

Utjecaj zračenja na stabilnost termokromnih otisaka

Čelan, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:855040>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-10**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

ZAVRŠNI RAD

Josipa Čelan



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ ZRAČENJA NA STABILNOST TERMOKROMNIH OTISAKA

Mentor:
doc. dr. sc. Marina Vukoje

Student:
Josipa Čelan

Zagreb, 2023

Sažetak

Termokromne tiskarske boje su vrsta kromatskih boja koje mijenjaju svoje obojenje ovisno o temperaturi. One se često koriste u različitim grafičkim proizvodima kao što su termalne etikete i pametna ambalaža. Međutim, stabilnost ovih boja može biti problem, posebno kada su izložene utjecaju različitih okolišnih parametara, posebice svjetlosti. Studije su pokazale da zračenja poput UV svjetla i vidljivog svjetla, mogu utjecati na stabilnost termokromnih boja. UV svjetlo može uzrokovati razgradnju pigmenta u boji, što može dovesti do promjene u boji ili čak gubitka boje, a samim time utjecati i na funkcionalnost otiska. Stoga će se u ovom radu proučavati kako različite vrste osvjetljenja djeluju na stabilnost i funkcionalnost termokromnog otiska.

Ključne riječi: termokromne boje, izvori svjetla, stabilnost

SADRŽAJ

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | UVOD..... | 1 |
| 2 | TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 | Kromogene tiskarske boje..... | 2 |
| 2.2 | Termokromne tiskarske boje..... | 2 |
| 2.2.1 | Termokromne boje na bazi tekućih kristala | 3 |
| 2.2.2 | Termokromne boje na bazi leuko bojila..... | 4 |
| 2.2.3 | Mikrokapsulacija | 6 |
| 2.3 | Izvor i vrste svjetlosti | 7 |
| 2.3.1 | Standardne vrste rasvjete..... | 8 |
| 2.3.2 | Standardni iluminant A | 9 |
| 2.3.3 | Standardni iluminant D | 9 |
| 2.4 | Mjerenje boja | 9 |
| 2.4.1 | CIE prostor boja | 10 |
| 2.4.2 | CIE LAB sustav..... | 11 |
| 2.5 | Papir | 12 |
| 2.5.1 | Alternativni izvori za proizvodnju papira | 13 |
| 2.5.2 | Starenje papira..... | 14 |
| 2.6 | Etikete | 14 |
| 3 | EKSPERIMENTALNI DIO..... | 16 |
| 3.1 | Materijali | 16 |
| 3.1.1 | Boja | 16 |
| 3.1.2 | Tiskovna podloga | 16 |
| 3.2 | Priprema uzoraka | 17 |
| 3.3 | Kolorimetrijska mjerenja | 18 |
| 3.4 | Zagrijavanje uzoraka..... | 20 |
| 3.5 | Princip mjerenja | 20 |
| 4 | REZULTATI I RASPRAVA | 21 |

| | | |
|---|----------------------------|----|
| 5 | ZAKLJUČAK..... | 31 |
| 6 | Literatura | 32 |
| 7 | Popis slika i tablica..... | 33 |

1 UVOD

Termokromne tiskarske boje mijenjaju obojenje s obzirom na temperaturni podražaj. Ovisno o molekulskom sastavu boje one mogu biti bazirane na tekućim kristalima ili leuko bojilima. Tekući kristali mijenjaju obojenje promjenom vlastite strukture uzrokovane toplinskim učinkom te tako reflektiraju različite valne duljine svjetlosti, a to se manifestira u promjeni boje. S druge strane, leuko bojila su obezbojeni spojevi koji svoje termokromatske sposobnosti pripisuju reakciji s razvijanjem te reakciji razvijanja s otapalom koji mijenja obojenje s obzirom na agregacijsko stanje u kojem se nalazi. Danas su najčešće u primjeni termokromne boje na bazi leuko bojila. Prilikom održavanja njihovih promjenjivih karakteristika molekule termokromnih boja se mikrokapsuliraju pomoću odabranih polimera. Te mikrokapsule štite termokromatske boje od vanjskih čimbenika kao što su kemikalije, zrak, vlaga i svjetlost. Prema vrsti promjene termokromne boje možemo ih podijeliti na reverzibilne i ireverzibilne. Reverzibilne termokromne boje pod utjecajem aktivacijske temperature mijenjaju obojenje, a po prestanku podražaja vraćaju se u prvobitno stanje. Promjena obojenja kod ireverzibilnih boja je trajna što znači da jednom kada boja dođe u doticaj s aktivacijskom temperaturom ona nema mogućnost vraćanja u prvobitno obojenje. Sve navedene karakteristike daju termokromnim bojama široki spektar primjene, ali najviše se koriste kao identifikatori na pametnoj ambalaži.

Svi materijali, pa tako i boje, pod utjecajem vanjskih čimbenika i vremena stare, odnosno degradiraju. To za posljedicu dovodi do promjene određenih karakteristika što se kod boje najviše očituje u promjeni nijanse boje. Svojstvo koje znatno utječe na starenje je svjetlost. Cilj ovog završnog rada je utvrditi kako različite vrste zračenja utječu na termokromatske boje odnosno koji od ispitivanih izvora svjetlosti najviše degradira strukturu boje. Različite vrste svjetlosti kao što su žarulje, led lampe emitiraju različite valne duljine svjetlosti koje utječu na ovojnici mikrokapsuliranog pigmenta što se očituje u smanjenju funkcionalnosti termokromnih boja. S obzirom na polimernu strukturu mikrokapsula može se samo pretpostaviti da UV izvori svjetlosti najviše utječu na stabilnost termokromnih boja. Ovim istraživačkim radom ćemo tu pretpostavku pokušati potkrijepiti s izmjerenim i raspravljenim rezultatima.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Kromogene tiskarske boje

Kromogene tiskarske boje jedan su od pametnih materijala koji se koriste u svrhu povećavanja učinkovitosti različitih vrsta proizvoda. Najrašireniju primjenu pronašle su u svrhu zaštite dokumenata i kao učinkoviti indikatori određenih odstupanja u kvaliteti proizvoda u sklopu pametne ambalaže. Osim toga mogu se koristiti i kao estetski ili interaktivni faktor proizvoda kako bi se povećala njegova tržišna vrijednost. Učinkovite su baš zato što dolazi do brze i vidljive promjene koji nije potrebno dodatni provjeravati. Kromogene tiskarske boje su vrsta boja koje pod utjecajem vanjskih podražaja mijenjaju svoje obojenje. Promjena boje izazvana nekim podražajem proizlazi iz promjene elektronskog stanja unutar molekule. Kromogeni polimeri unutar boje zaslužni su za promjenu vidljivih optičkih svojstva boje. Ovisno o vrsti podražaja kromogene polimere možemo podijeliti na:

- termokromne – reakcija izazvana promjenom temperaturom,
- fotokromatske – reakcija izazvana nekim izvorom svjetlosti,
- elektrokromatske – reakcija izazvana promjenom električnog polja,
- piezokromatske – reakcija izazvana pritiskom,
- ionokromne – reakcija izazvana promjenom koncentracije iona,
- biokromne – promjena izazvana biokemijskom reakcijom. [1, 2]

Od navedenih polimera najučestalije se koriste kromogene boje na bazi termokromnih i fotokromnih polimera.

Osim prema vrsti podražaja kromogene boje se mogu podijeliti i po trajanju podražaja. Dijelimo ih na reverzibilne i ireverzibilne. Reverzibilne kromogene boje omogućuju stalnu promjenu boje pod utjecajem određenog podražaja. To znači da boja za vrijeme trajanja podražaja mijenja svoje obojenje dok se prestankom tog podražaja vraća u prvobitno stanje. Kod ireverzibilnih tiskarskih boja ta promjena je trajna. Boja se pod utjecajem nekog podražaja mijenja i nakon toga se ne vraća u svoje prvobitno stanje bez obzira na promjenu uvjeta okoline.

2.2 Termokromne tiskarske boje

Termokromne tiskarske boje posebna su vrsta kromogenih boja koje mijenjaju svoje obojenje ovisno o izloženosti temperaturnim promjenama. Ta pojava naziva se termokromizam. Termokromni učinak može se definirati kao promjena spektralnih

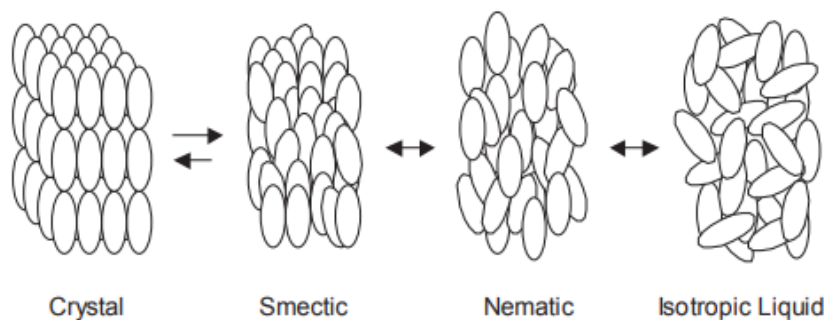
svojstava organske ili anorganske tvari uzrokovana zagrijavanjem ili hlađenjem.[3] Termokromne boje počele su se razvijati oko 60-ih godina 21.stoljeća, a njihova struktura temeljila se na tekućim kristalima. Tekući kristali do tada su bili korišteni za prikaz slike u digitalnoj tehnologiji gdje se električna struja koristila za izmjenu kristalne strukture molekula što bi rezultiralo promjenom boje. Princip je bio sličan i za termokromne boje samo što se u ovom slučaju koristila temperatura kako bi došlo do izmjena ravnotežnog razmaka između poravnatih molekula. Ta promjena dovođila bi do promjene načina na koji se različite valne duljine svjetlosti odbijaju što ljudsko oko vidi kao promjenu u boji materijala. Zbog otežane zaštite svojstava tekućih kristale te samim time i učinkovitosti termokromnih boja razvio se postupak mikrokapsulacije. Uskoro su se razvile i nove molekularne strukture koje su omogućile termokromizam, a najpopularnija su bila leuko bojila. Tako da danas, s obzirom na vrstu koloranta, u upotrebi najviše imamo termokromne koje na bazi tekućih kristala i leuko bojila. Ono što najviše razlikuje boje na bazi tekućih kristala i leuko bojila je njihova mogućnosti refleksije boje unutar vidljivog spektra svjetla, jedinstvenost promjene i točne vizualne reprezentacije temperature. [4]

Prilikom mikrokapsulacije veličina pigmenta termokromnih boja se povećava. Iz tog razloga je potrebno termokromne boje tiskati onim tehnikama tiska koje najmanje oštećuju mikrokapsulirani pigment. Danas se tisak termokromnih boja može vršiti u svim glavnim tehnikama tiska: ofsetom, sitotiskom, fleksotiskom i dubokim tiskom.[11] Od svih navedenih tehnika tiska sitotisk se preporučuje za upotrebu zbog mogućnosti odabira strukture mrežice odnosno dimenzije šupljina kroz koje boja prolazi. Također, u navedenoj tehnici tiska nema jakih pritisaka (sile u tisku) što mehanički može negativno utjecati na stabilnost mikrokapsule.

2.2.1 Termokromne boje na bazi tekućih kristala

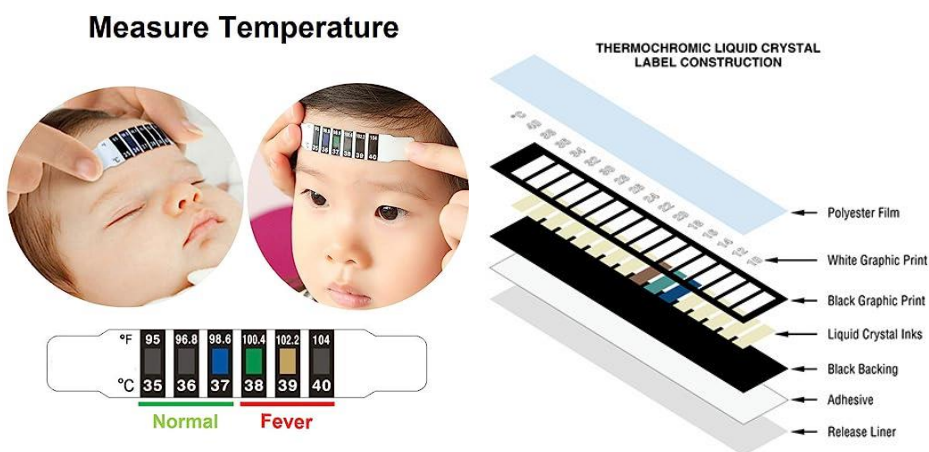
Tekući kristali materijali su koji postoje u stanju koje je između tekućeg i krutog. Građu tekućih kristala čine štapićaste, anizotropne molekule poznate kao kalaminske molekule. Zbog svoje interaktivnosti sa temperaturom i svjetlom pronašli su široku primjenu u raznim industrijama ovisno o svojoj strukturi. Kolesterični tekući kristali vrsta su tekućih kristala koji su u mogućnosti reflektirati vidljivo svjetlo te djeluju na temperaturne promjene što rezultira promjeni tona boje koji reflektiraju. Izokretanje slojeva molekularne osi ono su što čini promjenu refleksije boje u tekućim kristalima, a naziva se dužina koraka i varira od 300 do 800nm. Termokromno ponašanje kolesteričnih

tekućih kristala proizlazi iz činjenice da duljina koraka, a time i valna duljina reflektirane svjetlosti ovisi o temperaturi stoga su svoju primjenu pronašli i u termokromnoj boji. [5]



Slika 1 Faze tekućeg kristala formirane od štapičastih molekula [5]

Termokromne boje na bazi tekućih kristala uglavnom su u upotrebi kod proizvoda koji zahtijevaju točno definiranu temperaturnu promjenu. Nanošenjem na crnu podlogu mogu se koristiti za izradu sigurnijih termometara za mjerenje temperature kod djece (Slika 2) te se također mogu koristiti kao indikatori pregrijavanja na kritičnim točkama na strojevima, vozilima ili zrakoplovima.



