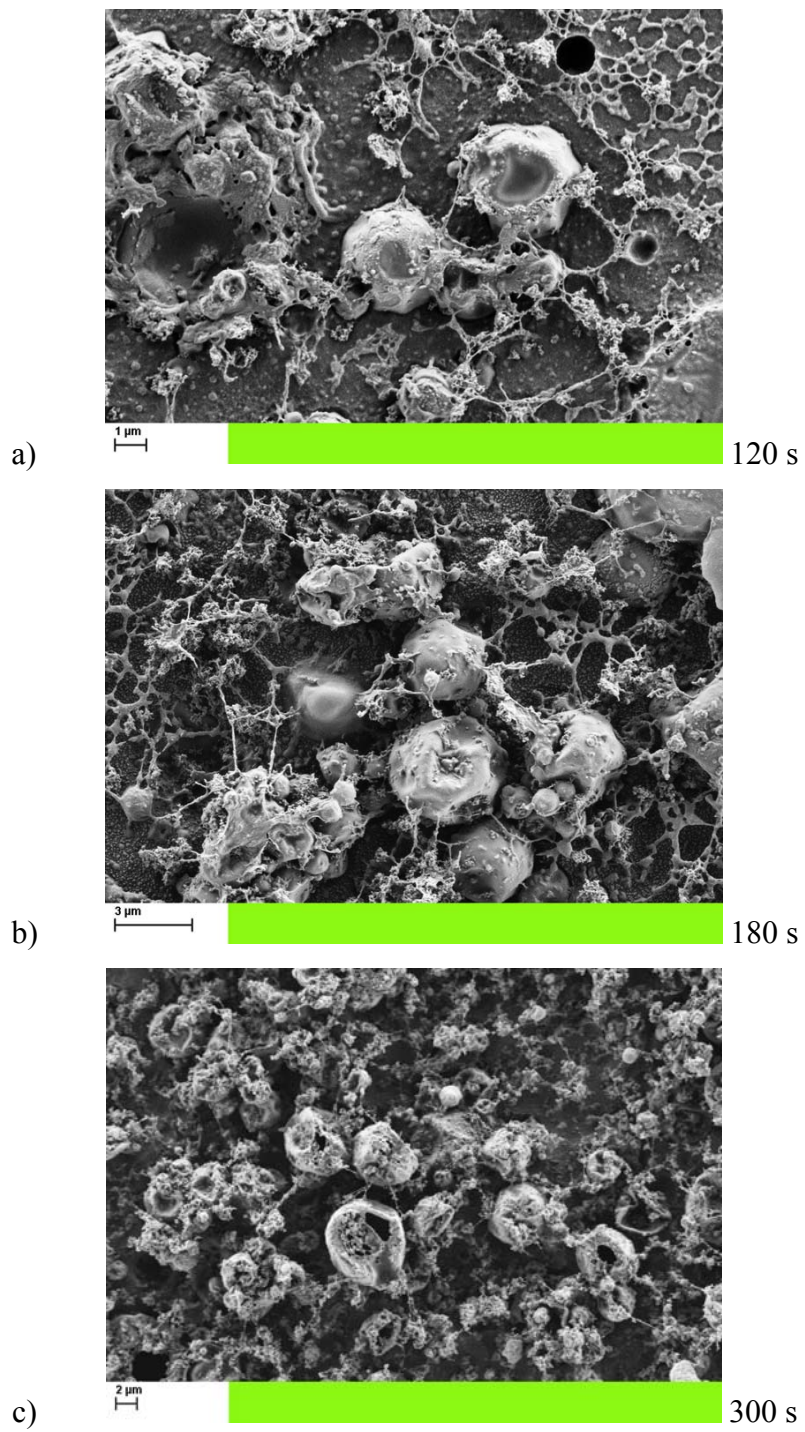
Slika 29. Nejetkan i jetkan (300 sekundi) TCXB-31 uzorak pripremljen za SEM



Slika 30. Nejetkan i jetkani SilitechYR-65 uzorci pripremljeni za SEM s označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)

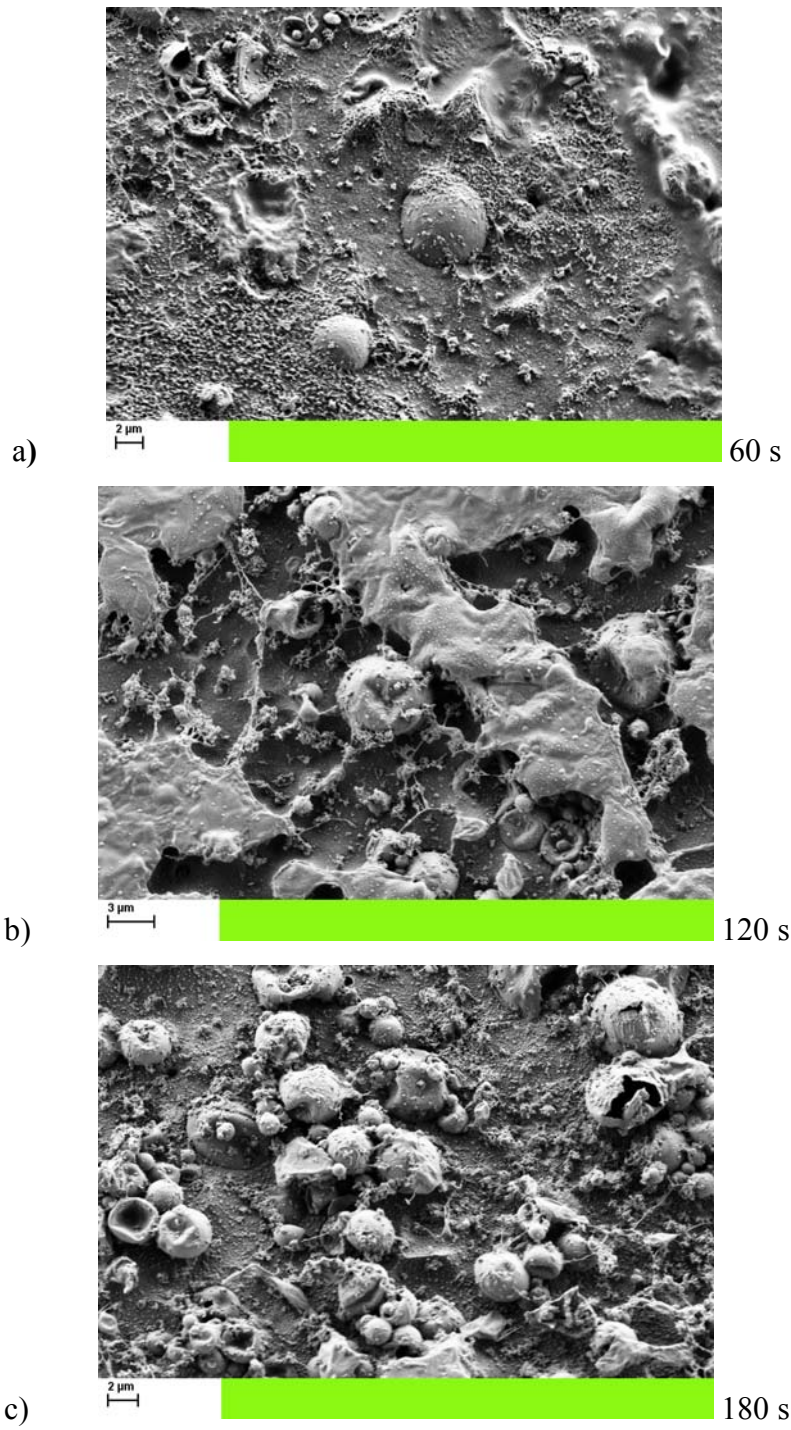
Plazma je stvorena u staklenoj Pyrex cijevi koja je indukciono spojena s RF generatorom koji djeluje na frekvenciji od 27,12MHz i snagom od 200 W. Pritisak kisika bio je 75 Pa. Proces se zasniva na selektivnoj interakciji čestica aktivnog plina sa slojem boje. Selektivnost procesa jetkanja postiže se zbog različite oksidacijske mogućnosti polimernog veziva i termokromnog pigmenta. Uklanjanje najvišeg sloja polimernog veziva u UV osušenoj termokromnoj tiskarskoj boji izvršeno je u nekoliko minuta. Na taj su način na SEM mikrosnimkama dobivene termokromne čestice pigmenta najgornjeg sloja.



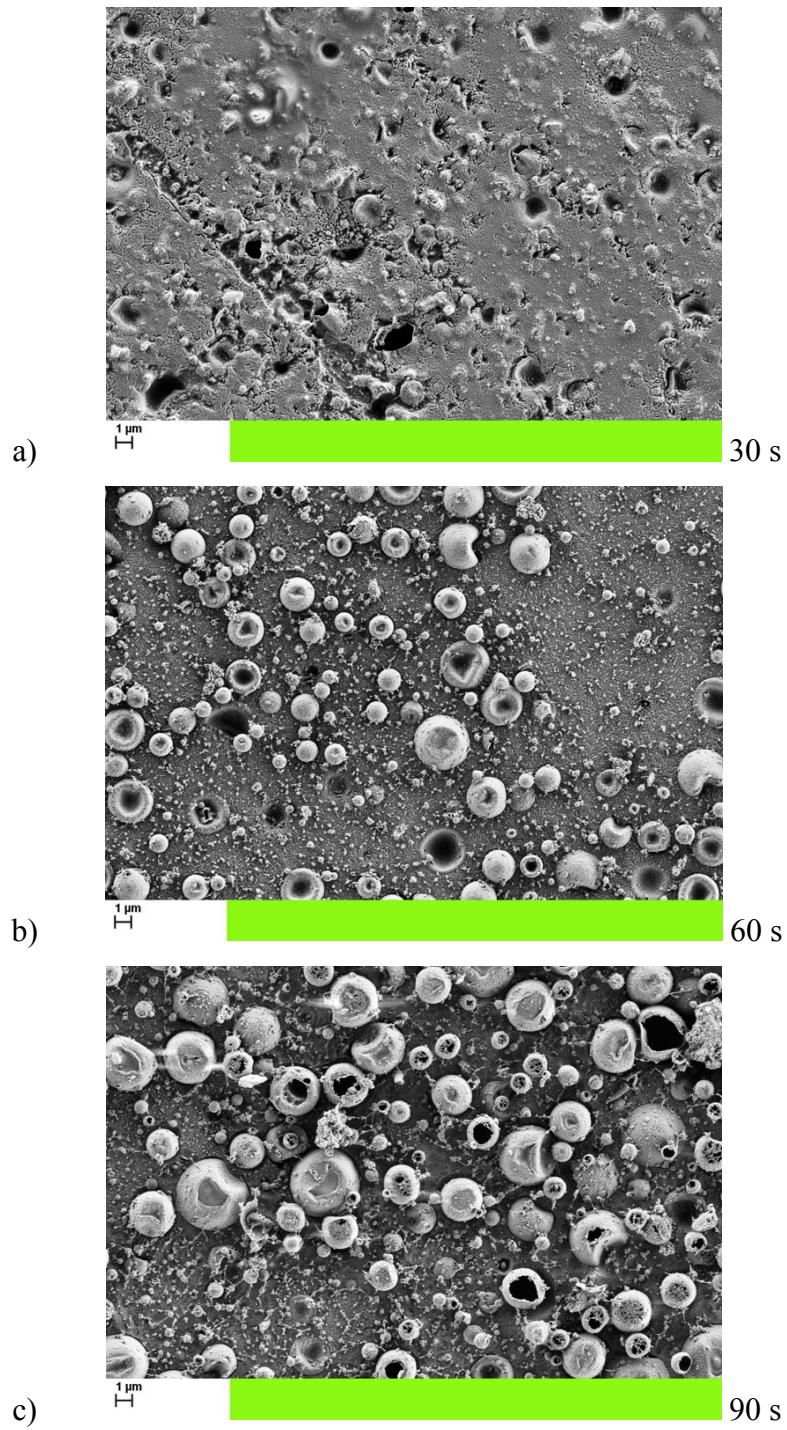


Slika 31. SEM snimke TCXB-31 uzorka, jetkan 120 s (a), 180 s (b) i 300 s (c)



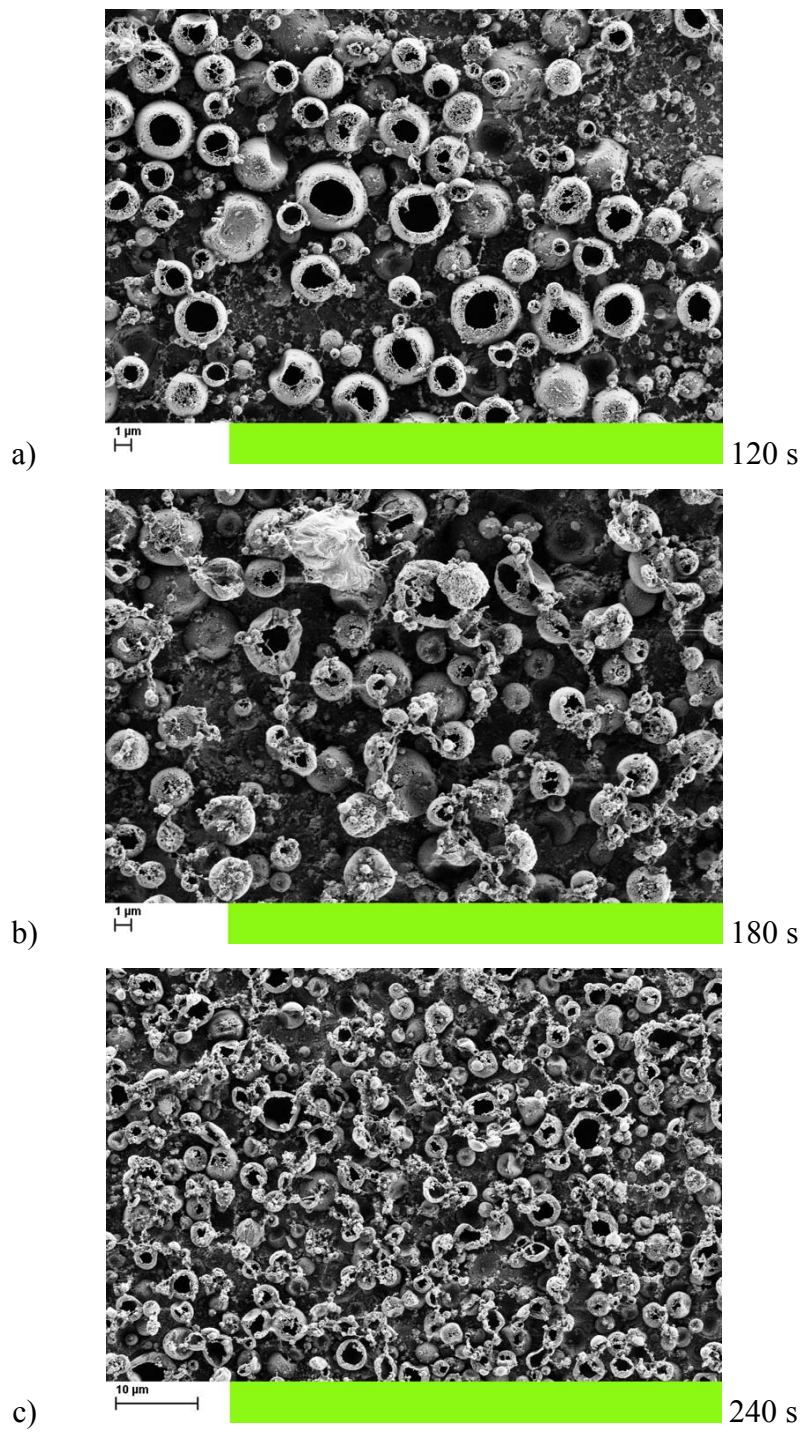


Slika 32. SEM snimka TCXR-31 uzorka, jetkan 60 s (a), 120 s (b) i 180 s (c)

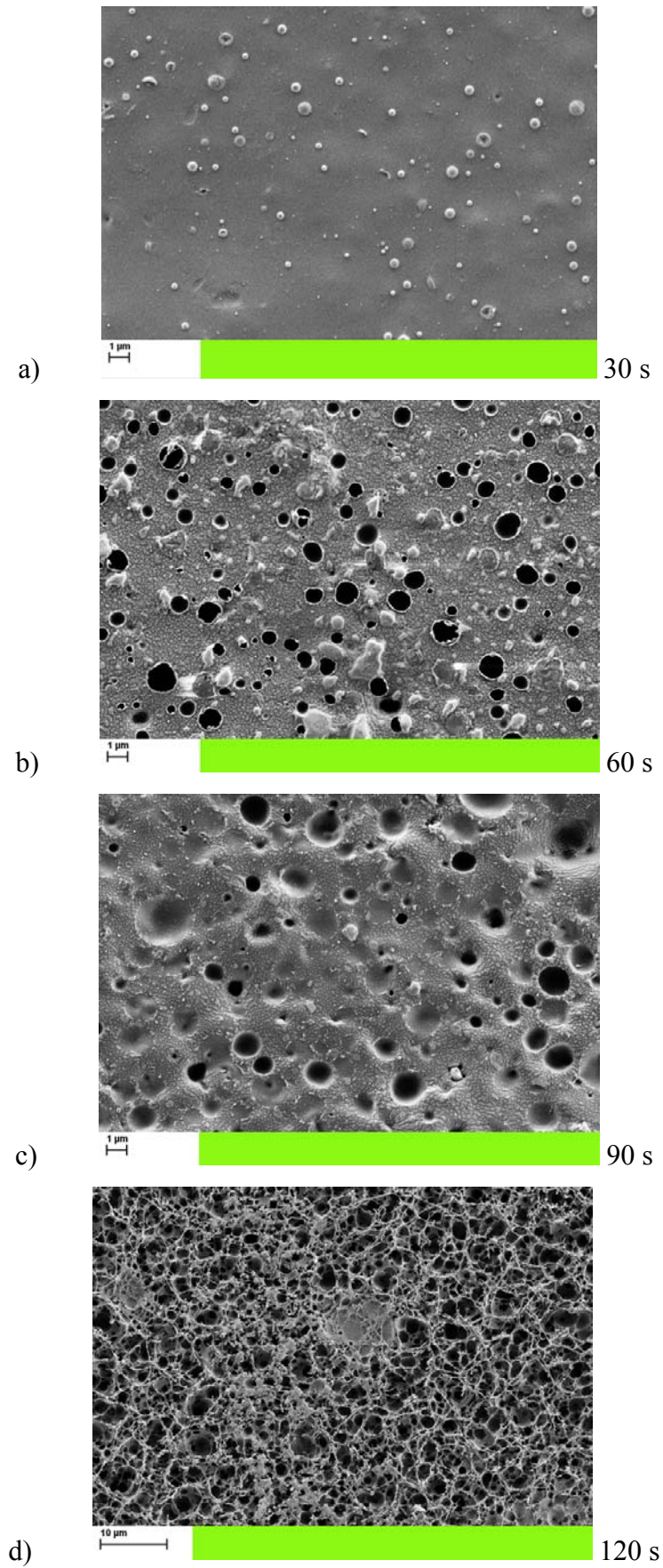


Slika 33. SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b) i 90 s (c)



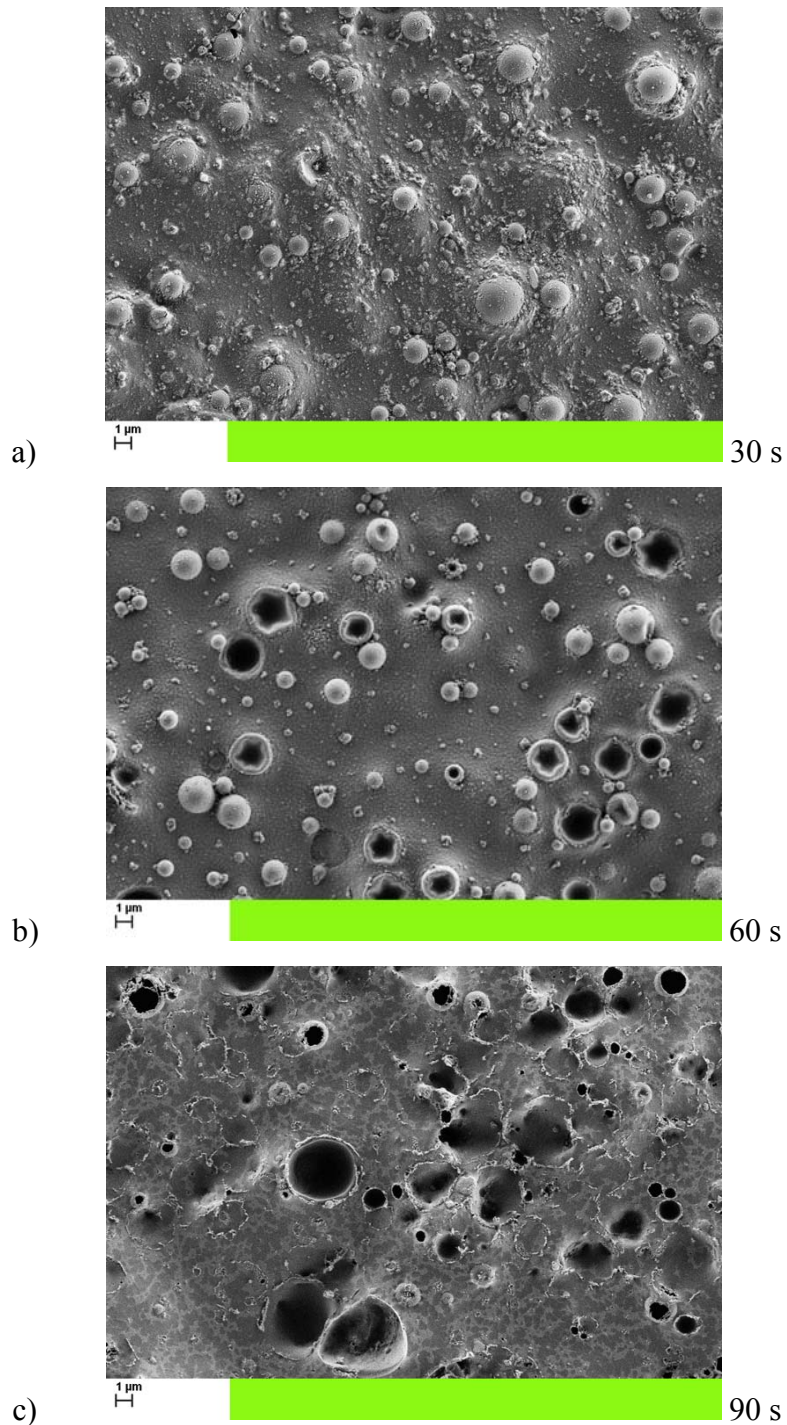


Slika 34. SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka, jetkan 120 s (a), 180 s (b) i 240 s (c)



Slika 35. SEM snimka CTIMg-31 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b), 90 s (c) i 120 s (d)





Slika 36. SEM snimka SilitechRed-15 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b) i 90 s (c)

Na slikama od 22. do 26. prikazani su nejetkani termokromni uzorci.

Površina tih netretiranih uzoraka prikazuje neke elemente okruglog obrisa s nekoliko  $\mu\text{m}$  debljine. To su termokromne pigmentne čestice, tj. mikrokapsulirani termokromni kompoziti. Najmanje čestice koje su vidljive na površini mogle bi biti neki aditivi ili eventualno neki neukapsulirani kompozit. Granica između čestica i veziva nije vidljiva, što pokazuje da su sve

čestice poprilično dobro prekrivene vezivom. Zbog toga se odlučilo uzorke podvrgnuti selektivnom jetkanju kisikovom plazmom.

Tijekom izlaganja slaboj ioniziranoj kisikovoj plazmi prvo je jetkanjem uklonjen najviši sloj materijala s najmanjom oksidacijskom mogućnošću. Za TCX uzorke to je vidljivo nakon 60 sekundi, slika 32.a, dok je kod ostalih uzoraka (Sicpa, CTI i Silitech) termokromni površinski sloj uklonjen u još kraćem vremenu, nakon 30 sekundi tretiranja plazmom (slike 33.a, 35.a i 36.a). Tijekom uklanjanja površinskog sloja gornje čestice pigmenta postaju vidljive, a njihove se ovojnice pojavljuju netaknute. Uklanjanjem pokrova veziva mijenja se izgled uzorka, ali on još uvijek zadržava svoju originalnu boju i dobro reagira na promjene u temperaturi.

Međutim, dužim izlaganjem intenzitet boje se gubi i nema reakcije na temperaturne promjene. Primjeri takvih uzoraka prikazani su npr. na slikama 31.c, 32.c, 33.c, 35.c i 36.c. SEM mikrosnimke površine TCX uzorka nakon 180 sekundi tretiranja kisikovom plazmom pokazuju nekoliko pigmenta na površini s opsežno izjetkanim vezivom. Polimerne ovojnice termokromnih kapsula uništene su u velikoj mjeri. Termokromni kompozit u takvim kapsulama nije zaštićen od vanjskih utjecaja i karakteristike boje na uzorku su nepovratno, ireverzibilno, uništene. Kod drugih uzoraka to vrijeme je znatno kraće, već nakon 90 sekundi vidljive su kapsule uništene u velikoj mjeri.

Kada se premazi konvencionalnih pigmenta selektivno jetkaju kisikovom plazmom, pigmentne čestice se pojavljuju na površini na određenom eksponiranju i moguće je odrediti njihovu raspodjelu veličine čestica. To je jedna od nekolicine pogodnih direktnih metoda za kvantitativno određivanje stanja disperzije pigmenta u takvim premazima [66]. Konvencionalni pigmenti su relativno stabilni prema aktiviranim neutralnim kisikovim radikalima koji su odgovorni za selektivno jetkanje kod slabo ionizirane kisikove plazme [68,69].

Situacija je međutim različita u sustavima s termokromnim pigmentima: vrijeme eksponiranja potrebno za jetkanje i uklanjanje dovoljne količine veziva, predugo je za ovojnica polimerne čestice. Kada je ovojnica uništena, istovremeno se mijenjaju i čestice pigmenta pa se metoda ne može primijeniti za određivanje raspodjele veličine čestica. Međutim, ovaj eksperiment pokazuje da je polimerna ovojnica puno stabilnija na selektivno jetkanje nego što je to samo vezivo. Energija molekularnih veza u polimernoj zaštitnoj kapsuli je mnogo veća nego što je ona unutar veziva.

## 4.2 Rezultati ciklusa mjerenja termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije

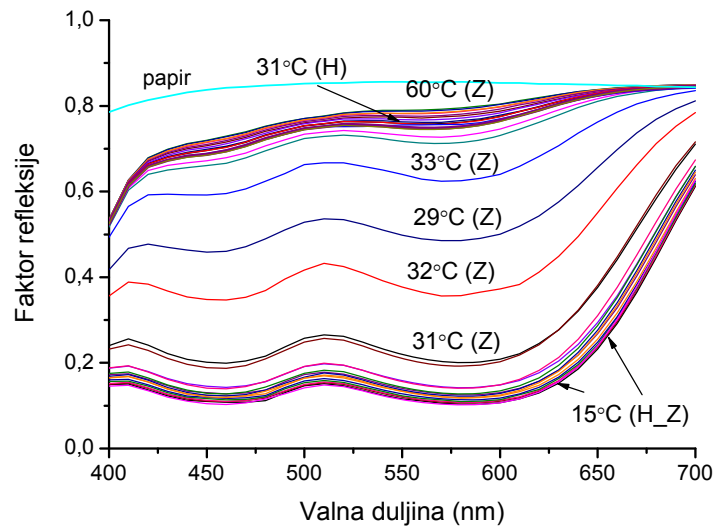
Termokromni uzorci mjereni su u različitim ciklusima mjerenja ovisno o temperaturi aktivacije  $T_A$  (tablica 3.).

Svi uzorci boja, osim SilitechYR-65 koja je ireverzibilna, obojeni su na nižim temperaturama i obezbojeni na višim temperaturama.

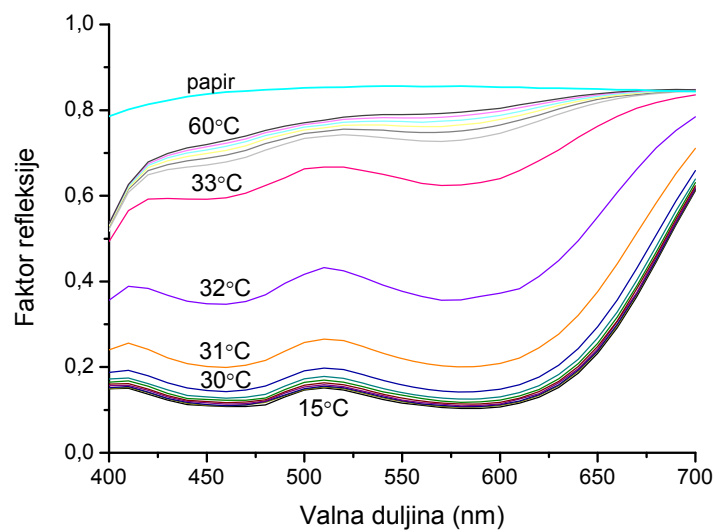
Kako bi se prikazalo kako termokromne tiskarske boje mijenjaju svoje stanje, odnosno boju, na različitim temperaturama korišteni su prikazi krivulja spektralne refleksije kao i CIELAB sustav boja.

Tablica 3. Ciklusi mjerenja termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije

Uzorak	Ciklus mjerenja (zagrijavanje i hlađenje)
TCXR-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
TCXB-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
TCXN-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
SicpaRed-33	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
SicpaGreen-33	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
SicpaBlue-45	20 - 60°C (20-34 po 2°C, 34-50 po 1°C, 50-60 po 5°C)
SicpaBlack-10	8 - 50°C (8-35 po 1°C, 35-50 po 5°C)
CTIRed-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
CTIBlack-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
CTIMg-31	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
SilitechRed-15	8 - 40°C (8-30 po 1°C, 30-40 po 5°C)
SilitechYR-65	15 - 85°C (samo zagrijavanje, od 55-75 po 1°C, ostalo po 5°C)

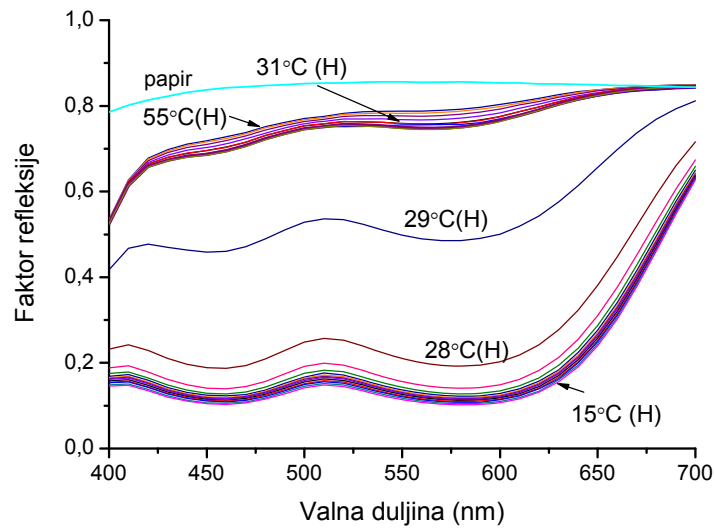


Slika 37. Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, zagrijavanje (Z) i hlađenje (H)

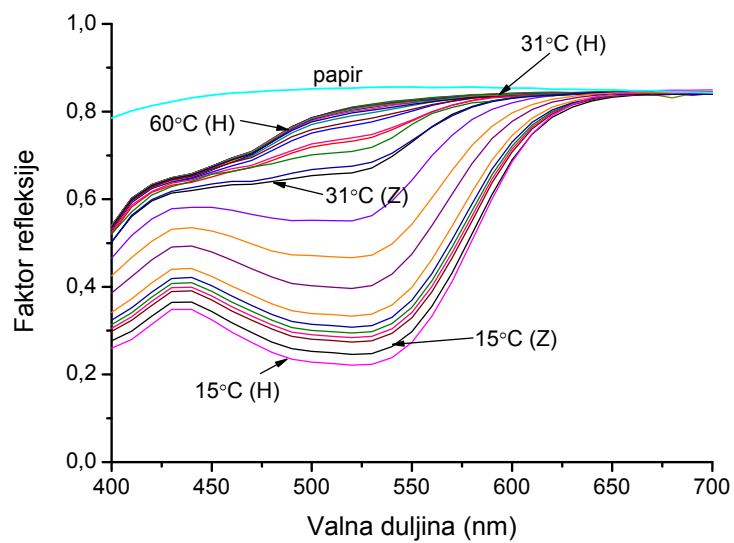


Slika 38. Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, zagrijavanje

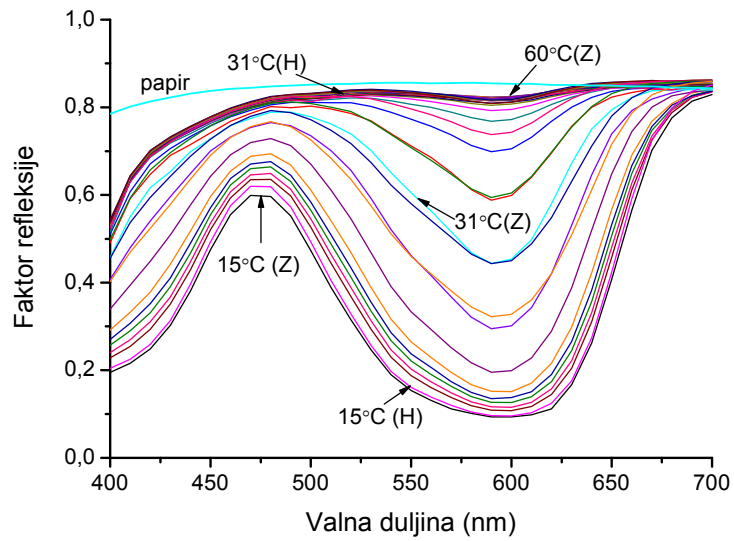




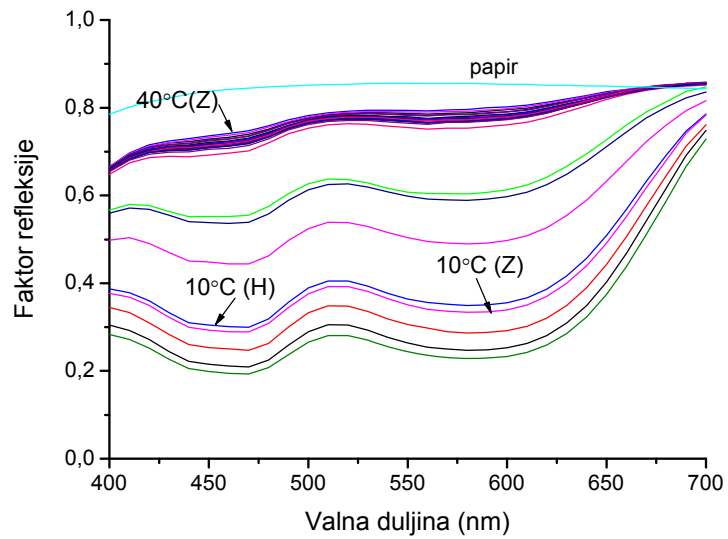
Slika 39. Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, hlađenje



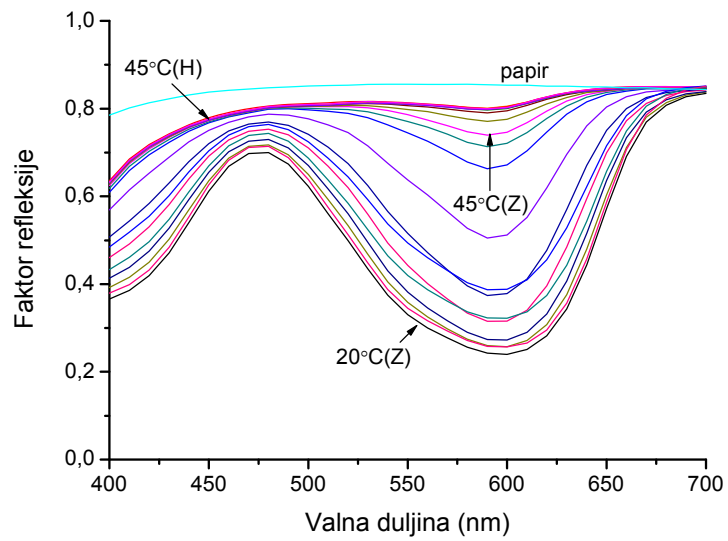
Slika 40. Krivulje spektralne refleksije TCXR-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje



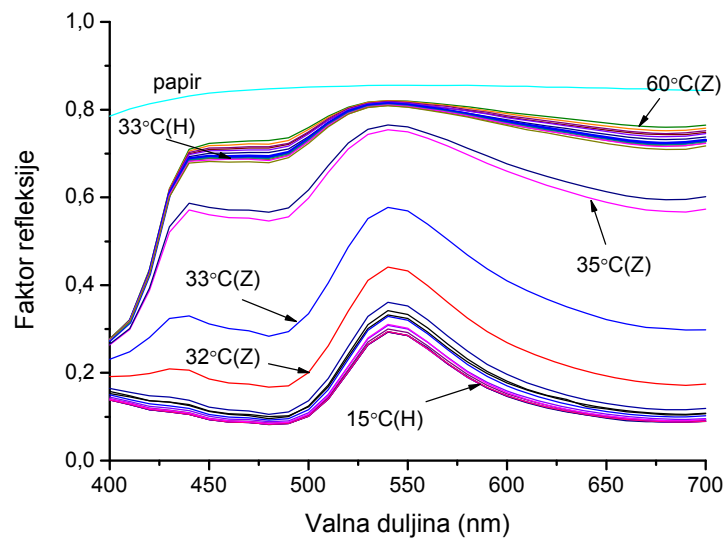
Slika 41. Krivulje spektralne refleksije TCXB-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje



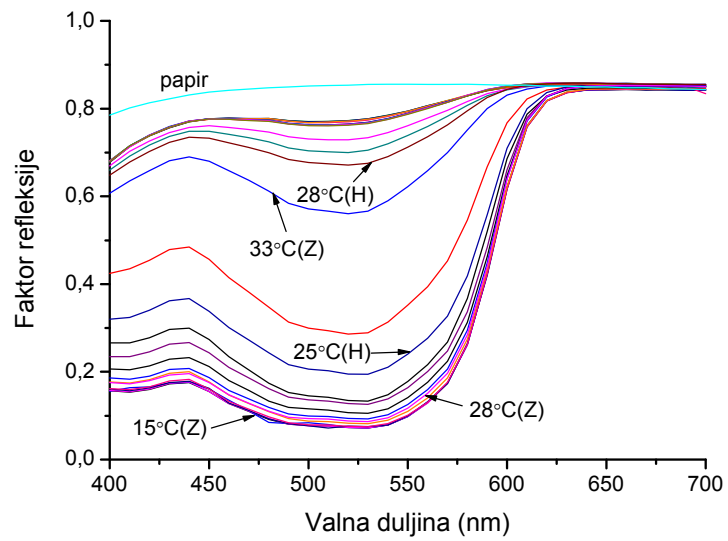
Slika 42. Krivulje spektralne refleksije SicpaBlack-10 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



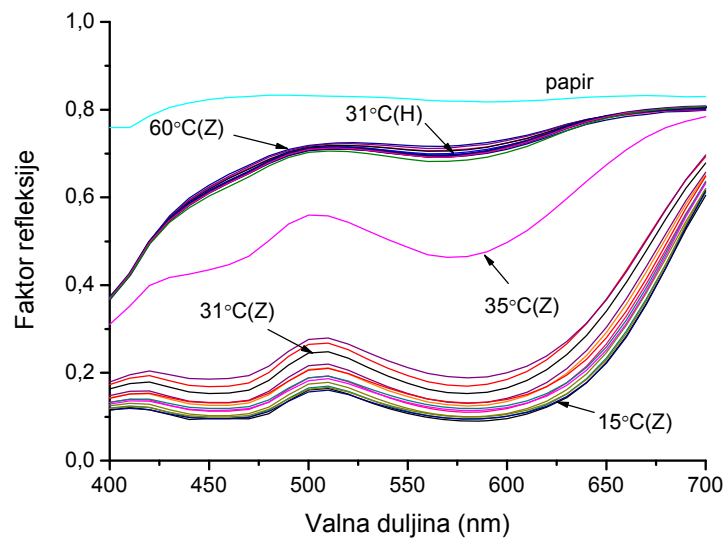
Slika 43. Krivulje spektralne refleksije SicpaBlue-45 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



