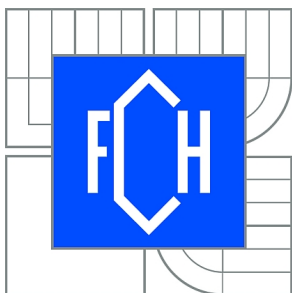




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

KINETICS OF INKJET DYES DEGRADATION

KINETIKA DEGRADACE INKJETOVÝCH BARVIV

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

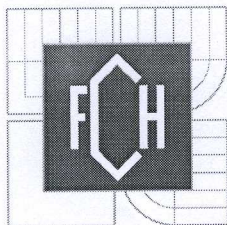
Ing. SILVIA BUTEKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2015



Brno University of Technology
Faculty of Chemistry
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Dissertation Thesis Assignment

Number of dissertation thesis **FCH-DIZ0116/2015**

Academic year: **2015/16**

Institute: Institute of Physical and Applied Chemistry
Student: **Ing. Silvia Buteková**
Study programme: Physical Chemistry (P1404)
Study field: Physical Chemistry (1404V001)
Head of thesis: **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Title of dissertation thesis:

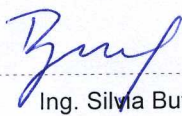
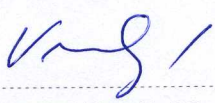
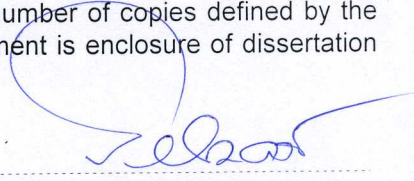
Kinetics of Inkjet Dyes Degradation

Dissertation thesis assignment:

To study degradation kinetics of dyes in inkjet prints of 3 different ink sets used for inkjet printing of photographs. The aim is a prediction of their degradation by solar light.

Deadline for dissertation thesis delivery: 9.11.2015

Dissertation thesis is necessary to deliver to a secretary of institute in the number of copies defined by the dean and in an electronic way to a head of dissertation thesis. This assignment is enclosure of dissertation thesis.


Ing. Silvia Buteková
Student
doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
Head of thesis
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Head of institute

In Brno, 1. 9. 2014

Printed by: Mgr. Alena Sýkorová
02.11.2015 17:19


prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Dean

ABSTRAKT

Stabilita atramentových výtlačkov je závislá od množstva faktorov. Ich vzájomné pôsobenie urýchľuje degradáciu výtlačkov. Veľmi významnú úlohu v stabilite zohráva práve okolité prostredie, kedy výtlačky degradujú významne najmä vplyvom svetla. Degradácia atramentových výtlačkov sa prejavuje úbytkom istého farbiva, prípadne viacerých farbív. K predpovedi úbytku farbiva v čase, je potrebné poznať jeho koncentráciu.

Táto dizertačná práca sa zaoberá štúdiom kinetiky a zmien v elektrónovej a molekulovej štruktúre výtlačkov digitálnych fotografií, ktoré boli podrobené urýchlenému starnutiu. Štúdium inkjetových výtlačkov sa uskutočňovalo použitím troch sád atramentov na jednom prijímacom médiu. Na sledovaných vzorkách boli vyhodnotené zmeny vytlačených farieb na základe merania odrazových spektier. Z daných hodnôt bola vypočítaná kalibrácia (PLS metódou a metódou najmenších štvorcov). Na základe kalibrácie bola následne získaná predikcia úbytku jednotlivých atramentov v prijímacej vrstve na reálnych vzorkách. Zmeny v elektrónovej a molekulovej štruktúre boli analyzované pomocou FTIR a UV-Vis spektroskopie na KBr tabletách.

Kľúčové slová: atramentová tlač, PLS kalibrácia, Metóda najmenších štvorcov, stabilita výtlačkov

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.

Key words: inkjet printing, PLS calibration, Least squares method, stability of prints

Buteková rod. Káčerová, S. Kinetika degradace inkjetových barviv. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 121 s. Vedúci dizertačnej práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som dizertačnú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje boli správne a úplne citované. Dizertačná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Podakovanie:

Chcela by som poďakovať Doc. Ing. Michalovi Veselému, CSc., Ing. Petrovi Dzikovi, Ph.D., prof. Ing. Michalovi Čeppanovi, Ph.D., Ing. Tomášovi Fürstovi, Ph.D. a izr. prof. dr. Marta Klanjšek Gunde, za ich ústretovosť, čas a cenné rady. Ďalej by som chcela poďakovať všetkým, ktorí so mnou zdieľali svoje skúsenosti a bez ktorých účasti by táto práca nemohla vzniknúť.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Inkjetová tlač.....	8
2.1.1	História a vývoj	8
2.1.2	Súčasný stav a rozdelenie techník.....	9
2.1.2.1	Kontinuálny inkjet.....	10
2.1.2.2	Drop on demand inkjet.....	11
2.1.3	Materiálová tlač.....	14
2.2	Materiály používané v inkjetovej tlači.....	15
2.2.1	Tlačové papiere	15
2.2.1.1	Nosné podložky	15
2.2.1.2	Prijímacie vrstvy	16
2.2.2	Atramenty.....	17
2.2.2.1	Zloženie atramentov	18
2.2.2.2	Druhy atramentov.....	19
2.3	Farbonosné zložky (koloranty)	21
2.3.1	Farbivá.....	22
2.3.1.1	Azofarbivá.....	28
2.3.1.2	Ftalocyaniny	29
2.3.2	Pigmenty	30
2.3.2.1	Žlté pigmenty	31
2.3.2.2	Azúrové pigmenty	33
2.3.2.3	Purpurové pigmenty	33
2.3.2.4	Čierne pigmenty	35
2.4	Stabilita inkjetových výtlačkov.....	35
2.4.1	Interakcie atramentov a prijímacej vrstvy.....	36
2.4.1.1	Katalytické blednutie.....	37
2.4.2	Degradácia inkjetových výtlačkov	38
2.4.2.1	Vplyv svetla.....	39
2.4.2.2	Vplyv tepla	40
2.4.2.3	Vplyv vlhkosti	40
2.4.2.4	Vplyv ovzdušia.....	40
2.4.3	Stanovenie svetlostálosti	41
2.5	Kalibrácia.....	42
2.5.1	Jednorozmerná kalibrácia.....	43
2.5.2	Viacrozmerná kalibrácia	44
2.5.2.1	PLS metóda	44
2.5.3	Dátová transformácia	45
2.5.4	Krížové hodnotenie, veľkosť modelu a modelové hodnotenie	46
2.5.5	Metódy faktorovej analýzy v molekulárnej spektroskopii.....	46
2.5.6	Kvantitatívna analýza v molekulárnej spektroskopii	48
2.5.6.1	Viaczložkový lineárny model.....	48
2.6	Spektroskopické metódy	48
2.6.1	Molekulová spektrometria v UV a Vis oblasti.....	48

2.6.1.1	Princíp	48
2.6.1.2	Typy elektrónových prechodov	49
2.6.1.3	Interpretácia UV-Vis spektier	52
2.6.1.4	Komponenty obsiahnuté v spektrofotometroch	54
2.6.1.5	Druhy spektrofotometrov	55
2.6.2	IČ spektroskopia.....	56
2.6.2.1	Vibračie molekúl	56
2.6.2.2	Infračervené spektrum.....	57
2.6.2.3	Interpretácia IČ spektier	58
2.6.2.4	Druhy spektrofotometrov	61
3	Experimentálna časť	63
3.1	Použité zariadenia a chemikálie.....	63
3.1.1	Zariadenie a vybavenie laboratória	63
3.1.2	Chemikálie	63
3.1.3	Atramenty.....	63
3.1.3.1	Farbivové atramenty, MIS Associates, Inc.	63
3.1.3.2	Farbivové atramenty, Epson Claria Photographic Ink	63
3.1.3.3	Farbivové atramenty, HP invent.....	63
3.1.4	Použité papiere	64
3.1.5	Použitý software.....	64
3.2	Príprava vzoriek	64
3.2.1	Príprava KBr tabletiiek.....	64
3.2.2	Vzorky pripravené materiálou tlačiarňou.....	67
3.2.3	Vzorky pripravené do Q-SUN komory	68
4	Výsledky a diskusia	71
4.1	KBr tabletky.....	71
4.1.1	Farbová odchýlka ΔE	71
4.1.2	Absorbancia.....	73
4.1.3	Infračervené spektrá	76
4.1.3.1	HP invent.....	76
4.1.3.2	MIS Associates.....	79
4.1.3.3	Epson Claria Photographic.....	83
4.2	Testovacie škály.....	86
4.2.1	Křížové hodnotenie PLS metódou	86
4.2.1.1	Kalibračné krivky	88
4.2.1.2	Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek	91
4.2.2	Metóda najmenších štvorcov.....	94
4.2.2.1	Kalibračné krivky	96
4.2.2.2	Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek	100
4.2.3	Formálne rýchlostné konštanty	103
5	Záver.....	106
6	Zoznam použitých zdrojov	108
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	120

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 urýchlenému testu svetelného starnutia a výsledky výpočtov boli overované na získaných dátach.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

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

2.1.1 História a vývoj

Základy tejto technológie boli položené v devätnástom storočí. Kroky, ktoré viedli k objavu inkjetovej technológie zahŕňujú experiment elektromagnetickej indukcie (Michael Faraday, 1831), proces elektrostaticky kontrolovaného uvoľnenia kvapiek atramentu (Lord Kelvin, 1867) a mechanizmus, v ktorom sa prúd kvapaliny z trysiek rozdelí na kvapky s rovnakou veľkosťou (Lord Rayleigh, 1878).

V roku 1946 bol Americkou rádiovou spoločnosťou (RCA) napísaný patent popisujúci princíp prvého *drop on demand* prístroja.³ Základ zariadenia tvoril piezoelektrický disk. Ten generoval tlakové vlny, vďaka ktorým boli následne rozprašené kvapky atramentu.⁴ Toto zariadenie nebolo nikdy využívané pre komerčné účely.³

Prvé prakticky využívané zariadenie, založené na Rayleighovom princípe, bolo patentované v roku 1948 firmou Siemens.^{3, 5} Zariadenie Minograph bolo veľmi podobné galvanometru bez ručičky ako indikátoru a slúžilo k zaznamenaniu signálu analógového napätia na médium. K tomuto účelu bol používaný nepretržitý prúd kvapiek s regulovaným tlakom.^{3, 5, 6}

Začiatkom 60. rokov 20. storočia, použil Sweet zo Stanfordovej univerzity, systém tlakovej vlny k vytvoreniu kvapiek s uniformnou veľkosťou a s rovnakými medzerami medzi kvapkami.^{5, 7, 8}

Ďalšou prelomovou udalosťou bolo selektovanie kvapiek na základe ich nabitia v elektrickom poli. Táto technika tlače je známa pod pojmom *kontinuálny inkjet*. Kým elektricky nabité kvapky boli v elektrickom poli vychýlené, kvapky bez náboja dopadali priamo na substrát, kde vytvárali obraz. V 70. rokoch 20. storočia, firma IBM zahájila program masívnej výroby tlačární, ktoré boli založené práve na princípe kontinuálneho inkjetu.⁵ Približne v rovnakom čase profesor Hertz a jeho kolektív nezávisle vyvinuli niekoľko kontinuálnych inkjetových techník schopných modulovať prúdové charakteristiky atramentu pre šedú škálu. Jednou z metód bolo kontrolovať počet kvapiek uložených napixel.^{9, 7}

Prvá *piezoelektrická drop on demand* tlačiareň sa dostala na trh v roku 1977. Bola to tlačiareň PT-80 od firmy Siemens. Princípom tejto tlačiarne bolo, že kvapky boli vystreľované pomocou tlakovej vlny, čím vytvorili mechanický pohyb piezoelektrických keramických poháňacích zariadení. Každá takto vytvorená kvapka dopadla na povrch média.¹⁰ V roku 1978 bola na trhu ďalšia piezoelektrická *drop on demand* tlačiareň pod názvom Quietype od firmy Silonic.^{3, 5, 7}

Firma Canon v roku 1979 predstavila novú metódu tvorby kvapiek v inkjetových tlačiarnach, ktorú nazvala *bubble jet*. Blízko trysky bol umiestnený malý termálny prvok, jeho zahriatím sa vyparovala vodná bublinka, ktorá vytlačila z trysky kvapku atramentu.^{3, 5, 7}