Slika 2 termometar na bazi termokromne boje od tekućih kristala [6]

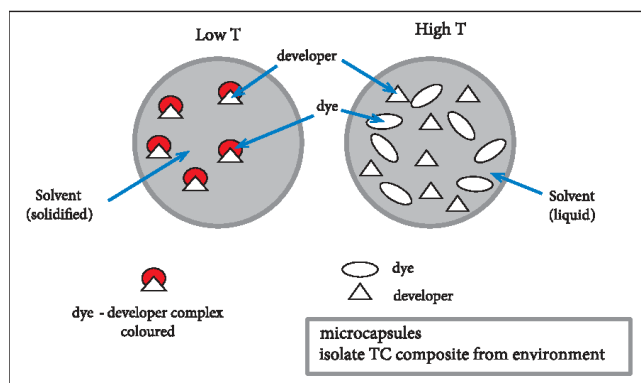
Izvor: <https://www.amazon.ae/Instant-Temperature-Reusable-Forehead-Multipurpose/dp/B0867MXB8F>

2.2.2 Termokromne boje na bazi leuko bojila

Leuko boje su spojevi koji su bezbojni ili slabo obojeni, a kada reagiraju s razvijanjem, prelaze u obojeno stanje. Najčešće korištene leuko boje su derivati trifenilmetana i fluorana koji imaju laktonski prsten u svojoj molekularnoj strukturi. Kada leuko bojilo dođe u reakciju sa razrjeđivačem dolazi do otvaranja laktonskog prstena što formira obojena zwitterionsku strukturu. [7]

Reverzibilna promjena boje u termokromnim sustavima rezultat je dviju konkurentnih reakcija - između bojila i razvijачa te između otapala i razvijачa (Slika 3).

Niže temperature okidač su za prvu interakciju, pri kojoj otapalo i bojilo tvore obojeni kompleks. Pri tim temperaturama otapalo se nalazi u krutom stanju, ali s povećanjem temperature ono prelazi u tekuće stanje. Kada otapalo postane tekuće, dolazi do razdvajanja kompleksa bojila i razvijaa. Ponovnim hlađenjem termokromnog sustava otapalo se stvrdne, razvijaa i bojilo ponovno se povezuju, a boja se vraća u sve prvobitno obojenje. [7]



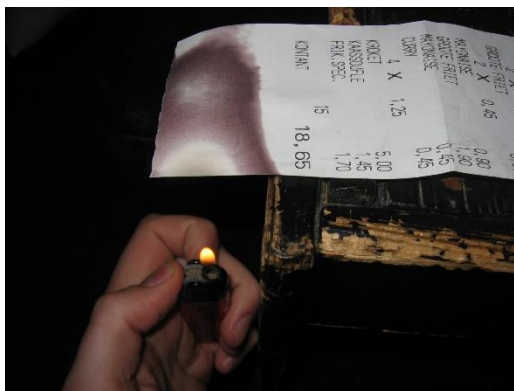
Slika 3 shematski prikaz reakcije leuko bojilo-razvijaa-otapalo [9]

Kada je riječ o temperaturi aktivacije, odnosno temperaturi pri kojoj bojilo mijenja obojenje, one variraju od 15° do 65°C. Najviše su u primjeni tri standardne granice temperature aktivacije: na hladnoću (10°C), tjelesnu temperaturu (31°C) i toplinu (oko 43°C). [9] Izuzetna karakteristika ovih termokromnih sustava je njihova visoka prilagodljivost boji i temperaturi prijelaza. Zahvaljujući širokom spektru leuko boja, moguće je ostvariti gotovo bilo koju boju, dok različiti otapala pomažu u preciznom podešavanju temperature prijelaza termokromnog sustava. Ti široki rasponi su beskonačno promjenjivi i omogućuju veliku fleksibilnost u postizanju željenih efekata.

Boje na bazi leuko bojila svojim razvojem proširile su primjenu termokromnih boja. Osim u estetske svrhe ove boje počele su donositi doprinos i u ekološkom segmentu održive gradnje. Naime, King's College Londonu razvio je posebnu vrstu termokromne cigle koja pod utjecajem Sunčeve svjetlosti mijenja boju cigle te na taj način manje apsorbira svjetlost što se očituje i manjem zagrijavanju prostorije te samim time i smanjenom korištenju klima uređaja.[4]

Osim ovih primjena boje na bazi leuko bojila su svoju svrhu pronašle i zaštititi dokumentacije, tekstilnom obojenju, marketingu te najraširenije u pametnoj ambalaži. Tako se mogu koristiti kao indikatori ohlađenosti prije konzumacije prehrambenih proizvoda ili u kemijskoj industriji kao indikatori prikladnog skladištenja preparata koji trebaju biti skladišteni na određenoj temperaturi. Leuko bojila primjenjuju se i u

termalnom papiru koji se najčešće koristi za izdavanje računa u trgovinama (Slika 4). Na površini papira nalazi se premaz koji sadrži čvrstu smjesu bojila i prikladnog spoja, poput fluoran leuco bojila. Kada se ono zagrije iznad svoje točke taljenja, bojilo reagira s kiselinom, prelazi u obojeni oblik, a ta promjena oblika brzo se zadržava strukturi molekule bojila u čvrstom stanju. U termalnom papiru, često se koristi bisfenol A (BPA) kao kiseli reaktant.



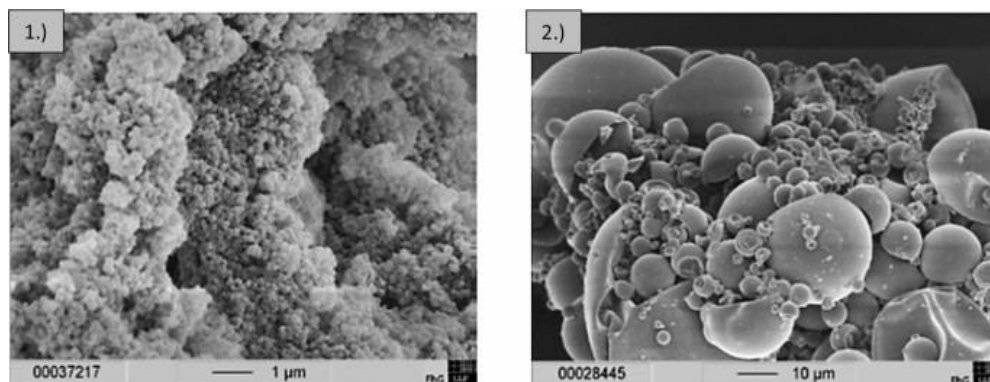
Slika 4 Račun printan na termalnom papiru premazanom leuco bojilom
Izvor: https://www.wikiwand.com/en/Thermal_paper

2.2.3 Mikrokapsulacija

Kako bi se zaštitila svojstva termokromizma, bojila na bazi tekućih kristala i leuco bojila moraju se mikrokapsulirati. Mikrokapsulacija postupak je inkapsuliranja tekuće boje u mikroskopske kapsule kako bi se poboljšala stabilnost i zaštita termokromne boje od vanjskih utjecaja kao što su zrak, vlaga, svjetlost i kemikalije. Ovaj postupak pospješuje učinak i trajnost termokromnih karakteristika boje te samim time širi raspon njihove primjene.

Jezgra mikrokapsule sadrži odabrano bojilo dok je omotač mikrokapsule, još poznat pod nazivom membrana izgrađen od polimernog materijala. Sastav omotača može varirati ovisno o specifičnim zahtjevima upotrebe termokromne boje. Uobičajeni materijali koji se koriste za izradu omotača mikrokapsula uključuju različite polimere poput melaminskih, akrilnih, stiren-butadien-stiren (SBS) i drugih polimera. Ovi polimeri imaju odgovarajuću otpornost i fleksibilnost potrebnu za zaštitu boje i kontrolirano otpuštanje. Prilikom postupka mikrokapsuliranja, čestice boje mijenjaju svoj oblik i veličinu ovisno o vrsti polimera koja se koristi u postupku. Veličina čestica može varirati i prema vrsti boje koja se koristi. Za tekuće kristale ona obično varira između 5 – 50 μm , a za leuco boje između 1 – 10 μm . Slika 5 prikazuje izgled čestica boje nakon mikrokapsulacije dvama različitim polimerima – melaninskom smolom i epoksi smolom. Kod melaninske smole čestice dobivene međupovršinskom polimerizacijom su prosiječne

veliĉine od nekoliko mikrometara s malom veliĉinom meĉusobne raspodjele. Veliĉina ĉestica prikazanih na slici 5 je oko 1 μm . Za mikrokapsule na bazi epoksi smole dobivene ĉestice su znatno veće te variraju između 2 – 20 μm te se uz deformirane mikrokapsule dobivaju i kristali ne inkapsuliranih termokromnih ĉestica.

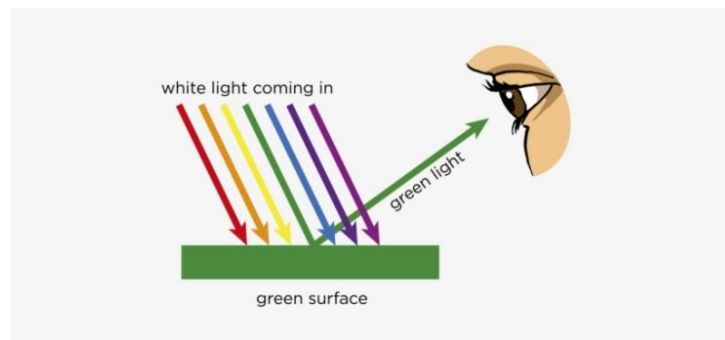


Slika 5 1.)mikrokapsulacija melaninskom smolom 2.)mikrokapsulacija epoksi smolom [12]

2.3 Izvor i vrste svjetlosti

Svjetlost je elektromagnetski val saĉinjen od fotona koji se prostire u odreĉenom elektromagnetskom podruĉju. Ovisno o valnoj duljini elektromagnetskog vala spektar svjetlosti moĉemo podijeliti na onaj vidljiv i ne vidljiv ljudskom oku. Ljudsko oko percipira samo uski opseg valnih duljina koje se proteĉu od 380 nm do 750 nm. Svaka valna duljina unutar tog raspona tumaĉi se kao odreĉena boja. Ovaj ograniĉeni segment elektromagnetskog zraĉenja poznat je kao vidljivi spektar svjetlosti. Svjetlost valne duljine manje od 380 nm naziva se ultraljubiĉasti dio spektra, a sve iznad 750 nm naziva se infracrveni dio spektra.

Svjetlost se moĉe emitirati ili reflektirati od objekata ili tvari. Kada svjetlost pada na površinu, moĉe biti apsorbirana, reflektirana, prolaziti kroz materijal ili biti odbijena u razliĉitim smjerovima. Naĉin na koji predmet emitira ili reflektira svjetlost manifestira se u njegovoj boji. To je vidljivo iz primjera prikazanog na slici 6. Predmet osvijetljen bijelom svjetlosti reflektira samo zrake valne duljine zelenog svjetla što znaĉi da promatraĉ predmet vidi u zelenoj boji.



