

# SVETLOBNA OBSTOJNOST TERMOKROMNIH ODTISOV

Mojca Friškovec<sup>1</sup>, Rahela Kulčar<sup>2</sup>, Nina Hauptman<sup>3</sup>, Alenka Vesel<sup>4</sup>, Marta Klanjšek Gunde<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Cetis, d. d., Čopova 24, 3001 Celje

<sup>2</sup>Univerza v Zagrebu, Grafična fakulteta, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Hrvaška

<sup>3</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana

<sup>4</sup>Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

ZNANSTVENI ČLANEK

## POVZETEK

Nove, t. i. »pametne« tiskarske barve, imajo različne kompleksne pigmente, ki so v večini primerov amorfne organske snovi. Njihova svetlobna obstojnost je praviloma majhna, občutljivi pa so tudi za visoke temperature in nekatere kemikalije.

Pri naših raziskavah se že nekaj časa ukvarjamo s termokromnimi tiskarskimi barvami. Te imajo pigmente, ki so mikrokapsulirani termokromni kompoziti (levkobarvilo, razvijalec, topilo). Ti kompoziti so odgovorni za reverzibilno temperaturno odvisno spremembo barve. Vse komponente v takem kompozitu in tudi polimerni ovoj pigmentnih kapsul so nekristalne organske snovi. Da bi preverili njihovo svetlobno obstojnost in jo primerjali z obstojnostjo konvencionalnih tiskarskih barv, smo preizkusili tri različne komercialne tiskarske barve in učinkovitost dveh zaščitnih lakov. Dinamično barvo zaščitnih termokromnih vzorcev smo primerjali z lastnostmi nezaščitnih. Da bi analizirali fizikalne lastnosti vzorcev, smo njihovo površino jedkali s kisikovo plazmo in rezultate analizirali s SEM-posnetki.

**Ključne besede:** termokromne tiskarske barve, zaščitni laki, UV-zaščita, umetno staranje, popolna barvna razlika

## Light fastness of thermochromic prints

### ABSTRACT

The novel, so-called smart printing inks have various complex pigments, which are usually amorphous organic compounds. Their light fastness is usually poor and they also have low resistance to high temperatures and some chemicals.

We have been studying thermochromic printing inks for some time now. Such inks have microencapsulated thermochromic composite (leuco dye, developer, solvent). This composite is responsible for a reversible temperature-dependent colour change. All components in such a composite including polymeric envelopes of microcapsules are non-crystalline organic compounds. We tested three different commercial inks and two protective lacquers to evaluate their lightfastness and compared it with the lightfastness of the conventional inks. The dynamic colour of protected thermochromic layers was compared with the properties of the corresponding unprotected samples. Physical properties of samples were analysed by SEM micrographs of differently etched sample surfaces.

**Key words:** thermochromic inks, protective lacquers, UV-protection, artificial weathering, total colour difference

## 1 UVOD

Najpogosteje uporabljene termokromne tiskarske barve imajo pigmente na osnovi organskih spojin. Njihov aktivni del je kompozit iz treh ali več organskih snovi. Organski kompozit je v mikrokapsulah, kjer ga polimerni ovoj štiti pred zunanjimi vplivi in omogoča nemotene kemijske reakcije med njegovimi komponentami [1,2]. Mikrokapsule so trdne, nepolarne, termično zelo stabilne in relativno neprepustne [3]. Termokromni kompozit je največkrat sestavljen iz kromogena (levkobarvilo), razvijalca

barve in topila. Pri nizkih temperaturah je topilo v trdnem stanju, kromogen in razvijalec barve pa tvorita barvne komplekse. Ko se temperatura poveča in se topilo stali, prevlada reakcija med razvijalcem in topilom. Ko se naredijo kompleksi razvijalec-topilo, barvni kompleksi razpadejo in kompozit se razbarva [1,2,4]. Barva termokromnih vzorcev je odvisna od temperature in temperaturne zgodovine – efekt je opisan z barvno histerezo [5]. Dinamično barvo lahko opišemo z različnimi parametri, npr. s ploščino histerezne zanke v 3D barvnem prostoru ali pa, alternativno, s štirimi karakterističnimi temperaturami histerezne zanke [6].

