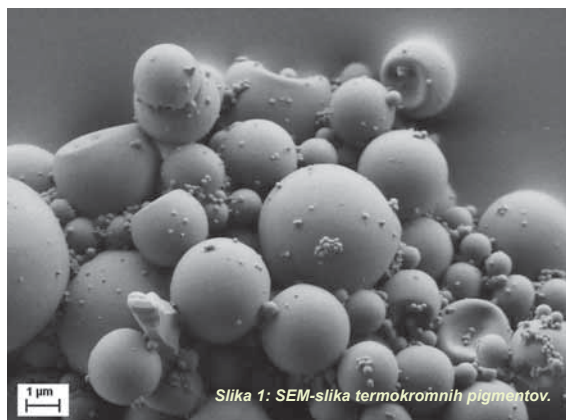


# ODPORNOST

## TERMOKROMNIH TISKARSKIH BARV



Slika 1: SEM-slika termokromnih pigmentov.

O osnovah termokromnih tiskarskih barv, ki spreminjajo barvo zaradi spremembe v temperaturi, je v reviji Grafičar že izšel članek (let. 2010, št. 1, str. 8–11), v tokratnem pa bo predstavljena njihova odpornost proti različnim zunanjim dejavnikom: svetlobi, temperaturi in vlagi.

Termokromne tiskarske barve na osnovi levkobarvil so najpogosteje uporabljene termokromne tiskarske barve. V grobem lahko rečemo, da so tiskarske barve sestavljene iz pigmentov in veziva, ki omogoča fiksiranje pigmentnih delcev. Pri levkobarvilih so pigmentni delci mikrokapsule, v katerih so največkrat tri komponente: kromogen - levkobarvilo, razvijalec barve in topilo. Na sliki 1 je SEM-posnetek mikrokapsul. Pri nizkih temperaturah prevladuje reakcija med kromogenom in razvijalcem barve, kar omogoča nastanek barvnih kompleksov in s tem barvo. Ko pa se temperatura poviša, se topilo utekočini in takrat prevlada reakcija med topilom in razvijalcem

barve. Ker barvni kompleksi razpadejo, pride do razbarvanja.

Čas uporabnosti termokromnih tiskarskih barv na osnovi levkobarvil je omejen. V tekočem stanju so stabilne le od nekaj mesecev do leta dni (ang. pot life). V splošnem so slabo odporne proti svetlobi, visokim temperaturam in različnim kemikalijam. Te težave so posledica slabe obstojnosti termokromnih pigmentov, ovojnic mikrokapsul in veziva. S svojo raziskavo smo poskušali ugotoviti, kateri od teh dejavnikov je najpomembnejši.

### EKSPERIMENTALNI DEL

Testirali smo rdeče termokromne sitotiskarske barve na osnovi levkobarvil treh različnih proizvajalcev: Coates Screen, Sicpa in SilTech. Barva proizvajalca SilTech se predstavlja kot tiskarska barva s povečano svetlobno obstojnostjo. Vse preskušane barve so namenjene sitotisku. Osnovni podatki o posameznih barvah so podani v preglednici 1. Velikost največjih pigmentnih delcev (mikrokapsul) smo izmerili s pomočjo grindometra (Byk-Garden).

Na sliki 2 so prikazani odbojni spektri posamezne termokromne tiskarske barve v vidnem in UV-spektralnem področju. Spektri so bili izmerjeni na spektrofotometru Lambda 950 z integracijsko sfero.

Iz slike razberemo, da imajo preskušane barve pomembno različne lastnosti zlasti v območju UV-A 315–400 nm.

Potem ko smo termokromne tiskarske barve natisnili in utrdili/posušili, smo vzorce izpostavili različnim vplivom. Nekatere smo prekrili z UV-zaščitnim lakom WPT325 (Siltech Ltd, Anglija). Njegovo prepustnost lahko vidimo na sliki 2. S tem smo lahko testirali, ali se obstojnost poveča in koliko.

