

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Katarina JENKO

**IZDELAVA ZAŠČITNEGA PREMAZA ZA
TEMPERATURNE INDIKATORJE**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, februar 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

IZDELAVA ZAŠČITNEGA PREMAZA ZA TEMPERATURNE INDIKATORJE

Magistrsko delo

Študentka: Katarina JENKO

Študijski program: Tehnologija polimerov

Mentor: izr. prof. dr. Matjaž KUNAVER

Somentorica: viš. znan. sod. dr. Marta KLANJŠEK GUNDE

Slovenj Gradec, februar 2022

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Matjažu Kunaverju in somentorici viš. znan. sod. dr. Marti Klanjšek Gunde za pomoč in usmeritev pri izdelavi magistrskega dela. Zahvaljujem se podjetju MyCol, d. o. o., za možnost izvedbe eksperimentalnega dela, uporabe laboratorijske opreme in finančne podpore, prav tako se zahvaljujem sodelavcem za podporo in lažjo izvedbo magistrskega dela. Hvala tudi Fakulteti za tehnologijo polimerov za uporabo FT-IR in Kemijskemu inštitutu za uporabo optičnega mikroskopa, SEM in tenziometra. Iskrena hvala vsem domačim, predvsem partnerju Aljažu, za podporo v času izobraževanja.

Iskrena hvala vsem!

IZJAVA

Podpisana Katarina Jenko izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

POVZETEK

Izdelava zaščitnega premaza za temperaturne indikatorje

Glavna lastnost ireverzibilne termokromne tiskarske barve je, da se pri aktivacijski temperaturi barva spremeni nepovratno iz bele v obarvano stanje. To lastnost izkoriščamo za temperaturne indikatorje, ki beležijo segrevanje prek aktivacijske temperature. Vendar pa lahko vpliv vode ali vlage zmanjša ali celo zavira obarvanost, torej lahko močno vpliva na funkcionalnost temperaturnega indikatorja. V magistrskem delu je predstavljena učinkovitost različnih komercialnih in laboratorijsko pripravljenih zaščitnih premazov, nanesenih na natisnjeno termokromno indikatorsko plast. Tem premazom smo določili kemijsko sestavo s pomočjo spektrometra FT-IR in jih nanesli na temperaturne indikatorje. Površinske lastnosti smo proučevali s pomočjo optičnega mikroskopa in SEM. Obarvanje in obstojnost obarvanja na vodo in vlago smo merili s spektrometrom i-1. Hidrofobnost smo določili z merjenjem kontaktnega kota, testirali pa smo tudi adhezijo na tiskovno podlago. Iz rezultatov ugotovimo, da pokrivna zaščitna plast lahko zavira ali pa predhodno aktivira temperaturni indikator. Najboljše rezultate smo dobili pri kombinaciji nanoceluloze in silana. Nanoceluloza dobro pokrije površino indikatorja in nudi dobre barijerne lastnosti, silan pa zagotavlja hidrofobnost pri neaktiviranem in aktiviranem indikatorju. Tako smo dosegli želene ciljne vrednosti, saj pokrivna plast ne zavira obarvanja, zagotavlja hidrofobnost, vpliv kapljice vode pa je manjši kot pri indikatorju brez pokrivne plasti.

Ključne besede:

Termokromna tiskarska barva, polimerna zaščitna plast, hidrofobnost, kontaktni kot, barvna razlika.

SUMMARY

Production of protective coating for temperature indicators

The main feature of irreversible thermochromic inks is that the colour changes irreversibly from white to a coloured state at the activation temperature. This is used for temperature indicators that show whether the object has been heated above the activation temperature. However, the influence of water or moisture can reduce or even prevent the colour change, which can greatly affect the functionality of the temperature indicator. In this master thesis, the effectiveness of different commercial and laboratory-made protective coatings on a printed thermochromic indicator layer is investigated. The chemical composition of the coatings was determined using a FT-IR spectrometer before application to the temperature indicators. Surface properties of the protected indicator were investigated using an optical microscope and SEM. Colour changes and colour fastness to water and moisture were measured using the spectrometer i-1. Hydrophobicity was determined by measuring the contact angle, and adhesion to the substrate was also tested. From the results, it appears that the covering protective layer can inhibit or pre-activate the temperature indicator. The best results were obtained with a combination of nanocellulose and silane. Nanocellulose covers the surface of the indicator very well and provides good barrier properties, while silane provides hydrophobicity when the indicator is not activated and after its activation. We achieved the desired target values because the cover layer does not inhibit the colour change, provides hydrophobicity and the effect of the water droplet is less harmful than with the indicator without cover layer.

Keywords:

Thermochromic printing ink, polymer protective coating, hydrophobicity, contact angle, color difference.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis splošnega področja dela	1
1.2 Cilji in hipoteze ter omejitve magistrskega dela	2
1.3 Metode magistrskega dela	2
1.4 Kratak opis celotnega dela	3
2 TEORETIČNI DEL	5
2.1 Termokromizem	5
2.1.1 Termokromni materiali	5
2.1.2 Opis delovanja reverzibilnega temperaturnega indikatorja	5
2.1.3 Opis delovanja ireverzibilnega temperaturnega indikatorja	7
2.2 Tiskarska barva	9
2.3 Zaščitni polimerni premaz	9
2.3.1 Hidrofobnost	10
2.3.2 Možni zaščitni premazi	10
2.4 Analizne metode	12
2.4.1 Infrardeča spektroskopija	12
2.4.2 Merjenje barve	13
2.4.3 Merjenje kontaktnega kota	14
3 EKSPERIMENTALNI DEL	16
3.1 Uporabljeni materiali	16
3.1.1 Podlaga	16
3.1.2 Indikatorska plast	16
3.1.3 Zaščitna plast	17
3.1.4 Funkcionalni dodatki	18
3.2 Priprava vzorcev	19
3.2.1 Indikatorska plast	20
3.2.2 Nanos zaščitne plasti	20
3.3 Lastnosti zaščitne plasti	22
3.3.1 Kemijske lastnosti	22
3.3.2 Viskoznost	22
3.4 Lastnosti temperaturnega indikatorja	22
3.4.1 Adhezija	23
3.4.2 Površinske lastnosti temperaturnega indikatorja	24
3.4.3 Obstojnost obarvanja	24
3.4.4 Obstojnost na vodo	25
3.4.5 Testiranje občutljivosti na vlago	25
3.4.6 Testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota	26
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	28
4.1 Lastnosti zaščitne plasti	28
4.1.1 Kemijske lastnosti	28
4.1.2 Viskoznost	32

4.2 Lastnosti temperaturnega indikatorja _____	34
4.2.1 Adhezija _____	34
4.2.2 Površinske lastnosti temperaturnega indikatorja _____	35
4.2.3 Obstočnost na vodo _____	38
4.2.4 Testiranje občutljivosti na vlago _____	41
4.2.5 Testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota _____	44
5 SKLEP _____	49
SEZNAM LITERATURE IN VIROV _____	51
SEZNAM SLIK _____	54
SEZNAM TABEL _____	56
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	57
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	58
PRILOGE _____	59
Priloga 1: DTA Wukoseal® 805 _____	59
Priloga 2: DTA Wukoseal® 1512 _____	60

1 UVOD

1.1 Opis splošnega področja dela

Vedno več pozornosti se usmerja na nove izdelke z novimi funkcionalnostmi in visoko dodano vrednostjo. Tukaj nas zanimajo predvsem tankoplastni izdelki, ki se zaradi ekonomskih razlogov najpogosteje izdelujejo s tiskom ali premazovanjem v rola-rola procesu (R2R, angl. roll to roll process). Mednje sodijo tiskane naprave (senzorji, zasloni) in elektronske naprave (tranzistorji, baterije, kondenzatorji), ki vsebujejo funkcionalni material (npr. polprevodni ali prevodni), apliciran na različne papirne podlage ali polimerne folije. Poleg naštetih izdelkov so na trgu med bolj zanimivimi tudi termokromni (TK) materiali, ki se lahko uporabijo za različne napredne aplikacije, kot je nadzor temperature, kar lahko služi za nadzor kakovosti [1].

TK-tiskarske barve vsebujejo TK-aktivne snovi, ki so dispergirane v ustreznem vezivnem sistemu. V splošnem so zelo občutljive na zunanje vplive, ki lahko poslabšajo ali celo zavirajo njihovo funkcionalnost, to je temperaturno odvisno obarvanje. Pogosto predstavlja veliko težavo vlaga, kateri se ob normalnih pogojih uporabe končnih izdelkov ne moremo izogniti. Med neželene zunanje vplive sodijo tudi: sprememba pH, svetlobna občutljivost, prisotnost topil, mehanska abrazija itd. Te vplive lahko zmanjšamo ali pa nekatere celo odpravimo z nanosom ustreznega zaščitnega premaza [1].

Zaščitni premaz mora nuditi izboljšanje bariernih lastnosti pred vlago, maščobo, kisikom iz zraka in zaščito pred mehansko abrazijo. Poleg tega mora biti kompatibilen s TK-plastjo oz. indikatorsko plastjo. To pomeni, da ne sme protonirati spodnje indikatorske plasti, saj bi s tem obarval indikatorsko plast, in ne sme preprečiti temperaturno odvisne spremembe barve, saj bi s tem uničil osnovno funkcijo delovanja temperaturnega indikatorja. Aplikacija zaščitnega premaza mora biti enostavna, po možnosti izvedljiva s tiskom, takoj po tisku in sušenju indikatorske plasti. Pri nanosu se mora tvoriti homogena plast enakomerne debeline brez večjih defektov. Med sušenjem oz. utrjevanjem ne sme priti do pokanja ali luščenja s TK-plasti ali tiskovne podlage. Sušenje mora potekati pri nižji temperaturi, kot je aktivacijska temperatura, pri kateri se indikator nepovratno obarva, oz. še bolje, pri sobnih pogojih.

V podjetju MyCol, d. o. o., smo razvili različne ireverzibilne TK-tiskarske barve za potrebe nadzora segrevanja prek vnaprej znane nazivne temperature, ki smo jih s pomočjo sitotiska natisnili na dve različni samolepilni podlagi (polipropilensko oz. PP-folijo in papir). Naloga magistrskega dela je razviti zaščitni premaz, primeren za take temperaturne indikatorje. Naš izhodiščni material je torej natisnjena TK-tiskarska barva, na katero smo nanесли eno ali več plasti preiskovanih zaščitnih premazov. Na razpolago smo imeli štiri različne osnovne materiale (dve različni tiskovni podlagi in dve različni ireverzibilni TK-tiskarski barvi). Testirali smo osem komercialno dostopnih

zaščitnih premazov in pet premazov, narejenih v laboratoriju, s katerimi smo poskusili doseči želeno vodoodbojnost ob pogoju polne kompatibilnosti z indikatorsko plastjo.

1.2 Cilji in hipoteze ter omejitve magistrskega dela

Glavni cilj je bil najti ustrezen zaščitni premaz, ki bo opravljal svojo funkcijo, torej zaščito proti vodi, vlagi in mehanski abraziji, in ne bo zaviral osnovne funkcije delovanja temperaturnega indikatorja.

Vmesni cilji pa so bili:

- natisniti tiskarsko barvo na primerno tiskovno podlago,
- pripraviti zaščitne premaze v laboratoriju in spremljati njihovo viskoznost,
- najti optimalno metodo za nanos zaščitnih premazov na natisnjene ireverzibilne temperaturne indikatorje,
- analizirati aktiviran in neaktiviran temperaturni indikator (adhezija, površinske lastnosti, kontaktni kot vode, vpliv kapljice vode, vpliv vlage),
- analizirati zaščitno plast na aktiviranem in neaktiviranem temperaturnem indikatorju (adhezija, površinske lastnosti, kontaktni kot vode, vpliv kapljice vode, vpliv vlage).

Predpostavljamo, da bomo z zaščitnim premazom izboljšali barierne in mehanske lastnosti indikatorske plasti. Zaščitni premaz ne sme vplivati na osnovno funkcijo delovanja indikatorske plasti, to je na aktivacijo oz. obarvanje pri specifični temperaturi.

Z različnimi dodatki bomo optimirali uspešnost nanašanja in kakovost zaščitnega premaza ter zagotovili potrebno vodoodbojnost temperaturnega indikatorja. Uporabili bomo take dodatke, ki ne bodo zmanjšali ali preprečili osnovne funkcije delovanja indikatorske plasti.

Zaradi različnih reoloških lastnosti posameznih zaščitnih premazov pričakujemo težave pri nanašanju na natisnjene indikatorske plasti. Zato pričakujemo, da bo vsako formulacijo treba preizkusiti in optimirati z ustreznimi dodatki, da se bodo dosegle ugodne lastnosti za aplikacijo.

1.3 Metode magistrskega dela

Pri pripravi magistrskega dela smo:

- zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja polimernih premazov,
- pripravili izbor najugodnejše samolepilne tiskovne podlage,
- natisnili dve vrsti ireverzibilnih temperaturnih indikatorjev (sitotisk),
- ovrednotili adhezijo in površinske lastnosti (z optičnim mikroskopom in SEM) temperaturnega indikatorja,
- ovrednotili posledice vode in vlage na delovanje temperaturnih indikatorjev:
 - z barvno metriko – merjenje vpliva posušene vodne kapljice pred aktivacijo in po njej v obarvanem stanju,

- z barvno metriko – merjenje vpliva vlage na aktiviran in neaktiviran indikator v obarvanem stanju,
- s tenziometrom – merjenje kontaktnega kota vode na aktiviranem in neaktiviranem indikatorju,
- pripravili izbor različnih komercialno dostopnih transparentnih premazov za temperaturne indikatorje, ki smo jih v nadaljevanju karakterizirali z metodo FT-IR,
- pripravili različne transparentne zaščitne premaze s funkcionalnimi aditivi za izboljšanje vodoodbojnosti in mehanskih lastnosti,
- s komercialnimi in v laboratoriju pripravljenimi zaščitnimi premazi smo premazali osnovni natisnjen material z različnimi metodami,
- ovrednotili temperaturni indikator z zaščitnim premazom:
 - s testom adhezije,
 - z optičnim mikroskopom in SEM – ugotavljanje kakovosti zaščitne plasti (površinska struktura – prisotnost površinskih defektov),
 - z barvno metriko – merjenje vpliva zaščitne plasti na funkcionalnost temperaturnega indikatorja,
 - z barvno metriko – merjenje vpliva posušene vodne kapljice pred aktivacijo in po njej na obarvanje,
 - z barvno metriko – merjenje vpliva vlage na aktiviran in neaktiviran indikator na obarvanje,
 - s tenziometrom – merjenje kontaktnega kota vode na aktiviranem in neaktiviranem indikatorju.

Magistrsko delo je bilo izvedeno v podjetju MyCol, d. o. o., v Ljubljani, z izjemo merjenja na spektrometru FT-IR, ki je potekalo na Fakulteti za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu, in uporabo tenziometra, optičnega mikroskopa in SEM na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

1.4 Kratek opis celotnega dela

Magistrsko delo zajema: teoretični del, eksperimentalni del, rezultate z diskusijo in sklep.

V teoretičnem delu so predstavljene osnove termokromizma, ki zajemajo podrobnejši opis termokromnih materialov ter razlago delovanja reverzibilnih in ireverzibilnih temperaturnih indikatorjev. V nadaljevanju je opisana sestava tiskarske barve, omenjene so omejitve in potrebe po zaščitni prekrivni plasti. Sledi teoretičen opis hidrofobnosti in možnih polimernih zaščitnih premazov, razdeljenih po skupinah: silikoni, akrili, voski, dodatki za spremembo površine in trdni dodatki (nanoceluloza, Aerosil 200). Opisane so tudi osnove delovanja uporabljenih analiznih metod: infrardeča spektroskopija, merjenje barve in merjenje kontaktnega kota.

V eksperimentalnem delu so opisani materiali, uporabljeni za podlago, indikatorsko in zaščitno plast. Podrobneje je opisana priprava vzorcev (tisk indikatorske plasti in nanos zaščitne plasti). V nadaljevanju sledijo opisi izvajanja meritev zaščitne plasti

(analiza kemijskih lastnosti in merjenje viskoznosti) in temperaturnega indikatorja (adhezija, površinske lastnosti, obstojnost obarvanja, obstojnost na vodo, občutljivost na vlago, testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota).

V nadaljevanju so prikazani rezultati z diskusijo, v sklepu pa so podane ugotovitve iz dobljenih rezultatov celotnega magistrskega dela.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Termokromizem

Kromizem je pojav, pri katerem material zaradi spremembe v okolici oz. zaradi zunanjega vpliva spremeni barvo. Sprememba barve nastane zaradi spremembe temperature (termokromizem), svetlobe (fotokromizem), pH (halokromizem) ali pritiska (mehanokromizem) [2].

Termokromizem je lastnost nekaterih materialov, da ob prehodu aktivacijske temperature spremenijo barvo. Sprememba je lahko nepovratna (ireverzibilna) ali povratna (reverzibilna). Ireverzibilna sprememba barve se zgodi le enkrat, takrat, ko je prvič presežena aktivacijska temperatura. Spremenjena barva se ohrani tudi, če že segreti vzorec večkrat segrevamo in ohlajamo. Reverzibilna sprememba barve pa je povratna, to pomeni, da se barva povrne v prvotno stanje, spremembo barve pa lahko ponavljamo s ponovnim segrevanjem in ohlajanjem. Ne glede na to, kolikokrat tak reverzibilni TK-material segrevamo in ohlajamo, je njegova barva odvisna od temperature okolice [3].

2.1.1 Termokromni materiali

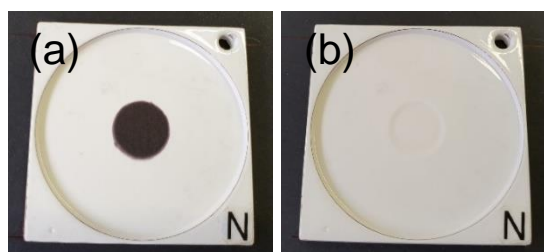
TK-materiali so lahko organski ali anorganski. Večja pozornost se usmerja v organske, to so npr. tekoči kristali, konjugirani polimeri in zlasti kompoziti na osnovi levko barvil. V tem delu obravnavamo organske TK-snovi, in sicer kompozite na osnovi levko barvil. Glavne komponente teh so: levko barvilo, topilo in razvijalec. Levko barvilo je posebna vrsta barvila, ki je lahko odvisno od naboja (v okolici) v obarvanem ali neobarvanem stanju. Tipičen primer takega barvila je kristal vijolični lakton (CVL, angl. crystal violet lactone), ki je najpogosteje omenjan zlasti v literaturi raziskav TK-efekta. Njegova barva je odvisna od naboja v okolici. Ko se kovalentna vez v levko obroču pretrga (npr. zaradi protonacije), se CVL obarva iz rahlo rumene v modro. Če nato protone odstranimo oz. dodamo presežek elektronov, se ponovno tvori kovalentna vez in levko obroč je sklenjen, kot dokaz pa opazimo razbarvanje (iz modre v rahlo rumenkasto). V reverzibilnem TK-sistemu potekata temperaturno odvisna protonacija in deprotonacija CVL, kar je osnovni (aktivni) del tipičnega reverzibilnega TK-materiala [4, 5].

2.1.2 Opis delovanja reverzibilnega temperaturnega indikatorja

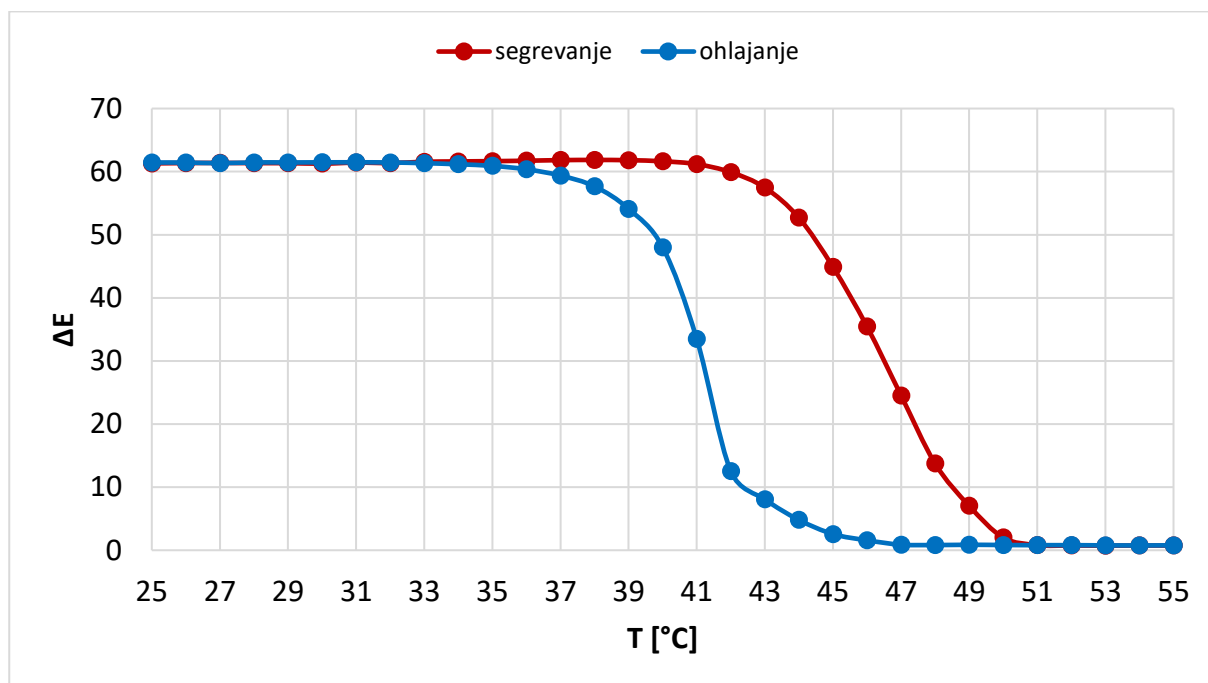
Reverzibilni temperaturni indikator je možno uporabiti večkrat, saj se barva spremeni pri določeni temperaturi in povrne v prvotno barvno nianso pri nekoliko nižji temperaturi, ko se indikator ohladi. To pomeni, da se pri aktivacijski temperaturi barva spremeni. Zamik obeh temperatur je odvisen od TK-sistema in pove barvno histerezo sistema. Barvna sprememba se zgodi vedno, ko se sistem segreje preko ali ohladi pod aktivacijsko temperaturo. Indikator deluje ne glede na število ciklov, zato ga lahko neprestano segrevamo in ohlajamo. Obarvanje je odvisno od levko barvila, ki lahko

daje modro, črno, rdeče, zeleno, rumeno, magenta barvo itd. Odvisno od ostalih sestavin uporabljenega materiala je lahko aktivacijska temperatura zelo različna [6].

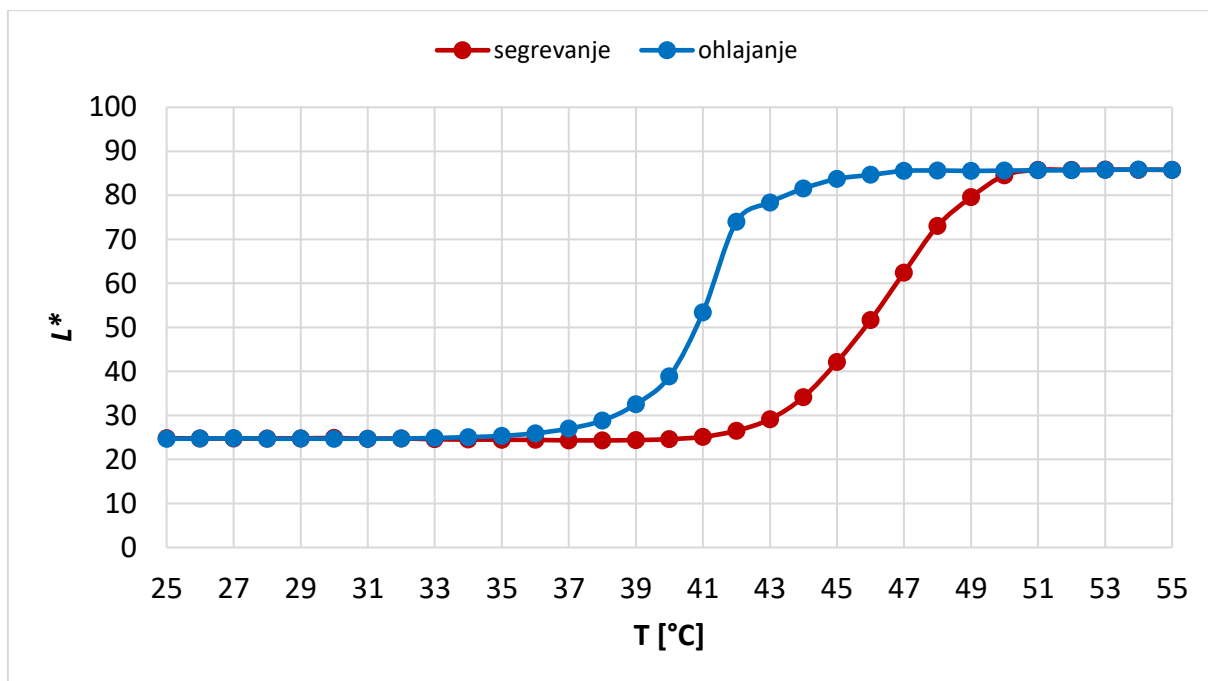
Primer je kompozit s črnim levko barvilom, kot je prikazan na sliki 1. Ta prikazuje obarvano stanje pri sobni temperaturi in razbarvano stanje, ko je kompozit segret na 55 °C. Natančnejši potek obarvanja in razbarvanja prikazuje slika 2; ΔE je barvna razlika med začetnim (pri 25 °C) in končnim stanjem (55 °C). Do vidne spremembe pri segrevanju pride pri 44 °C, pri ohlajanju pa pri 43 °C. Slika 3 prikazuje spremembo v svetlosti (L^*), vrednost 0 predstavlja črno, 100 pa belo. Na sliki 4 je prikazano, da je vzorec pri 25 °C rahlo zelenkast ($a^* < 0$), s segrevanjem pa se barva na začetku spreminja v intenzivno rdečo ($a^* > 0$), nato pa, ko doseže končno razbarvanje ($T = 49$ °C), gre rdeča barva proti 0 ($a^* > 0$), rumena ($b^* > 0$) pa se bistveno ne spremeni. Pri ohlajanju pa je potek barvne spremembe ravno obraten.