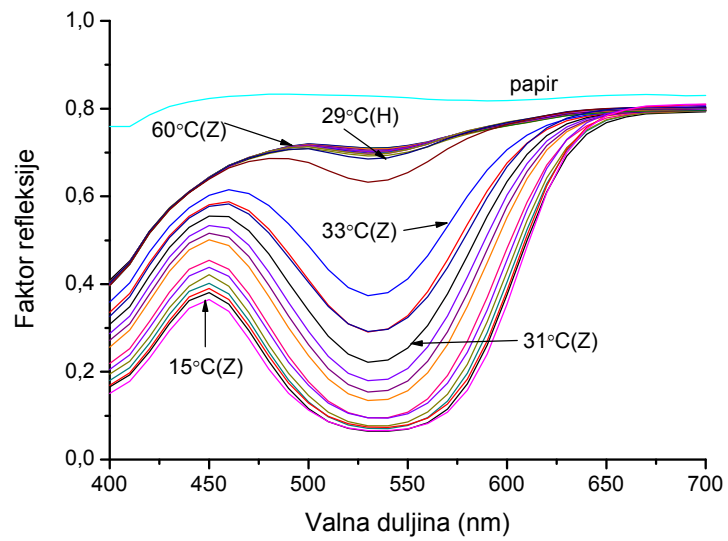
Slika 44. Krivulje spektralne refleksije SicpaGreen-33 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



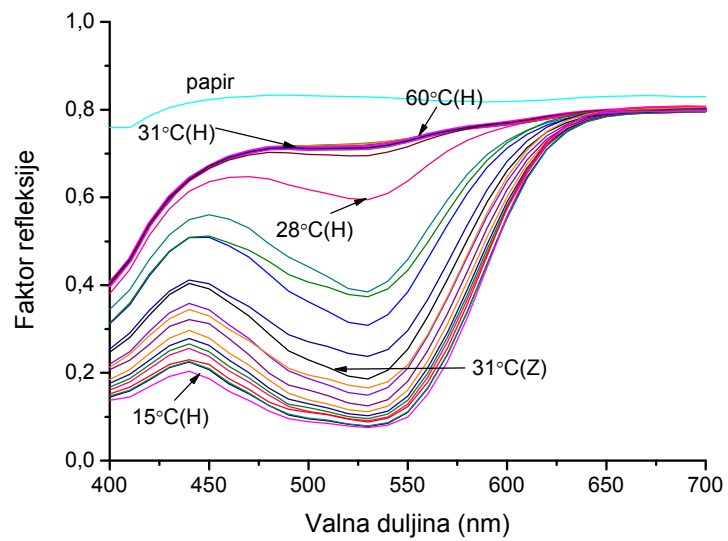
Slika 45. Krivulje spektralne refleksije SicpaRed-33 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



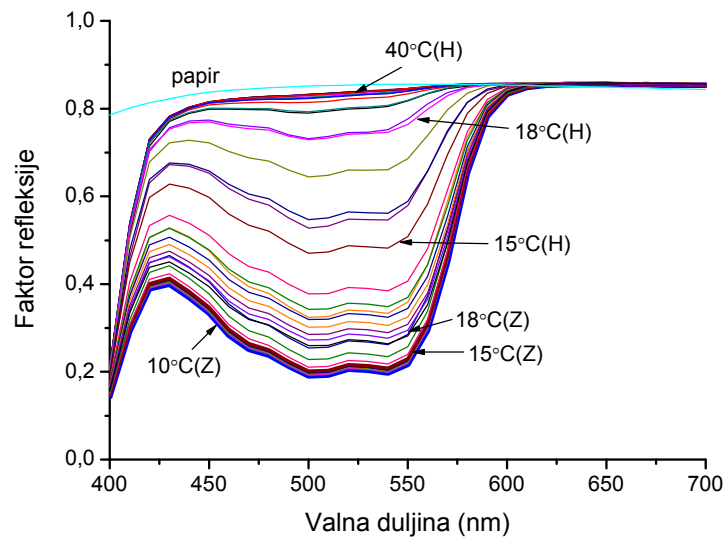
Slika 46. Krivulje spektralne refleksije CTI Black-31 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



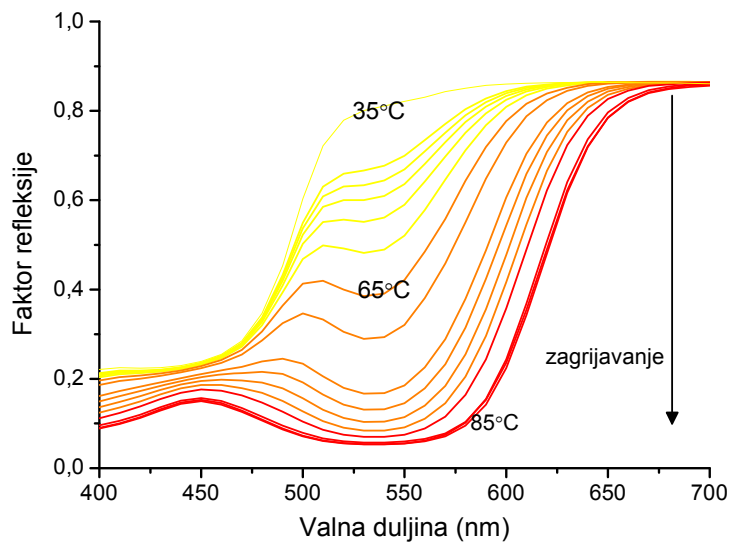
Slika 47. Krivulje spektralne refleksije CTIMg-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje



Slika 48. Krivulje spektralne refleksije CTIRed-31 uzorka , zagrijavanje i hlađenje



Slika 49. Krivulje spektralne refleksije SilitechRed-15 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

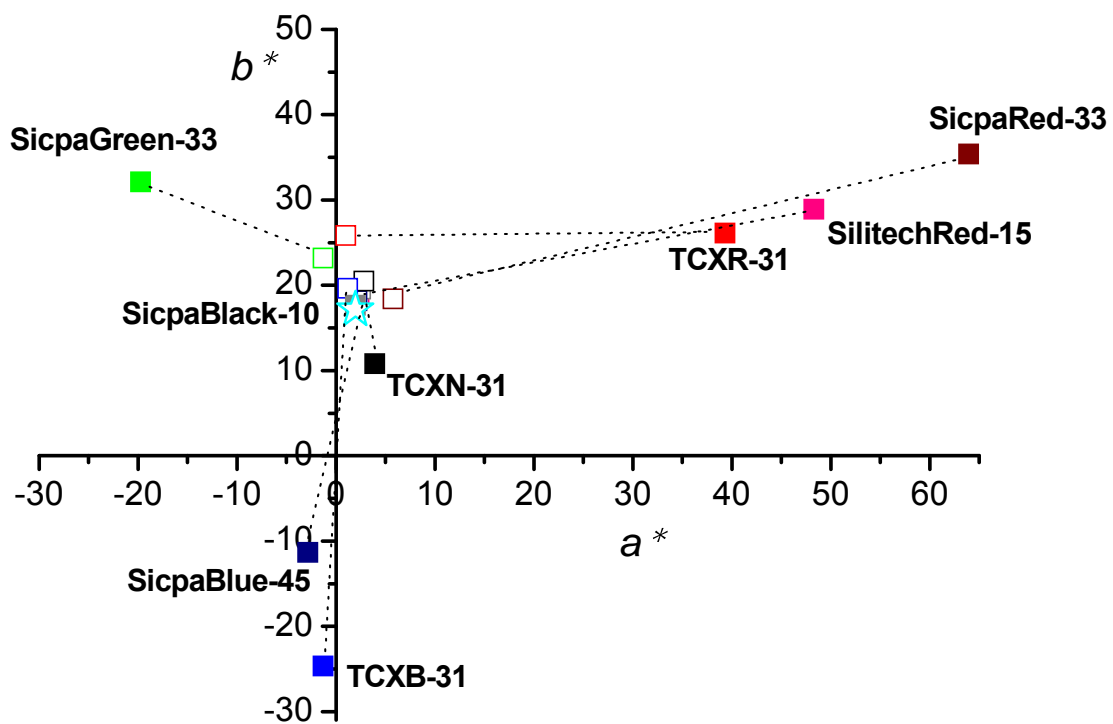


Slika 50. Krivulje spektralne refleksije SilitechYR-65 uzorka , zagrijavanje

Kao što je vidljivo iz krivulja spektralnih refleksija, termokromni uzorci izgubili su svoju boju tijekom zagrijavanja i ponovno je zadobili tijekom hlađenja. Osim ireverzibilnog uzorka SilitechYR-65 (slika 50.), koji je zagrijavanjem nepovratno prešao iz žute u crvenu boju.

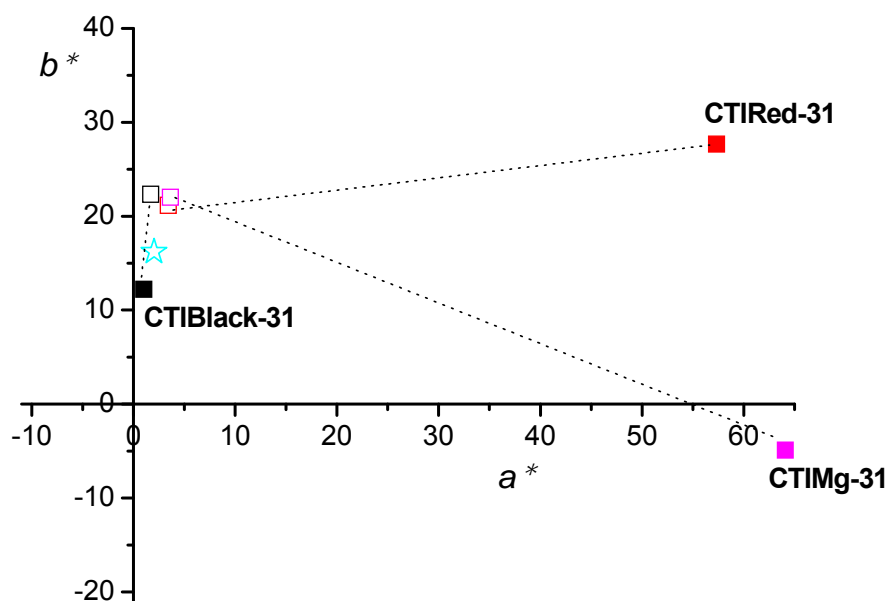
Tijekom procesa zagrijavanje i hlađenje nisu zamijećene isprekidane i nagle promjene već su oba procesa kontinuirana. Također, važno je istaknuti da faktori refleksije spektrofotometrijskih krivulja nisu isti za isti uzorak na istoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja.

Kolorimetrijski parametri izračunati su iz vrijednosti izmjerenih spektralnih refleksija korištenjem CIELAB prostora boja, pod standardnom D50 CIE vrstom svjetlosti uz 2° standardni promatrač. Razlika u boji između uzorka pri niskoj temperaturi i uzorka pri visokoj temperaturi, kao i stupanj obezbojanja u odnosu na papir na kojem je otisak otisnut, izračunati su korištenjem formule CIEDE2000.



Slika 51. TCX, Sicpa i Silitech termokromne boje pri najvišoj i najnižoj temperaturi, odnosno u bezbojnom stanju (prozirni kvadrat) i obojenom stanju (obojeni kvadrat).

Zvezdica predočava papir na kojem su boje otisnute.



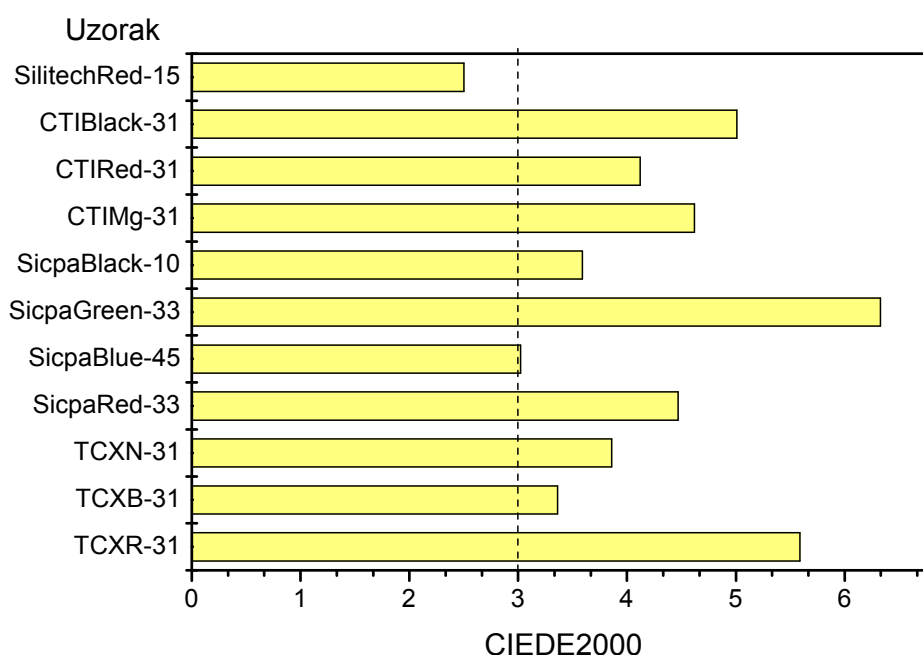
Slika 52. CTI termokromne boje pri najvišoj i najnižoj temperaturi, odnosno u bezbojnom stanju (prozirni kvadrat) i obojenom stanju (obojeni kvadrat).

Zvezdica predočava papir na kojem su boje otisnute.

Tablica 4. CIEDE2000 ukupna razlika u boji uzoraka pri najvišoj i najnižoj temperaturi

Uzorak	Uzorak pri najnižoj temp.			Uzorak pri najvišoj temp.			CIEDE2000
	L	a	b	L	a	b	
TCXB-31	52,29	-1,28	-24,66	92,92	1,19	19,65	43,03
TCXR-31	71,82	39,31	26,12	92,74	0,98	25,85	29,13
TCXN-31	42,11	3,92	10,79	91,36	2,82	20,49	40,14
SicpaRed-33	59	63,92	35,38	92,09	5,75	18,41	35,44
SicpaGreen-33	51,86	-19,75	32,14	91,69	-1,31	23,21	32,70
SicpaBlue-45	67,23	-2,87	-11,33	92,19	2,12	18,19	29,33
SicpaBlack-10	59,29	1,96	17,67	91,51	2,49	19,54	<b>23,46</b>
CTIRed-31	59,52	57,34	27,68	89,1	3,42	21,16	35,74
CTIBlack-31	41,13	1,03	12,23	88,22	1,7	22,32	39,31
CTIMg-31	52,42	64,09	-4,91	88,58	3,64	22,01	<b>46,79</b>
SilitechRed-15	72,87	48,32	28,91	93,7	2,32	18,85	29,11





Slika 53. CIEDE2000 ukupna razlika u boji između papira i uzorka u obezbojenom stanju pri najvišoj temperaturi

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 reverzibilnih termokromnih boja može se zapaziti da niti jedan uzorak ne doseže spektralnu refleksiju papira na koji je otisnut.

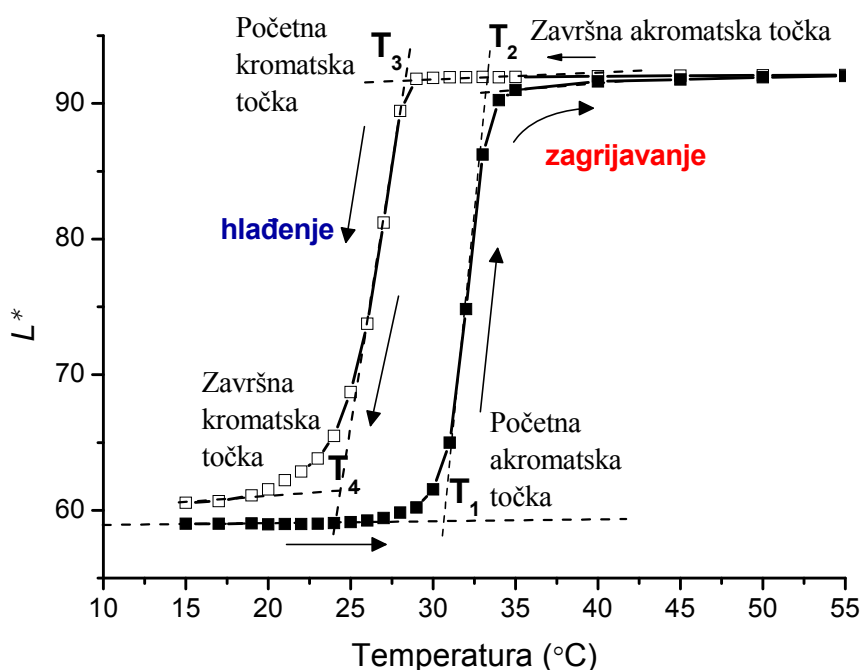
Većina uzoraka (TCX i CTI) čak i na najvišim temperaturama zadržava žućkastu nijansu (*yellowness*) koja se razlikuje od boje nepremazanog papira dok neki uzorci zadržavaju umjesto žućkaste nijanse svjetlu pastelnu boju od boje uzorka (Sicpa). Ovaj efekt je kod nekih uzoraka veći (čak i preko  $\Delta E^*_{00}=6$ ), a kod nekih malo manji kao što je vidljivo iz slike 53. Najmanja razliku bilježi SilitechRed-15 sa  $\Delta E^*_{00}=2,50$ .

Također, preliminarnim ispitivanjima uočeno je i da se povećanjem debljine slojeva boje povećava i taj efekt [70].

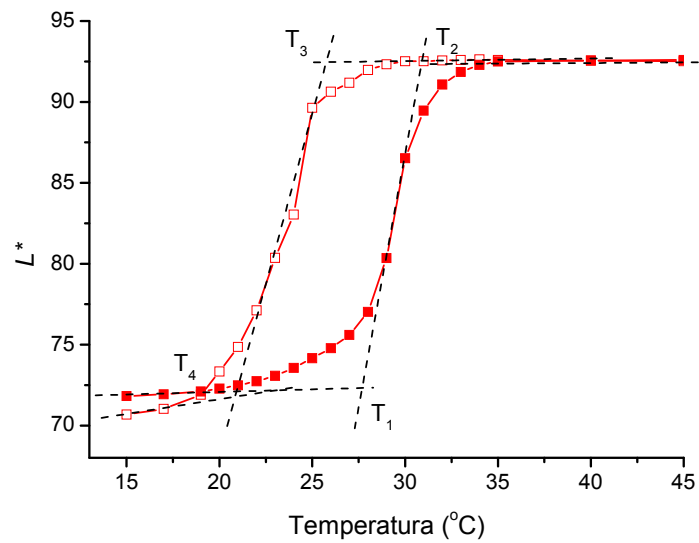
Razlog tome moglo bi biti različito raspršenje ili apsorpcija do koje dolazi zbog različitih optičkih svojstava kapsule u obezbojenom stanju i veziva. Npr. sve tri TCX boje imaju isto vezivo i istu veličinu termokromnih čestica s istom polimernom ovojnicom. U takvim uvjetima, žutilo je rezultat nepotpune transparentnosti termokromnog kompozita unutar kapsule na visokim temperaturama. Ovaj efekt je sličan kod crnog (TCXN-31) i plavog (TCXB-31) uzorka, dok je kod crvenog (TCXR-31) uzorka nešto veći.

### 4.3 Rezultati određivanja karakterističnih temperatura na termokromnim uzorcima

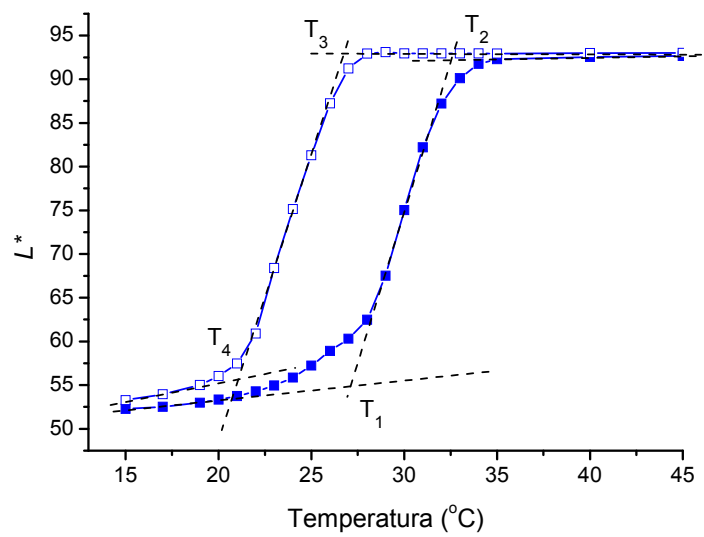
Karakteristične temperature određene su na način kako je to prikazano na slici 54. Proces obezbojenja prikazan je pomoću  $T_1$  i  $T_2$ , početnom akromatskom i završnom akromatskom temperaturom, odnosno reverzibilnom reakcijom pomoću  $T_3$  i  $T_4$ , početnom kromatskom i završnom kromatskom temperaturom [71,72].



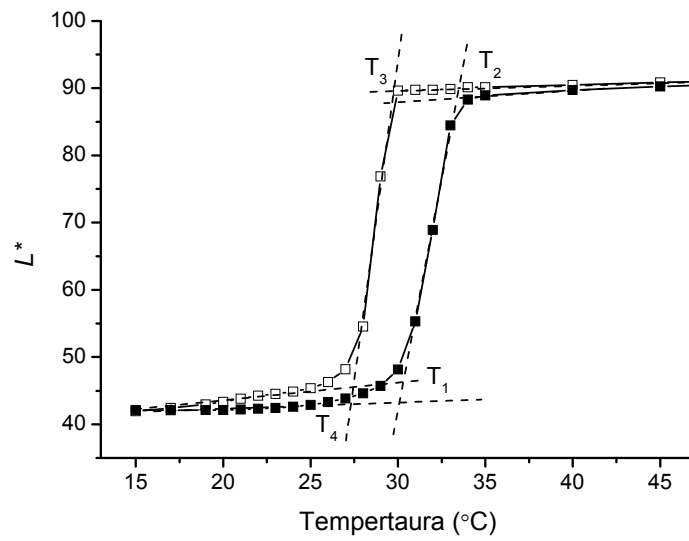
Slika 54. Prikaz histereze termokromnog uzorka (Sicpa) tijekom zagrijavanja i hlađenja sa prikazom određivanja karakterističnih temperatura. Prozirni znakovi označavaju proces hlađenja, a obojeni znak označava proces zagrijavanje uzorka.



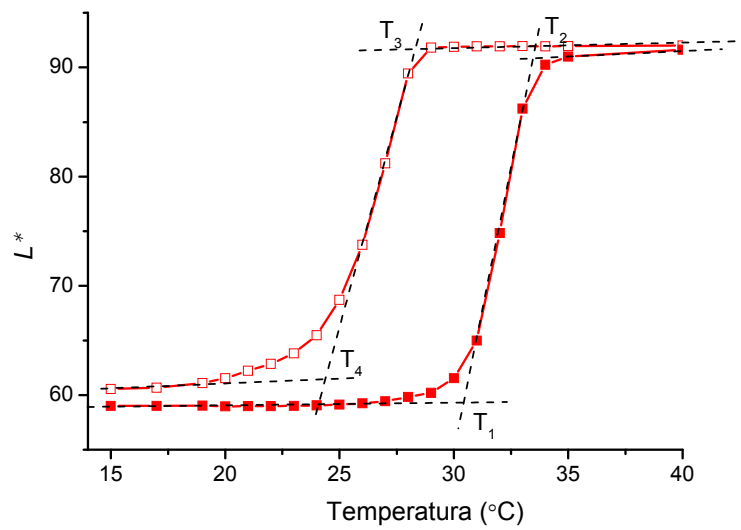
Slika 55. Prikaz karakterističnih temperatura na TCXR-31 uzorku



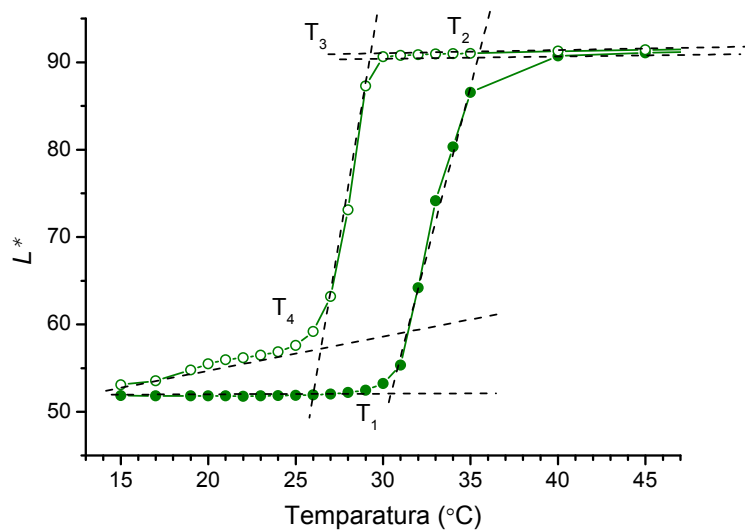
Slika 56. Prikaz karakterističnih temperatura na TCXB-31 uzorku



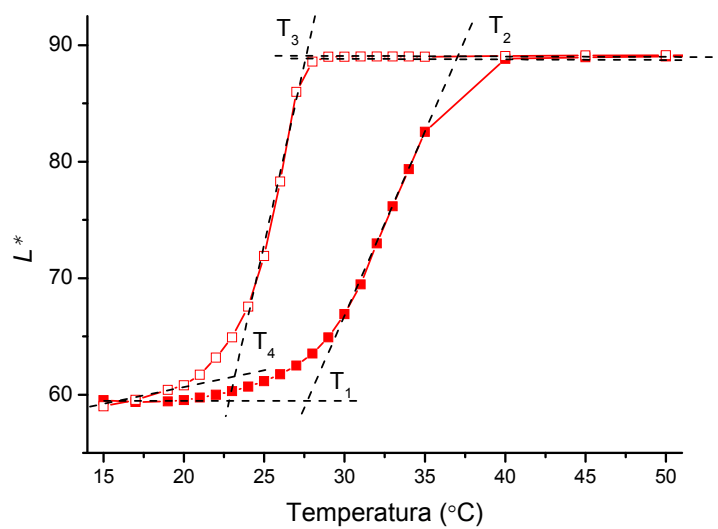
Slika 57. Prikaz karakterističnih temperatura na TCXN-31 uzorku



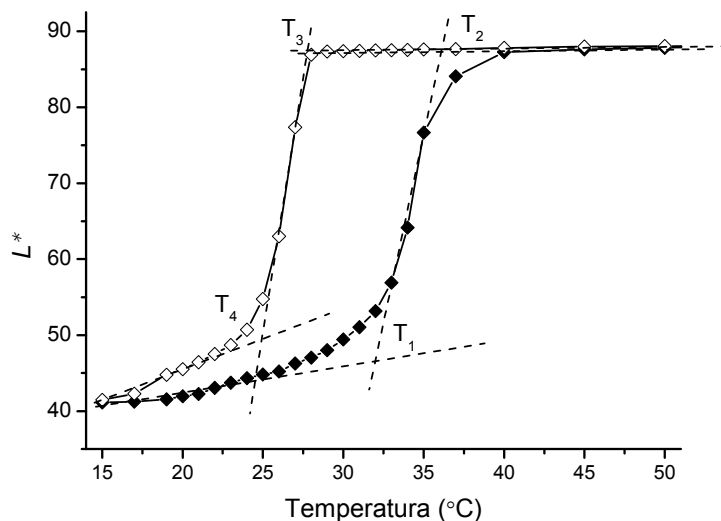
Slika 58. Prikaz karakterističnih temperatura na SicpaRed-33 uzorku



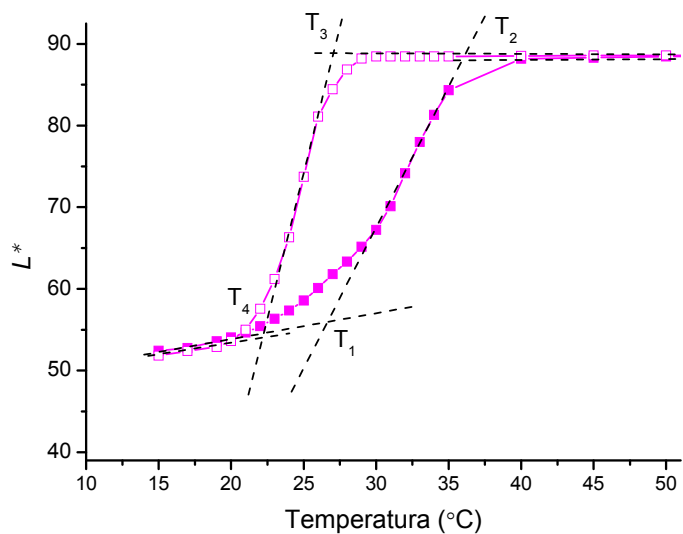
Slika 59. Prikaz karakterističnih temperatura na SicpaGreen-33 uzorku



Slika 60. Prikaz karakterističnih temperatura na CTIRed-31 uzorku



Slika 61. Prikaz karakterističnih temperatura na CTIBlack-31 uzorku



Slika 62. Prikaz karakterističnih temperatura na CTIMg-31 uzorku

Od 55. do 62. slike prikazano je kako su određivane karakteristične temperature za TCX, Sicpa i CTI uzorke na temelju  $L^*(T)$  krivulja. Ove 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. Prikaz ovih temperatura nalazi se i u tablici 5.

Tablica 5. Prikaz karakterističnih temperatura za TCX, Sicpa i CTI uzorke

Uzorak	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_3$ (°C)	$T_4$ (°C)
<b>TCXR-31</b>	27,9	30,8	25,8	20,8
<b>TCXB-31</b>	27,4	32,6	27	21,4
<b>TCXN-31</b>	30,1	33,6	29,7	27,3
<b>SicpaRed-33</b>	30,4	33,6	28,3	24,4
<b>SicpaGreen-33</b>	30,4	35,4	29,3	26,4
<b>CTIRed-31</b>	28,4	36,7	27,5	23,3
<b>CTIBlack-31</b>	32,5	35,9	27,8	24,6
<b>CTIMg-31</b>	27,4	36	27,1	22,5

Kao što je vidljivo iz tablice 5. aktivacijske temperature ( $T_A$ ) naznačene od proizvođača ne odgovaraju niti jednoj od ovih temperatura. One se većinom nalaze između  $T_1$  i  $T_2$ .

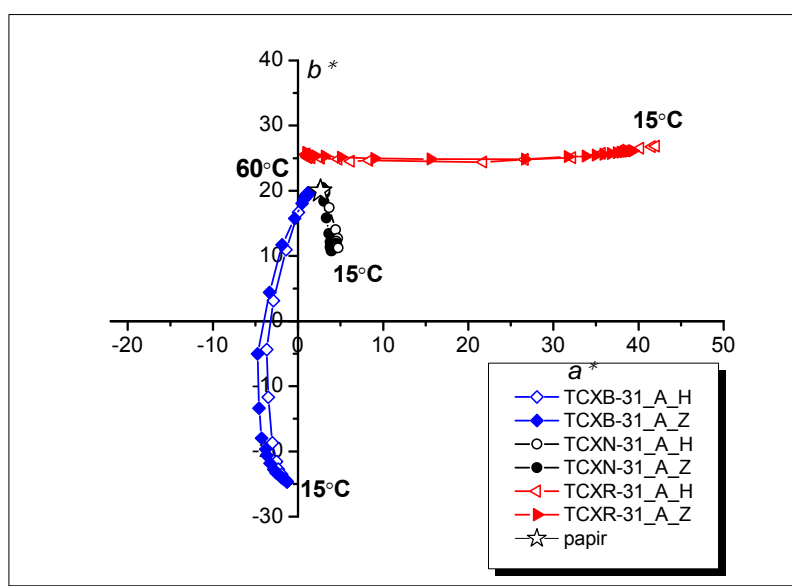
Kod TCX uzoraka poprilično se približava  $T_1$  kod TCXN-31 uzorka i temperaturi  $T_2$  kod TCXR-31 uzorka.

Rezultati pokazuju da  $T_A$  daje samo približnu vrijednost temperature na kojoj se proces obezbojenja može pojaviti, ali nikako ne opisuje obrnuti proces obojenja.

Iz literature je poznato da su dva metastabilna dugotrajna kompleksa formirana u termokromnom kompozitu kao rezultat dviju kompetitivnih reakcija, bojilo - razvijatelj i otapalo - razvijatelj [36]. Na niskim temperaturama dolazi do međudjelovanja bojilo - razvijatelj, kojim se formira bojilo – razvijatelj kompleks. Kada se na višim temperaturama otapalo topi, međudjelovanje otapalo – razvijatelj uništava bojilo – razvijatelj kompleks i termokromni kompozit se transformira u svoje 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. Međutim, privremena stabilnost sustava između  $T_3$  i  $T_1$  možda i nije tako očita. Da bi se to analiziralo, termokromni uzorci biti će zagrijavani poprilično iznad  $T_2$  i zatim lagano hlađeni neposredno ispod  $T_1$ . Taj eksperiment biti će prikazan nešto kasnije u poglavlju o stabilnosti termokromnih uzoraka unutar petlje histereze.

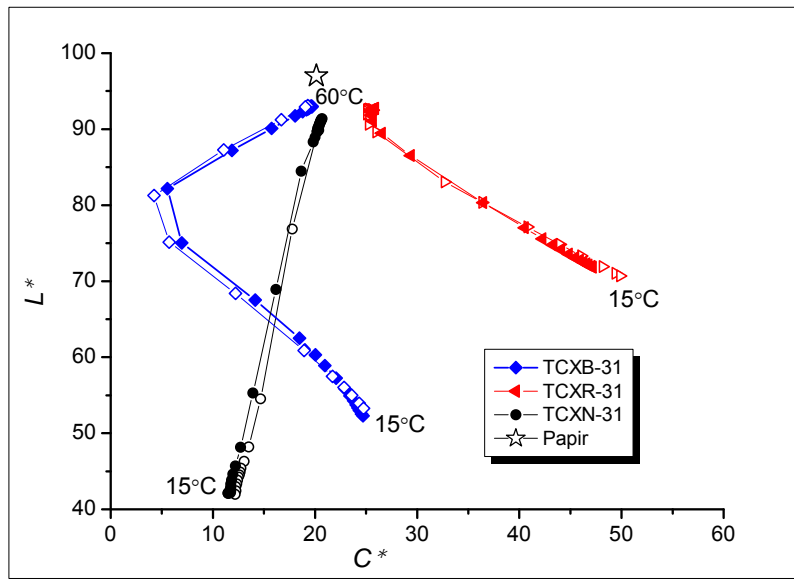
## 4.4 Rezultati rastezanja ciklusa mjerenja TCX termokromnih uzoraka

Spektralne refleksije TCX uzoraka (TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31) mjerene su kroz tri različita ciklusa (A, B i C), koji se razlikuju po temperaturnom području unutar kojeg su uzorci mjereni. Ciklus A obuhvaća područje od 15 - 60°C, ciklus B od 10 - 80°C i ciklus C od 8 - 100°C. Kod svakog ciklusa uzorak je zagrijavan od najniže do najviše temperature i onda nazad hlađen do najniže temperature tog ciklusa. Između 19 i 35°C spektralne refleksije su mjerene u intervalu od 1°C, dok su drugdje dozvoljene veće razlike u temperaturi (2 ili 5°C). Brzina zagrijavanja/hlađenja je oko 0,5°C/min. Kolorimetrijski parametri su izračunati iz refleksijskih vrijednosti korištenjem CIELAB prostora boja, uz CIE izvor svjetla D50 i 2° standardnog promatrača. Ukupna razlika u boji izračunata je preko formule CIEDE2000 [61].

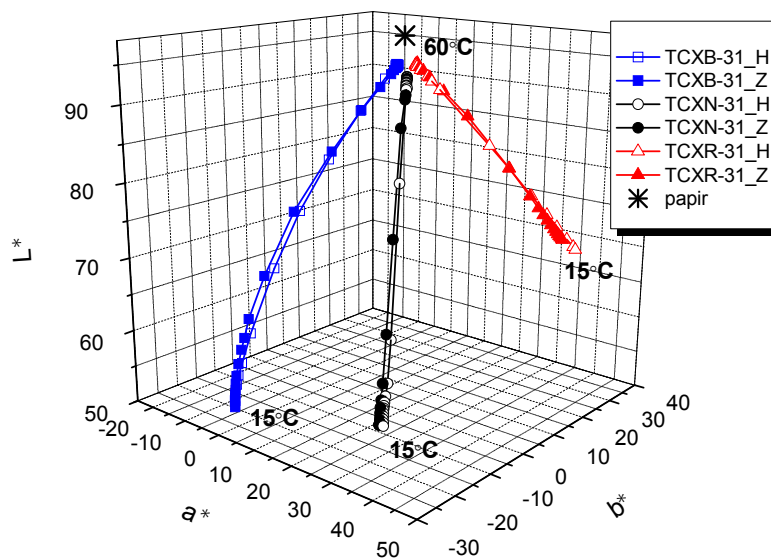


Slika 63. Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu, ciklus A. H (hlađenje) označava putanju dobivenu tijekom hlađenja, a Z (zagrijavanje) označava putanju dobivenu tijekom zagrijavanja.