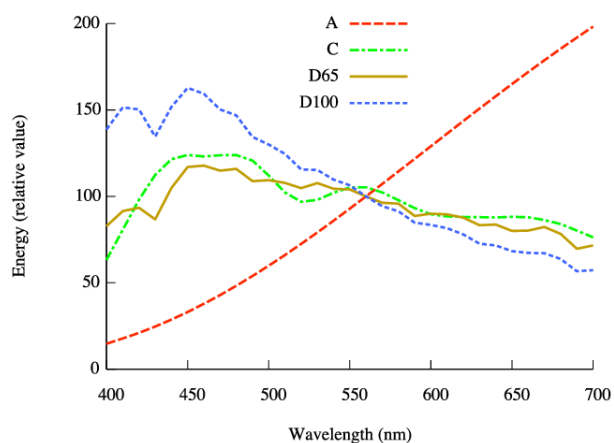
Slika 6 Reflekcija svjetlosti zelenog predmeta

Izvor: https://www.pngkit.com/view/u2w7u2o0i1t4o0t4_the-green-surface-of-the-leaves-absorb-all/

Međunarodna komisija za rasvjetu (CIE) svjetlost odvaja po dva različita pojma – izvor svjetlosti i vrstu svjetlosti. Izvor svjetla (eng. Light source) je fizički objekt ili izvor energije koji proizvodi svjetlost, a može biti izražen i brojčano sa spektralnom energijom zračenja. Izvor svjetlosti može biti prirodan poput Sunca ili zvijezda i umjetan poput svijeća ili žarulja. Vrsta svjetlosti (eng. Illuminant) se odnosi na spektralne karakteristike svjetlosti koju emitira izvor. Može se opisati pomoću niza brojeva koji predstavljaju relativnu energiju zračenja u odnosu na valnu duljinu. Ovi brojevi određuju specifičnu karakteristiku bijele svjetlosti i koriste se u softveru uređaja za precizno mjerenje boja. [13] Svjetlost može biti bijela ili se sastojati od različitih boja koje su vidljive u vidljivom spektru svjetlosti. Ovisno o izvoru svjetlosti, vrsta svjetlosti može se odnositi na specifičnu valnu duljinu ili kombinaciju valnih duljina koje čine svjetlosni spektar emitiran od strane izvora.

2.3.1 Standardne vrste rasvjete

Standardni izvori svjetlosti rađeni su prema standardiziranim podacima temeljenih na relativnoj spektralnoj energiji zračenja. CIE-a je 1931.godine postavila tri kategorije standardnih vrsta rasvjete kao modele za reproduciranje uvjeta osvjetljenja u laboratorijskim ili kontroliranim okruženjima - Iluminanti A, B i C (Slika 7). Zbog potrebe za imitacijom dnevnog svjetla kasnije je razvijena i serija D standardnog izvora svjetlosti. Svaki od ovih vrsta rasvjete emitira svjetlost u različitim valnim duljinama vidljivog spektra. Koriste se samostalno ili u kombinaciji u istraživačke svrhe unutar svjetlosnih kabina koje uglavnom služe za ispitivanje reprodukcije boja.



Slika 7 Dijagram CIE standardnih iluminanata

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/CIE-standard-illuminants_fig5_4247933

2.3.2 Standardni iluminant A

Standardni iluminant A namijenjen je imitaciji tipične, kućne rasvjete s volframovom niti. Energija zračenja koju pokriva ova vrsta rasvjete je većinskim djelom u crevnom dijelu spektra. S obzirom na veliku razliku u emisiji elektromagnetskih valova plavog i crvenog dijela spektra percepcija boje može biti znatno drugačija od drugih vrsta rasvjete. Boja predmeta osvijetljenih ovom vrstom rasvjete doima se toplije. Standardni iluminant A moguće je izraziti i vrijednosti u Kelvinima, a ona iznosi 2856K.[15]

2.3.3 Standardni iluminant D

Standardna vrsta rasvjete D razvijena je kako bi se imitirali uvjeti dnevnog osvjetljenja. Ovo osvjetljenje može varirati ovisno o dobu dana i vremenskim uvjetima. Stoga je razvijeno više tipova ovog osvjetljenja:

- D50 – opisano temperaturom boje od otprilike 5000K, a predstavlja dnevno svjetlo na horizontu pri izlasku i zalasku Sunca
- D65 – opisano temperaturom boje od otprilike 6500K, a predstavlja prosjek dnevnog podnevnog svjetla diljem svijeta
- D75 – opisano temperatrom boje od otprilike 7500K, a predstavlja dnevno svjetlo prekrivo oblacima

2.4 Mjerenje boja

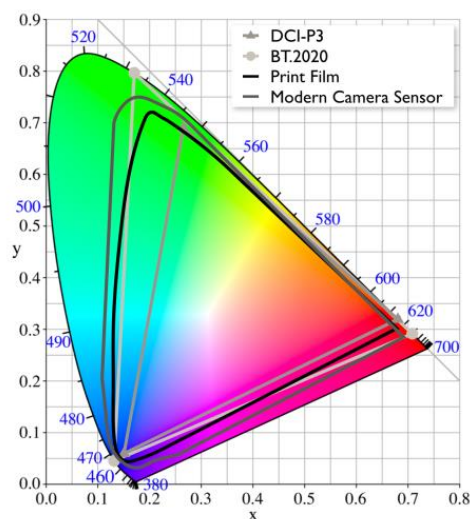
Subjektivno ili atributivno opisivanje boja vrlo je neprecizno i ovisi o faktorima kao što su vrsta rasvjete ili okolini u kojoj se boja nalazi. U svakodnevnom životu ovaj problem može biti zanemariv, ali kada je u pitanju grafička industrija ispitivanje ispravnost reprodukcije boja je od velike važnosti. Brojčane vrijednosti boja važne su pri

stvaranju recepta za miješanja boja kako bi se dobile određene nijanse te pri ispitivanju sukladnost uzetog uzorka boje sa reprodukcijom boje na proizvodu. CIE je proces mjerenja boja definirao kao instrumentalni i objektivnu kvantifikaciju nekog obojenja. Uređaji koji se koriste u te svrhe su: spektrofotometri, kolorimetri, spektrometri i spektroradiometri.

Za doživljaj boje potrebna su tri faktora: predmet, svjetlost i vizualni sustav. Kod instrumentalnog vrednovanja ta tri faktora su: standardni iluminant sa spektralnom raspodjelom $S(\lambda)$, faktor spektralne refleksije svjetla od promatranog objekta $R(\lambda)$ i standardni promatrač koji predstavlja vizualni sustav sa spektralnom osjetljivosti oka na svjetlost različitih valnih dužina. [1]

2.4.1 CIE prostor boja

CIE komisija godinama je radila na proučavanju klasifikacije boja i određivanju kompetentnog sistema vrednovanja boja kako bi se sve njezine karakteristike mogle iskazati kroz točno određene kvantitativne vrijednosti. Stoga je CIE tijekom godina usavršio standardni sustav, nazvan CIE dijagram kromatičnosti, kojim je omogućio prikaz reprodukcije boja dobivene miješanjem tri primarna izvora svjetlosti – crveni, zeleni i plavi. Sve vidljive boje spektra nalaze se unutar dijagrama. Color gamut unutar dijagrama predstavlja podskup boja koje se mogu dobiti miješanjem boja definiranim točkama trokuta (Slika 8). Color gamut se može razlikovati ovisno o vrsti tehnologije koju koristimo upravo zato što se mogućnosti reprodukcije boje razlikuju što možemo uočiti na slici 8. Zato vidimo razliku u boji s obzirom na kojem uređaju promatramo sliku. Rub dijagrama naziva se spektralni locus i predstavlja valnu duljinu boje čije koordinate promatramo. Valna duljina očitava se na način da se provuče pravac od točke standardnog iluminanta kroz točku promatranog predmeta do ruba dijagrama gdje se očita valna duljina. Točke se označavaju pomoću očitanih x i y vrijednosti koje predstavljaju kromatske koordinate predmeta. Što su koordinate boje bliže rubu dijagrama to je zasićenje boje veće, a u središtu dijagrama nalaze se najmanje zasićene boje koje proizlaze iz bijele.



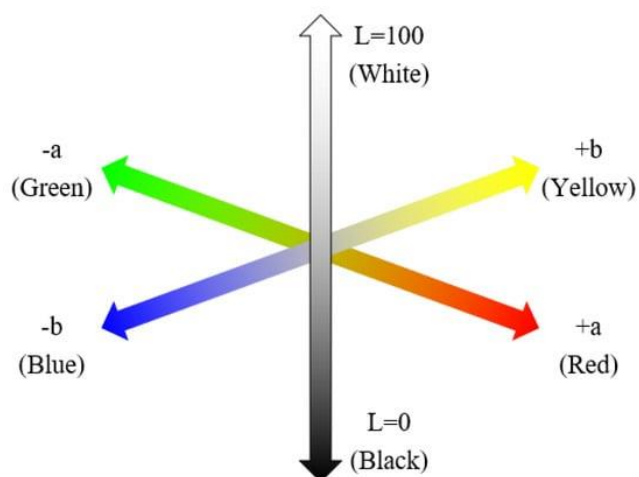
Slika 8 CIE dijagram kromatičnosti sa color gamutom različitih tehnologija reprodukcije fotografije

2.4.2 CIE LAB sustav

CIELAB sustav smatra se najusavršenijim sustavom vrednovanja boja koji je do danas razvijen. Kako bi se odredio odnos među bojama potrebno ih je smjestiti u prostor boja definiran s tri koordinate koje se dobivaju pomoću tristimulusnih vrijednosti boja X, Y i Z (Slika 9). Te vrijednosti dobivamo u pomoć mjerljivih vrijednosti spektralne refleksije $R(\lambda)$, relativne spektralne raspodjele svjetla $S(\lambda)$, funkcije spektralne osjetljivosti oka i normalizacijske konstante k . [1]

CIELAB sustav boja definiran je s tri koordinate trodimenzionalnog sustava:

- L^* predstavlja svjetlinu uzorka. U koordinatnom sustavu ova vrijednost predstavlja središnju, akromatsku os čije vrijednosti mogu iznositi od 0 do 100. 0 označava crnu, a 100 bijelu boju. Odmicanjem od akromatske osi povećava se kromatičnost boje.
- a^* koordinata predstavlja crveno-zelenu os. Vrijednosti manje od nule imaju veći udio crvene boje, a vrijednosti veće od nule imaju veći udio zelene.
- b^* koordinata predstavlja žuto-plavu os odnosno udio tih dvaju boja u uzorku koji se ispituje. Vrijednosti veće od nule pokazuju veći udio žute, a manje od nule veći udio plave boje.



Slika 9 Koordinate CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja
 Izvor: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/11/3755#B27-applsci-10-03755>

Za određivanje odstupanja referentne i uspoređivane boje računa se kolorimetrijska razlika (ΔE). CIE je 1976. izdala formulu za ukupnu kolorimetrijsku razliku (ΔE_{ab}^*) koja je glasila:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

gdje su vrijednosti:

$$\Delta L^* = L_0^* - L_1^*$$

$$\Delta a^* = a_0^* - a_1^*$$

$$\Delta b^* = b_0^* - b_1^*$$

Vrijednosti L_1^* , a_1^* i b_1^* odnose se na uzorak boje čije se odstupanje ispituje, a L_0^* , a_0^* i b_0^* se odnose na vrijednosti referentne boje, tj. one prema kojoj se razlika ispituje.

Međutim, zbog nedostatka sličnosti navedene formule s vizualnom percepcijom razlike između boja CIE 1994. mijenja formulu uzimajući u obzir faktor S i k. Tako se korigirala varijacija u načinu percipiranja razlika boja u različitim dijelovima CIELAB prostora boja. Zadnja izmjena formule bila je 2000. godine kada se u formiranje formule uzela u obzir različitost tona i zasićenja, kako bi se poboljšalo prikazivanje plavog dijela spektra i faktor povećanja vrijednosti a^* , za poboljšavanje sivih tonova. [1]

2.5 Papir

Papir je jedan od najkorištenijih materijala za tiskovne podloge u tisku. Sastav papira može podijeliti na dvije velike skupine: vlakanca i dodatke. Papir se proizvodi na finom situ iz vodene suspenzije celuloznih vlakana. Vlakanca iz kojih se dobiva papir mogu biti biljnog i životinjskog podrijetla. Biljna vlakna uključuju vlakna iz bjelogoričnih

i crnogoričnih drveća, slame žitarica i recikliranog papira, dok su vunena vlakna primjer vlakana životinjskog porijekla. Mineralna vlakna obuhvaćaju staklena vlakna, dok su sintetska vlakna izrađena od različitih sintetskih polimera u obliku vlakana. Proces izrade papira na stroju stvara međusobno povezane vlaknaste strukture s mnoštvom šupljina. Papiri se najčešće dijele po tri karakteristike: prema sirovinama, prema načinu dorade i prema primjeni. Kada su u pitanju sirovine papir se razlikuje po vrsti vlakanaca do kojih je sačinjen pa tako imamo reciklirani, bezdrvni, papir iz krpa, itd. Po načinu dorade papir možemo svrstati kao nepremazani ili premazani dok se po primjeni može podijeliti na tiskovni, uredski, umjetnički, omotni i brojni drugi. Kako bi se poboljšala fizikalna, kemijska i mikrobiološka svojstva papira u procesu proizvodnje dodaju se različiti dodatci kao što su punila, keljiva ili bojila. Ti dodatci utječu na optička svojstva kao što su: opacitet, transparentnost, bjelina, sjaj i boja. Kada se gleda na utjecaj papira na reprodukciju otiska njegova optička svojstva od velike su važnosti i trebaju se uzeti u obzir pri odabiru adekvatne tiskovne podloge.