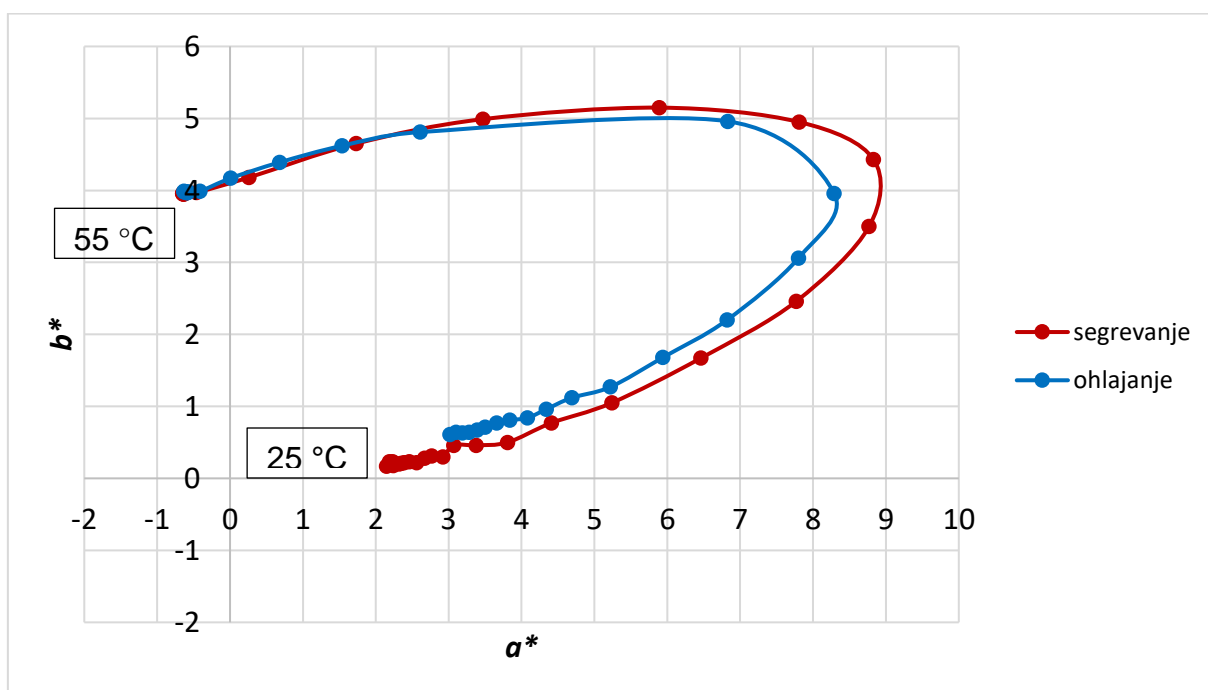
Slika 1: (a) Vzorec reverzibilnega TK-kompozita s črnim levko barvilom v obarvanem stanju pri 25 °C, (b) isti vzorec v razbarvanem stanju pri 55 °C



Slika 2: Barvna razlika (ΔE) vzorca, ki nastane zaradi dinamičnega segrevanja in ohlajanja pri hitrosti 2 °C/min, v območju med 25 in 55 °C



Slika 3: Odvisnost svetlosti (L^*) od temperature, določene pri dinamični meritvi, pri temperaturah med 25 in 55 °C in hitrosti 2 °C/min



Slika 4: Barvne vrednosti a^* , b^* , dobljene pri statični meritvi vzorca pri temperaturah med 25 in 55 °C in hitrosti 2 °C/min





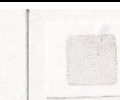
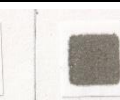
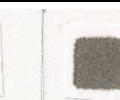
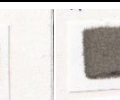
2.1.3 Opis delovanja ireverzibilnega temperaturnega indikatorja

Ireverzibilni temperaturni indikator spremeni barvo samo enkrat, to je, ko se prvič segreje preko aktivacijske temperature, zato je namenjen enkratni uporabi, to je beleženju, da se je zgodila temperaturna sprememba preko nadzorne temperature

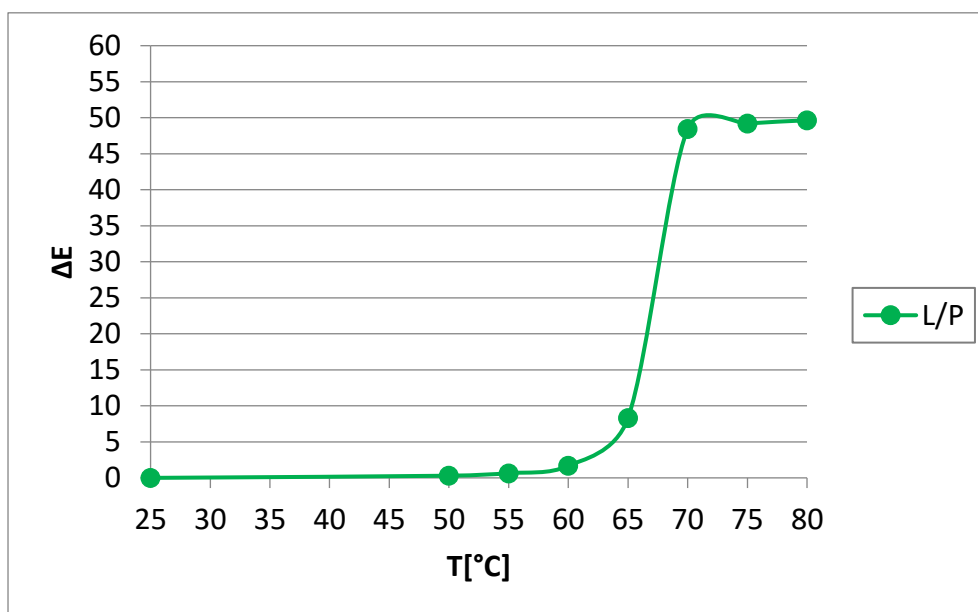
(aktivacijske temperature). V našem primeru se pri segrevanju pri aktivacijski temperaturi barva spremeni iz bele v obarvano stanje in se nato ne glede na število ciklov ohlajevanja ali segrevanja bistveno ne spremeni. Kakor pri reverzibilnih indikatorjih je tudi pri ireverzibilnih barva obarvanega stanja odvisna od levko barvila, ki je lahko modro, črno, rdeče, zeleno, rumeno, magenta itd. Ostale snovi, ki jih uporabimo za pripravo TK-aktivnega materiala, določajo aktivacijsko temperaturo.

Ireverzibilni temperaturni indikator v osnovnem (neobarvanem) stanju imenujemo tudi neaktiviran indikator. Ko ga segrejemo preko aktivacijske temperature, se tak indikator nepovratno obarva. Tako obarvan indikator imenujemo aktiviran indikator.

Podjetje MyCol, d. o. o., razvija indikatorje za hladno verigo in za uporabo v procesih segrevanja. V tem delu se bomo osredotočili na indikatorje segrevanja z aktivacijsko temperaturo 70 °C. Delovanje vzorcev je prikazano na sliki 5 in 6, ki prikazujeta statičen način merjenja vzorca L/P v laboratorijski pečici (15 minut pri nazivni temperaturi). Pri takem načinu merjenja je vsaka točka na grafu dobljena z drugim vzorcem, ki pa je natisnjen z isto ireverzibilno TK-tiskarsko barvo na enako tiskovno podlago pri popolnoma enakih pogojih tiska. Pri takem načinu merjenja je merska napaka zelo majhna in je praviloma lahko posledica lokalnih nepravilnosti v samem vzorcu. Slika 6 kaže, da dosežemo polno obarvanje vzorca TK-indikatorja pri temperaturi 70 °C.

T [°C]	25	50	55	60	65	70	75	80
L/P								

Slika 5: Videz vzorcev L/P po segrevanju v laboratorijski pečici



Slika 6: Prikaz barvne razlike (ΔE), ki nastane na vzorcu L/P zaradi segrevanja v laboratorijski pečici (v odvisnosti od temperature pečice)

2.2 Tiskarska barva

Tiskarska barva mora ustrezati posebnim zahtevam za aplikacijo s tiskom, kar pomeni, da mora imeti ustrezne reološke lastnosti. Za uporabo v sitotisku so najbolj pomembni gostota, homogenost, velikost delcev, kompatibilnost s tiskovno podlago, ustrezno sušenje in enostavno čiščenje tiskarskega sita (z vodo).

Reverzibilna TK-tiskarska barva je praviloma sestavljena iz: veziva, polnila oz. dodatkov in aktivne komponente. Aktivna komponenta (TK-kompozit) je praviloma mikrokapsulirana v tiskarski barvi. Velikost kapsul je med 2 in 30 μm .

Ireverzibilna TK-tiskarska barva je načeloma podobna reverzibilni. Ko jo natisnemo na ustrezno tiskovno podlago, dobimo (ireverzibilni) temperaturni indikator. Lastnosti takega indikatorja so: fleksibilnost (upogljivost), uporaba je zelo enostavna, pri delovanju ni potrebno napajanje, cenovno je zelo ugoden, posebno pri velikih serijah, enostavno recikliranje praviloma skupaj z embalažo, uporaba na praktično vseh razumno gladkih površinah in tudi na težko dostopnih mestih.

2.3 Zaščitni polimerni premaz

V naših TK-tiskarskih barvah uporabljamo vezivo na vodni osnovi. V obravnavanem primeru je uporabljena vodna raztopina hidroksietil celuloze (HEC). Njena glavna lastnost je ta, da je reverzibilno topna v vodi. Omogoča tudi dobro adhezijo indikatorske plasti na tiskovno podlago (ki je papir ali PP-folija). Pojavi pa se problem pri uporabi natisnjenih indikatorjev, saj ne smejo priti v stik z vodo. Izkaže se namreč, da vlaga oz. voda poslabša delovanje indikatorja. Problem je prikazan na sliki 7.

Zaradi teh problemov potrebujemo primerno zaščitno plast, ki:

- mora biti vodoodbojna (hidrofobna),
- mora imeti dobre barierne lastnosti (da ne prepušča vode),
- ne sme zavirati obarvanja pri aktivacijski temperaturi (70 °C),
- ne sme predhodno aktivirati obarvanja (pod aktivacijsko temperaturo (70 °C)).

Prikaz vpliva vode na temperaturni indikator prikazuje slika 7. B/P predstavlja tiskarsko barvo z razvijalcem B, natisnjeno s sitotiskom na papirno (P) podlago. Najprej kapnemo kapljico na neaktiviran indikator B/P, ga posušimo in nato segrevamo. Tu vidimo, da dobimo neobarvan del indikatorja na področju, kjer se je pred aktivacijsko temperaturo kapljica posušila. Drugič kapnemo kapljico na aktiviran (obarvan) indikator B/P. Na posušenem vzorcu opazimo, da je prav tako v področju posušene kapljice vidna sprememba, indikator se tam razbarva. Poskus nazorno kaže vpliv vode na neaktivirani in aktivirani indikator. Podobne efekte dobimo tudi na drugih nezaščitenih indikatorjih (B/F, L/P in L/F).

	Vodna kapljica na neaktiviranem indikatorju				Vodna kapljica na aktiviranem indikatorju			
	Osnova	Kapljica	Posušeno	Segrevano	Osnova	Segrevano	Kapljica	Posušeno
B/P								

Slika 7: Prikaz vpliva kapljice vode na temperaturni indikator B/P

2.3.1 Hidrofobnost

Hidrofobni premazi imajo številne prednosti, kot so: zmanjšano zadrževanje umazanije, samočiščenje, izboljšana odpornost na vlago in korozijo, podaljšana življenjska doba premaza in boljša zaščita podlage [7].

V naravi najdemo več primerov superhidrofobnih in hidrofobnih površin. Ena izmed najbolj zanimivih je površina lotosovega lista, saj je kontaktni kot vode na površini večji od 150° . Lotosov list ima torej hidrofobno vodoodbojno dvojno strukturo, zaradi katere ima samočistilne lastnosti. Ko dežuje in kapljice vode padajo na list, opazimo zmanjšano kontaktno površino in oprijem med listom in vodo, zato se kapljice z lista zlahka odkotalijo, spotoma pa poberejo umazanijo oz. prah. Ta dvojna struktura (mikronske velikosti) je oblikovana na površini rastline in je sestavljena iz igličastih izrastkov, prekritih z voskom. Izbokline, prevlečene z voskom, so velikosti od 10 do 20 μm . Ti voski so hidrofobni in tvorijo zgornjo plast dvojne strukture. Nekatere rastline so superhidrofobne in imajo kontaktni kot vode na površini večji od 160° , kar pomeni, da je le 2–3 % površine vodne kapljice v stiku s površino rastline. Če je površina stika vode s površino rastline manjša od 0,6 %, to vodi do samočistilnega učinka [7].

2.3.2 Možni zaščitni premazi

Silikoni

Silikoni se široko uporabljajo v premazni industriji kot materiali za zaščito in vodoodbojnost. Uporablja se silikonske polimere kot dodatke in silikonske smole kot glavno komponento oz. vezivo. Silikonski polimeri se uporabljajo za lažje nanašanje barv, zaradi površinskih lastnosti (barva lahko omoči podlago, pri sušenju pa tvori gladko površino). Bolj pogosto se uporabljajo silikonske smole, ki so glavni sestavni del premaza – vezivo ali sovezivo. Silikonske smole so odporne proti vremenskim vplivom pri premazih za kovine, zagotavljajo vodoodbojnost na zidnih površinah. Imajo večjo odpornost na visoke temperature, zato se uporabljajo v barvah za pečice, dimnike, žare, avtomobilske izpuhe [8].

Akrili

Akrili so poliestri na osnovi akrilne kisline, ki nastane s polimerizacijo akril akrilatnega estra. Fizikalne lastnosti akrila (sijaj, trdota, oprijem in prožnost) je mogoče spremeniti s spreminjanjem sestave mešanice monomerov, ki se uporabljajo v postopku

polimerizacije. Možno jih je uporabiti v formulacijah na osnovi organskih topil, na vodni osnovi, v prašni in radiacijsko utrjujočih premazih. Uporablja se v industriji površinskih premazov in barv, v letalski in avtomobilski industriji, v tekstilni industriji in v papirništvu [9].

Voski

Lastnosti voskov [10]:

- voski so trdne snovi s tališčem nad 40 °C (običajno med 50 in 160 °C),
- imajo nizko viskoznost taline (običajno pod 10 Pa s pri 10 °C),
- stalijo se brez razgradnje,
- lahko jih poliramo pod rahlim pritiskom.

Ker so voski trdni, jih uporabljamo kot dodatke/aditive v ustreznih suspenzijah. Lahko so v dveh oblikah, fino dispergirani voski v tekočem nosilcu (voda ali organsko topilo) ali mikronizirani (angl. micronized) voski v obliki prahu. Mikronizirani voski v obliki prahu so idealni za aplikacije brez topil (npr. prašni premazi (angl. powder coatings)). Aditivi so lahko sestavljeni iz več različnih vrst voskov, kar omogoča doseganje želenih lastnosti [10].

Dodatki za spremembo površine

Defekti (napake) na površini plasti se lahko pojavijo med nanosom premaza in po njem. Te napake poslabšajo optične lastnosti premaza in sposobnost, da bi tak premaz ustrezno zaščitil podlago. Najbolj tipične napake so: slabo omočenje podlage, nastanek kraterja, nastanek Bernardovih celic, razlivanje (angl. flooding), nastanek površine v obliki pomarančne lupine (angl. non-optimal flow – orange peel). Zelo pomemben parameter, ki vpliva na te pojave, je površinska napetost uporabljenih materialov. Torej razlike v površinskih napetostih med plastjo in podlago, ki vodijo do teh površinskih napak. Vzrok v razliki površinskih napetosti je lahko [11]:

- v sistemu (izhlapevanje topila ali pa zamreževanje smole),
- zaradi zunanjih virov (prašni delci, kontaminacija podlage, način aplikacije).

Za preprečevanje nastanka teh napak na površini se uporabijo dodatki. Dodatki spremenijo površinsko napetost premaza in/ali zmanjšajo razlike v površinski napetosti plasti in podlage. V osnovi so sestavljeni iz polisiloksanov ali poliakrilatov, ki odvisno od kemijske strukture močno zmanjšajo površinsko napetost tekočega premaza oz. tiskarske barve v našem primeru. Prav tako izboljšajo omočenje površine in preprečujejo nastanek kraterjev, lahko pa delujejo tudi kot antipenilci oz. protipenilci [11].

Trdni dodatki: nanoceluloza, Aerosil 200

Nanokristalinična celuloza je lahka trdna snov, pridobljena iz rastlin, natančneje iz nanovlaken celuloze. Prečne dimenzije se gibljejo od 5 do 20 nm, vzdolžne pa od 10

nm do 1 μm . Lastnosti nanoceluloze: je lahka, električno prevodna, nestrupena, kristalna, je prozorna in nepropustna za plin, lahko se proizvaja v velikih količinah (na ekonomičen način), ima zelo visoko natezno trdnost (osemkrat večjo od jekla), je zelo vpojna itd. Ima zelo širok spekter uporabe: v farmacevtski, kozmetični, prehrabni, papirni in medicinski industriji [12].

Silicijev dioksid, natančneje Aerosil 200 (Evonik), je sredstvo proti sprijemanju (angl. anti-caking) in aglomeraciji, deluje kot dispergator in zgoščevalno sredstvo, preprečuje posedanje, prezgodnjo reakcijo in staranje barvil v prahu, pomaga izboljšati homogeno porazdelitev pigmentov v barvi. Uporablja se v kozmetiki za preoblikovanje olj v viskozne gele. Z njegovo uporabo lahko dosežemo psevdoplastično obnašanje (npr. pri zobni pasti) [13].

2.4 Analizne metode

2.4.1 Infrardeča spektroskopija

Infrardeča (IR) spektroskopija se uporablja za kemijsko identifikacijo snovi, zlasti organskih. Med take aplikacije sodi tudi analiza barvil in pigmentov, v nekaterih primerih pa tudi njihova identifikacija v matrici [5].

Infrardeči spektri so običajno prikazani kot graf intenzitete (absorbance ali transmisije) v odvisnosti od valovnega števila, pri katerem se zgodi nihanje vezi ali funkcionalnih skupin v snovi. Za vzbuditev teh nihanj mora molekula imeti dipolni moment, ki se pokaže pri spremembi dolžine vezi ali kota vezi. Interakcija IR-sevanja s temi nihanji povzroča absorpcijske pasove, ki jih prikazuje spekter. Tako dobimo primarne podatke za kvalitativno identifikacijo spojine.

Identifikacija snovi temelji na položajih in medsebojni intenziteti absorpcijskih trakov. Posamezni trakovi določajo prisotnost funkcionalnih skupin, na primer -OH, =CO, -CO in -CH_n, kar omogoča karakterizacijo tipa snovi oz. delno identifikacijo. Pri identifikaciji snovi se praviloma uporablja t. i. banke spektrov, kjer so zbrani spektri velikega števila substanc. S primerjavo posnetega spektra s tistimi v banki spektrov se določi najverjetnejšo sestavo preiskovane snovi.

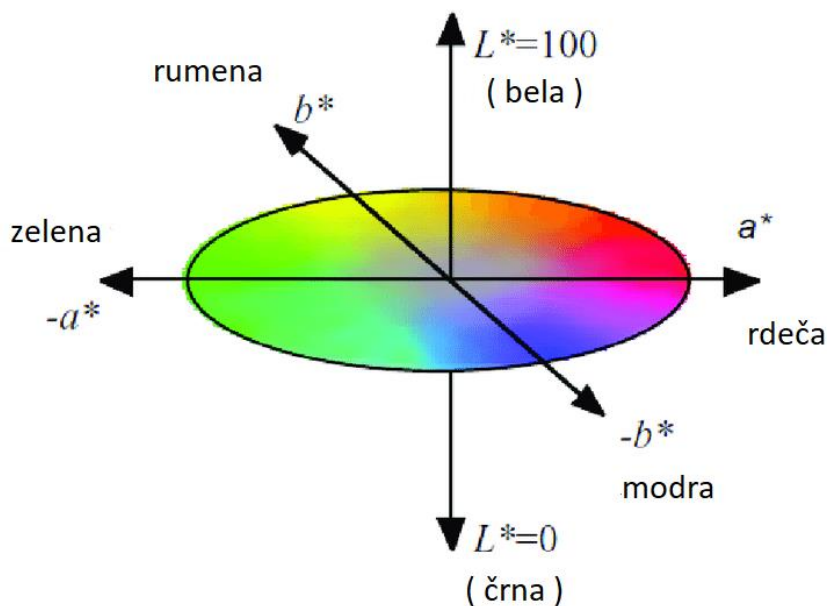
Za snemanje IR-spektrov polimernih materialov se uporabljata zlasti dve tehniki, transmisija in oslABLJENA totalna refleksija (Attenuated total reflection, ATR). Pri prvi metodi IR-žarek prečka zelo tanko plast vzorca in merimo spektralno odvisnost absorbirane svetlobe. Pri vzorcih, kjer je težko pripraviti tako tanko plast, uporabimo metodo ATR. Pri tej metodi koristimo totalni odboj IR-sevanja, ki prihaja iz optično gostejše snovi (ATR-kristal, običajno diamant, ali pa germanij) na površino vzorca. Pri idealnem stiku obeh snovi pride do absorpcije IR-sevanja, ki se sicer makroskopsko odbije od mejne plasti. To zmanjšanje totalnega odboja zabeleži ATR-spekter [14].

2.4.2 Merjenje barve

Mednarodna komisija za razsvetljavo (CIE) je določila in standardizirala metode barvne metrike. Določila je: različne barvne prostore, sisteme enačb, spektralno občutljivost standardiziranega opazovalca (za široki (10°) in ozki zorni kot (2°)). Za opazovanje majhnih predmetov, kot je v našem primeru, se uporablja ozko zorno polje, ki temelji na opazovanju z 2° opazovalnim oz. merskim poljem (kar predstavlja krog s premerom 1,7 cm na razdalji 50 cm). CIE je standardizirala več vrst svetlob in njihovih virov. Pri naših meritvah uporabljamo standardizirano dnevno svetlobo z barvno temperaturo 5000 K, kar se označi z D50 [3].

Za določitev barv vzorcev se uporablja barvni prostor CIELAB iz leta 1976 (glej sliko 8), ki je definiran z naslednjimi vrednostmi [3]:

- L^* predstavlja svetlost/temnost barve, vrednost se giblje med 0 (črna) in 100 (bela);
- a^* predstavlja lego barve na rdeče-zeleni osi (negativna vrednost predstavlja zeleno barvo, pozitivna pa rdečo);
- b^* predstavlja barvo na modro-rumeni osi (negativna vrednost predstavlja modro barvo, pozitivna pa rumeno).



Slika 8: Tridimenzionalni barvni prostor CIELAB [1]

Vrednosti L^* , a^* in b^* predstavljajo koordinate v tridimenzionalnem barvnem prostoru CIELAB. Izračunamo jih za izbrani vzorec iz njegovega refleksijskega spektra z uporabo spektralnih občutljivosti standardiziranega opazovalca za barvno opazovanje. V merilnih instrumentih je navadno nameščena tudi programska oprema za izračun barvnih vrednosti L^* , a^* in b^* .