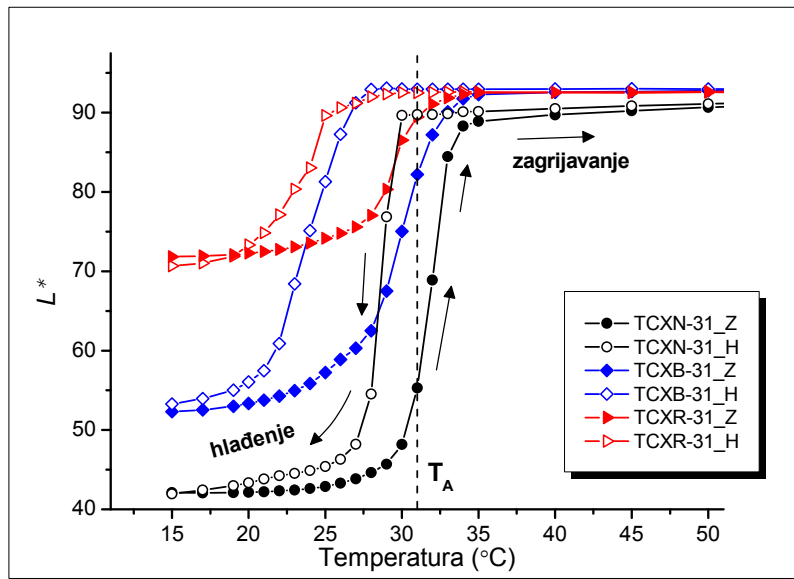




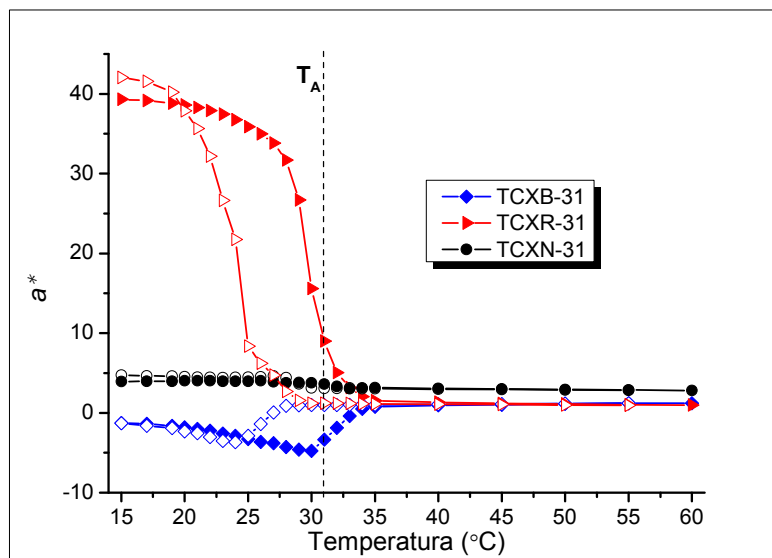
Slika 64. Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka u ( $L^*, C^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



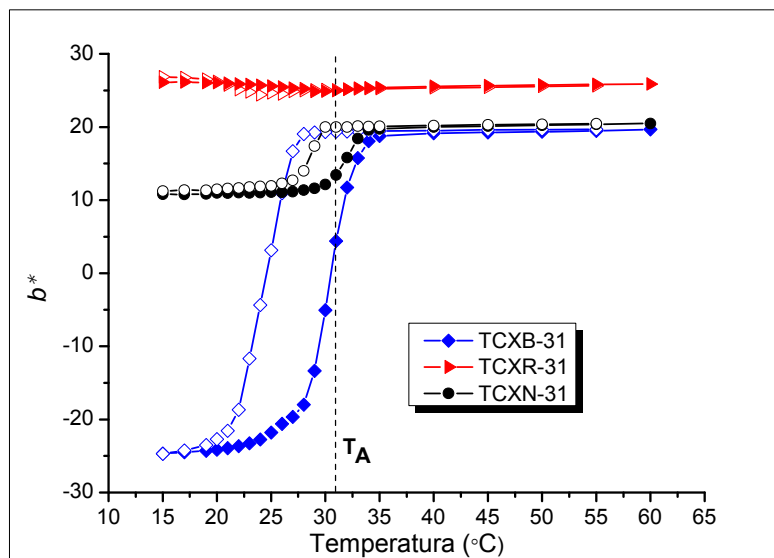
Slika 65. 3D prikaz promjene CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



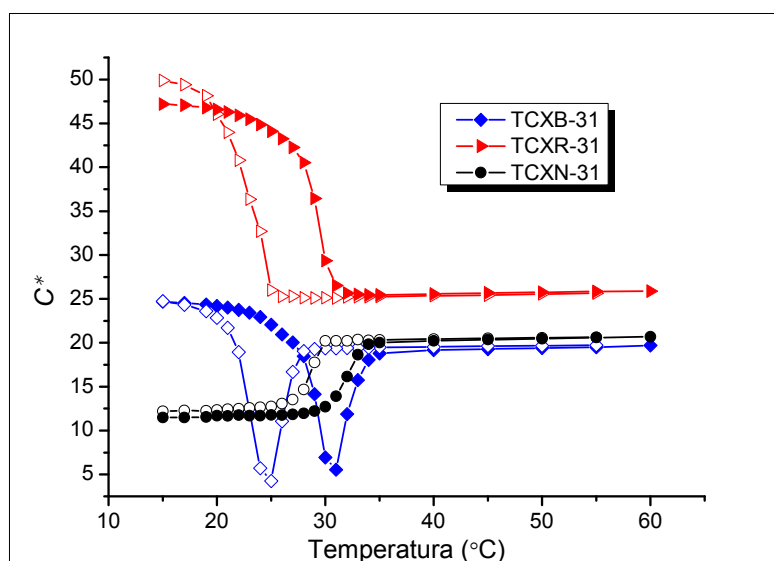
Slika 66. Promjena CIELAB  $L^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od  $T$ , pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



Slika 67. Promjena CIELAB  $a^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od  $T$ , pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



Slika 68. Promjena CIELAB  $b^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od  $T$ , pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



Slika 69. Promjena CIELAB  $C^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od  $T$ , pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

Iz slika od 63. do 65. vidljivo je da svi grafički prikazi daju gotovo identične prikaze kolorimetrijskih vrijednosti.

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 [73,74].

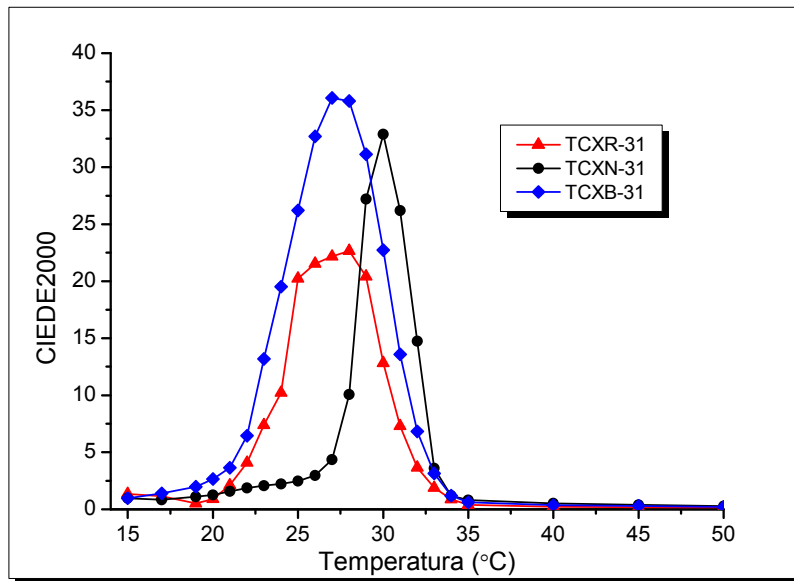
Međutim, nije moguće odrediti karakteristike takvog uzorka u određenom vremenu samo pomoću temperature. Termokromni sustav ima memoriju, tj. nije moguće predvidjeti izlaz bez poznavanja puta kojim se došlo prije trenutno postignutog stanja. Takav fenomen se naziva histereza. Termokromni materijali pripadaju nekolicini fizikalnih sustava s histerezom. Ovdje se radi o histerezi boje koja opisuje boju termokromnog uzorka kao funkciju temperature.

Histereza koja opisuje ovisnost boje o temperaturi trebala bi biti prikazana u četiri dimenzionalnom prostoru ili pomoću dvodimenzionalnog grafa koji prikazuje, odvojeno, ovisnost svake komponente boje o temperaturi.

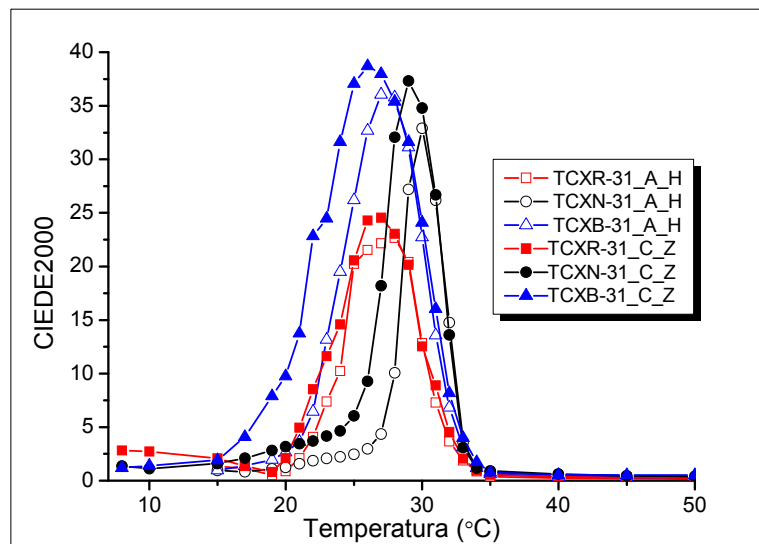
Slika 66. prikazuje prikazuje takav graf za  $L^*$  komponentu boje. Slične petlje dobivene su za  $a^*$ ,  $b^*$  i  $C^*$  komponente kao što je vidljivo iz slika od 67. do 69. Površina histereze boje može biti predstavljena i pomoću ukupne razlike u boji (CIEDE2000) između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju u ovisnosti o temperaturi. To je prikazano na slici 70.

Dobiveni uzorci doimaju se različiti tijekom dvije reverzibilne termokromne reakcije (obezbojenja i obojenja). Najveća razlika u boji između uzorka u zagrijanom stanju i uzorka u ohlađenom stanju prisutna je kod plavog uzorka (TCXB-31), vrhovi krivulja za plavi i crveni uzorak su na sličnim temperaturama, kao i razlika u širini krivulja (tablica 4.). Vrijednosti širina krivulja svih ispitivanih TC uzoraka biti će dane nešto kasnije prilikom usporedbe svih ispitivanih uzoraka.

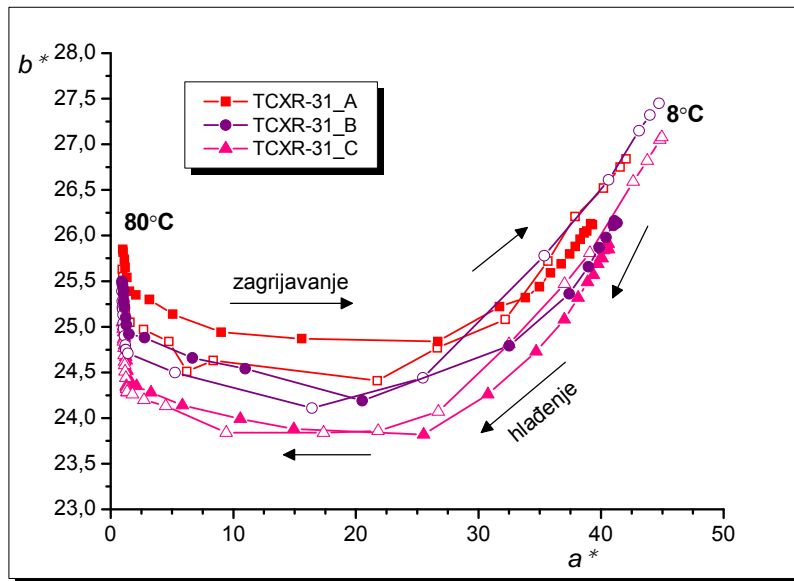
Oblik krivulja histereze koje su dobivene za tri TCX uzorka zapravo je tipičan za jednobojni reverzibilni termokromni proces [36]. Dobivene krivulje termokromnih boja razlikuju se u temperaturama na kojima petlja počinje i završava, zatim u njenoj strmini i površini.



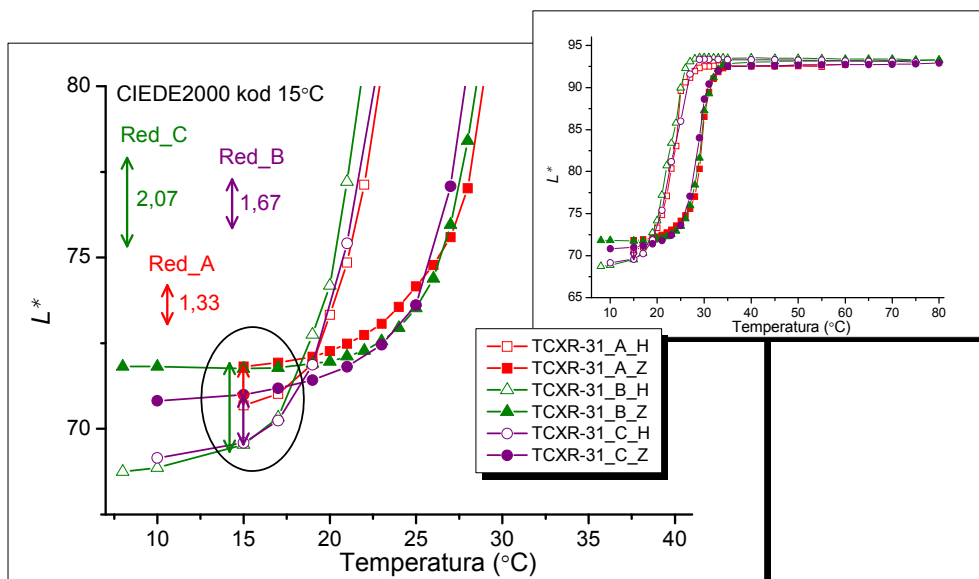
Slika 70. CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za sva tri TCX uzorka, ciklus A



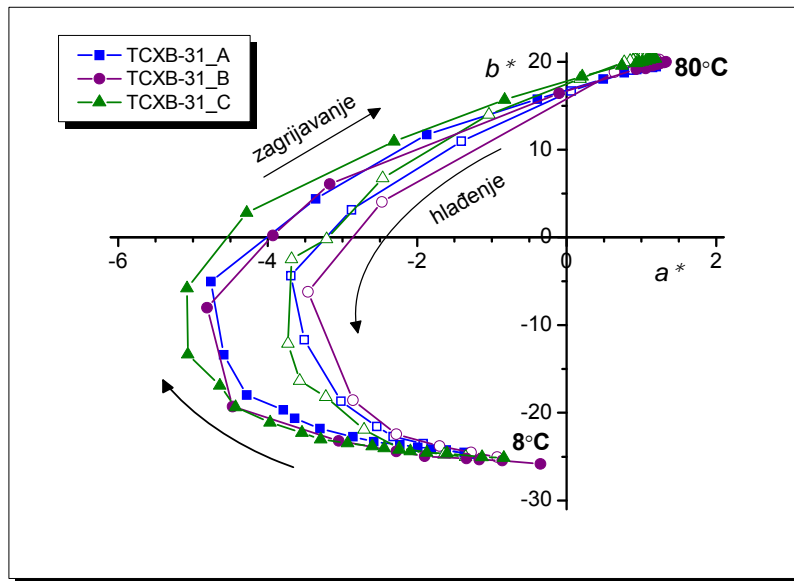
Slika 71. CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za sva tri TCX uzorka, ciklusi A i C



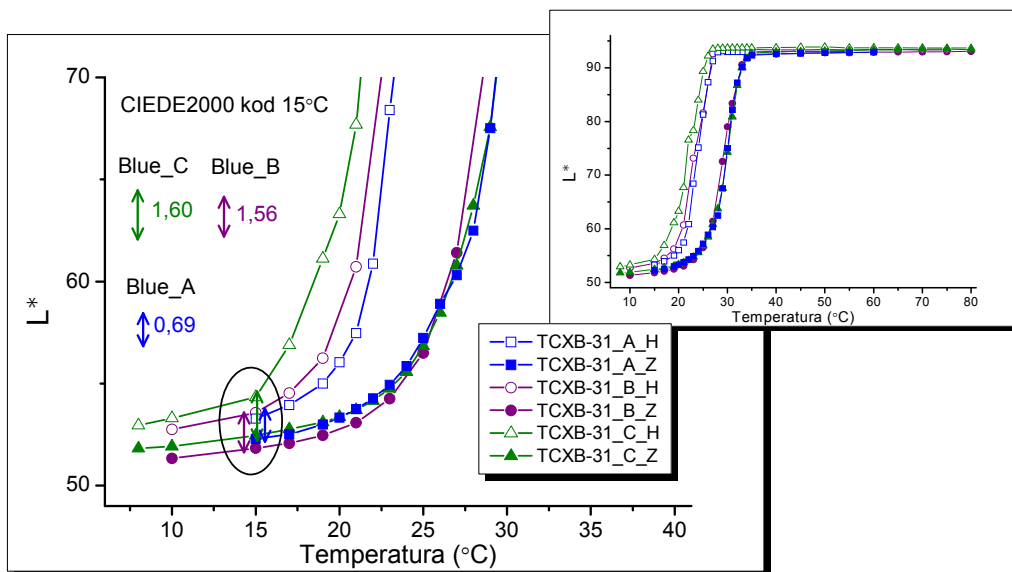
Slika 72. Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C



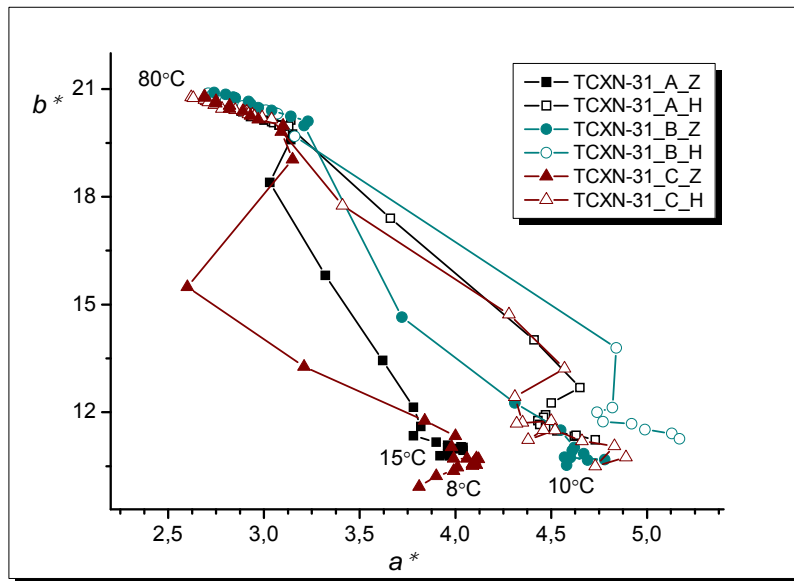
Slika 73. CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXR-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C



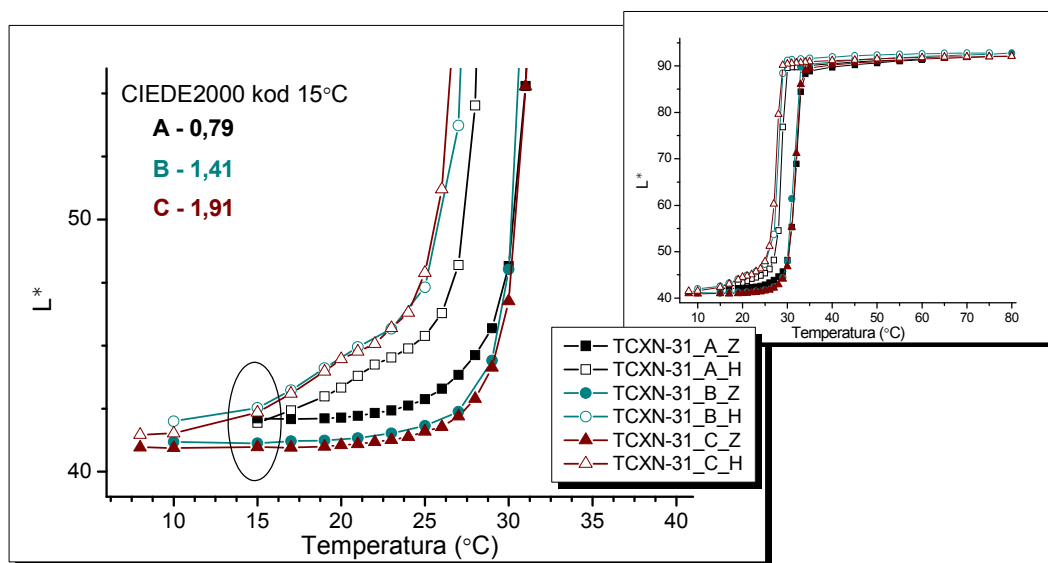
Slika 74. Promjena CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C



Slika 75. CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXB-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C



Slika 76. Promjena CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C



Slika 77. CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXN-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C



Tablica 6. Ciklusi mjerenja TCX termokromnih boja i CIEDE2000 ukupna razlika u boji uzoraka na najnižoj temperaturi mjerenja pri zagrijavanju i hlađenju.

Ciklus	$T_{\min}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	CIEDE2000 na $T_{\min}$		
			TCXR-31	TCXB-31	TCXN-31
A	15	60	1,33	0,69	0,79
B	10	80	1,67	1,56	1,41
C	8	100	2,07	1,6	1,91

U ovom eksperimentu korištena su tri izmjerena ciklusa, koja se razlikuju po temperaturnim rasponima. Između uzastopnih ciklusa svaki je uzorak bio pohranjen u hladnjaku na barem 12 sati.

Rezultati dobiveni za TCX crveni, plavi i crni uzorak prikazani su u tablici 6., te prikazuju da veličina otvora histereze ovisi o primjenjenom temperaturnom rasponu.

Otvor histereze se povećava sa većim temperaturnim rasponom, (slike 73., 75. i 77.).

Taj efekt je približno linearan za TCXR-31 i TCXN-31 uzorak, dok je najveći kod TCXB-31 uzorka.

Treba također naglasiti da su kolorimetrijske karakteristike termokromnog procesa testirane i do temperatura na kojima bi i kratko izlaganje uzorka trebalo uzrokovati prestanak trajnih promjena boje (čak i do 140°C, prema podacima proizvođača [75]), no to se nije dogodilo.

Velika ponovljivost dinamičnih kolorimetrijskih karakteristika postignuta je čuvanjem svakog uzorka nekoliko sati u hladnjaku kao i primjenom malog temperaturnog gradijenta kod svih mjerenja. Na taj način polutrajna razlika boje na uzorku, koja je ostala kod svakog ciklusa čak i na temperaturama dosta ispod konačne kromatske temperature ( $T_4$ ), nestala je tj. uzorak je vraćen na početno stanje prije početka slijedećeg ciklusa. Zbog toga, nema nikakve razlike u boji u početnom stanju kod uzastopnih ciklusa i prema tome svaki ciklus je neovisan o ostalima.

## 4.5 Razvoj modela za izračun 3D površine histerezne petlje reverzibilnih termokromnih uzoraka

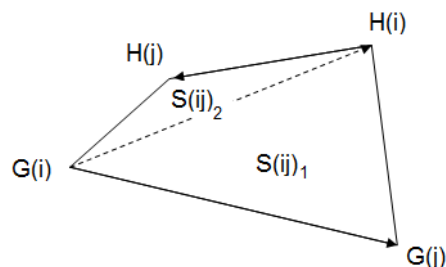
Putanja uzoraka dobivena zagrijavanjem nije jednaka onoj koja je dobivena hlađenjem. Područje površine definirane sa dvije putanje pokazuje koliko je boja slična dok uzorak prolazi kroz ciklus zagrijavanja i hlađenja. Kada bi putanje bile identične, površina bi bila jednaka nuli. Veće površine pokazuju da je došlo do veće razlike u boji koje se dešavaju na uzorku za vrijeme procesa zagrijavanja i hlađenja. Kako bi se vidjelo kolike su te razlike, tj. kolika je uistinu reverzibilnost uzoraka razvijen je model za uzračun 3D površine histerezne petlje u nastavku kako slijedi.

Oznake:

$G(i)$  = točka u CIELAB prostoru ( $a^*, b^*, L^*$ ) za boju uzorka pri zagrijavanju na temperaturi ( $i$ )

$H(i)$  = točka u CIELAB prostoru ( $a^*, b^*, L^*$ ) za boju uzorka pri hlađenju na temperaturi ( $i$ )

Predpostavimo, da su mjerne točke dovoljno guste, tako da je površina histerezne petlje između  $G(i)$ ,  $G(j)$  te  $H(i)$ ,  $H(j)$  sastavljena iz dva planarna trokuta,  $S(ij)_1$  in  $S(ij)_2$ :



Slika 78. Površina između krivulje grijanja i hlađenja

Površina  $S(ij)_1$  je određena sa polovičnom veličinom vektorskog produkta među vektorima, koji povezuju točke  $G(i)$  i  $G(j)$  te točke  $G(i)$  i  $H(i)$ :

$$S(ij)_1 = \frac{1}{2} \left| \overline{G(i)G(j)} \times \overline{G(i)H(i)} \right| \quad (1)$$

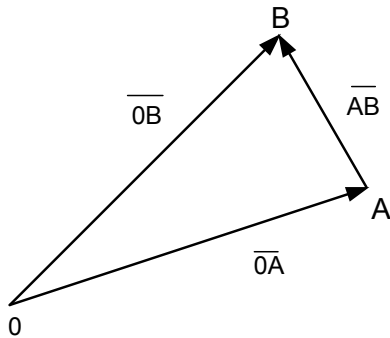
Vektorski produkt izračunava se po formuli [76]:

$$\bar{a} \times \bar{b} = (a_1, a_2, a_3) \times (b_1, b_2, b_3) = (a_2 \cdot b_3 - b_2 \cdot a_3), (a_3 \cdot b_1 - b_3 \cdot a_1), (a_1 \cdot b_2 - b_1 \cdot a_2) \quad (2)$$

Veličina vektora dana je formulom:

$$|\vec{a}| = \sqrt{(a_1)^2 + (a_2)^2 + (a_3)^2} \quad (3)$$

Izračun vektora među točkama  $A$  i  $B$ ,  $A=(a_1, a_2, a_3)$ ,  $B=(b_1, b_2, b_3)$



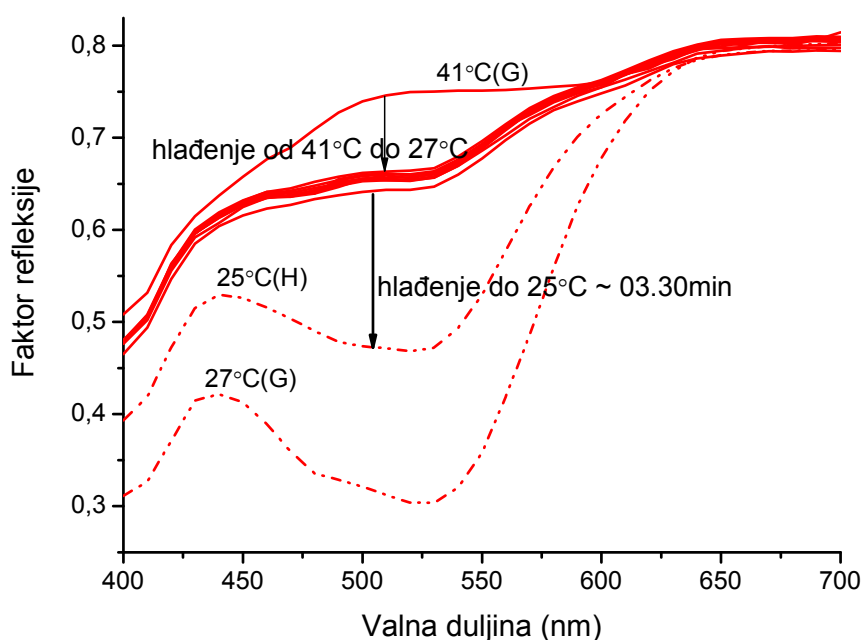
$$\vec{AB} = (b_1 - a_1, b_2 - a_2, b_3 - a_3)$$

Za površinu između krivulje grijanja i hlađenja na slici 78 potrebno je sumirati:

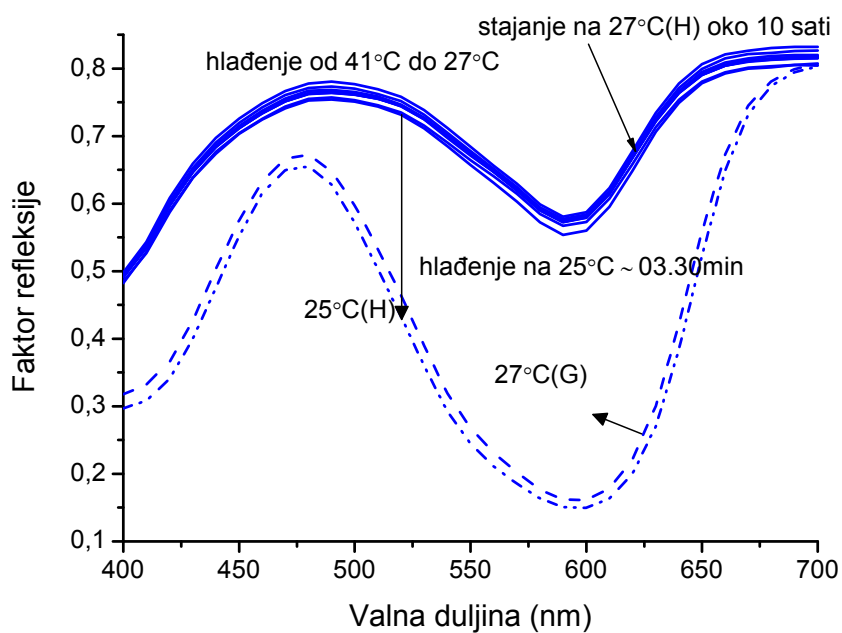
$$S(ij)_1 + S(ij)_2 = \frac{1}{2} \left| \overline{G(i)G(j)} \times \overline{G(j)H(i)} \right| + \frac{1}{2} \left| \overline{H(i)H(j)} \times \overline{H(j)G(i)} \right| \quad (4)$$

## 4.6 Stabilnost TCX termokromne boje unutar petlje histereze

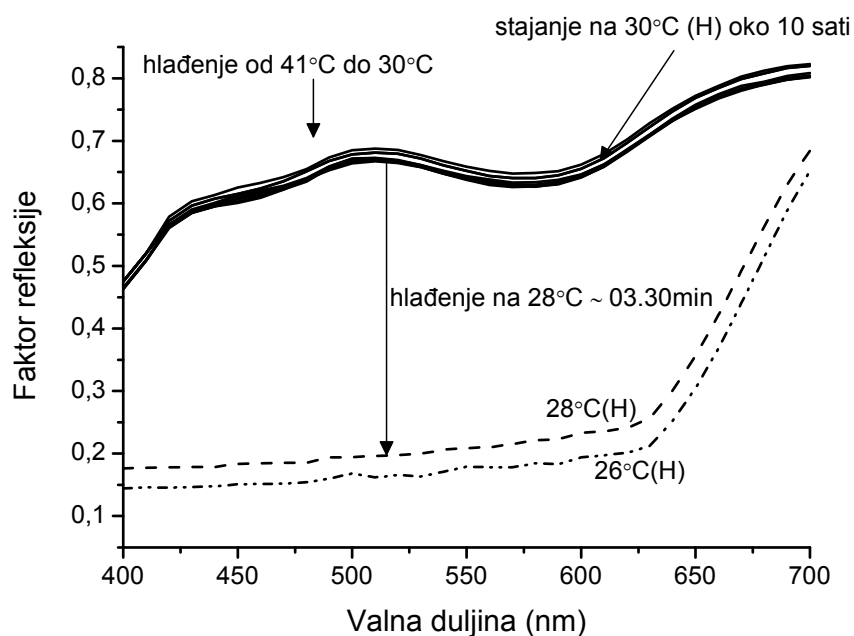
Obojeni kompleks prevladava na temperaturama ispod  $T_4$  i obezbojeni kompleks iznad  $T_2$ , bez obzira na termalnu povijest uzorka. Između tih dviju temperatura, sustav prolazi promjene koje ovise o njegovoj termalnoj povijesti. Između  $T_1$  i  $T_2$  dolazi do obezbojenja, a između  $T_3$  i  $T_4$  sustav ponovno dobiva boju. Međutim, privremena stabilnost sustava između  $T_3$  i  $T_1$  možda i nije tako očita. Da bi se to analiziralo, TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31, uzorci su zagrijavani poprilično iznad  $T_2$  i zatim lagano hlađene neposredno ispod  $T_1$ . Svaki uzorak je zadržan na toj temperaturi više od 10 sati (640 min). Tijekom tog vremena izmjereno je nekoliko krivulja spektralne refleksije. Nakon 640 min uzorak je lagano hlađen i spektri refleksije su zabilježeni. Privremena stabilnost obezbojenog stanja izmjerena je malo ispod  $T_1$  tj. na  $27^\circ\text{C}$  za crveni i plavi uzorak, te za crni na  $30^\circ\text{C}$  (Tablica 5).



Slika 79. Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXR-31 uzorka pri  $27^\circ\text{C}$



Slika 80. Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXB-31 uzorka pri 27°C



Slika 81. Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXN-31 uzorka pri 30°C

Spektri refleksije zabilježeni za crveni, plavi i crni uzorak prikazani su na slikama 79, 80 i 81. Spektar refleksije obojenog stanja izmjeren je prvo tijekom zagrijavanja za TCXR-31 i TCXB-31 na 27°C te za TCXN-31 na 30°C. Uzorci su zatim nastavljeni zagrijavati sve do 41°C gdje je izmjeren spektar potpuno obezbojenog stanja. Nakon toga TCXR-31 i TCXB-31 uzorci su hlađeni nazad do temperature 27°C, a TCXN-31 do temperature 30°C. Na tim temperaturama mjereni su spektri kroz ukupno 10 sati, i to nakon 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 i 640 min. Važno je istaknuti da je ta temperatura, na kojoj je svaki uzorak mjeran, ispod temperature aktivacije tih ispitivanih uzoraka.

Ispitivano stanje imalo je stabilnu boju tijekom cijelog vremena testiranja. Najveća ukupna razlika u boji CIEDE2000 između bilo koja dva mjerenja na konstantnoj temperaturi iznosila je npr. za TCXR-31 oko 0,56 CIELAB jedinica.

Temperaturu se zatim za 3 i pol minute smanjilo za samo 2°C, nakon čega je odmah i izmjeren spektar na toj temperaturi.

Kada je temperatura testiranog uzorka snižena njegova je putanja opisivala istu histerezu boje kao i ona izmjerena kod uzorka koji nije bio podvrgnut testiranju na stabilnost. Slični rezultati dobiveni su za crveni, plavi i crni uzorak.

Kod savršeno reverzibilnog procesa termokromni uzorak se treba vratiti na istu boju nakon cijelog ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Histereza takvog uzorka ima zatvorenu petlju. Stupanj reverzibilnosti termokromnog uzorka može biti ocijenjen na temelju otvora na petlji histereze kod niske temperature, tj. pomoću ukupne razlike u boji koja je dobivena mjerenjem uzorka pri hlađenju i zagrijavanju na temperaturi koja je dosta ispod konačne kromatske temperature ( $T_4$ ). Ta vrijednost je upotrebljena kako bi se opisala ovisnost reverzibilnosti termokromnog procesa na visokim temperaturama.

## 4.7 Infracrvena spektroskopija za određivanje stupnja UV polimerizacije (FTIR)

Efikasnost sušenja tj. stupanj polimerizacije kod UV procesa sušenja može se pratiti transmisijskom FTIR spektroskopijom [77]. IR spektroskopija je osnovna analitička metoda pomoću koje saznajemo kakva je kemijska struktura uzoraka.

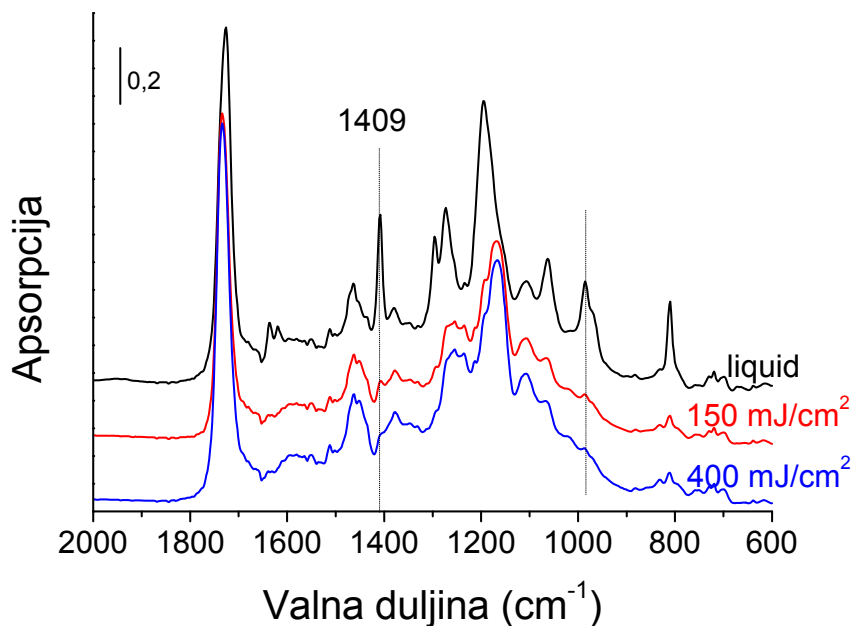
IR spektrofotometri se dijele na disperzne instrumente i na instrumente s Furierovom transformacijom (FT). Disperzni imaju monokromator koji je sastavljen od različitih optičkih instrumenata koji rastavljaju svjetlo na pojedinačne valne duljine, koje zatim padaju na detektor. U FT spektrofotometrima se umjesto monokromatora nalazi interferometar. Prednost FTIR instrumenata nasuprot disperznim instrumentima je velika optička propusnost interferometra u usporedbi s monokromatorom. Kod FTIR instrumenta sva upadna svjetlost pada na uzorak istovremeno i istovremeno se sakupljaju također i sve frekvencije u spektru. Vrijeme koje je potrebno za mjerenje svakoga interferograma određeno je pomicanjem pomičnog zrcala u interferometru – što je pomak veći, veća je rezolucija izmjerenog spektra. Omjer signal/šum moguće je poprilično povećati zbrajanjem interferograma. U disperznom instrumentu monokromator zasebno mjeri spektre pri svakoj frekvenciji u spektru, zato je vrijeme mjerenja puno duže, a kvaliteta spektara je slabija. Zbog tih se karakteristika FTIR instrumenti više koriste u laboratorijima.

Ono što je važno i što se naglašava je općenita prednost FTIR instrumenta da daje optimalni spektar. Uređaj također posjeduje i slijedeća svojstva: odjednom snima cijeli spektar i na taj način obuhvaća veliki broj valnih duljina, daje visok intenzitet propuštene svjetlosti, ima visoku rezoluciju koja se lako može mijenjati u skladu s osobinama uzorka [78].

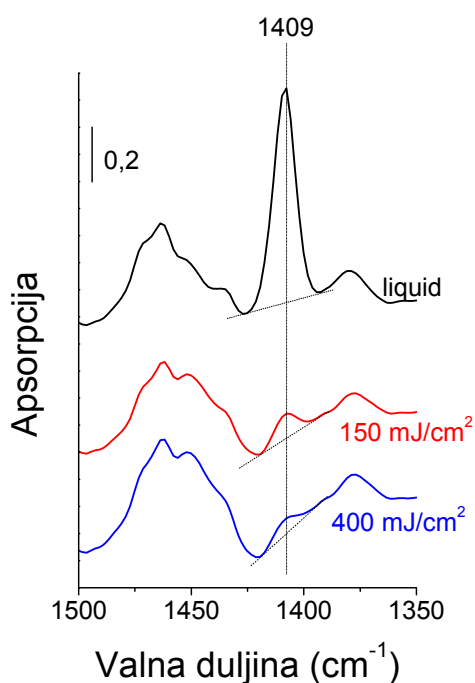
Pored svih nabrojanih karakteristika ovih uređaja najvažnija je velika moć razlaganja FTIR instrumenta. To praktično znači da se svaki promatrani uzorak analizira maksimalnom preciznošću. U IR spektroskopiji energija veze se izražava u jedinicama valne dužine ( $\text{cm}^{-1}$ ), što odgovara recipročnoj vrijednosti valne duljine.

Najjednostavniji način snimanja IR spektara je u transmisiji. Kod te metode IR svjetlost prolazi uzorak po najkraćem putu, mjeri se količina propuštene svjetlosti s obzirom na količinu upadne svjetlosti. [79] Na taj način mogu se mjeriti tanki uzorci, npr. folije. Ostali uzorki nanose se na IR propustne planparalelne pločice, koje su obično monokristali. U ovom slučaju za snimanje IR spektara bile su korištene ZnSe pločice na koje su u tankom sloju

nanese UV termokromne tiskarske boje. Na slikama 82 i 83 prikazani su infracrveni spektri UV TCX i Sicpa uzoraka sušenih sa različitom energijom zračenja.



