

KĚŮČOVÉ SLOVÁ

Atramentová tlač, PLS kalibrácia, Metóda najmenších štvorcov, stabilita výtlačkov.

KEY WORDS

Inkjet printing, PLS calibration, Least squares method, stability of prints.

MIESTO ULOŽENIA

Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie FCH VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno.

OBSAH

1	ÚVOD	4
2	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	4
2.1	Inkjetová tlač	4
2.1.1	<i>Tlačové papiere</i>	5
2.1.2	<i>Atramenty</i>	6
2.2	Stabilita inkjetových výtlačkov	7
2.3	Kalibrácia – PLS metóda	8
2.3.1	<i>Dátová transformácia</i>	9
2.3.2	<i>Krížové hodnotenie, veľkosť modelu a modelové hodnotenie</i>	10
2.3.3	<i>Metódy faktorovej analýzy v molekulárnej spektroskopii</i>	11
2.3.4	<i>Kvantitatívna analýza v molekulárnej spektroskopii</i>	12
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	13
3.1	Príprava vzoriek	13
3.1.1	<i>Príprava KBr tabletiiek</i>	13
3.1.2	<i>Vzorky pripravené materiálovou tlačiarňou</i>	14
3.1.3	<i>Vzorky pripravené do Q-SUN komory</i>	15
4	VYBRANÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA	17
4.1	IČ a UV-Vis spektrá	17
4.2	Krížové hodnotenie PLS metódou	20
4.2.1	<i>Kalibračné krivky</i>	22
4.2.2	<i>Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek</i>	23
4.3	Metóda najmenších štvorcov	24
4.3.1	<i>Kalibračné krivky</i>	26
4.3.2	<i>Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek</i>	27
4.4	Formálne rýchlostné konštanty	28
5	ZÁVER	29
6	LITERATÚRA	30
7	ŽIVOTOPIS AUTORA	33
8	PUBLIKÁCIE	34
9	ABSTRACT	35

1 ÚVOD

Využitie atramentovej tlače sa rozšírilo najmä používaním digitálnych tlačiarenských aplikácií. Atramentovou tlačou sa pripravujú bežné výtlačky, ale i digitálne fotografie, či postery a reklamné billboardy. Vďaka širokému uplatneniu spotrebiteľia vyžadujú zlepšenie stálosti výtlačkov pri vystavení podmienkam prostredia. Svetlostálosť sa určuje pomocou testov, ktoré sa riadia technickými odporučeniami a normami. Stabilitu výtlačkov ovplyvňuje viacero faktorov zároveň. Medzi tieto faktory patria jednotlivé zložky tlačovej techniky a samozrejme prostredie, ktorému sú výtlačky vystavované. Zo zložiek tlačovej techniky ovplyvňuje stabilitu typ podložky, prijímacia vrstva a farbonosná zložka, resp. druh atramentu. Veľmi dôležitá je samozrejme ich vhodná kombinácia. Z faktorov prostredia spôsobuje najväčšie poškodenie výtlačkov svetlo, ďalej do tejto skupiny možno zaradiť ešte teplotu, vlhkosť a samozrejme vzdušné polutanty. Z polutantov je najškodlivejší ozón. Výsledkom vzájomného pôsobenia jednotlivých faktorov je, že výtlačky strácajú svoju pôvodnú kvalitu a podliehajú degradácii.

Cieľom tejto dizertačnej práce je vypracovať literárnu rešerš na tému zloženia a svetlostálosti atramentovej tlače a študovať kinetiku degradácie farbív na výtlačku. Pretože vzájomné ovplyvňovanie jednotlivých atramentov (katalytické blednutie) má vplyv na ich svetlostálosť, kinetické štúdium degradácie výtlačkov musí byť schopné uvážiť uvedené interakcie. Je potrebné nielen zmerať spektrá, či optické hustoty, ale zistiť skutočné koncentrácie farbív v prijímacej vrstve v priebehu starnutia materiálu, či už svetelného alebo tepelného. Cieľom je teda preštudovať použiteľnosť dvoch výpočtových metód pre určenie skutočnej koncentrácie farbiva zo spektrálnych dát. Táto dizertačná práca má poukázať na použiteľnosť zvolených výpočtových metód pre ďalšie štúdium degradácie farbív v inkjetových výtlačkoch. Z tohto dôvodu boli v závere práce testovacie škály podrobené urýchlenu testu svetelného starnutia a výsledky výpočtov boli overované na získaných dátach.

2 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

2.1 INKJETOVÁ TLAČ

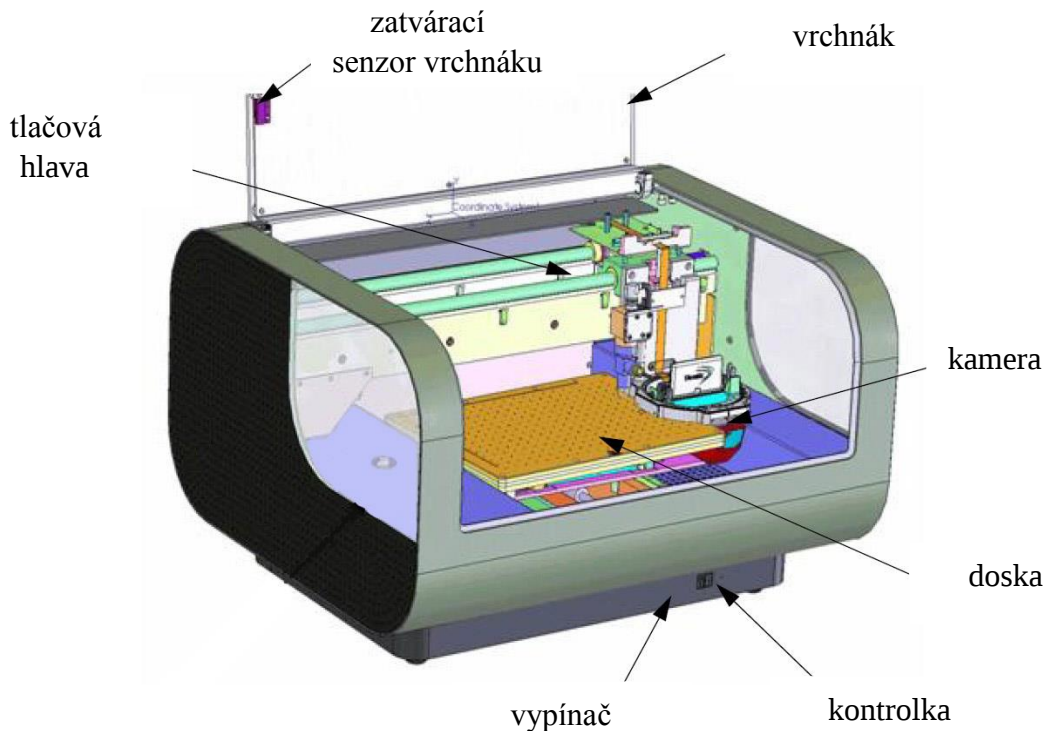
Inkjet je digitálny tlačový proces, v ktorom je atrament prenášaný priamo na substrát prostredníctvom tlačovej hlavy riadenej elektronickým signálom.¹ Kvapky atramentu sú z tlačovej hlavy vystreľované na potlačované médium, kde dochádza k zasychaniu atramentu. Moderné tlačiarne vedia meniť veľkosť vystreľovanej kvapky, takže pre záznam obrazových tónových hodnôt sa využíva kombinácia frekvenčného a amplitúdového rastrovania.² Rozlišujeme dva hlavné typy inkjetových technológií. Je to tzv. *kontinuálny inkjet (CIJ)* a *drop ondemand inkjet (DOD)*.

V posledných niekoľkých rokoch je pozornosť výrobcov a výskumníkov zameraná na novú technológiu. Princípom je postupná depozícia rôznych funkčných materiálov z kvapalnej fázy na podložku s pomocou precízne riadeného prúdu mikroskopických kvapiek.³

Táto technika je zhodná s atramentovou tlačou a vďaka ich príbuznosti sa nazýva *materiálová tlač*. Pri depozícii je kvapalný prekursor zavedený do tlačovej hlavy, odkiaľ je pomocou mechanicky sa deformujúcich piezoelektrických prvkov vystrekovaný smerom k substrátu. Vhodný profil elektrických signálov privádzaných na piezoelektrické prvky zaručí, že tlačovú hlavu opúšťa pravidelný prúd jednotne sformovaných kvapiek s objemom cca 10 pl.³

Od atramentovej tlačiarne sa materiálová odlišuje vďaka rôznym ďalším funkciám. Medzi najdôležitejšie patria presnosť a opakovateľnosť mechanických posunov. Tlačovú hlavu je možné zahrievať na teplotu 70 °C, čím sa znižuje viskozita používaných polymérnych roztokov.

Maximálna hrúbka substrátu je 20 mm a je možné ho zahrievať až na 60 °C, aby sa zvýšila rýchlosť odparenia rozpúšťadla.³



Obr. 1 Materiálová tlačiareň FujiFilm Dimatix.

2.1.1 Tlačové papiere

Tlačové papiere pozostávajú z dvoch hlavných zložiek. Sú to podložky a prijímacie vrstvy. Výsledok tlače je závislý na vlastnostiach jednotlivých zložiek ako i na kombinácii nosnej podložky a prijímacej vrstvy. Pri ich kombinovaní je potrebné brať do úvahy niekoľko aspektov. Je nutné zohľadniť, či je prijímacia vrstva kompatibilná s podložkou (napr. cast-coated prijímacie vrstvy nie sú kompatibilné s inertnými podložkami). Tiež je potrebné brať do úvahy, že na papierovej podložke nie je možné vytvoriť dokonale lesklý povrch. Nemenej dôležité sú v tomto prípade i požiadavky spotrebiteľa, ktorý je pri fotopapieroch zvyknutý na RC podložku.⁴

Nosné podložky sú špeciálne upravené papiere a slúžia ako podklad pre prijímacie atramentové vrstvy. Pre potreby inkjetovej tlače sa ako nosné podložky využívajú RC papiere, polyesterové podložky a barytovaný papier (bezdrevný papier potiahnutý vrstvou barytu v organickom spojive).⁵

Prijímacie vrstvy (PV), sú kľúčovou zložkou celého technologického postupu. Moderné atramentové materiály vždy obsahujú niekoľko funkčných vrstiev, z ktorých každá plní špecifickú úlohu. Pre potreby inkjetovej tlače bolo vyskúšaných veľa typov prijímacích vrstiev. Postupom času sa z nich vyčlenilo niekoľko základných typov, ktoré majú starostlivo vyladené vlastnosti⁶ a sú prehľadne zhrnuté v tabuľke (Tabuľka 1).

Tabuľka 1 Typy prijímacích vrstiev, ich zloženie, výhody i nevýhody.

Konvenčné PV (cast-coated)	
Zloženie	sú založené na minerálnom plnive a organickom spojive. Minerálnym plnivom je v súčasnosti najmä kaolín ^{6,7}
Výhody	je možné získať lesklé, polo lesklé i matné povrchy, závisí to na výrobnom postupe a pomere plniva ku spojivu, sú veľmi stabilné ⁶
Nevýhody	nestabilné sú iba v podmienkach s extrémne vysokou vzdušnou vlhkosťou ⁶
Napučiavacie PV (swellable polymer layer)	
Zloženie	sú tvorené zmesou hydrofilných polymérov s rôznym stupňom zosieťovania; hydrofilný polymér je najčastejšie zastúpený polyvinylalkoholom, ktorý je často doplnený o modifikované želatíny alebo škroby ⁸
Princíp	vrstva napučí v mieste nanosenia atramentu, atrament prenikne až do prijímacej vrstvy, a po odparení rozpúšťadla vznikne selektívne prefarbený xerogel ⁶
Výhody	poskytujú obraz s vynikajúcou kvalitou, preto sú vrstvy určené najmä pre tlač fotografií ⁶ ; sú všeobecne vhodné pre termálne inkjetové tlačiarne ⁹
Nevýhody	pomalé sušenie výtlačkov spôsobené schopnosťou vrstvy absorbovať vo vode rozpustné atramenty; následkom je lepivosť, presakovanie a koalescencia niektorých typov atramentových systémov ⁶
Mikroporézne PV	
Zloženie	sú založené na syntetických vysoko poréznych sorbentoch s obrovským aktívnym povrchom (mikrokeraemické nanočastice), ktoré sú rozptýlené vo vhodnom organickom spojive (hydrofilný polymér) ¹⁰
Princíp	atrament po nanosení veľmi rýchlo preniká do vrstvy kapilárnym mechanizmom a v mikropóroch sorbentu dôjde k jeho zafixovaniu ^{6,11,9}
Výhody	v prípade, že sa rozpúšťadlo vyparuje z výtlačku dlhšiu dobu sa tento typ prijímacej vrstvy vďaka svojmu mechanizmu nelepí; výtlačky majú vysoký stupeň vodeodolnosti, pretože molekuly farbiva sa veľmi pevne viažu na aktívne miesta sorbentov ^{6,9,11}
Nevýhody	počas vyparovania sa môže mierne meniť farba výtlačku (gamut); problémy pri dlhodobom uskladnení spôsobuje extrémne vysoká poréznosť (obrovský aktívny povrch týchto materiálov viaže vzdušné polutanty, ktoré prispievajú k deštrukcii viazaných farbív a pigmentov, ale i vlastnej prijímacej vrstvy); problémy možno zmierniť pridaním želatíny či polyvinylalkoholu do vrstvy ^{6,9,11}

2.1.2 Atramenty

Atrament je nízko viskózna homogénna alebo mikroheterogénna kvapalina, skladajúca sa z rozpúšťadla, farbonosnej zložky¹² a pomocných látok. Je to farbonosné médium selektívne nanášané na potláčaný materiál.² Jeho úlohou je vytvoriť opticky vnímateľné zobrazenie na potláčanom materiáli.⁴ Celkový prehľad hlavných komponentov vodou riediteľných/riedidlových atramentov, ich účel i percentuálny podiel je uvedený v tabuľke (Tabuľka 2).