Primerjava barv dveh vzorcev (navadno med vzorcem in standardom) se izrazi z razdaljo med točkama v barvnem prostoru. To razdaljo izračunamo kot razdaljo v barvnem prostoru CIELAB [3]:

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

pri čemer je:

- ΔL^* - razlika svetlosti: $\Delta L^* = L^* (\text{vzorec}) - L^* (\text{standard})$,
- Δa^* - razlika rdeče/zelene osi: $\Delta a^* = a^* (\text{vzorec}) - a^* (\text{standard})$,
- Δb^* - razlika modre/rumene osi: $\Delta b^* = b^* (\text{vzorec}) - b^* (\text{standard})$.

2.4.3 Merjenje kontaktnega kota

Za analizo lastnosti površin, zlasti tankih plasti, kot je tudi tisk, je zelo pomembno omočenje površine s tekočino. Omočenje oz. kontaktni kot (kot omočenja) je možno določiti s pomočjo ravnotežnih sil površinske napetosti plina, tekočine in trdne snovi. Pomagamo si z Youngovo enačbo [15]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2),$$

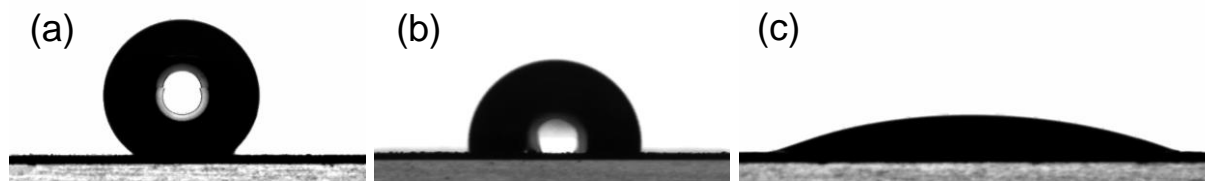
pri čemer je:

- θ - kontaktni kot,
- γ_{SV} - medpovršinska napetost med trdnim/paro,
- γ_{SL} - medpovršinska napetost med trdnim/tekočim,
- γ_{LV} - medpovršinska napetost med tekočim/paro.

Youngova enačba temelji na ravnotežni termodinamiki idealnih sistemov (da so vse medpovršinske napetosti konstantne) [15].

Idealna trda snov je homogena, toga in ravna. Vendar idealna trdna površina ne obstaja, saj imajo vse trdne snovi napake in so posledično heterogene.

Kontaktni kot θ je kot, ki ga tvori kaplja tekočine na trifazni meji, kjer se sekajo tekočina, zrak in trdna snov. Nastane med tangentno ravnino površine tekočine in tangentno ravnino površine trdne snovi, na točki njunega presečišča. Na splošno lahko rečemo, da je merjenje kontaktnega kota kvantitativna tehnika, kjer proučujemo omočenje trdne snovi s tekočino. Omočenje je odvisno od površinske energije in hrapavosti trdne površine [15].



Slika 9: Vodna kapljica po 5 s na: (a) neaktiviranem vzorcu B/F-7 ($\theta > 90^\circ$), (b) aktiviranem vzorcu B/F ($\theta = 90^\circ$) in (c) neaktiviranem vzorcu B/F-11 ($\theta < 90^\circ$)

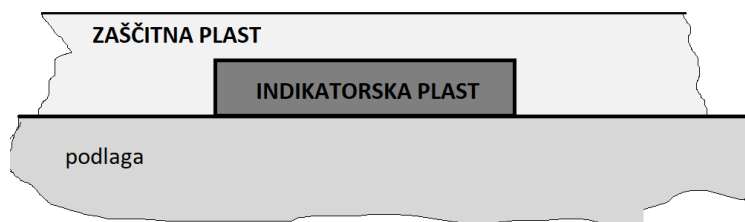
Tekočina se dobro razliva po površini trdne snovi, kadar je kontaktni kot majhen. Če je kontaktni kot velik, opazimo slabo razlivanje tekočine po trdni površini. Kadar je kontaktni kot manjši od 90° , pomeni, da tekočina omoči površino. Popolno omočenje je takrat, ko je kot enak 0; taka površina je superhidrofilna. Če pa je kot večji od 90° , pomeni, da tekočina ne omoči trdne površine. Slika 9 prikazuje hidrofobno (a) in hidrofilno (c) površino, izmerjeno na vzorcih iz te naloge [16].

Kontaktne kote delimo na statične in dinamične. Statični se merijo, ko kapljica stoji na površini in se trifazna meja ne premika. Takšno merjenje se izvaja pri nadzoru kakovosti in razvoju izdelkov. Dinamičen način merjenja je pomemben, kadar se trifazna meja premika. To nastane v splošnem na neidealnih vzorcih, takrat, ko voda vdira oz. se adsorbira v porozni medij na meji med površino tekoče in trdne faze. Tako pri meritvi izmerimo dva kota – kot napredovanja in kot umikanja (angl. advancing and receding angles) – in tako dobimo histerezo, ki je razlika med napredujočim in umikajočim se kontaktnim kotom (razlika je lahko tudi do 50°). Ta pojav lahko nastane zaradi kemijske in topografske heterogenosti površine, nečistoč na površini ali nabrekanja površine s topilom. Dinamično merjenje je še posebej zanimivo za superhidrofobne in samočistilne površine [17].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Temperaturni indikator sestavlja podlaga, na katero je z ireverzibilno TK-tiskarsko barvo natisnjena indikatorska plast. Prek takega indikatorja nanesejo testirane zaščitne oz. pokrivne plasti. Prezrez tipičnega vzorca je shematično prikazan na sliki 10.



Slika 10: Prezrez tipičnega vzorca

3.1.1 Podlaga

Uporabili smo dve različni samolepilni podlagi proizvajalca Muflon, d. o. o., (Radeče), in sicer MR BOPP 60 BELA P GL 60 (PP-folija) in MP CHROM 80 F KR 80 (papir). MR BOPP 60 BELA P GL 60 je PP-samolepilna folija, ki je namenjena za tiskanje etiket, ki morajo biti odporne na vlago in druge atmosferske pogoje. MP CHROM 80 F KR 80 je samolepilna papirna podlaga, ki je namenjena za vse vrste označevalnih etiket, kjer se zahteva dobra kakovost tiska. V nadaljevanju sta ti dve podlagi poimenovani »folija« (F) in »papir« (P) [18, 19].

3.1.2 Indikatorska plast

Indikatorsko plast smo pripravili z ireverzibilno TK-tiskarsko barvo, ki jo sestavljajo tri osnovne komponente oz. aktivne (pigmentne) snovi: levko barvilo, razvijalec in topilo. Poleg osnovnih komponent je prisotno tudi vezivo. V tem delu smo uporabljali indikatorje z vezivom HEC z dvema različnima razvijalcema (B in L), ki smo ju natisnili na dve podlagi (P in F). Oznake indikatorjev so zbrane v tabeli 1.

Tabela 1: Priprava uporabljenih indikatorskih plasti: vezivo, razvijalec (B in L) in tiskovna podlaga (papir, folija)

OZNAKE indikatorjev	Razvijalec	Tiskovna podlaga
B/P	B	P
L/P	L	P
B/F	B	F
L/F	L	F

HEC je vodotopna hidroksietil celuloza (v obliki belega ali bež prahu). Uporablja se kot sredstvo za zgoščevanje, zadrževanje vode, reološki modifikator, zaščitni koloid itd. Primeren je za barve in veziva na vodni osnovi, gradbeni material in kozmetiko [20].

3.1.3 Zaščitna plast

Za zaščitno plast smo uporabili tržno dostopne premaze (glej tabelo 2) in premaze, narejene v laboratoriju (vezivo + dodatek za hidrofobnost) (glej tabelo 3).

Tabela 2: Osnovne lastnosti tržno dostopnih premazov, ki smo jih uporabili za pripravo zaščitne plasti (viskoznosti je podatek proizvajalca)

Oznaka pokrivne plasti	Osnovni material za premaz	Vrsta premaza	Viskoznost
1	Spektra Domflok lak sijajni	Akrilna kopolimerna disperzija z dodatki	18.000–25.000 mPas (20 °C; DIN 53019)
2	Domemul AA 9670	Akrilna emulzija (smola)	100–800 mPas (23 °C; DIN 53019)
3	Neo Cryl® FL-791	Akrilna kopolimerna disperzija	50–250 mPas (25 °C, Brookfield)
4	Silikopur 8081	Silikon-modificirana poliuretanska disperzija	<200 mPas (25 °C; DIN 53019)
5	Wukoseal® 805	Funkcionalna mešanica voska	<1050 mPas (20 °C; DIN EN ISO 3219)
6	Wukoseal® 1512	Funkcionalna mešanica voska	<1500 mPas (20 °C; DIN EN ISO 3219)
7	Dynasytan® SIVO 121	Silanski sistem (vodna osnova)	1 mPas (20 °C; DIN 53015)
8	Dynasytan® F8815	Modificiran fluoroalkil siloksan (vodna osnova)	1,6 mPas (20 °C; DIN 53015)

Spektra Domflok lak sijaj je akrilna kopolimerna disperzija z dodatki. Po šestih urah sušenja na zraku nastane brezbarvni zaključni premaz, ki se uporablja za zaščito močno obremenjenih notranjih stenskih površin. Proizvajalec: Helios TBLUS, d. o. o., (Slovenija) [21].

Domemul AA 9670 je akrilna emulzija na vodni osnovi. Uporablja se za pripravo premazov na vodni osnovi za lesno industrijo. Premaz ne porumeni, dobro omoči površino, nudi dobro vodoodbojnost, se ne peni, ko se posuši, je transparenten. Proizvajalec: Helios TBLUS, d. o. o., (Slovenija) [22].

NeoCryl® FL-711 je (anionska) akrilna kopolimerna disperzija, z izjemno adhezijo na plastične etikete in embalažne filme, primerna tudi za stik z živili. Primerna je kot vezivo za tiskarske barve na vodni in topilni osnovi. Priporočeni sta priprava in uporaba za premazovanje etiket in za zaščitni končni premaz. NeoCryl FL-711 je stabilen pri zmrzovanju in odmrzovanju. Proizvajalec: Royal DSM N.V. (Nizozemska) [23].

Silikopur 8081 je silikon-modificirana poliuretanska disperzija na vodni osnovi. Na zraku se hitro suši, posušen film nudi takojšnjo hidrofobnost, je ekstremno fleksibilen in nelepljiv. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [24].

Wukoseal® 805 je funkcionalna mešanica voskov, ki se uporablja v disperzijah in emulzijah na vodni osnovi. Nudi dobro hidrofobnost in izboljša vremensko odpornost. Primeren je za barierne premaze ter premaze na papirju in folijah. Priporočljiva je tudi uporaba kot dodatek 0,5–1 % na celotno formulacijo premaza. Proizvajalec: Münzing Chemie GmbH (Nemčija) [25].

Wukoseal® 1512 je funkcionalna mešanica voskov, ki se uporablja v disperzijah in emulzijah na vodni osnovi. Ko se posuši, tvori transparenten film. Nudi dobro hidrofobnost in odpornost na olje ter plin (vodno paro) in zmanjšuje vpojnost vode. Proizvajalec: Münzing Chemie GmbH (Nemčija) [26].

Dynasytan® SIVO 121 je sredstvo za impregnacijo lesnih površin na osnovi večfunkcionalnega silana na vodni osnovi. Na lesu ima hidrofoben in oleofoben učinek. Možno ga je nanesti z različnimi metodami: z barvanjem, valjanjem ali razprševanjem. Odvisno od vpojnosti podlage ga je možno nanesti enkrat ali večkrat. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [27].

Dynasytan® F8815 je fluoroalkilni funkcionalni oligosiloksan na vodni osnovi, ki deluje kot sredstvo za modificiranje površine na oksidnih, karboksi- in hidroksi-funkcionalnih substratih, npr. keramika, naravna vlakna, bombaž ali usnje. Uporablja se pri modifikaciji barv in lakov, pri hidrofobaciji usnja, pri vodoodbojnosti in oljnofobnosti tekstila ter kot dodatek za sol-gel/hibridne sisteme. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [28].

3.1.4 Funkcionalni dodatki

Za zaščitno plast, narejeno v laboratoriju, smo uporabili različne dodatke za hidrofobnost, ki smo jih vmešali v vezivo (HEC) ali v demineralizirano (DI) vodo.

Tabela 3: Pokrivni premazi, narejeni v laboratoriju

Oznaka pokrivne plasti	Osnovni material	Funkcionalni dodatek	Koncentracija dodatka (ut %)
9	HEC	Tego® phobe 1500N	4,5
10	HEC	Tego® phobe 1650	6,0
11	DI voda	Nanoceluloza	2
12	HEC	Aerosil 200	0,5
13	Vzorec 11	Vzorec 7	10

Za doseganje boljše homogenosti smo si pri dispergiranju nanoceluloze in Aerosila 200 pomagali z ultrazvočno sondo VCX 750 (Sonics).

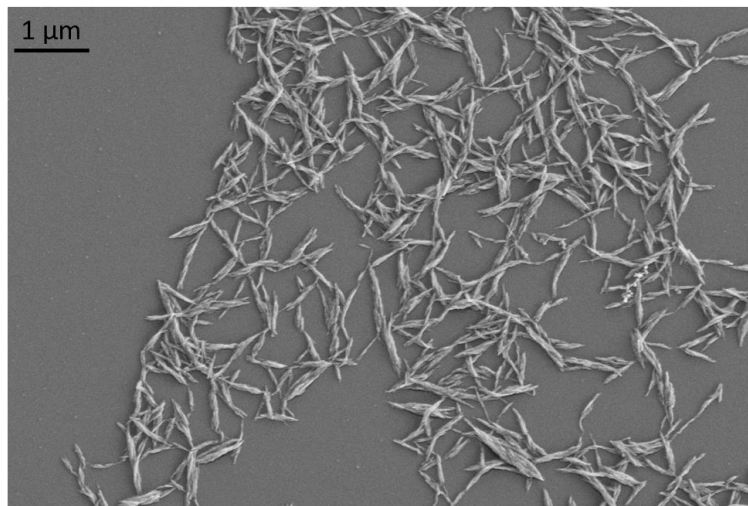
Tego® phobe 1500 N je raztopina amino funkcionalnega polisiloksana, ki je namenjen za hidrofobizacijo premazov. Dodatek se lahko uporabi za premaze na vodni in topilni osnovi. Običajno se uporablja pri premazih za les in v gradbeništvu. Priporočljiva je

uporaba 1–8 % na celotno formulacijo. Dodatek zagotavlja zelo dobro vodoodbojnost suhega premaza in učinek vodnih kapljic na površini. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [29].

Tego® phobe 1650 je emulzija modificirane polisiloksanske smole, ki znatno zmanjša kapilarno absorpcijo vode v premazih. Običajno se uporablja za premaze v gradbeništvu. Priporočljiva je uporaba 4–8 % na celotno formulacijo. Nudi dobro začetno vodoodbojnost. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [30].

Aerosil 200 je hidrofilni (obdelan) silicijev dioksid s specifično površino 200 m²/g. Njegova uporaba je zelo univerzalna: barve, premazi, lepila, tesnila, tiskarske barve, nenasičene poliestrske smole, smole za laminiranje, silikonska guma itd. Najpogosteje se uporablja kot sredstvo za zgoščevanje, preprečevanje posedanj, kontrolo reoloških lastnosti in tiksotropije tekočih sistemov (veziva, polimeri) ter za preprečevanje prijetanja prahov. Proizvajalec: Evonik Industries AG (Nemčija) [13].

Nanoceluloza (nanokristalinična celuloza) je hidrofilna trdna snov, ki je pridobljena iz rastlinskega materiala. Vsebuje kristale nanoceluloze igličaste oblike, dolžine 200 do 300 nm in premera 20 do 30 nm. Slika 11 prikazuje posnetek vrstične elektronske mikroskopije (SEM) takšne strukture. Stopnja kristaliničnosti je nad 80 %. Uporaba je zelo univerzalna: barve, premazi, plastični materiali, kompoziti, cement, elektronika itd. Priporočljiva je uporaba ultrazvočne sonde za dispergiranje nanodelcev v mediju. Proizvajalec: Navitas, d. o. o., (Slovenija) [31].



Slika 11: SEM-analiza nanoceluloze

3.2 Priprava vzorcev

Vzorci temperaturnih indikatorjev so bili pripravljani v dveh korakih: (1) tisk indikatorske plasti in (2) nanos zaščitne plasti.

3.2.1 Indikatorska plast

Indikatorsko plast smo natisnili s sitotiskom na samolepilno podlago (papir ali folijo). Na situ smo uporabili mrežico PET 1500 61/64Y PW, narejeno iz PET 1500 niti debeline 64 μm v vezavi platno z gostoto 61 niti/cm. Odprtina mrežice je 90 μm , njena debelina pa 103 μm . Ti podatki določajo teoretični volumen tiska, ki je 30,4 cm^3/m^2 , kar pomeni, da je debelina mokre natiskane plasti enaka 30,4 μm .

Na situ imamo šablono v velikosti formata A5, kjer je 48 kvadratkov velikosti 1 x 1 cm. En kvadratok pomeni en vzorec indikatorske plasti za nadaljnje analize. Vzorce smo natisnili ročno na za to namenjeni mizici, ki je prikazana na sliki 12. Pri tisku smo uporabili rakelj Serilor® HR1 P0, trdote 75 SH. Natisnjeni vzorci so se sušili na zraku.



Slika 12: Miza za sitotisk ima možnost prisesavanja tiskovne podlage in za pritrditev tiskarskega sita

3.2.2 Nanos zaščitne plasti

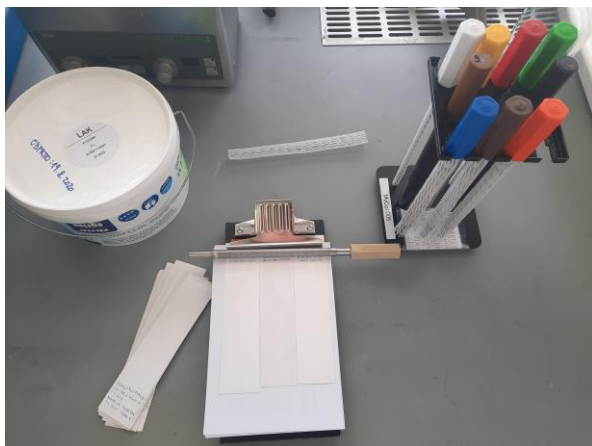
Tržno dosegljive materiale smo nanesli preko indikatorskih plasti po navodilih proizvajalca in brez njihovega spreminjanja, torej brez uporabe kakršnih koli dodatkov. Pri materialih, kjer smo analizirali uspešnost funkcionalnih dodatkov, smo le-te najprej ustrezno zamešali v osnovni material (HEC). V nadaljevanju so opisani načini nanosa zaščitnih plasti preko indikatorske plasti.

Zaščitno plast smo na vzorce nanesli na enega od treh načinov: s špiralo, s slojnikom oz. nanašalcem ali z vato (slika 13). Izbor načina nanosa je v prvi vrsti odvisen od viskoznosti materiala, ki ga uporabimo za zaščitno plast. Materiale z najmanjšo viskoznostjo smo nanesli z vato.

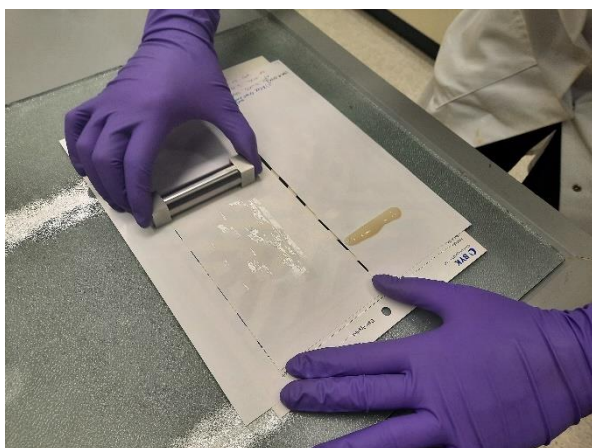
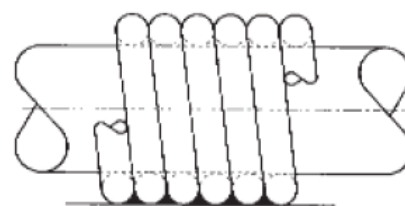
Glede na teste z različnimi špiralami se je najbolje izkazala špirala št. 5, ki omogoča debelino mokrega filma 50 μm (slika 13a). Odvisno od viskoznosti zaščitne plasti se zaradi teh navojev lahko pojavijo črte, ki kažejo na neenakomeren nanos oz. premajhen razliv plasti.

Da bi se izognili slabemu razlivu plasti pri nanašanju s špiralo, smo uporabili slojnik oz. nanašalec (slika 13b). Glede na teste se je izkazalo, da je najboljša debelina nanašalca 200 μm , kjer upoštevamo tudi debelino indikatorske plasti, kar pa pri nanosu s špiralo ni problem.

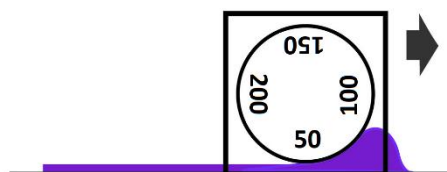
Zelo tekoče osnovne materiale za pokrivne plasti, kot sta 7 in 8 (glej tabelo 2), smo nanesli večkrat z vatirano prepojeno blazinico (glej sliko 13c).



(a)



(b)



(c)

Slika 13: Trije načini priprave pokrivne plasti: (a) špirala (K Hand coater, RK Printcoat Instruments, Velika Britanija) (b) slojnik oz. nanašalec (PA-2040 4-sided applicator dumb-bell, BYK, Nemčija) in (c) nanos s pomočjo blazinice iz vate [32, 33]

3.3 Lastnosti zaščitne plasti

Najprej smo analizirali kemijske lastnosti in viskoznost materialov, ki smo jih uporabili za zaščitno plast.

3.3.1 Kemijske lastnosti

Prekrivnim plastem smo določili kemijsko sestavo s pomočjo FTIR oz. infrardeče spektroskopije s Fourerovo transformacijo (Perkin Elmer, spectrum 65, Fakulteta za tehnologijo polimerov). V ta namen moramo najprej pripraviti suhe snovi. Tekoče vzorce smo nanесли na petrijevke in jih pustili sušiti na sobni temperaturi. Med sušenjem se je tvoril film, ki smo ga uporabili za merjenje na spektrometru. V naši analizi smo uporabljali ATR-metodo snemanja IR-spektrov in bazo podatkov za polimere.

3.3.2 Viskoznost

Viskoznost smo merili na viskozimetru Brookfield DV2TRV. Premaze, pripravljene v laboratoriju, smo merili z vretenom SC4-21 v posebni temperirani posodi, temperirani na 23 °C (glej sliko 14).



Slika 14: Viskozimeter Brookfield DV2TRV

3.4 Lastnosti temperaturnega indikatorja

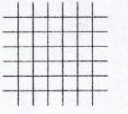
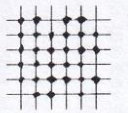



Zaradi različnih pogojev uporabe temperaturnih indikatorjev smo analizirali vpliv zaščitnih plasti na mehanske in funkcionalne lastnosti (delovanje) indikatorja. Posebna

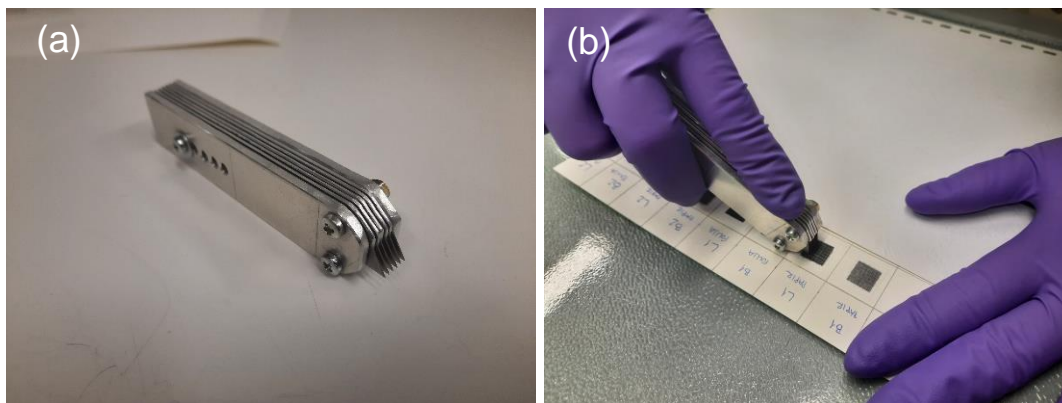
pozornost je namenjena vplivu zaščitne plasti na hidrofobnost površine in zaščito indikatorja pred vodo in vlago.