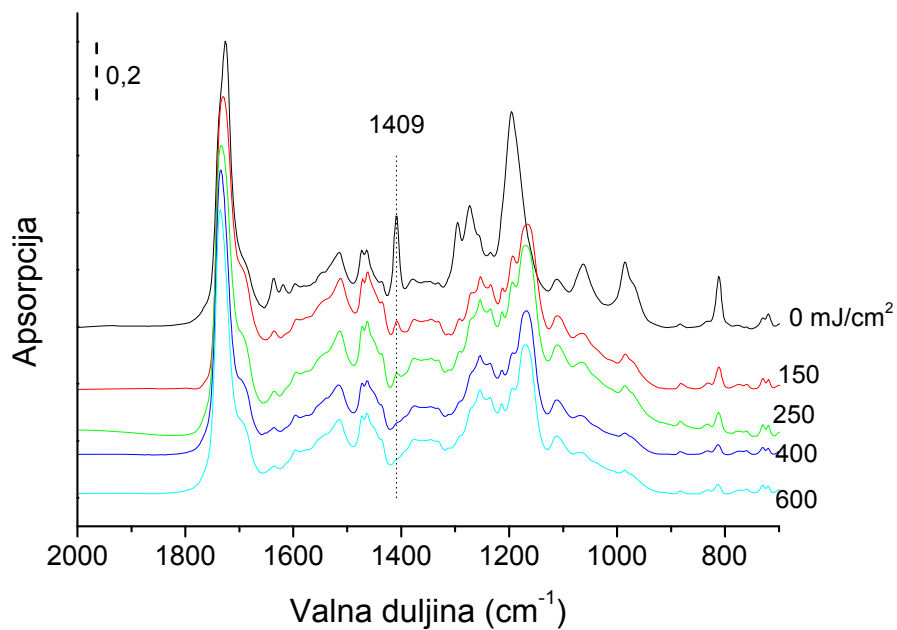
a)



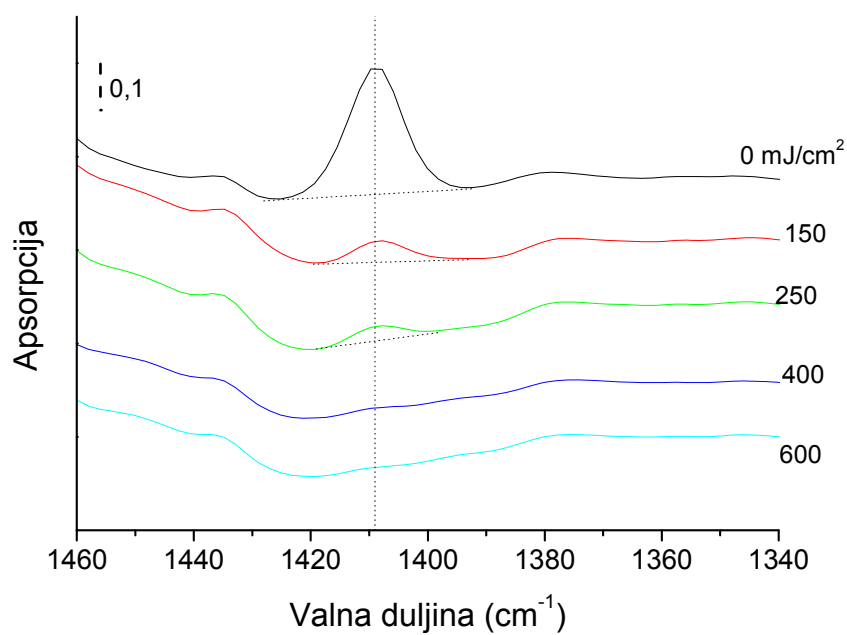
b)

Slika 82. Infracrveni spektri TCX uzoraka boje sušeni sa različitom energijom





a)



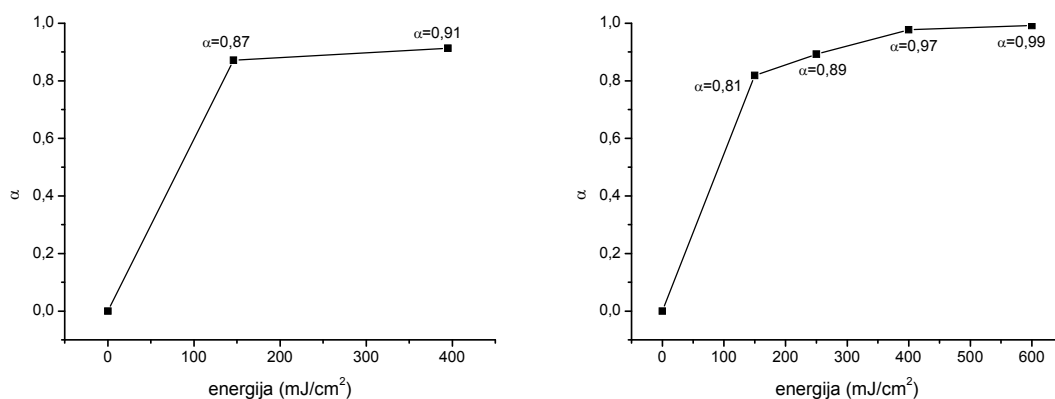
b)

Slika 83. Infracrveni spektri Sicpa uzoraka sušeni sa različitom energijom

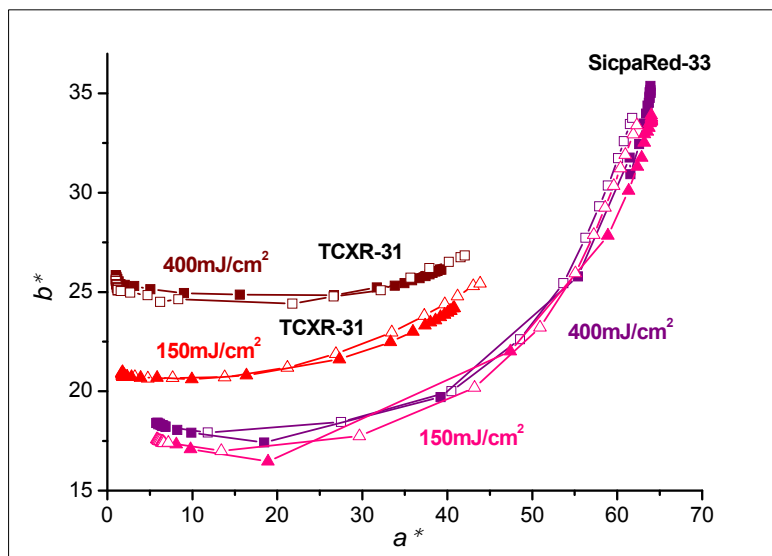
Apsorpcijom UV svjetla, primjenjenom prilikom procesa sušenja, prouzročuje se umrežavanje monomera i oligomera u tekućoj smoli kojom se formira čvrsti polimer. Stoga se u infracrvenom spektru neki vrhovi smanjuju, a neki novi se mogu pojaviti. Utjecaj na naše uzorke prikazani su na slici 82.b i 83.b. Vrh na  $1409\text{ cm}^{-1}$ , zbog dvostruke vibracije ( $C = C$ ) akrilne skupine primijenjen je ovdje za mjerenje  $\alpha$ , stupanj do kojega je nepolimerizirani uzorak prešao u polimerizirano stanje:

$$\alpha = 1 - A_E/A_0$$

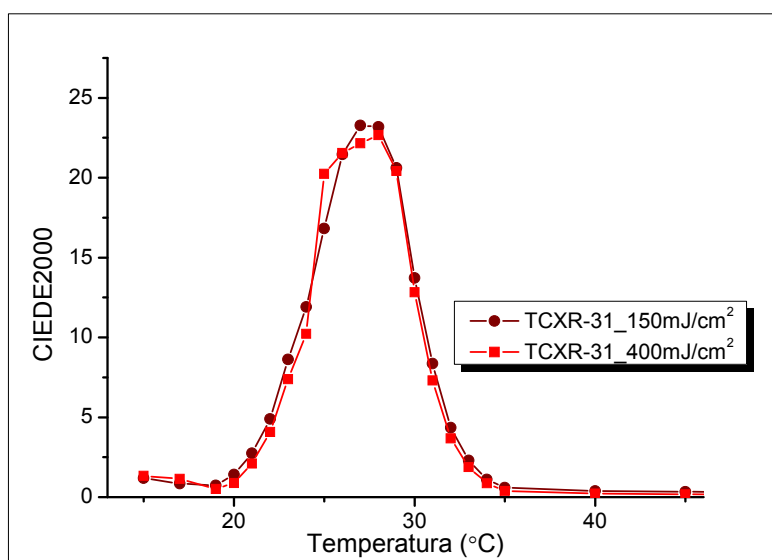
gdje su  $A_E$  i  $A_0$  infracrvene apsorbancije izloženog i neizloženog uzorka sušenju prikazane na tom značajnom vrhu. Tako su npr. za TCX uzorke dobivene vrijednosti  $\alpha = 0,87$  za manje UV doze i  $\alpha = 0,91$  za veće UV doze, slika 84. Nakon UV sušenja vrh na  $1409\text{ cm}^{-1}$  nestaje. Efekt je veći za veće doze UV sušenja te predstavlja veći stupanj polimerizacije. Iz toga su razloga UV boje nakon otiskivanja osušene korištenjem UV energije od oko  $0,83\text{ W/cm}^2$  na brzini tekućeg traka od  $8\text{ m/min}$  s energijom sušenja površine uzorka od oko  $400\text{ mJ/cm}^2$  i brzini od  $22\text{ m/min}$  s energijom sušenja površine uzorka od oko  $150\text{ mJ/cm}^2$ .



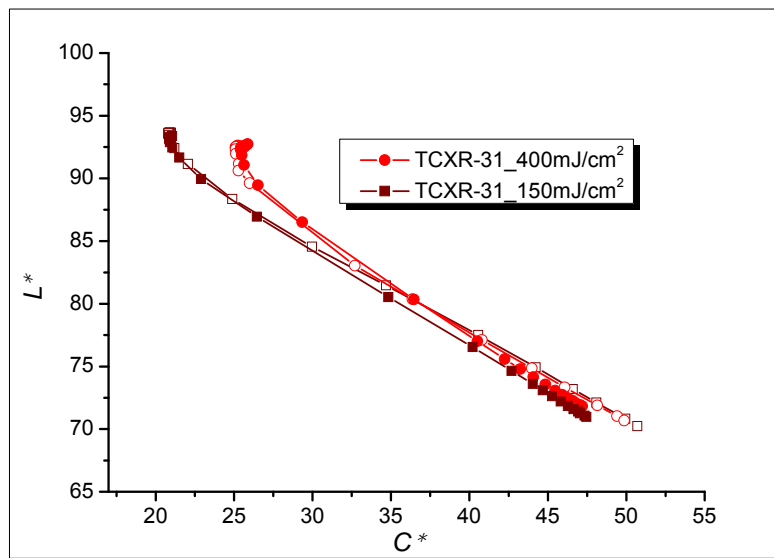
Slika 84. Stupanj polimerizacije  $\alpha$ , za TCX (lijevo) i Sicpa (desno) uzorke u ovisnosti o energiji sušenja.



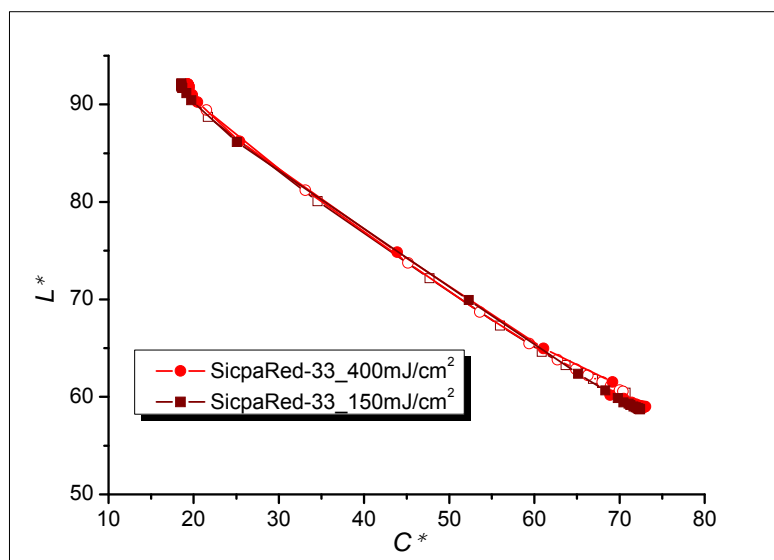
Slika 85. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u (a\*,b\*) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



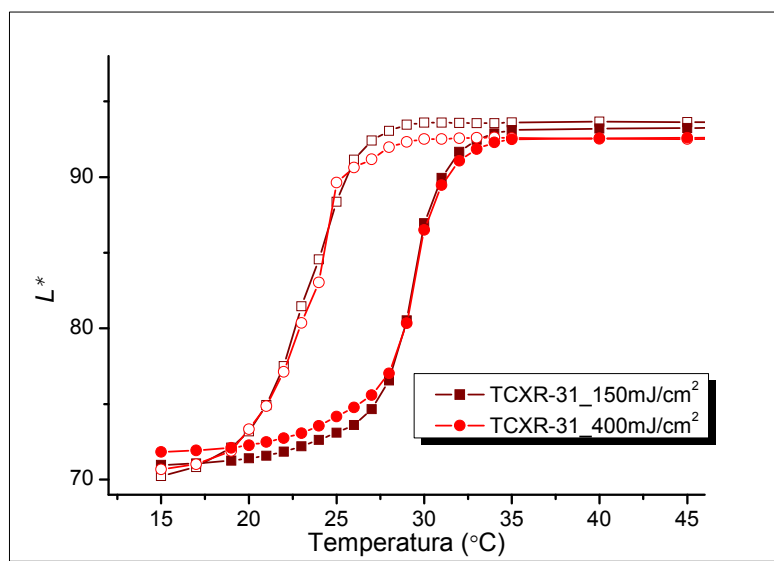
Slika 86. CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXR-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup>, između zagrijavanja i hlađenja



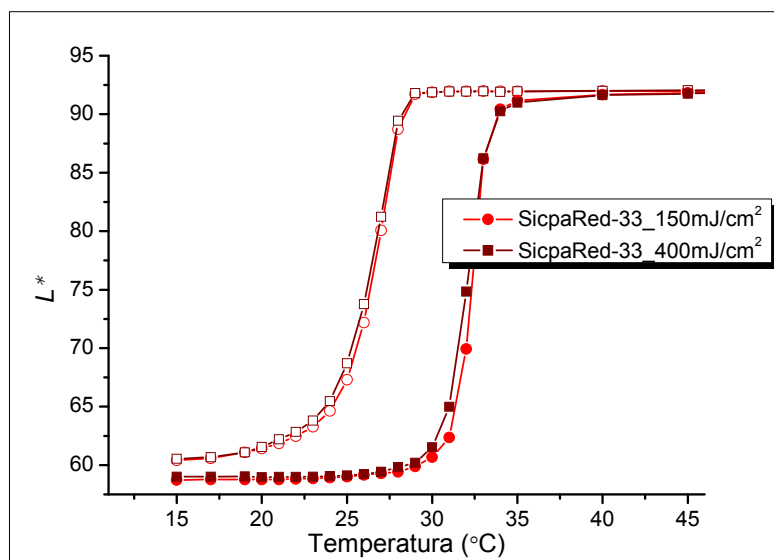
Slika 87. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u L\*C\* dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



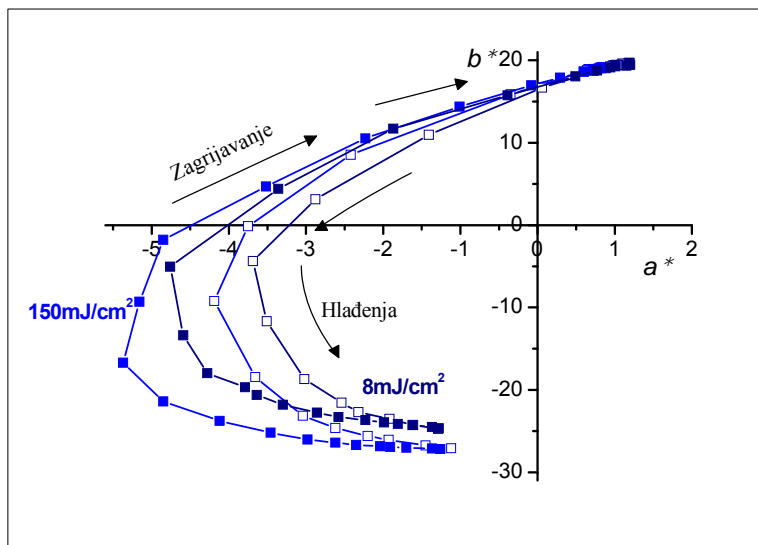
Slika 88. Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaRed-33 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u L\*C\* dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



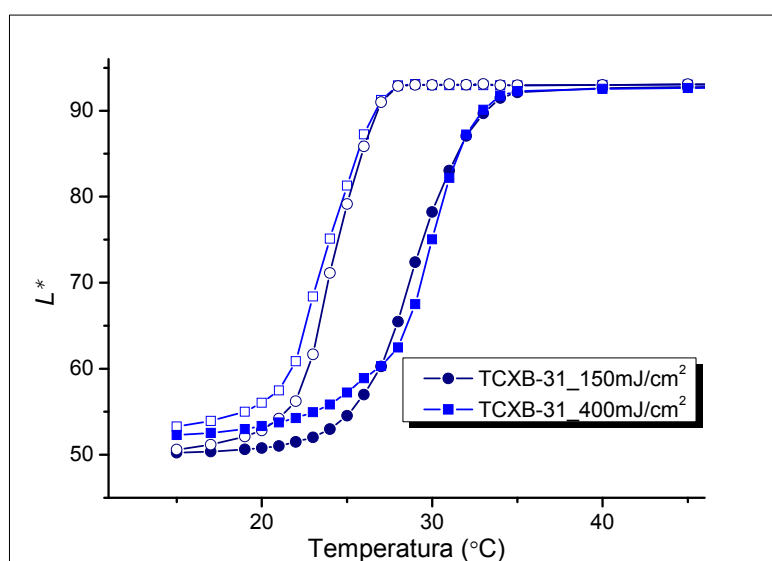
Slika 89. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka pri  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  i  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



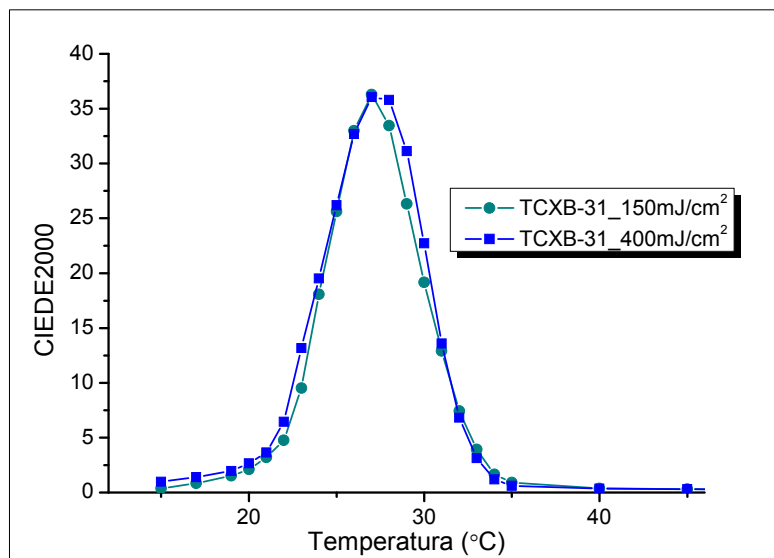
Slika 90. Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaRed-33 uzorka pri  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  i  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



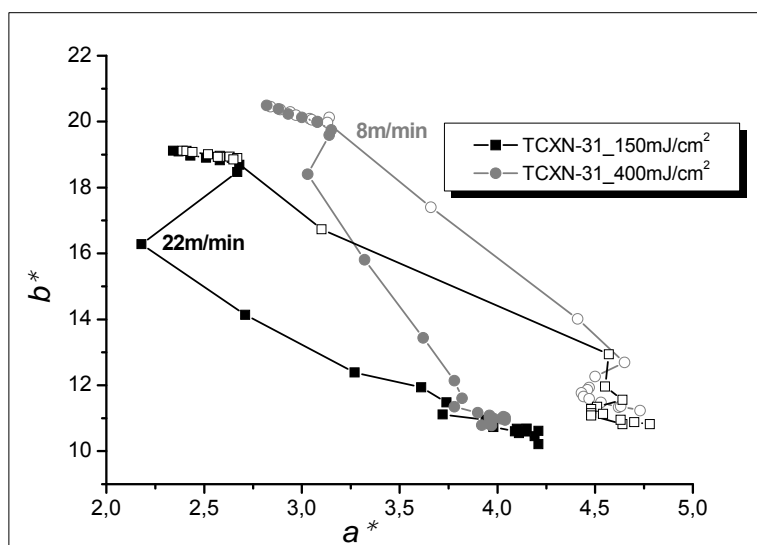
Slika 91. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



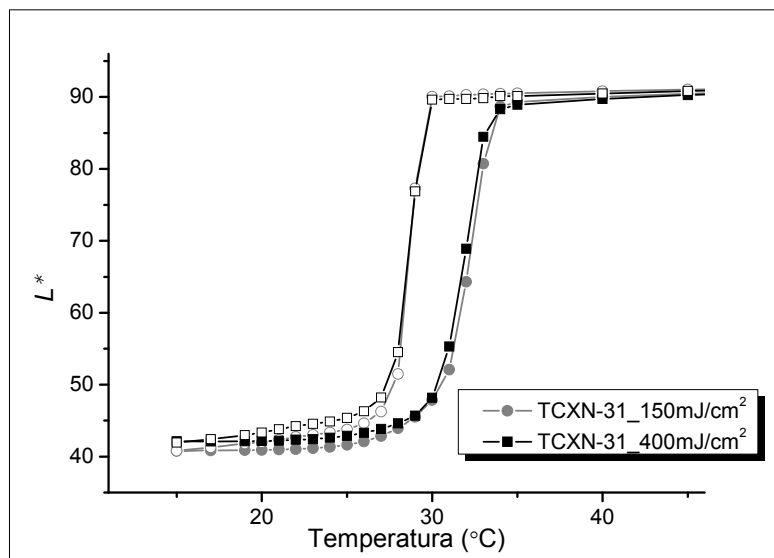
Slika 92. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



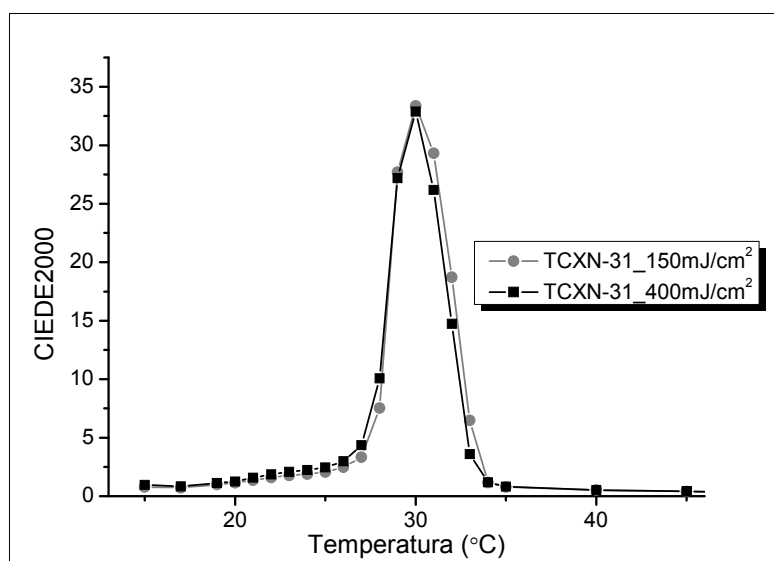
Slika 93. CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXB-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup>, pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 94. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u (a\*,b\*) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

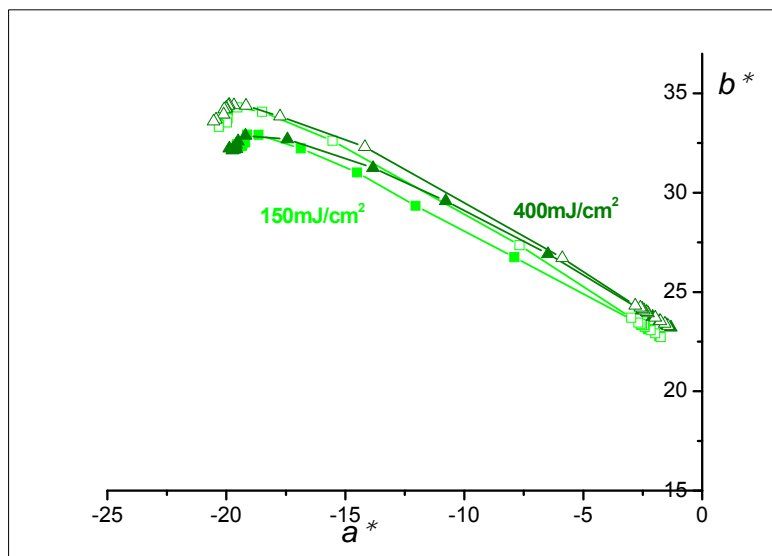


Slika 95. Usporedba CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u L\*(T) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

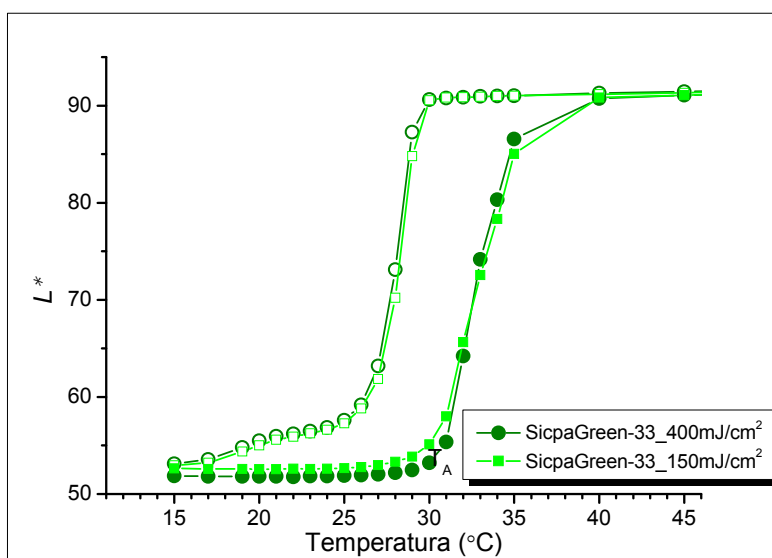


Slika 96. CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXN-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup>, pri zagrijavanju i hlađenju

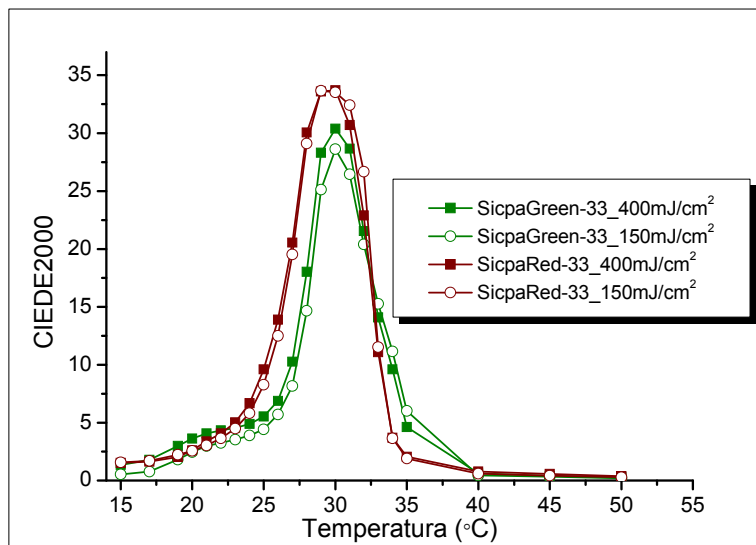




Slika 97. Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaGreen-33 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u ( $a^*$ , $b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 98. Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaGreen-33 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 99. CIEDE2000 ukupna razlika boje SicpaRed-33 i SicpaGreen-33 uzoraka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup>, pri zagrijavanju i hlađenju

Tablica 7. Površine histreze ovisno o načinu sušenja i CIEDE2000 ukupna razlika boje između papira i uzorka pri visokoj temperaturi

Uzorak	Površina ( 22m/min)	CIEDE2000	
		Površina ( 8m/min)	CIEDE2000
		papir/uzorak na 60°C	
TCXR-31	105	3,25	5,59
TCXB-31	256	3,41	3,36
TCXN-31	62	3,57	3,86
SicpaRed-33	568	4,57	4,47
SicpaGreen-33	263	6,67	6,33

TCX termokromni uzorci sušeni s različitom dozom sušenja ne prikazuju potpuno istu boju, što se može i vidjeti sa slika 85., 91. i 94., dok su kod Sicpa uzoraka te razlike neprimjetne (slika 88. i 97.).

Ukupne razlike u boji, između papira i uzorka na najvišoj temperaturi, za dvije različite doze sušenja, prikazane su u tablici 7. Kod TCX uzoraka taj efekt je najviše vidljiv kod crvenog (TCXR-31) uzorka. Također, važno je napomenuti da se taj efekt povećava s debljinom nanosa boje.

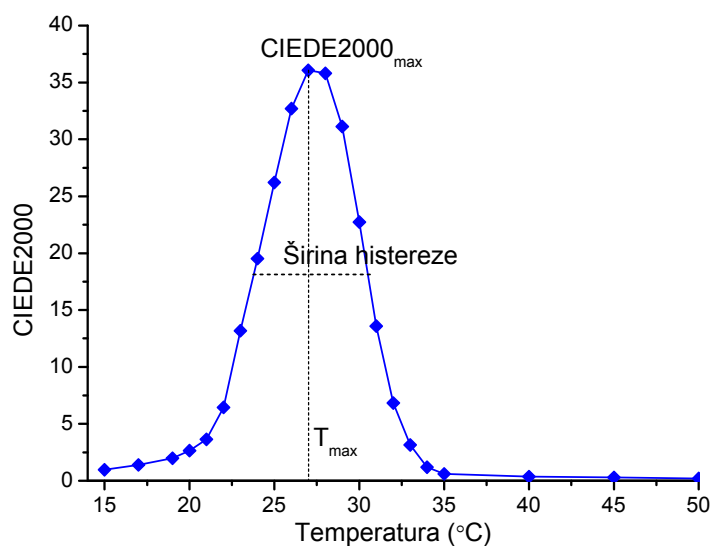
Stupanj polimerizacije polimerne matrice povećava se kod uzoraka koji su sušeni sa većom UV dozom. Unutrašnji pritisak koji se mijenja zbog razlike nastale pri umrežavanju polimernih lanaca mogao bi biti i jedan od mogućih razloga za razliku u boji koja je dobivena kod različito sušenih uzoraka.

Međutim, interesantan podatak je dobiven kada je izračunata površina histerezne petlje različito sušenih uzoraka. Površina TCX uzoraka se smanjuje s povećanjem UV doze sušenja, dok se kod Sicpa uzoraka površina povećava s povećanjem UV doze sušenja (tablica 7.). Izračunata površina SicpaRed-33 uzorka je znatno veća od TCXR-31 uzorka, što ujedno ukazuje i na različitu dinamiku ovih dviju crvenih boja. Dinamika boje SicpaRed-33 je puno izraženija nego ona kod TCXR-31 uzorka. Ovo je još jedan efekt po kojem se boje međusobno razlikuju iako su temperature aktivacije dviju boja poprilično blizu jedna drugoj.

## 4.8 Usporedba kolorimetrijskih karakteristika različitih termokromnih boja

Tablica 8. CIEDE2000 ukupna razlika boje svih ispitivanih uzoraka između papira i uzorka na visokoj temperaturi te pri zagrijavanju i hlađenju na najnižoj temperaturi i na temperaturi aktivacije

Uzorak	CIEDE2000 papir/uzorak na maxT	CIEDE2000 na T <sub>A</sub>	CIEDE2000 (na najnižoj tem.mjerenja Z <sub>H</sub> )
TCXR-31	<b>5,59</b>	7,3	1,33 (na 15°C)
TCXB-31	3,36	13,59	0,69 (na 15°C)
TCXN-31	3,86	26,19	0,79 (na 15°C)
SicpaRed-33	4,47	11,08	1,52 (na 15°C)
SicpaGreen-33	<b>6,33</b>	14,08	1,35 (na 15°C)
SicpaBlue-45	5,00	1,6	0,99 (na 20°C)
SicpaBlack-10	3,59	7,9	<b>1,8</b> (na 8°C)
CTIRed-31	4,12	28,41	1,12 (na 15°C)
CTIBlack-31	5,01	28,73	0,76 (na 15°C)
CTIMg-31	4,62	31,63	0,75 (na 15°C)
SilitechRed-15	2,50	11,8	<b>2,53</b> (na 8°C)



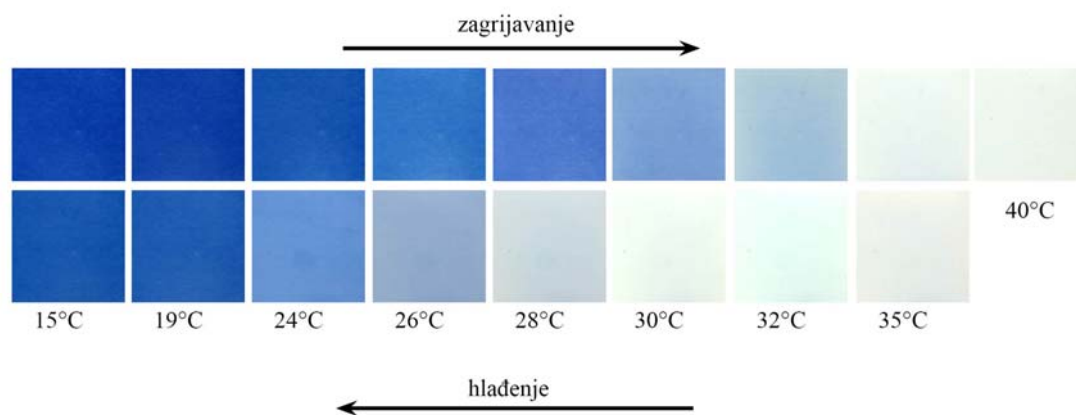
Slika 100. Određivanje širine histereze, CIEDE2000<sub>max</sub> i T<sub>max</sub>

Površina histereze boje može biti predstavljena i pomoću ukupne razlike u boji CIEDE2000 koja se dobije mjerenjem uzorka pri istoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. Ta

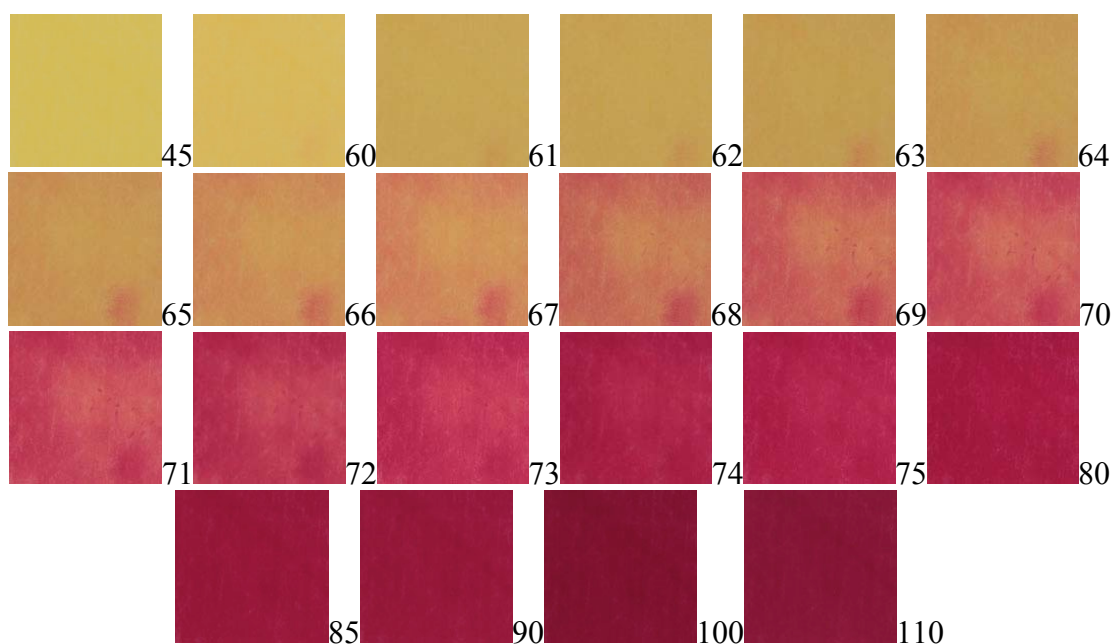
funkcija može se opisati položajem, visinom i širinom vrha, koji je označen ovdje kao  $T_{\max}$ ,  $CIEDE2000_{\max}$  i širina histereze. Procedura određivanja prikazana je na slici 100.