Tabuľka 2 *Komponenty atramentov, ich účel a percentuálne zastúpenie.*¹³

Zložka atramentu	Účel	Percentuálne zloženie (%)
Kolorant (farbivo, pigment)	Plní primárnu funkciu – absorbuje svetlo	2–8
Transportná kvapalina (rozpúšťadlo)	Rozpúšťa alebo disperguje kolorant	35–80
Povrchovo aktívna látka	Znižuje povrchové napätie atramentov	0,1–2,0
Zvláčňujúce činidlá	Zabraňujú vyparovaniu rozpúšťadla z trysiek	10–30
Penetrant	Podporuje penetráciu atramentov do štruktúry papiera za účelom urýchlenia sušenia	1–5
Spojivo	Podporuje rozpustnosť farbiva v primárnej transportnej kvapaline	2–5
Činidlo proti krabateniu	Redukuje interakcie s vláknami papiera, ktoré inak vedie ku krabateniu alebo krúteniu papiera	20–50

2.2 STABILITA INKJETOVÝCH VÝTLAČKOV

Stabilitu inkjetových výtlačkov ovplyvňuje niekoľko faktorov zároveň. Jednak sú to jednotlivé zložky tlačovej techniky a samozrejme prostredie, ktorému sú výtlačky vystavované. Zo zložiek tlačovej techniky ovplyvňuje stabilitu typ podložky, prijímacia vrstva a nemenej dôležitú úlohu zohráva i výber farbonosnej zložky, resp. druh atramentu. Veľmi dôležitá je samozrejme ich vhodná kombinácia. Z faktorov prostredia spôsobuje najväčšie poškodenie výtlačkov svetlo, ďalej do tejto skupiny možno zaradiť ešte teplo, vlhkosť a samozrejme vzdušné polutanty, z ktorých najškodlivejší je ozón.⁵

Katalytické blednutie

Katalytické blednutie je dôsledok pôsobenia jedného farbiva ako katalyzátoru degradácie farbiva druhého.¹⁴ Kombinácia farbív bledne rýchlejšie ako samotné farbivo. Katalytické blednutie je väčšinou zanedbateľné, ak je optická hustota menšia ako hodnota 0,5. Príčinou je menšie prekrytie kvapiek pri nižších optických hustotách.¹⁵ Azúrové farbivá sú prakticky najstabilnejšie v inkjetových atramentoch. V inkjetovej tlači je však možné pozorovať katalytické blednutie purpurového farbiva azúrovým farbivom. Katalytické blednutie spôsobené ftalocyanínovými farbivami je veľkým problémom. Ak je azúrové farbivo tlačené spolu s purpurovým, alebo so žltým a purpurové je tlačené ako tretie, degradácia purpurového farbiva je potom veľmi urýchlená, katalyzovaná práve azúrovým atramentom.^{16,17} Je zaujímavé, že purpurové farbivá obsahujúce γ -kyseliny sú najviac náchylné ku katalytickému blednutiu pôsobením ftalocyanínov. Naopak, katalytické blednutie ftalocyanínov s purpurovým atramentom s H-kyselinami je pozorované málokedy.¹⁶

Niektoré zložky v atramente alebo médiu môžu pôsobiť ako fotokatalyzátory. Napríklad vodíkové donory iniciujú redukciu azo farbív a singletový kyslík ich oxidáciu. Absorpcia žiarenia v UV alebo vo Vis oblasti spektra môže iniciovať buď reakciu vedúcu k degradácii, alebo je energia transferovaná do iného farbiva, ktorého excitovaný stav je v nižšej hladine. V takto excitovanom stave sa farbivo stáva reaktívnejším a je náchylnejšie k degradácii (ak nevie rýchlo

disipovať nadbytočnú energiu). Ak je zdrojom excitácie UV žiarenie, môžu byť na ochranu použité UV absorbéry, alebo môže byť obraz potiahnutý laminátom chrániacim pred UV žiarením. Ak je však absorbované viditeľné svetlo, problém je komplexnejší. Na ochranu môžu byť pridané zhášače slúžiace ako akceptory energie z farbiva v excitovanom stave.¹⁸

Vplyv svetla

Príčinou veľkej nestability atramentových výtlačkov na svetle je fakt, že všetky zložky (farbonosné zložky, polyméry v prijímacej vrstve, podložky) selektívne absorbujú časť UV/Vis spektra. Fotochemickú degradáciu vyvolávajú fotóny kratších vlnových dĺžok, od modrej a fialovej oblasti viditeľného spektra až po ultrafialovú oblasť spektra. Po absorbovaní energie dochádza k excitácii molekúl farbív a pigmentov. Excitované molekuly sa musia zbaviť prebytočnej energie. Najčastejším spôsobom je vyžiarenie tepla. Nestabilné excitované molekuly sa však môžu do chemickej reakcie zapojiť ešte pred ich deexcitáciou. Svetlo pôsobí i na ostatné zložky potlačeného média. Vďaka rôznym čiastkovým procesom preto možno vo výsledku pozorovať komplexné farebné zmeny (blednutie, žltnutie podložky v dôsledku fotooxidácie lignínu, degradácia podložky, zdanlivé žltnutie spôsobené „vyhorením“ opticky zjasňujúcich prostriedkov, reálne zožltnutie zapríčinené produktmi degradácie opticky zjasňujúcich prostriedkov).^{4,5}

Medzi faktory ovplyvňujúce svetelnú stabilitu patrí výber farbonosnej zložky, vlhkosť a teplota, v ktorej sú výtlačky uložené, chemické zloženie, typ a pH média.¹⁶ Na svetlostálosť výtlačkov dramaticky vplýva *druh prijímacej vrstvy*. Želatína a polyhydroxypolyméry poskytujú chromofórom najlepšiu ochranu.¹⁹

pH substrátu ovplyvňuje azo-hydrazo rovnováhu. Na základe zloženia vrstvy je určené pH. Kyslé pH je výhodnejšie pre hydrazo formu a zásadité naopak pre azo formu. Toto hrá významnú úlohu najmä pri purpurových atramentoch, pretože H-kyslé farbivá existujú hlavne v hydrazo forme, zatiaľ čo γ -kyslé farbivá existujú iba v azo forme a sú vo všeobecnosti viac stabilné na svetle.¹⁶ Kyslé pH vplýva na rozpustnosť farbív, čo vedie ku kryštalizácii alebo agregácii na povrchu papiera.¹⁹

Svetlostálosť je tiež ovplyvňovaná *fyzikálnou formou farbiva*. Pri kryštalizácii farbiva na povrchu substrátu, je farbonosná zložka chránená tak, že molekuly agregujú do nanokryštálov. Tento jav je pozorovaný pri farbivách rozpustných vo vode, ktoré sú závislé od pH. Pridávaním rozpúšťadiel do atramentov bol študovaný vplyv agregácie farbiva na svetlostálosť výtlačkov.¹⁹ Ďalšia technika je založená na používaní prijímacích vrstiev, ktoré obsahujú zlúčeniny ovplyvňujúce agregáciu farbiva. Polyvinylpyrolidon, iné polyméry a určité deriváty celulózy spôsobujú svojimi antiagregačnými vlastnosťami drastický pokles svetlostálosti farbiva.²⁰

2.3 KALIBRÁCIA – PLS METÓDA

Regresná technika PLS je používaná najmä v bežných prípadoch, kde je počet nezávislých premenných porovnateľný alebo väčší ako počet nameraných dát, a/alebo existujú iné faktory vedúce ku korelácii medzi premennými. Princípom tejto metódy je lineárny prechod veľkého množstva originálnych nezávislých premenných do nového variabilného priestoru, založeného na malom množstve ortogonálnych faktorov (latentných premenných).²¹

PLS regresia patrí medzi tzv. *soft-model-based* metódy, v ktorých sa veľké množstvo prístrojových meraní používa simultánne, a boli úspešne aplikované v analytickej chémii, najmä

v spektroskopii. Vo všeobecnosti je predpokladaný model pre všetky soft-model-based metódy vo forme (1), kde t_{ik} je k -tý zápis spojený s i -tou vzorkou. (cit. 22)

$$x_i = b_0 + b_1 \cdot t_{i1} + b_2 \cdot t_{i2} + \dots + b_h \cdot t_{ih} + e_i \quad (1)$$

Každý zápis obsahuje lineárnu kombináciu originálnych meraní, to je vid' rovnica (2).

$$t_{ik} = \gamma_{k1} \cdot y_{i1} + \gamma_{k2} \cdot y_{i2} + \dots + \gamma_{kq} \cdot y_{iq} \quad (2)$$

Dáta z kalibračného súboru sú použité k získaniu súboru koeficientov (γ_{kj}), odhadnutých modelových parametrov ($\hat{b}_k$) a modelovej veľkosti, ktorá je daná metaparametrom h , ktorý je zvyčajne výrazne menší ako počet meraní q . Vo všeobecnosti, koeficienty (γ_{kj}) sú získané takým spôsobom, že vektory $(t_{1k}, t_{2k}, \dots, t_{nk})$ a $(t_{1m}, t_{2m}, \dots, t_{nm})$, pre $k \neq m$ sú ortogonálne, preto sú výsledné parametre odhadu $(\hat{b}_0, \hat{b}_1, \dots, \hat{b}_h)$ stabilné. Počas predikčného kroku je predpovedaná hodnota analytu pre novú vzorku daná rovnicou (3), kde $\hat{x}$ je jednoduchá lineárna kombinácia prístrojových meraní spojená s novou vzorkou a t_k je vyjadrená vzťahom (4). (cit. 22)

$$\hat{x} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \cdot t_1 + \hat{b}_2 \cdot t_2 + \dots + \hat{b}_h \cdot t_h \quad (3)$$

$$t_k = \gamma_{k1} \cdot y_1 + \gamma_{k2} \cdot y_2 + \dots + \gamma_{kq} \cdot y_q \quad (4)$$

2.3.1 Dátová transformácia

Pri PLS technike sú k získaniu koeficientov (γ_{kj}) použité hodnoty analytu kalibračného súboru. Pred použitím PLS metódy, musí byť určité množstvo dát často najskôr ošetrovaných alebo transformovaných. Najbežnejším a najjednoduchším typom je centrovanie dát. Centrované hodnoty analytov sú dané vzťahom $x_i^* = x_i - \bar{x}$, kde $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ a centrované hodnoty pre j -té

meranie sú dané vzťahom $y_{ij}^* = y_{ij} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{ij}$.²²

Táto operácia všeobecne redukuje veľkosť výsledného modelu (rovnica (5)), kde t_{ik}^* je vyjadrené vzťahom (6)

$$x_i = \hat{x} + b_1 \cdot t_{i1}^* + b_2 \cdot t_{i2}^* + \dots + b_h \cdot t_{ih}^* + e_i \quad (5)$$

$$t_{i1}^* = \gamma_{k1} \cdot y_{i1}^* + \gamma_{k2} \cdot y_{i2}^* + \dots + \gamma_{kq} \cdot y_{iq}^* \quad (6)$$

Počas predikčného kroku, merania spojené s novou vzorkou (y_j) sú podobne prevedené do množstva, ktoré je vyjadrené rovnicou (7)

$$d_j = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{ij} \quad (7)$$

Centrované a vážené prístrojové merania sú použité ako základ pre konštrukčný a kalibračný model. Príčinou použitia nejednotného váženia je modifikácia relatívneho vplyvu každého merania na výsledný model. Vplyv j -tého merania sa zvyšuje zvyšovaním počtu vážení w_j .²²

Selekcia vlnových dĺžok môže veľmi zlepšiť výkon plne spektrálnych metód (napr.: PLS) Pre selekciu vlnových dĺžok, pri plne spektrálnych metódach, je vhodných pár empirických procedúr. Vo všeobecnosti procedúra selekcie vlnových dĺžok hľadá jednotlivé vlnové dĺžky, ktoré empiricky vykazujú dobrú selektivitu, citlivosť a linearitu pre skúmaný analyt.^{22,23}

Existuje množstvo procedúr pre zaobchádzanie s dátami, predovšetkým linearizovanie vzťahu medzi hladinou analytu a rozličnými prístrojovými meraniami. Je to veľmi dôležité kvôli neodmysliteľnej lineárnej povahe bežne používaných viacrozmerných kalibračných metód. Príkladom je spektroskopia, kde sú optické transmisné dáta zvyčajne konvertované pred analýzou do absorbancií. Tu je prirodzená transformácia daná základným lineárnym vzťahom medzi koncentráciou analytu a absorbanciou.²²

2.3.2 Krížové hodnotenie, veľkosť modelu a modelové hodnotenie

Krížové hodnotenie je vo všeobecnosti štatistická metóda, ktorá môže byť použitá k získaniu objektívneho hodnotenia rozsahu predpovedaných chýb, ktoré plynú z použitia empiricky založeného modelu alebo pravidla v komplexných situáciách. Objektivita hodnotenia je získaná porovnávaním predpovedí so známymi hodnotami analytov, pre druhy, ktoré nie sú použité vo vývoji predikčného modelu. Pri viacrozmernej kalibrácii je krížové hodnotenie použité, aby pomohlo identifikovať optimálnu veľkosť (h_{opt}) pre *soft-model-based* metódy ako PLS. Môže poskytnúť predbežné ohodnotenie očakávaných predikčných chýb, ak sa použije vývojový model s prístrojovými meraniami získanými z nových vzoriek.²²

Krížové hodnotenie výkonnosti špecifického kalibračného modelu je založené na veľmi jednoduchom koncepte, kedy sú dáta získané z kalibračného súboru najskôr rozdelené do množstva vzájomne nezlučiteľných podmnožín ($S_1, S_2, \dots, S_V$) s podmnožinou (S_i), obsahujúcou referenčné hodnoty a prístrojové merania spojené s n_i vzorkami. Ďalej sú zostavené V rozdielne metódy, každá podľa predpísanej modelovej veľkosti so všetkými, okrem jednej z V dostupných dátových podmnožín (i -tý model, M_{-i} , je zostavený použitím všetkých dátových podmnožín, okrem S_i). Každý model je použitý k predpovedi analytu pre vzorky, ktoré neboli použité v jeho konštrukcii. Poskytuje to objektívne ohodnotenie chýb spojených s hodnotou analytu nových vzoriek.²²

Výber optimálnej modelovej veľkosti procedúrou krížového hodnotenia sa robí použitím rôznych hodnôt metaparametru, h . Každá hodnota metaparametru je získaná vhodným meraním modelovej výkonnosti. Bežne používaná miera výkonnosti je stredná kvadratická odchýlka predpovedi chyby založená na krížovom hodnotení, vypočítaná podľa rovnice (8), kde ($\hat{x}_i$) reprezentuje predpovedanú hodnotu i -tej vzorky použitím modelovej veľkosti h , ktorá bola vyvinutá bez použitia S_i :

$$RMSCV(h) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{ \hat{x}_i[M_{-i}(h)] - x_i \}^2} \quad (8)$$

V prípade, že $h < h_{\text{opt}}$ predikčné chyby sú dôsledkom neobjasnených systematických vplyvov. Ak $h > h_{\text{opt}}$, tak predikčným chybám je možné pripísať predovšetkým vznik artefaktov šumu. V prípade, že model poskytuje vysoký stupeň predvídateľnosti, sú chyby spôsobené artefaktmi šumu relatívne malé v porovnaní so systematickými chybami. V tomto bode môže byť vybraná optimálna veľkosť modelu.²²

2.3.3 Metódy faktorovej analýzy v molekulárnej spektroskopii

Faktorová analýza je matematická technika slúžiaca k interpretácii viacrozmerného dátového súboru.^{24,25,26}

Ako N_S budú označené spektrá chemických zmesí zložených z N_C chemických individuí (zlúčenín aktívnych v študovaných spektrálnych oblastiach). Spektrá všetkých zmesí sú digitalizované do N_W bodov a intenzita spektrálneho signálu zmesi v každom bode je daná súčtom nárastov individuálnych zlúčenín. Podľa Lambert-Beerovho zákona pre absorpčnú spektroskopiu a podľa analógových vzťahov pre iné typy spektra je nárast v jednotke hrúbky daný produktom molárneho absorpčného koeficientu a koncentrácie zlúčenín, vid' rovnica (9), kde d_{ij} je i -tý element spektrálnej dátovej matice j -tej zmesi v jednotke hrúbky vrstvy, ε_{ik} je i -tý bod spektra k -tej zložky a c_{kj} je koncentrácia k -tej zložky v j -tej zmesi.²⁶

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^{N_C} \varepsilon_{ik} c_{kj} \quad \begin{matrix} i = 1 \rightarrow N_W \\ j = 1 \rightarrow N_S \end{matrix} \quad (9)$$