Opacitet je svojstvo papira da ne propušta svjetlost. Na mjeru opaciteta primarno utječe udio i indeks loma punila te gramatura papira. Transparentnost je obrnuto proporcionalna vrijednost opacitetu te se izražava u postotcima. Označava propusnost papira za upadno svjetlo. Bjelina papira ovisi o sastavu papira tj. kvaliteti bijeljenih vlakanaca iz sirovine, stupnju bjeline punila, količini plavila i drugih optičkih bjelila. Bjelina se računa tako da se stupanj refleksije difuznog svjetla valne duljine 461 nm s površine papira usporedi sa stupnjem refleksije magnezijevog oksida koji se uzima kao stopostotna vrijednost. Sjaj papira promatra se po glatkoći njegove površine. Kada je površina hrapava upadna svjetlost lomi se u svim smjerovima te se taj papir čini manje sjajnim. Boja papira ovisi o sastavu papira, načinu proizvodnje te količini dodataka koji se pri proizvodnji dodaju. Na boju mogu utjecati i svi ostali optički parametri. Boja je također glavni pokazatelj starenja papira. [15]

2.5.1 Alternativni izvori za proizvodnju papira

Porastom proizvodnje papirne industrije porastao je i postotak deforestacije koji znatno utječe okoliš i smanjenje održivosti. Stoga su se počeli razvijati brojni načini recikliranja tkanina i već korištenih papira za proizvodnju recikliranog papira. Isto tako drugi počeli su se koristiti otpaci iz drugih izvora sirovina kako bi se povećala učinkovitost unutar više industrija. Tako su se počeli koristiti otpaci agrikulture za proizvodnju papira. Također, proizvodnja papira od ne-drvenih materijala ima mnoge prednosti u usporedbi sa papirom proizvedenim od drveta, kao što su jednostavna prerada,

visokokvalitetna izbjeljena pulpa i izvrsni izvori za posebne vrste papira. Uz sve navedeno ima dodatnu korist jer sprječava potrebu za uklanjanjem ne-drvnih materijala na ne ekološki način i smanjuje troškove industrijama koje te opadne prosljeđuju dalje.

Međutim postoje i određeni izazovi korištenja poljoprivrednih ostataka. Tijekom skladištenja, ti ostaci imaju tendenciju kvarenja i mijenjanja boje, što rezultira smanjenim količine pulpe i slabijom svjetlinom. Također, ne-drvene sirovine sporije se cjede, otežavajući proces pranja i ograničavajući brzinu rada papirnog stroja. Jedan od najvećih problema je prisutnost silicijevog dioksida koji uzrokuje stvaranje kamenca u isparivačima, kotlovima za oporavak, opremi za kaustifikaciju i pećima na sodu. Svi ovi problemi zahtijevaju sustav oporavka u proizvodnji koji može izazvati velike troškove. Također, svojstva pulpe ovise o vremenu žetve, geografskom položaju i načinu sadnje. Iako postoje određene poteškoće u proizvodnji i dalje se smatra da postoji velika mogućnost da ne-drvene sirovine u budućnosti zamjene drvene sirovine za proizvodnju papira. [16]

2.5.2 *Starenje papira*

Starenje papira proces je koji je uvjetovan vanjskim čimbenicima: svjetlost, toplina, zrak (količina zagađivača u zraku), kemijske reakcije (pH vrijednost) itd. Cijepanje molekula celuloze proces je koji se odvija u papiru pod utjecajem oksidacije kisika iz zraka i jedan je od uzroka starenja papira. Osim toga celuloza ima iznimni stupanj apsorpcije UV područja spektra koji je najštetniji za celulozu prilikom izlaganja dnevnom svjetlu.[15] Starenje papira može utjecati i na boju koja je na njemu tiskana pogotovo ako je boja veće transparentnosti.

2.6 Etikete

Etiketiranje je proces apliciranja etikete u svrhu označavanja ili deklariranja proizvoda zbog olakšavanja identifikacije. Etikete možemo sistematizirati prema upotrebi samih završnih proizvoda i prema procesu proizvodnje i aplikacije. Prema upotrebi razlikujemo etikete za: prehrambenu industriju, vino i ulje, kozmetičke proizvode i kućanstvo, pića, skladištenje i transport, lijekove i ostale farmaceutske proizvode te durable industrijske i sigurnosne etikete. Prema procesu proizvodnje i aplikacije razlikujemo etikete koje nose ljepilo na sebi i one na koje se ljepilo nanosi u trenutku aplikacije.[17]

Samoljepljive etikete spadaju u kategoriju etiketa koje na sebi nose ljepilo. Rade na principu aktivacije ljepila pomoću pritiska. Iz tog razloga danas se većinom koristi pojam *pressure sensitive label*. Sastoje se od tri sloja: lica (eng. *facestock*), ljepila i podloge (eng. *liner*). Lice etikete sadrži informaciju o proizvodu, a materijal koji se koristi u tu svrhu može biti papir, karton metalizirana folija, plastični film, tkanina ili bilo koji drugi materijal na koji se može izvršiti tisak. *Liner* se koristi u svrhu zaštite adhezivnih svojstava ljepila. Štiti ljepilo od kontakta s vanjskim čimbenicima kao što je na primjer prašina. Ljepilo služi kao vezni materijal lica etikete i podloge na koju se etiketa smješta. Odabir ljepila ovisi o podlozi na koju se lijepi i materijalu lica etikete s kojim je u kontaktu. [17]

Prilikom odabir ispravnog ljepila za etikete važno je obratiti pozornost na vrstu papira koji se odabire za prednju stranu etikete, površina na koju se lijepi etiketa te na funkcionalnost etikete. Papir se uglavnom odabire po mogućnosti tiska i reprodukcije boja. Različita polarizacija površina utječe na adheziju između ljepila i površine na koju se nanosi. Funkcionalnost ovisi o primjeni etiketa i propisima zadanim od strane industrije u čiju svrhu se etiketa proizvodi. Testirane etikete rađene su za primjenu u prehrambenoj industriji, točnije u proizvodnji ambalaže za vina, ulja, žestoka pića i druge tekućine koje se čuvaju u bocama. S obzirom na to da se radi o ambalaži koja ima doticaja s tekućinama i postoji mogućnost skladištenja u hladnjacima gdje je velika izloženost vlazi može doći do procesa vodenog izbjeljivanja. Taj proces definira se kao gubitak optičke prozirnosti prilikom kontakta polimernih filmova s vodom. S vremenom može utjecati na promjenu izgleda otisnutih etiketa te se za zadržavanje luksuznog izgleda etiketa skupih proizvoda mora koristiti ljepilo koje pruža otvor ovoj anomaliji. Papir odabran u izradi ovih etiketa je u većinskom postotku reciklirani što je isto tako utjecalo na odabir ljepila.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Ekperimentalni dio odrađen je na uzorcima etiketa koje se koriste u prehambenoj industriji. Svi navedeni materijali koriste se za postizanje visokog stupnja kvalitete i učinkovitosti pri dizajnu ambalaže te označavanje visoko-kvalitetnih i vrhunskih roba koje imaju naglasak na prirodan izgled (zbog izgleda tiskovne podloge), npr. vino, žestoka pića, specijalnih namirnica.

3.1.1 Boja

U svrhu istraživanja korištena je komercijalno dostupna tiskarska boja na bazi reverzibilnih termokromnih leuko bojila. Ta boja ima temperaturu aktivacije (T_A) od 29°C . Prije dosezanja te temperature boja ima plavo obojenje, a povećanjem temperature i dosezanjem temperature aktivacije, boja prelazi u bezbojno stanje. Otisci su izrađeni na tiskarskom stroju u standardnim uvjetima i sušeni pomoću UV sušača na stroju za ofsetni tisak.

3.1.2 Tiskovna podloga

Ovo istraživanje se provodilo se upravo na etiketama sa papirom proizveden od sekundarnih, recikliranih vlakana. Papir je dobiven iz agrikalnog otpada, a etikete se koriste u prehambenoj industriji za označavanje ambalaže vina, ulja i drugih tekućih proizvoda koji se čuvaju u bocama. Uzorci etiketa rađeni su ne premazanog, matiranog i glatkog papira za tisak koji ne sadrži drvene čestice. Papir je podvrgnut tretmanu za povećanje vlačne čvrstoće. Gramatura papira je 90 g/m^2 .

Prvi set uzoraka sadrži papir sačinjen od vlakanca dobivenih od otpada grožđa nastalog pri proizvodnji vina (Slika 10). Gornji sloj papira izrađen je od 15% tih vlakana, a preostali dio papira sastoji se od 40% vlakana recikliranih iz potrošačke upotrebe i 45% primarnih vlakana iz svježeg drva. Opacitet papira veći je od 90%.



Slika 10 uzorak etikete od 15% vlakana otadnog grožđa otisnut reverzibilnom termokromnom bojom

Drugi set uzoraka sadrži papir sačinjen od 15% ostataka ječma koji čine od gornji sloj papira (Slika 11). Preostali dio papira sadrži 40% recikliranih vlakana iz potrošačke upotrebe i 45% vlakana svježeg drva.



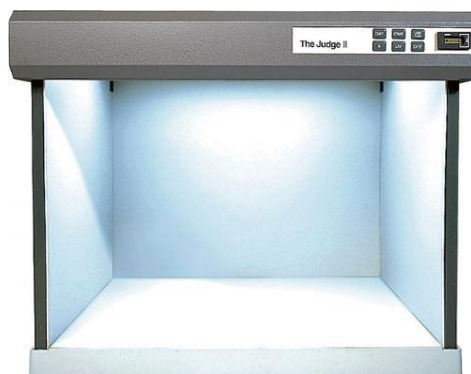
Slika 11 uzorak od 15% ostataka ječma otisnut reverzibilnom termokromnom bojom

Ljepilo korišteno za etikete od ostataka grožđa je trajno hotmelt ljepilo na bazi gume. Ono ima karakteristike moćnog prianjanjem i ljepljivosti na najširem rasponu površina. Pruža najbolje performanse pri niskim temperaturama i izuzetno je otporno na kemikalije. Također dobro prianja na hrapave ili kontaminirane površine. Temperatura izdržljivosti varira mu od -30°C do 70°C te je odobren za korištenje u direktnom kontaktu sa hranom.

Ljepilo korišteno za etikete od ostataka ječma je trajni emulzijski akrilat. Koristi se za kompleksne oblike naljepnica i brzu pretvorbu akrila. Ima odlična svojstvima za rezanje nožem i odstranjivanje te vrlo dobro prianja na zaobljene podloge. Temperatura izdržljivosti seže od -20°C do 80°C , a odobreno je za korištenje u ambalaži koja ima direktan kontakt sa hranom i kontakt sa masnom hranom.

3.2 Priprema uzoraka

Za potrebe istraživanja pripremljeno je 10 uzoraka. Pet uzorka etiketa napravljenih od papira recikliranog od ostataka grožđa i pet od recikliranog papira od ostataka ječma. Po jedan uzorak od svake vrste je uzet kao početna tj. nestarena vrijednosti (Slike 10 i 11) dok su ostala 4 izložena različitim vrstama rasvjete. Izlaganje različitim vrstama svjetlosti može se smatrati i starenjem. Osvjetljavanje se provodilo u svjetlosnoj komori X-Rite The Judge II Viewing Booth koja ima mogućnost simuliranja različitih osvjetljenja. Uzorci su se osjetljavali po 3 sata pod A, D50, UV i D50+UV rasvjetom (Slika 12).