3.4.1 Adhezija

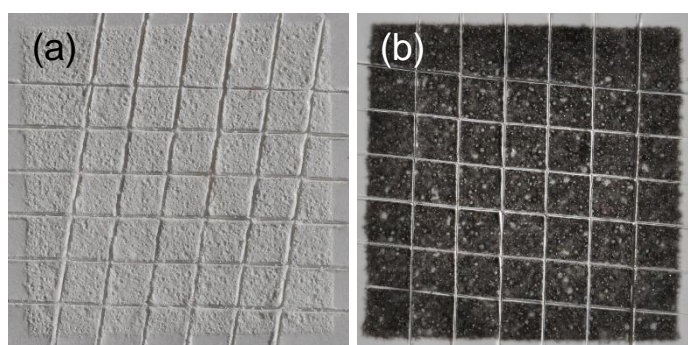
Za oceno adhezije smo uporabili standardizirano metodo s križnim rezom (cross-cut test), ki ga določa mednarodna organizacija za standardizacijo ISO 2409:2013 [34]. Po tej metodi z zarezovanjem rešetke na površino premaza preizkušamo njegovo oprijemljivost na podlago. Uporabili smo pripomoček za razrez, ki je v skladu s standardom (slika 15). V posamezne vzorce indikatorja smo zarezali pravokotna reza, tako da smo dobili rešetko. Na tako zarezan vzorec smo nato nalepili lepilni trak. Po petih minutah smo lepilni trak odstranili s potegom pod kotom 60°. Testirane odtise smo ocenili po kriterijih od 0 do 5, kjer je 0 najboljša ocena, 5 pa najslabša. V tabeli 4 so prikazane ocene deformacije po ISO-standardu [35].

Tabela 4: Ocene po ISO-standardu testa s križnim rezom [35]

Ocena po standardu ISO 2409:2013	Deformacija [%]	Opis deformacije	
0	0	Robovi zarez so gladki, ni poškodb odtisa.	
1	<5	Pri križanju zarez je manjše odstopanje.	
2	5–15	Na robovih zarez in/ali pri križanju zarez je vidno odstopanje barve.	
3	15–35	Večje odstopanje barve na večjih delih zarez.	
4	35–65	Močno odstopanje barve na vseh delih zarez, odtis je zelo poškodovan.	
5	>65	Poškodbe odtisa, ki se ne morejo oceniti s 4.	



Slika 15: Pripomoček za zarez vzorcev po določilih standarda za metodo križnega reza (a) in prikaz uporabe (b)



Slika 16: Rezultati metode križnega reza na neaktiviranem L/P (a) in aktiviranem L/F (b) vzorcu temperaturnega indikatorja

3.4.2 Površinske lastnosti temperaturnega indikatorja

Zaščitno plast na indikatorju pred aktivacijo in po njej smo opazovali s SEM in optičnim mikroskopom.

Vzorci za SEM smo nalepili na nosilec (bakren trak) in jih napršili s platino (v debelini 4–6 nm). Mikrografije so bile posnete na Zeiss Supra 35 VP (Kemijski Inštitut) pri pospeševalni napetosti 1,00 kV in delovni razdalji 2,5–4,2 mm. Povečava mikroskopa je bila 500–80.000-kratna.

Vzorci za optični mikroskop smo nalepili na mikroskopsko steklo in na rob aluminijaste kocke velikosti 10 x 1 x 10 cm (za gledanje prereza). Fotografije so bile posnete na optičnem spektrometru Nikon Eclipse TE200 (Kemijski Inštitut) s kamero Cmax 5.0 (5.0MP) pri 10- in 20-kratni povečavi objektiv.

3.4.3 Obstočnost obarvanja

Zaščitna plast ne sme negativno vplivati na obarvanje indikatorja pri aktivaciji in po njej ter mora zaščititi indikatorsko plast pred vodo in vlago. Osnovni kriterij za zaščito je

sposobnost zaščitenega indikatorja, da se pri aktivaciji močno obarva in da se to obarvanje ohranja ne glede na delovanje vode ali vlage.

Obarvanje smo merili s spektrometrom i1 (X-Rite). Ravnali smo se po standardu ISO/CIE 11664-1:2019 [36]. Uporabljena programska oprema omogoča izračun barvnih vrednosti L^* , a^* , b^* iz refleksijskih spektrov. S formulo (1) izračunamo barvno razliko (ΔE) med obarvanim (aktiviranim) in neobarvanim (neaktiviranim) vzorcem. Te meritve smo izvajali pri različnih pogojih:

- na indikatorjih z različnimi zaščitnimi plastmi,
- vpliv vode in vlage na sposobnost obarvanja neaktiviranega indikatorja,
- vpliv vode in vlage na obarvanje aktiviranega (že obarvanega) indikatorja.

V vseh primerih smo indikatorje aktivirali v laboratorijski pečici pri 80 °C za 15 minut, barvo pa smo vedno merili na ohlajenih vzorcih pri sobni temperaturi.

3.4.4 Obstočnost na vodo

Za ugotavljanje obstojnosti na vodo smo na neaktivirane in aktivirane vzorce kapnili eno kapljico DI-vode in pustili posušiti. Naslednji dan smo pomerili vpliv posušene vode na obarvanje indikatorjev v obeh stanjih. V tem primeru smo neaktivirane indikatorje, na katerih se je posušila voda, aktivirali s segrevanjem, kot že opisano.

3.4.5 Testiranje občutljivosti na vlago

Za testiranje občutljivosti na vlago smo pripravili eksikator, ga napolnili z vročo vodo in nepredušno zaprli. V roku enega dne se je v njem vzpostavila ravnotežna vlažnost okoli 96 %. Aktivirane in neaktivirane vzorce smo vstavili v eksikator in s spektrometrom i1 pomerili razliko v obarvanosti po določenem času izpostavitve visoki in stalni vlagi. Slika 17 prikazuje vzorce pri izpostavi vlagi.



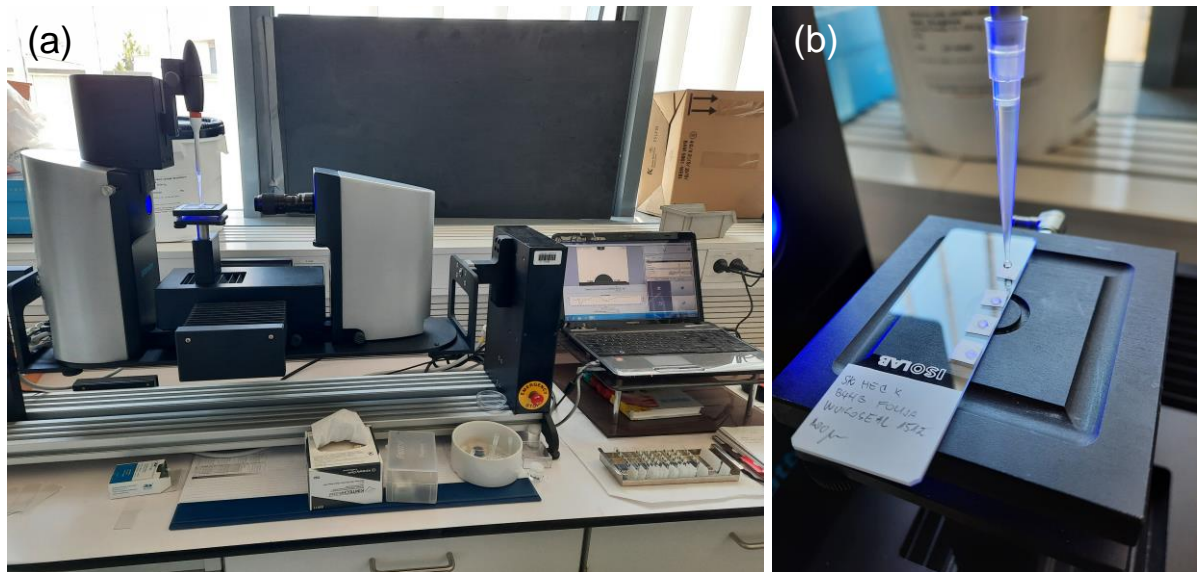
Slika 17: Vzorci v eksikatorju, izpostavljeni 96-odstotni vlažnosti

3.4.6 Testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota

Kontaktni kot vode smo merili na optičnem tenziometru (OneAttension Theta, Kemijski Inštitut), aparatura je prikazana na sliki 18a. Meritve smo izvajali po standardu ISO 19403-1:2020 [37]. Vzorce smo nalepili na rob objektnega stekla (glej sliko 18b).

Kontaktne kote za vodo smo merili na aktiviranih in neaktiviranih vzorcih. Uporabljena je bila voda Mili-Q, kapljice so bile velike 2 μL (oz. 4 μL pri vzorcih s pokrivno plastjo 7 (Dynasylan® SIVO 121)). Vsaka meritev oz. kapljica je bila uporabljena samo za en vzorec. Ker imamo opravka z nepravilnimi in absorbirajočimi površinami, smo kontaktne kote merili na levi in desni strani vsake kapljice v treh časih od padca kapljice – 1s, 5 s in 60 s. Za vsak vzorec smo opravili štiri take meritve.

Rezultate smo izvozili v Excel in izračunali povprečje kontaktnih kotov in odstopanja.



Slika 18: Tenziometer (a) in prikaz izvajanja meritve (b)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Oznake vzorcev vsebujejo indikatorsko plast L ali B, natisnjeno na papirju (P) ali foliji (F) (L/P, L/F, B/P in B/F), na katere so nanesene pokrivne plasti z oznakami 1–14 (tabela 5).

Tabela 5: Oznake vzorcev

Oznaka pokrivne plasti	Pokrivna plast	Oznake vzorcev			
		L/P	L/F	B/P	B/F
–	–	L/P	L/F	B/P	B/F
1	Spektra Domflok lak sijajni	L/P - 1	L/F - 1	B/P - 1	B/F - 1
2	Domemul AA 9670	L/P - 2	L/F - 2	B/P - 2	B/F - 2
3	Neo Cryl® FL-791	L/P - 3	L/F - 3	B/P - 3	B/F - 3
4	Silikopur 8081	L/P - 4	L/F - 4	B/P - 4	B/F - 4
5	Wukoseal® 805	L/P - 5	L/F - 5	B/P - 5	B/F - 5
6	Wukoseal® 1512	L/P - 6	L/F - 6	B/P - 6	B/F - 6
7	Dynasylan® SIVO 121	L/P - 7	L/F - 7	B/P - 7	B/F - 7
8	Dynasylan® F8815	L/P - 8	L/F - 8	B/P - 8	B/F - 8
9	HEC + Tego® phobe 1500N	L/P - 9	L/F - 9	B/P - 9	B/F - 9
10	HEC + Tego® phobe 1650	L/P - 10	L/F - 10	B/P - 10	B/F - 10
11	DI voda + Nanoceluloza	L/P - 11	L/F - 11	B/P - 11	B/F - 11
12	HEC + Aerosil 200	L/P - 12	L/F - 12	B/P - 12	B/F - 12
13	DI voda + Nanoceluloza + Dynasylan® SIVO 121	L/P - 13	L/F - 13	B/P - 13	B/F - 13
14	DI voda + Nanoceluloza , nato Dynasylan® SIVO 121 *	L/P - 14	L/F - 14	B/P - 14	B/F - 14

* **Pokrivno plast št. 14** smo pripravili v dveh korakih: najprej smo na indikatorsko plast z nanašalcem nanesli pokrivno plast št. 11, počakali, da se posuši, in nato premazali s plastjo št. 7.

4.1 Lastnosti zaščitne plasti

Obravnavali smo kemijske lastnosti zaščitne plasti in njeno viskoznost. Viskoznost je pomembna zaradi načina nanašanja materiala na indikator.

4.1.1 Kemijske lastnosti

Kemijske lastnosti uporabljenih pokrivnih plasti smo analizirali z uporabo FTIR-spektroskopije.

Infrardeče spektre uporabljenih pokrivnih plasti razdelimo v štiri skupine:

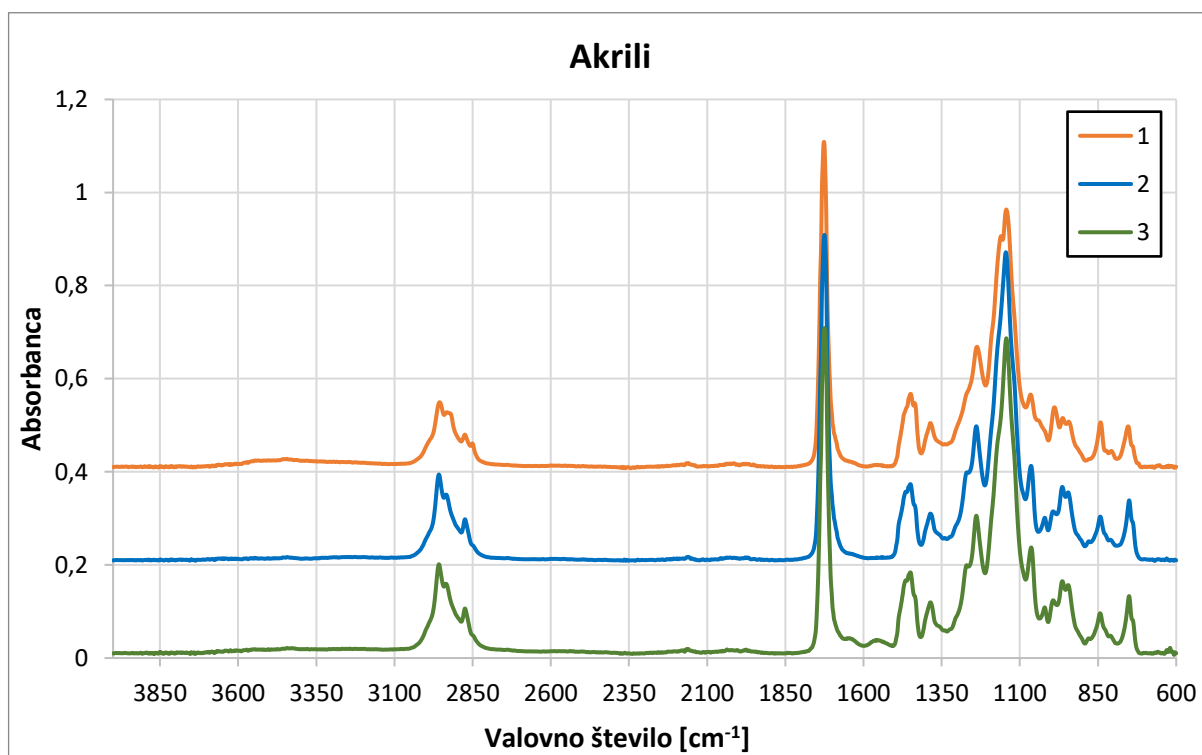
- akrili (akrilni sistemi): Domflok sijaj, Domemul AA 9670, NeoCryl® 791 (št. 1, 2, 3),
- silikon-poliuretani (silikon-poliuretanski sistemi): Silikopur 8081 (št. 4),
- voski: Wukoseal® 805, Wukoseal® 1512 (št. 5 in 6),
- silani: Dynasylan® 121, Dynasylan® 815 (št. 7 in 8).

Vsaka od teh skupin ima značilne skupne oblike IR-spektrov, kar je posledica enakih funkcionalnih skupin in podobne molekulske zgradbe.

Tako smo ugotovili obstoj najpomembnejših funkcionalnih skupin, s primerjavo posnetih spektrov v bazi spektrov polimerov pa smo poskusili identificirati najverjetnejšo substanco. Vendar je zelo težko ugotoviti, iz katerih substanc je narejena mešanica, praktično nemogoče pa je ugotoviti uporabljene aditive, saj se ti uporabljajo v zelo majhnih količinah.

Akrili

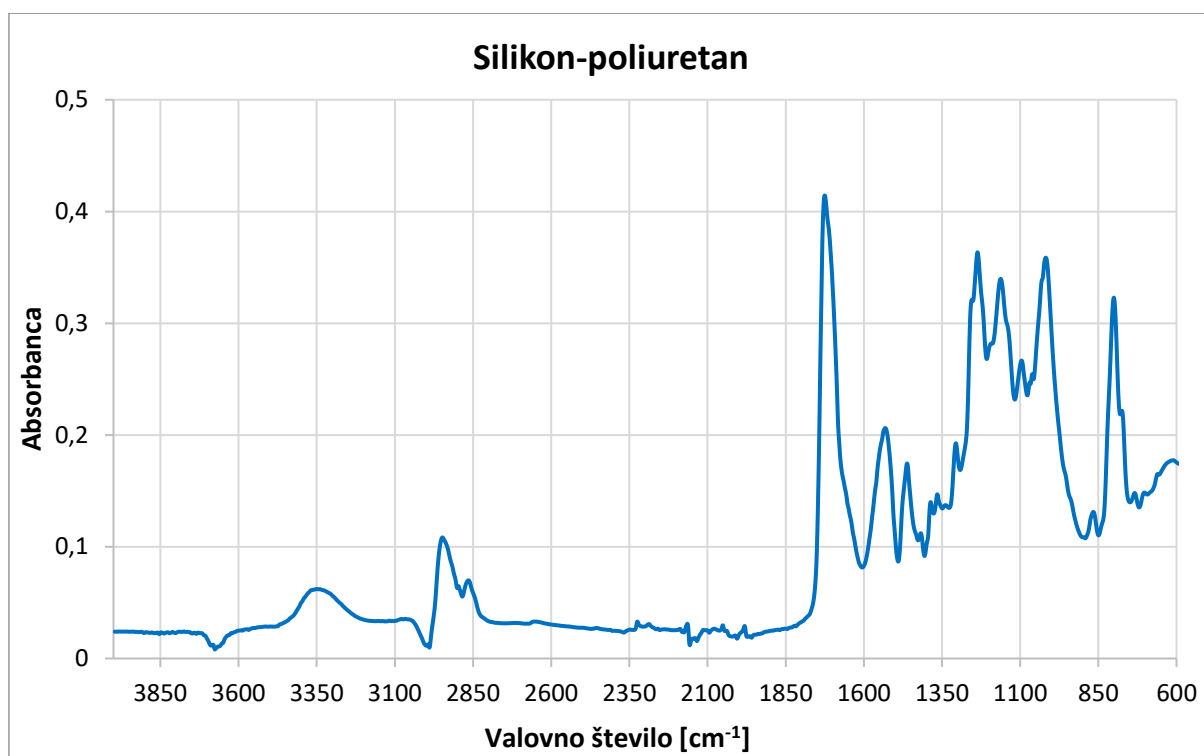
Spektri uporabljenih akrilnih premazov so prikazani na sliki 19. Za infrardeče spektre akrilov so pomembna nihanja akrilne skupine ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$). Najmočnejše je valenčno nihanje karbonilne skupine $\nu(\text{C}=\text{O})$, ki se pojavi na območju med 1720 in 1730 cm^{-1} in je praviloma najintenzivnejša absorpcija v spektru. V območju nihanj $\nu(\text{C}-\text{O})$ imamo močno nihanje na območju $1135-1150\text{ cm}^{-1}$, kjer je pogosto več prekritih trakov, kot rezultat kompleksne strukture. Akrilati imajo tudi močno prisotna nihanja valenčnih nihanj alifatskih C-H skupin: CH_3 in CH_2 (območje med 2965 in 2910 cm^{-1}). Pri višjih valovnih številih so nihanja $-\text{CH}_3$ skupine in pri nižjih nihanja $-\text{CH}_2$ skupine. Vsi analizirani akrilni sistemi imajo podobna razmerja med intenzitetami nihanj $-\text{CH}_3$ in $-\text{CH}_2$. Območje $1500-600\text{ cm}^{-1}$ je področje t. i. »prstnega odtisa«, kjer so si vsi trije spektri načeloma podobni, v podrobnosti pa je nekaj razlik, ki kažejo različne modifikacije in najverjetneje tudi dodatke. Primerjava z bazo podatkov daje naslednje zadetke: poli(butil metakrilat) in poli(metil metakrilat).



Slika 19: FT-IR-spektri akrilnih pokrivnih plasti (št. 1, 2 in 3)

Silikon-poliuretani

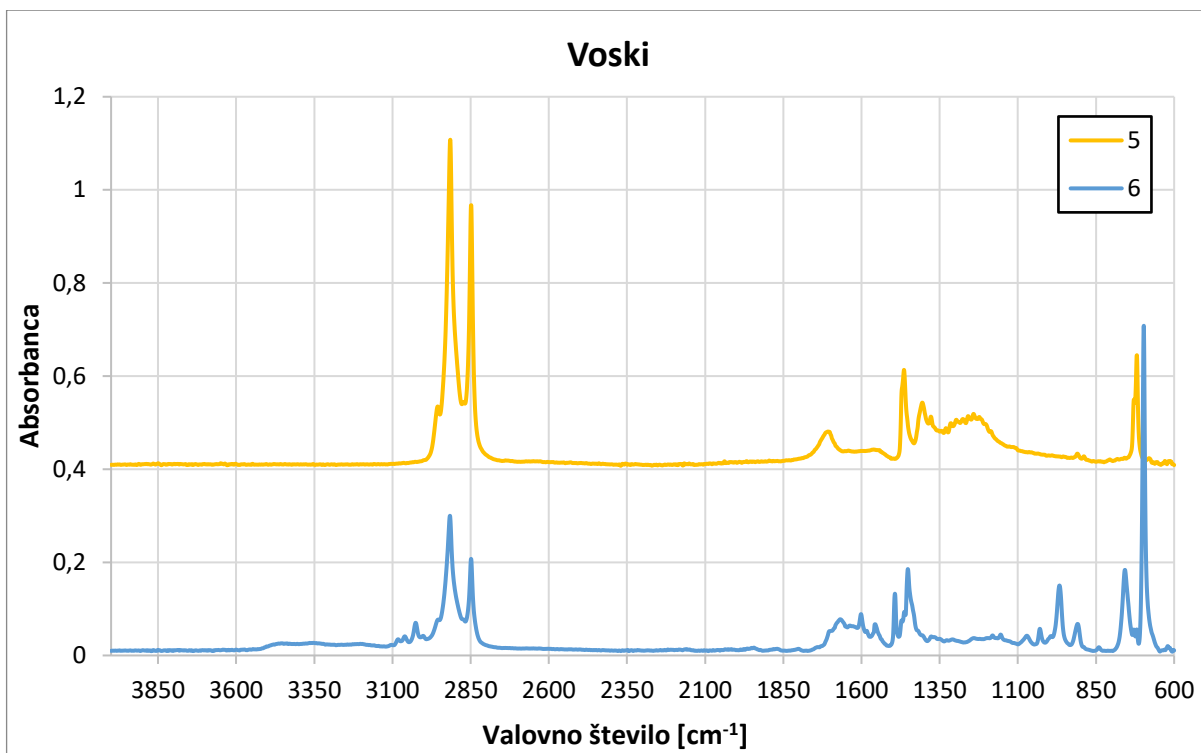
Pri silikonih (pokrivna plast št. 4, slika 20) je najintenzivnejša absorpcija med 1720 in 1730 cm^{-1} , ki pripada valenčnemu nihanju karbonilne skupine. Nihanji pri 2949 in 2874 cm^{-1} pripišemo simetričnemu in asimetričnemu valenčnemu nihanju C-H vezi pri karbonilni skupini. Ker ni tipičnih izocianatnih absorpcij (območje okoli 2300 cm^{-1}), gre za relativno toge poliuretanske verige [38]. V spektru imamo tudi valenčna nihanja OH skupine (3350 cm^{-1}), ki imajo vlogo pri zamreževanju. Nihanja, ki so značilna za silikone, so manj izrazita (SiC_6H_5 na 1463 cm^{-1} ; SiC_2H_5 na 1014 cm^{-1} in 1232 cm^{-1}) [39], zato sklepamo, da so silikoni prisotni v manjših količinah.