Trajnostna doba termokromnih tiskarskih barv na osnovi levkobarvil je omejena. Glede na priporočila proizvajalcev so take tiskarske barve v tekočem stanju stabilne le od nekaj mesecev do enega leta (angl. *pot life*). V splošnem so slabo obstojne na svetlobi, pri visokih temperaturah in v stiku z nekaterimi kemikalijami. Raziskave kažejo, da so polimerne ovojnice mikrokapsul obstojnejše od veziva tiskarske barve [6]. Zato velja, da sta svetlobna obstojnost termokromnega kompozita in kemijska stabilnost ovoja mikrokapsul v vezivu tiskarske barve glavni vzrok slabe stabilnosti termokromnih tiskarskih barv [3]. Te razmeroma splošno znane trditve smo preverili pri nekaterih komercialno dosegljivih termokromnih tiskarskih barvah.

Svetlobno obstojnost odtisov termokromnih tiskarskih barv na osnovi levkobarvil lahko povečamo z uporabo tanke plasti zaščitnega laka. Zato smo uporabljali dva prozorna laka. V preizkus smo vključili tudi komercialno termokromno tiskarsko barvo z izboljšano svetlobno obstojnostjo (tako imenovana UV-zaščiten tiskarska barva). Efekt smo ovrednotili z barvno razliko med izpostavljenimi in neizpostavljenimi vzorci in s celotnim barvnim kontrastom med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Preizkusili smo tri komercialne rdeče termokromne tiskarske barve. Dve sta bili na akrilni osnovi (UV-utrjevanje), ena pa na vodni osnovi (sušeča na zraku). Slednja je bila od proizvajalca označena kot termokromna tiskarska barva z izboljšano svetlobno obstojnostjo. V **tabeli 1** so zbrani pomembnejši podatki o uporabljenih tiskarskih barvah. Velikost največjih pigmentnih delcev smo izmerili z grindometrom.

Uporabili smo dva prozorna zaščitna laka. PK 70/36 (Coates Screen, Nemčija) je lak na osnovi topil, namenjen izboljšanju odpornosti grafičnih izdelkov proti vremenskim vplivom. UV absorpcijski lak WPT325 (Siltech Ltd, Anglija) je vodni lak za flekso- in globoki tisk, namenjen UV-zaščiti odtisov.

**Tabela 1:** Izbrani podatki o uporabljenih tiskarskih barvah: metoda sušenja, aktivacijska temperatura ( $T_A$ ), velikost največjih pigmentnih delcev in zrcalni sijaj, izmerjen pri 60° (enote sijaja – gloss units, GU)

vzorec	sušenje/ utrjevanje	$T_A/^\circ\text{C}$	velikost največjih pigmentnih delcev $d/\mu\text{m}$	sijaj/ GU
UV31	UV-sušeča	31	11	35
UV33	UV-sušeča	33	1,5	63
AD15	sušeča na zraku	15	1	5

Termokromne tiskarske barve smo natisnili s sitotiskarskim strojem SD 05 (RokuPrint, Nemčija) na sijajni papir brez optičnih barvil ( $150\text{ g/m}^2$ ). Uporabili smo poliestrsko mrežico SEFAR® PET 1500 z gostoto 120 niti na centimeter. UV-sušeče vzorce smo utrdili z osvetljevanjem s srednjetačno živosrebreno svetilko pri  $\approx 400\text{ mJ/cm}^2$ . Zaščitna laka smo nanесли na posušene vzorce s slojnikom (Byk-Gardner, Nemčija), ki omogoča nanos mokre tanke plasti debeline  $100\ \mu\text{m}$ . Oba laka smo posušili na zraku pri sobni temperaturi.