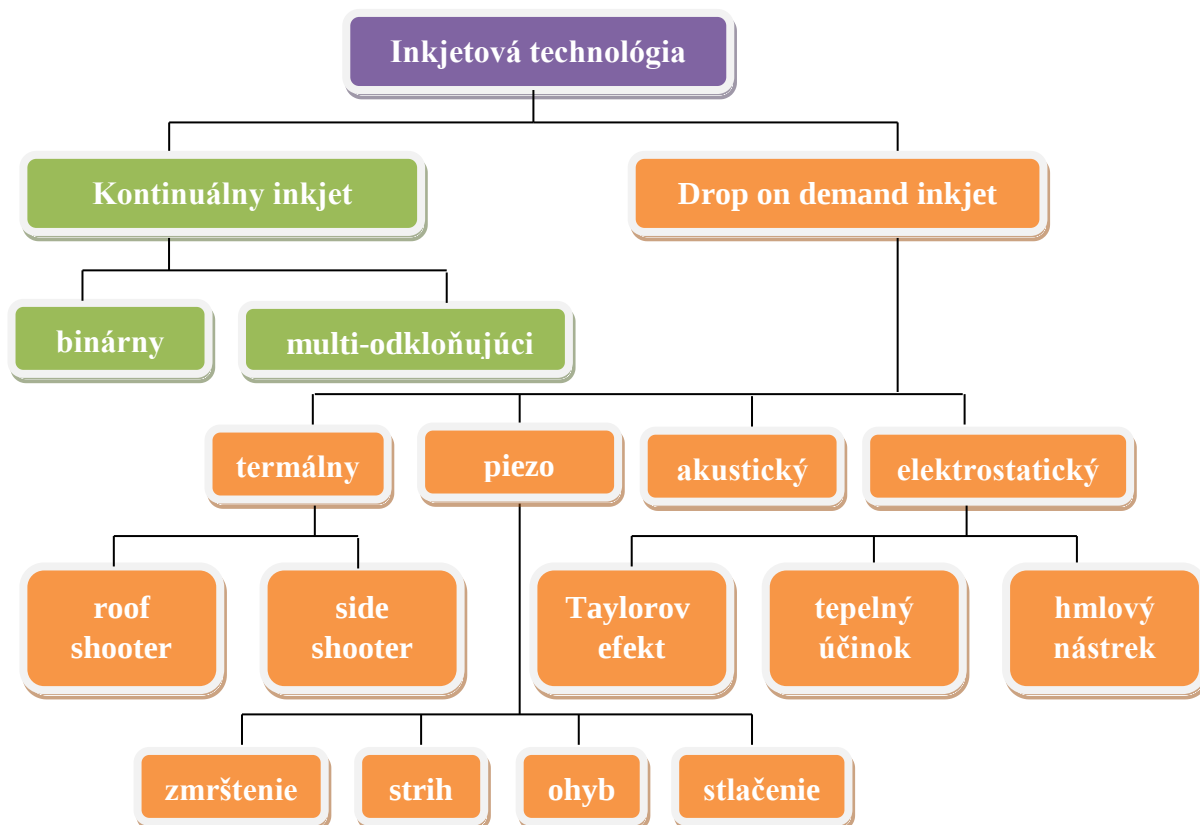
Približne v rovnakom časovom období, firma Hewlett-Packard nezávisle od firmy Canon, vyvinula podobnú inkjetovú technológiu.¹¹ V roku 1984 Hewlett-Packard komercializovala ThinkJet tlačiareň. Bola to prvá úspešná a pre užívateľov lacno dostupná inkjetová tlačiareň založená na bubble jet princípe. Hewlett-Packard nazvala túto technológiu *thermal inkjet*. Tlačová hlava ThinkJet obsahovala 12 trysiek. Tento koncept bol originálny a brilantný.⁷

Skutočná inkjetová revolúcia odštartovala na konci 80. rokov 20. storočia. *Thermal jet*, alebo *bubble jet* tlačiarne vďaka nízkej cene, malému rozmeru, tichosti a čiastočnej schopnosti farebnej tlače začali využívať najmä domáci užívatelia a malé podniky.^{5,7}

2.1.2 Súčasný stav a rozdelenie techník

Po predstavení a ohromnom úspechu termálneho inkjetu a piezoelektrického inkjetu sa znížilo úsilie vo výskume. V súčasnosti patria obe techniky, termálny i piezoelektrický inkjet, k najdôležitejším tlačovým technikám. Počiatočné výhody termálneho inkjetu nad piezoelektrickým sa ďalším vývojom v priebehu rokov vyrovnali. Tisíce trysiek môžu strieľať kvapky atramentu v rozmedzí stoviek kHz s objemom menším ako 1 pl. Medzi svetovú špičku vo výrobe inkjetových tlačiarní patrí firma Epson, ktorá je zameraná na kvalitu tlače, a ďalej firma Hewlett-Packard so zameraním skôr na produktivitu tlače. Firma Canon sa snaží o vysoko kvalitné výťažky, ktoré sú dosiahnuté vďaka veľmi malým kvapkám atramentu.¹²

Najsilnejšou stránkou piezoelektrického inkjetu je jeho schopnosť deponovať široký rozsah materiálov na rôzne substráty s veľmi dobre definovanou schémou. Inkjetová tlač sa v súčasnosti nepoužíva iba pre tlač na papier, či tlač fotografií, ale našla využitie v mnohých iných odvetviach (napr.: pri výrobe polymérnych svetlo emitujúcich diód, solárnych článkov a batérii, pri výrobe mikro-šošoviek, atď.)¹²

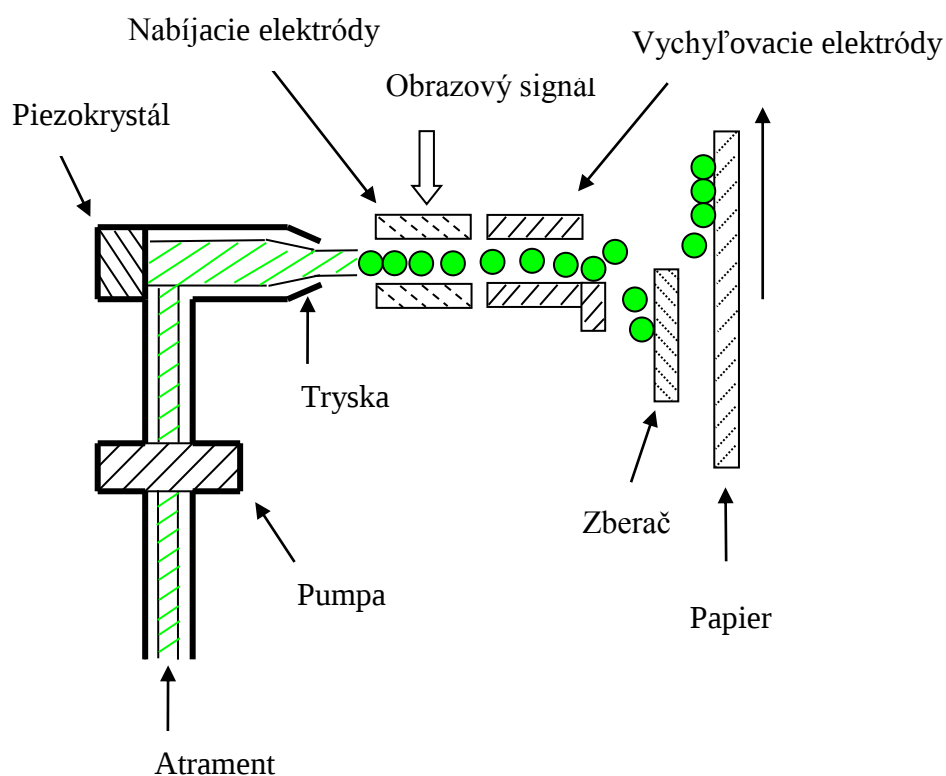


Obr. 1 Rozdelenie inkjetových technológií.^{3,7}

Rozlišujeme dva hlavné typy inkjetových technológií. Je to tzv. *kontinuálny inkjet (CIJ)* a *drop ondemand inkjet (DOD)*. Ďalšie rozdelenie na základe spôsobu tvorby kvapky je graficky znázornené na Obr. 1.

2.1.2.1 Kontinuálny inkjet

V prípade kontinuálneho inkjetu sa pri tlači vytvára prúd malých atramentových kvapiek. Kvapky sú vystavené elektrostatickému poľu, vytvorenému vďaka pôsobeniu nabitých elektród, v ktorom získavajú elektrický náboj.^{3,13} Kvapky, ktoré boli nabité elektródou a získali náboj, sú v elektrickom poli vychyľované a kvapky bez náboja dopadajú priamo na papier.^{3,14} Atrament, ktorý nedopadol na papier je následne zachytávaný a vrátený späť do atramentového zásobníku. Tento proces prebieha kontinuálne po celú dobu tlače. Atrament je recyklovaný mnohokrát a je vystavený oxidačným, mechanickým, termálnym a hydrolytickým procesom.¹⁵



Obr. 2 Princíp činnosti pre kontinuálny inkjetový systém.^{13,14}

Obr. 2 ukazuje základný princíp tryskového systému založeného na Hertzovej technológii, ktorá umožňuje vytvoriť prúd kvapiek s vysokou frekvenciou.¹³ Pri kontinuálnom inkjete s binárnym vychyľovaním je kvapalina pod tlakom vytlačaná tryskou cez piezo-oscilátor. Faktory ovplyvňujúce veľkosť kvapiek spolu s intervalom sú: priemer trysiek, viskozita a povrchové napätie kvapaliny.^{3,14}

V kontinuálnom inkjete s viacnásobným vychyľovaním sa nachádza systém s rozdielne nabitými kvapkami. Miesto ich dopadu je závislé od intenzity náboja. Rozlíšenie výtlaku je závislé od vzdialenosti inkjetovej hlavy od povrchu substrátu, rýchlosti posúvania substrátu a frekvencie kvapiek. Inkjetové technológie môžu vytvárať niekoľko stupňov sivej na pixel.¹³

Rozlíšenie sa pri niektorých systémoch pohybuje v šírke materiálu až do 1200 dpi, v druhom rozmere je ovplyvnené rýchlosťou posuvu materiálu.^{14,16}

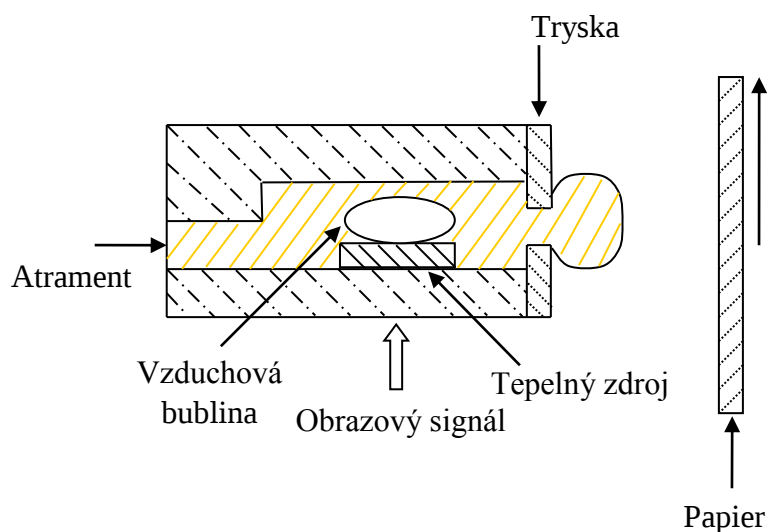
2.1.2.2 Drop on demand inkjet

Pri DOD inkjetovom systéme možno potlačovať i ťažko spracovateľné materiály, napr. plasty. Na požadovaný substrát dopadá každá vytvorená kvapka. DOD inkjetové systémy sa ďalej delia podľa spôsobu tvorby jednotlivých atramentových kvapiek.¹³