Izvedli smo naslednje laboratorijske teste:

#### 1. Test odpornosti proti povišani temperaturi in vlagi - umetno staranje (klimatska komora Climacell 222 Comfort, MMM)

Pripravljene vzorce smo za 72 ur izpostavili 80 °C in 50-odstotni relativni vlažnosti.

#### 2. Test odpornosti proti visoki temperaturi (sušilnik SP-55 EASY, Kambič)

Vzorce za testiranje odpornosti proti visokim temperaturam smo zaradi možnosti samovžiga papirja natisnili na belo pobarvano pločevino. Vzorce smo segregovali pri dveh različnih temperaturah in v šestih različnih časovnih obdobjih, ki so podani v preglednici 2.

#### 3. Test odpornosti proti svetlobi - svetlobno staranje (svetlobna komora SunTest XLS+, Atlas)

Pripravljene vzorce smo izpostavili svetlobi ksenonske svetilke. Del vzorcev smo zaščitili z UV-zaščitnim lakom, del pa je

proizvajalec	oznaka	vezivo	način sušenja	$T_A$ [°C]	velikost največjih delcev [μm]
Coates Screen (Nemčija)	TCX	polimer	UV	31	11
Sicpa (Švica)	SCP	polimer	UV	33	1,5
SilTech (Velika Britanija)	STR	vodna	oksidativno	15	1

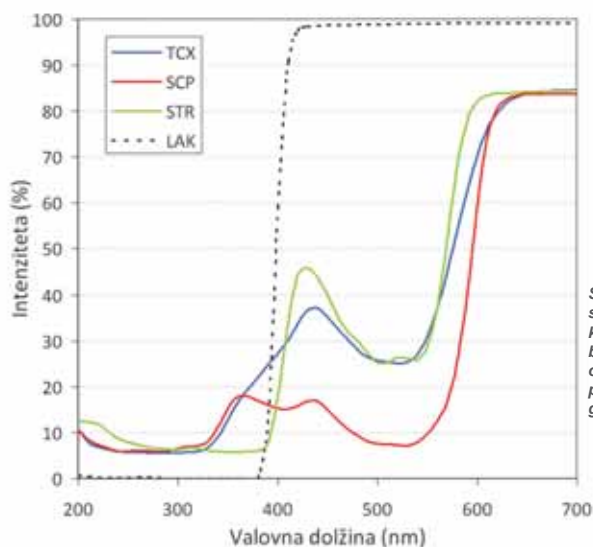
Preglednica 1: Osnovni podatki o uporabljenih termokromnih tiskarskih barvah.  $T_A$  je aktivacijska temperatura.

$T$ (°C)	150, 200
$t$ (min)	15, 30, 60, 120, 240, 600

Preglednica 2: Temperature in časi testiranja vzorcev pri visokih temperaturah.

čas [h]	1,5	6	24
doza [kJ/m <sup>2</sup> ]	2700	10800	43200

Preglednica 3: Povezava med časom osvetljevanja in količino vpadle svetlobe za svetlobno komoro SunTest XLS+.



Slika 2: Refleksija svetlobe treh termokromnih tiskarskih barv v popolnoma obarvanem stanju in prepustnost zaščitnega laka.

ostal nezaščiten. Vzorce smo preizkušali v različnih časovnih intervalih. Odvisnost količine prejete svetlobe od časa osvetljevanja je prikazana v preglednici 3. Podatke odčita merilnik v aparaturi.

Spektralne odbojnosti pripravljenih vzorcev smo izmerili pred testiranjem in po njih. Ker je obstojnost termokromnih tiskarskih barv odvisna od temperature vzorcev, smo meritve izvajali nadzorovano z grelno-hladilnim sistemom. Popolnoma obarvano stanje smo merili pri 5 °C in popolnoma razbarvano pri 50 °C. Temperaturo vzorcev smo uravnavali s kroženjem termostatsko nadzorovane vode v notranjosti bakrene plošče (EK Water Blocks, EKWB, d. o. o., Slovenija). Iz izmerjenih spektrov smo izračunali vrednosti CIELAB z uporabo 2° opazovalca in svetlobe D50. Primerjali smo koordinate v (a\*,b\*) ravnini, izračunali barvno razliko med neizpostavljenimi in različno izpostavljenimi vzorci v obarvanem in razbarvanem stanju ter izračunali celotni barvni kontrast posameznih

vzorcev, to je barvno razliko med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem. Vse barvne razlike smo izračunali po formuli CIEDE2000.