Rovnicu (9) možno prepísať do tvaru rovnice (10), kde $\overline{\overline{D}}$ je matica spektrálnych dát (dimenzia $N_W \times N_S$), $\overline{\overline{S}}$ je matica spektrálnych zložiek (dimenzia $N_W \times N_S$) a $\overline{\overline{C}}$ je matica koncentrácie (dimenzia $N_C \times N_S$).²⁶

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{S}} \overline{\overline{C}} \quad (10)$$

Prvým krokom všetkých faktorových analytických metód je abstraktná faktorová analýza (AFA). Matica spektrálnych dát nie je priamo faktorovo analyzovateľná. Symetrická matica $\overline{\overline{Z}}$ je vytvorená podľa rovnice (11). Táto matica je diagonalizáciou rozložená do súboru „abstraktných“ faktorov.²⁶

$$\overline{\overline{Z}} = \overline{\overline{D}} \overline{\overline{D}}^T \quad (11)$$

Diagonálna matica $\overline{\overline{\lambda}}$ (vid' rovnica (12)) obsahuje vlastné hodnoty λ_i matice $\overline{\overline{Z}}$, usporiadané podľa klesajúcej veľkosti. Korešpondujúce vlastné vektory $\overline{\overline{Q}}$, ktoré definujú ortonormálny súbor, sú umiestnené v stĺpcoch matice $\overline{\overline{Q}}$. So zreteľom k ortonormalite vlastných vektorov platí, že $\overline{\overline{Q}}^{-1} = \overline{\overline{Q}}^T$. Vzhľadom k tomu, že platí $\overline{\overline{U}} = \overline{\overline{Q}}^T \overline{\overline{D}}$, matica $\overline{\overline{D}}$ môže byť vyjadrená i vzťahom (13).²⁶

$$\overline{\overline{Q}}^{-1} \overline{\overline{Z}} \overline{\overline{Q}} = \overline{\overline{\lambda}} \quad (12)$$

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{Q}}\overline{\overline{U}} \quad (13)$$

Každý prvok skutočnej matice $\overline{\overline{D}}$ je zložený z dvoch častí, vid' rovnica (14), kde d_{ij}^x je „čistá“ časť a e_{ij} je experimentálna chyba merania. $\overline{\overline{D}}$, matica nespracovaných dát, je následne súčtom čistých dát matice $\overline{\overline{D}}^x$ a chyby matice $\overline{\overline{E}}$ podľa rovnice (15). (cit.²⁶)

$$d_{ij} = d_{ij}^x + e_{ij} \quad (14)$$

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{D}}^x + \overline{\overline{E}} \quad (15)$$

2.3.4 Kvantitatívna analýza v molekulárnej spektroskopii

Spektroskopická predpoveď zloženia kvantitatívnej zmesi je založená na porovnaní spektra zmesi a súboru štandardného spektra. Štandardné kalibračné spektrá sú merané na zmesi zlúčenín so známym zložením. Každá predpovedaná zložka musí byť aktívna v danej spektrálnej oblasti.²⁶

Pre kvantitatívne spektroskopické analýzy nastáva najjednoduchšia situácia v prípade, že študovaný systém obsahuje iba jednu spektroskopicky aktívnu komponentu. Jednoduchý lineárny model môže byť tiež použitý k analýze viaczložkových zmesí, ak sú spektrálne oblasti jednotlivých zložiek dostatočne odlišné, a ak sa spektroskopické signály zložiek neprekrývajú.²⁶

Viaczložkový lineárny model

Viaczložkový lineárny model je zovšeobecnenie jednozložkového lineárneho modelu. Predpokladá sa, že spektroskopické odozvy individuálnych komponent sú pridané po častiach do spektier viaczložkového systému. Intenzita a_i i -tej spektrálnej súradnice v N_C systéme zložiek je súčtom podľa rovnice (16), kde c_l je koncentrácia l -tej zložky a kde k_{il} je koeficient citlivosti l -tej komponenty v i -tej spektrálnej súradnici.²⁶

$$a_i = \sum_{l=1}^{N_C} c_l k_{il} \quad (16)$$

Rovnica (16) je platná pre každý prvok vektora $\overline{\overline{D}}$, a v maticovej forme môže byť tento systém vyjadrený vzťahom (17), kde $\overline{\overline{C}}$ je N_C priestorový stĺpec vektora skladajúci sa z koncentrácií jednotlivých zložiek systému a $\overline{\overline{K}}$ je maticou koeficientov citlivosti, alebo „kalibračnou maticou“. Spektrá čistých zložiek sú umiestnené v jej stĺpcoch.²⁶

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{K}}\overline{\overline{C}} \quad (17)$$

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 PRÍPRAVA VZORIEK

V rámci experimentálnej práce boli pripravené vzorky s použitím troch sád atramentov: MIS Associates, Epson Claria Photographic a HP invent. K štúdiu zmien v elektrónovej a molekulovej štruktúre čistých atramentov boli pripravené KBr tablety, ku kalibrácii boli vytlačené škály materiálovou tlačiarňou Fujifilm Dimatix a k urýchlenému starnutiu boli pripravené testovacie škály TC 9.18RGB vytlačené komerčnými tlačiarňami Epson Stylus Photo P50, Epson Claria Photographic a Hewlett-Packard Designjet 500ps.

3.1.1 Príprava KBr tabletiek

K štúdiu zmien v elektrónovej a molekulovej štruktúre čistých atramentov boli pripravené KBr tablety, ako zmes KBr prášku a suchého atramentu. Na prípravu KBr tablet bolo nevyhnutné kompletne vysušiť vybrané druhy čistých atramentov, pretože bromid draselný je silne hygroskopický. Atramenty museli mať práškovú podobu, aby mohli byť pripravené stabilné vzorky, ktoré by sa v priebehu expozície nepoškodili alebo nezlomili.

Každý atrament bol samostatne nanesený na Petriho misku sušený a vo vákuovej sušičke za zníženého tlaku a zvýšenej teploty. Podmienky sušenia boli nastavené na 100 °C a 5 mbar. Doba sušenia bola pri jednotlivých druhoch atramentov odlišná. Pri atramentoch MIS Associates a Epson Claria Photographic bol čas sušenia 1 hodina, pri HP invent atramentoch bola táto doba predĺžená na 2 hodiny.

Po vysušení atramentu bola v trecej miske pripravená jemná zmes KBr prášku a atramentu. Z danej zmesi bola následne vylišovaná KBr tableta v lisovacom laboratórnom zariadení. Pre každý set CMYK atramentov boli pripravené minimálne dve tablety z každej farby (Obr. 2), pretože v priebehu merania mohlo dôjsť k ich poškodeniu.



Obr. 2 Vylisované KBr tablety.

Takto pripravené vzorky boli zmerané pomocou UV-Vis-NIR a IČ spektrofotometra. Infračervené spektrá boli merané pomocou IČ spektrofotometra BRUKER IFS 66/5 v transmitančnom móde so sústredeným infračerveným lúčom v celej vibračnej spektrálnej oblasti ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, to je $2,5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$). UV-Vis-NIR spektrá vzoriek boli zmerané spektrofotometrom UV-Vis Lambda 950 v rozsahu vlnových dĺžok $200\text{--}2000\text{ nm}$. Vzorky boli umiestnené vo vstupnom otvore alebo v otvore pre vzorku, kde bol uhol dopadu žiarenia 8° a boli merané v transmitančnom i reflektančnom móde.

Po zmeraní všetkých vzoriek prebiehal v Suntest komore urýchlený test starnutia vzoriek. Do Suntest komory boli vložené KBr tabletky spolu s testovacími škálami čistých CMYK atramentov (Obr. 3), ktoré boli pripravené materiálovou tlačiarňou Fujifilm Dimatix podľa postupu uvedeného

v kapitole 3.1.2. Po každej expozícii boli KBr tabletky opäť zmerané spektrofotometricky použitím UV-Vis-NIR a IČ spektrofotometrov a testovacie škály kolorimetricky pomocou X-Rite i1 spektrofotometra. Expozícia každého atramentu bola ukončená, keď farbová odchýlka testovacích škál vytlačených tlačiarňou FujiFilm Dimatix dosiahla hodnotu $\Delta E = 10$. Celková doba expozície jednotlivých atramentov sa teda menila na základe dosiahnutia stanovenej limitnej hodnoty ΔE .

Celková doba expozície pri azúrovom, purpurovom a žltom HP invent atramente bola 44 hodín. Tieto vzorky boli merané v časových intervaloch 1, 3, 7, 12, 28 a 44 hodín. Expozícia pri čiernom atramente HP invent bola ukončená po 76 hodinách, a táto vzorka bola meraná v časových intervaloch 1, 3, 7, 12, 28, 44, 60 a 76 hodín.

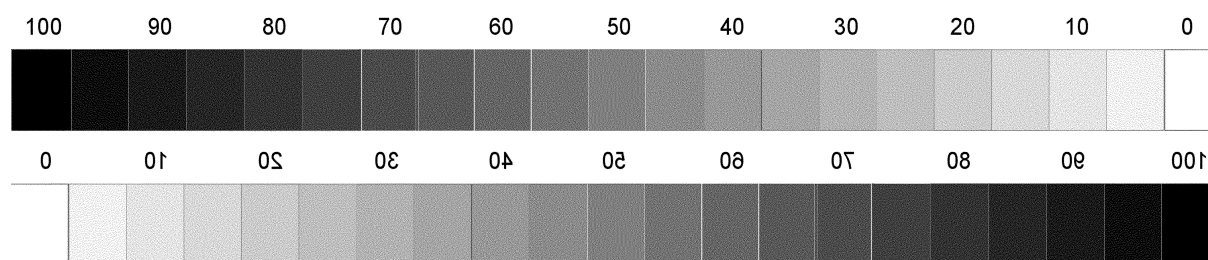
Pri purpurovom a žltom atramente zo série MIS Associates bola celková doba expozície 28 hodín a vzorky boli exponované v intervaloch 1, 3, 7, 12 a 28 hodín. Celková doba expozície pri čiernom MIS Associates atramente bola predĺžená o 16 hodín, teda expozícia bola ukončená po 44 hodinách. Táto vzorka bola meraná v rovnakých intervaloch ako dve predchádzajúce. Azúrový atrament z tejto série vzoriek bol celkovo exponovaný 92 hodín a expozičné intervaly boli odlišné ako v prechádzajúcich prípadoch. Azúrová vzorka bola meraná v časových intervaloch 4, 12, 28, 44, 60, 76 a 92 hodín.

Atramenty zo série Epson Claria Photographic boli exponované najdlhšie. Expozičné intervaly pri tejto sérii vzoriek boli 1, 3, 7, 12, 28, 44, 60, 76, 100, 124, 148 a 172 hodín. Expozícia čierneho atramentu bola ukončená už po 124 hodinách, azúrový atrament bol exponovaný 148 hodín. Ďalšie dva atramenty, žltý a purpurový, boli exponované ešte o 24 hodín dlhšie, expozícia skončila po 172 hodinách trvania.

3.1.2 Vzorky pripravené materiálovou tlačiarňou

Ku kalibrácii boli pripravené testovacie škály. Škály boli vytlačené materiálovou tlačiarňou Fujifilm Dimatix na médium Ilford Gallerie Smoth Gloss vybranými druhmi atramentov.

Pred samotným tlačením boli škály pre potreby tlače upravené v programe Adobe Photoshop. Na základe nastavenia rozostupu kvapiek v programe Dimatix Drop Manager bolo upravené rozlíšenie testovacích škál, a zároveň boli škály uložené v bitmap formáte. Optimálne nastavenie tlače bolo experimentálne získané pri rozstupe kvapiek 40 μm , takže rozlíšenie obrázku bolo podľa manuálu k materiálovej tlačiarňi stanovené na 635 dpi. V programe Adobe Photoshop bola pripravená testovacia škála a jej prevrátený obraz (viď Obr. 3).



Obr. 3 Testovacie škály pripravené materiálovou tlačiarňou Fujifilm Dimatix.

Tlačou boli pripravené testovacie škály čistých atramentov CMYK a zároveň ich kombinácií. Kombinácie vznikli pretlačou farieb CMYK. Boli pripravené farebné dvojkombinácie, trojkombinácie i štvorkombinácie atramentov. Tiež boli vytvorené i kombinácie oboch škál z Obr. 3, to znamená, že boli kombinované i políčka s rôznou sieťovou tónovou hodnotou. Celkovo bolo

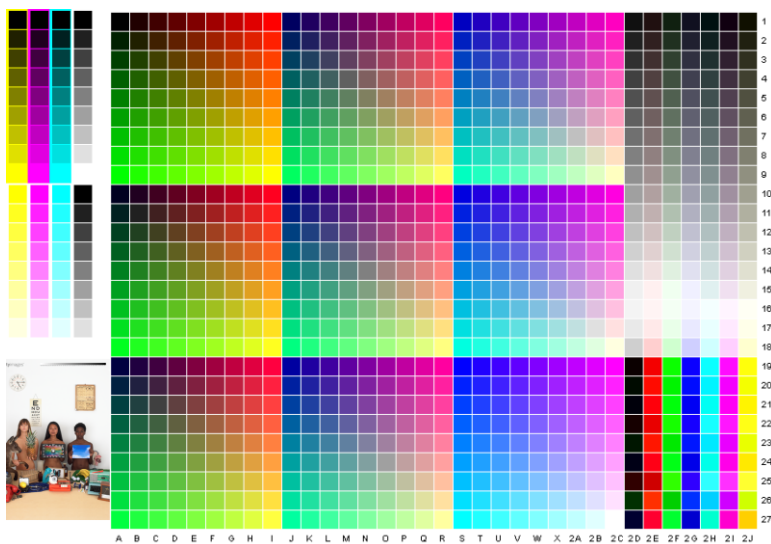
vytlačených 36 rôznych farebných kombinácií testovacích škál pre každú sadu atramentov. Po vyschnutí boli vzorky zmerané spektrofotometrom X-Rite i1 (Obr. 4).



Obr. 4 Spektrofotometer X-Rite i1.²⁷

3.1.3 Vzorky pripravené do Q-SUN komory

Boli pripravené testovacie škály TC 9.18RGB (Obr. 5) pre urýchlený test štúdia starnutia farбивových inkjetových výtláčkov. Výtláčky boli pripravené na papier Ilford Gallerie Smooth Gloss vybranými druhmi atramentov. Tlačiarňou Epson Stylus Photo P50 boli vytlačené testovacie škály s použitím farбивových atramentov MIS Associates a Epson Claria Photographic. Tretia testovacia škála bola vytlačená tlačiarňou Hewlett-Packard Designjet 500ps s atramentmi HP invent. Po vyschnutí boli na výtláčkoch následne spektrofotometrom X-Rite i1 (Obr. 4) zmerané odrazové spektrá a CIE $L^*a^*b^*$ hodnoty.