Spektralne odbojnosti vzorcev smo izmerili s spektrofotometrom Lambda 950 UV-VIS-NIR (Perkin-Elmer) z integracijsko sfero  $150\text{ mm}$ . Vzorce smo postavili na vodno hlajeno bakreno ploščo (EK Water Blocks, EKWB, d. o. o., Slovenija). Temperaturo vzorcev smo spreminjali s kroženjem termostatsko nadzorovane vode v notranjosti te plošče. Popolnoma obarvano stanje smo merili pri  $15\ ^\circ\text{C}$  oz.  $8\ ^\circ\text{C}$  in popolnoma razbarvano pri  $50\ ^\circ\text{C}$  oz.  $35\ ^\circ\text{C}$ , odvisno od aktivacijske temperature tiskarske barve. Iz izmerjenih spektrov smo izračunali barvne vrednosti CIELAB z uporabo 2-stopinjskega opazovalca in svetlobe D50. To pomeni, da smo upoštevali majhno zorno polje in dnevno svetlobo z barvno temperaturo  $5000\text{ K}$ . Barvno razliko smo izračunali po enačbi CIEDE2000 [7]. Prepustnost lakov smo izmerili v usmerjeni svetlobi po celotnem UV- in vidnem delu spektra. Za te meritve smo oba laka nanесли na kremeno steko (Corning 7980).

Pri preizkusu svetlobne obstojnosti so bili odtisi termokromnih tiskarskih barv izpostavljeni sevanju ksenonske svetilke v svetlobni komori (Suntest XLS+, Atlas Material Testing Technology) za (1,5, 6 in 24) h, kar ustreza dozi sevanja (2 700, 10 800 in 43 200)  $\text{kJ/m}^2$ .

Mikroskopske posnetke površine vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom s poljsko emisijo Karl Zeiss Supra 35 (SEM). Več delcev na vrhu plasti je postalo vidnih, ko smo s šibko ionizirano kisikovo plazmo odjedkali nekaj veziva s površine

vzorcev. Uporabljena je bila kisikova plazma pri tlaku približno  $75\text{ Pa}$ . Selektivno jedkanje je posledica različne verjetnosti za oksidacijo veziva in ovoja mikrokapsul. Vrhni del veziva je bil odstranjen v nekaj minutah.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

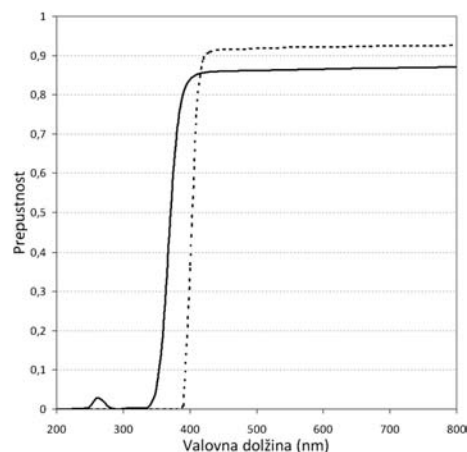
Svetlobno obstojnost smo preučevali z uporabo optičnih lastnosti v UV- in vidnem delu spektra. Merili smo barvne razlike, ki so nastale zaradi izpostavljenosti svetlobi. Barvometrično karakterizacijo dinamične barve smo izrazili z barvno razliko med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem vzorca v odvisnosti od obsevanja. Analizirali smo tudi fizikalne lastnosti termokromnih odtisov in preverjali njihovo stabilnost pri jedkanju s kisikovo plazmo.

#### 3.1 Optične lastnosti

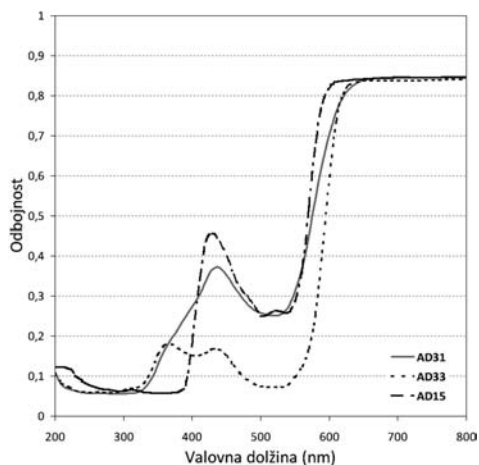
Prepustnost zaščitnih lakov je prikazana na **sliki 1**. Oba laka imata dobro prepustnost po celotnem vidnem delu spektra, razlikujeta pa se v bližnjem UV-področju (UVA). Vremenski zaščitni lak ne prepušča svetlobe z valovnimi dolžinami manjšimi od  $360\text{ nm}$ , medtem ko UV-zaščitni lak absorbira vso svetlobo manjšo od valovne dolžine  $400\text{ nm}$ .