Tablica 9. Površine svih ispitivanih termokromnih boja,  $T_{\max}$ ,  $CIEDE2000_{\max}$  i širina histereze

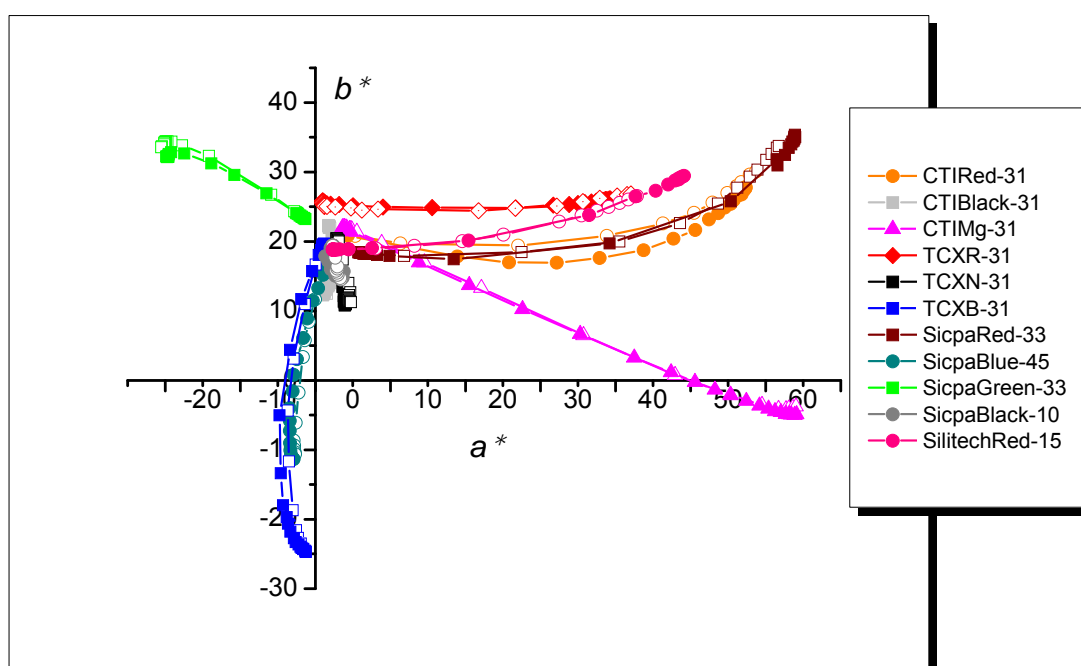
Uzorak	Površina	$T_{\max}$ (°C)	$CIEDE2000_{\max}$	Širina histereze
TCXR-31	81	27	22,7	6,2
TCXB-31	247	27,5	36,8	6,7
TCXN-31	45	30	32,9	3,5
SicpaRed-33	657	30	33,7	6,5
SicpaGreen-33	296	30	30,4	5,1
SicpaBlue-45	37	38	14,9	9,1
SicpaBlack-10	41	12	20,7	3,9
CTIRed-31	372	29	31,6	8,9
CTIblack-31	73	28	32,4	8,2
CTIMg-31	174	29	35,6	8,4
SilitechRed-15	127	19	22	5,6



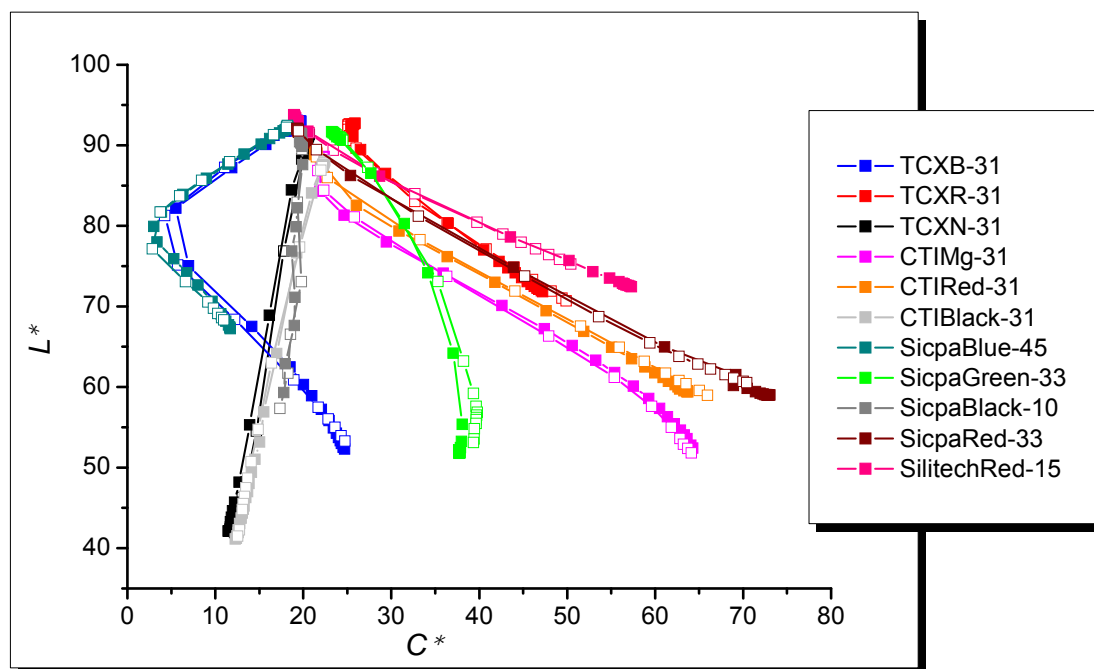
Slika 101. Fotografije reverzibilnog TCXB-31 uzorka snimljene tijekom zagrijavanja i hlađenja



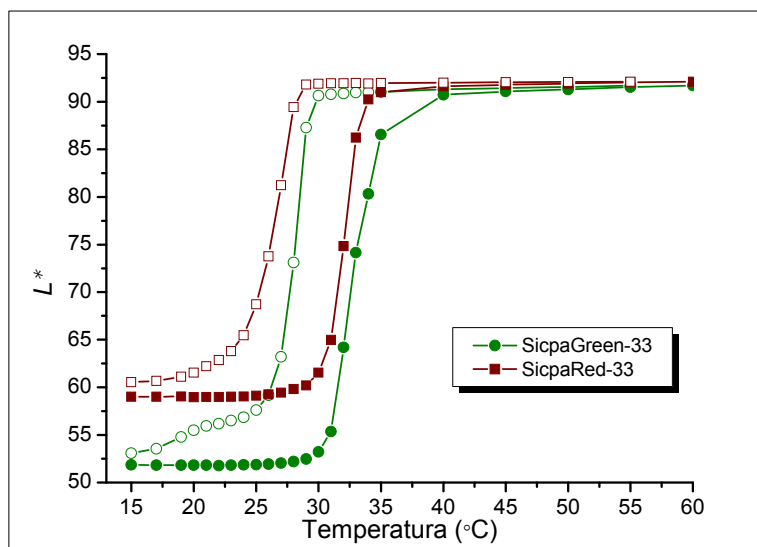
Slika 102. Fotografije ireverzibilnog SilitechYR-65 uzorka snimljene tijekom zagrijavanja od 45 do 110°C



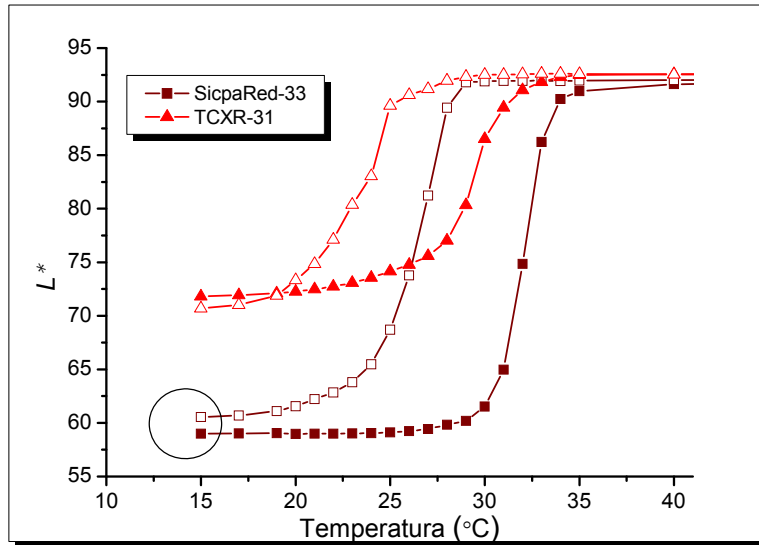
Slika 103. Promjena CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech uzoraka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



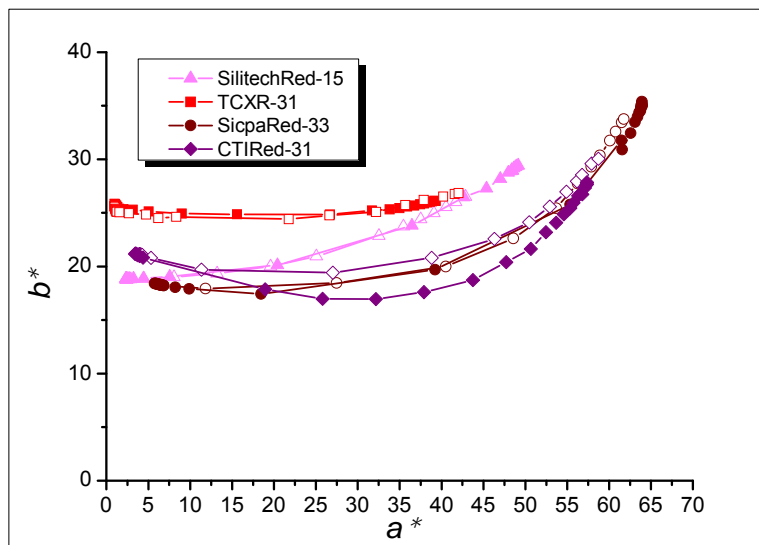
Slika 104. Promjena CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech uzoraka u ( $L^*$ ,  $C^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



Slika 105. CIELAB svjetlina  $L^*$  SicpaGreen-33 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

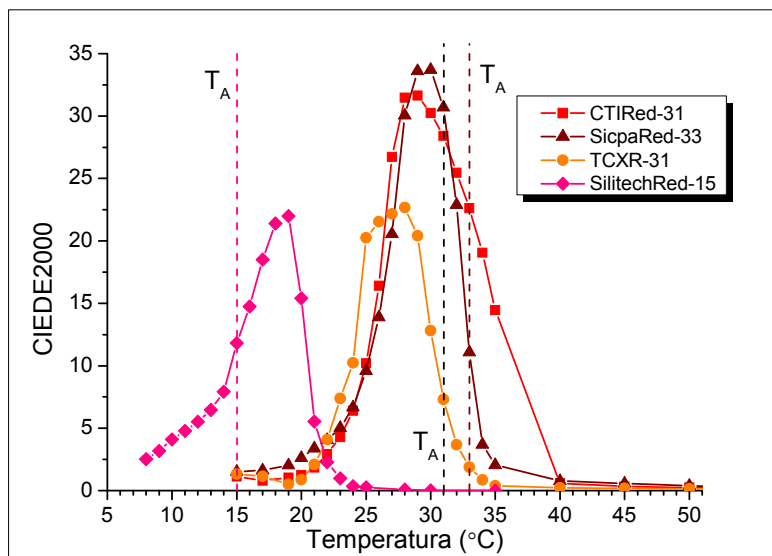


Slika 106. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

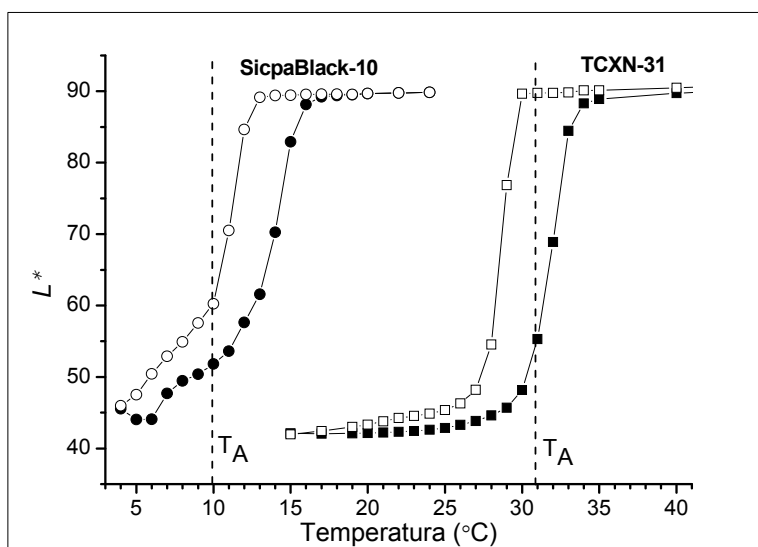


Slika 107. Usporedba promjene CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech crvenih uzoraka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

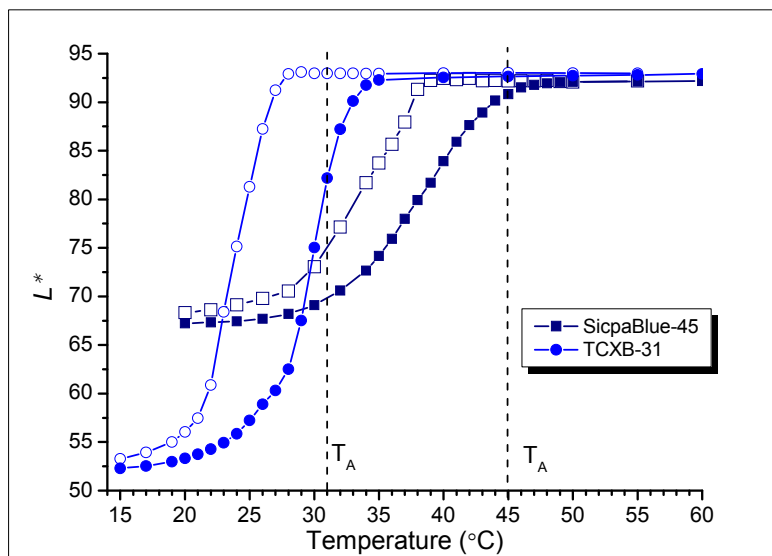




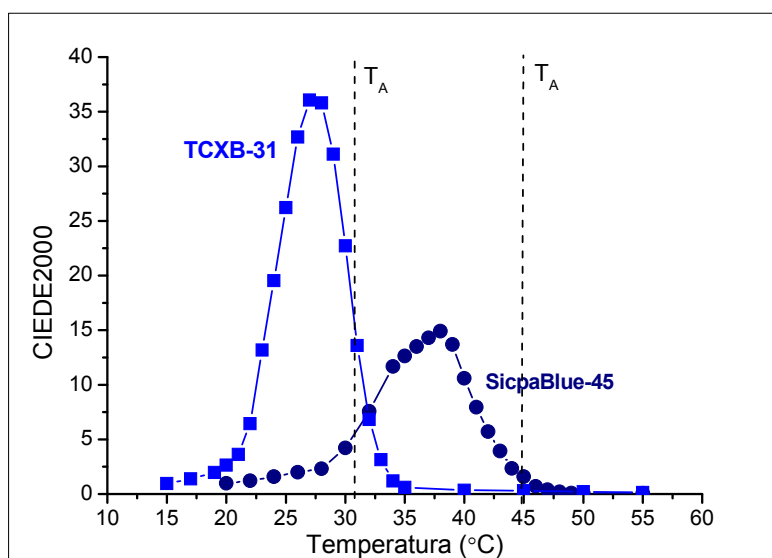
Slika 108. Usporedba CIEDE2000 ukupne razlika u boji Sicpa, TCX, CTI i Silitech crvenih uzoraka u ovisnosti o temperaturi



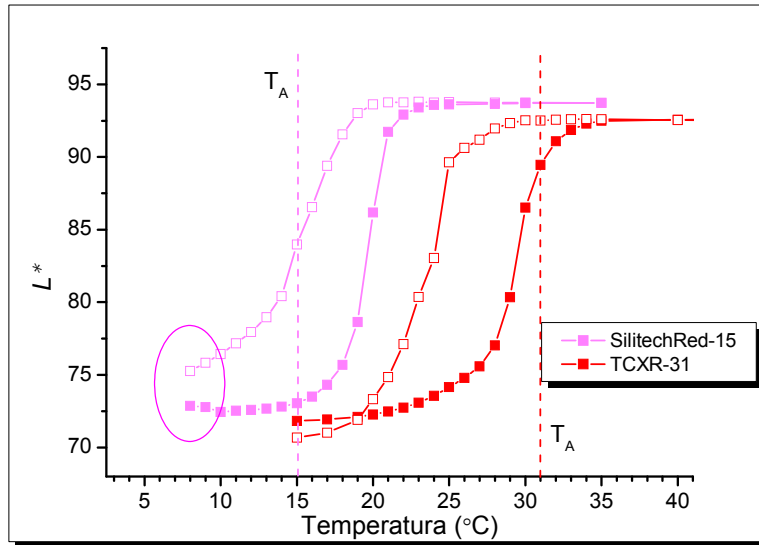
Slika 109. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaBlack-10 i TCXN-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi



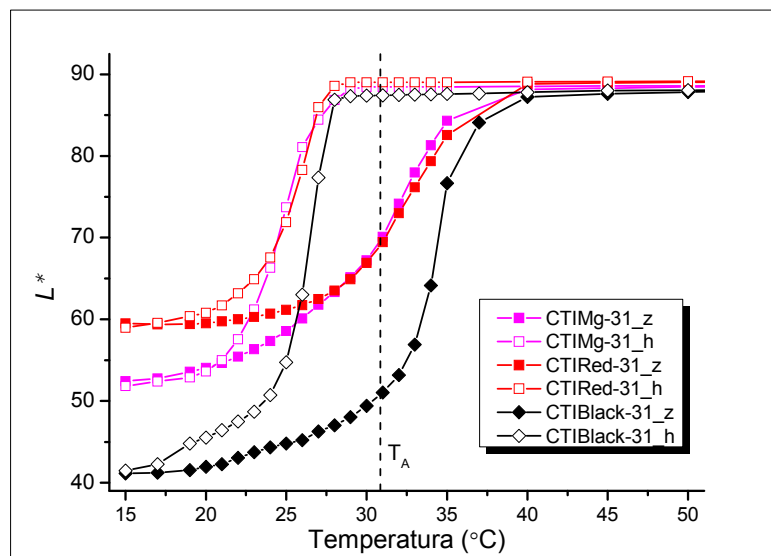
Slika 110. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaBlue-45 i TCXB-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi



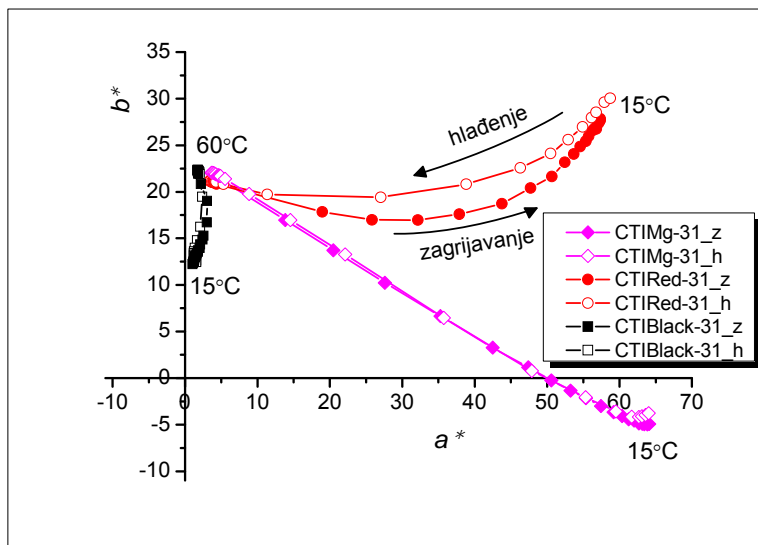
Slika 111. CIEDE2000 ukupna razlika boje SicpaBlue-45 i TCXB-31 uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi



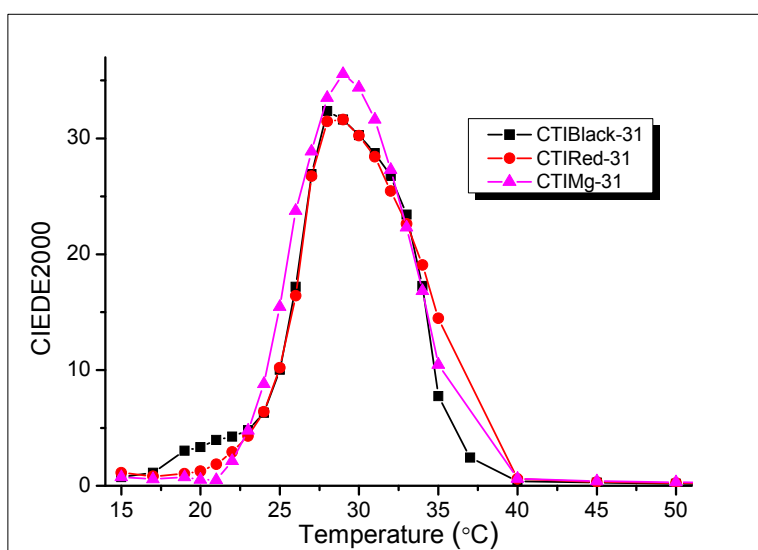
Slika 112. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SilitechRed-15 i TCXR-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi



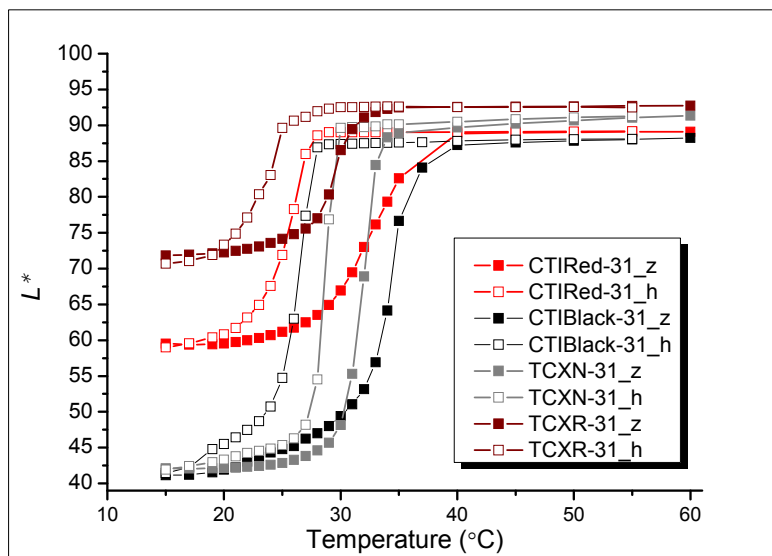
Slika 113. CIELAB svjetlina  $L^*$  CTI uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju



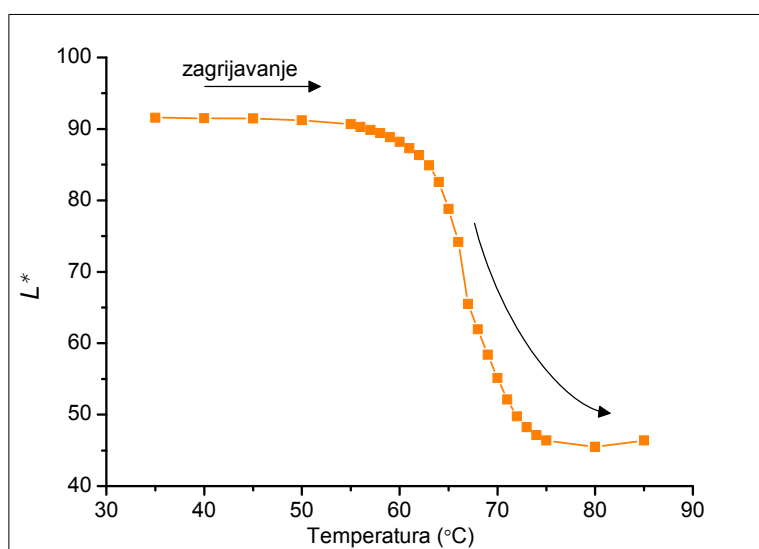
Slika 114. Promjena CIELAB vrijednosti CTI uzoraka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A



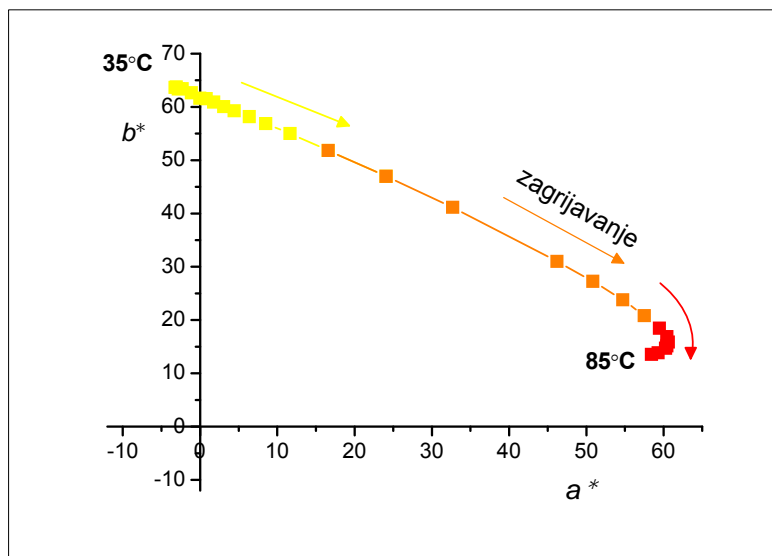
Slika 115. CIEDE2000 ukupna razlika boje CTI uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi



Slika 116. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCX i CTI crvenih i crnih uzoraka u ovisnosti o temperaturi



Slika 117. CIELAB svjetlina  $L^*$  SilitechYR-65 uzorka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju



Slika 118. Promjena CIELAB vrijednosti SilietchYR-65 uzorka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju

Iz rezultata je vidljivo da se dobiveni uzorci doimaju različiti tijekom dvije reverzibilne termokromne reakcije (obezbojenja i obojenja). To je najbolje vidljivo na fotografijama prikazanim na slici 101. gdje se uočava da je uzorak potrebno ohladiti na dosta nižu temperaturu od  $T_A$  da bi se boja vratila u početno stanje.

Vrhovi krivulja za različite uzorke su na različitim temperaturama, kao i razlika u širini krivulja. Vrijednosti su dane u tablici 9. ( $T_{\max}$ ,  $\text{CIEDE2000}_{\max}$ , širina histereze). Veća vrijednost  $\text{CIEDE2000}_{\max}$  predstavlja veću promjenu u boji do koje dolazi uslijed termokromne reakcije, a manja vrijednost širine histereze je posljedica većeg kolor gradijenta tijekom te promjene. Najveća razlika u boji kod TCX uzoraka dobivena je na plavom uzorku (TCXB-31), dok je najveća brzina promjene boje s temperaturom primjećena kod crnog uzorka (TCXN-31). Oblik krivulja histereze koje su dobivene za TCX, Sicpa, CTI i SilitechRed-15 uzorke zapravo su tipični za jednobojni reverzibilni termokromni proces [36]. Dobivene krivulje termokromnih boja razlikuju se u temperaturama na kojima petlja počinje i završava, u obliku histerezne petlje, zatim u njenoj strmini i površini (slika 116.).

Ofsetni CTI uzorci imaju slične histereze kao i sitotiskarske boje. Niti jedna histereza od tri CTI ispitivana uzorka nije simetrična. Dinamika promjene boje prilikom obezbojenja je niža nego obrnuti proces obojenja. Efekt je izraženiji kod CTIRed-31 i CTIMg-31, dok je nešto manji kod CTIBlack-31 (slika 113.). Iz rezultata dobivenih na temelju određivanja

karakterističnih temperatura u poglavlju 4.3 može se vidjeti da CTIBlack-31 ima znatno veću  $T_I$  vrijednost u odnosu na CTIRed-31 i CTIMagenta-31. Ovo otkriva i sličnost crvenog i magenta uzorka u petljama histereze. Ta dva uzorka imaju sličan kolor gradijent dok CTIBlack-31 ima nešto veći prilikom procesa obezbojenja koje i počinje na nešto višoj temperaturi. Vrlo vjerojatno ovo otkriva različitu kinetiku procesa unutar same mikrokapsule, a time i različite kemikalije.

U tablici 8. uočeno je poprilično veliko CIEDE2000 odstupanje SilitechRed-15 kada se uzorak mjeri pri najnižoj temperaturi između dva stanja. Na slici 112. je to vidljivo i iz velikog otvora na petlji histereze. Slijedeći uzorak koji je uočen s većom CIEDE2000 je SicpaBlack-10 (tablica 8.). Dakle, ova oba uzorka imaju nižu  $T_A$  u odnosu na ostale ispitivane uzorke. Daljnjim testiranjem ovih uzoraka došlo se do zaključka da je tu vrijednost moguće malo smanjiti na način da se uzorak ohladi na temperaturu podosta nižu od  $T_A$  odnosno na dosta nižu temperaturu od one kojom je započet proces zagrijavanja.

Ireverzibilne termokromne boje nemaju mogućnost povrata na početnu boju kada se jednom promjene u drugu. Ireverzibilan uzorak prikazan je za usporedbu sa reverzibilnim uzorcima kako bi se vidjela ovisnost i takvih uzoraka o temperaturi. Na slici 117. prikazana je ovisnost  $L^*(T)$  gdje je vidljivo kako se svjetlina SilitechYR-65 smanjuje s povećanjem temperature budući da prelazi iz žute u crvenu boju.

Na slici 118. prikazana je putanja ireverzibilne SilitechYR-65 od 35 do 85°C koja zagrijavanjem nepovratno prelazi iz žute u crvenu boju.

## 4.9 Rezultati novih uzoraka dobivenih miješanjem termokromnih boja

UV-termokromni boje za sitotiskanje miješane su međusobno po dvije, na način da se kombiniraju uzorci s različitim aktivacijskim temperaturama ( $T_A$ ). U tablici 10. prikazan je model miješanja kako bi se dobile nove boje, kojima je zatim dodijeljeno novo ime. Osim međusobnog miješanja termokromnih boja isprobano je i miješanje akrilne konvencionalne sitotiskarske boje s termokromnom reverzibilnom bojom.

Tablica 10. Nove boje dobivene miješanjem od ispitivanih termokromnih boja

Naziv nove boje	Omjeri boja
Green Forest	SicpaBlack-10 (3.7g) + SicpaGreen-33 (6.5g)
Pinky	SicpaRed-33 (5g) + TCXR-31 (5g)
Blues	SicpaBlue-45 (5g) + TCXB-31 (5g)
Dark	SicpaBlack-10 (5g) + TCXN-31 (5g)
Plum	KonvencionalnaBlue (0.1g) + SicpaRed-33 (9,9g)

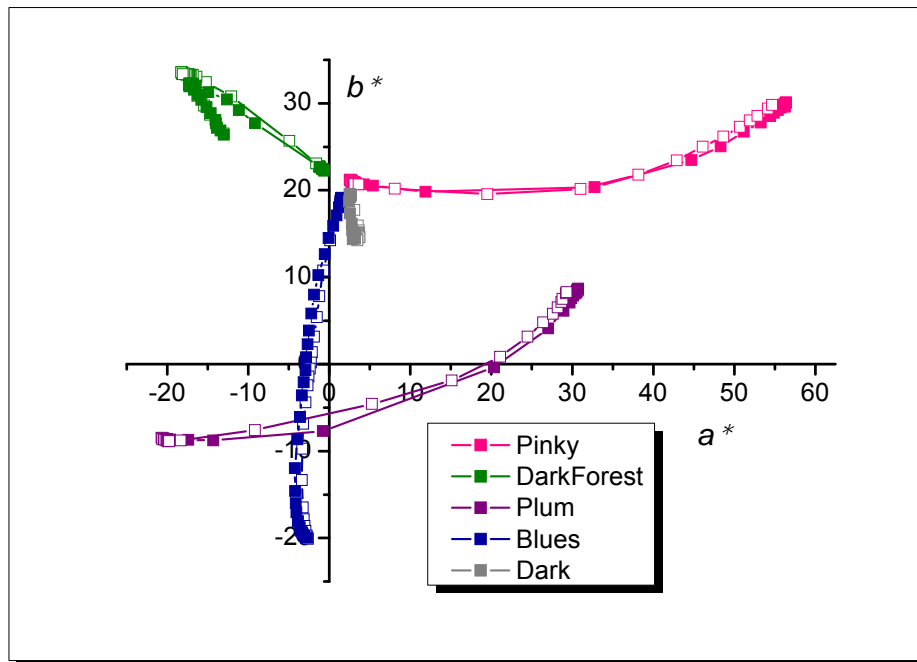
Ciklusi mjerenja novih boja odabrani su ovisno o temperaturama aktivacije obiju boja, koje su korištene za miješanje. Zbog toga su intervali mjerenja oko  $T_A$  obiju boja mjereni u intervalu od 1°C dok su drugdje bile dozvoljene veće razlike u temperaturi (2 ili 5°C), kao što je prikazano u tablici 11.

Tablica 11. Ciklusi mjerenja novih boja koje su nastale miješanjem

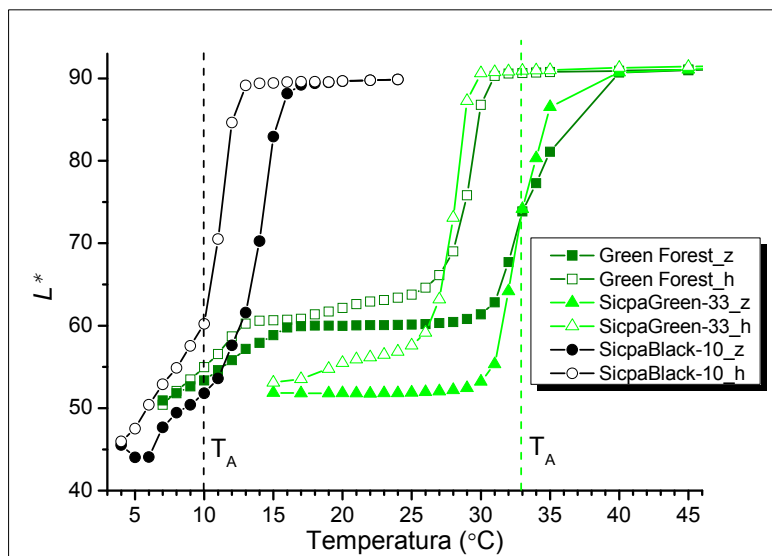
Uzorak	Ciklus mjerenja (zagrijavanje i hlađenje)
Green Forest	7 - 50 °C (7-35 po 1°C, 35-50 po 5°C)
Pinky	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
Blues	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-50 po 1°C, 50-60 po 5°C)
Dark	8 - 60°C (8-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
Plum	15 - 60°C (15-19 po 2°C, 19-35 po 1°C, 35-60 po 5°C)
SilitechYR-65+TCXR-31	15 - 85°C (oko $T_A$ po 1°C, ostalo po 2 ili 5°C)
SilitechYR-65+TCXB-31	15 - 85°C (oko $T_A$ po 1°C, ostalo po 2 ili 5°C)



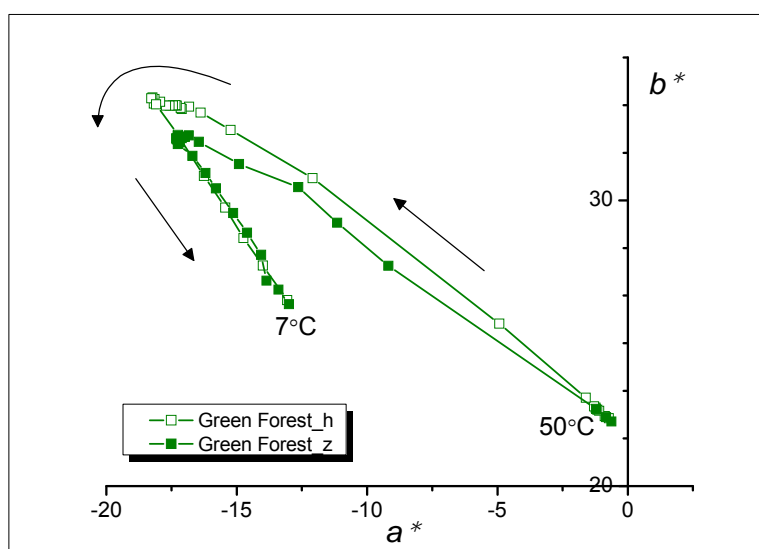
Osim međusobnog miješanja boja, isproban je i tisak boje na boju, i to na način da se kombinira ireverzibilna i reverzibilna boja. Na reverzibilne termokromne boje, TCXR-31 i TCXB-31, otisnuta je ireverzibilna SilitechYR-65. Ciklusi mjerenja također su kombinirani ovisno o temperaturama aktivacije obiju uzoraka.



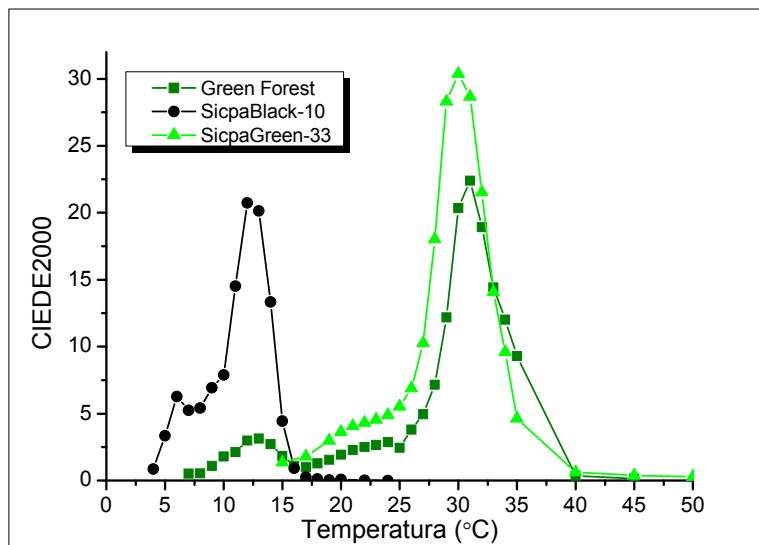
Slika 119. Promjena CIELAB vrijednosti novih boja koje su nastale miješanjem u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



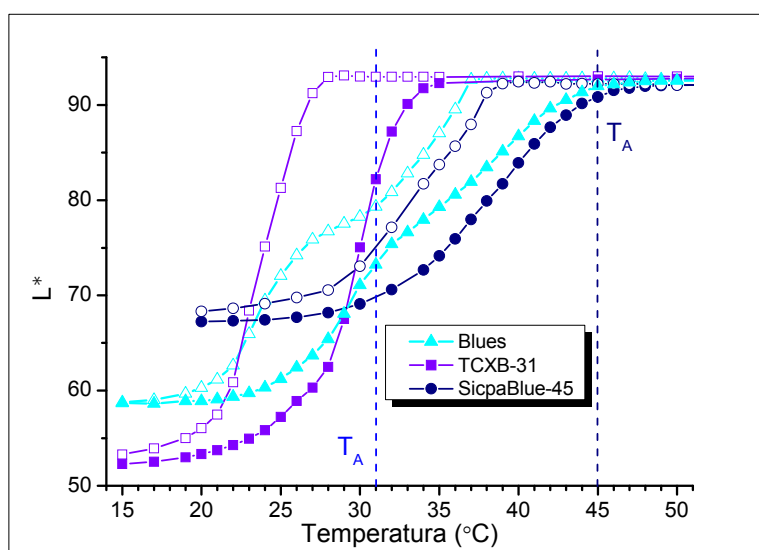
Slika 120. CIELAB svjetlina  $L^*$  GreenForest, SicpaGreen-33 i SicpaBlack-10 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju



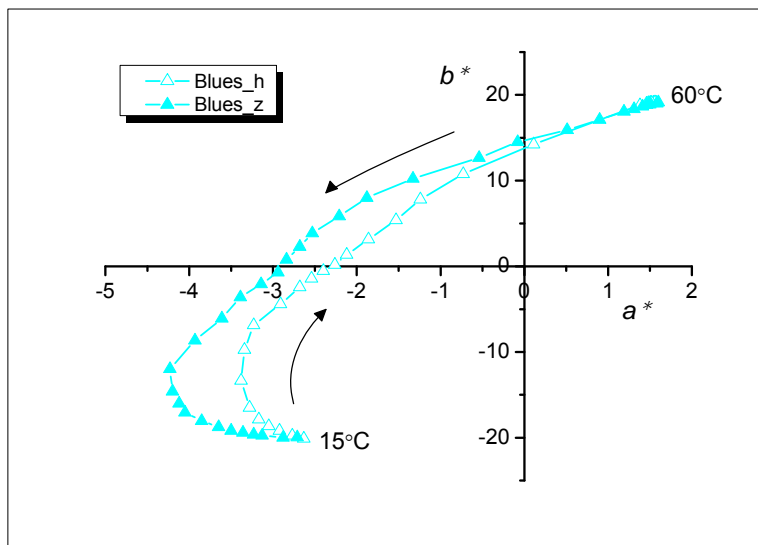
Slika 121. Promjena CIELAB vrijednosti GreenForest uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



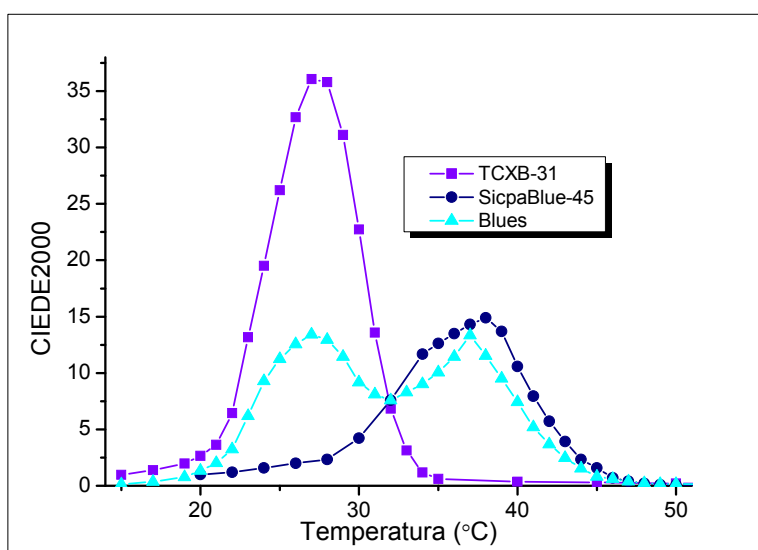
Slika 122. CIEDE2000 ukupna razlika boje GreenForest, SicpaGreen-33 i SicpaBlack-10 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju



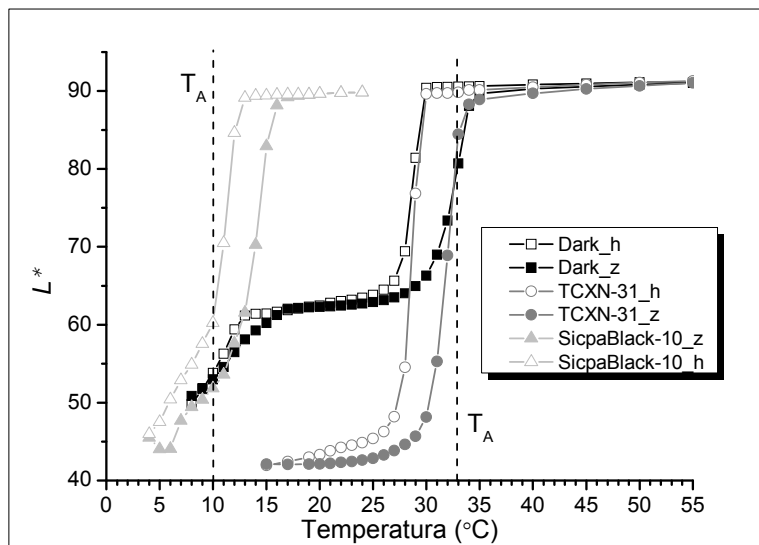
Slika 123. CIELAB svjetlina  $L^*$  Blues, TCXB-31 i SicpaBlue-45 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju



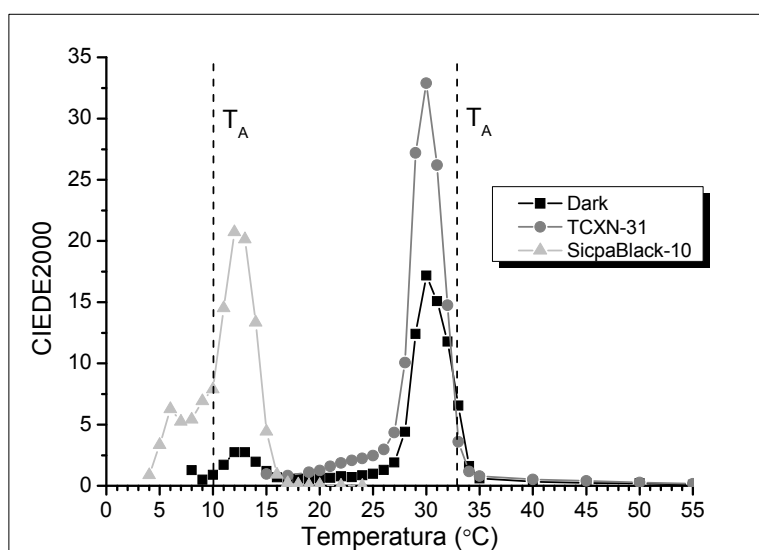
Slika 124. Promjena CIELAB vrijednosti Blues uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