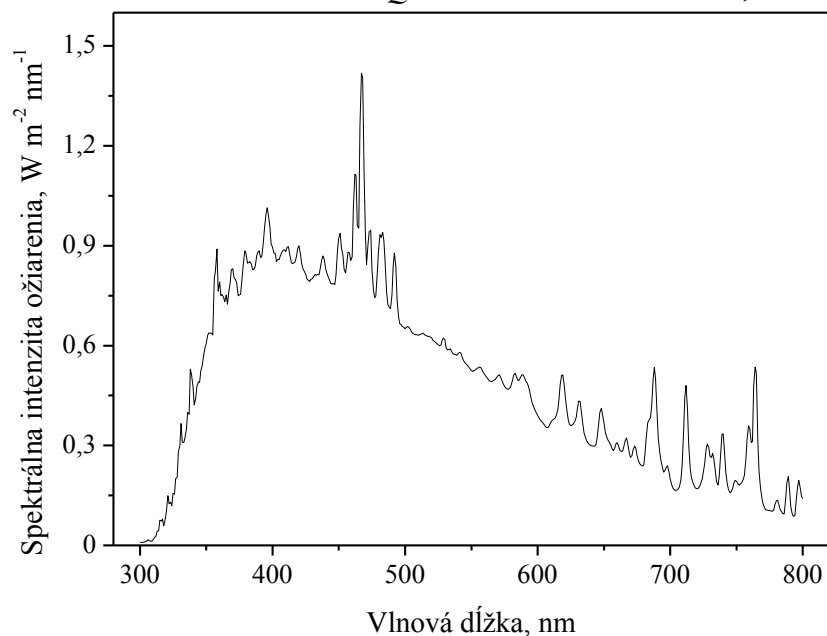
Obr. 5 Testovacia škála TC 9.18RGB.

Pripravené a zmerané výtláčky boli exponované svetlom v Q-Sun xenónovej testovacej komore (Obr. 6), kde podliehali urýchlenému starnutiu. Časť UV žiarenia bola filtrovaná „okenným“ filtrom (window filter). Podľa normy ASTM – F 2366 z roku 2005 bola intenzita ožiarenia pri vlnovej

dĺžke 420 nm s použitím window filtru nastavená na $0,9 \text{ W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Teplota čierneho panelu bola nastavená na 63°C . Spektrum xenónovej výbojky v Q-SUN Xenon Test Chamber namerané vláknovým spektrometrom Ocean Optics je vidieť na Obr. 7.



Obr. 6 Xenónová komora Q-SUN Xenon test chamber, model Xe-1-B/S so vzorkami.



Obr. 7 Spektrum xenónovej výbojky filtrované window filtrom.

Celková doba expozície pre testovacie škály pripravené atramentmi MIS Associates a HP invent bola 96 hodín. Vzorky boli merané v časových intervaloch 4, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 64, 80 a 96 hodín. Vzorka pripravená sadou atramentov Epson Claria Photographic bola exponovaná 424 hodín s časovými intervalmi 16, 32, 48, 64, 80, 96, 112, 136, 160, 184, 208, 232, 256, 280, 304, 328, 352, 376, 400 a 424 hodín. Kvôli prípadnej nehomogenite intenzity ožiarenia v komore boli vzorky po jednotlivých expozíciách otáčané o 180° a menila sa aj ich vzájomná pozícia.

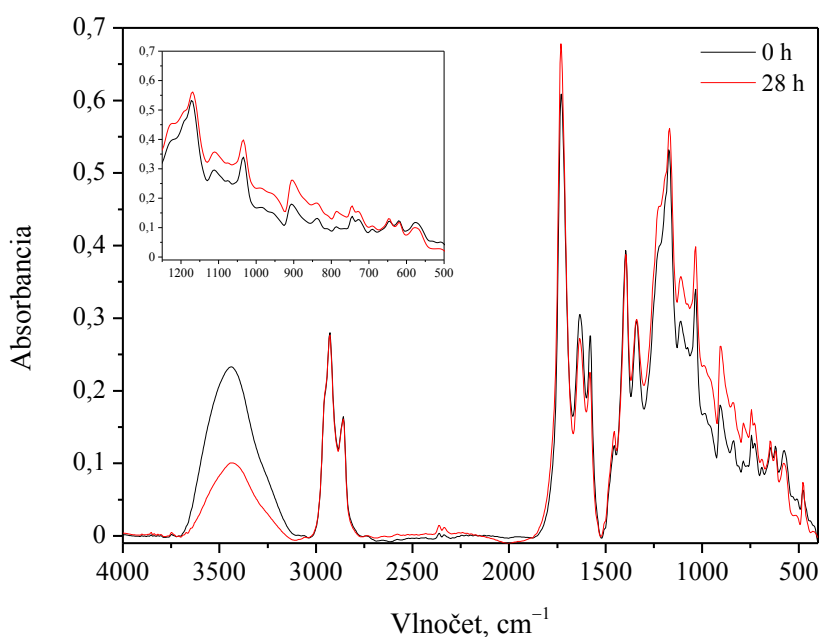
4 VYBRANÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA

V dizertačnej práci boli študované tri sady atramentov. Vzhľadom k obmedzenému rozsahu tejto práce a k veľkému množstvu nameraných experimentálnych boli HP invent atramenty vybraté ako reprezentatívna vzorka pre potreby tejto práce.

4.1 IČ A UV-VIS SPEKTRÁ

Aby mohli byť zaznamenané zmeny v infračervenej a UV-Vis oblasti spektra čistých atramentov, boli pripravené vzorky vo forme KBr tabliet s vysušeným atramentom. Na pripravených vzorkách boli merané transmitančné spektrá, ktoré boli následne transformované na absorpčné spektrá a vo väčšine prípadov bolo tiež skorigované pozadie.

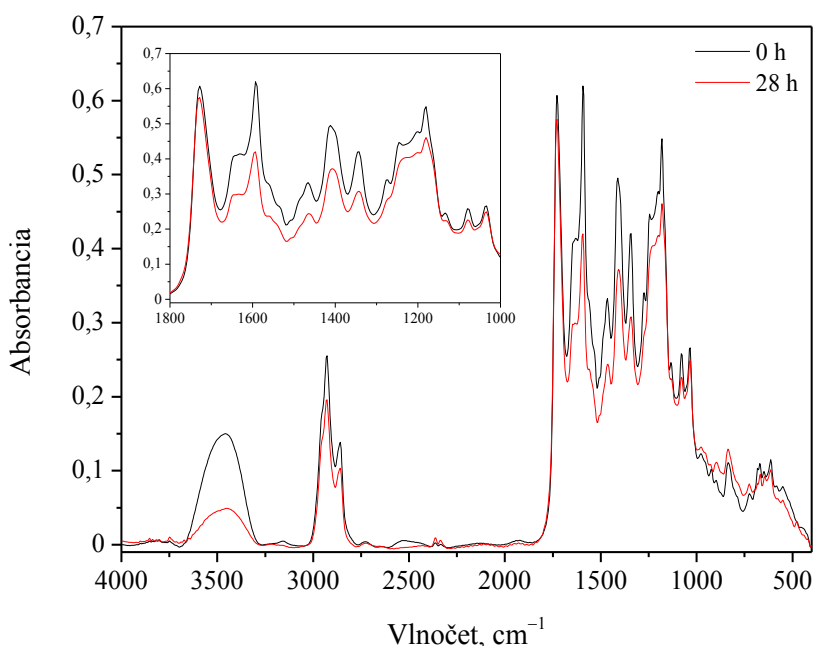
K akej zmene došlo v IČ spektre azúrového atramentu po 28 hodinách expozície svetlom je možné vidieť na Obr. 8. Pre lepšie porovnanie týchto dvoch spektier bolo potrebné urobiť najskôr korekciu pozadia. K najväčšej zmene pri tomto atramente došlo v rozmedzí vlnočtov 3600–3200 cm^{-1} . Objavuje sa tu intenzívny pík, kde by mohlo dochádzať k vzájomnému prekryvu valenčných vibrácií –OH a –NH skupín, ktorý počas expozície výrazne klesal. Na základe získaných dát je možné usudzovať, že dochádza k úplnému odstráneniu všetkých zvyškov alkoholových skupín, ktoré mohli byť stále prítomné vo vzorke (OH skupiny) a/alebo dochádzalo k nejakým zmenám v amino skupinách, ktorých prítomnosť je predpokladaná v molekulách farbív používaných atramentov. V oblasti tzv. odtlačkov prstov sa pri vlnočte 1190 cm^{-1} začína objavovať pík patriaci k tripletu. V tejto oblasti sa podľa literatúry vyskytujú absorpčné pásy zlúčenín obsahujúcich síru alebo alkoholové skupiny.



Obr. 8 Zmena IČ spektra azúrového HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Na Obr. 9 sú IČ spektrá, ktoré boli merané na KBr tablete s purpurovým HP invent atramentom. Na grafe sú znázornené absorpčné spektrá pred expozíciou a po 28 hodinách expozície v Suntest komore. Najviditeľnejšie zmeny nastali v oblasti nad 1000 cm^{-1} , kde boli relatívne vysoké absorbancie. Absorbancie pod 1000 cm^{-1} mali slabú intenzitu, preto nie sú

celkom vhodné k následnej identifikácii. Rovnako ako v predchádzajúcom prípade sa v spektrálnej oblasti približne $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ objavuje intenzívny pík valenčných vibrácií --OH a --NH skupín, ktorý počas expozície výrazne klesal. Ďalšie zmeny boli pozorované v oblasti tzv. odtlačkov prstov. Najvýznamnejšie boli tie, ktoré nastali pri vlnôčoch $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, kde došlo takmer k úplnému zmiznutiu dvoch pík v dôsledku svetelného starnutia, konkrétne pík v oblasti 1276 cm^{-1} a 1134 cm^{-1} . Na základe dát získaných z literatúry sú tieto píky pripísané vibráciám aryl-N and R-NH-R skupín. Píky funkčných skupín obsahujúcich dusík sa objavujú i oblasti $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. Tieto píky vznikajú v IČ spektre vďaka valenčným vibráciám NO_2 skupín. Napriek tomu, že intenzita týchto pík po expozícii svetlom klesá, i po ukončení testu boli v spektre stále prítomné. Všetky popísané zmeny nastali už po prvej hodine expozície, avšak zmeny v spektrálnej oblasti odtlačkov prstov sú pomerne malé.

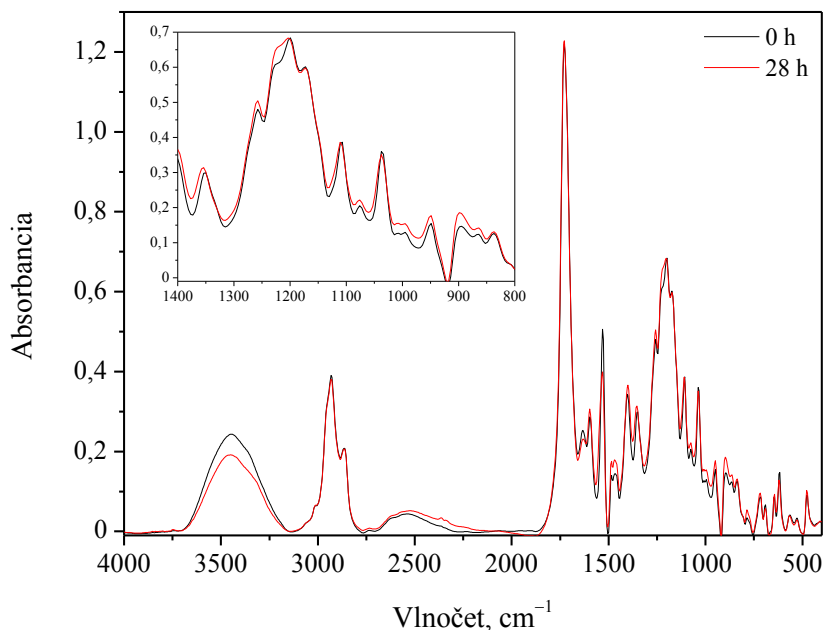


Obr. 9 Zmena IČ spektra purpurového HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

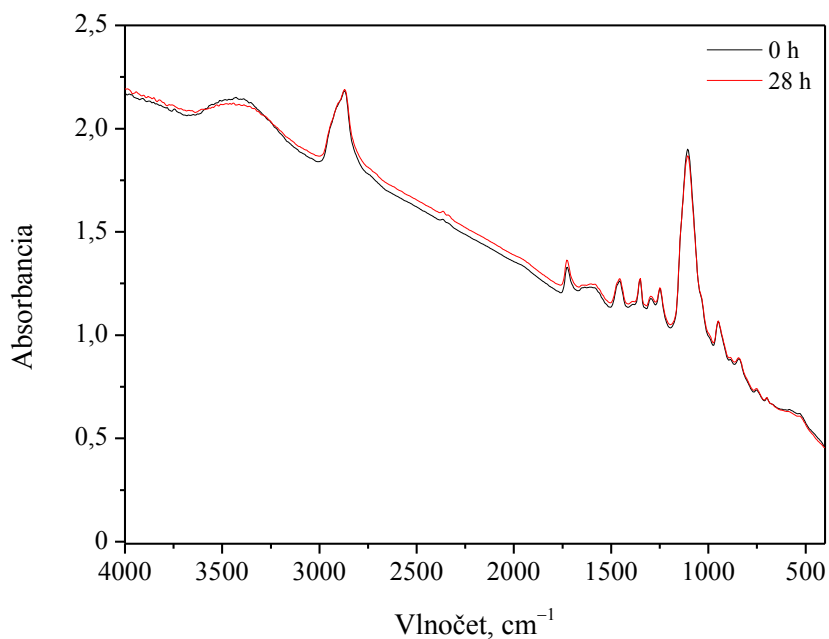
Na Obr. 10 možno pozorovať zmeny, ktoré nastali po 28 hodinách expozície na KBr tabletke žltého HP invent atramentu. Absorpčné spektrá sú po korekcii pozadia. Tak, ako v predchádzajúcich dvoch prípadoch tejto sady atramentov, i pri žltom sa objavuje v spektrálnej oblasti približne $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ intenzívny pík valenčných vibrácií --OH a --NH skupín. Pri žltom atramente však nie je pokles počas expozície tak výrazný ako pri purpurovom a azúrovom atramente. V spektrálnej oblasti odtlačkov prstov pod 1500 cm^{-1} nastáva zmena pri vlnôčte 1229 cm^{-1} . Po expozícii svetlom sa výrazne mení tvar píku. Na základe literatúry možno predpokladať, že dochádza k zmene alkoholovej skupiny alebo skupiny obsahujúcej síru, ktorých absorpčné pásy sa v tejto oblasti spektra vyskytujú.

Všetky skúmané atramenty patria medzi farbivové. Jedinú výnimku tvorí čierny HP invent atrament, ktorý je pigmentový. Pri pigmentoch obsahujúcich elementárny uhlík, ktorý nemá žiadny dipólový moment nie je možné vidieť žiadne IČ pásy. Jeho prítomnosť je však možné v IČ spektrách detegovať, a to vďaka ostro naklonenému pozadiu (Obr. 11). Píky pozorované v IČ spektre čierneho HP atramentu, sú spôsobené vibráciami ďalších zložiek prítomných v atramente, konkrétne spojiva a aditív. Pozorované píky zostali v priebehu celého experimentu viac-menej

nezmenené, čo znamená, že počas expozície neboli zaznamenané žiadne zmeny v molekulovej štruktúre tohto atramentu.