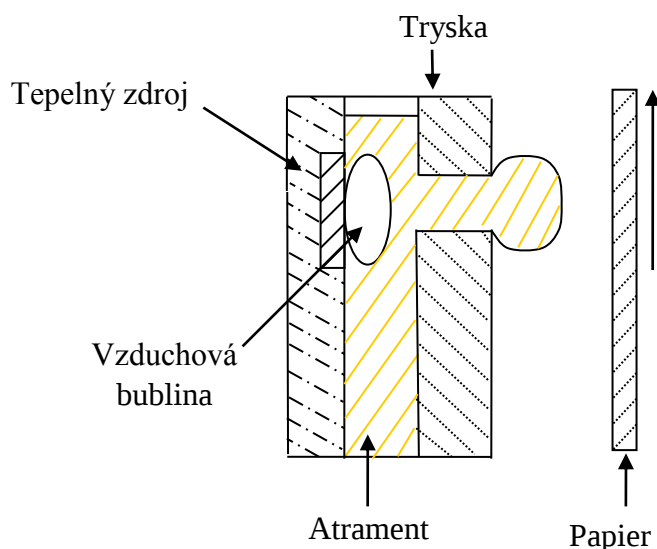
Termálny DOD inkjet

Princípom termálnych inkjetových systémov je tvorba kvapky pomocou termo prvku (tepelný zdroj), ktorý spôsobuje vyparovanie kvapaliny v tryskovej komôrke. Prechodom elektrického prúdu dôjde k prudkému zahriatiu termo prvku, čo následne vedie k odpareniu atramentu, čím v jeho vnútri vzniká bublina, ktorá vytlačí kvapku atramentu cez trysku. Teplota termo prvku i bublina následne prudko klesnú a v dôsledku kapilárnych síl je do trysky doplnený nový atrament.^{3,14}

Podľa usporiadania možno termálny inkjet rozdeliť na *side-shooter* (Obr. 3) a *roof-shooter* (Obr. 4). Side-shooter má termo prvok umiestnený ďalej od otvoru trysky, jedná sa o staršie systémy. Roof-shooter má termo prvok lokalizovaný priamo oproti otvoru trysky. Toto tesnejšie usporiadanie používajú novšie systémy.^{3,7}



Obr. 3 Princíp činnosti DOD termálnych side-shooter inkjetových systémov.¹³

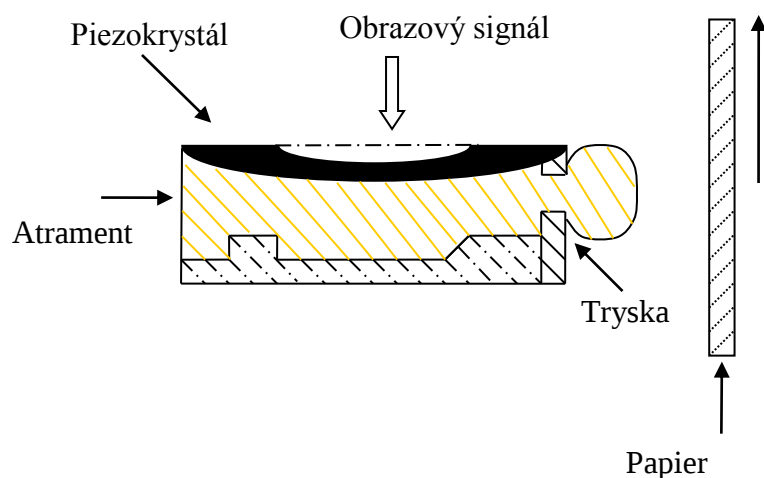


Obr. 4 Princíp činnosti DOD termálnych roof-shooter inkjetových systémov.⁷

Ich hlavnou nevýhodou je pripaľovanie atramentu na povrchu vyhrievacieho telesa a nemožnosť zvýšiť frekvenciu zahrievania. Do týchto typov tlačiarň sa používajú iba vodou riediteľné atramenty.³

Piezoelektrický DOD inkjet

Kvapky sú vypudzované cez mechanickú deformáciu symetrického kanáliku, ktorá je elektricky kontrolovaná (Obr. 5). Kvapka môže vzniknúť v jednom kanáliku alebo v sústave kanálikov. V prípade jedného kanáliku dochádza k deformácii zadnej steny komory. Ak sa jedná o sústavu kanálikov, je kvapka tvorená tak, že v jednom kanáliku dochádza k nasávaniu a v susednom kanáliku sa uskutočňuje vypudzovanie atramentu. Piezoelektrické tlačiarne sú z hľadiska použiteľnosti atramentov univerzálne.³

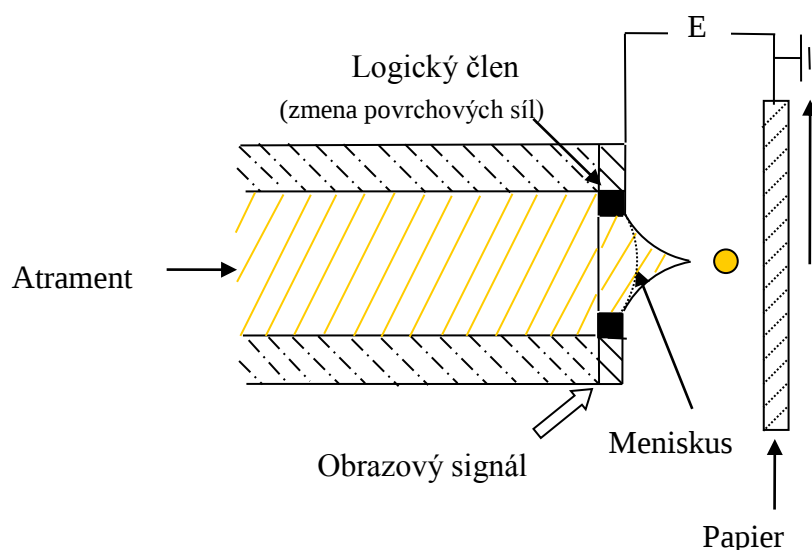


Obr. 5 Princíp činnosti DOD piezo inkjetových systémov.^{13,14}

Technika piezo inkjetu sa delí podľa typu tlačových hláv do štyroch skupín: zmrštenie (squeeze), ohyb (bend), stlačenie (push) a strih (shear). V režime *zmrštenia* sa tlačová hlava skladá z dvanástich kanálikov, ktoré sú skonštruované ako tenké piezokeramické rúrky obklopené sklenou tryskou, alebo plastom. V režime *ohybu* sú piezokeramické pláty spojené do membrány. Tie tvoria pole bilaminárnych elektromechanických snímačov používaných k vystreleniu atramentových kvapiek. V režime *stlačenia* piezokeramické tyče expandujú a vyvíjajú tlak na atrament, až kým nedôjde k vystreleniu kvapky cez trysku. V režime *strihu* je elektrické pole navrhnuté kolmo k polarizácii piezo ovládača. Šmykom sa deformuje piezo doska, čím dochádza k vypudeniu kvapky.^{3,5,7,14}

Elektrostatický DOD inkjet

Pri elektrostatických inkjetových systémoch je kvapka z trysky vypudená vplyvom pôsobenia elektrického poľa medzi tlačovou hlavou a potlačovaným materiálom (Obr. 6).¹⁷



Obr. 6 Princíp činnosti DOD elektrostatických inkjetových systémov.¹³

Elektrostatický IJ s použitím Taylorovho efektu – z trysky je vplyvom elektrostatického poľa vytiahnuté tenké vlákno atramentu. Priemer kvapky atramentu je približne 20krát menší ako priemer trysky. Prúd atramentu je vytváraný pomocou tzv. Taylorovho kužeľa. Veľkosť kvapky je možné ovplyvniť dobou pôsobenia elektrostatického poľa.^{13,17} Výhodou tejto techniky je, že sa získavajú veľmi malé kvapky generované s pomerne veľkých trysiek.¹³

Elektrostatický IJ regulovaný prostredníctvom tepelného účinku – kvapalný atrament je v nádržke udržiavaný v miernom pretlaku. Pretlak v atramente, elektrické pole medzi tryskou a substrátom a povrchové napätie kvapaliny musia byť v rovnováhe.¹⁷ Všetky trysky majú kruhové vyhrievacie teleso a môžu byť kontrolované oddelene. Okraj trysky môže byť zahrievaný pomocou prúdového impulzu. Atrament je uvoľňovaný zahrievaním jednotlivých trysiek.^{13,14}

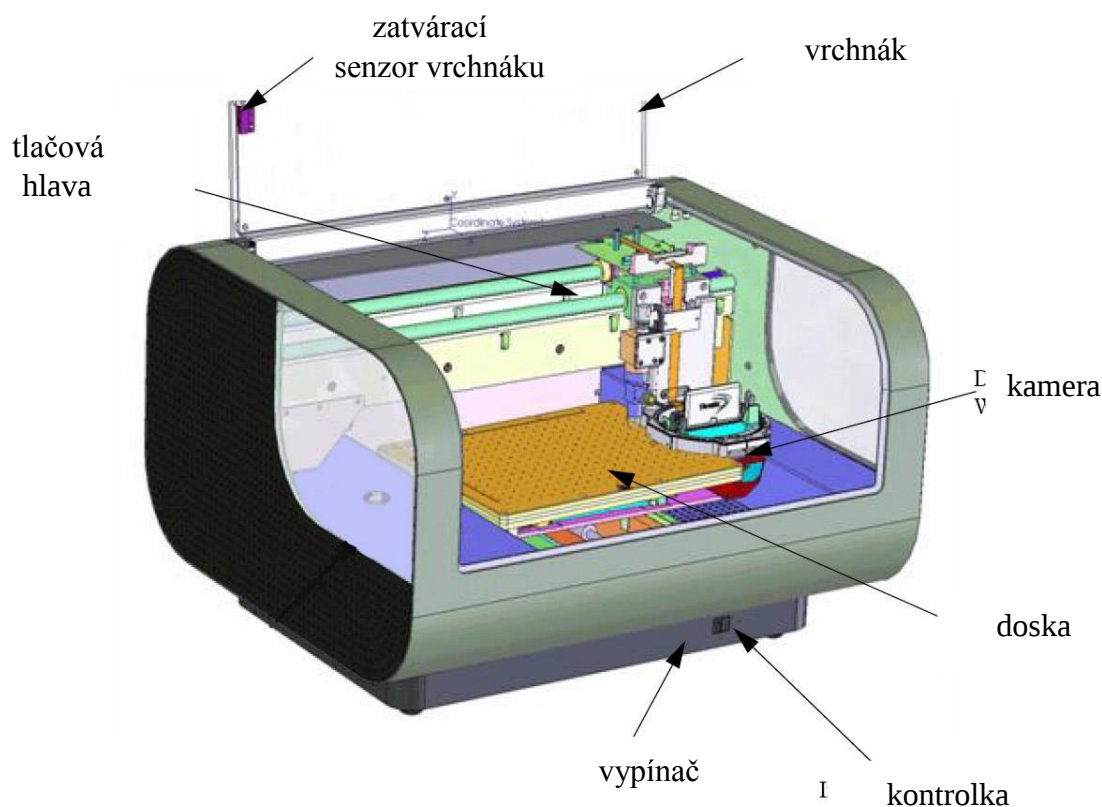
Elektrostatický IJ s hmlovým nástrekom – k tvorbe veľmi malých kvapiek atramentu (s priemerom asi 2,5 μm) sa využíva ultrazvuk. Ultrazvukové vlny, sústredené na konci trysky, vyvolávajú povrchovú vlnu na hladine atramentu. Množstvo kvapiek je kontrolované vysoko-frekvenčnými signálmi rôznej dĺžky.^{13,14,17}

2.1.3 Materiálová tlač

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.¹⁸

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.¹⁸

Od atramentovej tlačiarne sa materiálová odlišuje vďaka rôznym ďalším funkciám. Medzi najdôležitejšie patria presnosť a opakovateľnosť mechanických posunov. Umožňuje to pracovať s rozlíšením 5 μm a opakovateľnosťou 20 μm . 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.¹⁸



Obr. 7 Materiálová tlačiareň FujiFilm Dimatix.