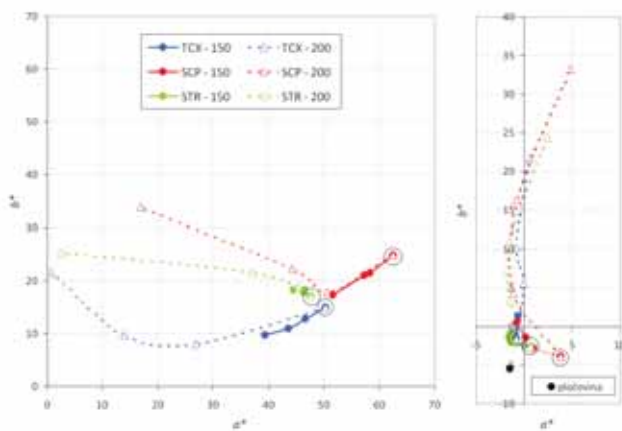
### REZULTATI IN DISKUSIJA Odpornost proti povišani temperaturi in vlagi

Barvne spremembe vzorcev pred testiranjem in po njem v klimatski komori so majhne. Pri vseh vzorcih so nekoliko večje v obarvanem stanju, kar pomeni, da razmere v klimatski komori vplivajo predvsem na videz barve in ne toliko na sposobnost razbarvanja. Najmanjše razlike so bile pri vzorcu TCX (CIEDE2000<sub>obarvano stanje</sub> = 1,19, CIEDE2000<sub>razbarvano stanje</sub> = 0,95), največje pa pri vzorcu STR (CIEDE2000<sub>obarvano stanje</sub> = 3,45, CIEDE2000<sub>razbarvano stanje</sub> = 2,13). Pri vzorcih TCX in SCP se je celotni barvni kontrast (razlika med obarvanim in razbarvanim stanjem) po testiranju nekoliko zmanjšal, pri vzorcu STR pa nekoliko povečal. Manjši barvni kontrast pomeni, da je izpostava vzorca v klimatski komori poslabšala dinamične barvne

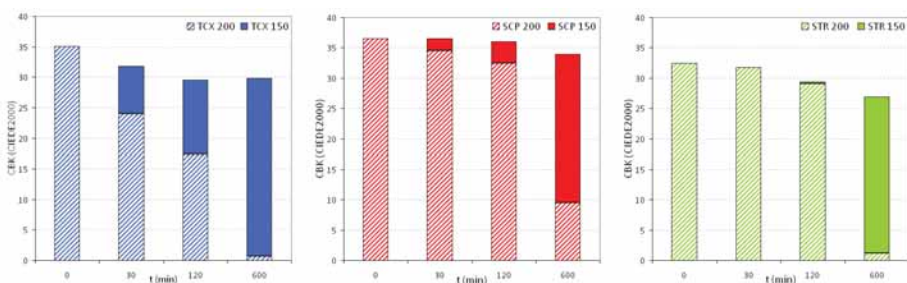
lastnosti termokromnih tiskarskih barv. Rezultati kažejo, da je vpliv klimatske komore je majhen.