Uporabljene tiskarske barve imajo podobno spektralno odbojnost za rdečo svetlobo (več kot  $600\text{ nm}$ ), različno pa za modro in UV-svetlobo (**slika 2**). Vzorec AD15 absorbira praktično vso UV-svetlobo, medtem ko preostala vzorca odbijata le del UV-svetlobe z valovnimi dolžinami med  $340\text{ nm}$  in  $400\text{ nm}$ .

Uporaba zaščitnega laka poviša zrcalni sijaj vzorcev. Efekt je večji pri UV-zaščitnem laku (več kot 88 GU) in manjši pri vremenskem zaščitnem (med 73 in 81 GU). Po 24-urnem izpostavljanju umetnemu sevanju je bila razlika v sijaju tankih plasti obeh zaščitnih lakov minimalna.



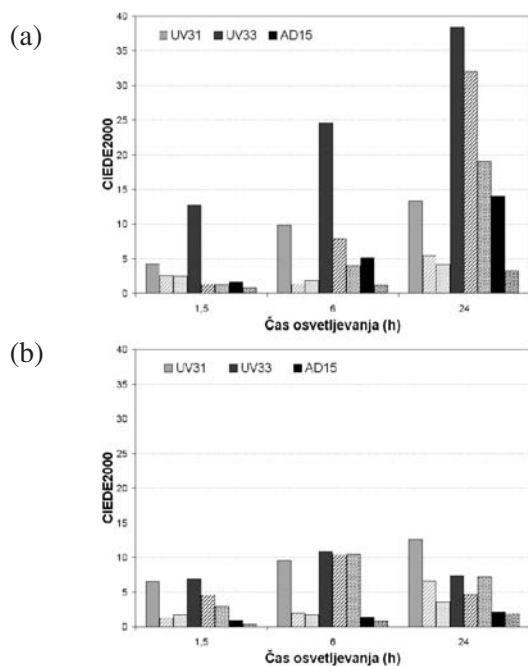
**Slika 1:** Prepustnost vremenskega (polna črta) in UV-zaščitnega (črtkana črta) laka



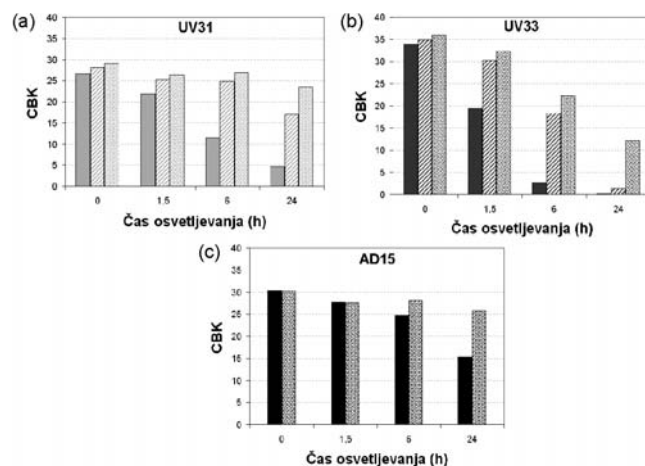
**Slika 2:** Spektri odbojnosti uporabljenih termokromnih tiskarskih barv v popolnoma obarvanem stanju (brez zaščitnega laka)