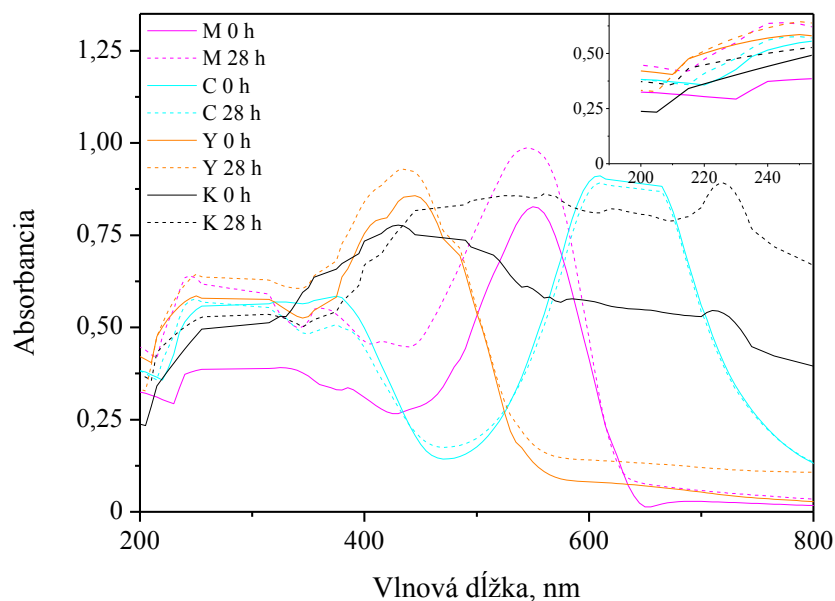
Obr. 10 Zmena IČ spektra žltého HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.



Obr. 11 Zmena IČ spektra čierneho HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Na grafe (Obr. 12) je viditeľná zmena absorbancie CMYK HP invent atramentov pred expozíciou a po 28 hodinách expozície. Vzorky pripravené vo forme KBr tablety boli merané v režime transmitancie v UV a Vis oblasti spektra, a následne boli hodnoty transmitancie prepočítané na absorbanciu. Po prepočte boli výsledky normalizované na základe najvyššej hodnoty. V prípade purpurového atramentu dochádza k výraznému hypochrómnu posunu v UV

oblasti spektra, konkrétne pri vlnovej dĺžke 375 nm. Zároveň tým nastala i zmena vlnovej dĺžky absorpčného maxima v UV oblasti, a maximum sa objavilo v oblasti 248 nm. Pri purpurovom, žltom a čiernom atramente dochádza po expozícii k hyperchrómnemu posunu. Túto anomáliu možno vysvetliť práve normalizáciou spektra na základe najvyššej hodnoty. Okrem hyperchrómnemu posunu je tvar kriviek žltého spektra pred a po expozícii rovnaký. V prípade purpurového atramentu nastal po expozícii batochrómny posun v UV oblasti spektra. Absorpčné maximum čierneho atramentu sa výrazne posunulo smerom k dlhším vlnovým dĺžkam, jednotlivé absorpčné pásy sa však nezmenili. Viditeľná zmena nastáva v UV oblasti spektra pri 200–210 nm, kde sa výrazne mení elektrónová štruktúra. Táto zmena nastala už po prvej hodine expozície, ale pri následných expozíciách zostáva konštantná.



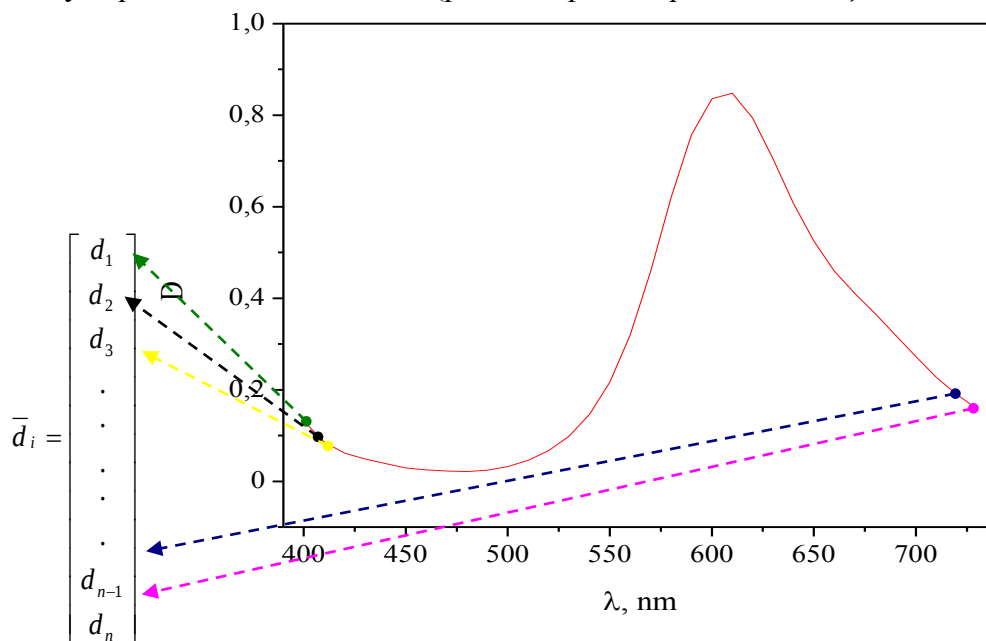
Obr. 12 Zmena absorbancie CMYK HP invent atramentov v UV-Vis oblasti spektra pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

4.2 KRÍŽOVÉ HODNOTENIE PLS METÓDOU

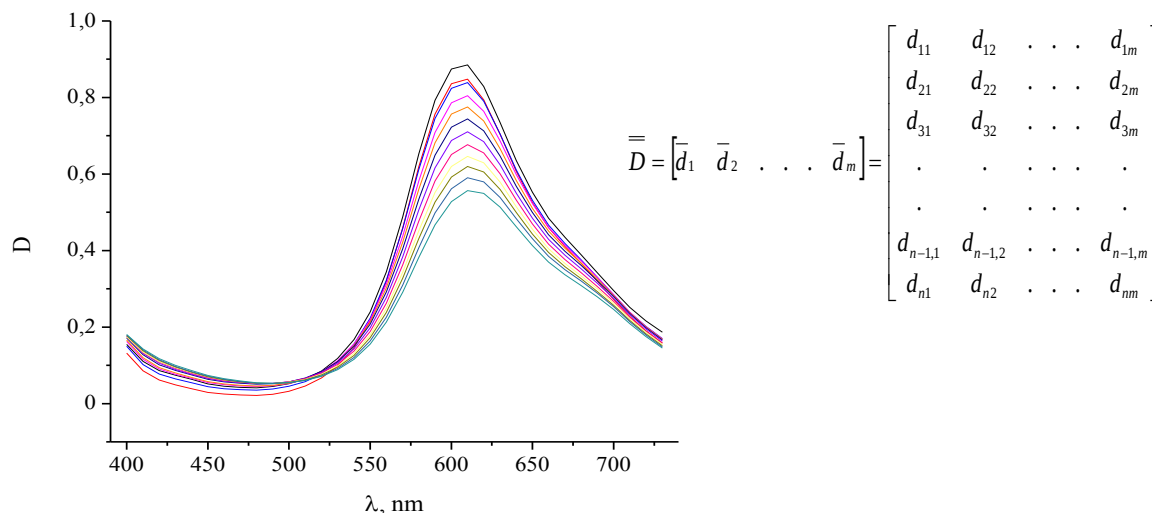
Miera kalibrácie pri viacrozmernej analýze pozostáva z kalibračného a predikčného kroku. V kalibračnom kroku sú zo vzoriek získané nepriame násobné prístrojové merania z mnohých druhov (napr.: absorbancie každej vzorky v každej vlnovej dĺžke), v ktorých bolo množstvo analytu určené v podstate presnou nezávislou chemickou analýzou. Súbor prístrojových meraní a výsledkov z nezávislej chemickej analýzy je použitý ku konštrukcii modelu, ktorý sa vzťahuje k množstvu analytu z prístrojových meraní. Predikčný krok slúži k predpovedi hladiny analytu.

Veľké množstvo spektroskopických dát nie je možné jednoducho vyhodnotiť tak, aby sa nestratili užitočné chemické informácie. V takýchto prípadoch sa pri vyhodnocovaní používa chemometrické spracovanie dát. Existuje veľké množstvo komerčne dostupných chemometrických metód, z ktorých pravdepodobne najčastejšie používané sú metódy založené na faktorovej analýze. Tá je všeobecne preferovaná pre jej schopnosť určiť množstvo zložiek alebo faktorov tvoriacich dané spektrum, a teda zredukovať veľkosť dátového súboru. Vo faktorovej analýze sú spektrá reprezentované vektormi (Obr. 13) a súbor primárnych vektorov tvorí maticu (Obr. 14). Sada primárnych vlastných vektorov môže byť použitá pri vytvorení kalibračného regresného modelu medzi maticou kalibračných spektrálnych dát $\overline{D}$, kde $D = -\log R$, a maticou kalibračných

koncentrácií $\bar{C}$. Kalibračný model bol vytvorený pomocou PLS kalibračnej metódy. K PLS kalibrácií boli použité testovacie škály pripravené podľa postupu uvedeného v kapitole 3.1.2. Vzorky boli vytlačené materiálovou tlačiarňou FujiFilm Dimatix a spektrofotometrom X-Rite i1 boli namerané odrazové spektrá všetkých políčok s rôznym stupňom sieťovej tónovej hodnoty. Namerané odrazové spektrá boli použité k vytvoreniu matice kalibračných spektrálnych dát $\bar{D}$ a matica kalibračných koncentrácií $\bar{C}$ bola získaná zo známych hodnôt plošných koncentrácií jednotlivých políčok testovacích škál (počet kvapiek na plochu 1 mm²).



Obr. 13 *Příklad spektra – vektoru.*



Obr. 14 *Příklad súboru primárných vektorov – matica spektrálnych dát.*

Pri validácii kalibrácie pomocou krížového hodnotenia, tzv. Cross Validation (CVD) bolo vybrané jedno spektrum (Obr. 13) z kalibračného súboru 512 spektier. Kalibračný súbor bol získaný meraním odrazových spektier nánosov kombinácii CMYK atramentov (viď kap. 3.1.2). Na základe zostávajúcich spektier a príslušných koncentrácií boli vypočítané parametre

kalibračného modelu. Získané parametre boli použité na predikciu zloženia (koncentrácií) podľa spektra, ktoré bolo vybrané z kalibračného súboru. Takto získané zloženie (predikcie koncentrácií) bolo porovnané so skutočným zložením a postup bol opakovaný pre všetky spektrá kalibračného súboru, t.j. postupne boli po jednom vybrané spektrá do CVD.

Výsledky PLS kalibrácie sú vyhodnotené ako grafy závislosti predpovedaného množstva atramentu c_{PLS}^j na skutočnom nánose atramentu c_{depo}^j , a zároveň sú prezentované v tabuľke štatistických údajov.

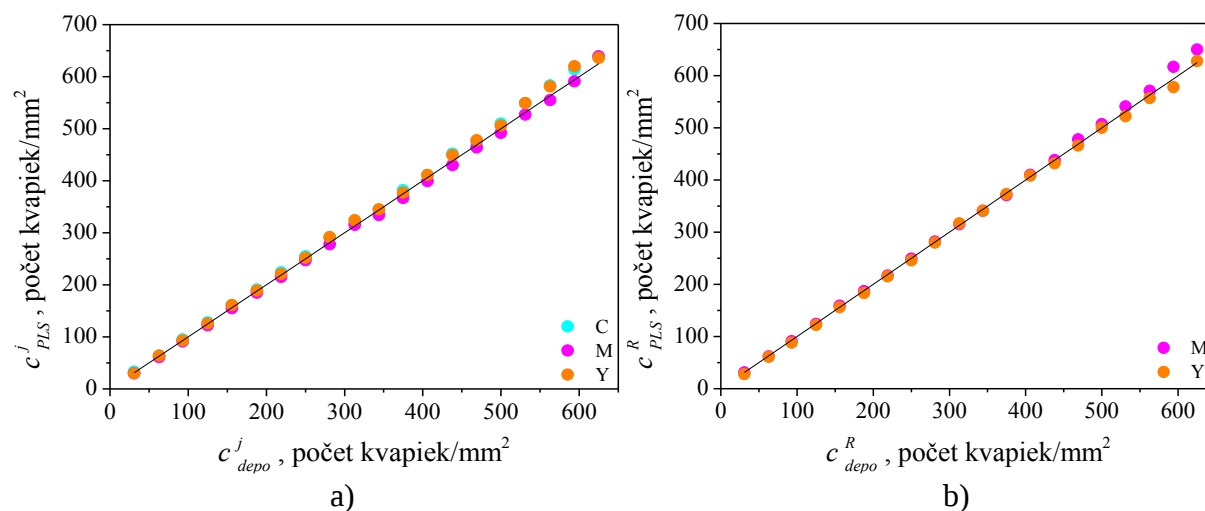
4.2.1 Kalibračné krivky

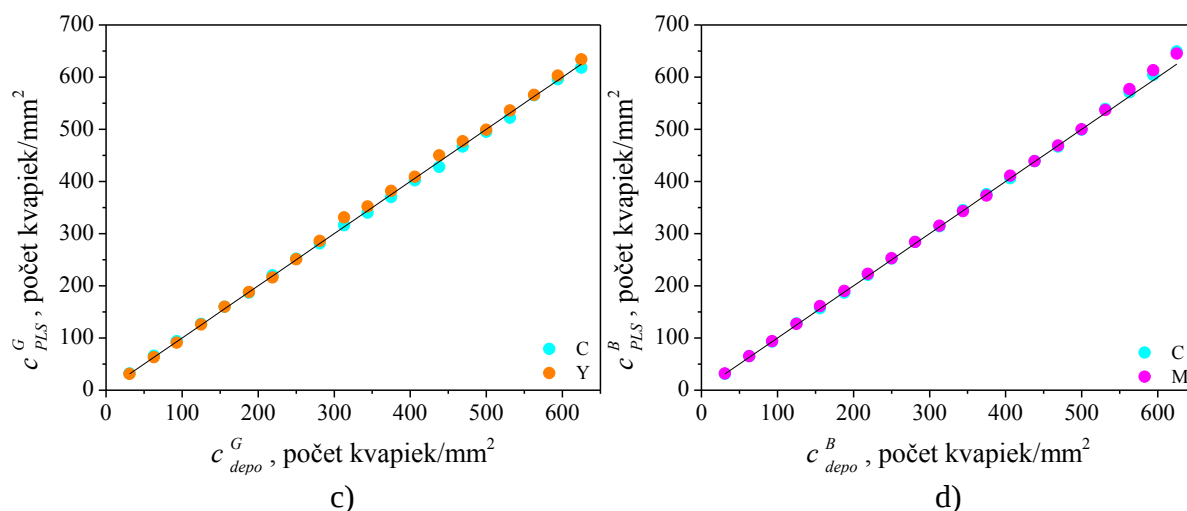
Štatistické hodnoty PLS kalibrácie sú zhrnuté v tabuľke (Tabuľka 3). HP invent atramenty boli metódou PLS skalibrované s vysokou presnosťou, pretože hodnoty najvyššej relatívnej odchýlky nepresahujú hodnotu 10 % a najnižšia relatívna odchýlka má hodnotu 0,2 %.

Tabuľka 3 Štatistické vyhodnotenie kalibrácie PLS metódou pre HP invent atramenty.