Slika 12 X-Rite The Judge II Viewing Booth

3.3 Kolorimetrijska mjerenja

Mjerenje kolorimetrijskih vrijednosti izvođeno je na uređaju Ocean Optics USB2000+ spektrofotometru koji omogućava mjerenja s vrlo kratkim vremenom integracije, a informacije prenosi i generira programom Optics SpectraSuite. Mjerenje se izvodi pomoću difuzijskog sustava integrirane sfere od 30mm (Slika 13). Rezultat mjerenja je spektralna krivulja. Prije mjerenja uređaj je potrebno kalibrirati pomoću bijelog standarda. Za postavljanje tog standarda najčešće se koristi magnezij oksid, MgO.

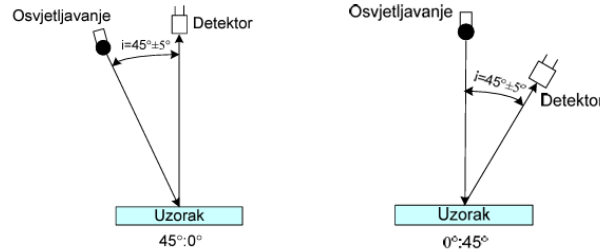


Slika 13 Ocean Optics USB2000+ spektrofotometar

Princip ove vrste mjerenja rađen je po uvjetima kojim je CIE 1931. godine definirala standardnu geometriju mjerenja. Ona se razvila iz teorije da boja mijenja svojstva ovisno o kutu promatranja i kutu osvjetljavanja što znači da može doći do oscilacije u brojčanim vrijednostima istog uzroka boje ukoliko su uvjeti mjerenja drugačiji. Stoga se javila potreba za definiranjem standardnih uvjeta mjerenja tj. kuta pod kojim zraka svjetlosti prolazi od izvora do objekta i kuta pod kojim se reflektirano svjetlo prima pomoću detektora, a taj postupak se naziva općom geometrijom. [1] Opću geometriju mjerenja djelimo u dva sustava – jednosmjerni i difuzijski.

Jednosmjerni sustavi radi na principu geometrije $45^\circ:n$ ($45^\circ:0^\circ$) gdje 0° predstavlja kut pod kojim se gleda uzorak, a 45° predstavlja kut pod kojim svjetlost upada

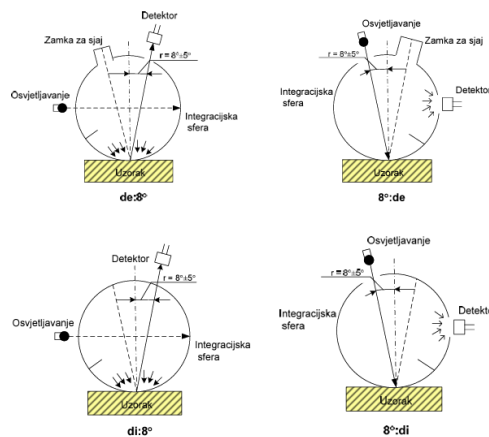
na uzorak u odnosu na okomicu. Geometrija $n:45^\circ$ ($0^\circ:45^\circ$) osvjetljava površinu uzorka površina pod kutom od 0° , odnosno sa same okomice na uzorak dok svjetlost upada pod svjetlo se detektira pod kutom od 45° u odnosu na tu okomicu. Odstupanja od ovih vrijednosti mogu biti $\pm 5^\circ$.



Slika 14 Jednosmjerni sustav optičke geometrije $45^\circ:0^\circ$ i $0^\circ:45^\circ$ [1]

Difuzni sustav koristi sferu premazanu sredstvo koji ima visoki stupanj difuzne refleksije. Sfere također imaju i pregradu koja služi da uzorak ne bude izložen direktnom upadu svjetlosti nego samo. Sfere mogu imati i zamku za svjetlost koje služe za uzimanje u obzir teksture podloge pri mjerenju boje. Ovisno o kutu upada svjetlosti i smještaju detektora razlikujemo:

- $di:8^\circ$ i $de:8^\circ$ - gdje je zraka svjetlosti ulazi u sferu paralelno s uzorkom, a detektor na 8° stupnjeva od okomice na uzorak i skuplja svjetlost reflektiranu u svim smjerovima
- $di:8^\circ$ i $de:8^\circ$ - gdje je uzorak osvjetljen na $8^\circ \pm 5^\circ$ od okomice na uzorak, a detektor sakuplja svjetlost reflektiranu u svim smjerovima [1]



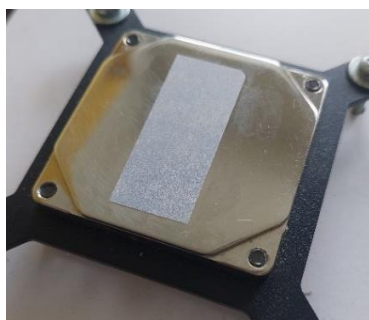
Slika 15 Difuzni sustav optičke geometrije $di:8^\circ$, $de:8^\circ$, $8^\circ:di$ i $8^\circ:de$ [1]

3.4 Zagrijavanje uzoraka

Zagrijavanje uzoraka izvodilo se na bakrenoj/niklenoj pločici (Slike 16 i 17) koja je pomoću cijevi povezana za termostatskim cirkulatorom koji ima digitalni zaslon za podešavanje temperatura zagrijavanja/hlađenja. Podešavanjem temperature voda cirkulira kroz cijevi i dolazi do malih cjevčice unutar bakrenoj/niklenoj pločici koja se zatim zagrijava ili hladi na zadanu temperaturu.



Slika 16 uređaj za zagrijavanje/hlađenje uzoraka



Slika 17 Cu/Ni pločica sa uzorkom

3.5 Princip mjerenja

Mjerenje se izvodi na tri temperaturne točke: 20°C, 29°C i 40°C. Započinje se postavljanjem vrijednosti temperature na termostatičkom cirkulatoru na prvu temperaturnu točku. Nakon što se pločica ugrije na zadanu temperaturu uzorak se lijepi na pločicu. Zatim se preko uzorka stavlja sfera spektrofotometra te se unutar programa Optics SpectraSuite započinje mjerenje uzorka. Nakon mjerenja temperatura na cirkulatoru se ponovo povećava do iduće zadane vrijednosti, dok sfera i dalje ostaje na uzorku. To nam omogućuje precizno mjerenje vrijednosti boje u istoj točki uzorka. Mjerenje se pokreće u Optics SpectraSuite-u nakon što je pločica dosegla zadanu temperaturu. Postupak se ponavlja i za ostale temperature i uzorke.

4 REZULTATI I RASPRAVA

U ovom istraživanju fokus je bio ispitati utjecaj različitih izvora svjetlosti na stabilnost termokromnog (TC) otiska. U istraživanje je uvršten i utjecaj odabira tiskovne podloge s obzirom na to da TC boja nakon aktivacije prelazi u bezbojno stanje. Kako bi utvrdili djelovanje svjetlosti na boju potrebno je prvo zabilježiti CIELab vrijednosti i spektralnu krivulju TC boje koja nije bila izlagana svjetlosti za obje vrste tiskovne podloge. Bilježe se vrijednosti boje na sve tri testne temperature te služe kao referentne vrijednosti prilikom istraživanja.

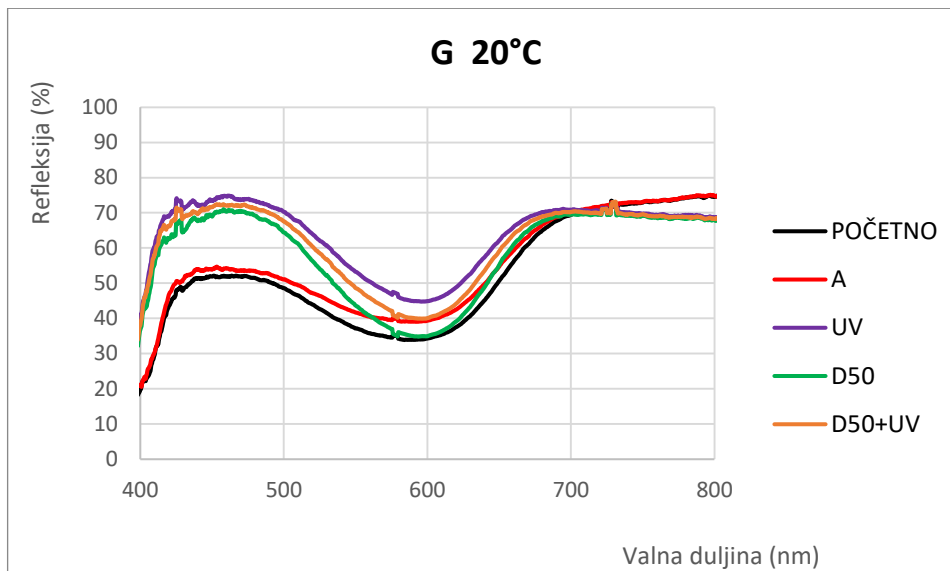
Tablice 1 i 2 te Slike 18 i 19 prikazuju mijenjanje vrijednosti boje na temperaturi od 20°C za TC boju tiskanu na podlozi od ostataka grožđa (G-TC) i ječma (B-TC).

Uzorci boje tiskani na podlozi od ostataka grožđa (G-TC) bilježe najveće odstupanje u kromatičnosti za uzorak izlagan D50 svjetlosti (> 9), a ton boje je najviše se promijenio na uzorku izloženom UV zračenju. Svjetlina boje znatno se promijenila nakon izlaganja svim vrstama svjetlosti osim A izvora svjetla gdje promjena nije toliko velika. Što se tiče kromatičnih koordinata možemo primijetiti da je izlaganje svim vrstama rasvjete znatno požutilo nijansu TC boje koja se pojavljuje na temperaturi od 20°C.

Tablica 1 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru od recikliranih vlaknaca ostataka grožđa (G-TC) pri proizvodnji vina, izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 20°C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|--------|----------|--------|--------|---------|
| 20°C | G-TC | početna | 12,59 | -84,391 | 68,916 | 1,231 | -12,53 |
| | | A | 9,804 | -80,991 | 71,911 | 1,535 | -9,683 |
| | | UV | 16,578 | -100,858 | 78,744 | -3,123 | -16,281 |
| | | D50 | 22,02 | -98,22 | 78,744 | -3,123 | -16,281 |
| | | D50+UV | 19,041 | -99,651 | 76,226 | -3,192 | -18,772 |

Iz krivulja spektralne refleksije (Slika 18) puno se bolje vidi razlika ispitivanih uzoraka. Najveće odstupanje vidi se na uzorcima izloženim UV svjetlosti, dok je uzorak osvjetljen A svjetlom najmanje degradirao s obzirom na početnu vrijednost boje. A svjetlo nije značajno utjecalo na promjenu boje. UV zračenje najviše je izmijenilo refleksiju valnih duljina unutar plavog dijela spektra (otprilike od 420 do 500 nm), za nekih 20%. Izloženost UV, D50 i D50+UV svjetlosti smanjila je udio refleksije crvenog dijela spektra TC boje, a valne duljine boje na vrijednosti oko 700 nm ne bilježe skoro pa nikakve izmjene pod utjecajem različitih izvora svjetla.



Slika 18 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlosti i neizloženog uzorka mjerenih na temperaturi od 20 °C

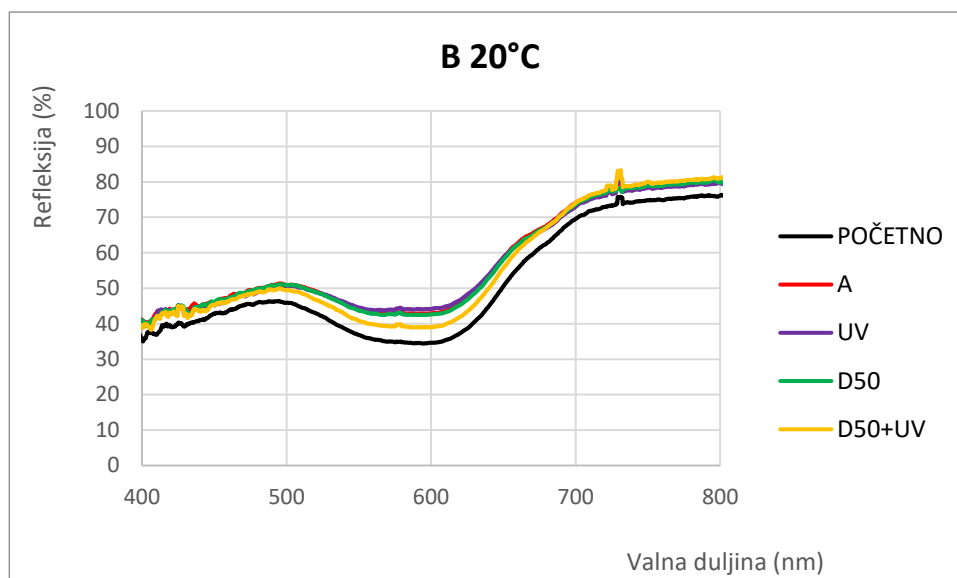
Uzorci TC boje otisnuti na podlozi od recikliranih vlaknaca ječma (B-TC) i testirani na temperaturi od 20°C daju rezultate boje velike svjetline, a po kromatičnim koordinatama može se zaključiti da boja pokazuje refleksiju u plavom dijelu spektra. Najveće odstupanje od početnog (ne osvjtljivanog) uzorka TC boje vidljive su u vrijednostima boje nakon osvjtljavanja UV zračenjem. Najveća je razlika i u kromatičnosti pa samim time i u kromatičnim koordinatama te u tonu. Zanimljivo je da je najmanje degradiranje TC boje vidljivo kod uzorka boje osvjtljavanog kombinacijom D50 i UV svjetla.