### 3.2 Barvometrične lastnosti

Izpostavljanje sevanju je vplivalo na vse pripravljene vzorce. Barvna razlika med neizpostavljenimi in izpostavljenimi vzorci v popolnoma obarvanem stanju in popolnoma razbarvanem stanju termokromne barve se je s časom izpostavitve povečevala, hitreje za nezaščitene vzorce (**slika 3**). Efekt je bil največji pri vzorcih UV33 in podoben za vzorca UV31 in AD15. Rezultati kažejo, da uporaba zaščitnega laka vpliva na ohranjanje dinamičnih barvnih sposobnosti odtisov s



**Slika 3:** Barvna razlika med neizpostavljenimi in izpostavljenimi vzorci v odvisnosti od časa osvetljevanja v popolnoma obarvanem (a) in popolnoma razbarvanem stanju (b). Nezaščiteni vzorci so prikazani v polni barvi, vzorci, zaščiteni z lakom PK, z diagonalnimi črtami in zaščiteni z lakom WPT325 s pikami.



**Slika 4:** Celotni barvni kontrast (CBK) med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem nezaščiteneh (polna barva), zaščiteneh s PK-lakom (diagonalne črte) in zaščiteneh z lakom WPT325 (pike) v odvisnosti od časa osvetljevanja

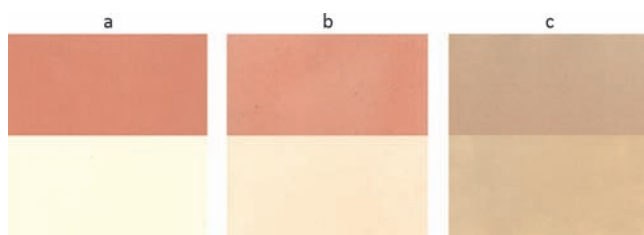
termokromnimi tiskarskimi barvami. Po pričakovanju ima večji vpliv UV-zaščitni lak.

Termokromni vzorec imamo za dobro delujoč, če je barvna razlika med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem dovolj velika, da je dobro prepoznavna. To barvno razliko imenujemo celotni barvni kontrast (CBK). Rezultati, ki smo jih dobili za neosvetljene in osvetljene vzorce je prikazan na **sliki 4**. Po 24 h izpostavljanja nezaščiten vzorec UV33 nima nobenega kontrasta več, pri vzorcu UV31 ta pade pod 5 enot CIELAB, pri vzorcu AD15 pa ostane nad 10 enotami. Zaščitni sloji torej izboljšajo funkcionalnost odtisov termokromnih tiskarskih barv na svetlobi.

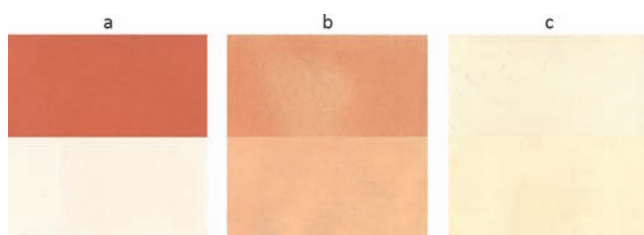
Na **slikah 5, 6 in 7** so prikazani vzorci v obeh skrajnih stanjih, v obarvanem in razbarvanem, pred osvetlitvijo in po 24-urni osvetlitvi z zaščitenim slojem in brez njega.

S **slik 5, 6 in 7** je razvidno, da je uporaba zaščitnega sloja učinkovita, saj je razlika med nezaščitenimi in zaščitnimi vzorci očitna. Vendar je svetlobna obstojnost razmeroma slaba, barvna razlika med izpostavljenimi zaščitenimi vzorci in osnovnimi vzorci je precej velika. Najboljše rezultate smo dobili za vzorec AD15, nekoliko slabše za vzorec UV31 in najslabše za vzorec UV33. Brez zaščitnega sloja izgubi vzorec UV33 po 24 h osvetljevanja praktično vso barvo.