### Odpornost proti visokim temperaturam

Vzorcem, ki so bili izpostavljeni visokim temperaturam, se spremeni barva; tistim, ki so bili izpostavljeni 200 °C, precej bolj kot tistim, ki so bili izpostavljeni nižjim temperaturam (150 °C). Rezultati padanja kromatičnosti v obarvanem stanju so vidni na (a\*,b\*) ravnini (slika 3, levo) in na fotografijah (slika 5). Po 10 urah izpostavljenosti 150 °C ostane kromatičnost pri



Slika 3: Termokromni vzorci v  $(a^*,b^*)$  ravnini pred testom odpornosti proti visokim temperaturam in po njem v obarvanem stanju (levo) in razbarvanem stanju (desno). Začetne vrednosti pred testiranjem so črno obkrožene, končne vrednosti predstavljajo 10-urno izpostavljenost.



Slika 4: Celotni barvni kontrast med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem za neizpostavljene in različno dolgo izpostavljene vzorce pri 150 °C (polna barva) in 200 °C (diagonalne črte).

vzorcju STR skoraj enaka, pri vzorcju SCP pade na 81 % in pri vzorcju TCX na 77 % začetne vrednosti. Po 10 urah izpostavljenosti 200 °C pade kromatičnost pri vzorcju SCP na 56 %, pri vzorcju STR na 53 % in pri vzorcju TCX na 41 % začetne vrednosti.

Sposobnost razbarvanja je kakovost, ki odlikuje dobre termokromne tiskarske barve. Sledimo ji s primerjanjem barvnih vrednosti razbarvanega vzorca z barvnimi vrednostmi podlage. Pred testom je bila sposobnost razbarvanja precej dobra (pod pet enot CIELAB) za vzorca TCX in STR in nekoliko večja (sedem enot CIELAB) za vzorec SCP (vzorec se ne razbarva

popolnoma, ostane nekoliko rdečkast). Ko vzorce izpostavimo visokim temperaturam, postajajo v razbarvanem stanju vedno bolj rumeni. To je lepo vidno na fotografijah (slika 6) in v  $(a^*,b^*)$  ravnini (slika 3, desno), kjer se vzorci s časom izpostavljanja premikajo proti večjim vrednostim  $b^*$ .

Celotni barvni kontrast se zmanjšuje z višanjem temperature: po izpostavljanju temperaturi 150 °C ostane barvni kontrast večji kot po izpostavitvi temperaturi 200 °C za enako časovno obdobje (slika 4). Po 10 urah izpostavljanja 150 °C se celotni barvni kontrast zmanjša za 17 % pri vzor-

cu STR, za 14 % pri vzorcju TCX in za 7 % pri vzorcju SCP. Po 10 urah na temperaturi 200 °C pa se celotni barvni kontrast zmanjša za 98 % pri vzorcju TCX, za 74 % pri vzorcju SCP in za 96 % pri vzorcju STR. Glede na dobljene rezultate lahko rečemo, da največji barvni kontrast tako ohrani vzorec SCP.