Tlačiareň FujiFilm Dimatix má dve kamery, ktoré sprostredkujú detailnú kontrolu depozičného procesu. Stroboskopická horizontálna kamera prenáša spomalený a zväčšený pohľad na tlačovú hlavu. Tým je možné kontrolovať priebeh tvorby kvapky, ich objem, tvar a rýchlosť. Vertikálna kamera sníma pohľad na substrát a slúži k jeho zameraniu a nastaveniu sútlče s predchádzajúcimi vytlačenými vrstvami.¹⁸

2.2 Materiály používané v inkjetovej tlači

Výsledná kvalita tlače je daná interakciou troch základných pilierov, na ktorých táto technológia stojí. Patrí sem vlastná tlačiareň, tlačové médium (papiere) a použitá atramentová sada.²

2.2.1 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.¹⁴

2.2.1.1 Nosné podložky

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).¹⁹

Papierové podložky

Medzi papierové podložky sa zaraďuje klasický bezdrevný papier, hadrovinový a bavlnený papier. Archívna stálosť je ovplyvnená kyslosťou papiera, obsahom zvyškového lignínu a opticky zjasňujúcimi prostriedkami.¹⁹

Kyslosť papiera spôsobuje kaskádu degradačných procesov, označovaných pojmom kyslá hydrolýza. V dôsledku katalytického štiepenia celulózových makromolekúl sa znižuje mechanická odolnosť a papier sa stáva krehkým a ľahko lámavým. Ochranou proti kyslej hydrolýze je tzv. alkalická rezerva. Do papieroviny pridávajú alkálie (najčastejšie uhličitan horečnatý a uhličitan vápenatý) k zneutralizovaniu kyseliny. Alkálie sa pridávajú v miernom nadbytku, aby boli zneutralizované i ďalšie kyseliny vznikajúce rozkladom či oxidáciou papieroviny a kyslých atmosférických polutantov.^{19,20} Kyslosť papiera môže nastať už vo výrobe (zvyškové kontaminanty z buničiny, či nevhodné technológie – kyslé glejovanie) ale najmä atmosférickým znečistením.²¹

Lignín je biopolymér vyskytujúci sa v dreve. Jeho molekuly sú vysoko vetvené a štruktúrne variabilné, preto nemá vhodné mechanické vlastnosti. Obsah lignínu má rozhodujúci vplyv na stabilitu papiera vystaveného svetlu. Pri výrobe chemických buničín sa odstraňuje, v polochemických a mechanických buničinách však zostáva prítomný.^{19,20,22} Každá monoména jednotka lignínovej makromolekuly obsahuje tzv. chromofóry, čo sú chemické skupiny absorbujúce viditeľné alebo UV svetlo. Absorbciou svetla z nich vznikajú excitované skupiny, ktoré vedú k fotodegradačným alebo fotooxidačným reakciám. Dôsledkom toho je zhoršenie mechanických vlastností, či žltnutie papiera.^{14,19,20}

Opticky zjasňujúce prostriedky (optical brightening agents – OBA's alebo i fluorescent whitening agents – FWA's) sú aditíva, ktoré zdanlivo zvyšujú belosť absorpciou UV oblasti

svetla (330–380 nm) a emisiou viditeľného modrého svetla (400–450 nm).^{23,24} Pre tento účel je nevyhnutné, aby optické (fluorescenčné) zjasňovače mali rovinnú molekulovú štruktúru s konjugovanými dvojitými väzbami a elektrón-donorné skupiny, aby sa prejavila vysoká fluorescenčná aktivita.²⁵ Ich veľkým nedostatkom je, že podliehajú rozkladu, čo spôsobuje žltnutie materiálov. Ďalším problémom sú produkty ich rozkladu, ktoré môžu spustiť ďalšie degradačné procesy. Extrémne žiarivé biele papiere sú populárne, preto sú OBA's súčasťou mnohých fotopapierov.²⁶

Papiere vyrábané z tzv. hadroviny (vlákien ľanu alebo konope) sú označované ako *Photo-Rag*. Bezdrevné a *rag* podložky, ktoré sú veľmi dôležité pre inkjetovú tlač, bývajú označované ako FB podložky (faber based). Ide o podložky často využívané pre výrobu barytového papiera. Je to proces, pri ktorom je podložka potiahnutá vrstvou barytu (biely pigment BaSO_4) v organickom spojive. Tým dochádza k zlepšeniu belosti a zvyšuje sa hladkosť povrchu. Oproti inertným podložkám nemajú papierové podložky prirodzené bariérovú funkciu, pri tlači je síce farbonosná zložka atramentu zachytená najmä v hornej prijímacej vrstve, ale rozpúšťadlo môže preniknúť až do papierového nosiča.^{2,14}

Inertné podložky

RC papiere (resign coated) sú obojstranne potiahnuté vrstvičkou polyetylénu, hrajú dominantnú úlohu v oblasti tzv. fotopapierov. Ide o lacné a bežne dostupné podložky.²

Polyesterové podložky sa delia na priesvitné, priehľadné a nepriehľadné. Z hľadiska archívnej stálosti sú tieto materiály v podstate bezproblémové. Všetky tri typy PES podložiek majú veľmi dobrú pevnosť, dokonale hladký povrch a zrkadlový lesk. V prípade atramentovej tlače sa tieto materiály súhrnne nazývajú *barrier type*.^{2,19}

2.2.1.2 Prijímacie vrstvy

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 vlastnosti²⁰ 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 ^{20,27}
Výhody	je možné získať lesklé, polo lesklé i matné povrchy, závisí to na výrobnom postupe a pomere plniva ku spojivu, sú veľmi stabilné ²⁰
Nevýhody	nestabilné sú iba v podmienkach s extrémne vysokou vzdušnou vlhkosťou ²⁰
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 ²⁸
Princíp	vrstva napučí v mieste nanosenia atramentu, atrament prenikne až do prijímacej vrstvy, a po odparení rozpúšťadla vznikne selektívne prefarbený xerogel ²⁰
Výhody	poskytujú obraz s vynikajúcou kvalitou, preto sú vrstvy určené najmä pre tlač fotografií ²⁰ ; sú všeobecne vhodné pre termálne inkjetové tlačiarne ²⁹
Nevýhody	pomalé sušenie výtlakov spôsobené schopnosťou vrstvy absorbovať vo vode rozpustné atramenty; následkom je lepivosť, presakovanie a koalescencia niektorých typov atramentových systémov ²⁰
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) ³⁰
Princíp	atrament po nanosení veľmi rýchlo preniká do vrstvy kapilárnym mechanizmom a v mikropóroch sorbentu dôjde k jeho zafixovaniu ^{20,26,29}
Výhody	v prípade, že sa rozpúšťadlo vyparuje z výtlaku dlhšiu dobu sa tento typ prijímacej vrstvy vďaka svojmu mechanizmu nelepí; výtlaky majú vysoký stupeň vodeodolnosti, pretože molekuly farbiva sa veľmi pevne viažu na aktívne miesta sorbentov ^{20,26,29}
Nevýhody	počas vyparovania sa môže mierne meniť farba výtlaku (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 ^{20,26,29}

2.2.2 Atramenty

Atrament je nízko viskózna homogénna alebo mikroheterogénna kvapalina, skladajúca sa z rozpúšťadla, farbonosnej zložky³¹ a pomocných látok. Je to farbonosné médium selektívne nanášané na potláčaný materiál.² Jeho úlohou je vytvoriť opticky vnímateľné zobrazenie na potláčanom materiáli.¹⁴

2.2.2.1 Zloženie atramentov

Atramenty pre inkjetovú tlač musia spĺňať niekoľko dôležitých požiadaviek: dobrá odolnosť voči tvorbe povlaku (kôrnateniu), dobrá stabilita, vhodná viskozita a povrchové napätie, nízke zapúšťanie farieb (farba do farby), musia rýchlo schnúť a byť bezpečné pre zákazníka. Po nanesení na papier musia poskytovať obrazy s dobrými farebnými charakteristikami ako správny odtieň (vyjadruje základný pocit z farby a kvalitu farby³²) a vysoká sýtosť (vyjadruje stupeň odlišnosti farby od sivej farby s rovnakou svetlosťou, súvisí so spektrálnou čistotou farby), a to nielen na obyčajnom hladkom papieri, ale i na transparentnom filme, natieranom papieri, či fotopapieri.³³ Pre termálne inkjetové tlačiarne je vyžadovaná i vysoká tepelná stabilita atramentov, pretože teplota môže miestami dosiahnuť až 350 °C. Pre splnenie všetkých týchto požiadaviek je nevyhnutná vhodná kombinácia zložiek tvoriacich atrament.¹⁴

Rozpúšťadlá

Ich hlavnou úlohou je rozpúšťať filmotvornú látku, zabezpečujú prenos kvapky atramentu z tlačiarne na substrát a starostlivo kontrolujú dobu sušenia.^{15,34} Medzi rozpúšťadlá používané v inkjetovej tlači patrí najmä voda, ale často používané sú i riedidlá (organické rozpúšťadlá). Z organických rozpúšťadiel sú najviac preferované alkoholy ako 1,2-pentandiol, 1,2-hexandiol a 1,2-heptandiol.³³ Tiež sa bežne používajú acetáty, glykol étery a ketóny, najmä metyl etyl ketón.¹⁵

Pomocné látky (aditíva)

Pojem pomocné látky zahŕňa zvláčňujúce činidlá, povrchovo aktívne látky a penetranty (látky prenikajúce do substrátu).^{35,36} Pomocné látky pomáhajú kontrolovať faktory ako nárast tlačového bodu, tvorbu kvapky, koróziu tlačovej hlavy, hladinu pH, odolnosť voči blednutiu a sýtosť.⁴³

Zvláčňujúce činidlá zabráňujú vyparovaniu vody z trysiek tlačovej hlavy, v prípade, že tlačiareň nie je používaná. Pri ich nedostatku alebo úplnej absencii dochádza k značnému vyparovaniu vody, to má za následok kryštalizáciu farbiva z atramentu a na povrchu trysky sa vytvorí akoby „škrupinka“, čím sa trysky úplne zablokujú. Do skupiny zvláčňujúcich činidiel patria vodou miešateľné zlúčeniny s vysokým bodom varu, napr. dietylén glykol a 2-pyrrolidon.³⁶

Povrchovo aktívne látky a penetranty sa používajú k zníženiu povrchového napätia a ovplyvneniu rýchlosti penetrácie atramentov do médií. Nízke povrchové napätie penetrujúcich atramentov sa využíva pri inkjetových atramentoch, aby prenikali do substrátu bez rozpíjania. Čierny atrament, ktorý sa používa k vytváraniu intenzívneho čierneho textu, do substrátu nepreniká, preto nevyžaduje povrchovo aktívne látky, ani penetranty. Typickým penetrantom je pentan-1,5-diol (cit.³⁶) a veľmi preferovanou povrchovo aktívnou látkou je Tergitol 15-S-5. Táto povrchovo aktívna látka reprezentuje sekundárnu alkoholovú oxyetylénovú povrchovú látku, ktorá má asi 15 uhlíkov v alifatickom reťazci a asi 5 oxyetylénových jednotiek.^{14,33}

Spojivo inkjetového atramentu môže obsahovať jeden alebo viac polymérov. Funkcia spojiva je mnohostranná. Kontroluje viskozitu systému a podporuje tvorbu kvapky. Spojivo je zložka, ktorú vyžadujú atramenty obsahujúce pigmenty. Jeho úlohou je obklopiť časticu pigmentu aby sa zabránilo dispergovaným časticiam v zhľukovaní. Po vytlačení spojivo

uschne a prilepí časticu pigmentu k substrátu. Spojivo musí vykazovať dobrú stabilitu pri uskladnení i počas používania. Často využívané sú fenolové živice, či fenoplasty.^{13,14,15}

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.³⁷

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

2.2.2.2 Druhy atramentov

Podľa typu rozpúšťadla sa atramenty delia do dvoch hlavných skupín. Sú to vodou riediteľné atramenty (*water-based inks*) a riedidlové atramenty (*solvent inks*). Okrem týchto najpoužívanejších existujú ešte špeciálne atramenty, kam patria glykolové, voskové, či UV-tvrditeľné atramenty. Proces schnutia pri jednotlivých druhoch atramentov je prehľadne uvedený v tabuľke (Tabuľka 3).