Tablica 2 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru od recikliranih vlaknaca ostataka ječma, izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 20 °C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|-------|---------|--------|--------|--------|
| 20°C | B-TC | početna | 5,269 | -93,453 | 68,47 | -0,317 | -5,26 |
| | | A | 1,377 | -76,242 | 73,451 | 0,327 | -1,337 |
| | | UV | 0,573 | 17,415 | 73,817 | 0,547 | 0,172 |
| | | D50 | 1,437 | -85,058 | 73,281 | 0,124 | -1,432 |
| | | D50+UV | 3,491 | -91,207 | 71,439 | -0,074 | -3,49 |

Kada potkrijepimo dobivene CIE Lab parametre s dijagramom spektralnih krivulja (Slika 19) vidljivo je da su razlike u degradaciji boje znatno manje od onih na G-TC uzorcima, ali i dalje UV zračenje možemo izdvojiti kao najutjecajnije. Izlaganje A i D50 svjetlu ima sličan utjecaj na promjenu vrijednosti TC boje kao i UV, dok je najmanja razlika zamijećena kod izlaganja D50+UV zračenju. Pod utjecajem različitih vrsta

rasvjetete refleksija unutar žutog dijela spektra TC boje najviše se izmijenila (područje od otprilike 550 do 650 nm).



Slika 19 Krivulje spektralne refleksije uzoraka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjerenih na temperaturi od 20°C

Tablice 3 i 4 te Slike 20 i 21 prikazuju mjerenja provođena na uzorcima pri temperaturi od 29°C, tj. temperaturi aktivacije (T_A) korištene termokromne boje.

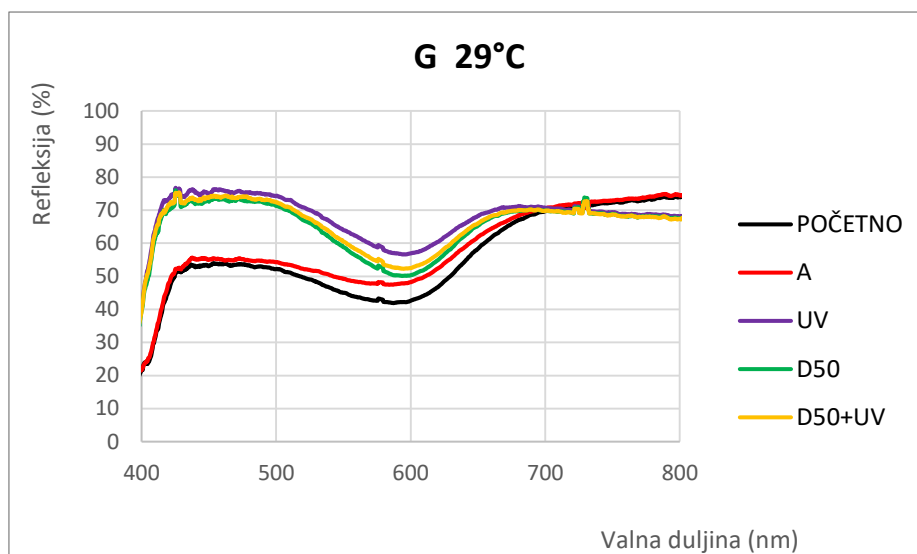
Uzorci boje na G-TC podlozi na temperaturi aktivacije imaju veliku svjetlinu, smanjenu kromatičnost, a koordinate kromatičnosti znatno se mijenjaju ovisno o izvoru svjetla kojem je uzorak izložen. Najveće razlike ovoga puta se primjećuju kod uzoraka izloženih D50 i D50+UV vrsti rasvjetete.

Tablica 3 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka grožđa (G-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 29°C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|--------|----------|--------|--------|---------|
| 29°C | G-TC | početna | 6,427 | -77,002 | 73,825 | 1,446 | -6,262 |
| | | A | 4,062 | -58,028 | 76,455 | 2,151 | -3,446 |
| | | UV | 9,569 | -107,871 | 84,049 | -2,937 | -9,108 |
| | | D50 | 12,032 | -105,753 | 81,339 | -3,266 | -11,58 |
| | | D50+UV | 11,204 | -106,579 | 82,247 | -3,197 | -10,739 |

Krivulje spektralne refleksije (Slika 20) izmjerena za uzorke na temperaturi aktivacije TC boje ($T_A=29^\circ\text{C}$) bilježe znatnu razliku između uzoraka osvijetljenih UV, D50 i D50 +UV svjetlom od neosvijetljenog uzorka i onoga osvijetljenog rasvjetom A. Razlike u krivulji su najveće u plavom dijelu spektra gdje razlika između postotka

refleksije između testiranih uzoraka doseže vrijednost i do 20%. Na valnoj duljini od 700 nm razlike u postotku refleksije skoro pa i nema.



Slika 20 Krivulje spektralne refleksije uzoraka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjenjenih na temperaturi od 29°C

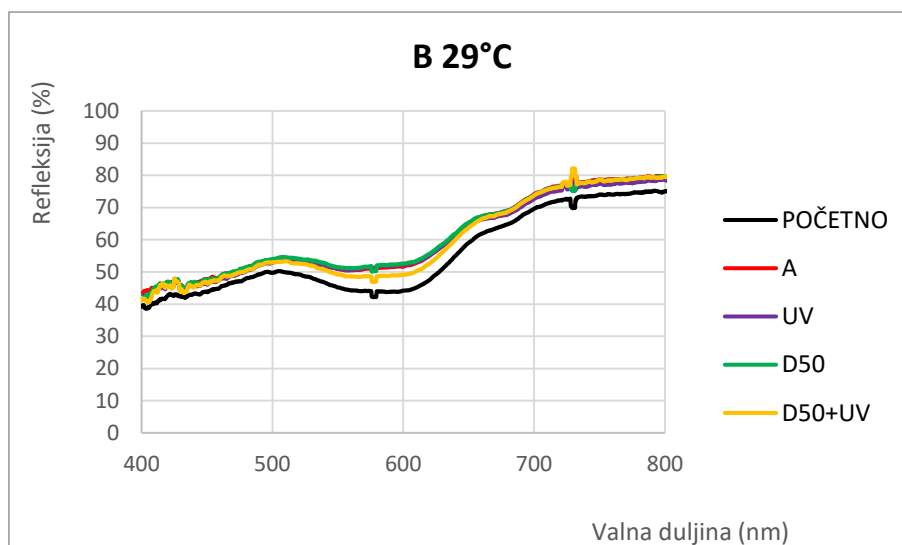
Na temperaturi aktivacije od 29°C boja na uzorcima B-TC male je kromatičnosti, velike svjetline, ima jako mali odmak po a^* kromatičnoj koordinati dok se po b^* kromatičnoj koordinati da zaključiti da boja sadržava nijansu žute boje. Najveći odmaci od početne vrijednosti vidljivi su na uzorku koji je bio izložen UV i D50 izvoru svjetla. Zanimljivo je da je u ovome slučaju uzorci osvjetljeni A izvorom svjetla pokazuju slične rezultate onima osvjetljenim UV i D50 svjetlu. Najveća promjena vidljiva je u promjeni tona zbog povećanja vrijednosti b^* kromatične koordinate, tj. povećavanju udjela žute boje. Najmanji utjecaj na uzorak u ovome slučaju ima D50+UV svjetlo.

Tablica 4 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka ječma (B-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 29°C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 29°C | B-TC | početna | 1,65 | 83,483 | 73,892 | 0,187 | 1,64 |
| | | A | 4,379 | 73,11 | 77,644 | 1,272 | 4,19 |
| | | UV | 5,369 | 75,119 | 77,629 | 1,379 | 5,189 |
| | | D50 | 4,816 | 75,415 | 77,947 | 1,213 | 4,66 |
| | | D50+UV | 3,273 | 75,453 | 76,531 | 0,822 | 3,168 |

Dijagram spektralnih krivulja (Slika 21) za B-TC daje potpuno drugačije informacije od onoga za G-TC. Krivulje imaju puno manje oscilacija u odnosu jedna na drugu, a i refleksija valnih duljina pojedinačnih uzoraka u vidljivom spektru ima smanjene varijacije. Razlike u refleksiji uzoraka najveće su u žuto-narančastom dijelu

spektra gdje razlika postotka refleksije između početnog uzorka i D50 uzorka iznosi oko 10%. Najmanja je u ljubičasto-plavom dijelu spektra.



Slika 21 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzor, aka mjerenih na temperaturi od 29°C

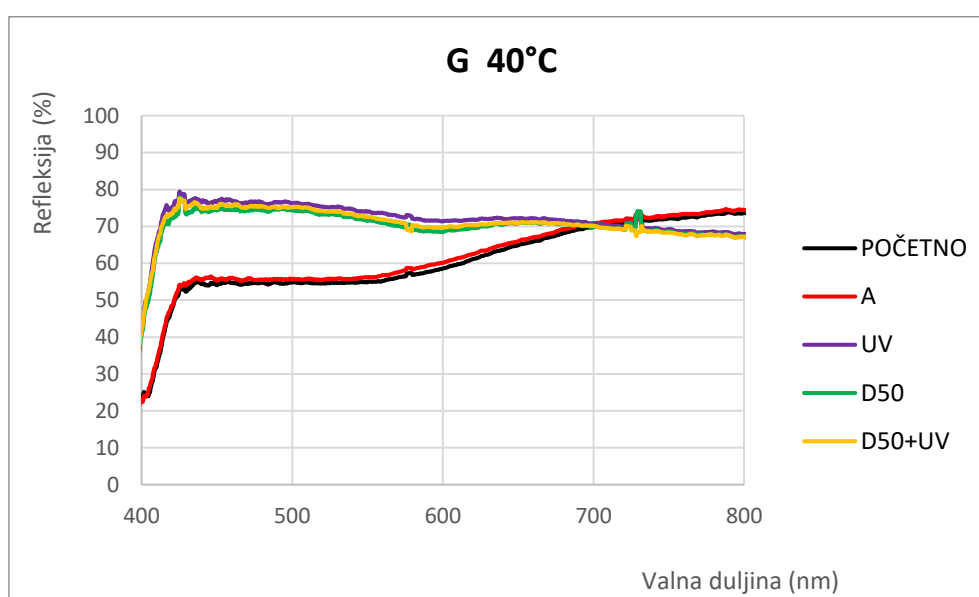
Tablice 5 i 6 te Slike 22 i 23 prikazuju mjerenja provedena na uzorcima pri temperaturi većoj od temperature aktivacije (T_A) TC boje, tj. 40°C.

Na temperaturi iznad T_A rezultati se znatno razlikuju od onih na prethodnim temperaturama. Naime korištena TC boja po svojim specifikacijama gubi obojenje tj. prelazi u bezbojno stanje na T_A i na temperaturama većim od T_A . Kako je temperatura od 40°C znatno veća od T_A boja je u potpunosti izgubila svoje obojenje, ali i dalje se mogu promatrati njezina učinkovitost promjene. Najveće promjene prisutne su u plavo-zelenom dijelu spektra, a naglašene su kod svih izvora svjetlosti osim A izvora. A izvor svjetlosti najmanje je utjecao na promjenu na samo boje već i na refleksiju same tiskovne podloge koja u ovome slučaju isto pridodaje obojenju boje s obzirom na to da se povećala transparentnost TC boje.