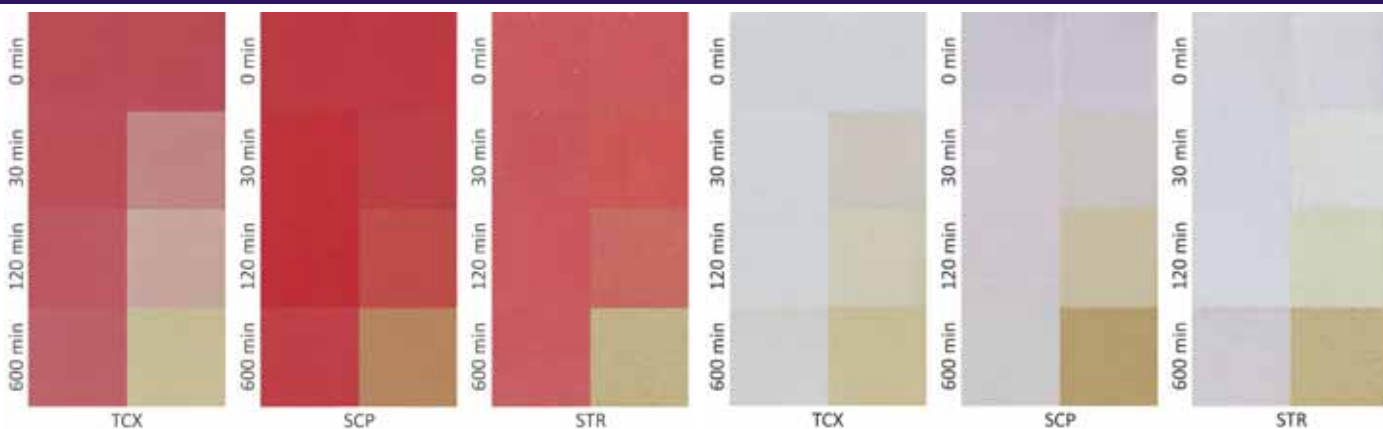
### Odpornost proti svetlobi

Vzorci, namenjeni testiranju svetlobne odpornosti, so bili natisnjeni na papir brez optičnih belil, zato so izhodiščne barvne vrednosti nekoliko drugačne kot pri tistih, ki so bili natisnjeni na pločevino (test odpornosti proti visokim temperaturam). Barvna razlika med neizpostavljenim in izpostavljenim vzorcem v popolnoma obarvanem in popolnoma razbarvanem stanju se povečuje s časom izpostavljenosti. Pri nezaščitenih vzorcih se povečuje hitreje (sliki 9 in 10). Učinek osvetljevanja je največji za vzorec SCP in podoben za vzorca TCX in STR. Iz rezultatov je razvidno, da zaščitni sloj poveča obstojnost barv.

V ravnini  $(a^*,b^*)$  (slika 7, levo) se v obarvanem stanju lepo vidi bledenje barve s časom izpostavljenosti svetlobi (zmanjšuje se predvsem vrednost  $a^*$  - rdeča os). Pot, ki jo opravijo zaščiteni vzorci, je bistveno krajša od poti, ki jo opravijo vzorci brez plasti laka. Tak učinek se lepo vidi tudi na sliki 9. Po 24 urah osvetljevanja pade kromatičnost pri zaščitenih vzorcih STR na 95 %, pri SCP na 71 % in pri TCX na 86 % začetne vrednosti. Kromatičnost nezaščitenih vzorcev pa je sledeča: pri vzorcju SCP pade na 38 %, pri vzorcju STR na 57 % in pri vzorcju TCX na 79 % začetne vrednosti.

Slika 5: Obarvano stanje vzorcev po izpostavi  $T = 150$  °C (leva stran) in  $T = 200$  °C (desna stran) za različne čase izpostavljenosti.

Slika 6: Razbarvano stanje vzorcev po izpostavi pri  $T = 150$  °C (leva stran) in  $T = 200$  °C (desna stran) za različne čase izpostavljenosti.