Tabuľka 3 Proces sušenia jednotlivých druhov atramentov.³⁸

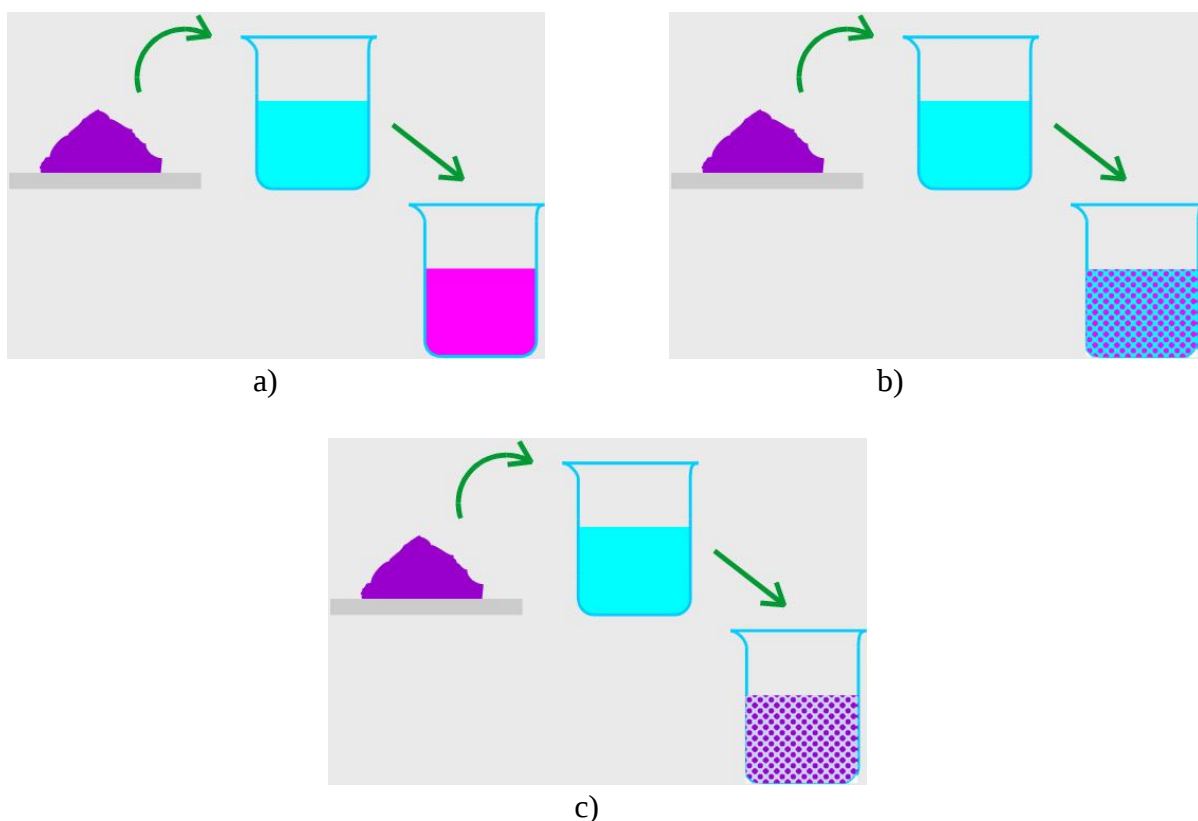
Typ atramentu	Proces sušenia
vodou riediteľný	absorpcia a vyparovanie
riedidlový	vyparovanie a absorpcia
glykolový	absorpcia
Voskový	stuhnutie
UV-tvrditeľný	absorpcia a možný čas pred vytvrdením

Vodou riediteľné atramenty

Sú najčastejšie používanými atramentmi. Najväčšou nevýhodou týchto atramentov je pomalé schnutie výtlačku. Pre zabránenie tohto negatívneho efektu sa používajú materiály s povrchovou úpravou. Fixácia vodou riediteľných atramentov prebieha penetráciou alebo absorpciou, prípadne vyparovaním. Podľa farbonosnej zložky ich možno rozdeliť do troch

skupín.² Rozdiel medzi jednotlivými typmi vodou riediteľných atramentov je ilustrovaný na obrázku (Obr. 8).

- 1) *Farbivové (dye-based) atramenty* – ich farbonosnú zložku tvoria výlučne vo vode rozpustné farbivá. Výsledným atramentom je homogénna zmes, jedná sa o pravý analytický roztok. Tieto atramenty sú vďaka analytickým rozmerom častíc použitých farbív schopné prenikať hlboko do prijímacích vrstiev potlačených médií, preto sa na povrchu nevytvárajú rušivé artefakty. Farbivové atramenty prenikajú aj do lesklých fotopapierov s prijímacou vrstvou založenou na hydrofílnych polyméroch. Atramentové sady založené na týchto farbivách majú veľký farbový gamut, pretože farbivá použité na prípravu atramentov sa vyznačujú vysokou sýtosťou farieb. Tieto farbivá však majú obmedzenú svetlostálosť a na svetle sa časom rozkladajú. Ich problémom je tiež vodeodolnosť, ako i blednutie vplyvom plynov, vlhkosti, či blednutie v tme.^{2,14,39}
- 2) *Pigmentové (pigment-based) atramenty* – ich farbonosná zložka je tvorená výlučne nerozpustnými pigmentmi, ide o mikroheterogénnu zmes. Nanočastice pigmentu sú rozptýlené vo vode a stabilizované proti sedimentácii a koagulácii. Pigmentové atramenty sú schopné prenikať hlbšie iba do poréznych a mikroporéznych tlačových médií. S pigmentovými atramentmi je kompatibilných iba veľmi málo fotomédií.³⁹ Pre dosiahnutie vysokého lesku, sú požadované špeciálne prispôsobené média. V prípade, že prijímacia vrstva fotopapierov je zložená z hydrofílnych polymérov, dochádza pri tlači k agregácii častíc, a na povrchu tak vznikajú rušivé artefakty. Tento jav negatívne ovplyvňuje kvalitu tlače.² Atramentové sady majú menší farbový gamut, pretože použité pigmenty majú nižšiu farebnú sýtosť. Ich výhodou je však vysoká svetlostálosť i odolnosť voči plynom (ozónu), preto sú predurčené pre archívne výtlačky. Pigmentové atramenty sú stabilné i v rôznych klimatických podmienkach, ako je teplota a vlhkosť. Pigmentové atramenty musia byť transparentné a nesmú rozptyľovať svetlo, preto musia byť častice pigmentu menšie ako polovica najkratšej vlnovej dĺžky viditeľného svetla (400 nm). To znamená, že častice pigmentu musia byť menšie ako 200 nm.^{14,40}
- 3) *Pigmentované (pigmented) atramenty* – vznikli kombináciou farbivových a pigmentových atramentov, aby sa eliminovali ich nevýhody. Primárnymi výhodami týchto atramentov je uniformita tvaru a veľkosti častíc, väčší farbový gamut, rozšírená optická hustota, výnimočný lesk pre foto výtlačky, zlepšenie svetlostálosti a použitie pre širšiu škálu médií.⁴¹ V praxi však pozorujeme skôr vznik nových problémov, napríklad tzv. chromatografickú separáciu: ak atrament obsahuje pigment aj farbivo zároveň, pri interakcii s poréznym substrátom sa môže ľahko stať, že podstatne menšie a pohyblivejšie molekuly farbiva preniknú hlbšie ako objemnejšie častice pigmentu. Následkom tejto separácie môže dôjsť k výraznej zmene farebného odtieňa. Táto zmena je na rôznych médiách rôzna, preto má výtlačok na rôznych papieroch rôzne farby.² Najčastejšie používanými pigmentovanými atramentmi sú čierne, kedy farbivo dodáva vysokú optickú hustotu a pigment zabezpečuje odolnosť proti blednutiu.¹⁴



Obr. 8 a) farbivový atrament je tvorený pravým analytickým roztokom, b) pigmentový je tvorený suspenziou nerozpustných častíc v nosnej matrici, c) pigmentovaný obsahuje častice pigmentu rozptýlené do roztoku farbiva.⁴²

Riedidlové atramenty

Funkciu rozpúšťadla v tomto prípade plní riedidlo. Pracujú na podobnom princípe ako vodouriediteľné pigmentové atramenty. V riedidlách sú čiastočky farebného pigmentu rozpustené. Hlavná nevýhoda týchto atramentov spočíva v nepriaznivom dopade na zdravie ľudí, sú ekologicky škodlivé. Riedidlá sa vyznačujú značnou prchavosťou, čo ovplyvňuje najmä sušenie výtlačku, ktorý je po odparení rozpúšťadla takmer okamžite suchý. V dôsledku tohto rýchleho schnutia atramenty neprenikajú hlbšie do materiálu, a tým nedochádza k zapíjaniu farbiva. Nevyžadujú žiadne špeciálne natierané papiere ako vodou riediteľné atramenty. Tým sa zvyšuje ich atraktivita i cenová výhodnosť.³ Poskytujú excelentné výtlačky, ktoré sú vhodné pre dlhodobé vonkajšie vystavenie.^{14,43}

2.3 Farbonosné zložky (koloranty)

Farbonosné zložky, nazývané aj koloranty, sú látky absorbujúce alebo emitujúce svetlo, zabezpečujú optické vlastnosti tlačoviny. Výber kolorantu v inkjetovom systéme je pre kvalitu obrazu rozhodujúci.⁴⁴ Podľa základného rozdelenia sa delia na farbivá a pigmenty. Výhody i nevýhody používania či už farbív alebo pigmentov v inkjetových výtlačkoch sú zhrnuté v tabuľke (Tabuľka 4).⁴⁵

Tabuľka 4 *Výhody a nevýhody používania farbív a pigmentov v inkjetových atramentoch.*⁴⁵

Koloranty	Výhody	Nevýhody
Pigmenty	Dobrá svetlostálosť	Ťažšia tvorba atramentov
	Žiadna difúzia	Slabá stabilita atramentov
	Dobrá vodeodolnosť	Nízka farebná sýtosť
	Žiadna interakcia s vrstvami	Náchylnosť k oteru
	Vhodné pre tlač na povrchoch bez pokrytia vrstvičkou	Upchávanie trysiek
		Vysoká cena
Farbivá	Vysoká farebná sýtosť	
	Veľký farbový gamut	
	Penetrácia do vrstvy	Nižšia stálosť
	Stabilné atramenty	Náchylnosť k difúzii
	Odolnosť voči oteru	
	Transparentnosť	
	Ľahká tvorba atramentov	
	Veľká možnosť výberu	

2.3.1 Farbivá

Základné typy farbív, ktoré boli použité pre fotorealistické IJ výtlačky sú aniónové vo vode rozpustné farbivá⁴⁶, ktoré obsahujú sulfónovú alebo karboxylovú skupinu k zaisteniu rozpustnosti.⁴⁷ S ohľadom na klasifikáciu, toto spĺňajú kyslé (*acid dyes*), reaktívne (*reactive dyes*) a priame (tzv. *direct dyes*) farbivá.⁴⁸ Farbivá môžu byť ďalej rozdelené i na základe ich štruktúry na azofarbivá a zvyšné farbivá, ktoré nepatria do skupiny azofarbív, napr.: ftalocyaniny, antrachinony, atď. (cit.⁴⁵)

Iba malé množstvo farbív je vhodných aby boli použité pre technológiu inkjetovej tlače. Príčinou sú ich vlastnosti ovplyvňujúce či už rozpustnosť/schopnosť dispergovať, reológiu, čistotu, malú odolnosť voči vysokým teplotám, stabilitu.³ Veľkým problémom pri inkjetovej tlači je upchávanie trysiek. Preto sú pre potreby tejto tlačovej techniky najvhodnejšie práve farbonosné zložky rozpustné vo vode alebo v rozpúšťadlách. Pretože voda je bežnou hlavnou zložkou IJ atramentov a pH atramentov je často zásadité, je dôležité, aby farbonosné zložky používané v IJ tlači boli hydrolyticky stabilné.^{14,49}

Požiadavky, ktoré majú spĺňať farbivá použité k receptúrovaniu: malé alebo žiadne posunutie farebného tónu vplyvom vlhkosti, dobré farebné prevedenie, dobrá svetlostálosť, odolnosť voči zapúšťaniu čierneho farbiva do farebného, výborná čitateľnosť a potlačiteľnosť. Farbivá nesmú reagovať so zrážacími činidlami a musia byť dostatočne rozpustné.^{36, 44}