Slika 20: FT-IR-spekter silikon-poliuretana (pokrivna plast št. 4)

Voski

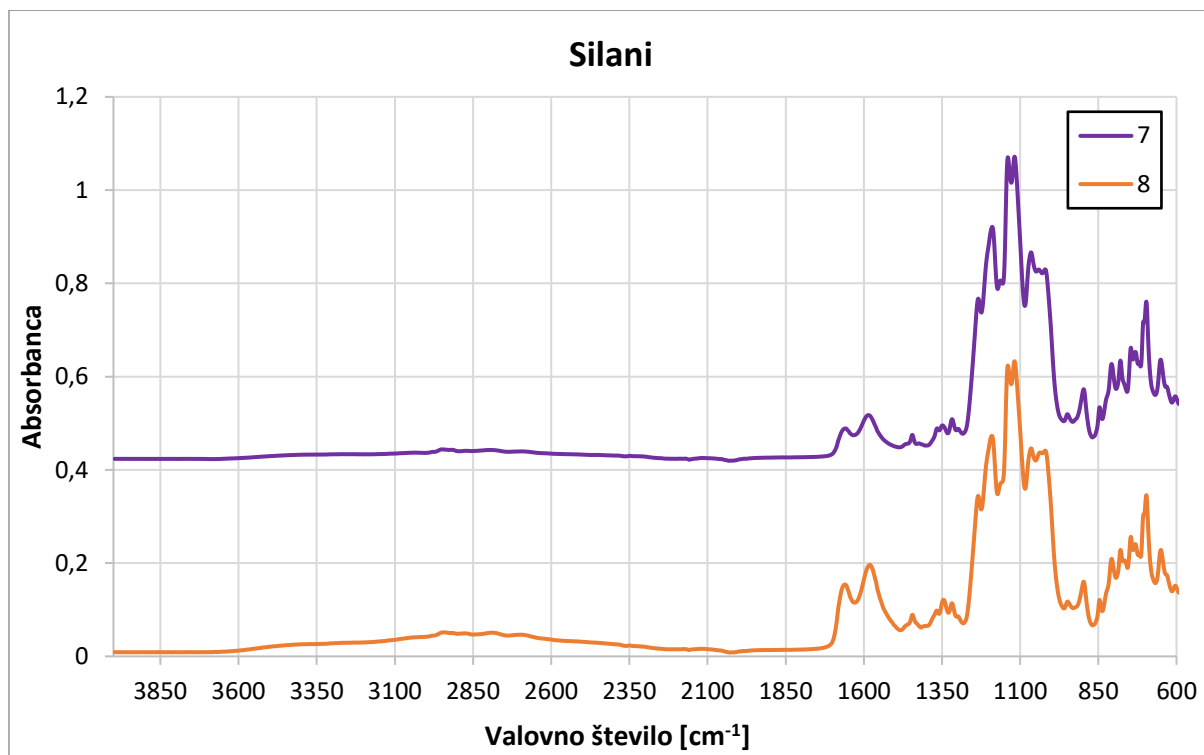
Infrardeča spektra obeh mešanic voskov (slika 21) se precej razlikujeta od spektrov drugih skupin. Najopaznejša razlika je, da ne vsebujeta nihanja karbonilne skupine $\nu(\text{C}=\text{O})$, ki se pojavlja okoli 1700 cm^{-1} . Natančen pregled sicer kaže šibko absorpcijo na 1705 cm^{-1} pri Wukoseal 805, pri Wukoseal 1512 pa je ni. Lahko bi torej sklepali, da ima Wukoseal primes neke snovi, ki ima prisotnega nekaj C=O. Med najdominantnejšimi absorpcijami so nihanja C-H skupin, in sicer valenčna nihanja (3000–2800 cm^{-1}), deformacijska nihanja te skupine (1600–1400 cm^{-1}) in izrazito zibanje (wagging) –CH skupine (okoli 700 cm^{-1}), pri katerih ni bistvenih razlik med obema vzorcema. Primerjava z bazo podatkov daje naslednje zadetke: polietilen in polistiren.



Slika 21: FT-IR-spektra pokrivnih plasti voskov (št. 5 in 6)

Silani

Spektra obeh silanov (pokrivna plast 7 in 8 na sliki 22) sta zelo podobna, kar pomeni, da je prevladujoča snov v njih najverjetneje popolnoma enaka. Zelo zanimivo je, da ni jasno prisotne absorpcije zaradi OH (okoli 3400 cm⁻¹) in da so nihanja skupin CH zelo šibka (okoli 2950 cm⁻¹). Je pa močno prisotna skupina absorpcij okoli 1100 cm⁻¹, ki jo sestavljajo absorpcije nihanj, ki vsebujejo različno vezan Si, kot na primer Si-O-C in Si-O-Si. Značilni sta še dve absorpciji, na 1660 cm⁻¹ (karbonil C=O) in 1580 cm⁻¹ (NH₂). Obstoj skupine R-CO-NH₂ dokazuje tudi šibko nihanje na 1446 cm⁻¹, ki ga pripišemo nihanju C-N [38].



Slika 22: FT-IR-spektra pokrivnih plasti št. 7 in 8

4.1.2 Viskoznost

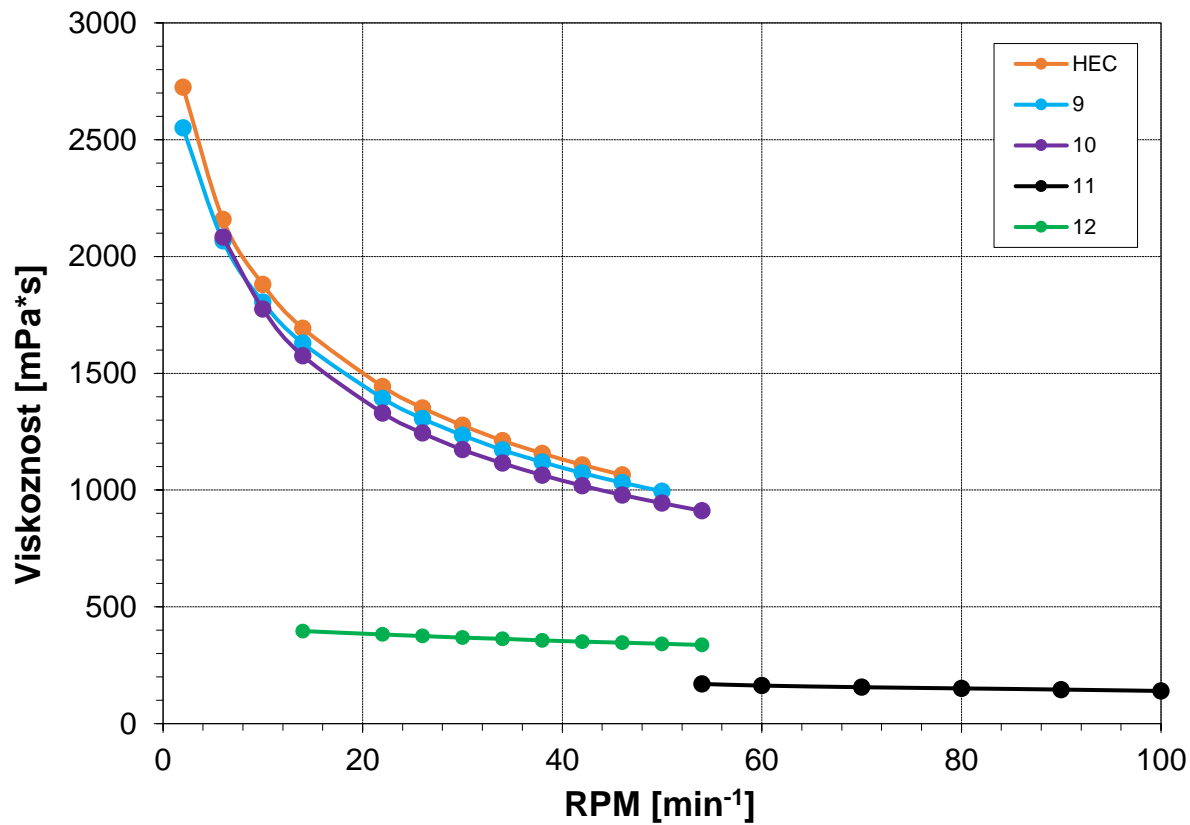
Analizirali smo viskoznost pokrivnih plasti št. 9–12, ki smo jih pripravili v laboratoriju.

Slika 23 prikazuje spreminjanje viskoznosti v odvisnosti od frekvence vretena pri konstantni temperaturi 23 °C. Oranžna prikazuje vezivo (HEC), ostale krivulje pa pokrivne plasti št. 9–12 (glej tabelo 3).

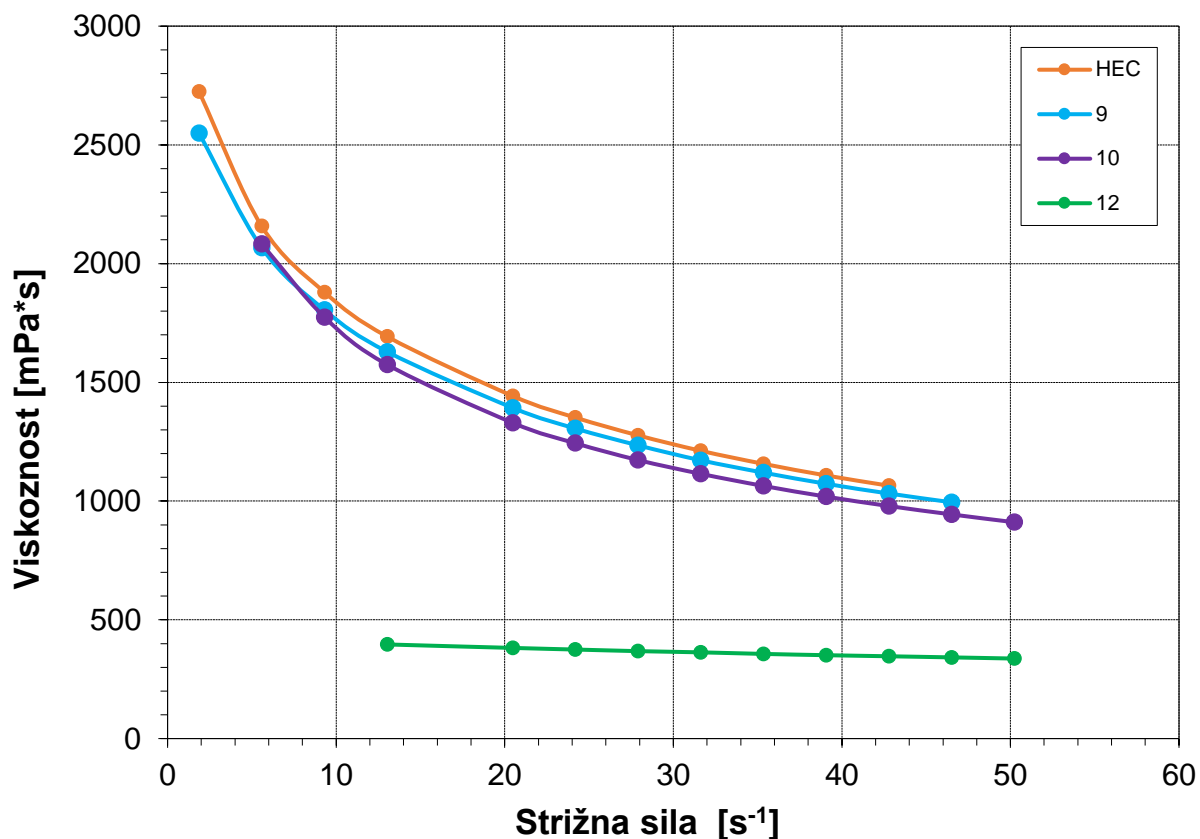
Slika 24 prikazuje spreminjanje viskoznosti v odvisnosti od strižne sile pri konstantni temperaturi 23 °C. Oranžna prikazuje vezivo (HEC), ostale krivulje pa pokrivne plasti št. 9, 10 in 12 (glej tabelo 3).

Viskoznost HEC-a se z dodatkom Tego® phobe 1500N (št. 9) ali Tego® phobe 1650 (št. 10) bistveno ne spremeni. Pokrivni plasti 9 in 10 imata zelo podobno viskoznost kot HEC. Odvisna je od vrtiljajev vretena in se z večanjem frekvence zmanjšuje. To pomeni, da so te snovi nenewtonske tekočine.

Precej drugačne rezultate dobimo za pokrivni plasti 11 in 12, saj je njuna viskoznost zelo malo odvisna od frekvence vretena – pri plasti 12 (Aerosil 200 v HEC) nekoliko bolj in pri plasti 11 manj (nanoceluloza v DI-vodi). Lahko rečemo, da gre v teh dveh primerih za približno newtonske tekočine.



Slika 23: Viskoznost pokrivnih plasti (pripravljenih v laboratoriju) v odvisnosti od vrtljajev vretena



Slika 24: Viskoznosti pokrivnih plasti (pripravljenih v laboratoriju) v odvisnosti od strižne sile

4.2 Lastnosti temperaturnega indikatorja

4.2.1 Adhezija

Za oceno adhezije smo uporabili standardizirano metodo s križnim rezom (cross-cut test, ISO 2409:2013 [34]). Rezultati so zbrani v tabeli 6, ocenili smo jih s pomočjo tabele 4. Slika 16 prikazuje rezultate testa na neaktiviranem vzorcu L/P in aktiviranem vzorcu L/F.

Tabela 6: Ocene deformacije po ISO-standardu testa s križnim rezom

Indikatorska plast	[L/P]	[L/F]	[B/P]	[B/F]
Neaktivirana	1	0	1	0
Aktivirana	0	0	0	0

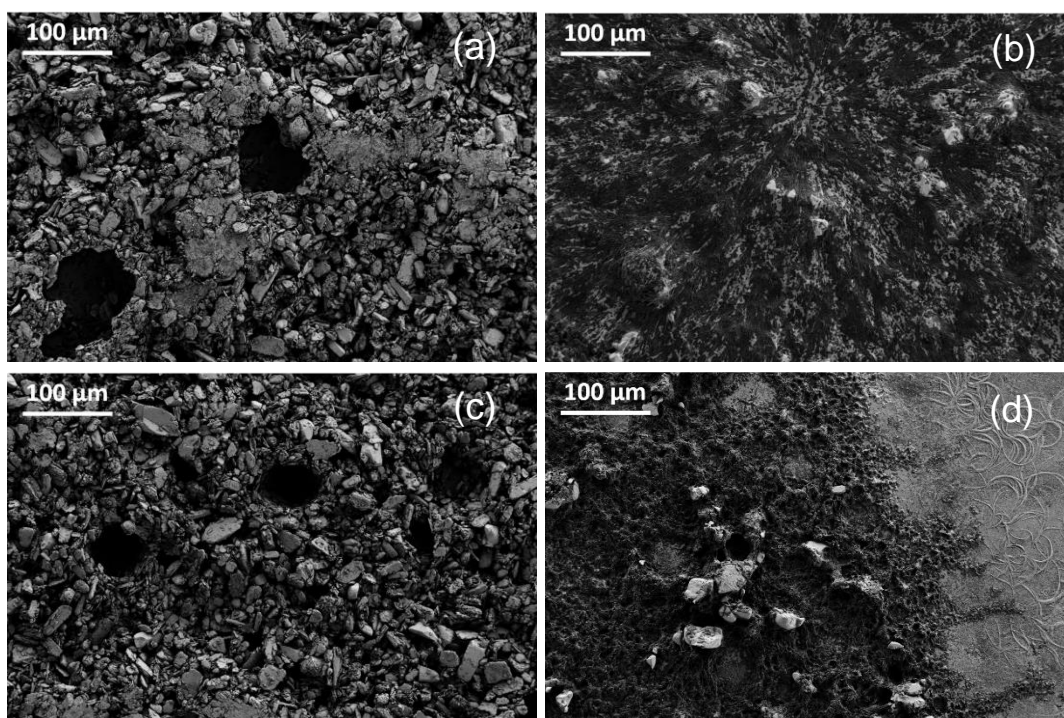
Adhezija indikatorske plasti na podlago je dobra, saj dosega najvišje vrednosti adhezije glede na uporabljeni test (0 ali 1). Podobne rezultate smo dobili tudi na vzorcih z naneseno pokrivno plastjo.

4.2.2 Površinske lastnosti temperaturnega indikatorja

Površinske lastnosti temperaturnega indikatorja smo opazovali z elektronskim (SEM) in z optičnim mikroskopom.

Slika 25 prikazuje SEM-posnetke indikatorskih plasti L/F in L/P pred aktivacijo in po njej. Podobne rezultate dobimo tudi pri B/F in B/P. Na sliki je razviden vpliv segrevanja oz. aktivacije indikatorja. Na neaktiviranem indikatorju opazimo posamezne delce, na aktiviranem pa se zlijejo. Možno je tudi opaziti razliko v razlivanju delcev po aktivaciji, pri različnih podlagah. Na sliki 25 (b) opazimo enakomerno razlivanje, na sliki 25 (d) pa neenakomerno razlivanje in drugačno strukturo, kar nakazuje, da se material med segrevanjem nekoliko vpije v papirnato podlago.

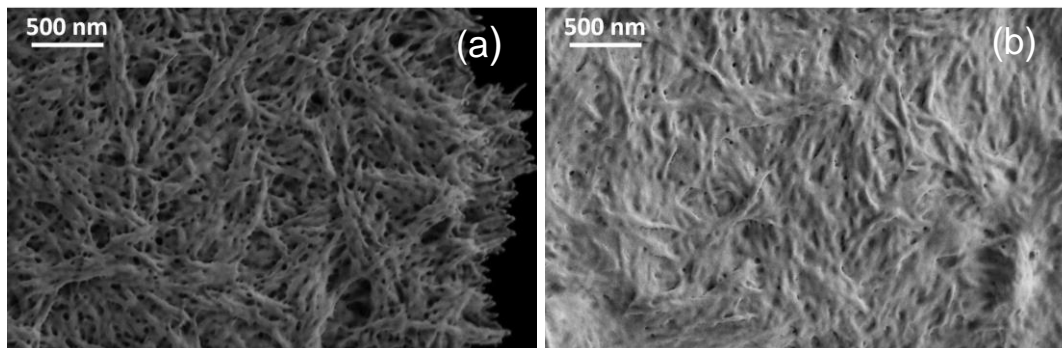
Ugotovili smo, da ni bistvene razlike med obema vrstama indikatorske plasti, prav tako ne opazimo razlik v podlagi pri neaktiviranem indikatorju. Pri aktiviranem indikatorju pa je možno opaziti minimalno razliko v razlivanju delcev pri aktivaciji, saj material očitno nekoliko zleze v papirnato podlago, medtem ko v PP-folijo ne more prodrati.



Slika 25: SEM-posnetki indikatorskih plasti: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/P pred aktivacijo, (d) L/P po aktivaciji

Slika 26 prikazuje vzorec L/F-11 (pokrivna plast št. 11) pred aktivacijo (a) in po aktivaciji (b). Podobne rezultate dobimo tudi pri drugih vzorcih z isto pokrivno plastjo (L/P-11, B/F-11 in B/P-11). SEM-posnetki potrjujejo, da pokrivna plast št. 11 dobro prekrije površino indikatorja. Zelo dobro so vidni delci nanoceluloze, ki praktično popolnoma zakrijejo vse pore in razpoke vzorca.

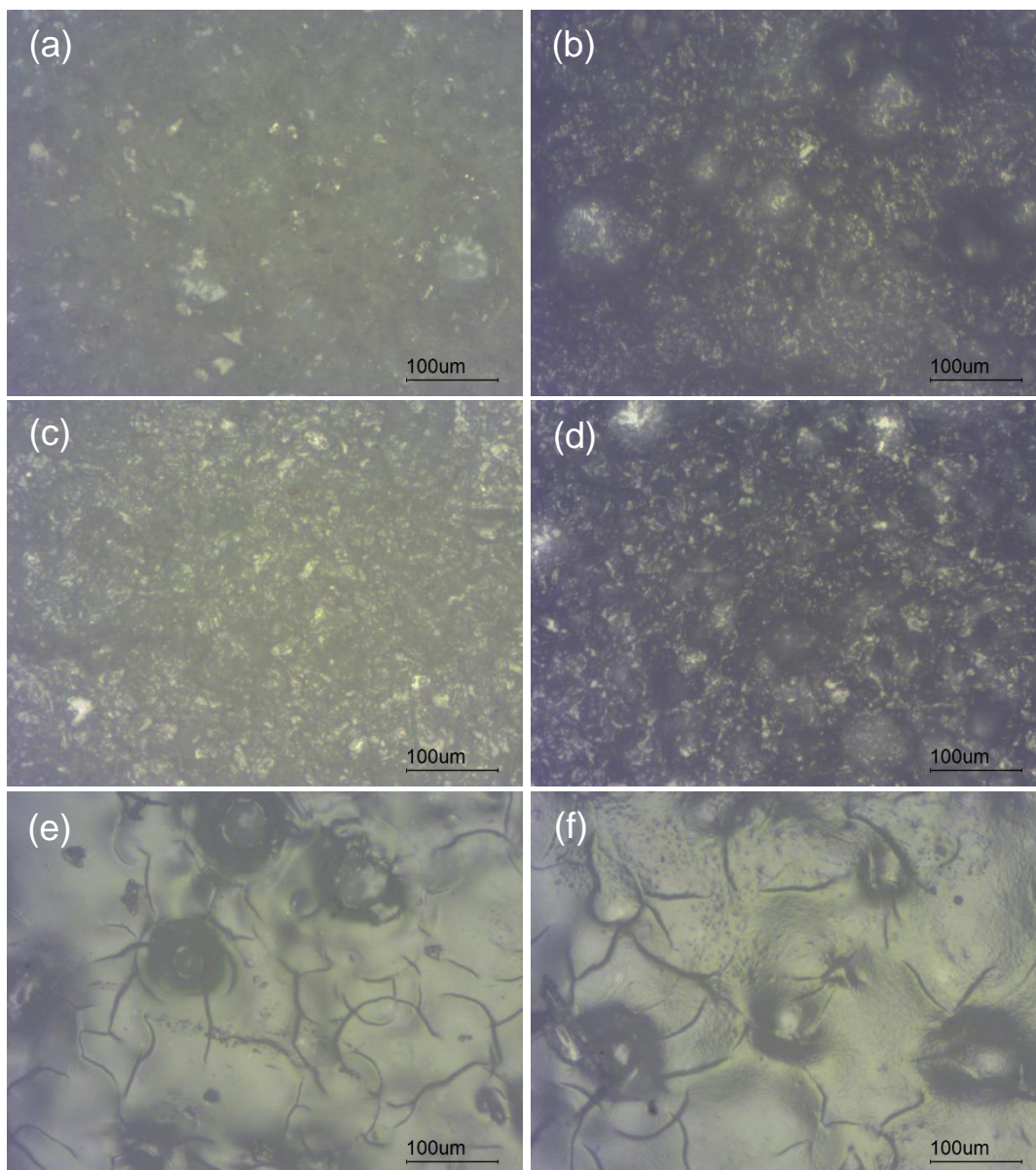
Nanoceluloza zaradi svoje strukture ustvari homogeno plast na površini temperaturnega indikatorja, ki se ohranja tudi po aktivaciji. Na sliki 26 (b) vidimo, da ostanejo delci nanoceluloze nespremenjeni tudi po aktivaciji, sam indikator pa dodatno zapre površino.



Slika 26: SEM-analiza pri 80.000-kratni povečavi: (a) L/F-11 pred aktivacijo, (b) L/F-11 po aktivaciji

Na optičnem mikroskopu so vzorci pred aktivacijo in po njej še nekoliko bolj podobni (slika 27). Podobne rezultate kot za vzorce L/F dobimo tudi za vzorce L/P, B/F in B/P. To pomeni, da na optičnem mikroskopu težko ločimo med indikatorskima plastema B in L, pa tudi podlaga nima pomembnega vpliva. Zelo zanimivo je, da je velika razlika med vzorci, ki imajo pokrivno plast št. 3 (Neo Cryl® FL-791) in pokrivno plast št. 11 (Divoda + nanoceluloza). Vpliva pokrivne plasti št. 11 praktično ne opazimo, saj se vzorca L/F in L/F-11 bistveno ne razlikujeta. Pokrivna plast št. 3 bistveno vpliva na sliko, ki jo dobimo na optičnem mikroskopu. Opazimo, da je površina na vzorcu L/F-3 nehomogena in razpokana. Vdolbinice na površini so najverjetneje nastale zaradi mehurčkov pri nanašanju plasti.

S posnetkov optičnega mikroskopa je razvidno, da akrili (kot je Neo Cryl® FL-791) tvorijo neenakomeren razpokan film z mehurčki na temperaturnem indikatorju. Takšnega efekta ne opazimo pri zaščitni plasti iz nanoceluloze.