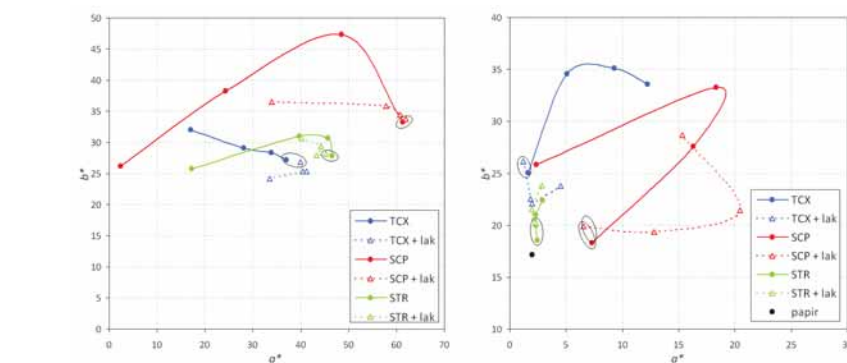




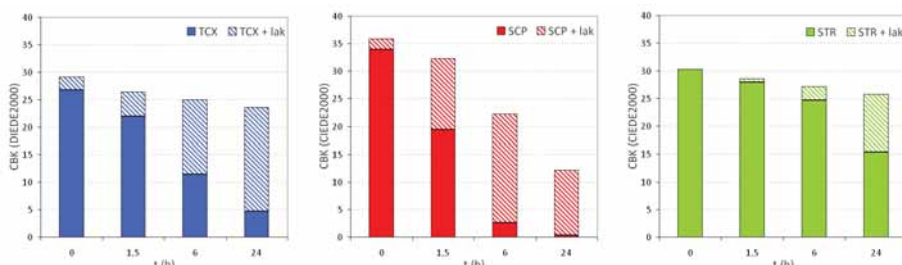
Na sliki 7, desno, so prikazani vzorci v ( $a^*$ ,  $b^*$ ) ravnini v razbarvanem stanju. Vzorci, ki so bili zaščiteni z lakom, imajo boljše sposobnost razbarvanja (slika 9). Nezaščiten vzorec TCX s časom izpostavitve postaja vedno bolj rjavkast, SCP-vzorec ohranja vedno več originalne/osnovne barve, STR- pa je zaradi odsotnosti plasti laka manj rumen.

Termokromni vzorci dobro delujejo, če je njihov celotni barvni kontrast – barvna razlika med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem – jasno prepoznaven. Celotni barvni kontrast za neosvetljene in osvetljene vzorce je prikazan na sliki 8. Po 24 urah osvetljevanja barvni kontrast popolnoma izgine pri nezaščitenem vzorcu SCP, pri nezaščitenem vzorcu TCX pade pod pet enot CIELAB in ostane nad desetimi enotami CIELAB za nezaščiten vzorec STR. Tako vidimo, da imajo zaščitni laki velik vpliv na svetlobno obstojnost termokromnih tiskarskih barv – to je na ohranitev dinamične barve vzorcev.

Iz slik 8, 9 in 10 lahko vidimo, da je zaščitni lak učinkovit, saj je razlika med zaščitenimi in nezaščitenimi vzorci zelo dobro vidna. Najboljše rezultate smo dobili za vzorec STR, malenkost slabše za vzorec TCX in precej slabše za vzorec SCP. Brez zaščitnega sloja vzorec SCP izgubi celoten barvni kontrast po 24 urah izpostavljenosti UV-sevanju. Čeprav so dobljeni rezultati zadovoljivi, je treba imeti v mislih, da so bili vzorci izpostavljeni umetnemu sevanju le za 24 ur, kar v realnem času pomeni približno od dveh tednov do enega



Slika 7: Termokromni vzorci v ( $a^*$ ,  $b^*$ ) ravnini pred testom svetlobne obstojnosti v obarvanem stanju (levo) in razbarvanem stanju (desno) in po njem. Nezaščiteni vzorci so predstavljeni v polni črti, vzorci z zaščitnim lakom pa s črtkano črto. Začetne vrednosti pred testiranjem so črno obkrožene, končne vrednosti predstavljajo 24-urno izpostavljenost.



Slika 8: Celotni barvni kontrast med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem za nezaščiten vzorec (polna barva) in vzorce, zaščiten z lakom (diagonalne linije), v odvisnosti od časa osvetljevanja.

meseca, odvisno od letnega časa in geografskega položaja. Tako o zares veliki zaščiti ne moremo govoriti, lak pa vsekakor poveča svetlobno obstojnost.

**SKLEPI**

Občutljivost termokromnih tiskarskih barv je odvisna od obstojnosti veziva tiskarske barve, ovoja mikrokapsul in termokromnega kompozita, tako da gre za kombiniran učinek vseh treh komponent.