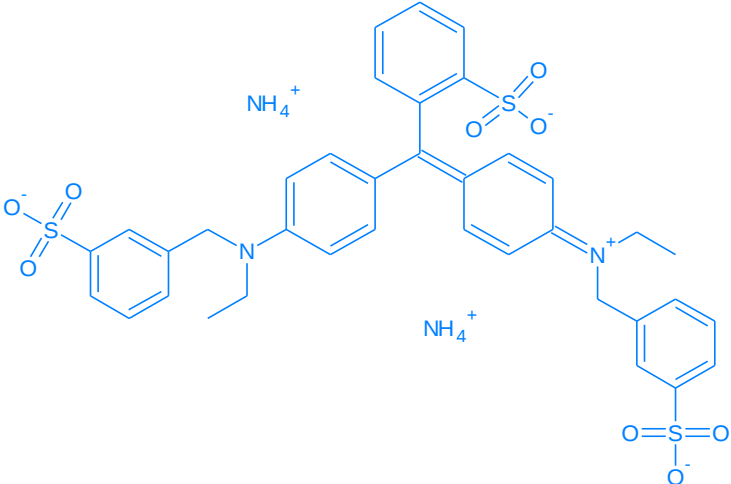
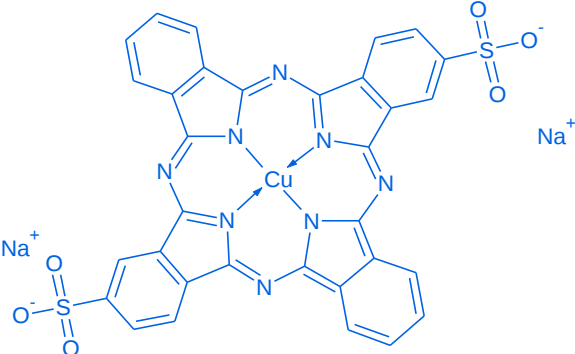
Medzi nevyhnutné požiadavky pre farbivá používané vo fotorealistickej inkjetovej tlači patria: široký farbový gamut, úzka absorpčná krivka, dobrá stálosť na svetle i voči vlhkosti, vysoká optická hustota, netoxičita a (keď sú používané v termálnych tlačiarňach) dobrá tepelná stabilita.^{50,51}

Zlepšenie stability atramentov pre inkjetovú tlač bolo postupne dosiahnuté prostredníctvom mnohých faktorov. Čo sa týka zlepšenia svetlostálosti, boli vhodne zvolené kombinácie chromofórov, aditív a prijímacích vrstiev (napr.: aniónové farbivá boli kombinované s kationovými prijímacími vrstvami, čím bola dosiahnutá väčšia stabilita obrazu). Aditíva

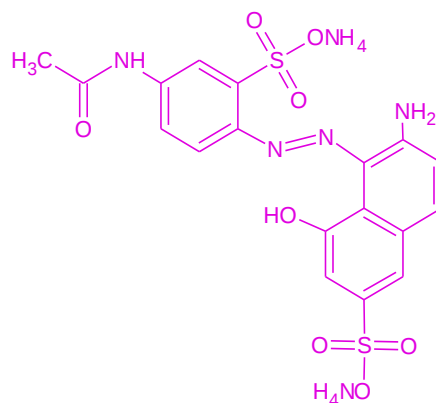
využitie pre tieto účely obsahujú zhášače singletového kyslíka, ultrafialové (UV) absorbéry ako substituované benzofenóny, triaziny a benzotriazoly.^{52,53,54}

Pri tvorbe atramentu sa často používa kombinácia farbív, napríklad žltý atrament zahrňuje zmes C.I. Acid Yellow 23 a C.I. Direct Yellow 132 (cit.^{33,49}). Takéto kombinovanie farbív sa uskutočňuje za účelom zlepšenia ich vlastností. Jedno farbivo zvyšuje svetlosť farieb, kým druhé farbivo zlepšuje svetlostálosť.⁵⁵ Pri kombinácii je však potrebné zvažovať výber jednotlivých farbív, aby nedochádzalo ku katalytickej degradácii.

Tabuľka 5 Zoznam farbív (kolorantov) používaných v inkjete.⁵⁶

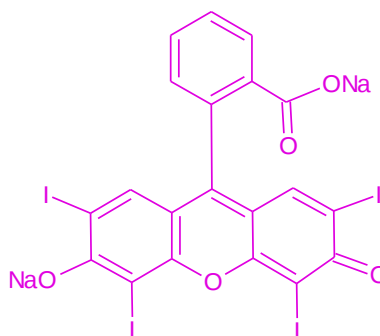
Color index	Štruktúrny vzorec Chemický názov
Acid Blue 9	 amóniová sol N-etyl-N-[4-[[4-[etyl[(3-sulfofenyl)metyl]amino]fenyl](2-sulfofenyl)metylén]-2,5-cyklohexadien-1-ylidene]-3-sulfo-benzénmetánaminia
Direct Blue 86	 (dihydrogénfthalocyanindisulfonato(2-))-med'natodisodná sol

Acid Red 37



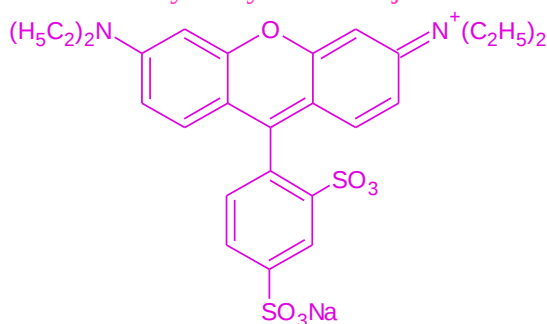
trisodná sol 1-(4-Sulfo-1-naftylazo)-2-hydroxy -3,6-nafthaléndisulfónovej kyseliny

Acid Red 51



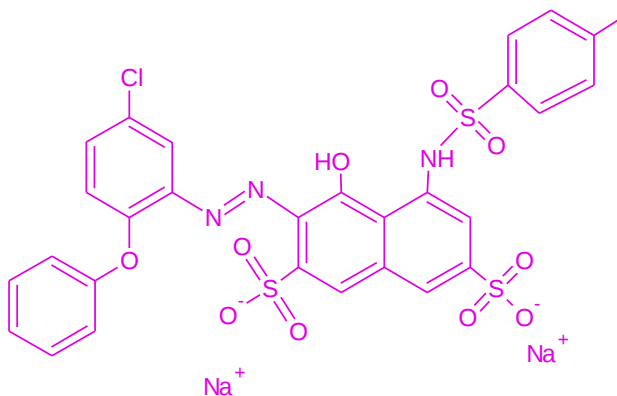
disódna sol 2-(6hydroxy-2,4,5,7-tetraiúdo-3-oxo-3H-xantén-9-yl) kyseliny benzoovej

Acid Red 52



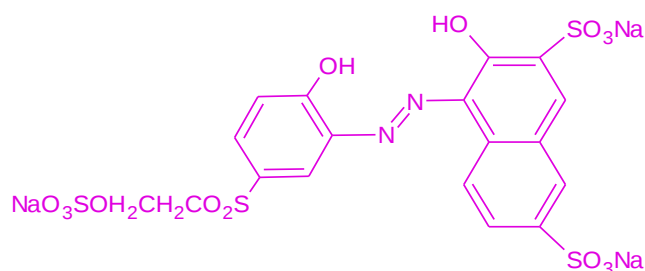
sodium 4-[3-(dietylamo)-6-dietylazaniumylidén-2,7-dimetyl xantén-9-yl]benzén-1,3-disulfonát

Acid Red 249



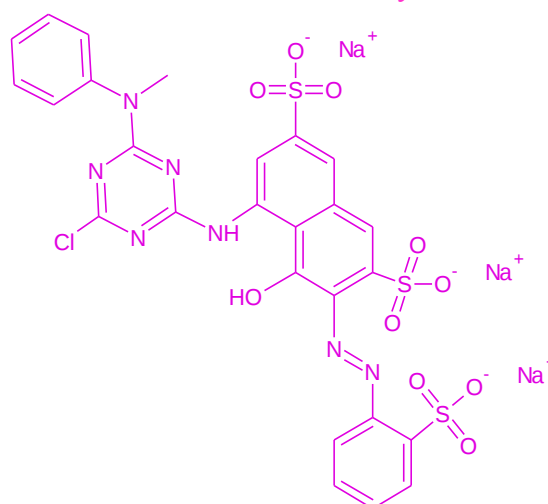
disódny 3-[(5-chloro-2-fenoxyfenyl)azo]-4-hydroxy-5-[[p-tolyl)sulfonyl]amino]naftalen-2,7-disulphonát

Reactive Red 23



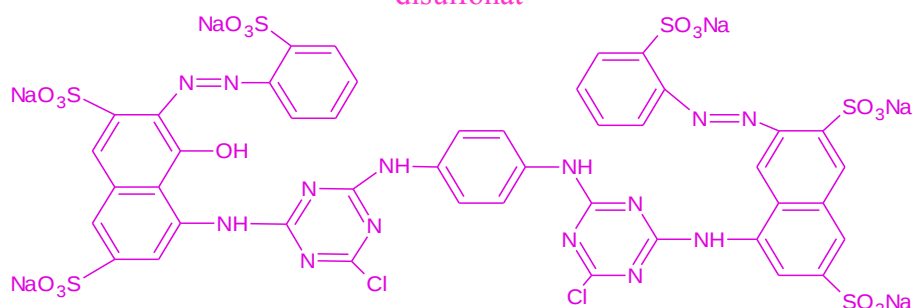
3-hydroxy-4-[[2-hydroxy-5-[[2-(sulfooxy)etyl]sulfonyl]fenyl]azo]-2,7-naftalendisulfónová kyselina

Reactive Red 24



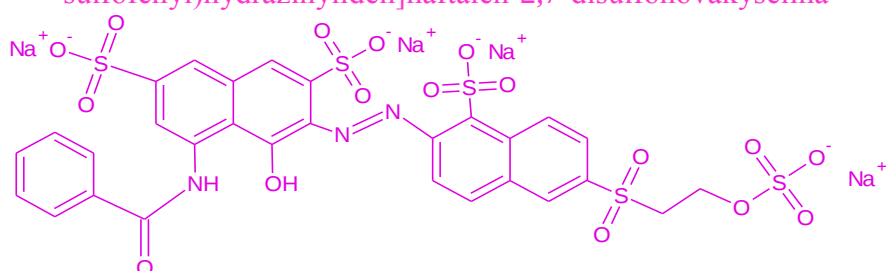
trisódium 5-[[4-chlóro-6-(metylfenylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-hydroxy-3-[(2-sulfonatofenyl)azo]naftalén-2,7-disulfonát

Reactive Red 120



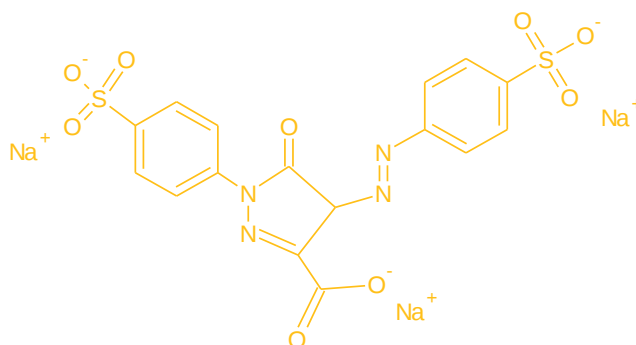
(3Z)-5-[[4-chlóro-6-[4-[[4-chlóro-6-[(7Z)-8-oxo-3,6-disulfo-7-[(2-sulfofenyl)hydrazinyliden]naftalén-1-yl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]anilino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-oxo-3-[(2-sulfofenyl)hydrazinyliden]naftalén-2,7-disulfónová kyselina

Reactive Red 180



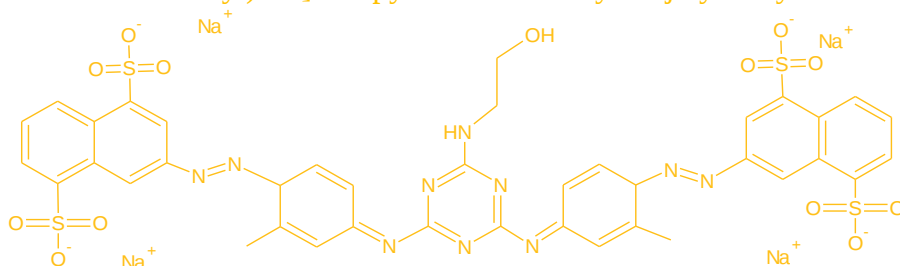
sodná sol 5-(Benzoylamino)-4-hydroxy-3-[2-[1-sulfo-6-[[2-(sulfooxy)etyl]sulfonyl]-2-naftalenyl]diazenyl]-2,7-naftalénedisulfónovej kyseliny

Acid Yellow 23



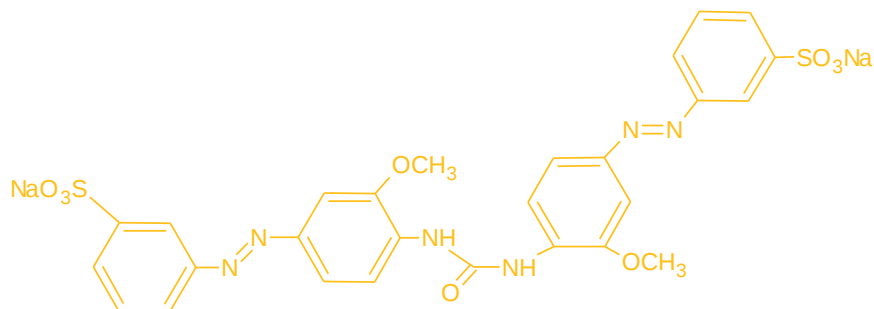
trisódna sol 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfofenyl)-4-[(4-sulfofenyl)azo]-1H-pyrazol-3-karboxylovej kyseliny