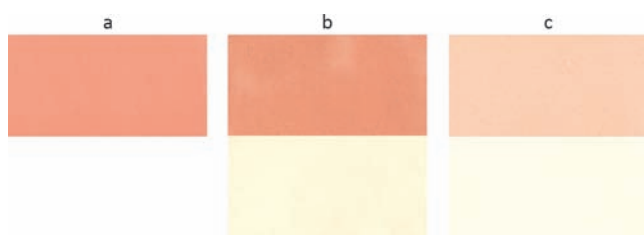
Barva termokromnih vzorcev je odvisna od temperature in temperaturne zgodovine – take barve imajo barvno histerezo. Vzorci se pri segrevanju razbarvajo in ponovno obarvajo, ko jih ohlajamo. Ta proces je prikazan s spremembo svetlosti  $L^*$  v odvisnosti od temperature. Na **sliki 8** so prikazane histerizne zanke za neosvetljene vzorce, osvetljene in zaščitene z lakom ter za nezaščitene osvetljene vzorce.



**Slika 5:** Vzorec UV31 v obarvanem (zgoraj) in razbarvanem stanju (spodaj): (a) pred osvetlitvijo, (b) po 24 h osvetljevanja z zaščitnim lakom, (c) po 24 h osvetljevanja brez zaščitnega laka



**Slika 6:** Vzorec UV33 v obarvanem (zgoraj) in razbarvanem stanju (spodaj): (a) pred osvetlitvijo, (b) po 24 h osvetljevanja z zaščitnim lakom, (c) po 24 h osvetljevanja brez zaščitnega laka



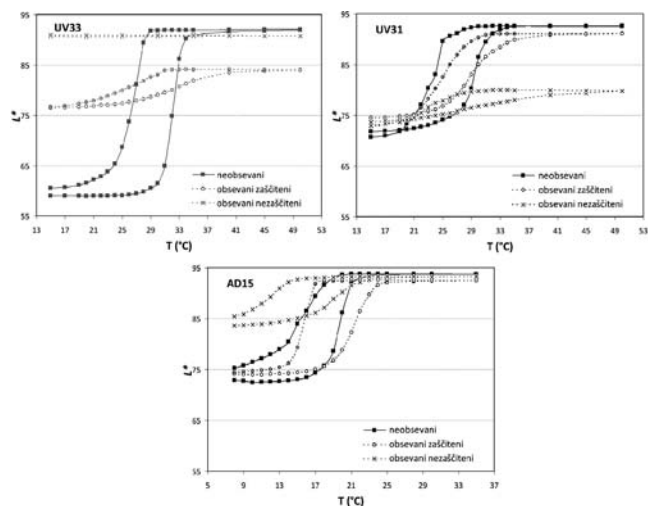
**Slika 7:** Vzorec AD15 v obarvanem (zgoraj) in razbarvanem stanju (spodaj): (a) pred osvetlitvijo, (b) po 24 h osvetljevanja z zaščitnim lakom, (c) po 24 h osvetljevanja brez zaščitnega laka

Vse histerezne zanke se po 24-urni osvetlitvi vzorcev zmanjšajo, njihovi nakloni pa postanejo manjši. Najboljše rezultate je ohranil vzorec AD15 in najslabše UV33. Vzorec UV33, ki ni bil zaščiten in je bil izpostavljen 24 h, je izgubil vse lastnosti dinamične barve.

### 3.3 Fizikalne lastnosti

SEM-posnetki vzorcev lahko razkrijejo samo pigmentne delce, ki se nahajajo na sami površini plasti. Ti delci so navadno prekriti z vezivom, zato jih praviloma ne moremo natančno videti. Več delcev postane vidnih, ko vrhno plast veziva odstranimo s selektivnim jedkanjem v kisikovi plazmi. Z daljšim časom jedkanja odstranjujemo tudi vedno več materiala, hitreje tistega z večjo verjetnostjo za oksidacijo. Na **sliki 9** je prikazana shema jedkanja.