Atrament	C	M	Y	R	G	B
$\bar{\delta}_c^j$, %	2,56	1,70	2,05	1,80	1,54	1,43
$\delta_{\min}^j$, %	1,07	0,51	0,29	0,36	0,20	0,20
$\delta_{\max}^j$, %	6,45	3,23	4,38	968	5,75	3,84

Čierna kalibračná priamka vyjadruje stav, kedy sa predpovedané množstvo atramentu s deponovaným množstvom atramentu rovnajú. Na Obr. 15 a je závislosť predpovedaného a skutočného nánosu čistých CMY HP invent atramentov a všetky tri atramenty majú po koncentraciu 229 kvapiek/mm² rovnaký trend ako kalibračná krivka, a purpurový atrament v tomto trende pokračuje aj naďalej. Pri žltom a azúrovom atramente sú hodnoty predpovedaného množstva atramentu s narastajúcou hodnotou plošnej koncentrácie o niečo vyššie ako skutočný nános. Ostatné závislosti na Obr. 15 reprezentujú červené (b), zelené (c) a modré (d) políčka získané pretlačou CMY farieb. Vo všetkých troch prípadoch má závislosť predpovedaného a skutočného nánosu atramentu takmer totožnú tendenciu ako kalibračná krivka, čo iba potvrdzuje hodnoty relatívnych odchýlok uvedených v tabuľke (Tabuľka 3).



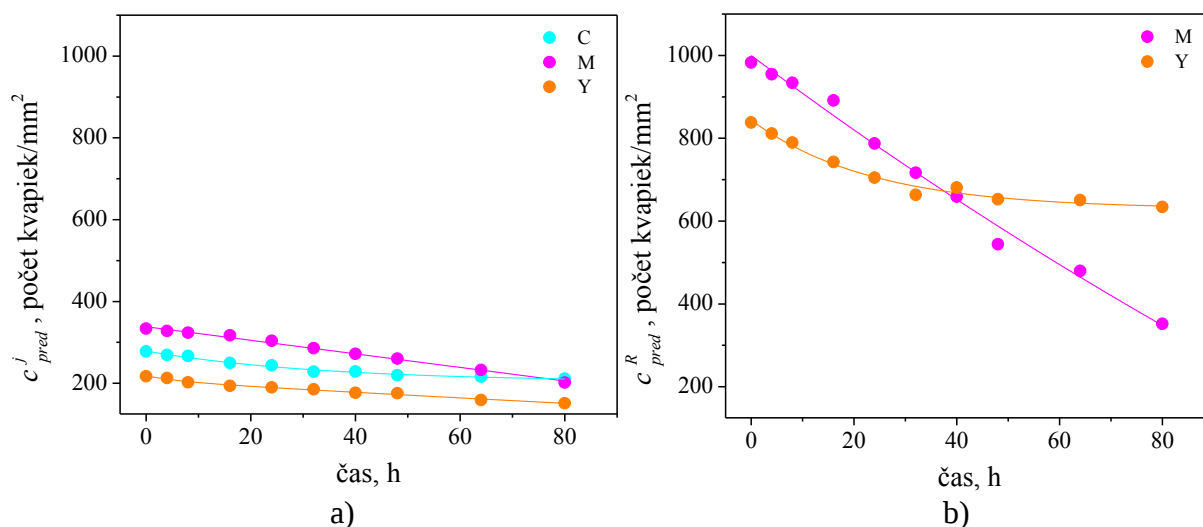


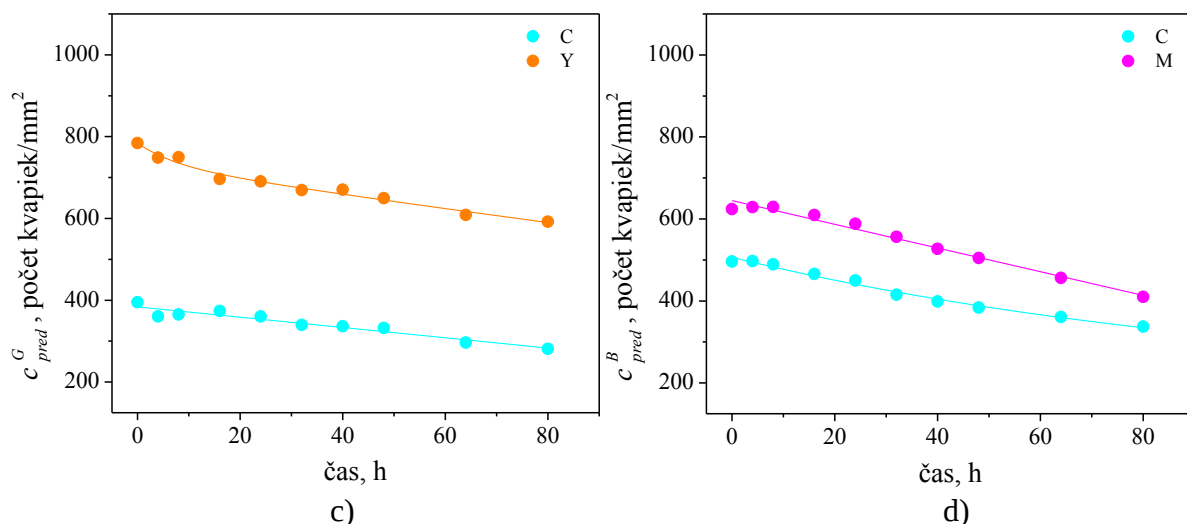
Obr. 15 Predigované množstvo HP invent atramentu v závislosti na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté polička CMY, b) červené poličko, c) zelené poličko, d) modré poličko.

4.2.2 Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek

V druhom kroku boli PLS metódou analyzované polička testovacej škály TC 9.18RGB s neznámou plošnou koncentráciou a neznámym zastúpením jednotlivých atramentov, ktoré boli podrobené testu urýchleného starnutia. Rozklad jednotlivých polí je graficky znázornený ako závislosť predpovedaného množstva atramentu daného skúmaného poľa testovacej škály na expozičnom čase. Predpovedané množstvo atramentu je vyjadrené v počte kvapiek na jednotku plochy 1 mm^2 , ide teda o plošnú koncentráciu. Pre každý typ atramentu boli analyzované polia čistých C, M, Y atramentov a tiež červené, zelené a modré polička získané ich pretlačou.

Z čistých CMY HP invent atramentov najrýchlejšie bledol purpurový atrament, ako možno vidieť na Obr. 16 a, kde je znázornený úbytok plošnej koncentrácie v čase. Priebeh úbytku plošnej koncentrácie polí získaných pretlačou sú na Obr. 16 b pre červené pole, na Obr. 16 c pre zelené pole a na Obr. 16 d je pokles plošnej koncentrácie modrého poľa získaného pretlačou. Na červenom poličku došlo k rýchlejšiemu úbytku purpurového atramentu ako žltého. Na zelenom poličku ubúdali atramenty približne rovnako rýchlo, tak ako v prípade modrého polička.





Obr. 16 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

4.3 METÓDA NAJMENŠÍCH ŠTVORCOV

Ku kalibrácii pomocou metódy najmenších štvorcov boli použité testovacie škály pripravené podľa postupu uvedeného v kapitole 3.1.2, ktoré boli vytlačené materiálovou tlačiarňou FujiFilm Dimatix. Boli získané testovacie škály čistých atramentov CMYK, ich dvojkombinácie, trojkombinácie i štvorkombinácie, a zároveň boli kombinované i políčka s rôznou sieťovou tónovou hodnotou. Celkovo bolo vytlačených 36 rôznych farebných kombinácií testovacích škál pre každú sadu atramentov. Spektrofotometrom X-Rite i1 boli namerané odrazové spektrá na každom políčku všetkých testovacích škál.

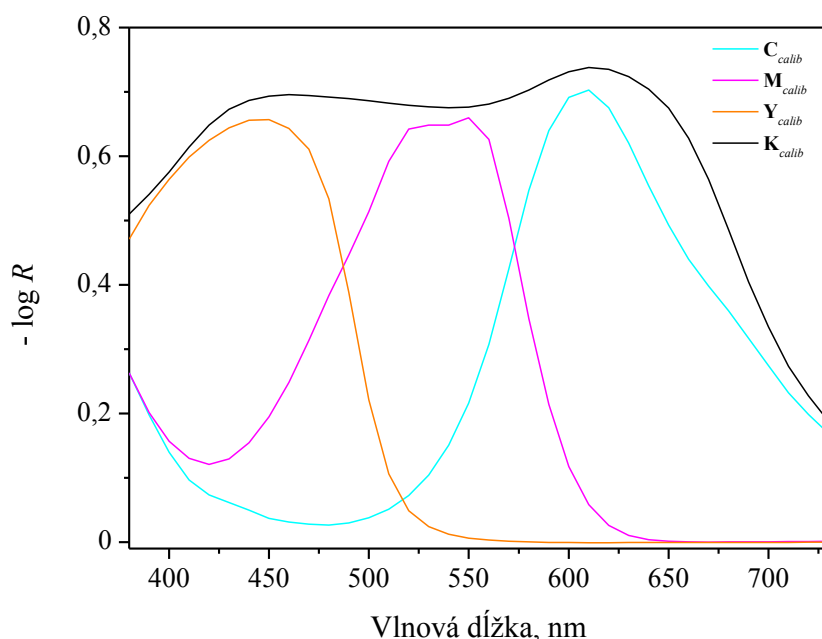
Z odrazových spektier čistých atramentov (C, M, Y a K) boli získané kalibračné krivky (pre každú farbu jedna krivka) nasledujúcim postupom. Pre každú plošnú koncentráciu čistého atramentu ρ (teda ρ udáva počet kvapiek daného atramentu na danú plochu) bolo namerané jedno spektrum $\mathbf{x}_\rho$, teda vektor charakterizovaný rovnicou (18), kde podľa meraní $\lambda_1 = 380$ nm a $\lambda_n = 730$ nm s krokom 10 nm.

$$\mathbf{x}_\rho = [x_\rho(\lambda_1) \dots x_\rho(\lambda_n)] \quad (18)$$

$$\mathbf{x}_{k\rho} = k\mathbf{x}_\rho \quad (19)$$

Predpokladá sa, že spektrá sa budú chovať lineárne podľa rovnice (19), teda napríklad zvýšením počtu kvapiek na trojnásobok sa aj reflektancia zvýši na trojnásobok. Za daného predpokladu k charakterizácii každého čistého atramentu stačí jedna krivka $\mathbf{x}_\rho$. Týmto predpokladom by však bolo zbytočne ignorované množstvo nameraných dát, preto bola kalibračná krivka pre danú farbu vytvorená ako vážený priemer odrazových spektier pre všetky zmerané políčka testovacích škál. Napríklad pre azúrový atrament bola kalibračná krivka vypočítaná podľa vzťahu (20) a podobne bola vypočítaná aj pre purpurový atrament $\mathbf{M}_{calib}$, žltý atrament $\mathbf{Y}_{calib}$ a čierny atrament $\mathbf{K}_{calib}$ (viď Obr. 17). V našom prípade zodpovedá $\mathbf{C}_{calib}$ odrazovému spektru políčka s plošnou koncentráciou 427,22 kvapiek, pričom ide o vážený priemer meraných plošných koncentrácií.

$$\mathbf{C}_{calib} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{x}_{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (20)$$



Obr. 17 Kalibračné krivky pre CMYK atramenty s plošnou koncentráciou 427,22 kvapiek.

Kalibračné hodnoty získané metódou najmenších štvorcov sú vyhodnotené ako závislosť predpovedaného množstva atramentu c_{pred}^j na skutočnom nánose atramentu c_{depo}^j , a zároveň sú štatisticky vyhodnotené v tabuľke.

V druhom kroku boli metódou najmenších štvorcov analyzované políčka testovacej škály TC 9.18RGB s neznámou plošnou koncentráciou a neznámym zastúpením jednotlivých CMYK atramentov. Testovacie škály TC 9.18RGB boli vytlačené na papier Ilford Gallerie Smooth Gloss farbivovými HP invent, MIS Associates a Epson Claria Photographic atramentmi (postup viď kap. 3.1.3). Po vyschnutí boli na výtlačkoch následne spektrofotometrom X-Rite i1 zmerané odrazové spektrá a CIE $L^*a^*b^*$ hodnoty. Pripravené a zmerané výtlačky boli exponované svetlom v Q-Sun xenónovej testovacej komore, kde podliehali urýchlenu starnutiu. Celková doba expozície sa líšila v závislosti od typu atramentu, ktorým bola testovacia škála pripravená. Analýza políčok testovacích škál prebiehala tak, že spektrum ($\mathbf{D} = -\log R$) každého políčka každej pripravenej testovacej škály bolo rozložené metódou najmenších štvorcov do vyššie definovaných kalibračných kriviek $\mathbf{C}_{calib}$, $\mathbf{M}_{calib}$, $\mathbf{Y}_{calib}$ a $\mathbf{K}_{calib}$, teda boli nájdené koeficienty c , m , y a k tak, aby výraz (21) nadobúdala minimá cez všetky možné hodnoty c , m , y a k .

$$S = \sum_{i=1}^{36} [c \cdot \mathbf{C}_{calib}(\lambda_i) + m \cdot \mathbf{M}_{calib}(\lambda_i) + y \cdot \mathbf{Y}_{calib}(\lambda_i) + k \cdot \mathbf{K}_{calib}(\lambda_i) - \mathbf{D}(\lambda_i)]^2 \quad (21)$$

Pri minimalizácii bolo parametrom c , m , y a k dovolené nadobúdať i záporné hodnoty z dôvodu jednoduchosti výpočtu. Ku každému políčku boli teda spočítané optimálne hodnoty c , m , y a k ,

ktoré po vynásobení váženým priemerom priamo dávajú odhadovaný počet kvapiek atramentu danej farby, ktorý bol použitý pri tlači daného políčka testovacej škály.