Tablica 5 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka grožđa (G-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 40°C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|-------|----------|--------|--------|--------|
| 40°C | G-TC | početna | 4,743 | 36,599 | 79,936 | 3,808 | 2,828 |
| | | A | 4,952 | 36,038 | 80,663 | 4,004 | 2,913 |
| | | UV | 2,686 | -123,728 | 88,738 | -1,491 | -2,234 |
| | | D50 | 2,82 | -124,861 | 87,612 | -1,612 | -2,314 |
| | | D50+UV | 2,943 | -123,92 | 88,013 | -1,642 | -2,442 |

U ovom slučaju ako svaku od krivulja na slici 22 pogledamo zasebno vidimo malu razliku u refleksiji u većini spektra vidljivog svjetla. To znači da je boja TC boja zaista izgubila obojenje pa se ove vrijednosti većinom odnose na refleksiju tiskovne podloge. Iz toga se da zaključiti da različiti izvori svjetla nije ugrozili sposobnost TC boje da mijenja sve kromatske vrijednosti pri povišenoj temperaturi, ali su i dalje utjecali na refleksiju tiskovne podloge. Znatne razlike u postotku refleksije zabilježene su u plavo-zelenom dijelu spektra (oko 25%), dok su najmanje vidljive pri valnoj duljini od 700nm tj. crvenom dijelu spektra. Uzorci osvjetljeni UV, D50 i D50+UV svjetlom najviše su promijenili svojstva uzorka G-TC. Što bi značilo da dnevno svjetlo i UV svjetlost najviše utječu na starenje boje, ali i tiskovne podloge.

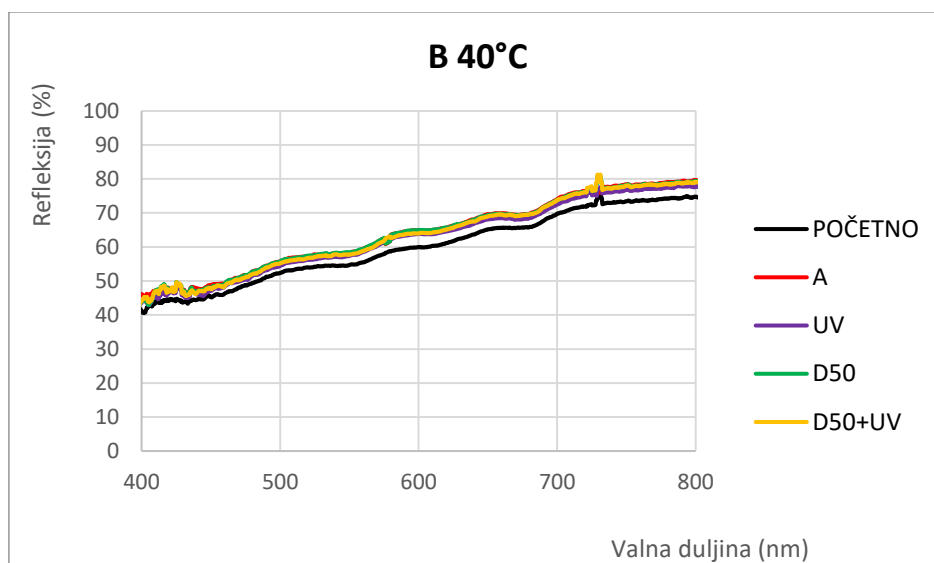


Slika 22 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjerenih na temperaturi od 40°C

Mjerenja provedena na uzorcima B-TC izloženim i ne izloženim različitim vrstama rasvjete na temperaturi od 40°C imaju jako mala odstupanja na prethodna mjerenja (Tablica 2 i Tablica 4). Promatrajući ove vrijednosti možemo primijetiti da je došlo do povećanja parametra svjetlosti, ali i kromatičnosti u žutom dijelu spektra (vrijednosti b kromatične koordinate). Usporednom osvjetljenih uzoraka sa početnim uzorkom možemo reći da su zračenja izvora svjetlosti UV, D50 i D50+UV više utjecala na promjene na podlozi nego A zračenje. Međutim ako uspoređujemo samo rezultate osvjetljenih uzoraka izmjenjene vrijednosti su relativno slične što nam daje doznajanja da je degradiranje podloge od ostataka ječma prisutno ali nije ovisno o izvoru svjetlosti. Osvjetljeni uzorci imaju izmjene u karakteristikama obojenja, ali su promjene slične za sve izvore svjetlosti.

Tablica 6 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka ječma (B-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 40°C

| TEMP. | UZORAK | IZVOR SVJETLA | C | h | L | a | b |
|-------|--------|---------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 40°C | B-TC | početna | 10,532 | 74,852 | 79,897 | 2,752 | 10,166 |
| | | A | 10,94 | 72,678 | 82,1 | 3,257 | 10,444 |
| | | UV | 11,306 | 73,806 | 81,539 | 3,153 | 10,857 |
| | | D50 | 11,162 | 73,76 | 82,116 | 3,122 | 10,716 |
| | | D50+UV | 11,121 | 73,312 | 81,794 | 3,193 | 10,652 |



Slika 23 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlosti i neizloženog uzor, aka mjerenih na temperaturi od 40°C

Dijagram spektralnih krivulja za uzorke B-TC izloženih različitim vrstama svjetlosti ima najmanja odstupanja između testiranih uzoraka u usporedbi sa svim prijašnjim rezultatima. Promjene u refleksiji ovisno o izvoru svjetlosti su otprilike slične za sve izvore svjetlosti, a razlika od početnog uzorka je u granicama od 10% . Uzorci imaju najveću refleksiju u žuto-crvenom spektru svjetlosti dok je najmanja refleksija u plavo –ljubičastom spektru. Ovo se može pripisati karakteristikama tiskovne podloge jer je TC boja na ovoj temperaturi bezbojna.

Kako bi razlike uočene vizualnom procjenom dijagrama potkrijepili s validnim numeričkim rezultatima korištena je CIE2000 (ΔE_{00}) formula za određivanje kolorimetrijske razlike između referentne i uspoređivane vrijednosti boja. Formula po kojoj se računa ΔE_{00} glasi:

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

Kako bi se ocijenili odstupanje boje koristimo se tablicom koja definira standard prihvaćanja ili odbijanja kolorimetrijske razlike:

| | |
|----------------------------|--------------------------------|
| ΔE_{00} 0.2 | Razlika nije vidljiva |
| ΔE_{00} 0.5 | Zanemariva razlika |
| ΔE_{00} 0.2 – 1.0 | Malo primjetna razlika |
| ΔE_{00} 1.0 – 3.0 | Vidljiva razlika, ali mala |
| ΔE_{00} 3.0 – 6.0 | Jasno vidljiva, očita razlika |
| ΔE_{00} 6.0 – 12.0 | Velika razlika, neprihvatljiva |

Iz dijagrama na slikama 24-26 očitavamo kolorimetrijsku razliku za svaki uzorak i podatke uspoređujemo s tablicom odstupanja kako bi došli do zaključka koliko je utjecaj izlaganja osvjetljenju utjecao na promjenu svojstava boje. Referenta boja bila je ona na otisku koji nije osvjetljavao, a boja na osvjetljenim otiscima smatra se usporednom bojom.

Uzorci TC boje na podlozi od otpada grožđa (G-TC) na temperaturi od 20°C koji najviše odstupaju od referentne vrijednosti su oni osvjetljeni UV i D50 svjetlom. Za UV, D50 i D50+UV vrijednosti ΔE veće su od 6.0 što znači da je razlika u TC boji velika i neprihvatljiva. Razlika boje na uzorku A osvjetljenja znatno je manja, ali je i dalje jasno vidljiva jer prelazi vrijednost 3.0.

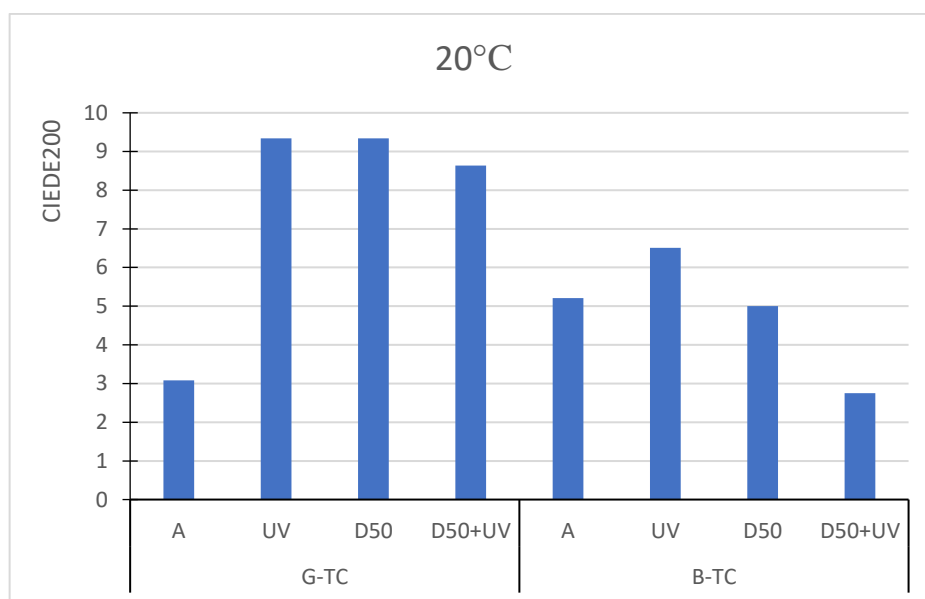
Uzorci TC boje na podlozi od otpada ječma (B-TC) na temperaturi od 20°C imaju manji ΔE od uzoraka na podlozi od ostataka grožđa (G-TC). U ovom slučaju najmanji je učinak na promjenu boje imalo D50+UV osvjetljenje gdje je razlika od referentne boje vidljiva, ali mala jer je $\Delta E < 3.0$. Najveći učinak i u ovom je slučaju imalo UV osvjetljenje gdje je razlika veća od 6.0 pa je promjena u boji jako vidljiva i neprihvatljiva.

Uzorci G-TC na temperaturi od 29°C imaju slične rezultate onima izračunatim za uzorke G-TC na temperaturi od 20°C. Znači UV svjetlo ponovo ima najveći utjecaj te čini najveću razliku među uzorcima boje i na TA boje. A osvjetljenje i u ovom slučaju daje najmanje razlike u izgledu osvjetljene boje od referentne, dok su ostali izvori svjetla približno jednako djelovali na karakteristike TC boje kao i UV svjetlost.

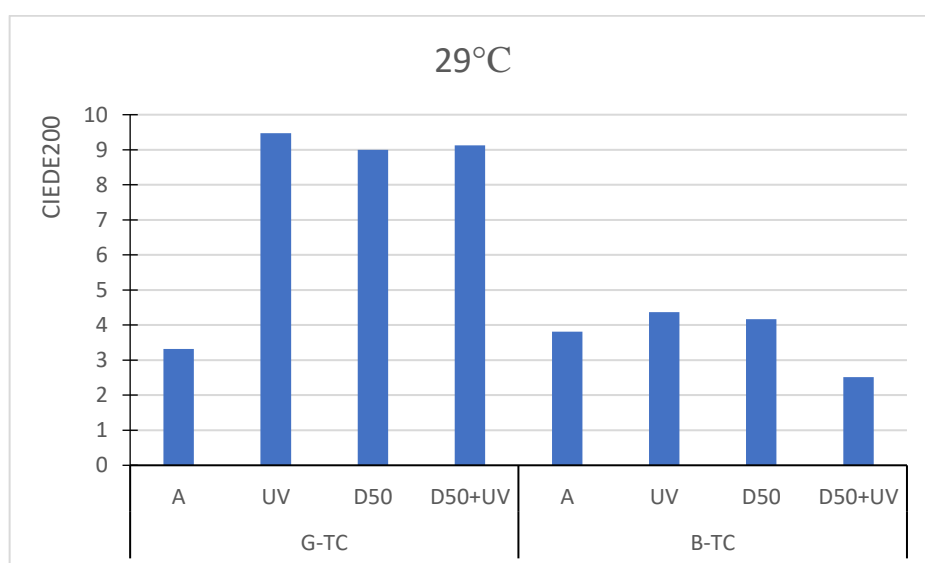
Uzorci B-TC osvjetljeni različitim izvorima svjetla na temperaturi od 29°C daju manje razlike u reprodukciji boje od onih na G-TC na 29°C. Najveća razlika vidljiva je na uzorcima boje izloženim UV i D50 svjetlu, a najmanju razliku daje uzorak osvjetljen D50+UV svjetlu kao i na temperaturi od 20°C.

Uzorci G-TC osvijetljeni različitim izvorima svjetla na temperaturi od 40°C bilježe daleko najveće razlike u izgledu osvijetljene boje. Može se reći da UV, D50 i D50+UV otprilike imaju isti učinak na promjene karakteristika obojenja boje, dok A izvor svjetla ne donosi gotovo nikakve promjene tj. razlika se smatra zanemarivom. To može proizaći iz činjenice da je boja pri ovoj temperaturi izgubila obojenje pa se izračunate vrijednosti mogu više odnositi na djelovanje svjetlosti na tiskovnu podlogu.