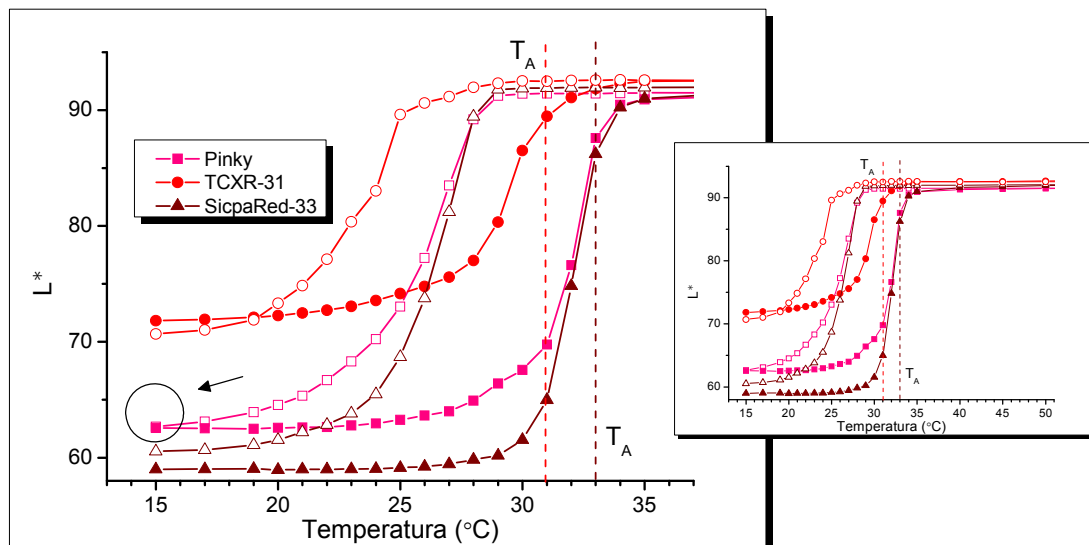
Slika 125. CIEDE2000 ukupna razlika boje Blues, TCXB-31 i SicpaBlue-45 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju



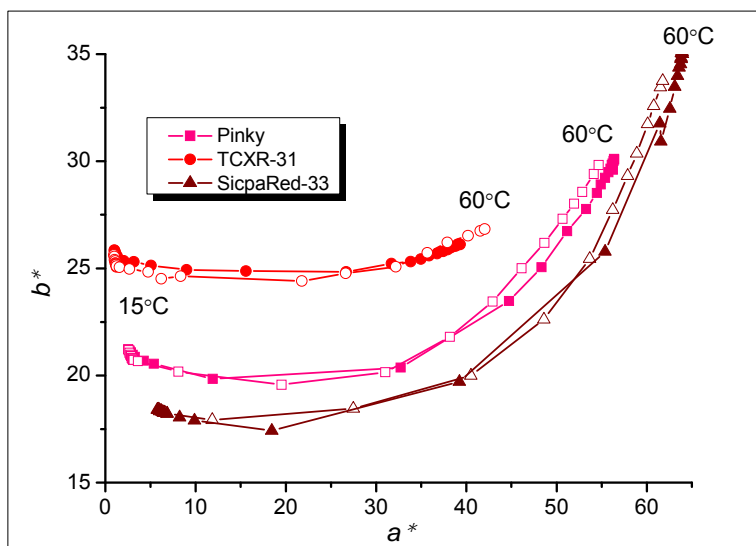
Slika 126. CIELAB svjetlina  $L^*$  Dark, TCXN-31 i SicpaBlack-10 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju



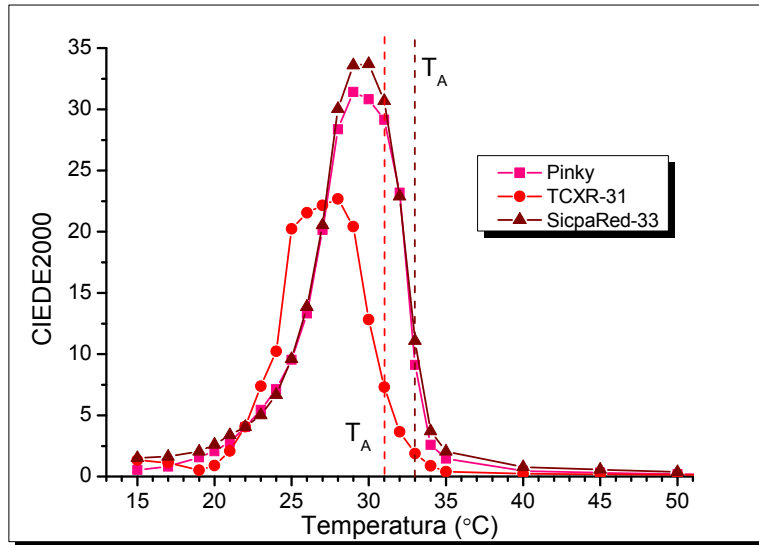
Slika 127. CIEDE2000 ukupna razlika boje, Dark, TCXN-31 i SicpaBlack-10 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju



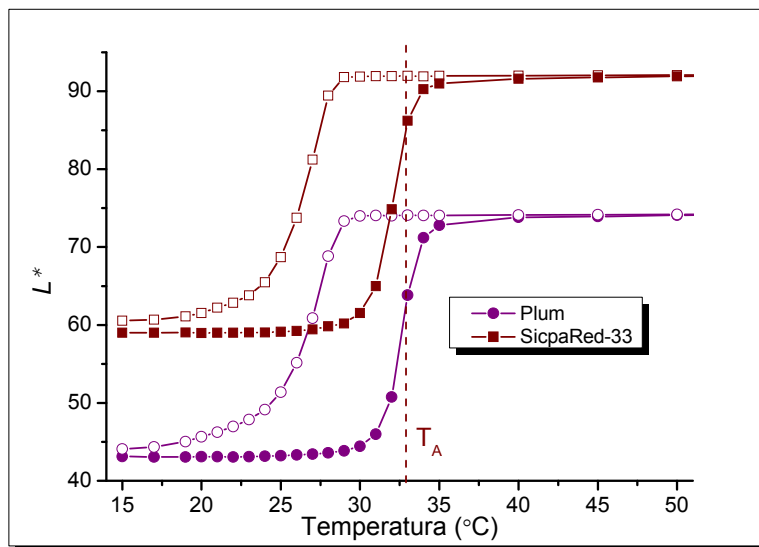
Slika 128. CIELAB svjetlina  $L^*$  Pinky, TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju. Strelica pokazuje zatvorenu petlju histerize na Pinky uzorku.



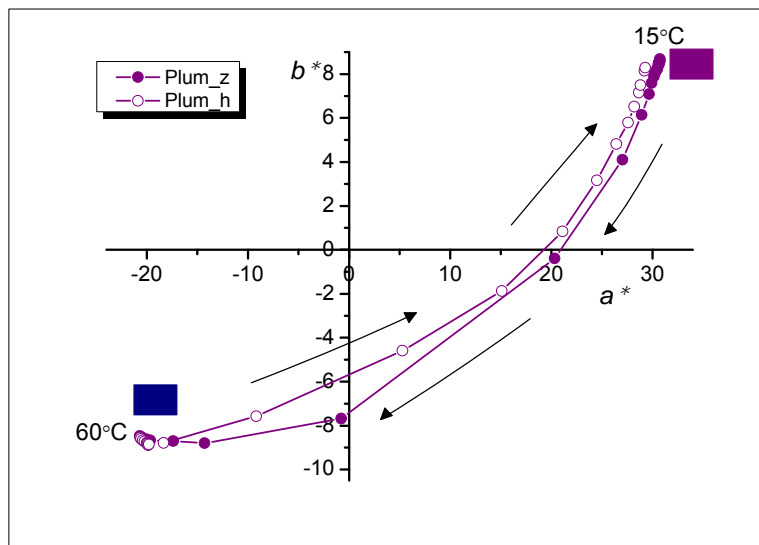
Slika 129. Promjena CIELAB vrijednosti Pinky uzorka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



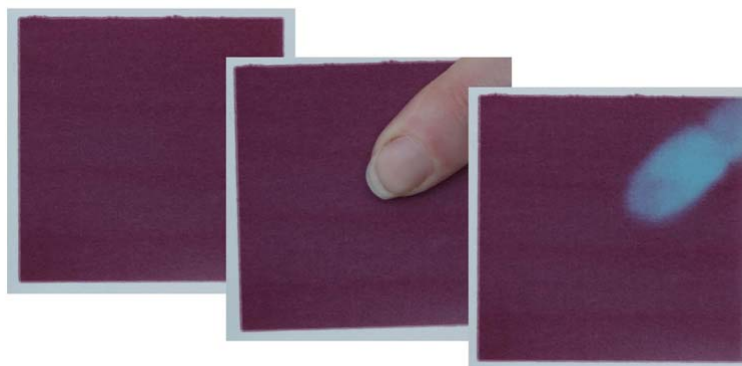
Slika 130. CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za Pinky, TCXR-31 i SicpaRed-33, ciklus A



Slika 131. CIELAB svjetlina  $L^*$  Plum i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

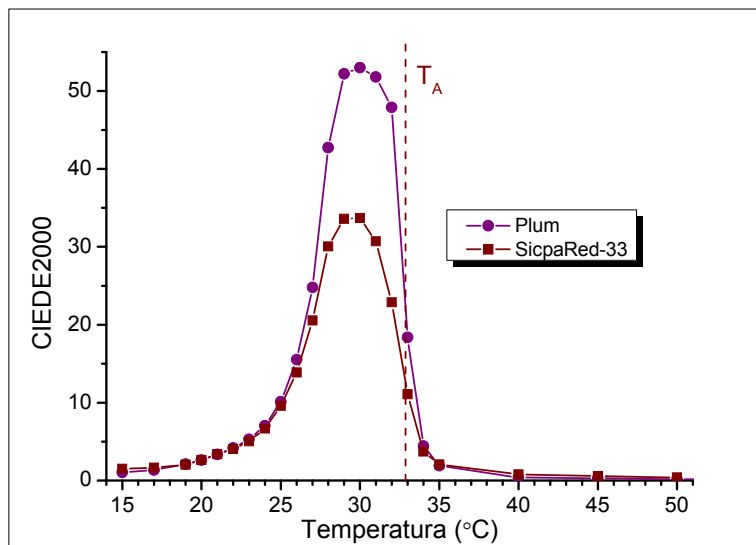


Slika 132. Promjena CIELAB vrijednosti Plum uzorka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



Slika 133. Fotografija nove boje koja je nastala miješanjem, Plum





Slika 134. CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za Plum i SicpaRed-33

Tablica 12. Površine petlje histereze novih boja dobivenih miješanjem, CIEDE2000 između papira i uzorka pri visokoj temperaturi, te CIEDE2000 na najnižoj temperaturi mjerenja između uzorka tijekom zagrijavanja i hlađenja

Uzorak	CIEDE2000 papir/uzorak na maxT	CIEDE2000 (na najnižoj tem.mjerenja Z_H)	Površina
Pinky	4	0,54 (na 15°C)	345
Blues	3,1	0,13 ( na 15°C)	48
Dark	3,8	1,28 (na 8°C)	25
Green Forest	5,9	0,51 (na 7°C)	162
Plum	30,4	1,06 (na 15°C)	405

Miješanje termokromnih boja dalo je zanimljive rezultate. Dobivene su nove boje različite zasićenosti, svjetline i dinamike promjene boja.

Pinky, Blues i Dark boje dobivene su miješanjem osnovnih boja u jednakim omjerima, dok je Green Forest dobiven u nešto malo drugačijem omjeru. No, interesantno je zapaziti na grafičkim prikazima novih boja, na slikama 120., 123., 126. i 128., da se histereza nove boje uvijek nalazi između histereza boja od kojih je i sastavljena. Oblik petlje histereze novih boja jednim dijelom se podudara s histerezom prve boje dok se u drugom dijelu podudara s

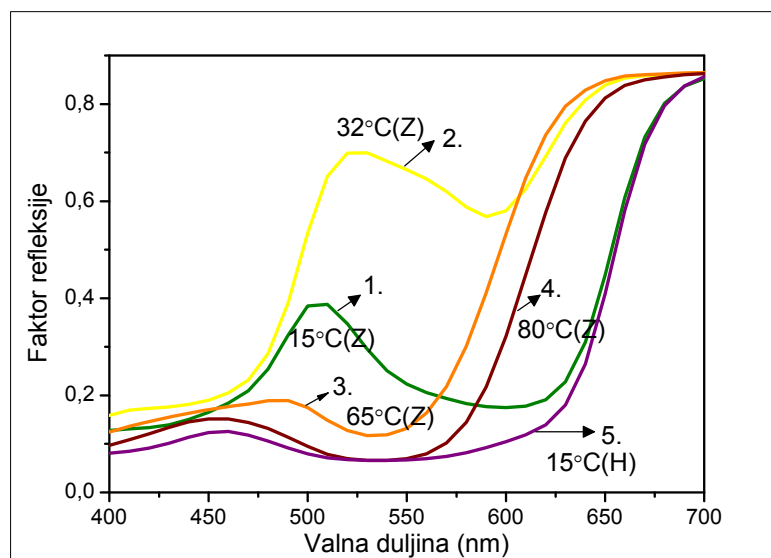
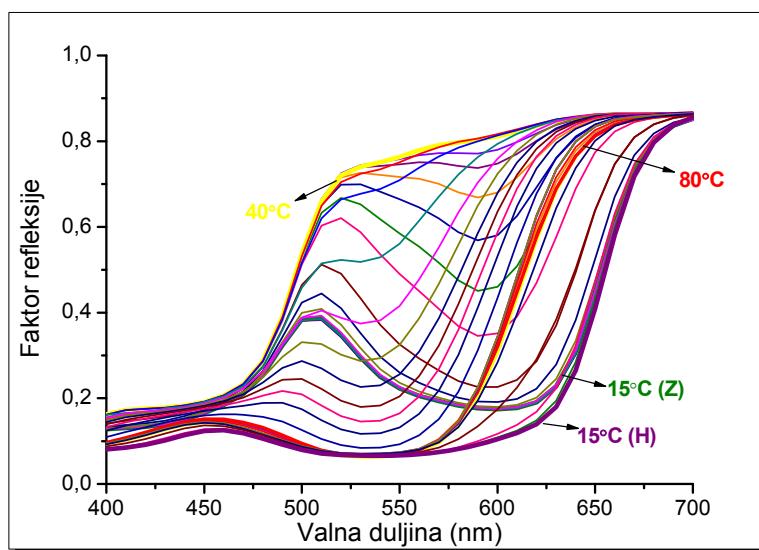
histerezom druge boje. Zapravo, izgledaju kao preslike oba uzorka i to u područjima temperatura aktivacije tih boja.

Također, moglo bi se reći da su dobiveni i odlični rezultati što se tiče reverzibilnosti boja, što je vidljivo iz površina histereze, kao i otvora na petlji histereze na najnižoj temperaturi (slika 128.), ali i razlika između papira i uzorka na najvišoj temperaturi (tablica 12.).

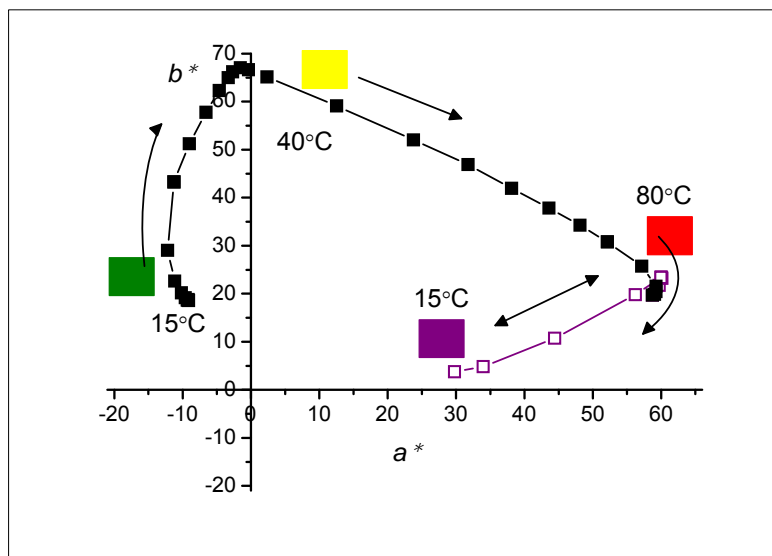
Što se tiče površina histereze, one su znatno manje od najveće površine jedne od boja koja sudjeluje u miješanju. Npr. površina TCXB-31 iznosi 247, SicpaBlue-45 ima površinu 37, a površina nove boje Blues iznosi 48, što je ujedno i podatak koji ukazuje na dobru reverzibilnost te nove boje. Ista situacija je i kod Pinky, Dark, Green Forest i Plum.

Drugi dobar rezultat dobiven je i kada se promatra otvor na petlji histereze kod najniže temperature tj. CIEDE2000 na najnižoj temperaturi tijekom zagrijavanja i hlađenja. Npr. kod Pinky ta vrijednost iznosi  $\Delta E_{00}=0,54$ , dok za TCXR-31 iznosi  $\Delta E_{00}=1,33$ , a za SicpaRed-33 iznosi  $\Delta E_{00}=1,52$ . Kod Blues ta vrijednost na najnižoj temperaturi je  $\Delta E_{00}=0,13$ , dok za TCXB-31 iznosi  $\Delta E_{00}=0,69$ , a za SicpaBlue-45 iznosi  $\Delta E_{00}=0,99$ . Sličan rezultat dobiven je i za Dark, dok je za Green Forest vrijednost CIEDE2000 manja samo od jedne boje koja sudjeluje u miješanju. Kod Plum ta je vrijednost također manja od te jedne reverzibilne boje koja sudjeluje u njenom miješanju i iznosi  $\Delta E_{00}=1,06$ .

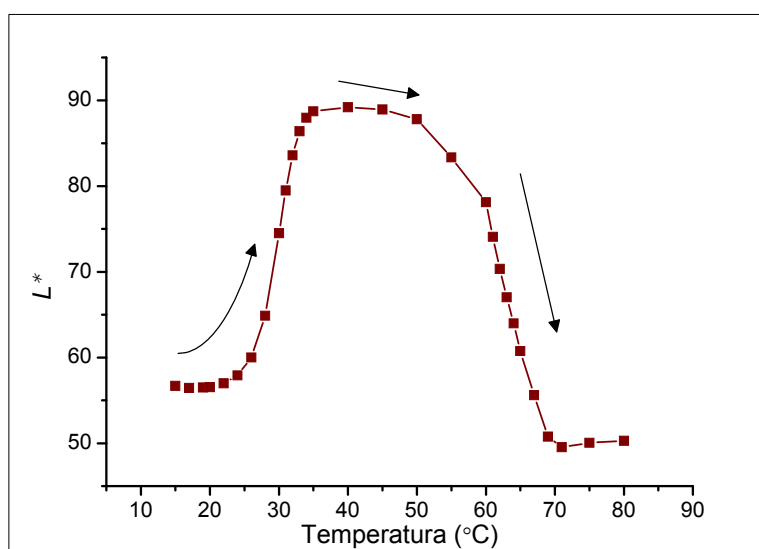
I treći parametar, kod kojeg nove boje nastale miješanjem pokazuju odličan rezultate, je razlika u boji između papira i uzorka pri najvišoj temperaturi. Pinky i Blues imaju manju vrijednost CIEDE2000 od boja od kojih su sastavljene dok Dark i Green Forest imaju manju vrijednost od vrijednosti jedne boje od koje su sastavljene. Kod Plum boje ovaj parametar ne možemo uspoređivati jer je miješana s konvencionalnom plavom bojom te pri visokoj temperaturi prelazi u plavu boju, a zatim se pri niskoj vraća u ljubičastu, kao što je to prikazano na slikama 132. i 133.



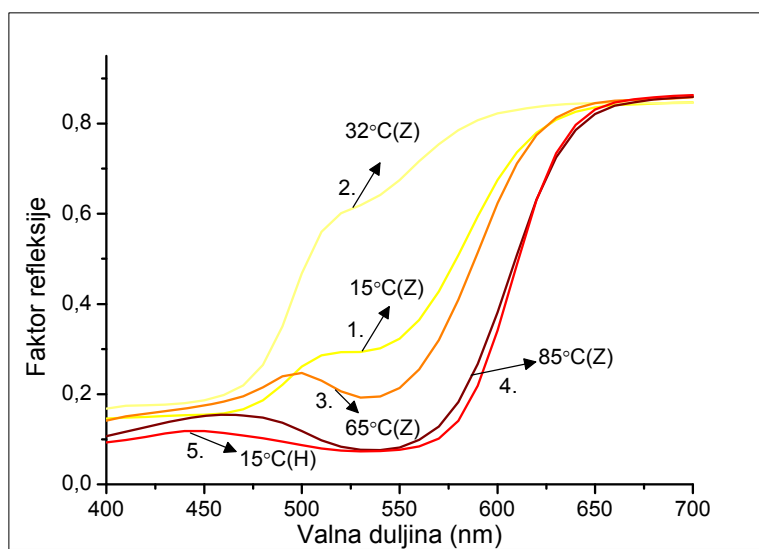
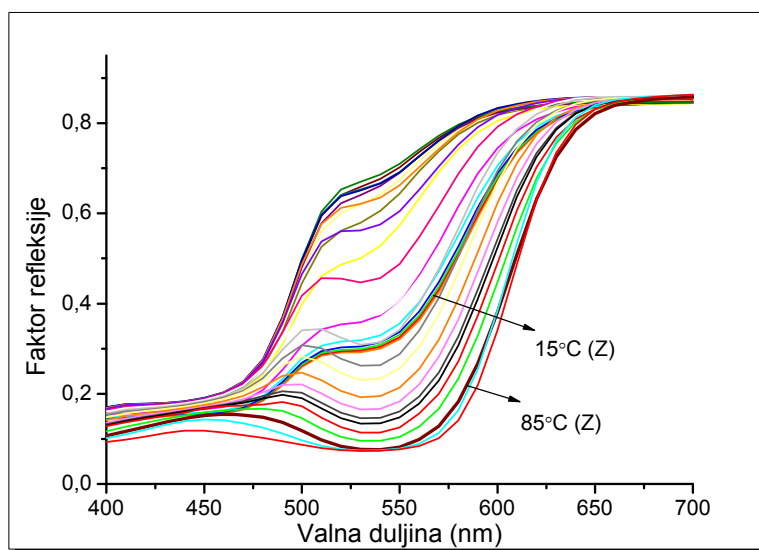
Slika 135. Krivulje spektralnih refleksija otisnute TCXB-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, tijekom zagrijavanja i hlađenja. Redni brojevi označavaju redoslijed mijenjanja boje tijekom zagrijavanja i hlađenja.



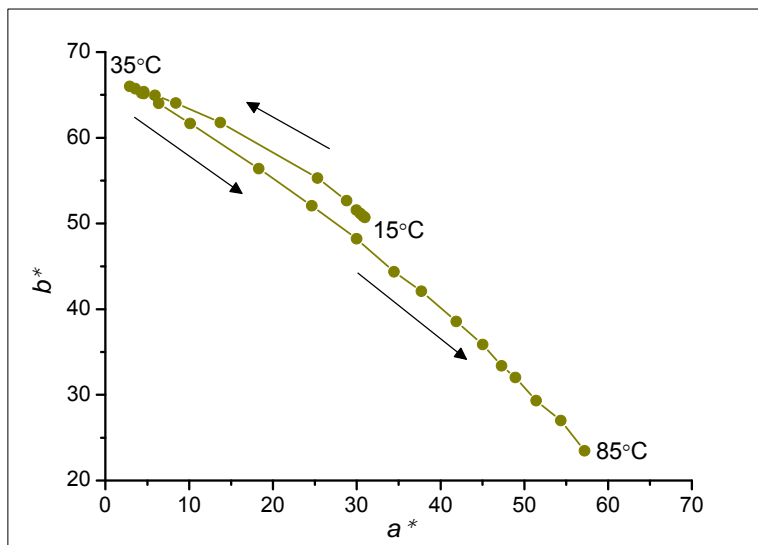
Slika 136. Promjena CIELAB vrijednosti uzorka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu otisnute TCXB-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, pri zagrijavanju i hlađenju



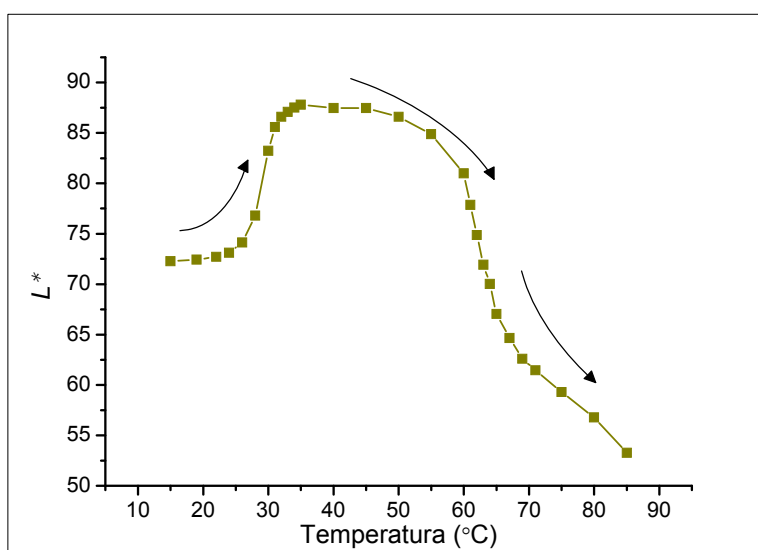
Slika 137. CIELAB svjetlina  $L^*$  uzorka u ovisnosti o temperaturi tijekom zagrijavanja, TCXB-31 otisnuta na SilitechYR-65



Slika 138. Krivulje spektralnih refleksija otisnute TCXR-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, tijekom zagrijavanja i hlađenja



Slika 139. Promjena CIELAB vrijednosti uzorka u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu, reverzibilna TCXR-31 otisnuta na SilitechYR-65, pri zagrijavanju



Slika 140. CIELAB svjetlina  $L^*$  uzorka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju, TCXR-31 otisnuta na SilitechYR-65

Na slikama od 135. do 140. prikazane su kombinacije koje se dobivaju otiskivanjem reverzibilnih boja (TCXB-31 i TCXR-31) na ireverzibilnu SilitechYR-65. Nakon otiskivanja reverzibilne termokromne boje na otisnutu ireverzibilnu SilitechYR-65 dobiva se uzorak koji više nije u potpunosti ireverzibilan. Dobiva se tzv. igra boja i novi rezultat s novom dinamikom promjene boja [80].

Na slici 136. prikazana je igra boja koja se dešava na jednom takvom uzorku. Tijekom prvog zagrijavanja, od 15 do 80°C, dešava se jedna igra boja (od zelene prema žutoj do crvene), a kada se uzorak ohladi nazad na 15°C boja se ne mijenja u zelenu već u ljubičastu. Ponovnim zagrijavanjem do 80°C dobivamo istu crvenu boju i uzorak se ostaje mijenjati samo od crvene do ljubičaste, dakle dobiva se termokromni reverzibilni otisak koji se mijenja iz ljubičaste u crvenu. U slučaju da se prvo zagrijavanje odvijalo samo do 60°C uzorak bi imao stalnu reverzibilnu promjenu boje iz zelene u žutu. Primjene s kombinacijom ovakvih otisaka mogu dati informaciju o temperaturnim promjenama koje su se dešavale u njihovoj okolini.

## 4.10 Postojanost termokromnih boja na UV zračenje

Budući da je postojanost termokromnih boja na UV zračenje vrlo slaba pokušalo se pronaći rješenje kako poboljšati stabilnost termokromnih boja.

Iz rezultata na početku ovog rada došlo se do zaključka da je polimerna ovojnica mnogo stabilnija nego što je to samo polimerno vezivo termokromne boje. Međutim, postojanost kompozita unutar kapsule na UV zračenje i kemijska stabilnost termokromne kapsule u vezivu smatra se ishodištem slabe stabilnosti termokromne boje.

Kako bi se povećala postojanost otisnutih termokromnih uzoraka ispitan je utjecaj zaštitnih lakova koji bi se mogli aplicirati na uzorak nakon otiskivanja.

Za ispitivanje su korištene tri boje od tri različita proizvođača:

SicpaRed-33, TCXR-31 i SilitechRed-15, koja ima povećanu stabilnost na UV zračenje.

Korištene su dvije vrste laka: PK 70/36 (Coates Screen, Njemačka) na bazi otapala koji se preporuča kao lak koji poboljšava otpornost otisaka na vremenske uvjete, te lak na bazi vode WPT325 (Silitech Ltd, Engleska) koji je namijenjen kao UV zaštita otisaka.

Lakovi su na osušene otiske nanešeni ručno sa slojnikom (valjčić za nanošenje definiranog filma tiskarske boje ili laka) otvora 100  $\mu\text{m}$ . Transmisija dva zaštitna laka prikazana je na slici 141. Oba laka blokiraju UV zračenje, ali PK lak, za poboljšanje otpornosti na vremenske uvjete, počinje transmitirati na 360 nm, dok UV zaštitini lak blokira zračenje skoro i do 400 nm.

Uzorci su bili izloženi procesu umjetnog starenja u komori za starenje Suntest XLS+ (Atlas Material Testing Technology sa ksenonskom lampom) s različitim dozama zračenja koje ovise o različitim vremenskim intervalima izlaganja uzoraka procesu starenja. U tablici 13 prikazana je ovisnost doze zračenja o vremenu izlaganja. Podaci su očitani na samoj komori.

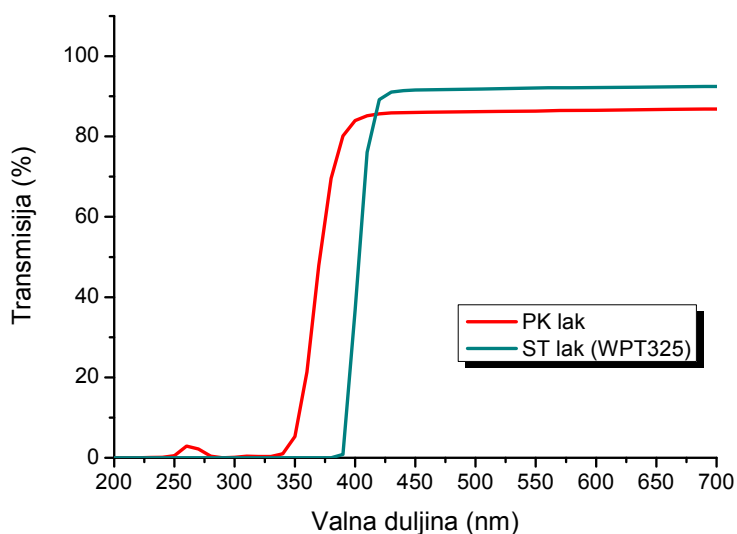
Tablica 13. Ovisnost doze zračenja o vremenu izlaganja

<b>Vrijeme (h)</b>	1,5	6	24
<b>Doza (<math>\text{kJ/m}^2</math>)</b>	2700	10800	43200

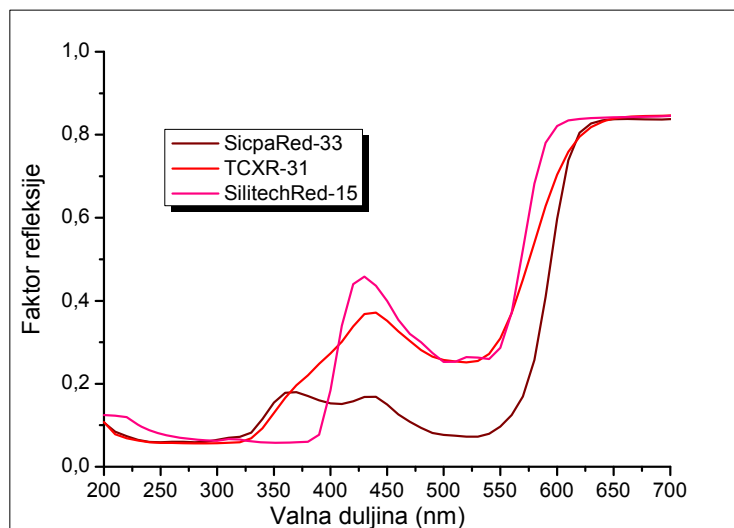
Stabilnost na svjetlo promatrana je preko optičkih karakteristika u UV i vidljivom dijelu spektra. Izmjerene su razlike u boji uzoraka s obzirom na utjecaj UV zračenja na uzorke.



Kolorimetrijske karakteristike prikazane su u obliku ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagrama i kao totalni kolor kontrast, tj. kao razlika boje između obojenog i obezbojenog stanja istog uzorka.



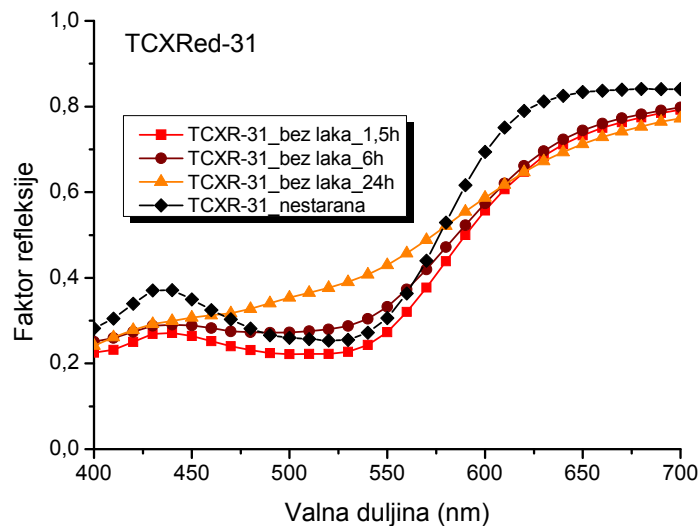
Slika 141. PK lak i Silitech lak s poboljšanim svojstvima



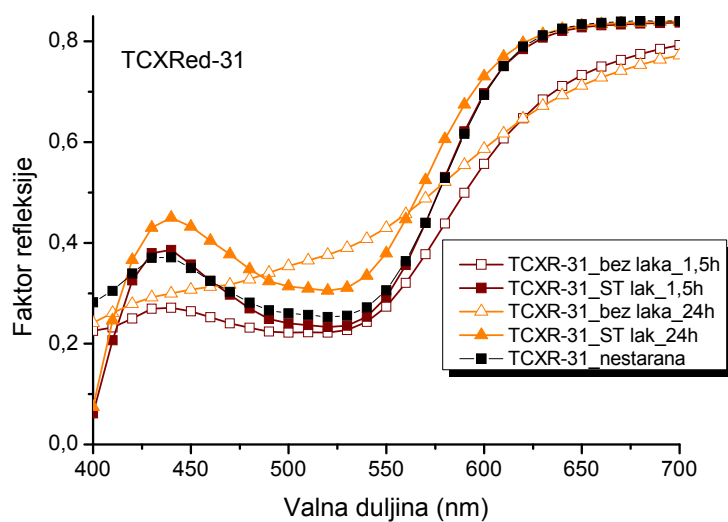
Slika 142. Krivulje spektralnih refleksija SilitechRed-15, TCXR-31 i SicpaRed-15 uzoraka izmjerene pri temperaturi od 20°C

Korištene termokromne boje imaju slične krivulje spektralne refleksije u crvenom dijelu spektra (iznad 600 nm), ali različite u plavom i UV dijelu spektra, slika 142. SilitechRed-15

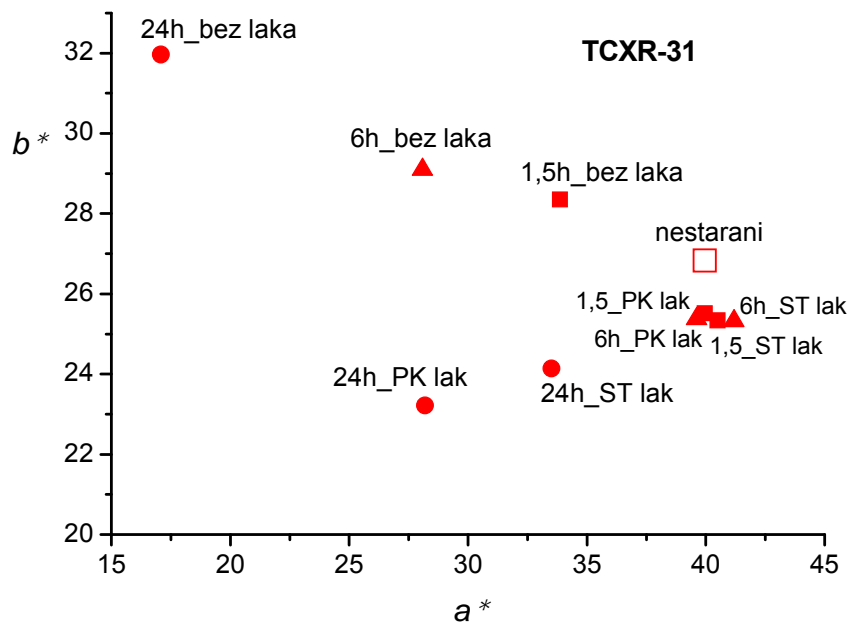
apsorbira gotovo svo UV zračenje dok ostale dvije boje imaju refleksiju u jednom dijelu UV područja sa dužim valnim duljinama, između 340 i 400 nm.