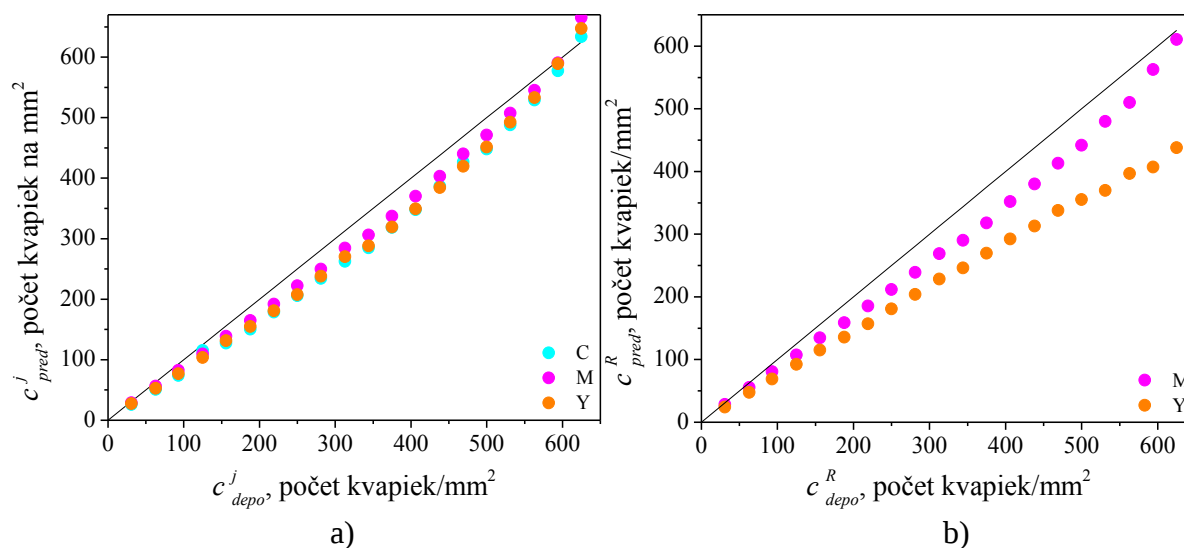
4.3.1 Kalibračné krivky

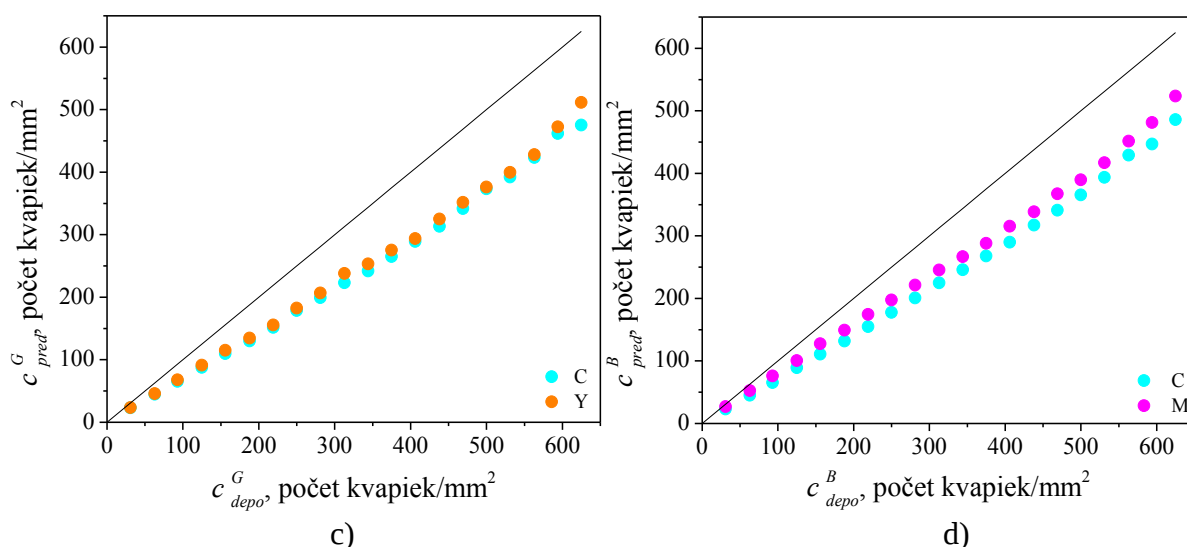
V tabuľke (Tabuľka 4) sú uvedené hodnoty priemerných relatívnych odchýlok, najmenších i najväčších relatívnych odchýlok HP invent atramentov, ktoré boli vypočítané z hodnôt získaných pri kalibrácii metódou najmenších štvorcov. Ako možno vidieť, kalibrácia metódou najmenších štvorcov bola v porovnaní s PLS kalibráciou menej presná (viď Tabuľka 3). V prípade čistých políčok (CMY) je i metóda najmenších štvorcov použiteľná v celom rozsahu merania, čo vyplýva z tabuľky (Tabuľka 4) i zo závislosti predpovedaného množstva atramentu na skutočnom nánose atramentu. V prípade políčok získaných pretlačou dvoch farieb už prognóza nie tak veľmi optimistická a rozsah použiteľnosti je limitovaný. Pri vyšších hodnotách plošnej koncentrácie presahuje relatívna odchýlka limitnú hodnotu 20 %, interval použiteľnosti sa pohybuje v rozmedzí 0–281 kvapiek na mm^2 , čo zodpovedá 45 % sieťovej tónovej hodnoty.

Tabuľka 4 Štatistické vyhodnotenie kalibrácie metódou najmenších štvorcov pre HP invent atramenty.

Atrament	C	M	Y	R	G	B
$\bar{\delta}_c^j$, %	13,38	8,65	12,63	19,97	26,66	23,79
$\delta_{\min}^j$, %	1,40	0,60	0,84	2,29	18,15	12,37
$\delta_{\max}^j$, %	20,65	12,41	17,64	31,46	30,88	29,90

Kalibrácia metódou najmenších štvorcov pre HP invent atramenty (Obr. 18) je demonštrovaná ako závislosť predpovedaného množstva c_{pred}^j na skutočnom nánose atramentu c_{depo}^j . V prípade čistých CMY atramentov bola kalibrácia pomerne presná, čo možno vidieť i na Obr. 18 a. Pri červených, zelených a modrých políčkach získaných pretlačou CMY atramentov s rastúcim deponovaným množstvom kvapiek klesá predpovedané množstvo atramentu, čo je viditeľné i na Obr. 18 b, c, d, čím vznikajú väčšie relatívne odchýlky (viď Tabuľka 4).

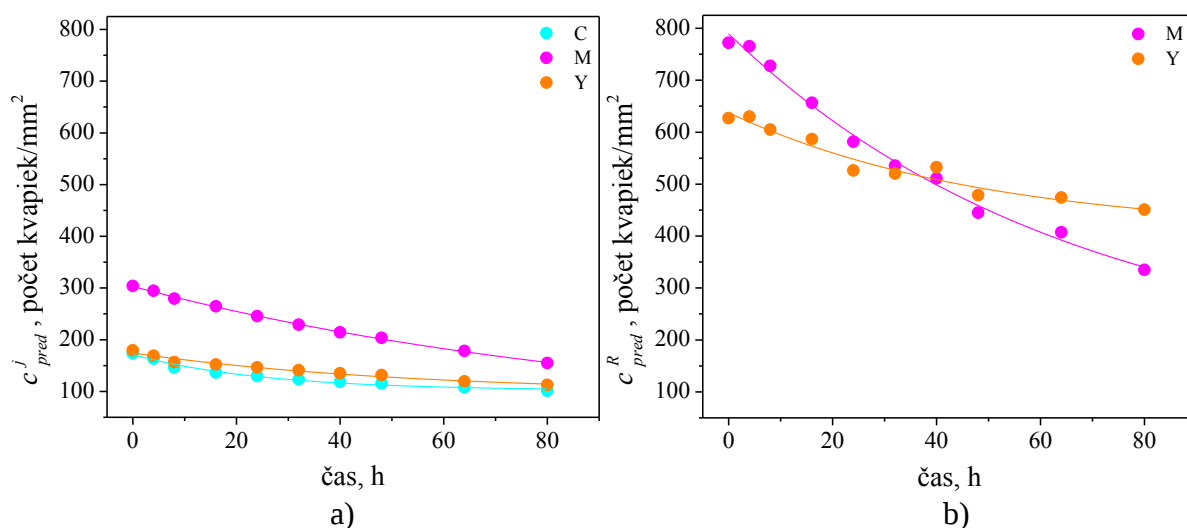


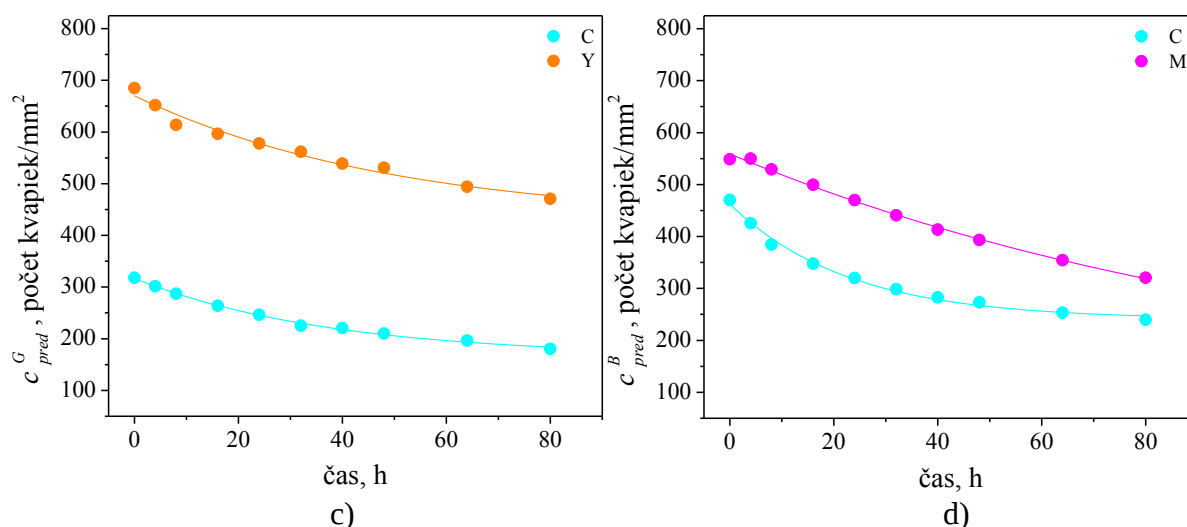


Obr. 18 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté polička CMY, b) červené poličko, c) zelené poličko, d) modré poličko.

4.3.2 Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek

V druhom kroku boli metódou najmenších štvorcov analyzované polička s neznámou plošnou koncentráciou a neznámym zastúpením jednotlivých atramentov na základe kalibračných kriviek získaných v prvom kalibračnom kroku. Rozklad jednotlivých polí je graficky znázornený ako závislosť predpokladaného množstva atramentu daného skúmaného poľa testovacej škály na expozičnom čase, počas ktorého bola škála urýchlene starnutá v Q-SUN komore. Predpovedané množstvo atramentu je vyjadrené v počte kvapiek na jednotku plochy 1 mm^2 , ide teda o plošnú koncentráciu. Pre každý typ atramentu boli analyzované polia čistých C, M, Y atramentov a tiež červené, zelené a modré polička získané ich pretlačou.



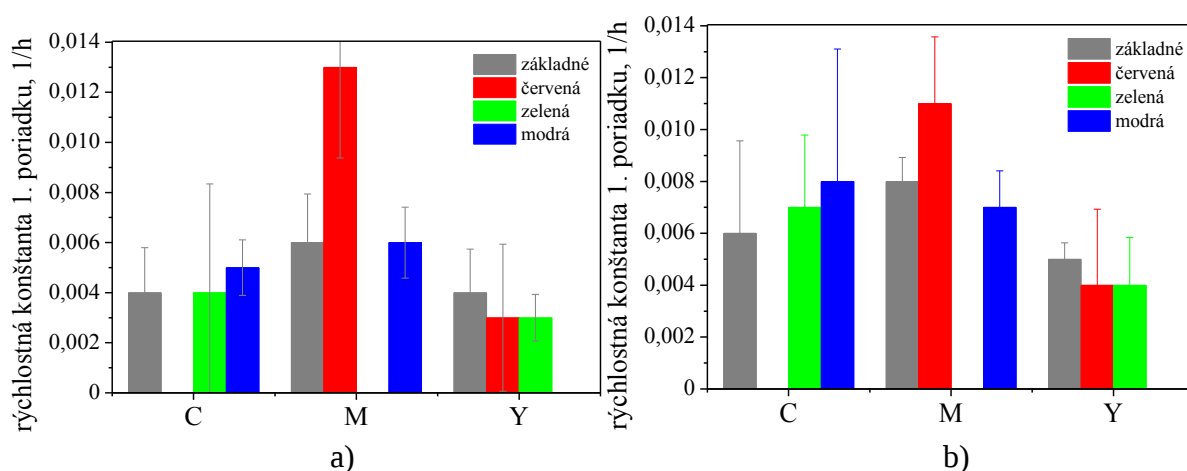


Obr. 19 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté polička CMY, b) červené poličko, c) zelené poličko, d) modré poličko.

Úbytok plošnej koncentrácie pre čisté CMY polia HP invent atramentov je vidieť na grafe Obr. 19 a. Možno vidieť, že k najväčšiemu poklesu došlo pri purpurovom atramente. Na Obr. 19 b je vidieť úbytok plošnej koncentrácie červeného poľa, na Obr. 19 c zeleného poľa a na Obr. 19 d je pokles plošnej koncentrácie modrého poľa získaného pretlačou. Priebeh úbytku plošnej koncentrácie počas doby starnutia má pri žltom atramente rovnaký trend v prípade červeného i zeleného pretlačového polička, trend purpurového a azúrového atramentu je pri poliach získaných pretlačou podstatne odlišný.

4.4 FORMÁLNE RÝCHLOSTNÉ KONŠTANTY

Z grafov závislosti plošnej koncentrácie atramentu na čase boli získané formálne kinetické rovnice prvého poriadku a z nich boli vyjadrené formálne rýchlostné konštanty, ktoré sú graficky znázornené v nasledujúcich grafoch.



Obr. 20 Formálne rýchlostné konštanty pre HP invent atramenty získané: a) PLS metódou, b) metódou najmenších štvorcov.

Formálne rýchlostné konštanty čistých HP invent atramentov (Obr. 20) majú v oboch metódach rovnaký trend, ale v prípade metódy najmenších štvorcov dosahujú približne 1,5-krát vyššie hodnoty. V tejto sade atramentov bol na čistých políčkach najstabilnejší žltý atrament a najmenej stabilný bol purpurový. Na červených políčkach v oboch prípadoch degradoval výrazne rýchlejšie purpurový atrament, čo môže byť spôsobené napríklad katalytickým blednutím purpurového farbiva v prítomnosti žltého farbiva. Na zelenom políčku v prípade oboch metód degradoval rýchlejšie azúrový atrament. Žltý atrament bol teda stabilnejší v prípade červeného i zeleného políčka. Pri PLS metóde na modrom políčku rýchlejšie bledne purpurový atrament, druhá metóda naopak vykazuje rýchlejšiu degradáciu azúrového atramentu. Na základe relatívnych odchýlok je možné usudzovať, že rýchlosť degradácie oboch farbív je presnejšia podľa PLS metódy.

5 ZÁVER

1. Cieľom tejto práce bolo na reálnych vzorkách sledovať starnutie jednotlivých druhov atramentov vo vrstve, ich ovplyvňovanie a zároveň kinetiku. Boli študované tri rôzne druhy farbivových atramentov na jednom prijímacom médiu. Ako prijímacie médium bol zvolený papier Ilford Smooth Gloss s mikroporóznou prijímaciou vrstvou. Aby bolo možné daný cieľ dosiahnuť, bolo nevyhnutné vytvoriť sadu testovacích škál (kap. 3.1.2). Z tohto dôvodu boli materiálovou tlačiarňou FujiFilm Dimatix pripravené testovacie škály so známou plošnou koncentráciou, na ktorých boli namerané odrazové spektrá. Z daných hodnôt bola vypočítaná kalibrácia, na základe ktorej bola následne získaná predikcia úbytku jednotlivých atramentov v prijímačej vrstve na reálnych vzorkách.
2. K predikčnému kroku boli vytvorené nové testovacie škály (TC 9.18RGB) s neznámou plošnou koncentráciou, ktoré boli vytlačené dostupnými komerčnými tlačiarňami (kap. 3.1.3). Na testovacích škálach s neznámou plošnou koncentráciou bolo študované urýchlené starnutie farbivových inkjetových atramentov vo vrstve vplyvom svetla na jednom type prijímacieho média. Na študovaných výtlačkoch boli pred expozíciou i počas expozície v Q-SUN komore merané odrazové spektrá. Získané hodnoty boli následne použité k analyzovaniu políčok s neznámou plošnou koncentráciou a neznámym zastúpením jednotlivých atramentov na základe kalibrácie. Rozklad jednotlivých polí je graficky znázornený ako závislosť predpokladaného množstva atramentu daného skúmaného poľa testovacej škály na expozičnom čase. Predpovedané množstvo atramentu je vyjadrené v počte kvapiek na jednotku plochy (1 mm^2), ide teda o plošnú koncentráciu.
3. K výpočtu kalibračného a predikčného kroku boli použité dva matematické modely: PLS metóda a metóda najmenších štvorcov. Na základe získaných hodnôt možno konštatovať, že kalibrácia metódou PLS bola presnejšia ako kalibrácia metódou najmenších štvorcov. Výtlačky získané pretlačou dvoch atramentov sú analyzovateľné, výtlačky troch atramentov sú zatiaľ pomerne veľkou chybou a výtlačky získané pretlačou štyroch atramentov možno úplne zavrhnúť. V prípade čierneho atramentu boli výsledky kalibrácie zatiaľ veľkou chybou, preto boli hodnoty na výtlačkoch pripravených spolu s čiernym atramentom zanedbané. Relatívna odchýlka pri PLS metóde nepresahuje hodnotu 20 %, daná metóda je teda použiteľná v celom rozsahu merania. Metóda najmenších štvorcov je pri čistých políčkach (CMY) použiteľná v celom rozsahu merania. V prípade políčok získaných pretlačou dvoch farieb, pri vyšších hodnotách plošnej koncentrácie, presahuje relatívna odchýlka limitnú hodnotu 20 % a interval použiteľnosti sa pohybuje v rozmedzí 0–281 kvapiek/ mm^2 , čo zodpovedá 45 % sietovej tónovej hodnoty.