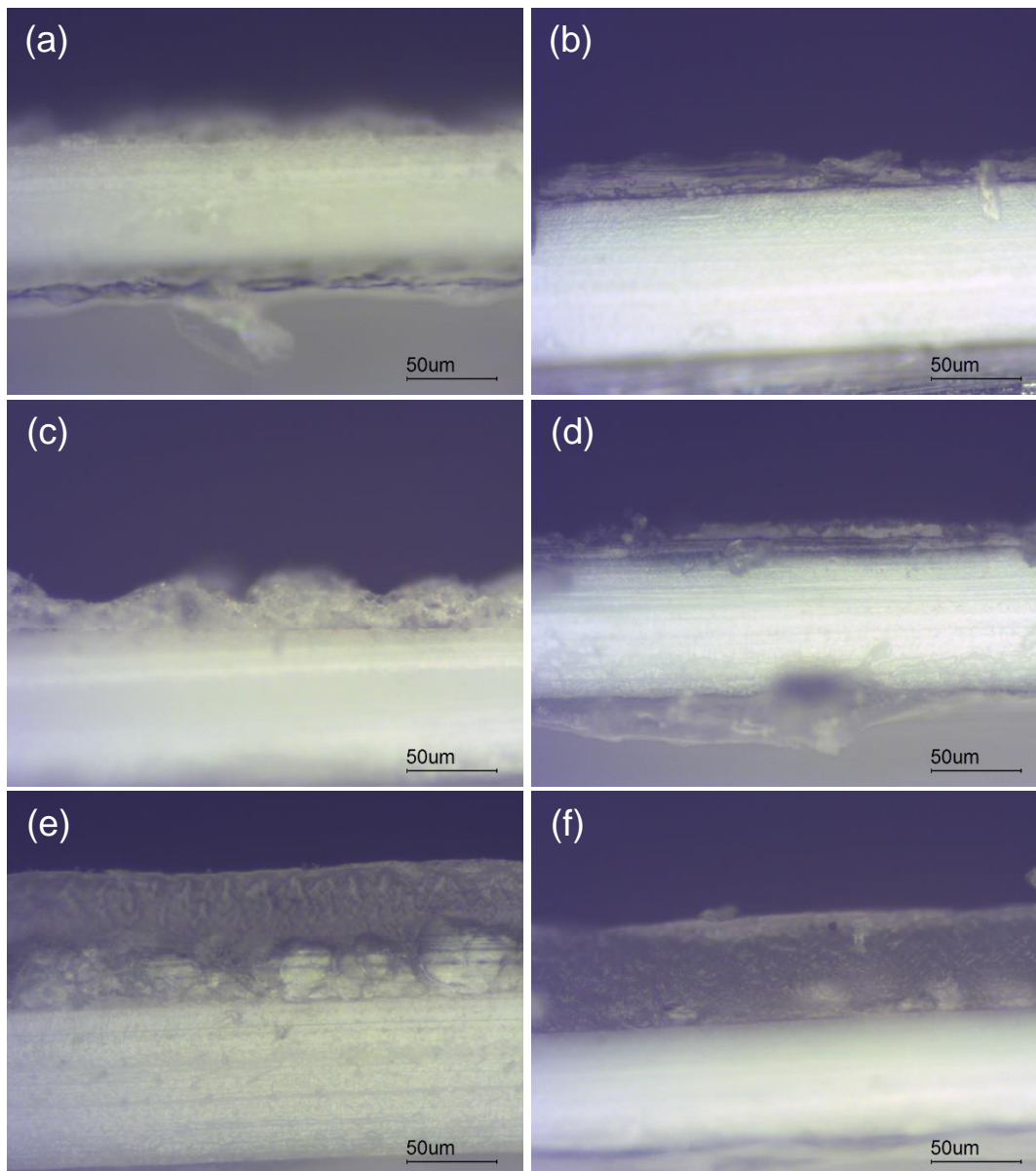


Slika 27: Posnetki optičnega mikroskopa: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/F-11 pred aktivacijo, (d) L/F-11 po aktivaciji, (e) L/F-3 pred aktivacijo, (f) L/F-3 po aktivaciji

Nekatere vzorce smo posneli z obema mikroskopoma tudi v prerezu, da bi ugotovili, kako pokrivna plast vpliva na indikatorsko in kako se porazdelitev materialov spremeni pri aktivaciji indikatorja.

Slika 28 prikazuje posnetke optičnega mikroskopa za prerez vzorcev L/F, L/F-3 in L/F-11 pred aktivacijo in po njej. Podobne rezultate dobimo pri vzorcih B/F, B/F-3 in B/F-11, kar pomeni, da indikatorska plast (L ali B) nima večjega vpliva. Na posnetkih opazimo, da je indikatorska plast na vzorcu L/F pred aktivacijo neenakomerno razporejena po površini, po aktivaciji pa dobimo enakomerno razporeditev po površini (rezultati se skladajo s sliko 25). Podobne rezultate opazimo pri vzorcu L/F-11. S slike je razvidno, da imamo pri vzorcu L/F-3 dve različni plasti (indikatorsko in pokrivno), ki pa se pri aktivaciji zlijeta.

S posnetkov optičnega mikroskopa ugotovimo, da se indikatorska in zaščitna akrilna plast (kot je Neo Cryl® FL-791) pri aktivaciji zlijeta v eno (predvidevamo, da zaščitna plast prodre v indikatorsko in s tem zavira obarvanje pri aktivaciji indikatorja, saj prepreči stik med aktivnimi komponentami v indikatorski plasti).

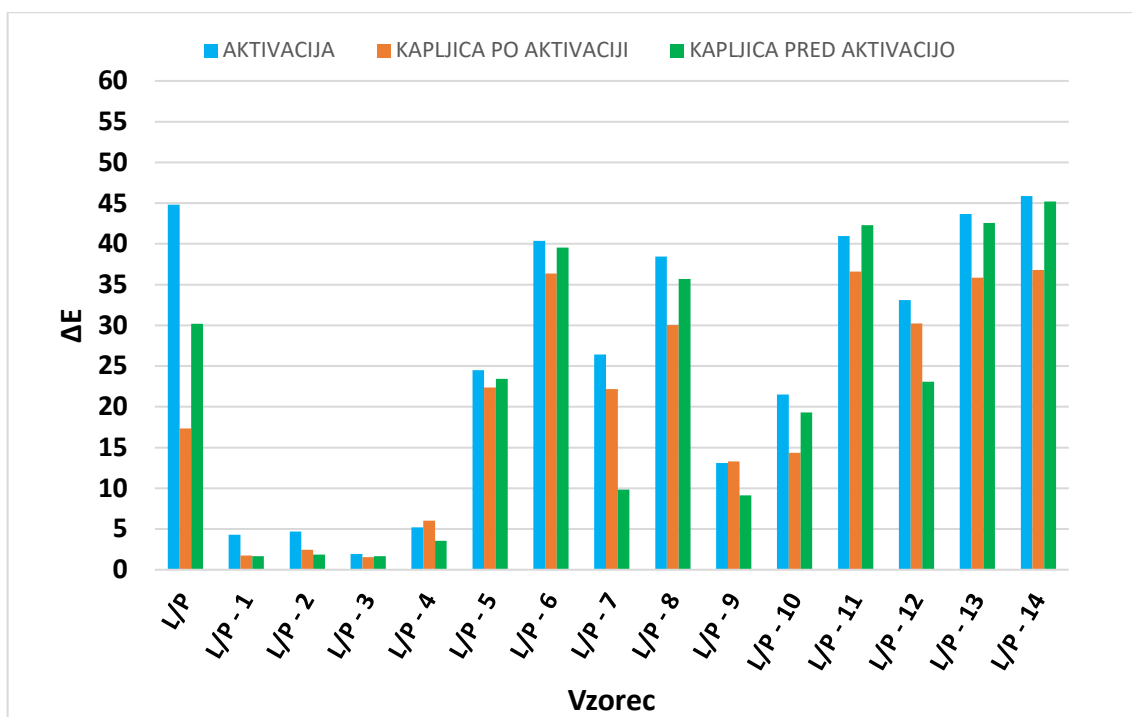


Slika 28: Posnetki optičnega mikroskopa: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/F-11 pred aktivacijo, (d) L/F-11 po aktivaciji, (e) L/F-3 pred aktivacijo, (f) L/F-3 po aktivaciji

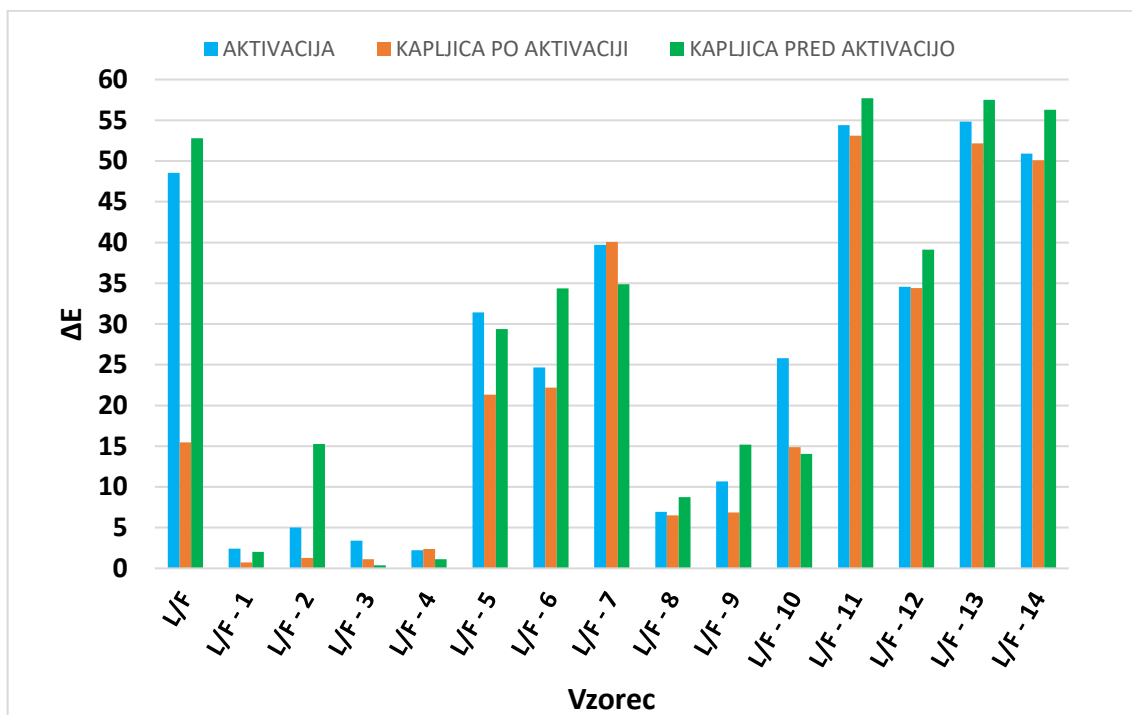
4.2.3 Obstočnost na vodo

Obstočnost na vodo ugotavljamo z vplivom (DI) vodne kapljice, ki se posuši na površini vzorca pred aktivacijo ali pa po aktivaciji indikatorja. Obstočnost ovrednotimo z vplivom posledic sušenja take kapljice na obarvanje indikatorja pri aktivaciji.

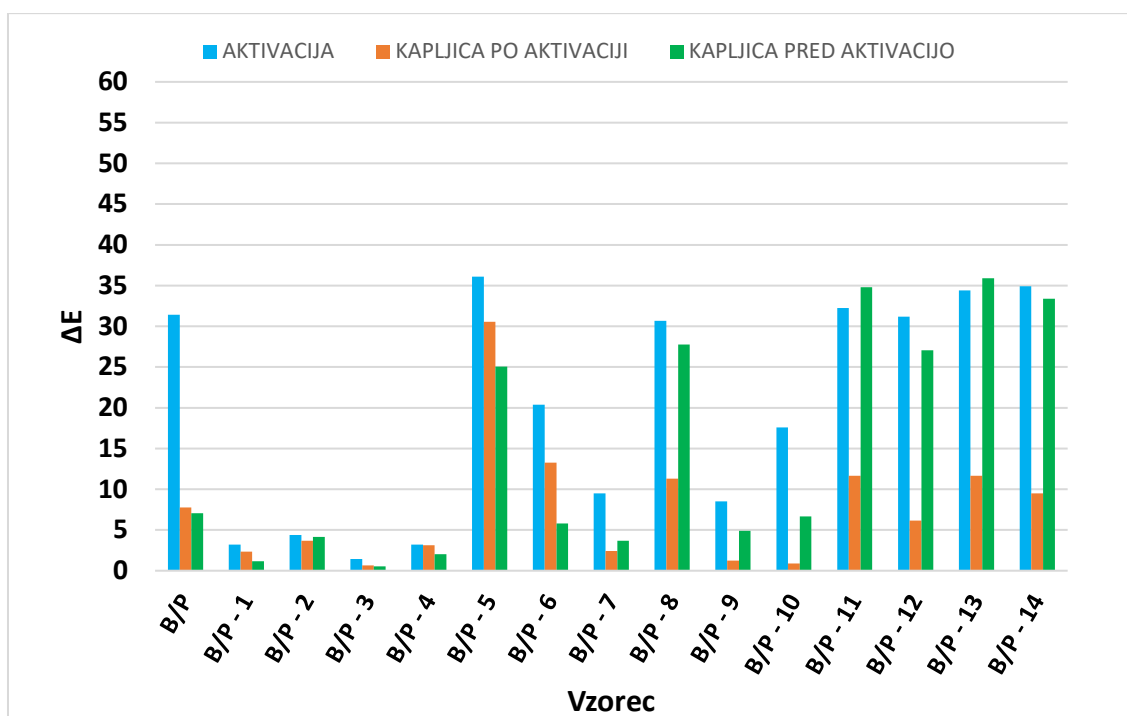
Slike 29–32 prikazujejo obarvanje indikatorja brez vodne kapljice ter s kapljico na aktiviranem in na neaktiviranem indikatorju. Prvi vzorec prikazuje indikator brez zaščitne plasti, ostali (1–14) pa indikator z zaščitno pokrivno plastjo (glej tabelo 5).



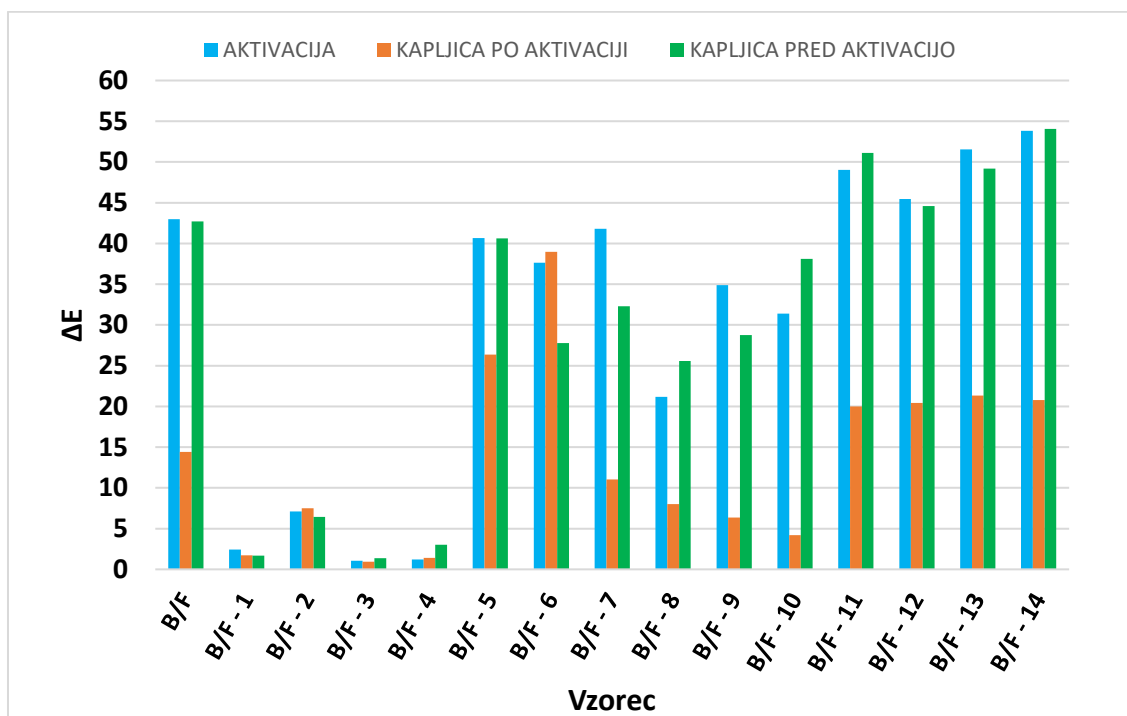
Slika 29: Obarvanje indikatorja L/P s pokrivnimi plastmi št. 1–14



Slika 30: Obarvanje indikatorja L/F s pokrivnimi plastmi št. 1–14



Slika 31: Obarvanje indikatorja B/P s pokrivnimi plastmi št. 1–14



Slika 32: Obarvanje indikatorja B/F s pokrivnimi plastmi št. 1–14

Pri vseh temperaturnih indikatorjih (L/P, L/F, B/P in B/F) smo opazili, da kapljice vode na vzorcih s pokrivno plastjo 1–4 zavirajo osnovno delovanje indikatorja (zmanjšajo oz. preprečijo obarvanje), saj je ΔE nižja od indikatorja brez pokrivne plasti. Vzorca s pokrivno plastjo 5 in 6 imata pri vseh pogojih visok ΔE , vendar smo pri podrobnejši analizi ugotovili, da se indikator obarva pri temperaturi, ki je nižja od aktivacijske, to je pod 70 °C. To smo ugotovili na podlagi DTA (diferenčne termične analize) (glej priloge

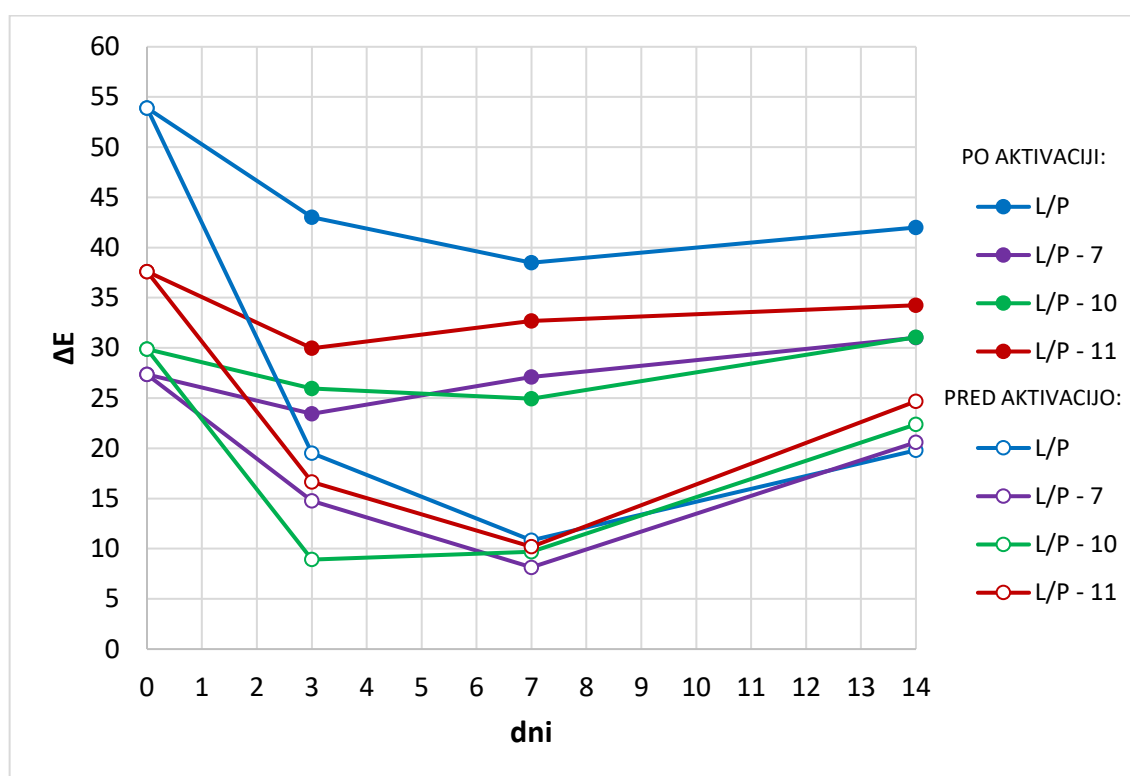
1 in 2). Vzrok za takšno anomalijo je taljenje voskov, ki so sestavni del pokrivnih plasti 5 in 6, že pri nižji temperaturi, kot je 70 °C.

Vsi vzorci s pokrivno plastjo 7–10 nimajo višje vrednosti ΔE od indikatorja brez pokrivne plasti, z izjemo vzorcev L/P-8, L/F-7, B/P-8. Največjo razliko opazimo pri kapljici po aktivaciji pri vzorcih s pokrivno plastjo 11–14, saj je ΔE večji kot pri indikatorju brez pokrivne plasti. Vzorci s pokrivno plastjo 11–14 imajo glede na ta test najboljšo obstojnost na vodo.

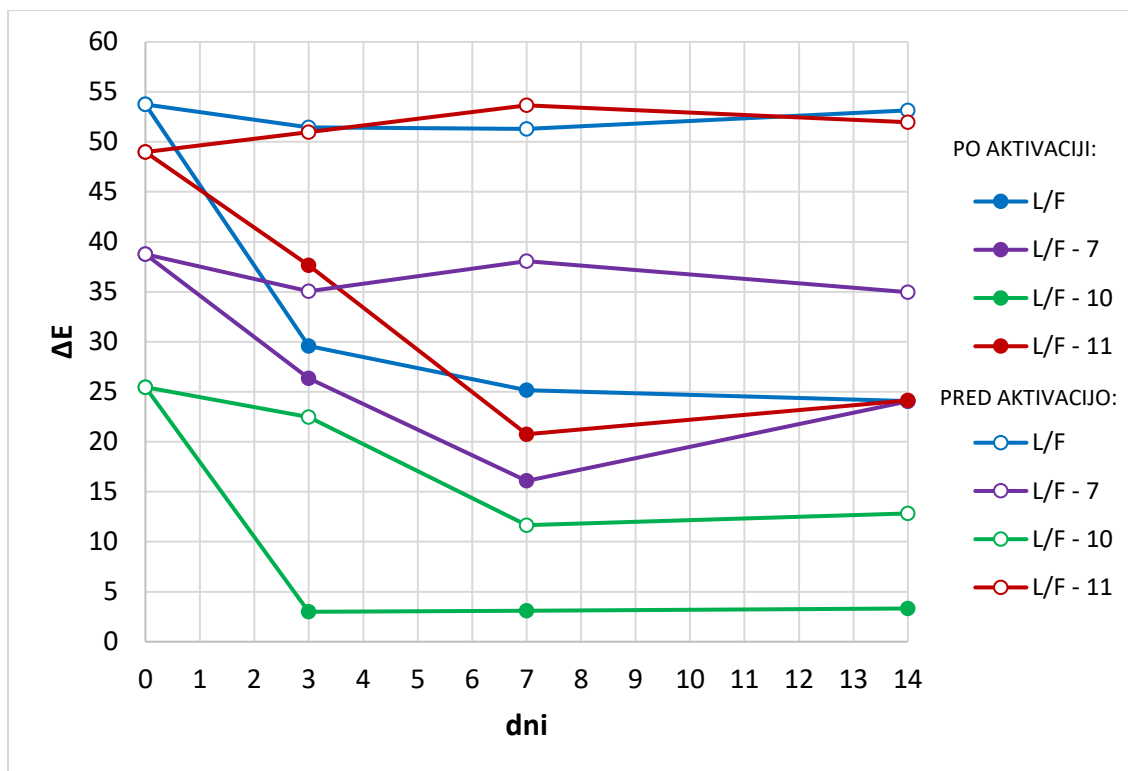
4.2.4 Testiranje občutljivosti na vlago

Občutljivost na vlago testiramo z izpostavo v eksikatorju, v katerem smo vzpostavili maksimalno vlažnost.

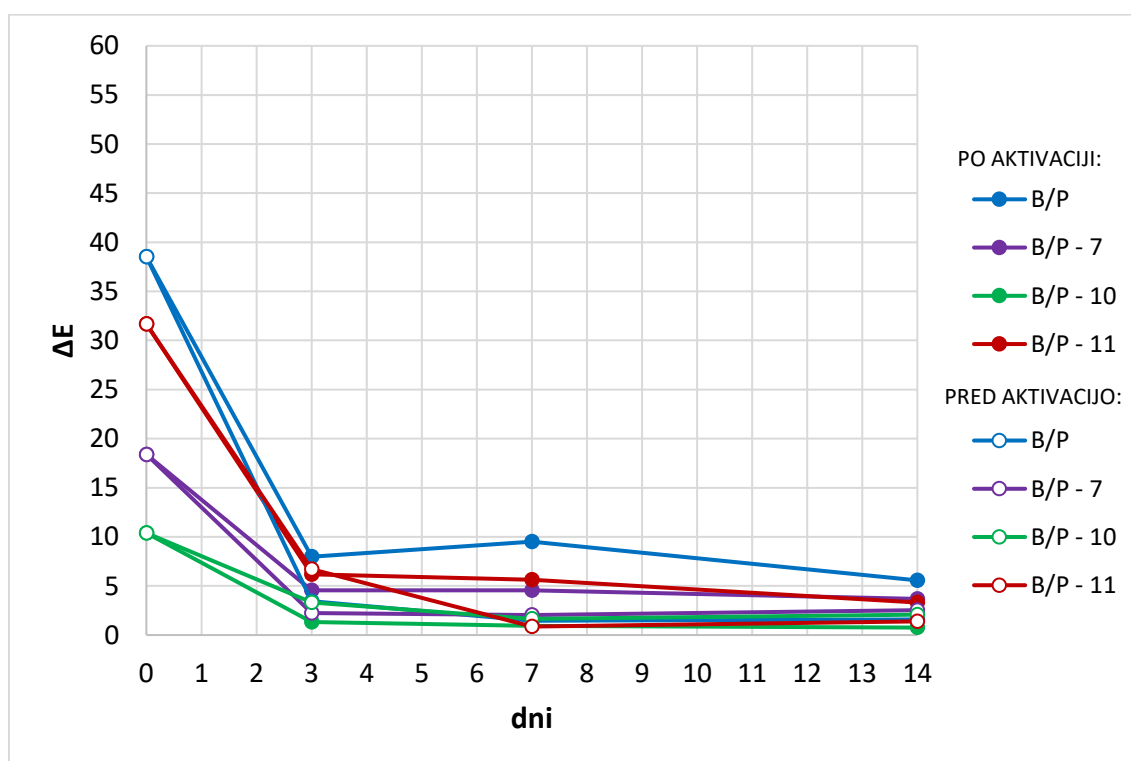
Slike 33–36 prikazujejo obarvanje indikatorja v odvisnosti od časa izpostave v eksikatorju. Prikazane so meritve pri začetnem stanju (0) ter po treh, sedmih in štirinajstih dneh.