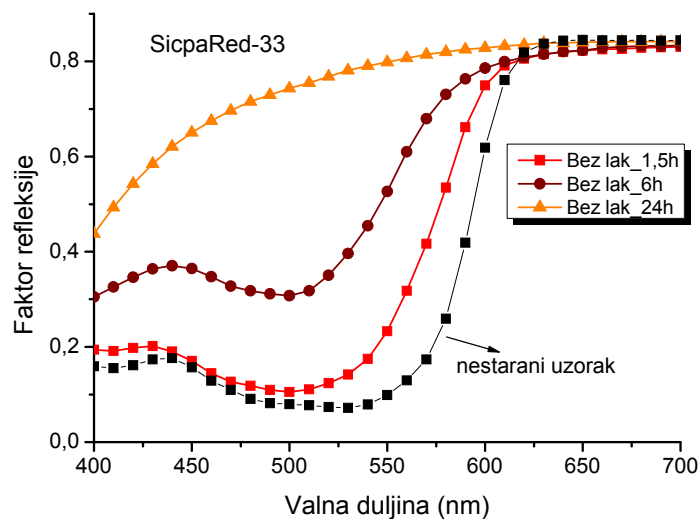
Slika 143. Starenje TCXR-31 uzorka bez laka, izmjereno pri temperaturi od 20°C



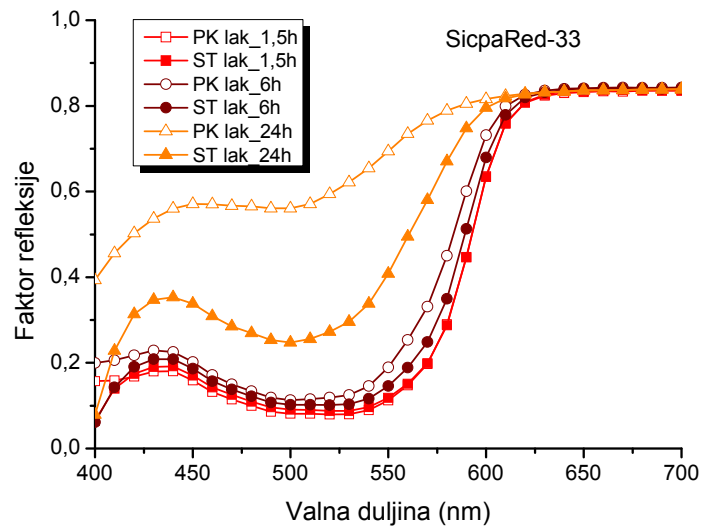
Slika 144. Starenje TCXR-31 uzorka bez laka i s lakom, izmjereno pri temperaturi od 20°C



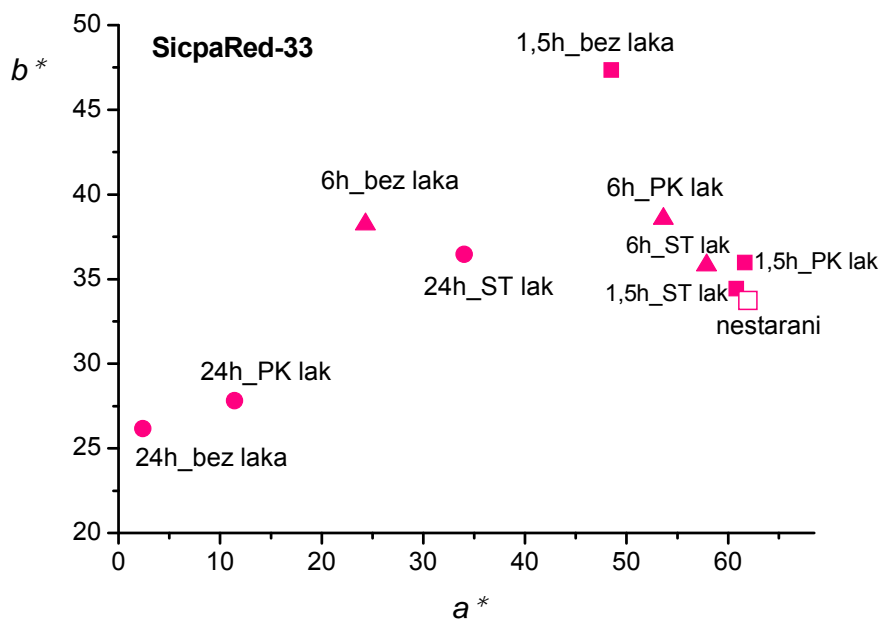
Slika 145. Promjena CIELAB vrijednosti u ( $a^*, b^*$ ) dijagramu, TCXR-31 uz proces starenja bez laka i s lakovima ST i PK. Izmjereno pri temperaturi od 20°C



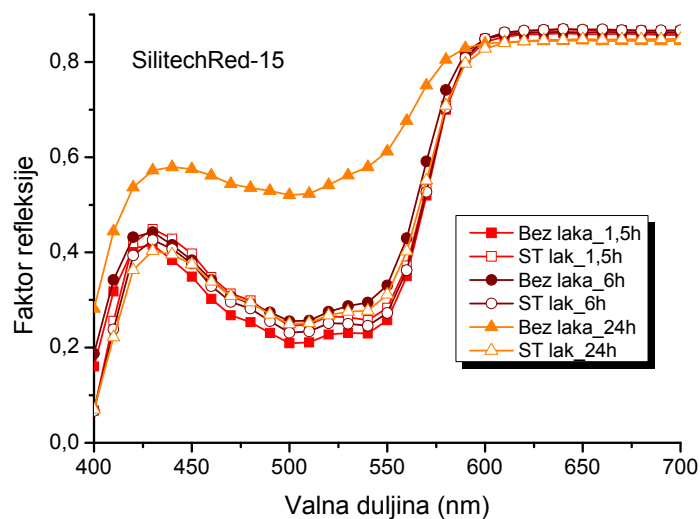
Slika 146. Starenje SicpaRed-33 uzorka bez laka, izmjereno pri temperaturi od 20°C



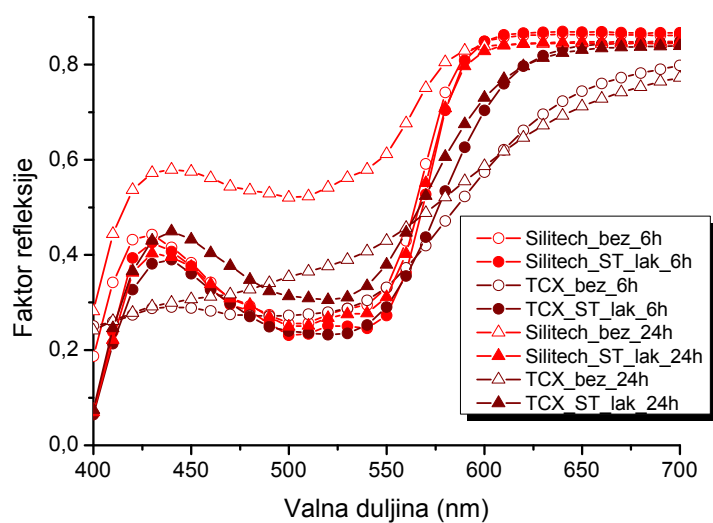
Slika 147. Starenje SicpaRed-33 uzorka s PK i ST lakom, izmjereno pri temperaturi od 20°C



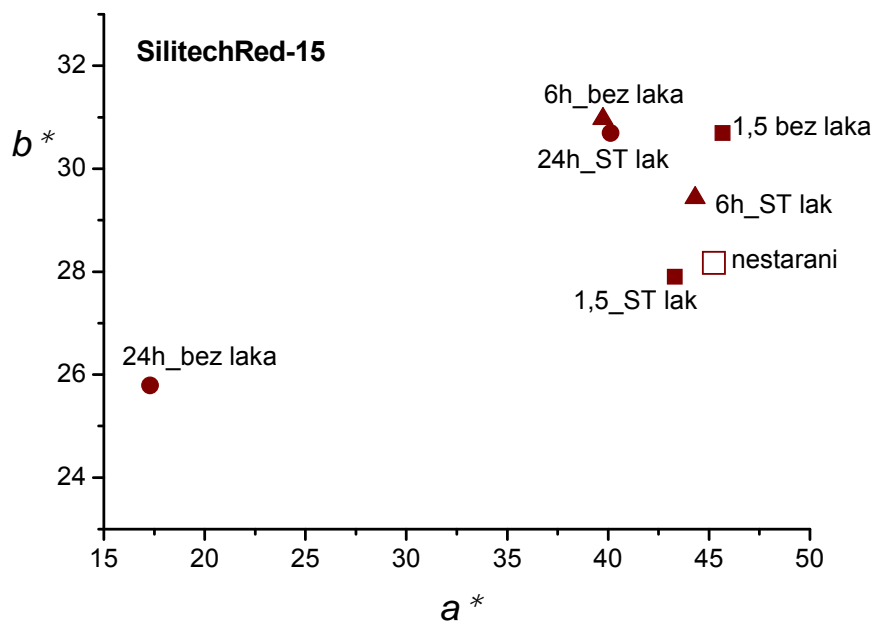
Slika 148. Promjena CIELAB vrijednosti u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu, SicpaRed-33 uz proces starenja bez laka i s lakovima ST i PK. Izmjereno pri temperaturi od 20°C



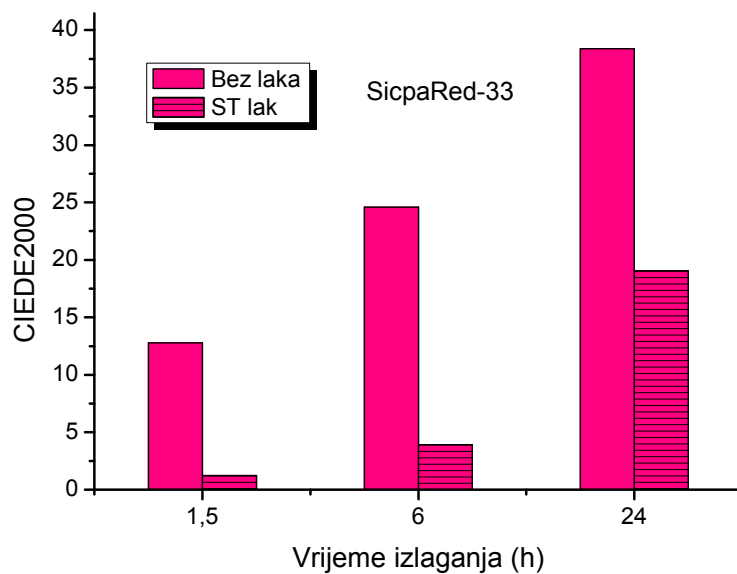
Slika 149. Starenje SilitechRed-15 uzorka, izmjereno pri temperaturi od 20°C



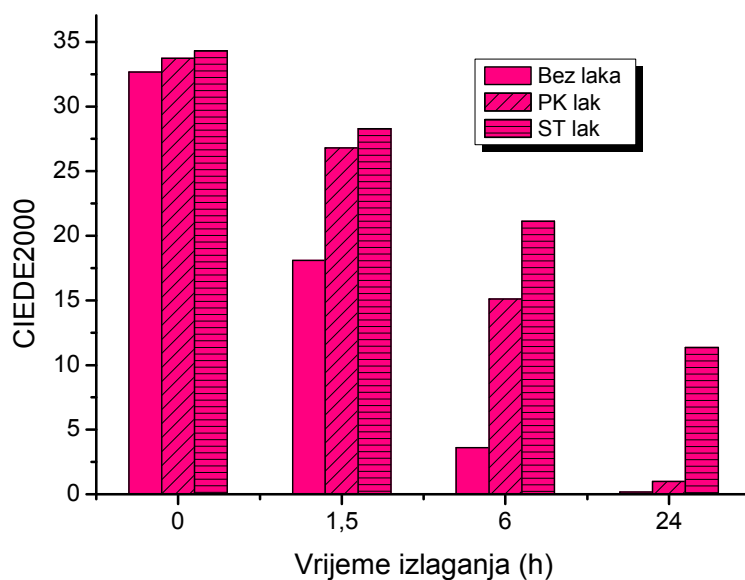
Slika 150. Usporedba starenja SilitechRed-15 i SicpaRed-33 uzorka, izmjereno pri temperaturi od 20°C



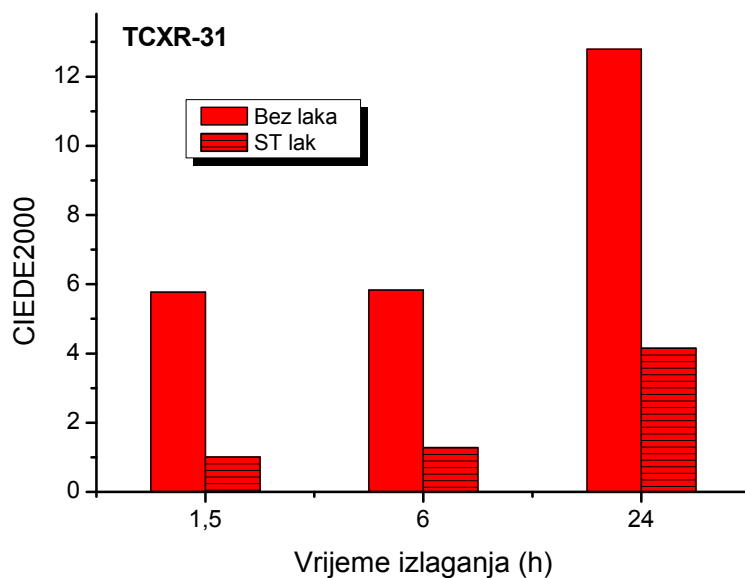
Slika 151. Promjena CIELAB vrijednosti u ( $a^*$ ,  $b^*$ ) dijagramu, SilitechRed-15 (bez procesa starenja) bez laka i sa lakom ST. Izmjereno pri temperaturi od 20°C



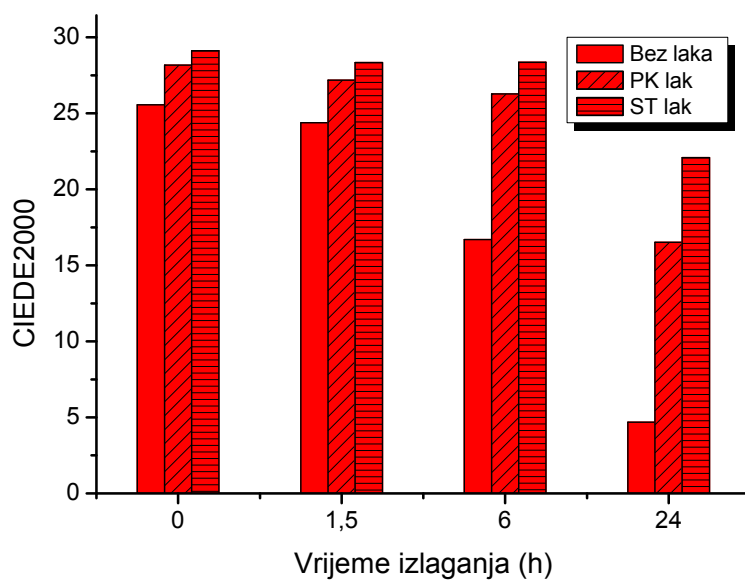
Slika 152. Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja SicpaRed-33 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C



Slika 153. Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog SicpaRed-33 uzorka, zaštićenog s PK lakom i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja.

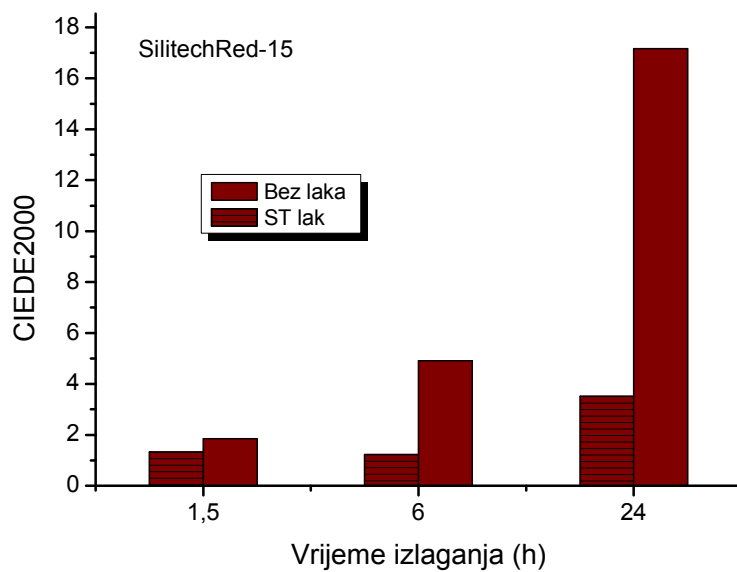


Slika 154. Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja TCXR-31 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

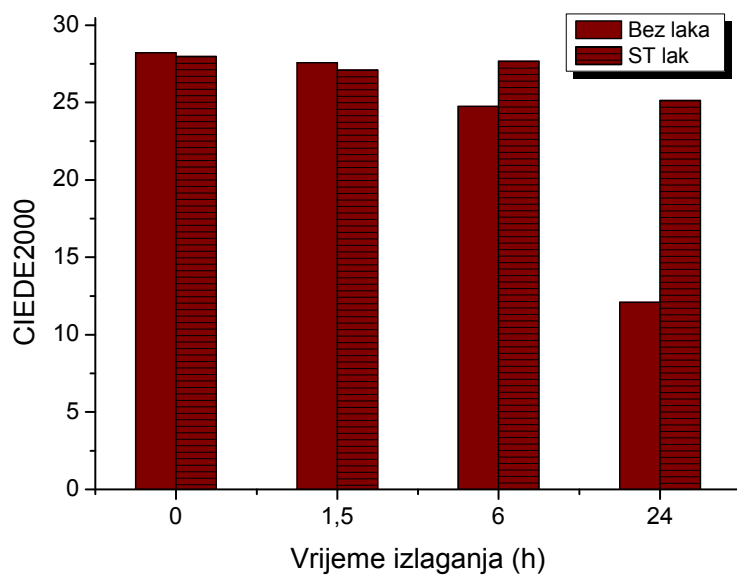


Slika 155. Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog TCXR-31 uzorka, zaštićenog s PK lakom i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja.





Slika 156. Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja SilitechRed-15 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C



Slika 157. Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog SilitechRed-15 uzorka, i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja

Iz rezultata je vidljivo da utjecaj UV zračenja ostavlja posljedice na svim uzorcima i to u relativno kratkom vremenu. Iz krivulja spektralnih refleksija kao i iz prikaza ukupne razlike u boji u ovisnosti o vremenu izlaganja, vidljivo je da se razlika u boji povećava s vremenom izlaganja UV zračenju i to mnogo brže na uzorcima koji nisu bili zaštićeni lakom.

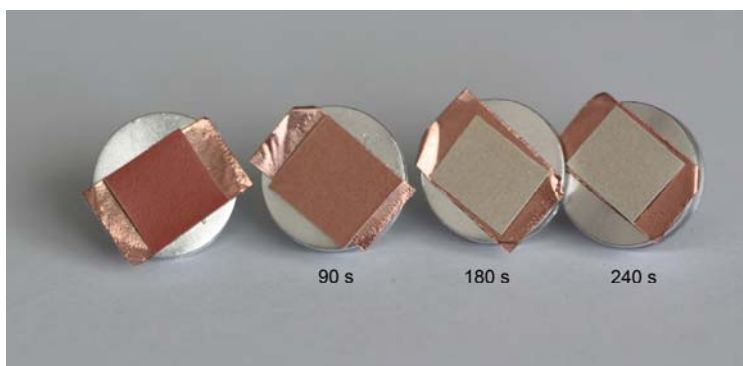
Ukupna razlika u boji između uzoraka koji su bili izloženi procesu starenja i onih koji nisu, najveća je za SicpaRed-33 i podjednako slična za TCXR-31 i SilitechRed-15 (slike 152., 154. i 156.).

Također, rezultati pokazuju da primjena zaštitnih lakova ima veliki učinak na zaštitu boje i to pogotovo ST lak koji je ujedno i štiti uzorke od UV zračenja.

Smatra se da termokromni uzorak ispunjava svoju svrhu ako je totalni kolor kontrast jasno prepoznatljiv. Totalni kolor kontrast između dva stanja istog uzorka (obojenom i bezbojnom), za izložene i neizložene uzorke UV zračenju, prikazan je na slikama 153., 155. i 157. Kod nezaštićenih uzoraka, na SicpaRed-33, nakon 24h izlaganja UV zračenju, totalni kolor kontrast potpuno nestaje, kod TCXR-31 pada ispod  $\Delta E_{00}=5$ , dok kod SilitechRed-15 ostaje na oko  $\Delta E_{00}=10$ . Ako sada usporedimo ovu razliku s uzorcima na kojima je primjenjen lak možemo zaključiti da je zaštitni lak znatno doprinjeo dužoj funkcionalnosti termokromnih uzorka.

Važno je napomenuti da su preliminarna ispitivanja pokazala da deblji zaštitni sloj ne utječe na bolji ukupni kolor kontrast [81].

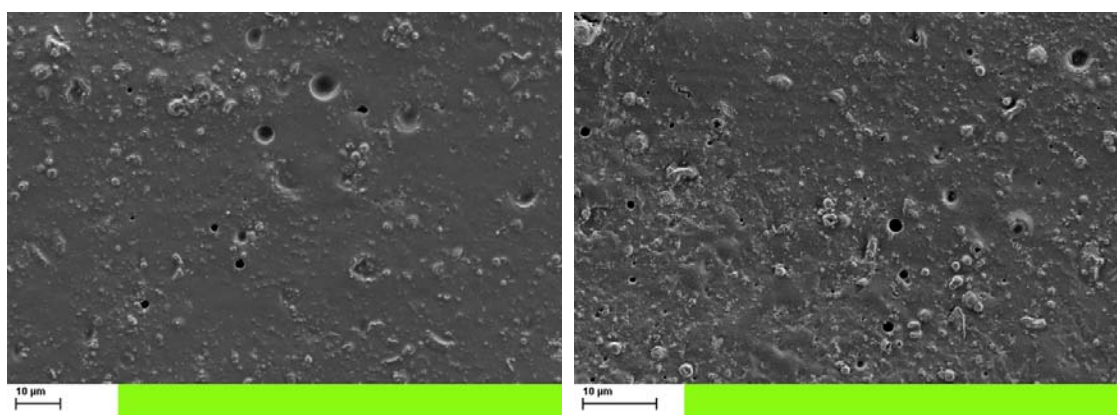
Kako bi se vidjelo postoji li vidljiva razlika i oštećenje na mikrokapsuli uzorka nakon procesa starenja pripremljen je TCXR-31 uzorak (izložen procesu starenja od 24h) za snimanje na pretražnom elektronskom mikroskopu sa tretiranom, izjetkanom površinom (90 s, 180 s i 240 s), slika 158.



Slika 158. Nejetkan i jetkani TCXR-31 (izložen procesu starenja od 24h) uzorci pripremljeni za SEM

Uzorak bez procesa starenja

Uzorak nakon starenja



Slika 159. SEM snimka netretiranog TCXR-31 uzorka, bez i s procesom starenja

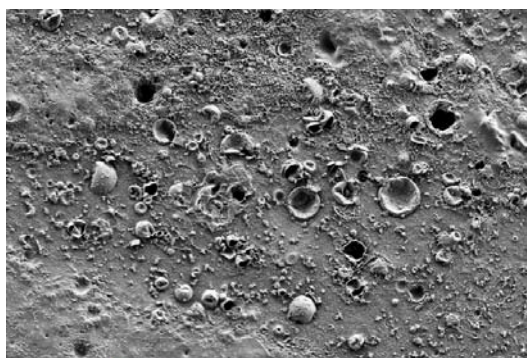
Na slici 159. prikazani su nejetkani TCXR-31 uzorci, bez i sa procesom starenja, među kojima nema neke velike razlike. S dužim vremenom jetkanja, tretiranjem kisikovom plazmom, primjećuju se sve veće promjene na vezivu, slika 160. Na uzorku podvrgnutom procesu starenja vezivo je nakon 120 sekundi već potpuno izjetkano, dok su na uzorcima bez procesa starenja još uvijek velike površine prekrivene vezivom. Dužim jetkanjem na uzorcima bez procesa starenja uzorku vezivo se potpuno uklanja i termokromne čestice pigmenta nakon 180 sekundi jetkanja postaju jasno vidljive. U istim uvjetima na uzorcima podvrgnutima procesu starenja osim veziva zamijećeno je i oštećenje kapsula pigmentata. Takav uzorak ireverzibilno gubi sve svoje funkcionalne karakteristike.

Izlaganje uzoraka UV zračenju smanjuje stabilnost veziva, pa se zbog toga i najgornji sloj veziva u kraćem vremenu može odjetkati. Dok vezivo prekriva sve termokromne kapsule u mogućnosti je zaštititi ih i od UV zračenja. Ovaj efekt mogao bi biti i jedan od razloga slabe stabilnosti TC uzoraka na svjetlo. Drugi razlog mogla bi biti slaba stabilnost TC kompozita unutar kapsule.

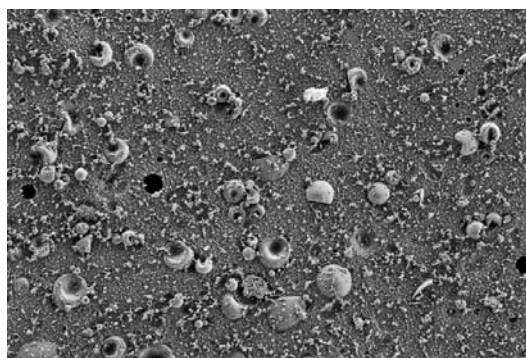
Dakle, bolja zaštita funkcionalnih materijala u pigmentnoj kapsuli s dobrom polimernom ovojnicom i stabilnijim vezivom mogu dati stabilnije termokromne tiskarske boje.

Osim toga, konvencionalne boje su u usporedbi s termokromnima puno otpornije na proces starenja. Na temelju ovih rezultata jasno je vidljivo zbog čega aplikacije sa termokromnim bojama nisu namijenjene vanjskim uvjetima.

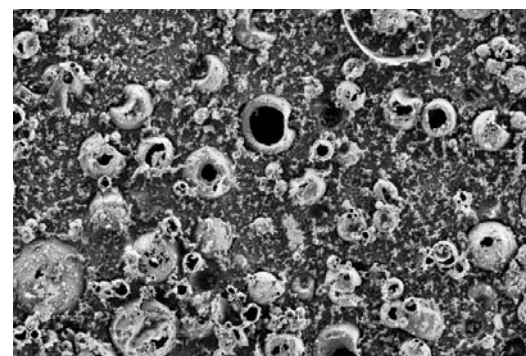
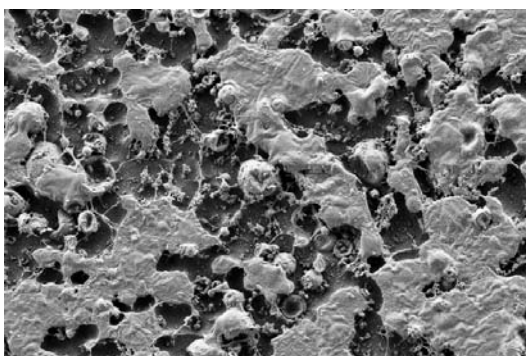
Uzorak bez procesa starenja



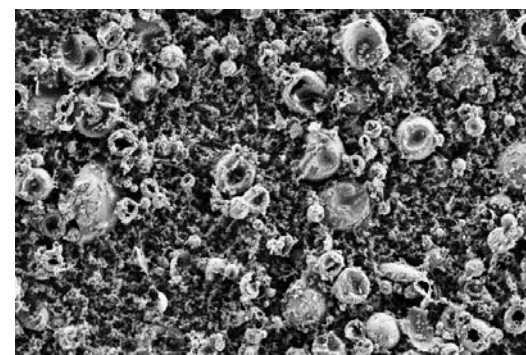
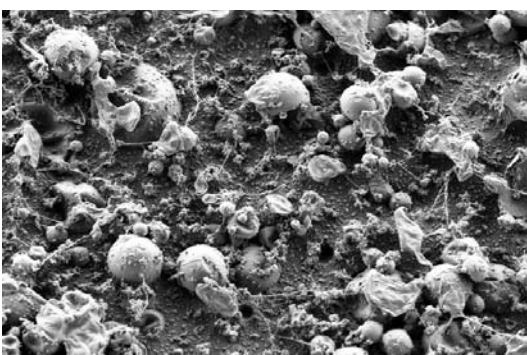
Uzorak nakon starenja



90 s



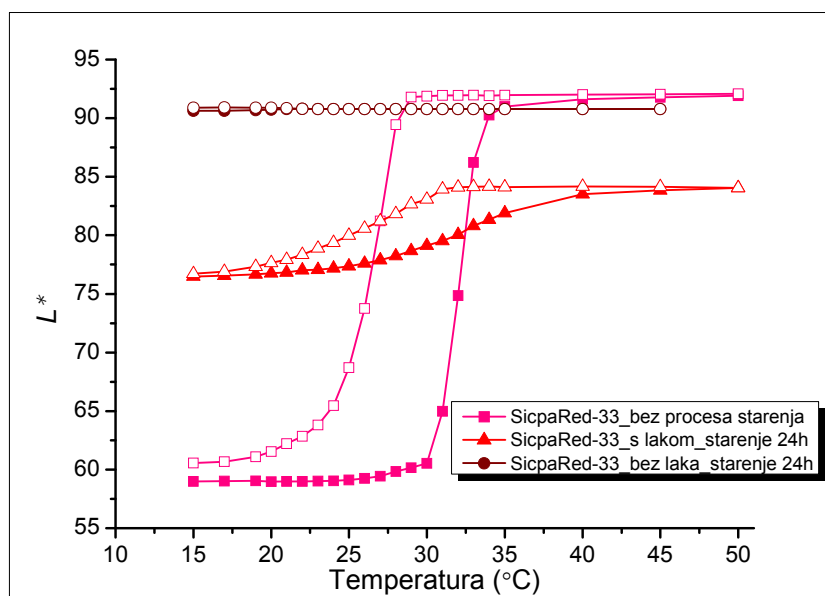
120 s



180 s

Slika 160. SEM snimka TCXR-31 uzoraka, bez i s procesom starenja, jetkani 90 s, 120 s i 180 s

Na slikama 161., 163. i 165., prikazane su petlje histereze crvenih (TCXR-31) uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom.

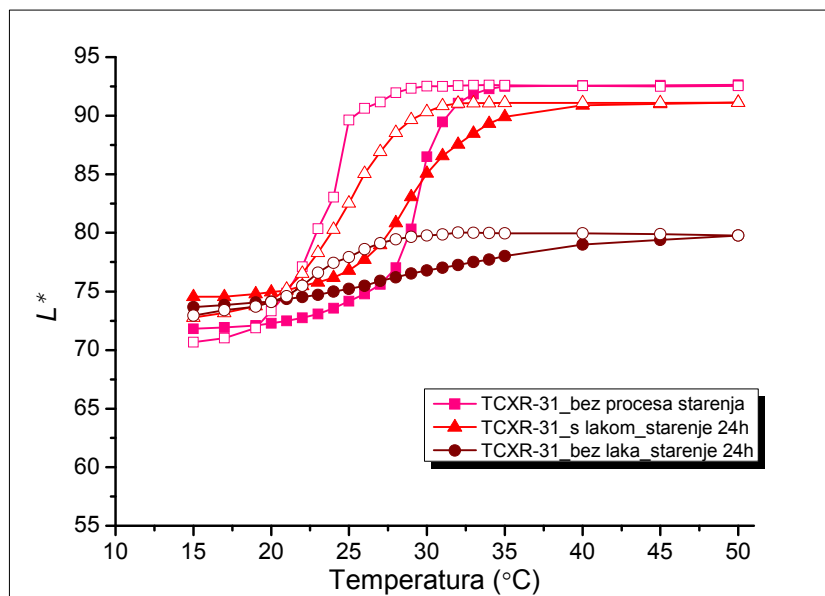


Slika 161. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaRed-33 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi



Slika 162. Fotografije SicpaRed-33 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom

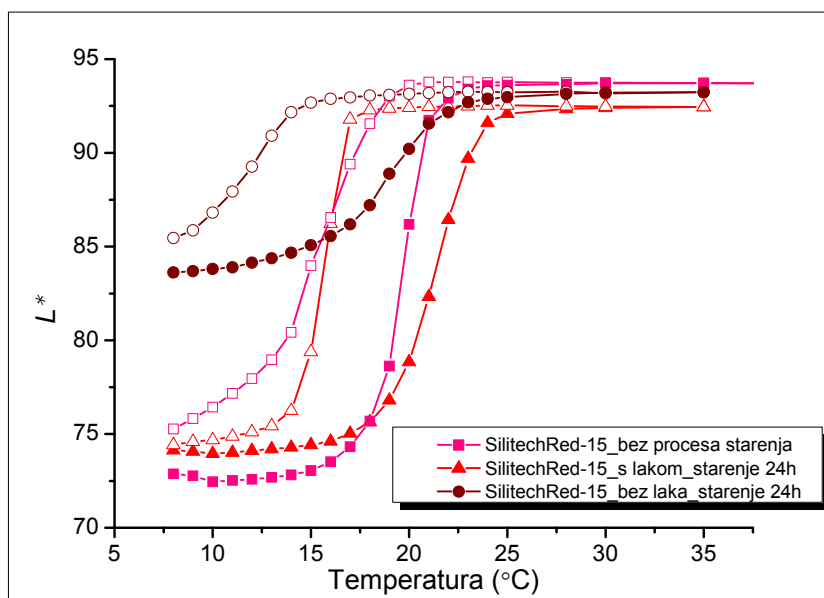




Slika 163. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCXR-31 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi



Slika 164. Fotografije TCXR-31 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom



Slika 165. Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SilitechRed-15 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi



Slika 166. Fotografije SilitechRed-15 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom

Na slikama 162., 164. i 166. vidi se realan prikaz i rezultat primjene zaštitnog laka jer je razlika između zaštićenog i nezaštićenog uzorka i više nego očita.

Najbolji rezultat dobiven je kod SilitechRed-15 uzorka, nešto slabiji na TCXR-31 uzorku te najslabiji na SicpaRed-33 uzorku. Bez zaštite SicpaRed-33 potpuno ostaje bez boje nakon 24h.

Na prikazanim slikama histereznih petlji vidi se da obje histerezne petlje uzoraka s procesom starenja i njihov nagib postaje sve manji nakon 24h izlaganja UV zračenju.

Najbolji rezultat ponovno je dobiven za SilitechRed-15 uzorak, a najlošiji za SicpaRed-33 uzorak. Dakle, UV zračenje ima veliki efekt na petlju histereze kod sva tri uzorka. Uz još duži proces starenja vjerojatno bi petlja histereze potpuno nestala, što znači da bi dinamički efekt termokromne boje potpuno nestao.

Postojanost termokromnih boja ovisna je o postojanosti veziva termokromne boje, ovojnice mikrokapsule i termokromnog kompozita unutar same mikrokapsule.

Osim ispitivanja stabilnosti uzoraka na UV zračenje, uzorci su bili testirani i na vlagu i temperaturu, i to na 50% vlage i temperaturu od 80 °C, u uvjetima koji simuliraju trajanje od 1 godine. Temperatura utječe na sve tri komponente o kojima ovisi postojanost TC boje, ali ova temperatura izgleda nije dovoljno visoka da bi značajno utjecala na boju uzoraka. Što se tiče vlage zaključeno je da ona utječe samo na postojanost veziva, ali ne može prodrijeti u sloj do ovojnice mikrokapsule i kompozita u njoj. Na uzorcima, bez ikakve zaštite, zabilježene su minimalne razlike od oko  $\Delta E_{00}=0,15$ , koje ljudskim okom nisu primjetljive, na temelju čega možemo zaključiti da termokromni uzorci mogu u uvjetima gdje nema utjecaja UV zračenja izdržati dugi niz godina bez gubitka funkcionalnosti i dinamike boja.



## 5 ZAKLJUČCI

Analizirano je 12 termokromnih boja, različitih proizvođača, aktivacijskih temperatura i fizikalnih karakteristika. Na temelju tako velikog broja različitih uzoraka moglo se detaljno istražiti dinamičke kolorimetrijske karakteristike termokromnih boja i odrediti parametre pomoću kojih se one mogu opisati. Razvoj nove metodologije kontroliranog načina mjerenja termokromnih boja doprinjeo je tome da se svi navedeni parametri mogu detaljno opisati.

Ispitivanjem fizikalnih karakteristika termokromnih boja, kao što je tretiranje uzoraka kisikovom plazmom došlo se do zaključka da su termokromne kapsule mnogo stabilnije na kisikovu plazmu nego vezivo. U sustavima sa termokromnim pigmentima vrijeme eksponiranja potrebno za jetkanje i uklanjanje dovoljne količine veziva predugo je za ovojnica polimerne čestice. Kada je ovojnica uništena, istovremeno se mijenjaju i čestice pigmenta pa se metoda ne može primijeniti za određivanje raspodjele veličine čestica. Energija molekularnih veza u polimernoj zaštitnoj kapsuli mnogo je veća nego što je ona unutar veziva.

Boja leuko termokromnih tiskarskih boja ovisi o temperaturi i termalnoj povijesti. Boje koje se pojavljuju tijekom zagrijavanja nisu identične onima koje dobivamo hlađenjem. Opažena promjena boje na istom uzorku i na istoj temperaturnoj točki, postignuta u jednom slučaju zagrijavanjem, a u drugom hlađenjem razlikuje se u intenzitetu i u brzini promjene.

Kako bi se dobio uvid u reverzibilnost uzoraka, efekt je izmjeren preko modela za izračun 3D površine histereze u sustavu boja.

Oblik histereze boje može se opisati s četiri karakteristične temperature. Dvije od njih opisuju proces obezbojenja koji se događa prilikom zagrijavanja (početna akromatska točka, konačna akromatska točka), a druge dvije opisuju ponovno obojenje prilikom hlađenja (početna kromatska točka, konačna kromatska točka). Prva (početna) temperatura označuje gdje ta kompetitivna reakcija (akromatska i kromatska) počinje, budući da se ta reakcija širi i na drugu (konačnu) temperaturu.

Prema tome, četiri temperature opisuju dvije kemijske reakcije koje zajedno stvaraju petlju histereze. Ispitivane boje, koje čak i imaju istu temperaturu aktivacije, nemaju iste karakteristične temperature. Temperatura aktivacije koja opisuje dinamičnu termokromnu

boju jedini je parametar koji je dobiven od proizvođača i ta temperatura je viša od početne akromatske temperature i niža od konačne akromatske temperature. Prema tome, na temelju dobivenih rezultata, zaključeno je da nema posebne točke u cijelom termokromnom procesu koja je opisana aktivacijskom temperaturom. To znači da aktivacijska temperatura nije vezana uz neki proces u materijalu.

Privremena stabilnost obezbojenog stanja na konstantnoj temperaturi potvrđena je na više od 10 sati kada je ciklus histereze zaustavljen tijekom hlađenja ispod početne akromatske temperature, ali još uvijek iznad konačne kromatske temperature. Nakon tog perioda testiranja histereza boje nastavila je svoju istu putanju kao da nije niti bilo testiranja na stabilnost. Reverzibilnost cijele termokromne promjene u boji, tj. cijele histereze boje, smanjuje se približno linearno s najvišom temperaturom koja se primjenjuje pri zagrijavanju.

Kod ovog ispitivanja, sve temperature se zadržalo daleko ispod najviše temperature koja je preporučena kao prihvatljiva od strane proizvođača. Rezultati ispitivanja TCX boja pokazuju male razlike u stupnju ovog efekta.

Stoga, može se zaključiti da ispitivane boje nisu jednako stabilne prema višim temperaturama. Sve histereze boje izmjerene su s malim temperaturnim gradijentom na uzorcima koji su bili potpuno vraćeni na početno stanje prije početnog mjerenja. Dokazano je da takvo stanje osigurava veliku ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantificiranje dinamičnih karakteristika boja termokromnih uzoraka.

Rezultati pokazuju da obezbojenje termokromnih uzoraka nije potpuno niti na najvišim temperaturama koje su primijenjene u eksperimentu, a koje su daleko iznad temperature aktivacije. Također, uočeno je i da se s povećanjem debljine slojeva boje povećava i taj efekt. Razlog tome moglo bi biti različito raspršenja ili apsorpcija do koje dolazi zbog različitih optičkih svojstava kapsule u obezbojenom stanju i veziva.

Ispitivanjem utječe li stupanj polimerizacije na boju uzoraka došlo se do zaključka da se kod nekih vrsta termokromnih boja upravo to dešava. Stupanj polimerizacije polimerne matrice povećava se kod uzoraka koji su sušeni s većom UV dozom. Unutrašnji pritisak koji se mijenja zbog razlike nastale pri umrežavanju polimernih lanaca mogao bi biti i jedan od mogućih razloga za razliku u boji koja je dobivena kod različito sušenih uzoraka.

Miješanje termokromnih boja dalo je zanimljive rezultate. Dobivene su nove boje različite zasićenosti, svjetline i dinamike promjene boja. Također, dobiveni su i odlični rezultati što se tiče reverzibilnosti boja, što je vidljivo iz površina histereze, kao i otvora na petlji histereze na najnižoj temperaturi mjerenja svake nove boje, ali i u razlikama između papira i uzoraka na najvišoj temperaturi.

Iz rezultata je vidljivo da izlaganje UV zračenju ostavlja posljedice na svim uzorcima i to u relativno kratkom vremenu. Iz krivulja spektralnih refleksija kao i iz prikaza ukupne razlike u boji u ovisnosti o vremenu izlaganja, vidljivo je da se razlika u boji povećava s vremenom izlaganja UV zračenju i to mnogo brže na uzorcima koji nisu bili zaštićeni.

Izlaganje uzoraka UV zračenju smanjuje stabilnost veziva, pa se zbog toga i najgornji sloj veziva u kraćem vremenu može ukloniti selektivnim jetkanjem kisikovom plazmom. Osim veziva zamijećeno je i veće oštećenje kapsula pigmentata.

Dok vezivo prekriva sve termokromne kapsule, u mogućnosti je zaštititi ih i od UV zračenja. Ovaj efekt mogao bi biti i jedan od razloga slabe stabilnosti TC uzoraka na svjetlo. Drugi razlog mogla bi biti slaba stabilnost TC kompozita unutar kapsule.

Dakle, bolja zaštita funkcionalnih materijala u pigmentnoj kapsuli s dobrom polimernom ovojnicom i stabilnijim vezivom mogu dati stabilnije termokromne tiskarske boje.

Ispitivanjem starenja uzoraka ustanovljen je i njen utjecaj na petlju histereze. Dužim vremenom starenja petlja histereze se smanjuje i pomalo potpuno nestaje, što znači da na taj način potpuno nestaje i dinamički efekt termokromne boje. Na taj način utvrđeno je što sve može narušiti stabilnost termokromnih boja, odnosno reverzibilan proces, kao i kakvu to ima posljedicu na samu funkcionalnost otisaka.