4. Z grafov závislosti plošnej koncentrácie atramentu na čase boli získané formálne kinetické rovnice prvého poriadku a z nich boli vyjadrené formálne rýchlostné konštanty, ktoré sú graficky znázornené v kapitole 4.4. Podľa PLS metódy i metódy najmenších štvorcov mali formálne rýchlostné konštanty čistých CMY políčok rovnaký trend. Pri políčkach získaných pretlačou dvoch farieb nemajú hodnoty formálnych rýchlostných konštánt pri porovnaní PLS metódy a metódy najmenších štvorcov vždy rovnaký trend úbytku farbiva, ako to bolo pri čistých políčkach. V prípade červeného políčka HP invent atramentu pravdepodobne dochádza ku katalytickému blednutiu purpurového atramentu v prítomnosti žltého atramentu.
5. Okrem sledovania starnutia jednotlivých atramentov vo vrstve, boli urýchlenu starnutiu podrobené i čisté atramenty, na ktorých boli študované zmeny v elektrónovej a molekulovej štruktúre. Čisté atramenty boli analyzované pomocou FTIR a UV-Vis spektroskopie na KBr tabletách. Výsledky z UV-Vis spektroskopie sú vyhodnotené ako závislosť absorpcie pred expozíciou a po 28 hodinách expozície. Nastáva viditeľná zmena v UV oblasti spektra (200–210 nm), kde dochádza k zmene elektrónovej štruktúry už po prvej hodine expozície. Infračervené spektrá sú vyhodnocované vo forme závislosti absorpcie na vlnóte. K najväčším zmenám v IČ spektrách dochádza v oblasti tzv. odtlačkov prstov, ktorá sa nachádza v rozmedzí vlnótov 1500–500 cm⁻¹.

6 LITERATÚRA

- 1 VESELÝ, Michal, Petr DZIK a Jiří STANČÍK. UV Absorbers in Layers Designed for Inkjet Printing. In: 8. POLYGRAFICKÝ SEMINÁŘ, 8.19. *Sborník přednášek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra polygrafie a fotofyziky, 2007, 138–142. ISBN 978-80-7194-991-6
- 2 DZIK, Petr a Michal VESELÝ. Inkoustový tisk – současný stav, možnosti a trendy. In: 7 POLYGRAFICKÝ SEMINÁŘ, 26. *Sborník přednášek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra polygrafie a fotofyziky, 2005, 80–88. ISBN 80-7194-793-8.
- 3 DZIK, Petr. Materiálová tiskárna Dimatix. In: *Chempoint* [online]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2012 [cit. 2012-06-02]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/materialova-tiskarna-dimatix>
- 4 KÁČEROVÁ, Silvia. *Světlostálost inkoustového tisku: Lightfastness of inkjet prints*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 109 s. Diplomová práce. Vedoucí práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- 5 DZIK, Petr. Problematika archivní stálosti inkoustového tisku. In: *PALADIX foto-on-line* [online]. 1998-2012 [cit. 2012-06-02]. Dostupné z: <http://www.paladix.cz/clanky/problematika-archivni-stalosti-inkoustoveho-tisku.html>
- 6 DZIK, Petr a Michal VESELÝ. Problematika archivní stálosti inkoustového tisku. In: 8. POLYGRAFICKÝ SEMINÁŘ, 8.19. *Sborník přednášek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra polygrafie a fotofyziky, 2007, 70–76. ISBN 978-80-7194-991-6.
- 7 KUROYAMA, Yoshihiro, Tomonobu OHMURA, Youichi YAMAZAKI a Yasunori NANRI. *Cast-coated paper for ink jet recording and production method thereof* [patent]. patent, EP 770729 A1. Udelené 2. 5. 1997.

- 8 SAMARANAYAKE, Gamini S. a Lourdes F. GONZALEZ. *Cationic swellable dispersion polymers for ink jet coating product* [patent]. patent, EP 1524279 A1. Uděleno 20. 4. 2005.
- 9 BARCOCK, Richard A. a Aidan J. LAVERY. Ozone Degradation of Ink Jet Photoquality Images. *The Journal of Imaging Science and Technology*. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 1998, vol. 48, no. 2, 153–159. ISSN 1062-3701.
- 10 SEN, Radha. *Microporous inkjet recording material* [patent]. patent, US 20070116904 A1. Udelené 24. 5. 2007.
- 11 A Consumer Guide to Modern Photo Papers. In: *Image Permanence Institute* [online]. 2009 [cit. 2012-06-07]. Dostupné z: http://www.imagepermanenceinstitute.org/shtml_sub/modernphotopapers.pdf
- 12 FLEMING, Paul D. Printing. *Encyclopedia of forest sciences*. Oxford: Elsevier Academic Press, 2004, Volume 2, s. 678-686. ISSN 978-0-12-145160-8.
- 13 POND, Stephen F. *Inkjet technology and product development strategies*. Carlsbad: Torrey Pines, 2000. ISBN 09-700-8600-8.
- 14 AVECIA, Paul Wight. Issues in Ink Jet Image Stability. In: YUASA, General chair: Howard Mizes. Publications chair: Mashiho. *Final program and proceedings of IS: October 15 - 20, 2000, the Westin Bayshore Hotel, Vancouver, B.C., Canada*. Springfield, Va: IS, 2000, 86–89. ISBN / ISSN 0-89208-230-5.
- 15 SCHÜTTEL, Stefan. The Influence of Diluted Inks and Drying on the Lightfastness of Dye Based Ink-Jet Prints. In: WEISS, General chair: Michael H. Lee. Publications chair: David S. *Final program and proceedings of IS: October 17 - 22, 1999, Caribe Royale Resort Suites, Orlando, Florida*. Springfield, Va: Society for Imaging Science and Technology, 1999, 120–123. ISBN 0-89208-222-4.
- 16 FRYBERG, Mario. Dyes for Ink Jet Printing. *Review of progress in coloration and related topics: revision A*. Upper Saddle River: Prentice Hall, c1994, Volume 35, s. 1-30. ISSN 0557-9325.
- 17 OAKES, John. Photofading of textile dyes. *Review of progress in coloration and related topics: revision A*. Upper Saddle River: Prentice Hall, c1994, Volume 31, 21–28. ISSN 0557-9325.
- 18 DOLL, P., F. SHI, S. KELLY a W. WNEK. The Problem of Catalytic Fading With Ink-Jet Inks. In: KOROL, General chair: David Dreyfuss. Publications chair: Steve. *Final program and proceedings of IS: October 18 -23, 1998, Westin Harbour Castle Hotel, Toronto, Ontario, Canada*. Springfield, Va: Society for Imaging Science and Technology, 1998, 118–121. ISBN 0-89208-212-7.
- 19 LAVERY, Aidan, John PROVOST, Alison SHERWIN a Janette WATKINSON. The Influence of Media on the Light Fastness of Ink Jet Prints. In: KOROL, General chair: David Dreyfuss. Publications chair: Steve. *Final program and proceedings of IS: October 18 -23, 1998, Westin Harbour Castle Hotel, Toronto, Ontario, Canada*. Springfield, Va: Society for Imaging Science and Technology, 1998, 123–128. ISBN 0-89208-212-7.

- 20 STEIGER, Rolf., Pierre-Alain BRUGGER. Photochemical Studies on the Lightfastness of Ink-Jet Systems. In: KOROL, General chair: David Dreyfuss. Publications chair: Steve. *Final program and proceedings of IS: October 18 -23, 1998, Westin Harbour Castle Hotel, Toronto, Ontario, Canada*. Springfield, Va: Society for Imaging Science and Technology, 1998, 114–117. ISBN 0-89208-212-7
- 21 HÖSKULDSSON, Agnar. PLS regression methods. *Journal of Chemometrics*. 1988, vol. 2, issue 3, s. 211-228. DOI: 10.1002/cem.1180020306.
- 22 THOMAS, Edward V. A primer on multivariate calibration. *Analytical Chemistry*. 1994, roč. 66, č. 15, 795A–804A. ISSN 0003-2700.
- 23 BROWN, Philip J. Wavelength selection in multicomponent near-infrared calibration. *Journal of Chemometrics*. 1992, Volume 6, Issue 3, s. 151–161. ISSN 0886-9383.
- 24 HARMAN, Harry Horace. *Modern factor analysis*. 3d ed., rev. Chicago: University of Chicago Press, 1976, 487 s. ISBN 02-263-1652-1.
- 25 RUMMEL, R. *Applied factor analysis*. Evanston: Northwestern University Press, 1970, 617 s. ISBN 08-101-0254-4.
- 26 PELIKAN, Peter, Michal ČEPPAN a Marek LISKA. *Applications of numerical methods in molecular spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, c1994, 341 s. Chemometrics series (Boca Raton, Fla.). ISBN 08-493-7322-0.
- 27 X-RITE COLORCHECKER. In: *ICC* [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: http://www.icc-pro.com/X_Rite.htm

7 ŽIVOTOPIS AUTORA

OSOBNÉ INFORMÁCIE

Meno: Ing. Silvia Buteková
Email: silvia.kaceroval@gmail.com
Dátum narodenia: 26. 10. 1985

VZDELANIE

2010–2015 Doktorské štúdium na Fakulte chemickej Vysokého učení technického v Brně, Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie
Téma dizertačnej práce: Kinetika degradácie inkjetových farbív a pigmentov

2008–2010 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie
Téma diplomovej práce: Svetlostálosť atramentovej tlače

2005–2008 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Ústav fyzikálnej a spotrebnej chémie
Téma bakalárskej práce: Urýchlené starnutie atramentovej tlače

2001–2005 Gymnázium sv. Vincenta de Paul, Topolčany
Maturitná skúška: slovenský jazyk, anglický jazyk, biológia, geografia, chémia

ZAMESTNANIE

2014–* Manažér kontroly kvality
Slovenská národná knižnica
Námestie J. C. Hronského 1
036 01 Martin

8 PUBLIKÁCIE

Článok v impaktovanom časopise:

DZIK, P.; FÜRST, T.; VESELÝ, M.; KÁČEROVÁ, S.; ŠTĚPÁNKOVÁ, E.; SMEJKALOVÁ, H. Image Permanence Evaluation by Color Gamut Volume Changes. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2012, roč. 56, č. 6, s. 060506- 1 (060506-9 s.)ISSN: 1062- 3701.

Príspevok v zborníku z medzinárodnej konferencie:

VESELÝ, M.; DZIK, P.; KÁČEROVÁ, S. Optical densities vs. gamut volumes for image lightfastness evaluation. An experimental study. In *Blaz Baromic 14th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications. Book of Abstracts*. Zagreb: Univerzity of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, 2010. s. 27-35. ISBN: 978-953-7644-06- 2.

STANČÍK, J.; VESELÝ, M.; DZIK, P.; KÁČEROVÁ, S. Long- Term Test of Inkjet Printouts Lightfastness. In *Symposium proceedings [Electronic version] / 41st International Symposium on Novelties in Textiles, 5th International Symposium on Novelties in Graphics, 45th International Congress IFKT*. Ljubljana: University of Ljubljana, 2010. s. 678-682. ISBN: 978-961-6045-80- 3.

KÁČEROVÁ, S.; VESELÝ, M.; DZIK, P. Inkjet printouts long- term ageing. In *GRID 2010, Proceedings*. 2010. s. 53-58. ISBN: 978-86-7892-294- 7.

KÁČEROVÁ, S.; VESELÝ, M.; DZIK, P.; URBÁNKOVÁ, N. Lightfastness testing of chosen materials used for historical transparencies reproduction. In *Xth Seminar in Graphic Arts*. Pardubice: University of Pardubice, 2011. s. 129-135. ISBN: 978-80-7395-420- 8.

KÁČEROVÁ, S.; VESELÝ, M.; DZIK, P.; URBÁNKOVÁ, N. Lightfastness of transparencies. In *Blaz Baromic 2011 Proceedings*. Zagreb: 2011. s. 46-51. ISBN: 978-953-56838-1- 0.

KÁČEROVÁ, S.; VESELÝ, M.; DZIK, P.; ŠTĚPÁNKOVÁ, E. Changes of Gamut Volume during long- term tests. In *XIth Symposium on Graphic Arts*. 1. Pardubice: 2013. s. 80-85. ISBN: 978-80-7395-660- 8.

KÁČEROVÁ, S.; GUNDE, M. K.; VESELÝ, M. Spectroscopic study of inkjet inks. In *Wood, Pulp & Paper; Polygrafia Academica 2014*. Bratislava: 2014. s. 64-70. ISBN: 978-80-227-3340- 3.

Článok v časopise:

VESELÝ, M.; DZIK, P.; KÁČEROVÁ, S.; ŠTĚPÁNKOVÁ, E.; PASEČNÁ, K. Gas Fading of Inkjet prints with Ozone. *Scientific Papers of the University of Pardubice. Series A, Faculty of Chemical Technology. Univerzita Pardubice CB CI*, 2011, roč. 17 (2011), č. 9, s. 211-228. ISSN: 1211- 5541.

9 ABSTRACT

The stability of inkjet print is influenced by a lot of factors. Mutual effects of these factors accelerate the print degradation. The surrounding environment in image stability plays an important role, when the prints degrade especially by the light. The degradation of inkjet prints is presented as a decrease of dye or multiple dyes. It is necessary to know the dye concentration for the dye decrease prediction in the time.

This dissertation thesis deals with the study of kinetics and changes in electron and molecular structure of digital photography prints after accelerated ageing tests. The study of resistance of inkjet prints was realized on one type of media using three different sets of inks. Changes in printed colours were measured and evaluated in calibration (by PLS calibration and least squares method). On the basis of calibration the dye decrease prediction of real samples in receiving layer was evaluated. Changes in electron and molecular structure were analysed on KBr pellets by FTIR and UV-Vis spectroscopy.