Direct Yellow 86



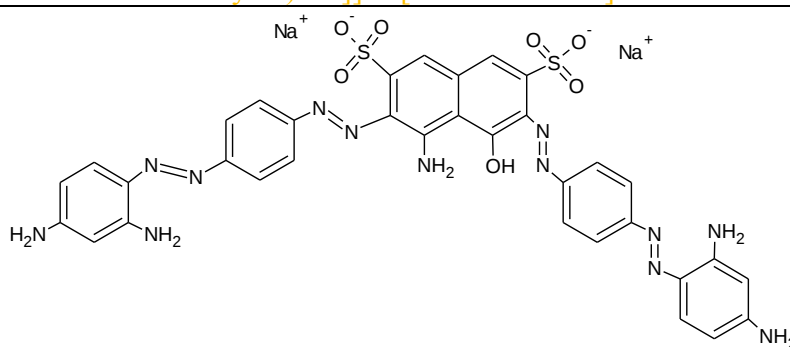
tetrasodium 3,3'-[[6-[(2-hydroxyetyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diyl]bis[imino(2-metyl-4,1-fenylene)azo]]bisnaftaléne-1,5-disulfonát

Direct Yellow 132



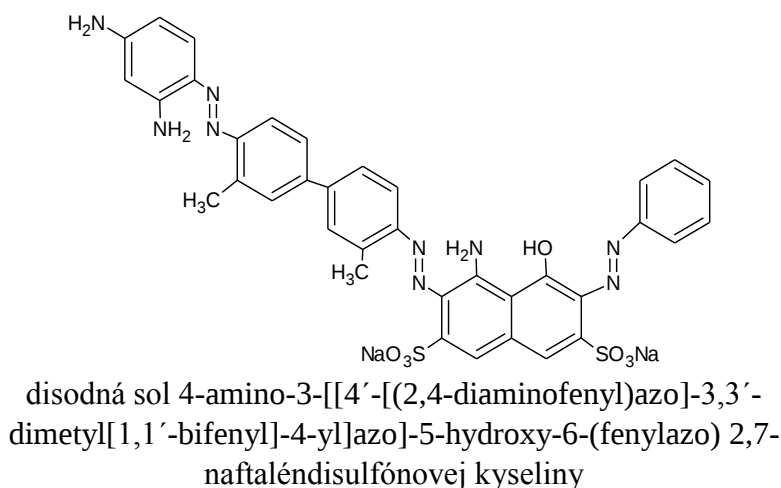
Disódium 3,3'-[carbonylbis[imino(3-metoxi-4,1-fenylén)azo]]bis[benzénsulfonát]

Direct Black 19

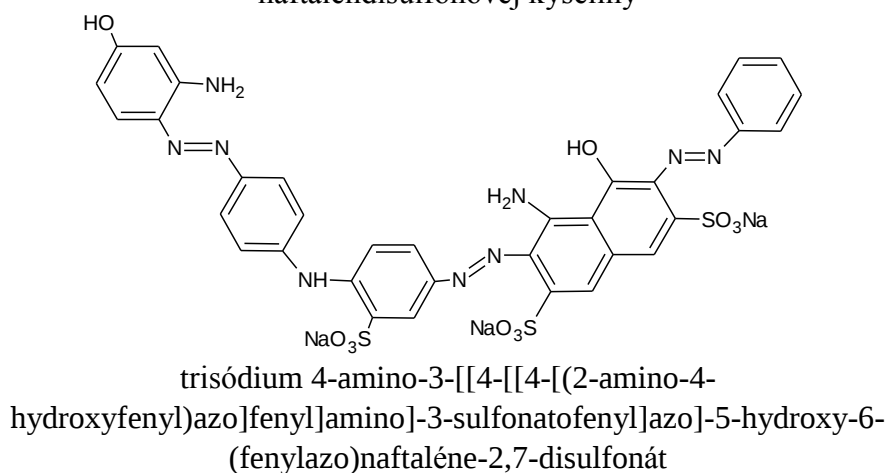


disódium 4-amino-3,6-bis[[4-[(2,4-diaminofenyl)azo]fenyl]azo]-5-hydroxynaftalén-2,7-disulfonát

Direct Black 154



Direct Black 168



Zobrazovacie systémy používajú tri primárne subtraktívne farby, ktorými sú žltá, purpurová a azúrová, plus čierna. Prvé tri farby produkujú najväčší farbový gamut. Prehľad najčastejšie používaných farbív v inkjetovej technológii je uvedený v tabuľke (Tabuľka 5).^{36,56} Typickými farbivami používanými pri inkjetovej tlači sú napríklad farbivá C.I. Acid Yellow 23 – tartrazin, C.I. Direct Yellow 132 – diazo, C.I. Acid Red 52 – xantén, C.I. Direct Blue 86 – ftalocyanín meďnatý, C.I. Direct Black 19 – tetrakisazo.³⁶ C.I. Acid Red 52 je farbivo patriace do skupiny xanténov, ktoré má nízku svetlostálosť, avšak poskytuje farby s vysokou mernou svetlosťou (vyjadruje tú stránku zrkového vnemu, podľa ktorej sa javí farba svetlejšia alebo menej svetlá).^{46,55}

Kvalita tlače na mikroporéznych médiách je závislá od zloženia atramentov. V prípade žltých atramentov sa stálosť na mikroporéznych médiách zvyšuje, ak žltý atrament obsahuje zmes dvoch alebo viacerých žltých farbív (C.I. Direct Yellow 132, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Direct Yellow 86), troch rozpúšťadiel, penetrantov a zvláčňujúcich činidiel.⁵⁷ Azúrový atrament musí obsahovať farbivo ftalocyanínu medzi so sulfonylamínovými skupinami a zmes troch rozpúšťadiel, penetrantov a zvláčňujúcich činidiel. Vďaka sulfonylamínovým skupinám je atrament stabilnejší pri interakciách s ozónom.⁵⁸

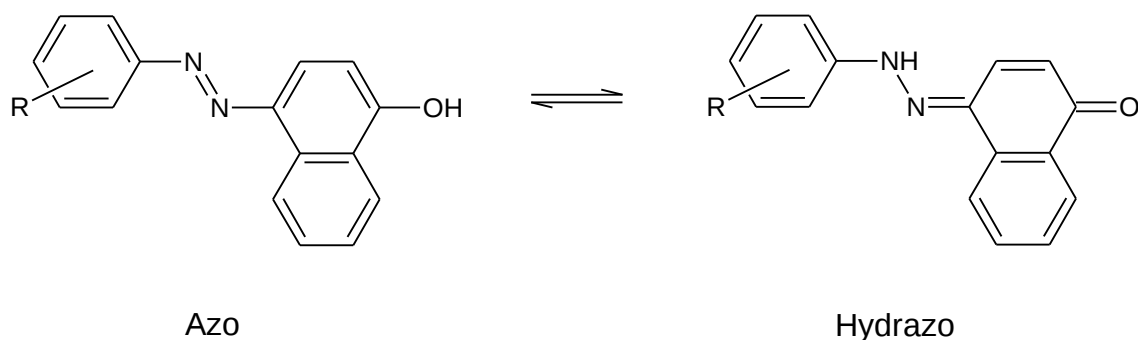
Pri mnohých bežne používaných farbivových atramentoch bol farbový gamut rozšírený pridaním jedného alebo viacerých modrých, zelených alebo červených farbív, napr.: C.I. ReactiveBlue 21, C.I. Reactive Blue 49 a C.I. Reactive Blue 72, C.I. Reactive Green 12, C.I. Reactive Red 43 a C.I. Reactive Red 123 a C.I. Acid Red 51, C.I. Acid Red 289, C.I. Acid Red 337 a C.I. Acid Red 415. (cit. ⁵⁹) Ďalšie farbivá uvedené v patentovej literatúre

sú C.I. Acid Red 14 and C.I. Acid Red 87, C.I. Direct Violet 107 (cit.⁶⁰) a C.I. Direct Yellow 86 (cit.⁶¹)

2.3.1.1 Azofarbivá

Organické zlúčeniny označované pojmom azofarbivá patria medzi najdôležitejšiu a zároveň najpočetnejšiu skupinu farbív.⁶² Túto skupinu farbív možno ešte ďalej deliť na monoazofarbivá, bi- alebo di- azo farbivá, tri- alebo tetra- azo farbivá, H-kyslé farbivá, gamma-kyslé farbivá, heterocyklické farbivá a kovokomplexné farbivá.⁴⁵

Azofarbivami sa nazývajú zlúčeniny obsahujúce vo svojej molekule aspoň jednu azoskupinu ($-N=N-$), na ktorú sú naviazané aromatické, heterocyklické a alifatické zvyšky. Naviazané substituenty ako i počet azoskupín ovplyvňujú farebný odtieň.⁶² V ich štruktúre sa nachádza konjugovaný systém π -elektrónov, ktorý je podstatou ich farebnosti. Najčastejšie obsahujú kombináciu aromatických jadier s nenasýtenými skupinami (chromofórmami) a skupín s voľným elektrónovým párom (auxochrómmami). Každá molekula azofarbiva obsahuje jednu alebo viac azoskupín. Azofarbivá existujú v dvoch tautomérnych formách – azovej a hydrazonovej forme. Príklad oboch typov tautomérnych foriem je na Obr. 9. (cit.⁶³)



Obr. 9 Príklad oboch typov tautomérnych foriem azofarbív.⁶³

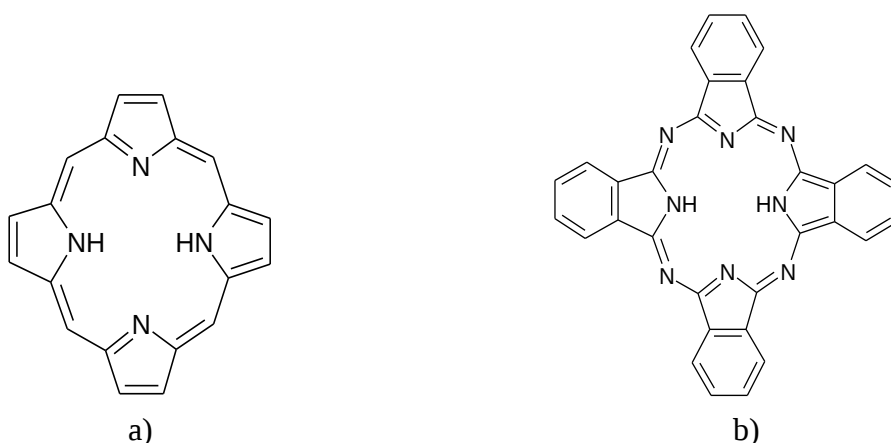
Obzvlášť významnú skupinu azofarbív tvoria farbivá obsahujúce vo svojej štruktúre aminohydroxynaftalénsulfónové kyseliny. Vhodným striedaním disazo skupín vznikajú farbivá v rozsahu odtieňov od oranžovej až po čiernu. Oranžové až jasno červené farby sú získané vďaka I-kyslým (6-amino-1-hydroxy-naftalén-3-sulfónová kyselina) a γ -kyslým farbivám (7-amino-1-hydroxynaftalén-3-sulfónová kyselina) a H-kyslé(8-amino-1-hydroxynaftalén-3,6-disulfónová kyselina) a K-kyslé(8-amino-1-hydroxynaftalén-3,5-disulfónová kyselina) deriváty dávajú červené a modro-červené odtiene. Ak je jednotka H-kyseliny použitá v jednej štruktúre dvakrát, reaktívne skupiny musia byť prítomné v oboch diazo funkčných skupinách, je možné dosiahnuť farebné odtiene od modrej až po čiernu.⁶³