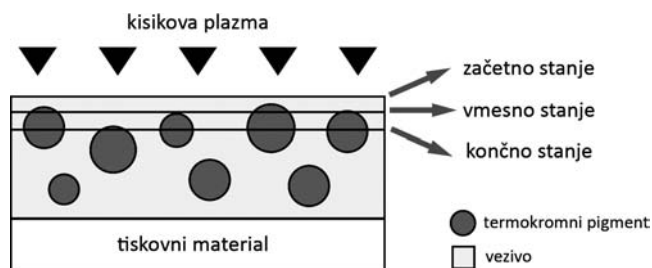
SEM-posnetki površin neosvetljenih in osvetljenih vzorcev UV31 pri različnih časih jedkanja so prika-



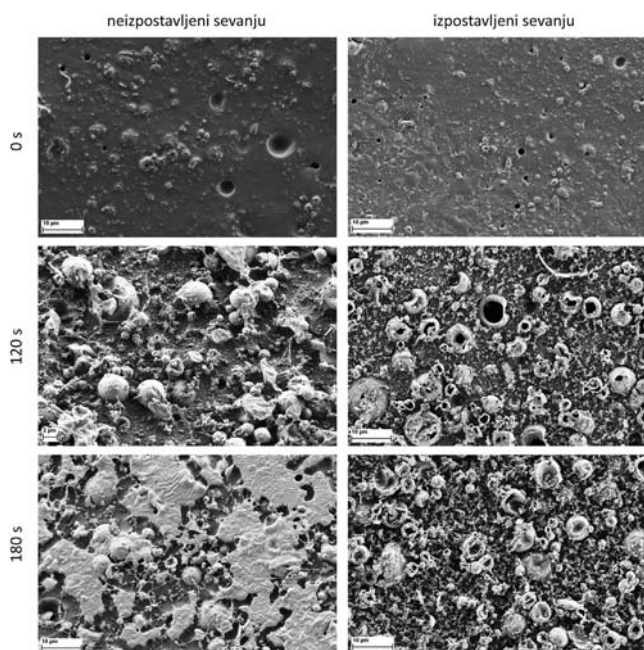
**Slika 8:** Histerezne zanke za vse tri vzorce; polna črta (neizpostavljeni), črtkana črta (izpostavljeni sevanju 24 h)

zani na **sliki 10**. Nejedkana površina je videti zelo podobno, ne glede na to, ali je bil vzorec osvetljen ali ne. Po 120 s jedkanja je med neosvetljenim in osvetljenim vzorcem vidna precejšnja razlika. Na osvetljenem vzorcu je bilo vezivo v celoti odstranjeno, medtem ko so na neosvetljenem ostali večji kosi veziva. Z nadaljnjim jedkanjem smo odstranili še več veziva. Po 180 s jedkanja so postale pri neosvetljenem vzorcu lepo vidne mikrokapsule, pri osvetljenem pa so se poleg veziva odstranjevali tudi polimerni ovoji mikrokapsul. Take poškodbe mikrokapsul pomenijo, da vzorec nepovratno izgubi svoje funkcionalne lastnosti. Poškodovana ovojnica termokromnih kapsul ne ščiti termokromnega kompozita pred zunanjimi vplivi, zato dinamična barvna sprememba ni več možna. Podobne rezultate smo dobili tudi pri drugih dveh vzorcih.

Rezultati jedkanja s kisikovo plazmo kažejo, da so polimerne ovojnice mikrokapsul bolj stabilne za oksidacijo v kisikovi plazmi kot vezivo. Osvetljevanje zmanjša oksidacijsko stabilnost veziva, zato se vrhni sloj odjedka hitreje. Zato lahko sklepamo, da bi vezivo z večjo svetlobno obstojnostjo lahko bolje ščitilo termokromne mikrokapsule.



**Slika 9:** Shema selektivnega jedkanja s kisikovo plazmo



**Slika 10:** SEM-posnetki vzorca UV31; neosvetljeni (levi stolpec) in osvetljeni (desni stolpec), nejedkani (zgornja vrstica), po 120 s jedkanja (srednja vrstica) in po 180 s jedkanja (spodnja vrstica)

#### 4 SKLEPI

Svetlobna obstojnost termokromnih tiskarskih barv je dosti slabša od konvencionalnih barv. Pigmentni delci so sestavljeni iz amorfnih organskih snovi z različnimi stabilnostmi. Naše raziskave kažejo, da so ovojnice pigmentnih mikrokapsul stabilnejše kot vezivo. Dinamične spremembe barve odtisov s termokromnimi tiskarskimi barvami imajo kljub temu precej slabo svetlobno obstojnost.