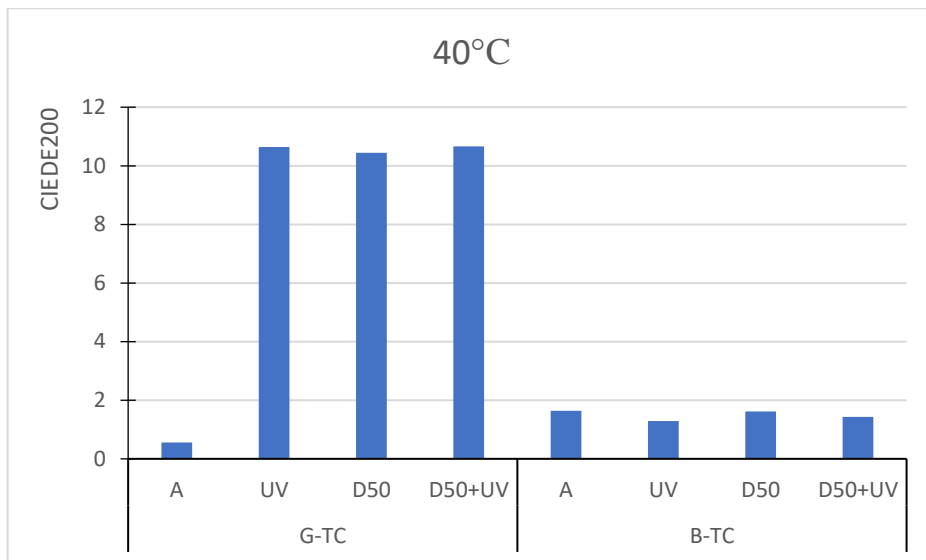
Uzorci B-TC osvijetljeni različitim izvorima svjetla na temperaturi od 40°C daju najmanju razliku u boji od referentne. Gotovo svi izvori su jako malo degradirali svojstva TC boje/tiskovne podloge i spadaju unutar granica vidljivosti, ali prihvatljivosti te razlike.



Slika 24 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri teperaturi od 20°C



Slika 25 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri teperaturi od 29°C



Slika 26 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri temperaturi od 40°C

Promatrajući dijagrame (Slika 24-26) možemo uočiti i razliku ΔE_{00} prema vrsti tiskovne podloge na kojoj je TC boja tiskana. Boja tiskana na podlozi papira dobivenog od recikliranih vlaknaca ostataka ječma ima znatno manja odstupanja u odnosu na boju tiskanu na podlozi papira dobivenog od recikliranih vlaknaca ostataka grožđa. Najveće vrijednosti ΔE_{00} vidljive si pri temperaturi od 20°C zato što je boja pri toj temperaturi u stanju plavog obojenja. Stoga je promjena boje uzrokovana osvjetljavanjem različitim izvorima svjetla tada najuočljivija i najveća.

Provedenim istraživanjem da se utvrditi uzorak učinka različitih izvora svjetlosti na djelotvornost TC boje nakon starenja. Sa sigurnošću možemo potvrditi da je UV zračenje najveći doprinositelj promjeni svojstava TC boje prilikom procesa starenja, dok je A osvjetljenje (najčešće korišteno u kućanstvu; volframova žarulja) najmanje utjecalo na promjenu TC boje pri izlaganju. Ovaj rezultat istraživanja možemo potkrijepiti činjenicom da UV zrake djeluju na kidanje polimernih lanaca unutar mikrokapsula TC boje. Shodno tome dolazi do izmjene pigmenta i smanjena kromatskih svojstava boje baš zato što mikrokapsule služe kao zaštitna barijera pigmenta termokromnih boja.

5 ZAKLJUČAK

Prioritet istraživanja bio je utvrditi djelovanje različitih izvora svjetlosti na kromatske karakteristike termokromne boje. Izvori svjetla razlikuju se po valnim duljinama elektromagnetskih valova svjetla koje emitiraju i s kojima utječu na stupanj degradiranja kromatizam termokromnih boja. Sastav termokromnih boja isto tako djeluje na njihovu otpornost jer svjetlost utječe na drugačije komponente unutar boje. Mikrokapsulacija ima glavnu ulogu pri zaštiti molekula boje te pruža kontrolu otpuštanja boje, što omogućuje kontrolirano oslobađanje boje kada se izlože promjeni temperature. Mikrokapsule građene su od polimernih lanaca koji pod utjecajem svjetla pucaju te se tako smanjuju svojstva termokromnih boja. Ovim istraživanjem utvrđeno je da UV izvor svjetlosti najviše uništava mirkokapsulsku barijeru i djeluje na izmjene početnih karakteristika TC boje. U najvećem omjeru oštećuje mikrokapsule i daje vidljivu razliku u boji uspoređivanih uzoraka. Nakon UV izvora svjetlosti D50 je idući po jačini degradacije boje. S obzirom na to da je to svjetlo napravljeno kao standardni predstavnik prosječnog dnevnog svjetla možemo zaključiti da i pretjerana izloženost boje dnevnom svjetlu može izazvati vidljive promjene u boji. Prekomjerno izlaganje može dovesti i do potpunog gubitka sposobnosti TC boje da vrši promjene u obojenju što može biti presudno kada ovu vrstu boje koristimo kao indikator. Gubitkom mogućnosti promjene obojenja boja više ne može biti povjerljivi izvor informacije. Osim na boju, osvjetljavanje pod različitim izvorima svjetlosti utjecalo je i na tiskovnu podlogu. To zaključujemo po rezultatima dobivenim na temperaturi iznad TA (40°C). TC boja pod tim temperaturnim podražajem nema obojenja te su očitane vrijednosti emitiranih valnih duljina vezane za izgled tiskovne podloge. Promatranjem i upotrebom spektralnih krivulja za obje tiskovne podloge na temperaturi od 40°C primjećujemo znatno veće odmake u krivulja na uzorcima od ostataka grožđa. Zaključujemo da je ta podloga puno osjetljivija na djelovanje svjetlosti, a prekomjerno izlaganje dovodi do primjetne izmjene u boji tiskovne podloge. Na papiru na bazi ječma promjene su puno manje bez obzira na to kojem je izvoru svjetla ona bila izložena. Konačni rezultat istraživanja može objasniti činjenica da svjetlost (posebno UV zračenja) utječu na cijepanje celuloznih molekula što degradira svojstva papira. Isto tako neizbježna prisutnost optičkih bjelila u recikliranim papirima pospješuju degradiranje papira pod utjecajem UV zračenja. Gubitak optičkih svojstava papira manifestira se u njegovom obojenju te iz bijele boje poprima lagano žuto obojenje.

6 LITERATURA

- [1] Kulčar R., (2010). Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorska disertacija, Grafički fakultet
- [2] Seeboth A, Löttsch D. (2008.) Thermochromic phenomena in polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited
- [3] Karlessi, T., Santamouris, M. (2013). Improving the performance of thermochromic coatings with the use of UV and optical filters tested under accelerated aging conditions. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 10(1), 45–61.
- [4] Miodownik, M. (2008). The time for Thermochromics. *Materials Today*, 11(11), 6.
- [5] Bamfield, P., & Hutchings, M. G. (2018). *Chromic phenomena: Technological Applications of colour chemistry*. Croydon, UK: Royal Society of Chemistry.
- [6] <https://www.thermographics.com/technology/liquid-crystal-thermometers> , 22.06.2023.
- [7] Seeboth, A., & Löttsch, D. (2014). In *Thermochromic and thermotropic materials*. Singapore: Pan Stanford Publishing.
- [8] https://www.wikiwand.com/en/Thermal_paper , 22.06.2023.
- [9] Kulčar, R., Friškovec, M., Hauptman, N., Vesel, A., & Gunde, M. K. (2010). Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes and Pigments*, 86(3), 271–277.
- [10] Kulčar, R., Friškovec, M., Gunde, M. K., & Knešaurek, N. (2011). Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks. *Coloration Technology*, 127(6), 411–417.
- [11] Jamnicki Hanzer, S., Šprem, L., & Perica, E. (2019). Otpornost termokromnih otisaka prema otiranju. *Polytechnic and design*, 7(3), 169-177.
- [12] Aklujkar, P.S., Kandasubramanian, B. (2021). A review of microencapsulated thermochromic coatings for sustainable building applications. *J Coat Technol Res* 18, 19–37.
- [13] von Goethe, J. W., Eastlake, C. L. (1840). Part I - Part III. In *Goethe's theory of colours: Translated from the German*. London: Murray.

[14] <https://cie.co.at/publications/colorimetric-illuminants> , 26.06.2023.

[15] Kičinbaći, Ivan (2014) *Utjecaj elektromagnetskog zračenja na degradaciju optičkih svojstava pigmentiranog papira*. Završni rad - preddiplomski studij. Grafički fakultet

[16] Abd El-Sayed, E. S., El-Sakhawy, M., & El-Sakhawy, M. A.-M. (2020). Non-wood fibers as raw material for pulp and Paper Industry. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 35(2), 215–230.

[17] Marošević Dolovski, A. (2016). Etikete i etiketiranje. *Hrvatska pravna revija*, no. 4, str. 34-40

7 POPIS SLIKA I TABLICA

Slika 1 Faze tekućeg kristala formirane od štapićastih molekula [5]

Slika 2 termometar na bazi termokromne boje od tekućih kristala [6] Izvor:

Slika 3 shematski prikaz reakcije leuko bojilo-ravijač-otapalo [9]

Slika 4 Račun printan na termalnom papiru premazanom leuko bojilom Izvor:

https://www.wikiwand.com/en/Thermal_paper

Slika 5 1.)mikrokapsulacija melaninskom smolom 2.)mikrokapsulacija epoksi smolom [12]

Slika 6 Reflekcija svjetlosti zelenog predmeta Izvor:

https://www.pngkit.com/view/u2w7u2o0i1t4o0t4_the-green-surface-of-the-leaves-absorb-all/

Slika 7 Dijagram CIE standardnih iluminanata Izvor:

https://www.researchgate.net/figure/CIE-standard-illuminants_fig5_4247933

Slika 8 CIE dijagram kromatičnosti sa color gamutom različitih tehnologija reprodukcije fotografije

Slika 9 Koordinate CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja Izvor: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/11/3755#B27-applsci-10-03755>

Slika 10 uzorak etikete od 15% vlakanaca otadnog grožđa otisnut reverzibilnom termokromnom bojom

Slika 11 uzorak od 15% ostataka ječma otisnut reverzibilnom termokromnom bojom

Slika 12 X-Rite The Judge II Viewing Booth

Slika 13 Ocean Optics USB2000+ spektrofotometar

Slika 14 Jednosmjerni sustav optičke geometrije $45^\circ:0^\circ$ i $0^\circ:45^\circ$ [1]

Slika 15 Difuzni sustav optičke geometrije $di:8^\circ$, $de:8^\circ$, $8^\circ:di$ i $8^\circ:de$ [1]

Slika 16 uređaj za zagrijavanje/hlađenje uzoraka

Slika 17 Cu/Ni pločica sa uzorkom

Slika 18 Krivulje spektralne refleksije uzoraka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjenjenih na temperaturi od 20°C

Slika 19 Krivulje spektralne refleksije uzoraka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjenjenih na temperaturi od 20°C

Slika 20 Krivulje spektralne refleksije uzoraka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjenjenih na temperaturi od 29°C

Slika 21 Krivulje spektralne refleksije uzoraka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzor, aka mjenjenih na temperaturi od 29°C

Slika 22 Krivulje spektralne refleksije uzoraka G-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzorka mjenjenih na temperaturi od 40°C

Slika 23 Krivulje spektralne refleksije uzoraka B-TC izloženih A, UV, D50 i D50+UV izvorima svjetlost i neizloženog uzor, aka mjenjenih na temperaturi od 40°C

Slika 24 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri teperaturi od 20°C

Slika 25 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri teperaturi od 29°C

Slika 26 Dijagram ΔE kolorimetrijske razlike za uzorke tiskane na obe tiskovne podloge pri teperaturi od 40°C

Tablica 1 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru od recikliranih vlakanaca ostataka grožđa (G-TC) pri proizvodnji vina, izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 20°C

Tablica 2 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru od recikliranih vlakanaca ostataka ječma, izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 20°C

Tablica 3 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka grožđa (G-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 29°C

Tablica 4 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka ječma (B-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 29°C

Tablica 5 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka grožđa (G-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 40°C

Tablica 6 CIELab vrijednosti za uzorke TC boje tiskane na papiru recikliranom od ostataka ječma (B-TC), izložene različitim izvorima svjetlosti i testirane na temperaturi od 40°C