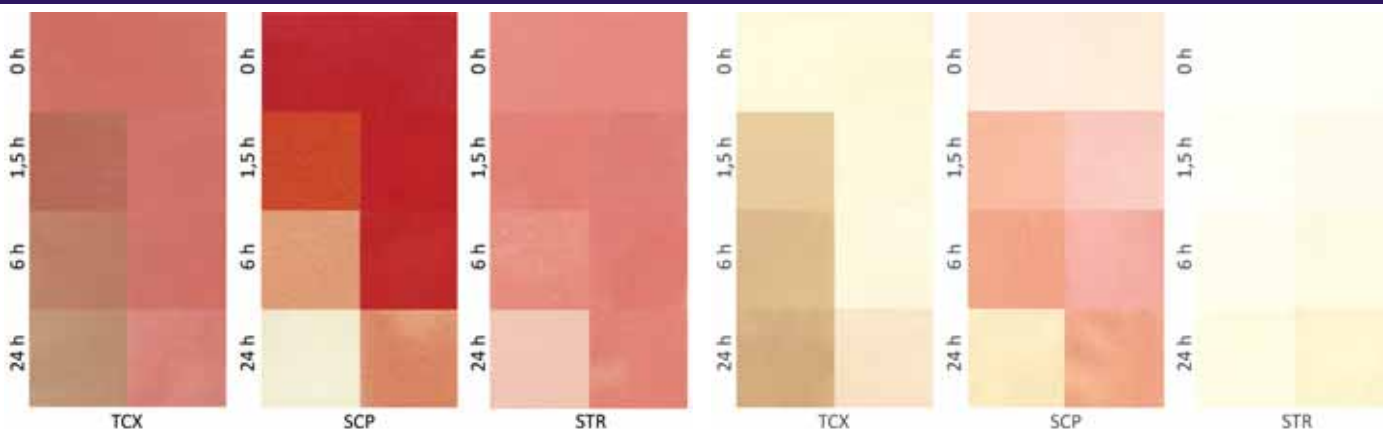
Pri testiranju v klimatski komori preverjamo občutljivost vzorcev za 50-odstotno vlago in temperaturo 80 °C. Ker so mikrokapsule prekrte z vezivom, lah-

ko vlaga vpliva le na obstojnost veziva in ne more prodreti do mikrokapsul in kompozita v njih. Temperatura vpliva na vse tri komponente hkrati, vendar ni dovolj visoka, da bi opazneje vplivala na celotni barvni kontrast vzorcev. Testiranja so pokazala, da uporabljena kombinacija vlage in temperature nima večjega vpliva na dinamično spreminjanje barve termokromnih vzorcev.

Pri testiranju odpornosti proti visokim temperaturam se izkaže, da temperatura 150 °C ni usodna za termokromne vzorce, saj tudi po 10-urnem testiranju ni večjih sprememb. Barva obarvanega stanja

Slika 9: Obarvano stanje vzorcev brez zaščitnega laka (leva stran) in z zaščitnim lakom (desna stran) pri različnih časih osvetljevanja.

Slika 10: Razbarvano stanje vzorcev brez zaščitnega laka (leva stran) in z zaščitnim lakom (desna stran) pri različnih časih osvetljevanja.



## Napravite korak s Canonom in se prepričajte, kako lahko izboljšate svoje poslovanje

V zahtevnem konkurenčnem okolju si ne morete privoščiti stagniranja. Z razvojem svojega poslovanja lahko ustvarite nove vire prihodkov za vaše podjetje in dodano vrednost za vaše stranke. Na tak način boste dosegli konkurenčno prednost. S Canonovimi poslovnimi rešitvami za podporo pisarniškim okoljem in produkcijskemu tisku ste na najboljši poti, da informacijsko v celoti podprete ključne poslovne procese v podjetju. Canon vam pomaga pri iskanju novih poslovnih priložnosti za kar najboljši izkoristek naložb in učinkovito uvajanje novih poslovnih strategij.

Vaš uspeh se začne s Canonom.