Analizirali smo vpliv osvetljevanja na obe skrajni stanji vzorcev – popolnoma obarvano in popolnoma razbarvano. Preizkusili smo tri različne rdeče termokromne tiskarske barve, od katerih je bila ena od proizvajalca označena kot tiskarska barva s povečano UV-obstojnostjo. Svetlobno obstojnost smo ovrednotili s tremi barvnimi razlikami:

- med neosvetljenimi in osvetljenimi vzorci v popolnoma obarvanem stanju,
- med neosvetljenimi in osvetljenimi vzorci v popolnoma razbarvanem stanju,
- med popolnoma obarvanim in popolnoma razbarvanim stanjem posameznega vzorca,

kot funkcijami časa osvetlitve. Prvi dve vrednosti se z osvetljevanjem povečata, zadnja pa se zmanjša. Degradacija barve je večja za standardni tiskarski barvi in precej manjša za tiskarsko barvo z izboljšano svetlobno obstojnostjo. Celotni barvni kontrast izboljšane tiskarske barve se po 24 h osvetljevanja

zmanjša na 50 % začetne vrednosti. Ta lastnost se lahko močno izboljša z zaščitno plastjo. Preizkusili smo dva prepustna laka z visoko UV-absorpcijo. Najboljše rezultate smo dobili z uporabo laka, ki absorbira večji delež UV-sevanja. Po 24 h osvetljevanja taka zaščita omogoča ohranitev funkcionalnih barvnih lastnosti vsaj za 30 % začetne vrednosti.

Osvetljevanje v svetlobni komori vpliva na histerne zanke vseh vzorcev. V primerjavi z zankami neosvetljenih vzorcev so zanke izpostavljenih vzorcev precej manjše. Pri daljšem osvetljevanju se lahko zanka praktično popolnoma uniči, zato dinamična barva izgine.

Kadar vezivo pokriva vse termokromne pigmente, jih štiti pred svetlobo za določen čas. Pokazali smo, da svetloba zmanjša verjetnost za oksidacijo veziva. Ta efekt je lahko eden izmed razlogov za slabo obstojnost termokromnih vzorcev. Drugi razlog je slaba stabilnost kompozita v mikrokapsulah. Rezultati kažejo, da bi zaščita funkcionalnega materiala v pigmentnih kapsulah z dobro polimerno ovojnico in zelo stabilnim vezivom lahko dala termokromne tiskarske barve z večjo svetlobno obstojnostjo.

Nadaljnje raziskave so potrebne za razumevanje degradacijskih procesov, ki se odvijajo v vseh komponentah termokromnega odtisa in zaščitnega laka. Zlasti so pomembne reakcije, ki jih svetloba sproži v mikrokapsulah, v polimerni ovojnici in vezivu.

#### 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.

#### 5 Literatura

- [1] A. Seeboth, D. Löttsch, *Thermochromic phenomena in polymers*, Shrewsbury : Smithers Rapra Technology Limited, 2008
- [2] A. Seeboth, A. Klukowska, R. Ruhmann, D. Löttsch, *Chinese Journal of Polymer Science*, 25 (2007) 2, 123–135
- [3] L. D. Small, G. Highberger, *Thermochromic ink formulations and methods of use*. US patent 6139779, 2000
- [4] M. A. White, M. LeBlanc, *Journal of Chemical Education*, 76 (1999) 9, 1201–1205
- [5] R. Kulčar, M. Friškovec, N. Knešaurek, B. Sušin, M. Klanjšek Gunde, *Proceedings of the 36th International Research Conference of iargai*, 36 (2009) 429–434
- [6] R. Kulčar, M. Friškovec, N. Hauptman, A. Vesel, M. Klanjšek Gunde, *Dyes and Pigments*, 86 (2010) 3, 271–277
- [7] CIE Publication x015:2004, *Colorimetry*, 3rd ed., CIE Central Bureau, Dunaj, 2004