Nakon ovog detaljno provedenog znanstvenog istraživanja može se zaključiti da su potvrđene prethodno postavljene hipoteze.

Potvrđeno je da je kolorimetrijska obrada najbolja za karakterizaciju primjene termokromnih boja jer upravo iz nje se najbolje i može dobiti točan uvid u funkcionalnost termokromnih boja.

Potvrđeno je da stupanj polimerizacije prilikom UV sušenja otisaka može utjecati na boju otiska u stanju obojenosti i obezbojenosti.

Potvrđeno je da se kolorimetrijsko mjerenje termokromnih boja može mjeriti u kontroliranim uvjetima te da je moguće osigurati veliku ponovljivost mjerenja potrebnu za kvantifikaciju dinamičkih karakteristika termokromnih boja.

Razvijena je metodologija koja daje jedinstveni instrumentalni način određivanja točnog modela mijenjanja boje i temperature na kojoj se ta promjena pojavljuje.

Potvrđeno je da proces nije beskonačno reverzibilan te da postoje faktori koji mogu uništiti taj proces i narušiti funkcionalnost termokromnih boja.

Originalni znanstveni doprinos ove doktorske disertacije sastoji se prije svega u tome što su detaljno istraženi efekti UV termokromnih boja koji se trenutno vrlo slabo poznaju. Prema dostupnim podacima ovo je prva takva opsežna analiza termokromnih boja u polju grafičke tehnologije. Osim toga ove analize daju širok temelj za daljnja znanstvena ispitivanja.

Znanstveni doprinos ove disertacije u području grafičke tehnologije posebice se očituje u proširenju boljeg razumijevanja funkcionalnosti i postojanosti termokromnih boja. Budući da se danas na tržištu svakodnevno pojavljuju novi proizvođači termokromnih boja, može se pretpostaviti da će se njihova primjena proširiti i na neka nova područja grafičke tehnologije čemu će doprinjeti i rezultati dobiveni ovom opsežnom analizom.

Doprinos je u primjeni predložene kompletne metodologije korištenja UV termokromnih boja, različitih aktivacijskih temperatura, karakteristika i proizvođača kao i u prijedlogu novog i kontroliranog načina spektrofotometrijskog mjerenja dinamičnih boja.

Detaljna kolorimetrijska analiza termokromnih boja znanstveni je doprinos jer daje jedan novi pristup i način karakterizacije ovih boja što je posebno značajno s aspekta primjena u grafičkoj tehnologiji. Multidisciplinarni pristup omogućio je proširenje metodologije istraživanja.

Znanstveni doprinos ove disertacije je i u tome što su napravljene i prve analize termokromnih boja dobivene njihovim međusobnim miješanjem koje su od velikog značaja za daljnje kvantitativne analize.

## 6 LITERATURA

- [1] Smart materials and systems, UK Parliament, No 299, 2008.  
<http://www.parliament.uk/documents/upload/postpn299.pdf>, (dostupno 05.05.2010)
- [2] Seeboth A., Löttsch D., Thermo-chromic phenomena in polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited; 2008.
- [3] Smart materials for the 21th Century, Materials Foresight, 2003.
- [4] Mascarenhas M., Smart coatings: current research and applications. Surface Coatings Internat. 2007, Vol 90 No 1, 26-31.
- [5] Periyasamy S., Khanna G., Thermo-chromic colors in textiles, Fibre2fashion, 2009.  
<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/9/804/thermo-chromic-colors-in-textiles9.asp>, (dostupno 05.05.2010)
- [6] Miodownik M., The time for thermo-chromics, Materials today, 2008, 11, (11), 6.
- [7] Christie, R., Robertson, S., Taylor, S., Design concepts for a temperature-sensitive environment using thermo-chromic colour change. Coloura: Design and Creativity, 1 (1) 5: 1-11; 2007.
- [8] Kito et al, US Patent; No: 4,720,301, Reversible heat sensitive recording composition, 1988.
- [9] Rousset, E., and Baudin, G., Some Properties of Thermo-chromic inks, Proceedings of the 30th International Research Conference of Iarigai, 135-142, Dubrovnik-Cavtat, Croatia, 2003.
- [10] Homola J. Color-changing inks, Reprinted from McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology; 2008.  
<http://www.screenweb.com/index.php/channel/6/id/1425/>,  
<http://www.mhest.com/supparticles/Color-changing-inks.pdf>. (dostupno 03.04.2010)
- [11] Williams C.G., Colour change inks. Print & Paper Europe, Dec 2002:22.
- [12] Phillips G.K., Combining thermo-chromics and conventional inks to deter document fraud. Proceedings of SPIE 2000; 3973:99-104.
- [13] Johansson L., Creation of printed dynamic images, Linköping Studies in Science and Technology; 2006. Thesis No. 1234. Norköpping.

- [14] Adams, L. C., *Fraud In Other Words*, 2005. [http://www.larry-adams.com/200501\\_article.htm](http://www.larry-adams.com/200501_article.htm) (dostupno 20. 05. 2010.)
- [15] Galagan, Y. , Su, W. F., Fodable ink for time-temperature control of food freshness:Novel new time-temperature indicator. *Food research international*, 41, No. 6, 2008, 653-657
- [16] *The Fresh-Check Indicator*, Temptime Corporation 2007, <http://www.temptimecorp.com/leading.asp>, (dostupno 20.05.2010)
- [17] Legood, P., Clarke, A., *Smart and Active Packaging to Reduce Food Waste*Materials KTN,[http://amf.globalwatchonline.com/epicentric\\_portal/binary/com.epicentric.content.management.servletContentDeliveryServlet/AMF/smartmat/](http://amf.globalwatchonline.com/epicentric_portal/binary/com.epicentric.content.management.servletContentDeliveryServlet/AMF/smartmat/) (dostupno 20.05.2010)
- [18] *The printing ink manual*, 5th edition, edited by R.H. Leach and R.J. Pierce, ISBN 978-0-948905-81-0
- [19] Christie, R. M., Bryant I. D., An evaluation of thermochromic prints based on microencapsulated liquid crystals using variable temperature colour measurement. *Coloration technology*, 2006, Vol.122, (4), 187-192
- [20] Behle M., Schulz K., Leiner W., Fiebig M., Color-based image processing to measure local temperature distribution by wide-band liquid crystal thermography, *Applied Scientific Research* 56 (2-3) (1996) 113-143.
- [21] Grewal G.S., Bharara M., Cobb J.E., Dubey V.N., Claremont D.J., A novel approach to thermochromic liquid crystal calibration using neural networks, *Measurement Science and Technology* 17 (7) (2006) 1918-1924.
- [22] Sabatino D.R., Praiser T.J., Smith C.R., A high accuracy calibration technique for thermochromic liquid crystal measurements, *Experiments in Fluids* 28 (6) (2000) 497-505.
- [23] Wagner E., Stephen P., Frequency response of a surface thermometer based on unencapsulated thermochromic liquid crystals, *Experimental Thermal and Fluid Science* 31 (7) (2007) 687-699.
- [24] Anderson M.R., Baughn J.W., Hysteresis in liquid crystal thermography. *Journal of Heat Transfer* 126 (3) (1998) 251-257.
- [25] Wiberg R., Lior R., Errors in thermochoemic liquid crystal thermometry. *Review of Scientific Instruments* 75 (9) (2004) 2985-2994.

- [26] Vejrezka J., Marty P., An alternative technique for the interpretation of temperature measurements using thermochromic liquid crystals. *Heat Transfer Engineering* 28 (2) (2007) 154-162.
- [27] L.C.R.Hallcrest, TLC Products for use in research and testing applications, Document No.:RT001 Rev 00, <http://hallcrest.com/randt.cfm> (dostupno 20.04.2010)
- [28] Abdullah N. et al., The basics and issues of thermochromic liquid crystal calibrations, *Experimental Thermal and Fluid Science* (2010), doi:10.1016/j.expthermflusci.2010.03.001
- [29] Farina, D.J., Making surface temperature measurements using liquid crystal thermography, <http://www.electronics-cooling.com/1995/10/making-surface-temperature-measurements-using-liquid-crystal-thermography/> (dostupno 02.06.2010)
- [30] Educational Innovations, Touch and See Square; <http://www.teachersource.com/Chemistry/LiquidCrystal/TouchandSeeSquare.aspx>, (dostupno 04.06.2010)
- [31] TechPin, <http://www.techpin.com/thermochromic/> (dostupno 02.06.2010)
- [32] Hot or Not? Duracel Powercheck, Gordon DeWitte, <http://toolmonger.com/2010/01/05/duracell-powercheck/> (dostupno 02.06.2010)
- [33] Not Too Hot, Not Too Cold, Just Right [http, http://popsop.com/6493](http://popsop.com/6493), (dostupno 02.06.2010)
- [34] Aitken D., Burkinshaw SM., Griffiths J., Towns AD., Textile applications of thermochromic systems. *Review of Progress on Coloration* 1996;26:1-8.
- [35] Burkinshaw, S.M., Griffiths J., Towns A.D., Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive spiro lactone –derived functional inks. *Journal of Materials Chemistry* 1998; 8:267-83.
- [36] Zhu, C.F., Wu, A.B., Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. *Thermochimica Acta* 2005; 425:7-12
- [37] MacLaren, D.C., White, M.A., Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. *Journal of Materials Chemistry* 2003;13:1695-700.

- [38] MacLaren, D.C., White, M.A., Competition between dye-developer and solvent-developer interaction in a reversible thermochromic system. *Journal of Materials Chemistry* 2003;13:1701-4.
- [39] MacLaren, D.C., White, M.A., Design rules for reversible thermochromic mixtures. *Journal of Materials Chemistry* 2005;40:669-76.
- [40] Seeboth A., Löttsch D., Potechius E., Vetter R., Thermochromic effects of leuco dye studied in polypropylene. *Chinese Journal of Polymer Science* 2006;24:363-8.
- [41] Seeboth A, Klukowska A, Ruhmann R, Löttsch D. Thermochromic polymer materials. *Chinese Journal of Polymer Science* 2007;25:123-35.
- [42] White, M.A., Thermochromism in commercial products. *Journal of Chemical Education* 1999;76(9):1201-5.
- [43] US Patent; WO 96/10385; Small, Lyle, D.; Thermochromic ink formulations, nail lacquer and methods of use, 1996.
- [44] Thermochromatic effectst. Printcolor high performance inks. [http://www.apcis.fr/ft/printcolor/documents/Thermochromatic\\_Effects.pdf](http://www.apcis.fr/ft/printcolor/documents/Thermochromatic_Effects.pdf), (dostupno 04.05.2010)
- [45] Peter Bamfield, *Chromic Phenomena – Technological Applications os Color Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2001, ISBN 0-85404-474-4.
- [46] Color changing inks. McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 2007. <http://mhest.com/supparticles/Color-changing-inks.pdf>, (dostupno 03.04.2010)
- [47] Tsutsui K., Yamaguchi T. and Sato K., Thermochromic Properties of Mixture Systems of Octadecylphosphonic Acid and Fluoran Dye. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33, (1994)[], 5925-5928.
- [48] Naito K., Rewritable color recording media consisting of leuco dye and biphenyl developer with a long alkyl chain. *Journal of Material Chemistry*, 1998, 8(6), 1379-1384.
- [49] Naito K., Amorphous-crystal transition of organic dye assemblies: Application to rewritable color recording media. *Applied Physics Letters*, 1995, 67, (2), 211-213.
- [50] Johansson L., Kruse B., “The influence of paper properties on colour reproduction with dynamics inks”, *Proceedings of the CSIST/IS&T 2005 International Conference on Imaging: Technology & Applications for the 21st Century*, Beijing, 2005.



- [51] Thermochromism: Encyclopedia II – Thermochromism – Principles  
[http://www.experiencefestival.com/a/Thermochromism\\_-\\_Principles/id/2064454](http://www.experiencefestival.com/a/Thermochromism_-_Principles/id/2064454), (dostupno 17.04.2010)
- [52] Mc Loone, C., Hot or Not? Thermochromic inks make smart packages smarter by communicating temperature. < <http://www.packageprinting.com/article/smart-packaging-thermochromic-inks-53226/1>>, (dostupno 03.04.2010)
- [53] Oda, H.: Photostabilization of organic thermochromic pigments. Part 2: Effect of hydroxyarylbzotriazoles containing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers. *Dyes and Pigments*, Vol. 76 (2008), pp 400-405
- [54] Oda, H.: Photostabilization of organic thermochromic pigments: Action of benzotriazole type UV absorbers bearing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers. *Dyes and Pigments*, Vol. 76 (2008), pp 270-276
- [55] Oda H., New developments in the stabilization of leuco dyes: effect of UV absorbers containing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers, *Dyes and Pigments*, Vol. 66 (2005), 103-108.
- [56] Gem'innov <http://www.geminov.com/geminov/cms/114/products.dhtml> (dostupno 01.06. 2010)
- [57] Principles of thermochromism <http://www.chromazone.co.uk/Thermobatch.htm>, (dostupno 03.04.2010)
- [58] Kipphan, H., *Handbook of Print Media*, Springer-Verlag, 2001.
- [59] IGT C1 Printability tester for offset inks,  
<http://www.igt.nl/gb/awm/bestanden/products/c1-uk.pdf> ,(dostupno 02.06.2010)
- [60] UV Technology, A Practical guide for all printing processes, Druck and Papierverarbeitung, Wiesbaden, ISBN: 978-3-00-022027-2.
- [61] CIE Publication x015:2004. Colorimetry, 3rd ed. Vienna: CIE Central Bureau: 2004.
- [62] Billmeyer and Saltzman: Principles of Color Technology, Roy S. Berns, John Wiley & Sons. Inc, New York, 3rd Edition, 2000.
- [63] Golob V., Golob D., Teorija barvne metrike. V Interdisciplinarnost barve. Del 1, V znanosti. Uredila S. Jeler, M. Kumar, Maribor, Društvo kolorista Slovenije, 2001, str. 199-230

- [64] Pro-lite, Spectralon Reflectance Material  
([http://www.prolite.co.uk/File/spectralon\\_material.php](http://www.prolite.co.uk/File/spectralon_material.php)) (dostupno 14.05.2010)
- [65] Goldstein J., Newbury D.E., et al, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, ISBN: 978-0-306-47292-3, Springer 2007.
- [66] Kunaver M., Klanjšek Gunde M., Mozetič M., Hrovat A., The degree of dispersion of pigments in powder coatings. *Dyes and Pigments*; 2003, 57:235-243.
- [67] Klanjšek Gunde M., Kunaver M., Hrovat A., Cvelbar U., Bonding process efficiency and Al-flakes orientation during the curing of powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54:113-9.
- [68] Mozetič M., Controlled oxidation of organic compounds in oxygen plasma. *Vacuum* 2003;71:237-40.
- [69] Vesel A. et al., Modification of ink-jet paper by oxygen plasma treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007; 40:3689-96.
- [70] Kulčar R., Friškovec, M.; Klanjšek Gunde, M.; Knešaurek, N., Colorimetric properties of UV-thermochromic inks, *Proceedings of 13th International Conference on printing, design and graphic communications, Blaž Baromić, Hrvatska, 2009.*
- [71] Kulčar, R.; Friškovec, M.; Hauptman, N.; Vesel, A.; Klanjšek Gunde, M., Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks, 271-277, *Dyes and Pigments*, 86, 2010.
- [72] Kulčar, R.; Panak, O.; Otahalova, L.; Friškovec, M.; Kaplanova, M.; Klanjšek Gunde, M., Dynamic colour and appearance of thermochromic offset inks, *Proceedings of 5th International Symposium on Novelties in Graphics. Ljubljana, Slovenia, 2010.*
- [73] Kulčar, R.; Friškovec, M.; Klanjšek Gunde, M.; Knešaurek, N.; Lozo, B., Some experimental properties on reversibility of leucodye thermochromic inks, *Conference Proceedings, 48-53, 9th Seminar in Graphic Arts Pardubice, 2009.*
- [74] Kulčar, R.; Friškovec, M.; Knešaurek, N.; Sušin, B.; Klanjšek Gunde, M., Colour changes of UV-curable thermochromic inks, *Proceedings of the 36th International Research Conference of iarigai, Vol.XXXVI ,429-434, Stockholm, Sweden.*
- [75] Thermochrome Siebdruckfarben TCX. *Technisches Merkblatt. Coates Screen: version No.6, May 2006.*

- [76] Bronštejn I.N., Semendjajev K.A., Musiol G., Muehling H, Matematički priručnik, 5.prerađeno i prošireno izdanje, Zagreb: Golden marketing – Tehnička knjiga, 2004
- [77] Patrick Glöckner et al., Radiation Curing for coatings and printing Inks, Vincentz Network, European Coatings Tech Files, Hannover, Germany, 2008, str.151.
- [78] Peter Griffiths, James A. De Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition, ISBN: 978-0-470-10629-7.
- [79] Colthup, N., Daly L. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy. 3rd Edition. Academic press: Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, ISBN:978-3-86630-907-4, 1990, str. 547.
- [80] Kulčar, R.; Friškovec, M., Klanjšek Gunde M., Thermochromic inks-dynamic colour possibilities, CREATE Conference, Gjøvik, Norway, 2010.
- [81] Friškovec, M.; Kulčar, R.; Hauptman, N.; Klanjšek Gunde, M., Ultraviolet protection of thermochromic printings, Proceedings of 5th International Symposium on Novelities in Graphics, Ljubljana, Slovenia, 2010.
- [82] Applications and Use of Integrating Spheres with the LAMBDA 650 and 850 UV/Vis and LAMBDA 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers,  
[http://las.perkinelmer.com/Content/ApplicationNotes/APP\\_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf](http://las.perkinelmer.com/Content/ApplicationNotes/APP_LAMBDA650IntegratingSpheres.pdf) (dostupno 13.07.2010.)

## POPIS TABLICA

**Tablica 1.** Termokromne boje korištene za eksperimentalno ispitivanje

**Tablica 2.** Profilometarske vrijednosti prosječne debljine otisaka (H)

**Tablica 3.** Ciklusi mjerenja termokromnih uzoraka ovisno o temperaturi aktivacije

**Tablica 4.** CIEDE2000 ukupna razlika u boji uzoraka pri najvišoj i najnižoj temperaturi

**Tablica 5.** Prikaz karakterističnih temperatura za TCX, Sicpa i CTI uzorke

**Tablica 6.** Ciklusi mjerenja TCX termokromnih boja i CIEDE2000 ukupna razlika u boji uzoraka na najnižoj temperaturi mjerenja pri zagrijavanju i hlađenju.

**Tablica 7.** Površine histreze ovisno o načinu sušenja i CIEDE2000 ukupna razlika boje između papira i uzorka pri visokoj temperaturi

**Tablica 8.** CIEDE2000 ukupna razlika boje svih ispitivanih uzoraka između papira i uzorka na visokoj temperaturi, te pri zagrijavanju i hlađenju na najnižoj temperaturi i na temperaturi aktivacije

**Tablica 9.** Površine svih ispitivanih termokromnih boja, Tmax, CIEDE2000max i širina histereze

**Tablica 10.** Nove boje dobivene miješanjem od ispitivanih termokromnih boja

**Tablica 11.** Ciklusi mjerenja novih boja koje su nastale miješanjem

**Tablica 12.** Površine petlje histereze novih boja dobivenih miješanjem, CIEDE2000 između papira i uzorka pri visokoj temperaturi, te CIEDE2000 na najnižoj temperaturi mjerenja između uzorka tijekom zagrijavanja i hlađenja

**Tablica 13.** Ovisnost doze zračenja o vremenu izlaganja

## POPIS SLIKA

**Slika 1.** Primjene termokromnih boja

**Slika 2.** Primjer histereze jednog termokromnog uzorka, proizvođač Sicpa

**Slika 3.** Primjena s termokromnim tekućim kristalima

**Slika 4.** Shematski prikaz organskog kompozitnog termokromnog pigmenta

**Slika 5.** SEM snimke mikrokapsuliranog termokromnog kompozita

**Slika 6.** Princip rada plošnog sitotiska

**Slika 7.** Shematski prikaz UV sušenja tiskarske boje

**Slika 8.** Jednosmjerni sustav osvjetljavanja, geometrije  $45^{\circ}:0^{\circ}$ ,  $0^{\circ}:45^{\circ}$

**Slika 9.** Sustavi s difuznom integracijskom sferom

**Slika 10.** Fotografije otisnutih termokromnih uzoraka pri niskoj (lijevo) i visokoj (desno) temperaturi

**Slika 11.** Fotografije otisnute termokromne boje koja reagira na temperaturu ljudskog tijela

**Slika 12.** Tiskovne podloge korištene za otiskivanje termokromnih boja

**Slika 13.** Plošni sitotiskarski stroj (lijevo) i IGT Printability Tester C1 (desno)

**Slika 14.** UV sušionik Aktiprint L i izmjereni spektar zračenja UV lampe u sušioniku

**Slika 15.** UV-VIS-NIR spektrofotometar Lambda 950 Perkin Elmer sa shematskim prikazom 150 mm integracijske sfere

**Slika 16.** Termostatični cirkulator, način mjerenja s prednjim pogledom na bakrenu pločicu s uzorkom

**Slika 17.** Grijač koji je korišten za mjerenja iznad  $80^{\circ}\text{C}$  s elektronski zagrijavanom bakrenom pločicom

**Slika 18.** Grindometar

**Slika 19.** Primjer izmjenjenog otiska TCX uzorka na profilometru

**Slika 20.** Mikrosnimka crne TCXN-31 termokromne boje na svijetlom polju (a) i grafički prikaz raspodjele veličine čestica (b)

**Slika 21.** Shematski prikaz rada pretražnog elektronskog mikroskopa

**Slika 22.** SEM snimke TCXB-31 (a) i TCXR-31 (b) uzoraka

**Slika 23.** SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka

**Slika 24.** SEM snimka CTIMg-31 uzorka

**Slika 25.** SEM snimka SilitechRed-15 uzorka

**Slika 26.** SEM snimka SilitechYR-65 uzorka

**Slika 27.** Nejetkan i jetkani SicpaGreen-33 uzorci pripremljeni za SEM s označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)

**Slika 28.** Nejetkan i jetkani CTIMg-31 uzorci pripremljeni za SEM s označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)

**Slika 29.** Nejetkan i jetkan (300 sekundi) TCXB-31 uzorak pripremljen za SEM

**Slika 30.** Nejetkan i jetkani SilitechYR-65 uzorci pripremljeni za SEM s označenim vremenom jetkanja (prvi uzorak na slici nije jetkan)

**Slika 31.** SEM snimke TCXB-31 uzorka, jetkan 120 s (a), 180 s (b) i 300 s (c)

**Slika 32.** SEM snimka TCXR-31 uzorka, jetkan 60 s (a), 120 s (b) i 180 s (c)

**Slika 33.** SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b) i 90 s (c)

**Slika 34.** SEM snimka SicpaGreen-33 uzorka, jetkan 120 s (a), 180 s (b) i 240 s (c)

**Slika 35.** SEM snimka CTIMg-31 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b), 90 s (c) i 120 s (d)

**Slika 36.** SEM snimka SilitechRed-15 uzorka, jetkan 30 s (a), 60 s (b) i 90 s (c)

**Slika 37.** Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, zagrijavanje (Z) i hlađenje (H)

**Slika 38.** Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, zagrijavanje

**Slika 39.** Krivulje spektralne refleksije TCXN-31 uzorka, hlađenje

**Slika 40.** Krivulje spektralne refleksije TCXR-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje

**Slika 41.** Krivulje spektralne refleksije TCXB-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje

**Slika 42.** Krivulje spektralne refleksije SicpaBlack-10 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 43.** Krivulje spektralne refleksije SicpaBlue-45 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 44.** Krivulje spektralne refleksije SicpaGreen-33 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 45.** Krivulje spektralne refleksije SicpaRed-33 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 46.** Krivulje spektralne refleksije CTI Black-31 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 47.** Krivulje spektralne refleksije CTIMg-31 uzorka, zagrijavanje i hlađenje

**Slika 48.** Krivulje spektralne refleksije CTI Red-31 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 49.** Krivulje spektralne refleksije SilitechRed-15 uzorka , zagrijavanje i hlađenje

**Slika 50.** Krivulje spektralne refleksije SilitechYR-65 uzorka , zagrijavanje

**Slika 51.** TCX, Sicpa i Silitech termokromne boje pri najvišoj i najnižoj temperaturi, odnosno u bezbojnom stanju (prozirni kvadrat) i obojenom stanju (obojeni kvadrat). Zvezdica predočava papir na kojem su boje otisnute

**Slika 52.** CTI termokromne boje pri najvišoj i najnižoj temperaturi, odnosno u bezbojnom stanju (prozirni kvadrat) i obojenom stanju (obojeni kvadrat). Zvezdica predočava papir na kojem su boje otisnute

**Slika 53.** CIEDE2000 ukupna razlika u boji između papira i uzorka u obezbojenom stanju pri najvišoj temperaturi

**Slika 54.** Prikaz histereze termokromnog uzorka (Sicpa) tijekom zagrijavanja i hlađenja sa prikazom određivanja karakterističnih temperatura. Prozirni znakovi označavaju proces hlađenja, a obojeni znak označava proces zagrijavanje uzorka.

**Slika 55.** Prikaz karakterističnih temperatura na TCXR-31 uzorku

**Slika 56.** Prikaz karakterističnih temperatura na TCXB-31 uzorku

**Slika 57.** Prikaz karakterističnih temperatura na TCXN-31 uzorku

**Slika 58.** Prikaz karakterističnih temperatura na SicpaRed-33 uzorku

**Slika 59.** Prikaz karakterističnih temperatura na SicpaGreen-33 uzorku

**Slika 60.** Prikaz karakterističnih temperatura na CTIRed-31 uzorku

**Slika 61.** Prikaz karakterističnih temperatura na CTIBlack-31 uzorku

**Slika 62.** Prikaz karakterističnih temperatura na CTIMg-31 uzorku

**Slika 63.** Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu, ciklus A. H (hlađenje) označava putanju dobivenu tijekom hlađenja, a Z (zagrijavanje) označava putanju dobivenu tijekom zagrijavanja.

**Slika 64.** Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka u  $(L^*, C^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 65.** 3D prikaz promjene CIELAB vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 66.** Promjena CIELAB  $L^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od T, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 67.** Promjena CIELAB  $a^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od T, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 68.** Promjena CIELAB  $b^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od T, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 69.** Promjena CIELAB  $C^*$  vrijednosti TCXR-31, TCXB-31 i TCXN-31 u ovisnosti od T, pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 70.** CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za sva tri TCX uzorka, ciklus A

**Slika 71.** CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za sva tri TCX uzorka, ciklusi A i C

**Slika 72.** Promjena CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C

**Slika 73.** CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXR-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C

**Slika 74.** Promjena CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C

**Slika 75.** CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXB-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C

**Slika 76.** Promjena CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklusi A, B i C

**Slika 77.** CIELAB svjetlina  $L^*$  TCXN-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi, sa prikazanom CIEDE2000 ukupnom razlikom u boji pri zagrijavanju i hlađenju na 15°C, ciklusi A,B i C

**Slika 78.** Površina između krivulje grijanja i hlađenja

**Slika 79.** Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXR-31 uzorka pri 27°C

**Slika 80.** Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXB-31 uzorka pri 27°C

**Slika 81.** Refleksijski spektri izmjereni u rasponu od 10 sati kako bi se odredila stabilnost obezbojenog stanja TCXN-31 uzorka pri 30°C

**Slika 82.** Infracrveni spektri TCX uzoraka boje sušeni sa različitom energijom

**Slika 83.** Infracrveni spektri Sicpa uzoraka sušeni sa različitom energijom

**Slika 84.** Stupanj polimerizacije  $\alpha$ , za TCX (lijevo) i Sicpa (desno) uzorke u ovisnosti o energiji sušenja.

**Slika 85.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u ( $a^*,b^*$ ) dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 86.** CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXR-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup>, između zagrijavanja i hlađenja

**Slika 87.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u  $L^*C^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 88.** Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaRed-33 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u  $L^*C^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 89.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXR-31 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 90.** Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaRed-33 uzorka pri 150mJ/cm<sup>2</sup> i 400mJ/cm<sup>2</sup> u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju



**Slika 91.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 92.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXB-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 93.** CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXB-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$ , pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 94.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 95.** Usporedba CIELAB vrijednosti TCXN-31 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 96.** CIEDE2000 ukupna razlika boje TCXN-31 uzorka u ovisnosti o temperaturi pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$ , pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 97.** Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaGreen-33 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 98.** Usporedba CIELAB vrijednosti SicpaGreen-33 uzorka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$  u  $L^*(T)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 99.** CIEDE2000 ukupna razlika boje SicpaRed-33 i SicpaGreen-33 uzoraka pri  $150\text{mJ/cm}^2$  i  $400\text{mJ/cm}^2$ , pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 100.** Određivanje širine histereze,  $\text{CIEDE2000}_{\text{max}}$  i  $T_{\text{max}}$

**Slika 101.** Fotografije reverzibilnog TCXB-31 uzorka snimljene tijekom zagrijavanja i hlađenja

**Slika 102.** Fotografije ireverzibilnog SilitechYR-65 uzorka snimljene tijekom zagrijavanja od  $45$  do  $110^\circ\text{C}$

**Slika 103.** Promjena CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech uzoraka u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 104.** Promjena CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech uzoraka u  $(L^*,C^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 105.** CIELAB svjetlina  $L^*$  SicpaGreen-33 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 106.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 107.** Usporedba promjene CIELAB vrijednosti TCX, Sicpa, CTI i Silitech crvenih uzoraka u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 108.** Usporedba CIEDE2000 ukupne razlika u boji Sicpa, TCX, CTI i Silitech crvenih uzoraka u ovisnosti o temperaturi

**Slika 109.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaBlack-10 i TCXN-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi

**Slika 110.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaBlue-45 i TCXB-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi

**Slika 111.** CIEDE2000 ukupna razlika boje SicpaBlue-45 i TCXB-31 uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi

**Slika 112.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SilitechRed-15 i TCXR-31 uzoraka u ovisnosti o temperaturi

**Slika 113.** CIELAB svjetlina  $L^*$  CTI uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 114.** Promjena CIELAB vrijednosti CTI uzoraka u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju, ciklus A

**Slika 115.** CIEDE2000 ukupna razlika boje CTI uzoraka pri zagrijavanju i hlađenju u ovisnosti o temperaturi

**Slika 116.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCX i CTI crvenih i crnih uzoraka u ovisnosti o temperaturi

**Slika 117.** CIELAB svjetlina  $L^*$  SilitechYR-65 uzorka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju

**Slika 118.** Promjena CIELAB vrijednosti SilitechYR-65 uzorka u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju

**Slika 119.** Promjena CIELAB vrijednosti novih boja koje su nastale miješanjem u  $(a^*,b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 120.** CIELAB svjetlina  $L^*$  GreenForest, SicpaGreen-33 i SicpaBlack-10 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 121.** Promjena CIELAB vrijednosti GreenForest uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 122.** CIEDE2000 ukupna razlika boje GreenForest, SicpaGreen-33 i SicpaBlack-10 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 123.** CIELAB svjetlina  $L^*$  Blues, TCXB-31 i SicpaBlue-45 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 124.** Promjena CIELAB vrijednosti Blues uzorka u  $a^*b^*$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 125.** CIEDE2000 ukupna razlika boje Blues, TCXB-31 i SicpaBlue-45 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 126.** CIELAB svjetlina  $L^*$  Dark, TCXN-31 i SicpaBlack-10 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 127.** CIEDE2000 ukupna razlika boje, Dark, TCXN-31 i SicpaBlack-10 uzoraka, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 128.** CIELAB svjetlina  $L^*$  Pinky, TCXR-31 i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju. Strelica pokazuje zatvorenu petlju histereze na Pinky uzorku.

**Slika 129.** Promjena CIELAB vrijednosti Pinky uzorka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 130.** CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za Pinky, TCXR-31 i SicpaRed-33, ciklus A

**Slika 131.** CIELAB svjetlina  $L^*$  Plum i SicpaRed-33 uzoraka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 132.** Promjena CIELAB vrijednosti Plum uzorka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 133.** Fotografija nove boje koja je nastala miješanjem, Plum

**Slika 134.** CIEDE2000 ukupna razlika boje između uzorka u zagrijanom stanju i istog uzorka kod hlađenja u ovisnosti o temperaturi, za Plum i SicpaRed-33

**Slika 135.** Krivulje spektralnih refleksija otisnute TCXB-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, tijekom zagrijavanja i hlađenja. Redni brojevi označavaju redoslijed mijenjanja boje tijekom zagrijavanja i hlađenja.

**Slika 136.** Promjena CIELAB vrijednosti uzorka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu otisnute TCXB-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, pri zagrijavanju i hlađenju

**Slika 137.** CIELAB svjetlina  $L^*$  uzorka u ovisnosti o temperaturi tijekom zagrijavanja, TCXB-31 otisnuta na SilitechYR-65

**Slika 138.** Krivulje spektralnih refleksija otisnute TCXR-31 na ireverzibilnu SilitechYR-65, tijekom zagrijavanja i hlađenja

**Slika 139.** Promjena CIELAB vrijednosti uzorka u  $(a^*, b^*)$  dijagramu, reverzibilna TCXR-31 otisnuta na SilitechYR-65, pri zagrijavanju

**Slika 140.** CIELAB svjetlina  $L^*$  uzorka u ovisnosti o temperaturi, pri zagrijavanju, TCXR-31 otisnuta na SilitechYR-65

**Slika 141.** PK lak i Silitech lak s poboljšanim svojstvima

**Slika 142.** Krivulje spektralnih refleksija SilitechRed-15, TCXR-31 i SicpaRed-15 uzoraka izmjerene pri temperaturi od 20°C

**Slika 143.** Starenje TCXR-31 uzorka bez laka, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 144.** Starenje TCXR-31 uzorka bez laka i s lakom, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 145.** Promjena CIELAB vrijednosti u  $(a^*,b^*)$  dijagramu, TCXR-31 uz proces starenja bez laka i s lakovima ST i PK. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 146.** Starenje SicpaRed-33 uzorka bez laka, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 147.** Starenje SicpaRed-33 uzorka s PK i ST lakom, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 148.** Promjena CIELAB vrijednosti u  $(a^*,b^*)$  dijagramu, SicpaRed-33 uz proces starenja bez laka i s lakovima ST i PK. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 149.** Starenje SilitechRed-15 uzorka, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 150.** Usporedba starenja SilitechRed-15 i SicpaRed-33 uzoraka, izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 151.** Promjena CIELAB vrijednosti u  $(a^*,b^*)$  dijagramu, SilitechRed-15 (bez procesa starenja) bez laka i sa lakom ST. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 152.** Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja SicpaRed-33 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 153.** Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog SicpaRed-33 uzorka, zaštićenog s PK lakom i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja.

**Slika 154.** Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja TCXR-31 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 155.** Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog TCXR-31 uzorka, zaštićenog s PK lakom i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja.

**Slika 156.** Ukupna razlika u boji između uzoraka bez i s procesom starenja SilitechRed-15 u obojenom stanju u ovisnosti o vremenu izlaganja. Izmjereno pri temperaturi od 20°C

**Slika 157.** Totalni kolor kontrast između obojenog i obezbojenog stanja nezaštićenog SilitechRed-15 uzorka, i zaštićenog sa ST lakom u ovisnosti o vremenu izlaganja

**Slika 158.** Nejetkan i jetkani TCXR-31 (izložen procesu starenja od 24h) uzorci pripremljeni za SEM

**Slika 159.** SEM snimka netretiranog TCXR-31 uzorka, bez i s procesom starenja

**Slika 160.** SEM snimka TCXR-31 uzoraka, bez i s procesom starenja, jetkani 90 s, 120 s i 180 s

**Slika 161.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SicpaRed-33 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi

**Slika 162.** Fotografije SicpaRed-33 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom

**Slika 163.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  TCXR-31 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi

**Slika 164.** Fotografije TCXR-31 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom

**Slika 165.** Usporedba CIELAB svjetline  $L^*$  SilitechRed-15 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom, u ovisnosti o temperaturi

**Slika 166.** Fotografije SilitechRed-15 uzoraka bez procesa starenja te uzoraka s procesom starenja u trajanju od 24h, bez laka i sa ST lakom

# ŽIVOTOPIS

## Rahela Kulčar

### Datum i mjesto rođenja

13.03.1979., Zagreb

### Obrazovanje

1997. Maturirala u XV. Gimnaziji, Zagreb

2004. Diplomirala na Grafičkom Fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (Tema diplomskog rada: "*Nove mogućnosti u grafičkoj tehnologiji i dizajnu primjenom digitalne fotografije*")

### Radno iskustvo

Od 1.10.2004. - Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, asistent na katedri Fotografski procesi

proljeće/ljeto 2004. volontira u grafičkom studiju Fajndizajn

### Stipendije, priznanja, studijska putovanja

- stipendija Ministarstva Republike Slovenije za visoko obrazovanje, znanost i tehnologiju u trajanju od 4 mjeseca (od 01.10.2009. - 31.01.2010.)
- studijsko putovanje i usavršavanje na London College of Communication, London, Engleska (od 07.07.2008. - 21.07.2008.)
- nagrada programskog odbora na 36. znanstvenoj konferenciji iarigai za najbolji rad "*Colour changes of UV-curing thermochromic inks*" održanoj 2009. godine u Stockholmu, s koautoricama M. Friškovec, M. Klanjšek Gunde, N. Knešaurek i B. Sušin.

### Znanstveni projekti

Kao istraživač sudjeluje na slijedećim znanstvenim projektima:

Projekti financirani od Ministarstva znanosti i tehnologije Republike Hrvatske

"*Inovativni grafički materijali*" (glavni istraživač dr.sc. Branka Lozo)

"*Nove formulacije materijala, karakteristike otisaka i čimbenici okoliša*" (glavni istraživač dr.sc. Zdenka Bolanča)

Međunarodni projekt

"*New graphic applications with chromogenic printing inks*" (glavni istraživači dr.sc. Marta Klanjšek Gunde i dr.sc. Branka Lozo)

Sudionik Europskog projekta CREATE

## POPIS OBJAVLJENIH RADOVA IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

### Izvorni znanstveni rad u CC časopisu:

*Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Nina Hauptman, Alenka Vesel, Marta Klanjšek Gunde,*  
**Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks,**  
*Dyes and Pigments, Vol.86 (No 3), (2010), 271-277, ISSN 0143-7208*

### Znanstveni radovi u zbornicima skupova sa međunarodnom recenzijom:

*Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Nina Knešaurek, Barbara Sušin, Marta Klanjšek Gunde.*  
**Colour changes of UV-curable thermochromic inks,**  
*Advances in Printing and Media Technology, 36th International research conference of iarigai, 13 - 16 September 2009, Stockholm, Sweden*

*Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Marta Klanjšek Gunde, Nina Knešaurek, Branka Lozo.*  
**Some experimental properties on reversibility of leucodye thermochromic inks,**  
*IX Polygraficki Seminar in Graphic Arts, Pardubice, Czech, 2009.*

*Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Marta Klanjšek Gunde, Nina Knešaurek.*  
**Colorimetric properties of UV - thermochromic inks,**  
*13th International conference on printing, design and graphic communications Blaž Baromić, Senj, 30<sup>th</sup> September – October 2<sup>nd</sup>, Croatia, 2009.*

*Rahela Kulčar, Marta Klanjšek Gunde, Mojca Friškovec.*  
**Thermochromic inks - dynamic colour possibilities,**  
*CREATE conference Gjøvik, Proceedings-Colour Coded, Norway, 8 – 11 June, 2010.*

*Rahela Kulčar, Ondrej Panak, Lenka Otahalova, Mojca Friškovec, Marie Kaplanova, Marta Klanjšek Gunde.*  
**Dynamic colour and appearance of thermochromic offset inks,**  
*5th International Symposium on Novelities in Graphics, Ljubljana, 2010.*

*Mojca Friškovec, Rahela Kulčar, Nina Hauptman, Marta Klanjšek Gunde.*  
**Ultraviolet protection of thermochromic printings,**  
*5th International Symposium on Novelities in Graphics, Ljubljana, 2010.*

*Mojca Friškovec, Rahela Kulčar, Marta Klanjšek Gunde.*  
**Light stability of thermochromic prints,**  
*Advances in Printing and Media Technology, 37th International Research Conference of iarigai, 12 -15 September, Montreal, Canada, 2010.*