**you can\***



**Canon**

\* s Canonom lahko

TCX	SCP	STR
TEST ODPORNOSTI PROTI VLAGI IN TEMPERATURI (KLIMA KOMORA)		
•	•	•
TEST ODPORNOSTI PROTI VISOKIM TEMPERATURAM		
•••	•	••
TEST ODPORNOSTI PROTI UV-SVETLOBI (SUNTEST XSL+)		
••	•••	•

Preglednica 4: Pregled rezultatov testiranja posamezne tiskarske barve. Najslabša obstojnost je označena s tremi pikami, najboljša pa z eno.

se pri tem spremeni do pet enot CIELAB za vzorca SCP in STR, za TCX pa okrog osem. Razbarvano stanje se spremeni za največ pet enot pri vseh vzorcih. Izpostavljanje temperaturi 200 °C pa ima velik vpliv že pri krajših izpostavitvenih časih. Že po 15-minutni izpostavljenosti nastanejo tako v obarvanem kot razbarvanem stanju barvne razlike pet enot ali več.

Pri testiranju svetlobne obstojnosti odvisno gre za testiranje obstojnosti vseh treh komponent tiskarske barve. V obarvanem stanju je viden predvsem učinek obstojnosti kompozita v mikrokapsulah, saj postajajo vzorci vedno manj barvno nasičeni oz. nimajo nobene barve več. V razbarvanem stanju potiskanih vzorcev pa prevladuje učinek obstojnosti veziva in ovojnic mikrokapsul, za katere je značilno, da po daljšem osvetljevanju bolj ali manj porumenijo.

Opravljenosti testiranja obstojnosti kažejo, da so termokromne tiskarske barve najbolj občutljive za svetlobo in visoke temperature, na povečano vlažnost pa praktično ne reagirajo.

Po opravljenih testiranjih se izkaže, da ima vsaka od testiranih tiskarskih barv svojo prednost in svojo slabost. V preglednici 4 je pregled opravljenih testiranj posamezne tiskarske barve glede na preostali dve.

Literatura:

1. CIE Publication x015:2004, (2004), *Colorimetry, 3rd ed.* Vienna : CIE Central Bureau
2. Kulčar, R., Friškovec, M., Knešaurek, N., Sušin, B., Klanjšek Gunde, M., (2009) *Colour changes of UV-curing thermochromic inks, Advances in printing and media technology.* Vol. 36. Darmstadt: International Association of Research Organizations for the Information, Media and Graphic Arts Industries, str. 429-434
3. Kulčar, R., Friškovec, M., Hauptman, N., Vesel, A., Klanjšek Gunde, M., (2010), *Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks, Dyes and Pigments*, let. 86, št. 3, str. 271-277
4. Seeboth, A. & Lötzsch, D., (2008), *Thermochromic Phenomena in Polymers.* Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 98 str.
5. Seeboth, A., Klukowska, R., Ruhmann, R. & Lötzsch, D., (2007), *Thermochromic polymer materials, Chinese Journal of Polymer Science*, let. 25, št. 2, str. 123-135
6. Small, L. D., & Highberger, G., (1996), *US Patent; WO 96/10385, Thermochromic ink formulations, Nail lacquer and methods of use*, 10 str.
7. White, M. A., & LeBlanc, M., (1999), *Thermochromism in commercial products, Journal of Chemical Education*, let. 76, št. 9, str. 1201-1205

Zahvala

Mojca Friškovec se zahvaljuje Tehnološki agenciji Slovenije za sofinanciranje programa raziskovalnega usposabljanja v sklopu Mladi raziskovalci iz gospodarstva. Operacijo delno financira Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada. Operacija se izvaja v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013, 1. razvojne prioritete: Spodbujanje podjetništva in prilagodljivosti, prednostne usmeritve 1.1: Strokovnjaki in raziskovalci za konkurenčnost podjetij.

Mojca FRIŠKOVEC  
Cetis, d. d.

Rahela KULČAR  
Grafična fakulteta, Univerza v Zagrebu, Hrvaška

Marta KLANJŠEK GUNDE  
Kemijski inštitut



Univerza v Ljubljani

Oddelek za tekstilstvo Naravoslovnotehniške fakultete  
Univerze v Ljubljani organizira

6. simpozij o novostih v grafiki  
»Nove ideje!«

Dogodek bo potekal v četrtek 2. junija 2011 na Oddelku za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana.

SNG2011  
NOVE IDEJE