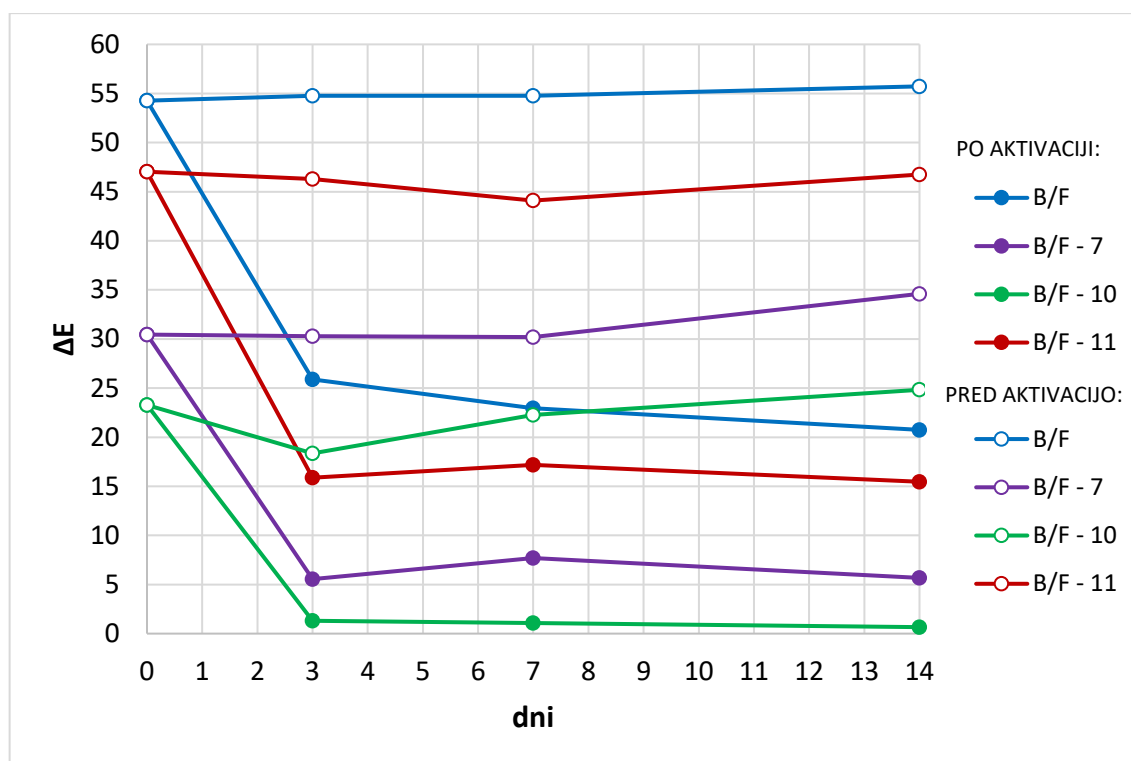
Slika 33: Obarvanje indikatorja **L/P** s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej



Slika 34: Obarvanje indikatorja **L/F** s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej



Slika 35: Obarvanje indikatorja **B/P** s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej



Slika 36: Obarvanje indikatorja **B/F** s pokravnimi plastmi v odvisnosti od časa izpostavitve vlagi

Vlažnosti smo izpostavili samo izbrane vzorce: indikatorje brez pokrivne plasti in s pokravnimi plastmi: 7 (Dynasylan® SIVO 121), 10 (HEC + Tego® phobe 1650) in 11 (DI voda + nanoceluloza). Rezultati so prikazani na slikah 33–36.

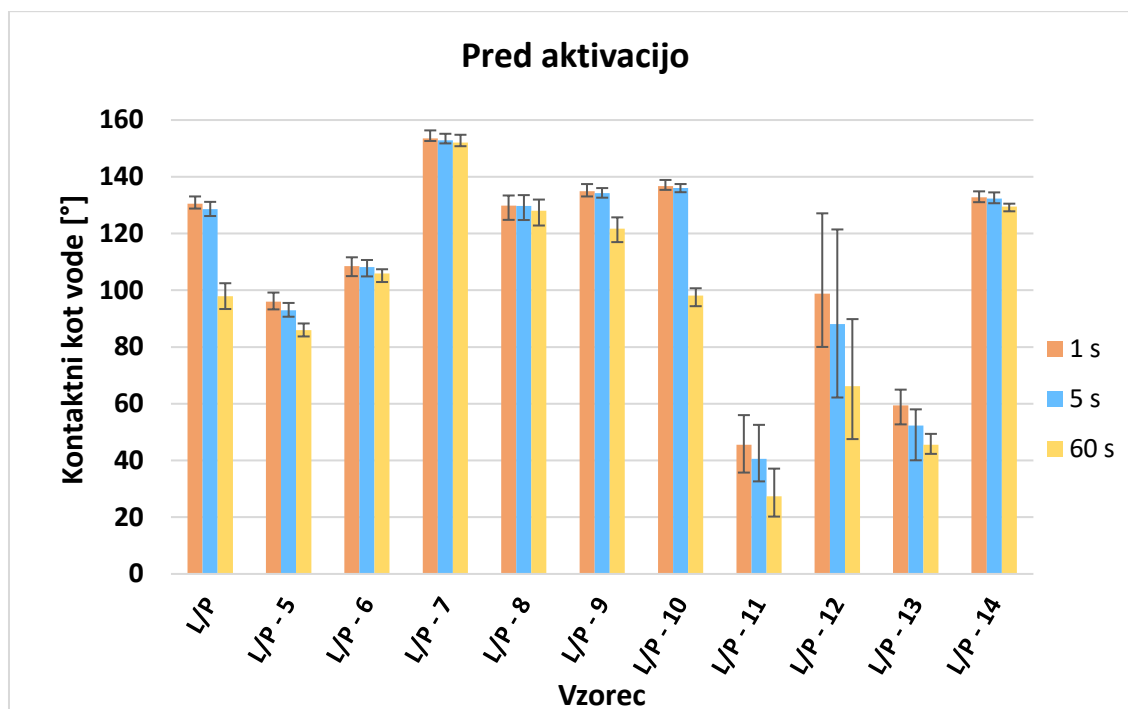
Vsi vzorci, pripravljene na papirni podlagi, ki imajo pokrivno plast, imajo zaradi vpliva vlažnosti manjše obarvanje kot vzorci brez pokrivne plasti. Tako vsi vzorci z indikatorsko plastjo B/P (slika 35) že po treh dneh praktično izgubijo obarvanje. Nekoliko bolje je pri indikatorjih z indikatorsko plastjo L/P, kjer je vpliv vlažnosti večji na neaktivirane indikatorje in manjši na aktivirane. Poglavitni razlog je verjetno v papirni podlagi, ki vpija vlago, vendar je efekt bistveno večji za indikatorje tipa B/P in manjši za indikatorje z L/P (slika 33).

Pri indikatorjih na PP-foliji (L/F (slika 34) in B/F (slika 36)) je obarvanje višje kot pri indikatorjih na papirni podlagi, in sicer je sistematsko višje, kadar izpostavimo vlago neaktiviran vzorec, in manjše, kadar izpostavimo že aktiviran vzorec. To pomeni, da je uporaba papirne podlage neustrezna in lahko bistveno vpliva na funkcionalnost temperaturnega indikatorja, kadar obstaja možnost prisotnosti vlage.

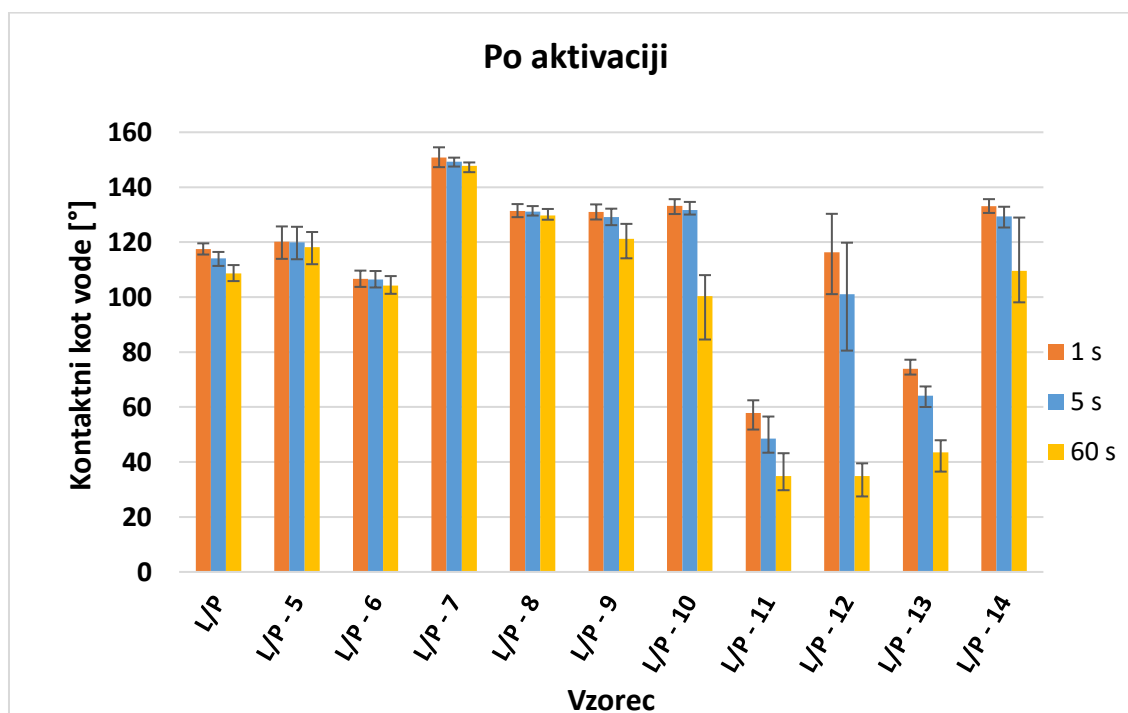
Pomemben rezultat je tudi, da je med vzorci na foliji, ki imajo prekrivno plast, najvišje obarvanje doseženo pri pokrivni plasti 11.

4.2.5 Testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota

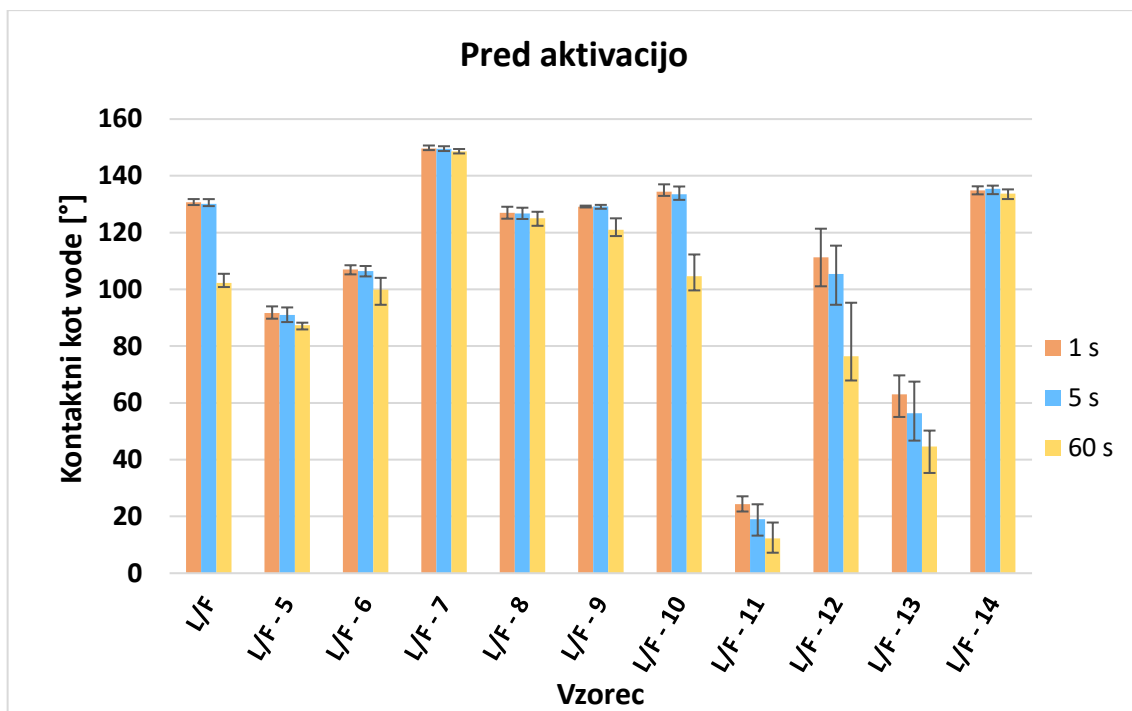
Slike 37, 39, 41 in 43 prikazujejo kontaktni kot vode na vzorcih z različnimi pokrivnimi plastmi pred aktivacijo, slike 38, 40, 42 in 44 pa po aktivaciji (glej tabelo 5).



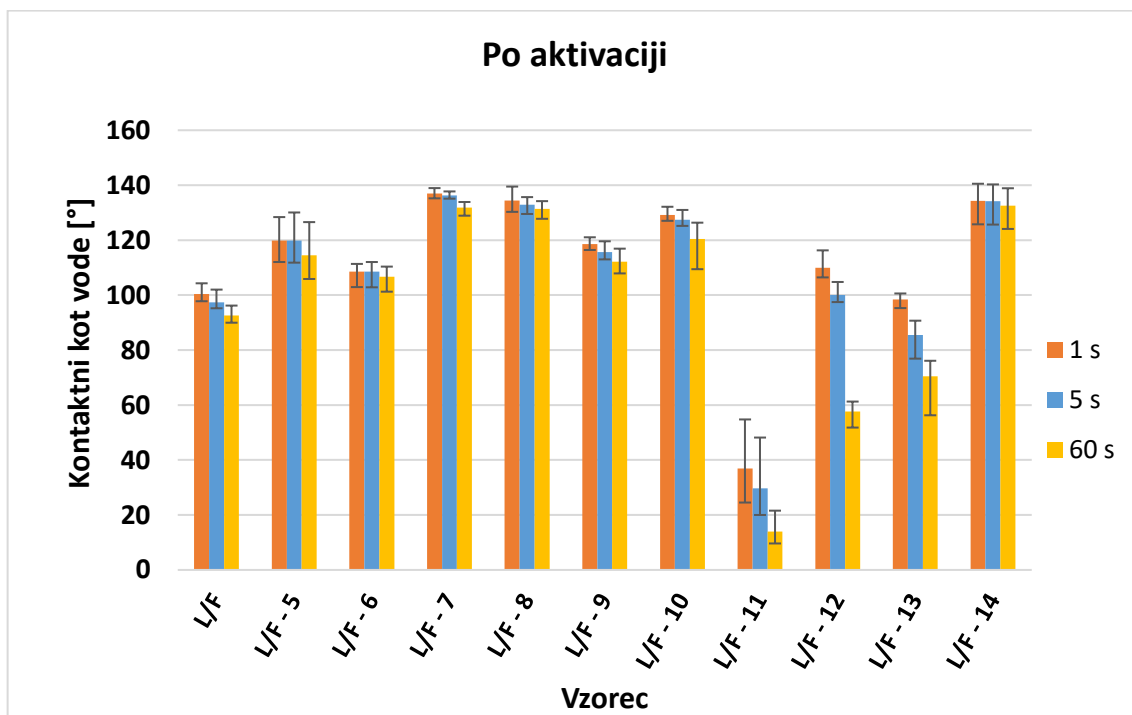
Slika 37: Kontaktne kot vode na **neaktiviranem indikatorju L/P** s pokrivnimi plastmi 5–14 po 1, 5 in 60 s



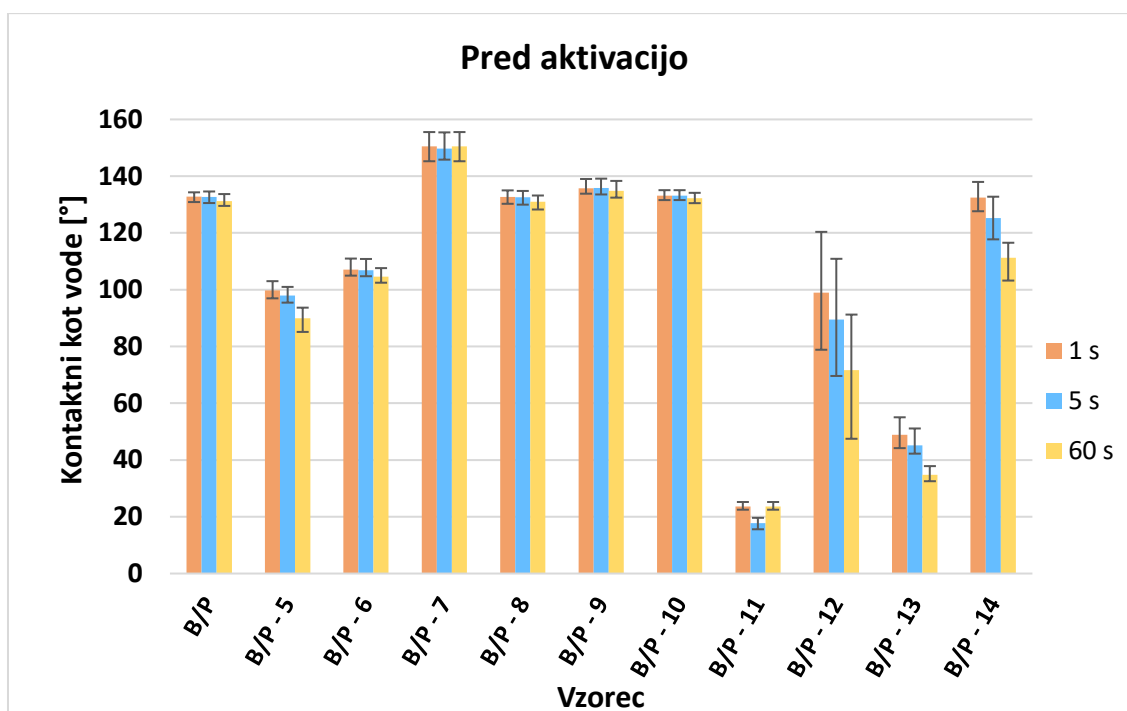
Slika 38: Kontaktne kot vode na **aktiviranem indikatorju L/P** s pokrivnimi plastmi 5–14 po 1, 5 in 60 s



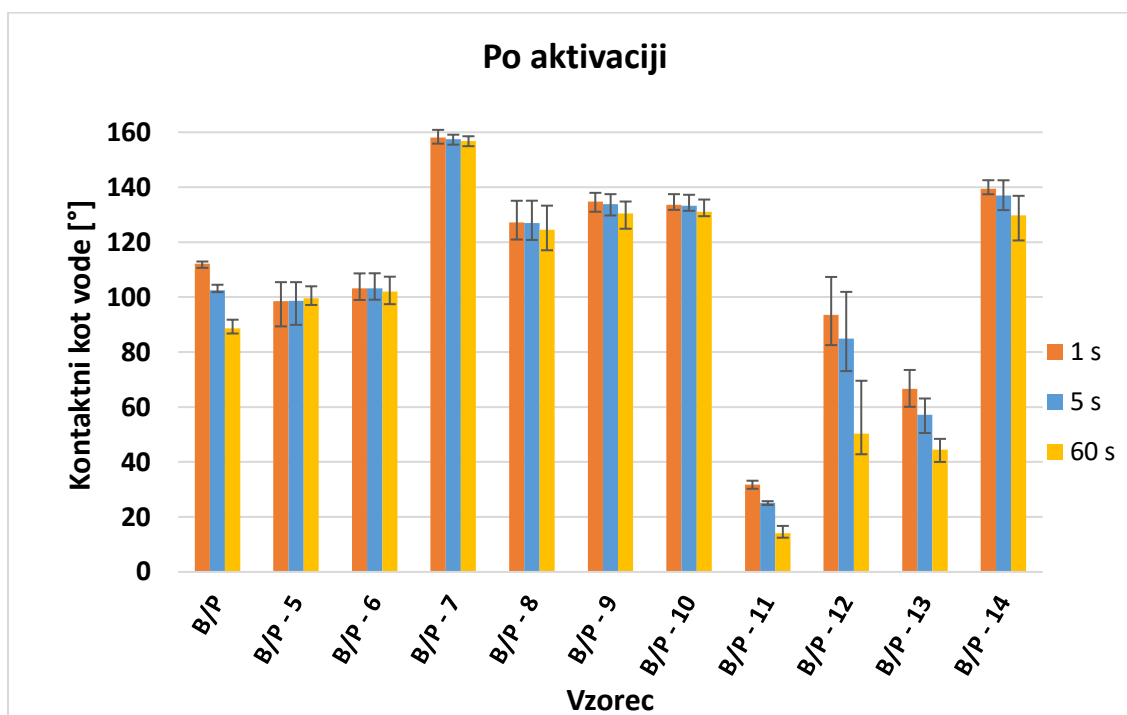
Slika 39: Kontaktni kot vode na **neaktiviranem indikatorju L/F** s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s



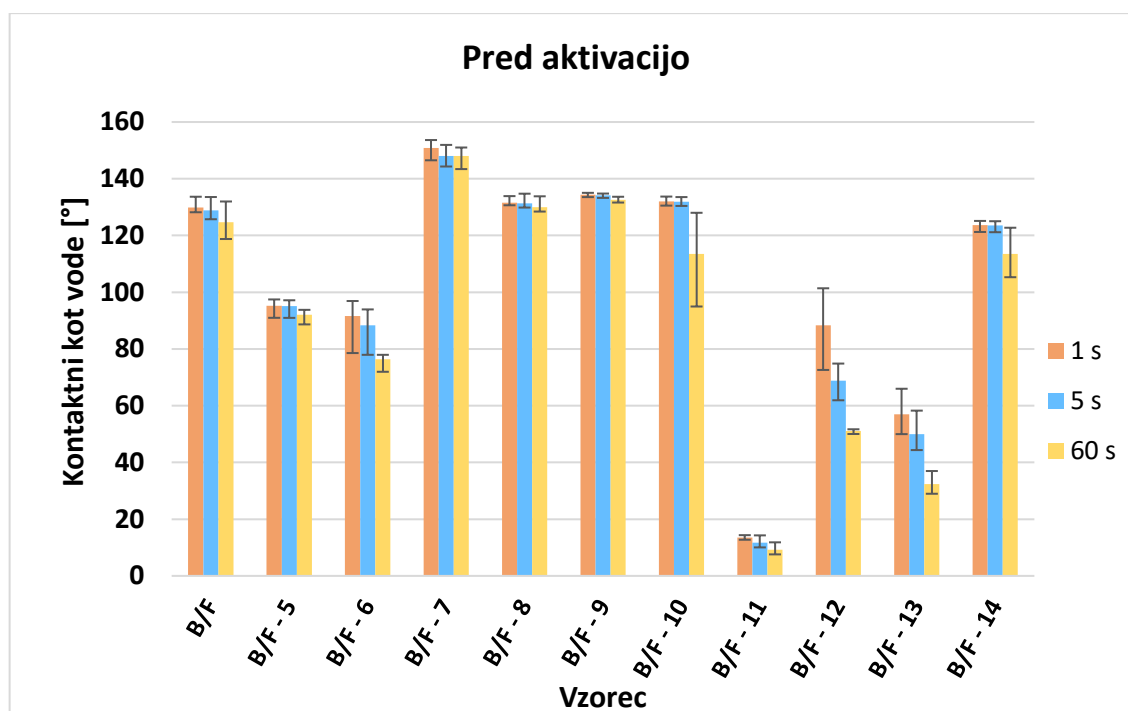
Slika 40: Kontaktni kot vode na **aktiviranem indikatorju L/F** s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s



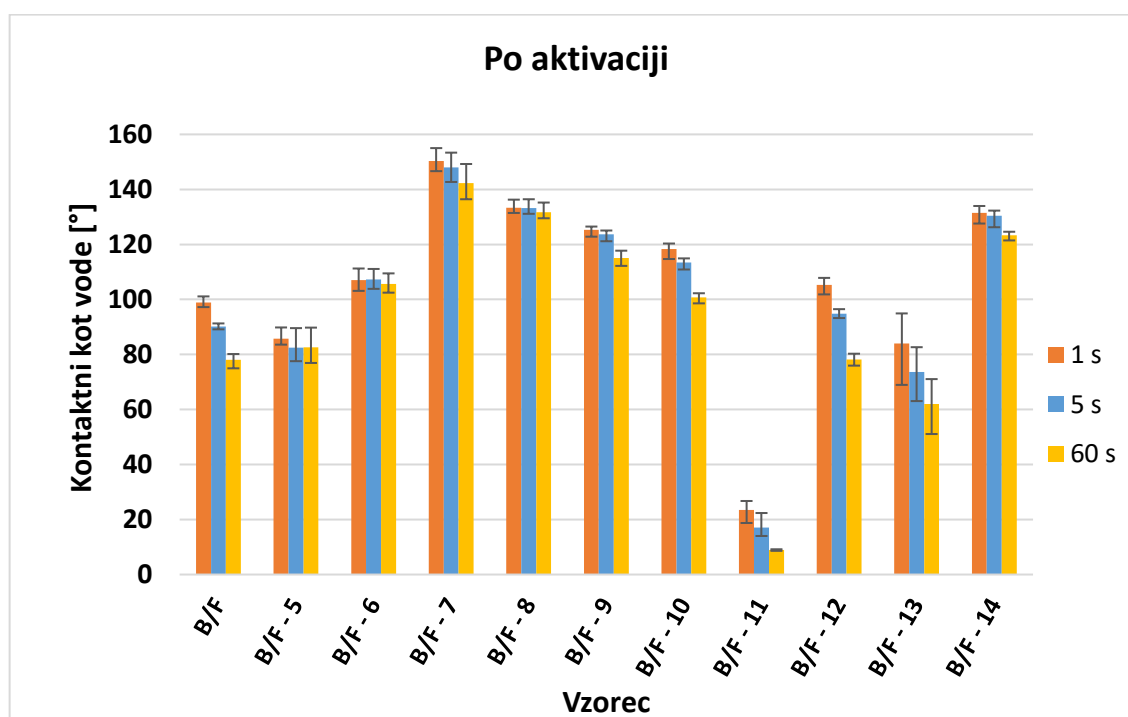
Slika 41: Kontaktni kot vode na **neaktiviranem indikatorju B/P** s pokravnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s



Slika 42: Kontaktni kot vode na **aktiviranem indikatorju B/P** s pokravnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s



Slika 43: Kontakti kot vode na **neaktiviranem indikatorju B/F** s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s



Slika 44: Kontakti kot vode na **aktiviranem indikatorju B/F** s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s

Testiranje vodoodbojnosti z merjenjem kontaktnega kota prikazuje slike 37–44. Za to meritev smo izbrali tiste vzorce, ki so pri aktivaciji dajali ugodne rezultate, torej zaščitna plast ni pretirano zavirala osnovnega delovanja indikatorja, to je obarvanja. To so vzorci s pokrivnimi plastmi 5–14.

Pri vseh temperaturnih indikatorjih (L/P, L/F, B/P in B/F) imamo največji kontaktni kot pri vzorcu s pokrivno plastjo 7, najmanjši pa pri vzorcu s pokrivno plastjo 11. Za zagotovitev hidrofobnosti je potrebno, da je kontaktni kot večji od 90° tudi po 60 s, pred aktivacijo in po aktivaciji. Takšni vzorci so: L/P, L/P-(6-10), L/P-14, L/F, L/F-(6-10), L/F-14, B/P-(5-10), B/P-14, B/F-(7-10) in B/F-14. Pokrivne plasti, ki ustrezajo zahtevi po hidrofobnosti na vseh temperaturnih indikatorjih, so 7–10 in 14.

5 SKLEP

V okviru magistrskega dela smo želeli pripraviti primerno prekrivno zaščitno plast, ki:

- je vodoodbojna (hidrofobna),
- ima dobre barierne lastnosti (da ne prepušča vode),
- ne zavira obarvanja pri aktivacijski temperaturi (70 °C),
- ne povzroča obarvanja pred aktivacijsko temperaturo (70 °C).

Ugotovili smo, da testirani tržno dostopni zaščitni premazi, kot so: Spektra Domflok lak sijajni, Domemul AA 9670, Neo Cryl® FL-791 in Silikopur 8081, niso primerni za zaščitni sloj temperaturnih indikatorjev, ker zavirajo obarvanje pri 70 °C. Posnetki optičnega mikroskopa (slike 26) kažejo, da pri aktivaciji zaščitna plast prodre v indikator in s tem zavira obarvanje, saj prepreči stik aktivnih komponent v indikatorski plasti.

Mešanici voskov Wukoseal® 805 in Wukoseal® 1512 nista primerni za zaščitni sloj temperaturnih indikatorjev, ker aktivirata obarvanje (že pri 40 °C) zaradi fazne spremembe pri tej temperaturi in posledičnega prodiranja v indikatorsko plast.

Dynasytan® SIVO 121 in Dynasytan® F8815 zagotavljata dobro hidrofobnost, vendar ne nudita dobrih bariernih lastnosti. Zato lahko voda in vlaga prodirata v indikatorsko plast.

Zelo dobre barierne lastnosti smo dobili z nanocelulozo. SEM-posnetki kažejo, da zapre praktično vse pore v indikatorski plasti. Vendar pa merjenje kontaktnega kota vode kaže, da je zaščitna plast iz nanoceluloze hidrofilna.

Zaščitna plast, ki smo jo pripravili v laboratoriju HEC z dodatkom Tego® phobe 1500N in Tego® phobe 1650, daje ugodne rezultate pri merjenju kontaktnega kota, vendar pri aktivaciji ni dovolj močnega obarvanja (ΔE je nižja od osnovnega indikatorja).

Zaščitna plast, ki smo jo pripravili v laboratoriju HEC z Aerosilom 200 in nanocelulozo, omogoča dobro obarvanje, vendar so vrednosti kontaktnega kota nizke in se tudi hitro zmanjšujejo s časom.

Ker nanoceluloza deluje kot barierna zaščita in dobro pokrije površino indikatorja, smo jo kombinirali z Dynasytan® SIVO 121, ki nudi največji kontaktni kot (torej Dynasytan® SIVO 121). Ta poskus je bil narejen na dva načina:

- a) v nanocelulozo (dispergirano v DI vodi) smo vmešali Dynasytan® SIVO 121;
- b) indikatorje z zaščitno plastjo nanoceluloze (posušeno) smo premazali z Dynasytan® SIVO 121.

Obarvanje je bilo intenzivno v obeh primerih, torej zaščitna plast ne zavira osnovne funkcije indikatorja, prav tako indikatorja ne aktivira pri nižji temperaturi. V primeru (a) se kontaktni kot v primerjavi s plastjo nanoceluloze zviša, vendar ne nad 90°, torej

vzorec ni hidrofoben. V primeru (b) dobimo hidrofobno plast, saj je kontaktni kot tudi po daljšem času merjenja še vedno nad 100° .

S pokrivno plastjo, ki ne zavira delovanja indikatorja, tvori dobro bariero za prehod vode in vlage in ima čim večji kontaktni kot vode, lahko učinkovito zaščitimo ireverzibilni temperaturni indikator. Za tako plast je najugodnejša zaščitna plast, ki vsebuje nanocelulozo, po možnosti pa jo kombiniramo s hidrofobnim dodatkom, kot je Dynasylan® SIVO 121.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] A. Seeboth, D. Löttsch, *Thermochromic phenomena in polymers*, Smithers Rapra, Shawbury, 2008.
- [2] A.K. Sasmal, T. Pal, Chromism of chemical compounds, *Journal of the Indian Chemical Society*. 98 (2021) 100073. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100073>.
- [3] K. Jenko, *Občutljivost ireverzibilnih tiskarskih barv na segrevanje: diplomsko delo*, Ljubljana. (2019).
- [4] O. Panák, M. Držková, M. Kaplanová, Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature, *Dyes and Pigments*. 120 (2015) 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.04.022>.
- [5] G. Dent, *Vibrational Spectroscopy of Colors*, *Dyes and Pigments*, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006: pp. 2909–2934. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s6905>.
- [6] M. Hajzeri, K. Bašnec, M. Bele, M.K. Gunde, Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite, *Dyes and Pigments*. 113 (2015) 754–762. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.014>.
- [7] Prospector, *Hydrophobic Coatings Explained*, R. Lewarchik. <https://knowledge.ulprospector.com/2530/pc-hydrophobic-coatings/> (10.1.2022)., (n.d.).
- [8] R.M. Hill, ed., *Silicone surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [9] Acrylics. <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/10C.pdf> (12.1.2022), (n.d.).
- [10] BYK Additives & Instruments. *Wax Additives*. <https://docplayer.net/20956583-Wax-emulsions-specialty-additives.html> (12.1.2022), (n.d.).
- [11] BYK Additives & Instruments. *Surface Additives*. https://ebooks.byk.com/fileadmin/pdf/BYK_L-SI_1_EN_Online.pdf (12.1.2022), (n.d.).
- [12] W. Soutter, AZoNano, *What is Nanocellulose?* <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3139> (10.1.2022)., (n.d.).
- [13] Evonik Industries AG, *Product information: Aerosil 200*. <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-200-EN.pdf> (10.1.2022), (n.d.).
- [14] D.F. Leclerc, T.P. Trung, *Vibrational Spectroscopy in the Pulp and Paper Industry*, in: J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006: pp. 2952–2976. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s6904>.
- [15] M. Kaplanova, L. Otahalova, T. Muck, *Insight into IJ-ink/paper interaction using drop spreading model*, in: *Advances in Printing and Media Technology*, Valencia, Spain, 2008: pp. 213–222.

- [16] R. Kohli, Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces, in: Developments in Surface Contamination and Cleaning, Elsevier, 2012: pp. 107–178. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00003-1>.
- [17] Attension, Theta User manual-OneAttension, Espoo, Finland, n.d.
- [18] Muflon d.o.o., Tehnični list: MR BOPP 60 BELA P GL 60, (n.d.).
- [19] Muflon d.o.o., Tehnični list: MP CHROM 80 F KR80, (n.d.).
- [20] Kima Chemical Co.,Ltd. Hydroxyethyl Cellulose (HEC). <https://www.kimachemical.com/hydroxyethyl-cellulose-hec.html> (12.1.2022), (n.d.).
- [21] Helios d.o.o. Spektra Domflok Lak Mat. <https://www.helios-deco.com/sl/izdelki/gradbeni-premazi/dekorativni-premazi/spektra-domflok-lak-mat/> (12.1.2022), (n.d.).
- [22] SpecialChem. Domamul AA 9670 (technical datasheet). <https://coatings.specialchem.com/product/r-helios-resins-helios-group-domemul-aa-9670> (10.1.2022), (n.d.).
- [23] Product data sheet: NeoCryl FL-791, Royal DSM N.V. (Nizozemska), (n.d.).
- [24] Evonik industries AG. Silikopur 8081. <https://www.coatino.com/en/product/silikopur-8081> (12.1.2022), (n.d.).
- [25] SpecialChem. Wükoseal 805. <https://coatings.specialchem.com/product/a-munzing-wukoseal-805> (12.1.2022), (n.d.).
- [26] SpecialChem. Wükoseal 1512. <https://coatings.specialchem.com/product/a-munzing-wukoseal-1512> (12.1.2022), (n.d.).
- [27] Evonik industries AG. Dynasytan SIVO 121. <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/Dynasytan-SIVO-121-EN.pdf> (12.1.2022), (n.d.).
- [28] Evonik industries AG. Dynasytan F8815 <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/Dynasytan-F-8815-EN.pdf> (12.1.2022), (n.d.).
- [29] Evonik Industries AG, Tego Phobe 1500 N. https://www.productcenter.coating-additives.com/pdf/daten/engl/Phobe_1500_N.pdf (12.1.2022), (n.d.).
- [30] Evonik industries AG. Tego Phobe 1650. https://www.productcenter.coating-additives.com/pdf/daten/engl/Phobe_1650.pdf (12.1.2022), (n.d.).
- [31] Nanocrystacell. Opis (nanokristalinične celuloza). <https://nanocrystacell.si/opis/> (12.1.2022), (n.d.).
- [32] RK PrintCoat Instruments Ltd. K Hand Coater. <https://www.rkprint.com/wp-content/uploads/2018/02/New-K-HAND-COATER.pdf> (12.2.2022), (n.d.).
- [33] BYK Additives & Instruments. 4-Sided Bar 80, 50-200 µm. <https://www.byk-instruments.com/en/Physical-Properties/Paint-Application/Manual-Film-Applicators/Film-Applicator-with-4-Gaps%2C-bar-shaped/4-Sided-Bar-80%2C-50-200-%C2%B5m/p/2041> (12.1.2022), (n.d.).
- [34] SIST EN ISO 2409:2013. Barve in laki - Preskus oprijema z zarezovanjem rešetke (ISO 2409:2013). SIST, Ljubljana, 2013., n.d.

-
- [35] Manuals directory. Byko-cut universal (manual). <https://www.manualsdir.com/manuals/659706/altana-byko-cut-universal-manual.html?original=1> (12.1.2022), (n.d.).
- [36] SIST EN ISO/CIE 11664-1:2019. Kalorimetrija - 1. del: Standardizirani barvnometrični opazovalec CIE (ISO/CIE11664-1:2019). SIST, Ljubljana, 2019., n.d.
- [37] SIST EN ISO-19403-1:2020. Barve in laki - Omočljivost-1. del Terminologija in splošna načela (ISO19403-1:2017). SIST, Ljubljana, 2020., n.d.
- [38] N.B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley, TotalBoox, TBX, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy., Elsevier Science, 1990. <http://www.totalboox.com/book/id-4417471281102470109> (accessed January 26, 2022).
- [39] G. Trovati, E.A. Sanches, S.C. Neto, Y.P. Mascarenhas, G.O. Chierice, Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD, J. Appl. Polym. Sci. 115 (2010) 263–268. <https://doi.org/10.1002/app.31096>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: (a) Vzorec reverzibilnega TK-kompozita s črnim levko barvilom v obarvanem stanju pri 25 °C, (b) isti vzorec v razbarvanem stanju pri 55 °C	6
Slika 2: Barvna razlika (ΔE) vzorca, ki nastane zaradi dinamičnega segrevanja in ohlajanja pri hitrosti 2 °C/min, v območju med 25 in 55 °C	6
Slika 3: Odvisnost svetlosti (L^*) od temperature, določene pri dinamični meritvi, pri temperaturah med 25 in 55 °C in hitrosti 2 °C/min.....	7
Slika 4: Barvne vrednosti a^* , b^* , dobljene pri statični meritvi vzorca pri temperaturah med 25 in 55 °C in hitrosti 2 °C/min	7
Slika 5: Videz vzorcev L/P po segrevanju v laboratorijski pečici	8
Slika 6: Prikaz barvne razlike (ΔE), ki nastane na vzorcu L/P zaradi segrevanja v laboratorijski pečici (v odvisnosti od temperature pečice).....	8
Slika 7: Prikaz vpliva kapljice vode na temperaturni indikator B/P	10
Slika 8: Tridimenzionalni barvni prostor CIELAB [1]	13
Slika 9: Vodna kapljica po 5 s na: (a) neaktiviranem vzorcu B/F-7 ($\theta > 90^\circ$), (b) aktiviranem vzorcu B/F ($\theta = 90^\circ$) in (c) neaktiviranem vzorcu B/F-11 ($\theta < 90^\circ$)	15
Slika 10: Prerez tipičnega vzorca.....	16
Slika 11: SEM-analiza nanoceluloze.....	19
Slika 12: Miza za sitotisk ima možnost prisesavanja tiskovne podlage in za pritrditev tiskarskega sita	20
Slika 13: Trije načini priprave pokrivne plasti: (a) špirala (K Hand coater, RK Printcoat Instruments, Velika Britanija) (b) slojnik oz. nanašalec (PA-2040 4-sided applicator dumb-bell, BYK, Nemčija) in (c) nanos s pomočjo blazinice iz vate [32, 33].....	21
Slika 14: Viskozimeter Brookfield DV2TRV.....	22
Slika 15: Pripomoček za zarez vzorcev po določilih standarda za metodo križnega reza (a) in prikaz uporabe (b).....	24
Slika 16: Rezultati metode križnega reza na neaktiviranem L/P (a) in aktiviranem L/F (b) vzorcu temperaturnega indikatorja	24
Slika 17: Vzorci v eksikatorju, izpostavljeni 96-odstotni vlažnosti	26
Slika 18: Tenziometer (a) in prikaz izvajanja meritve (b).....	27
Slika 19: FT-IR-spektri akrilnih pokrivnih plasti (št. 1, 2 in 3)	29
Slika 20: FT-IR-spekter silikon-poliuretana (pokrivna plast št. 4).....	30
Slika 21: FT-IR-spektra pokrivnih plasti voskov (št. 5 in 6)	31
Slika 22: FT-IR-spektra pokrivnih plasti št. 7 in 8.....	32
Slika 23: Viskoznost pokrivnih plasti (pripravljenih v laboratoriju) v odvisnosti od vrtljajev vretena.....	33
Slika 24: Viskoznosti pokrivnih plasti (pripravljenih v laboratoriju) v odvisnosti od strižne sile	34
Slika 25: SEM-posnetki indikatorskih plasti: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/P pred aktivacijo, (d) L/P po aktivaciji	35
Slika 26: SEM-analiza pri 80.000-kratni povečavi: (a) L/F-11 pred aktivacijo, (b) L/F-11 po aktivaciji	36

Slika 27: Posnetki optičnega mikroskopa: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/F-11 pred aktivacijo, (d) L/F-11 po aktivaciji, (e) L/F-3 pred aktivacijo, (b) L/F-3 po aktivaciji.....	37
Slika 28: Posnetki optičnega mikroskopa: (a) L/F pred aktivacijo, (b) L/F po aktivaciji, (c) L/F-11 pred aktivacijo, (d) L/F-11 po aktivaciji, (e) L/F-3 pred aktivacijo, (f) L/F-3 po aktivaciji.....	38
Slika 29: Obarvanje indikatorja L/P s pokrivnimi plastmi št. 1–14	39
Slika 30: Obarvanje indikatorja L/F s pokrivnimi plastmi št. 1–14.....	39
Slika 31: Obarvanje indikatorja B/P s pokrivnimi plastmi št. 1–14.....	40
Slika 32: Obarvanje indikatorja B/F s pokrivnimi plastmi št. 1–14	40
Slika 33: Obarvanje indikatorja L/P s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej.....	41
Slika 34: Obarvanje indikatorja L/F s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej.....	42
Slika 35: Obarvanje indikatorja B/P s pokrivnimi plastmi 7, 10 in 11 v odvisnosti od časa izpostave vlagi pred aktivacijo in po njej	42
Slika 36: Obarvanje indikatorja B/F s pokrivnimi plastmi v odvisnosti od časa izpostavitve vlagi	43
Slika 37: Kontaktni kot vode na neaktiviranem indikatorju L/P s pokrivnimi plastmi 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	44
Slika 38: Kontaktni kot vode na aktiviranem indikatorju L/P s pokrivnimi plastmi 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	44
Slika 39: Kontaktni kot vode na neaktiviranem indikatorju L/F s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	45
Slika 40: Kontaktni kot vode na aktiviranem indikatorju L/F s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	45
Slika 41: Kontaktni kot vode na neaktiviranem indikatorju B/P s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	46
Slika 42: Kontaktni kot vode na aktiviranem indikatorju B/P s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	46
Slika 43: Kontaktni kot vode na neaktiviranem indikatorju B/F s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....	47
<i>Slika 44: Kontaktni kot vode na aktiviranem indikatorju B/F s pokrivnimi plastmi št. 5–14 po 1, 5 in 60 s.....</i>	<i>47</i>

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Priprava uporabljenih indikatorskih plasti: vezivo, razvijalec (B in L) in tiskovna podlaga (papir, folija)	16
Tabela 2: Osnovne lastnosti tržno dostopnih premazov, ki smo jih uporabili za pripravo zaščitne plasti (viskoznosti je podatek proizvajalca)	17
Tabela 3: Pokrivni premazi, narejeni v laboratoriju	18
Tabela 4: Ocene po ISO-standardu testa s križnim rezom [35]	23
Tabela 5: Oznake vzorcev	28
Tabela 6: Ocene deformacije po ISO-standardu testa s križnim rezom	34

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ΔE - celotna barvna razlika

L^* - svetlost/temnost barve med 0 (črna) in 100 (bela)

a^* - lega barve na rdeče-zeleni osi

b^* - lega barve na modro-rumeni osi

T - temperatura

θ - kontaktni kot

γ_{SV} - medpovršinska napetost med trdnim/paro

γ_{SL} - medpovršinska napetost med trdnim/tekočim

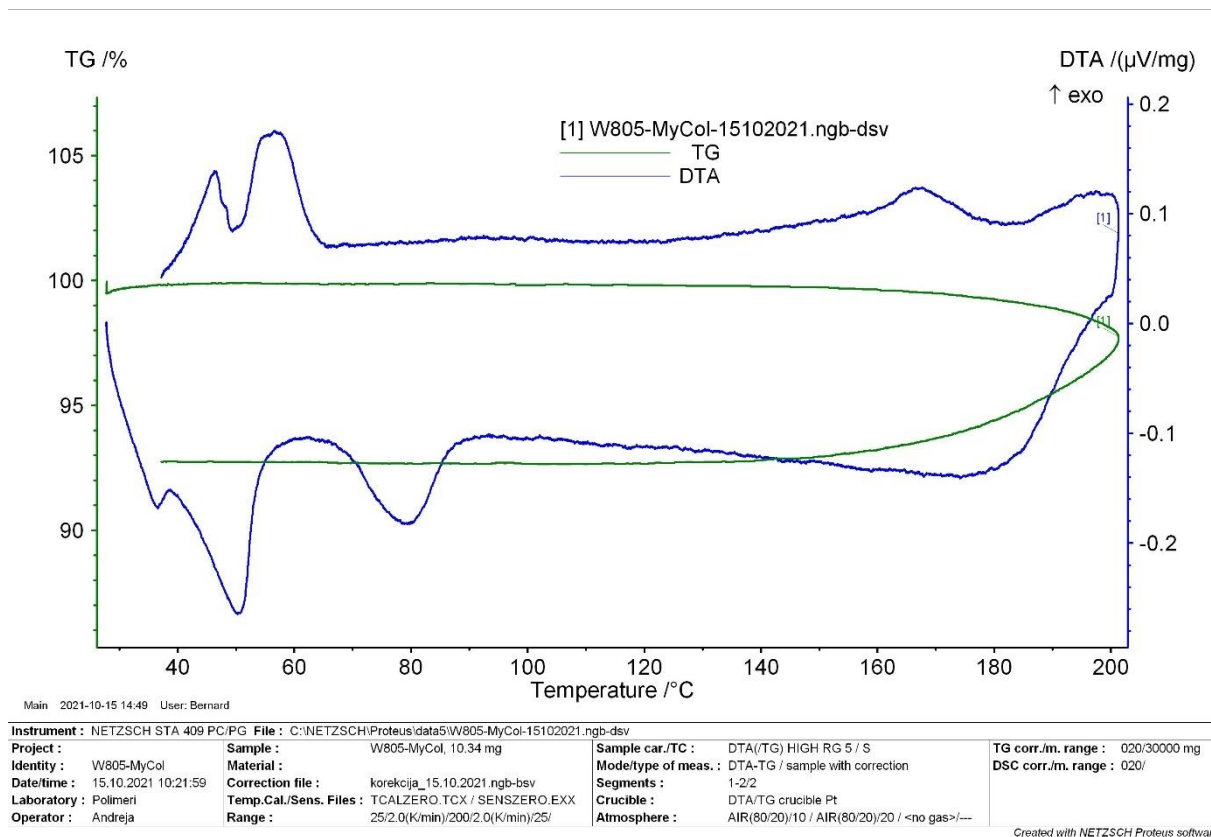
γ_{LV} - medpovršinska napetost med tekočim/paro

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

R2R - rola-rola proces (angl. roll to roll proces)
TK - termokromni
PP - polipropilen
CVL - kristal vijolični lakton
HEC - hidroksietil celuloza
IR - infrardeči
ATR - oslABLJena totalna refleksija (angl. attenuated total reflection)
CIE - Mednarodna komisija za razsvetljava
CIELAB - tridimenzionalen barvni prostor (po priporočilu CIE)
SEM - vrstični elektronski mikroskop
ISO - Mednarodna organizacija za standardizacijo
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
DI - demineralizirana
DTA - diferenčna termična analiza

PRILOGE

Priloga 1: DTA Wukoseal® 805



Priloga 2: DTA Wukoseal® 1512