Pre tlač digitálnych fotografií sa používajú farbivá s dobrou svetlostálosťou. Do skupiny týchto azofarbív patrí C.I. Direct Yellow 132 a azo purpurové farbivo.⁵⁵ Príkladom azofarbiva poskytujúceho intenzívne farby s nízkou svetlostálosťou a vodeodolnosťou je C.I. Acid Yellow 23.^{45,55} Medzi farbivá, ktoré kombinujú priemernú svetlostálosť s priemernou intenzívnosťou farieb patrí C.I. Reactive Red 180. Farbivá obsahujúce vo svojej štruktúre kovový ión dávajú menej sýte avšak svetlostálejšie farby. Príkladom takéhoto azofarbiva je C.I. Reactive Red 23.⁵⁵

Niektoré azo slúčeniny, ktoré obsahujú amidový zvyšok a karboxylovú skupinu v určitých pozíciách, sú veľmi užitočné ako koloranty pre IJ farbivá. Ak sú karboxylové skupiny na pozíciách blízko amidových skupín, vznikajú tak koloranty s vlastnosťami potrebnými pre IJ tlač.⁴⁹ Typicky používanými azofarbivami sú C.I. Reactive Black 31, C.I. DirectYellow 132, C.I. Reactive Red 23 a C.I. Reactive Red 180.³⁶

2.3.1.2 Ftalocyaniny

Ftalocyaniny (PHCs) tvoria pozoruhodne veľkú a univerzálnu triedu chemických zlúčenín.⁶⁴ Ftalocyaniny (Obr. 10b) sú syntetické makrocyclické zlúčeniny derivované zo základnej štruktúry porfirínu (Obr. 10a). (cit.^{65,66})



Obr. 10 Základná štruktúra a) porfirínu, b) ftalocyanínu.⁶⁵

Odlišujú sa najmä charakterom centrálného atómu, ktorý je zvyčajne reprezentovaný atómom kovu. Ftalocyaniny sú synteticky jednoducho dostupné.⁶⁵ Prvýkrát boli ftalocyaniny popísané v 30. rokoch 20. storočia.⁶⁷ Charakteristickým znakom týchto zlúčenín je ich typická farba, ktorá je závislá čiastočne na substitúcii ftalocyaninového skeletu, prítomnosti alebo absencii centrálného atómu, jeho charaktere a kryštálovej modifikácii.^{66,68,69}

Ftalocyaniny sú zlúčeniny s nezvyčajnou molekulárnou stabilitou, vďaka ideálnej konjugácii dvojitych väzieb a symetricky koordinovaného centrálného atómu v aromatickom skelete. Vďaka ich stabilite a svetelnej absorpcii v charakteristických oblastiach viditeľného spektra sa využívajú ako pigmenty a farbivá.^{68,69}

Osobitou vlastnosťou ftalocyaninov je generácia aktívnych druhov po absorpcii svetla. Táto fotoindukcia môže nastať vďaka schopnosti niektorých ftalocyaninov excitovať základný stav molekulového kyslíka ($^3\text{O}_2$) do vyšších aktívnych singletových stavov ($^1\text{O}_2$). (cit.^{69,70}) Molekula kyslíku nemá v oblasti UV-Vis žiarenia výraznejšiu absorpciu, preto je excitovaná nepriamo pomocou senzitizerov. Najtypickejšie senzitizery sú porfyrinoidné senzitizery, do tejto skupiny patria aj ftalocyaniny.⁷¹ Singletový kyslík je generovaný cez energetický transfer počas zrážky excitovaného ftalocyaninu so základným (tripletovým) stavom kyslíka. Za účinné fotokatalyzátory v produkcii $^1\text{O}_2$ sú považované ftalocyaniny obsahujúce prechodné kovové ióny s uzavretými valenčnými orbitálmi, ako Al^{3+} , Zn^{2+} či Si^{4+} . (cit.^{65,69,72,73,74,75}) Ftalocyaniny, ktoré obsahujú kovové ióny s čiastočne zaplnenými *d*-orbitálmi (napr.: paramagnetické), ako napr.: Co^{2+} , Cu^{2+} znižujú fotokatalytickú aktivitu, čím

dochádza k rýchlemu zániku ich excitovaných tripletových stavov.^{65,70} Okrem veľmi dobrej fotostability možno ftalocyaniny považovať za netoxické.⁷⁶

Ftalocyaniny ako farbivá sa používali čoskoro potom, ako boli objavené. K rozpustným ftalocyaninovým farbivám patria priame reaktívne a cyanalové farbivá, k nerozpustným kypové farbivá a ftalogeny.⁷⁷ Ftalocyaniny podliehajú veľmi rýchlo degradácii v prítomnosti silných oxidačných činidiel, ako napr.: ozón, peroxidy, N-oxidy, atď. Toto je jeden z hlavných problémov ftalocyaninov používaných v inkjetovej tlači.⁴⁵ Problém blednutia ftalocyaninov vplyvom ozónu alebo plynov je najvýraznejší na mikroporéznych prijímacích vrstvách. Pridaním určitých amino-antrachinónov je možné výrazne zlepšiť stabilitu ftalocyaninov voči ozónu, bez tvorby vedľajších sfarbených produktov.^{45,78}

Azúrové atramenty pre inkjetovú tlač obsahujú farbivá ftalocyaninu medi ako napr.: C.I. Direct Blue 199, C.I. Direct Blue 86 a C.I. Direct Blue 87.⁷⁹ Pre zvýšenie sýtosti kolorantu C.I. Direct Blue 199 sa k nemu pridáva ďalšie farbivo C.I. Acid Blue 9. Nevýhodou je, že to vedie k migrácii farbiva, keď sú výtlačky uložené v tme.⁸⁰ Ftalocyanin medi je farbivo vyznačujúce sa veľmi dobrou svetlostálosťou, používa sa pre tlač digitálnych fotografií. C.I. Direct Blue 199 je farbivo obsahujúce vo svojej štruktúre kovový ión dávajúci menej sýte ale svetlostálejšie farby.⁵⁵ Farbivá ftalocyaninov medi majú lepšiu svetlostálosť ako antrapyridonové farbivá. Atrament obsahujúci oba typy farbív má vďaka ftalocyaninu medi lepšiu svetlostálosť.⁸¹

Farbivá C.I. Direct Blue 86 a C.I. Direct Blue 87 sú sulfonované ftalocyaniny s rozdielnym stupňom sulfonácie.⁸² Farbivo C. I. Acid Blue 9 je vo vode rozpustné trifenylmetanové farbivo s veľmi slabou svetlostálosťou. Preto sa používa pre zvýšenie sýtosti do zmesi azúrových farbív, kde jeho svetlostálosť nie je tak dôležitá.⁴⁵

2.3.2 Pigmenty

Pigmenty sú jemne dispergované, tuhé častice, nerozpustné v zmesi ostatných zložiek atramentu. Na týchto čiastočkách dochádza k absorpcii a rozptylu svetla. Hlavnými požadovanými vlastnosťami pigmentov sú farebná výdatnosť (schopnosť zmeniť farebný odtieň), farebná stálosť a veľkosť častíc (čím menšie častice, tým väčšia sýtosť).¹⁷

Podľa chemickej povahy sa delia pigmenty na anorganické a organické. Ďalej pigmenty možno deliť na čierne, biele a pestré (podľa systému Color Index sa farbonosné zložky označujú charakteristikou farebného tónu a číslom).¹⁷

Anorganické pigmenty, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú ťažké kovy (napr.: chrómová žltá, molybdénová oranžová a kadmiová červená) boli nahradené organickými pigmentmi.⁸³ Organické pigmenty sa vyznačujú lepším farebným tónom, jasnejšími odtieňmi, nižšou hustotou, vysokou transparentiou. Vlastnosti ako odolnosť voči teplu, svetlu a chemikáliám (vrátane tenzidov a olejov) a tendencia tzv. krvácať (presakovať) v rozpúšťadlách sa pri organických pigmentoch pohybujú v pomerne širokom rozpätí.¹⁷ Pigmenty môžu byť pri tvorbe atramentu tiež kombinované s inými pigmentmi, za účelom zlepšenia ich vlastností. Takéto pigmenty poskytujú obrazy s vysokou svetlostálosťou, odolnosťou voči vode a veľkým gamutom.^{56,84}

Kľúčovým faktorom pri používaní pigmentových atramentov je koloidná stabilita pigmentových disperzií, a preto nie je prekvapujúce, že sa výskum zameriava práve na túto oblasť.^{85,86,87,88} Častice pigmentu v suspenzii musia vydržať dlhšie ako len pár mesiacov. Medzi kľúčové problémy teda patrí veľkosť častíc (pod 100 nm), hustota, povrchová chémia pigmentových častíc a typy použitých disperzantov. Ďalej je kontrolovaná viskozita

a povrchové napätie a faktory ako kohézia, adhézia a penetrácia, ktoré ovplyvňujú výslednú kvalitu obrazu.⁸⁹

2.3.2.1 Žlté pigmenty

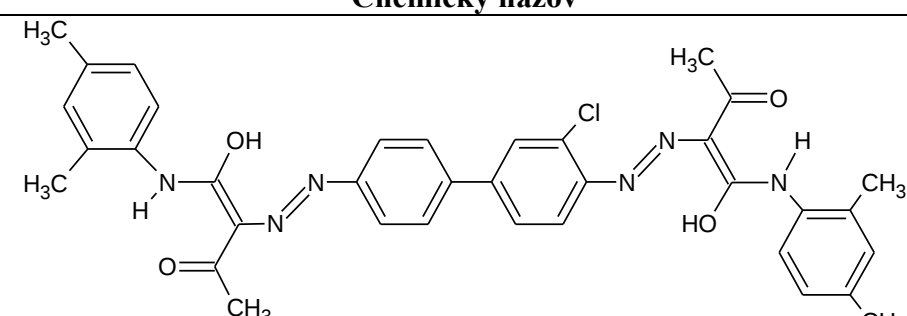
Najviac používaným žltým kolorantom je *C.I. Pigment Yellow 74*. Patrí do skupiny arylamínových monoazo pigmentov. Je to bežne dostupný kolorant, ktorého nedostatkami sú nízka svetlostálosť, limitovaná koloidná stabilita v prítomnosti organických pomocných rozpúšťadiel a problém s chemickými povrchovými modifikáciami.^{90,91}

Ďalšou skupinou žltých pigmentov sú diarylamínové pigmenty. Nahrádzujú sa nimi arylamínové pigmenty, ktoré sú príliš objemné a majú nedostatočné tokové vlastnosti v niektorých atramentových rozpúšťadlách.¹⁵ Z tejto skupiny pigmentov sú v inkjetovej tlači využívané najmä *C.I. Pigment Yellow 83* a *C.I. Pigment Yellow 13*. (cit.⁵⁶) Diarylamínové pigmenty patria medzi najširšie využívané organické žlté pigmenty. Medzi ich vlastnosti patrí vynikajúca svetlostálosť a odolnosť voči teplu, malá veľkosť častíc a vysoká olejová absorpcia.¹⁵

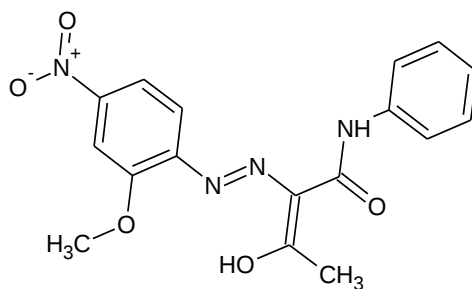
Ďalšie žlté koloranty využívané v inkjetovej tlači sú napríklad: *C.I. Pigment Yellow 155* (bisacetoacetarylid so zlepšenou svetlostálosťou)⁹², izoindolinone *C.I. Pigment Yellow 110* a benzimidazolón *C.I. Pigment Yellow 120*. (cit.⁹³) *C.I. Pigment Yellow 110* poskytuje veľmi odolné zelené odtiene žltej farby s vysokou svetlostálosťou, je však veľmi drahý.¹⁵

V súčasnosti sú tiež používané od chinolínu odvodené deriváty heterocyklických pigmentov kvôli ich veľmi dobrej svetlostálosti. To ich robí špeciálnymi a využívajú sa najmä pre vonkajšie aplikácie.^{90,91} Halogenované deriváty chinolínu, vyvinuté špeciálne pre IJ výtlačky, mali nedávno registrovaný Color Index, napr.: *C.I. Pigment Yellow 220*, *C.I. Pigment Yellow 218* a *C.I. Pigment Yellow 221*. (cit.⁹⁴) Prehľadný zoznam v inkjete najčastejšie používaných žltých pigmentov sa nachádza v tabuľke (Tabuľka 6).

Tabuľka 6 Prehľad žltých pigmentov najčastejšie používaných v inkjete.⁵⁶

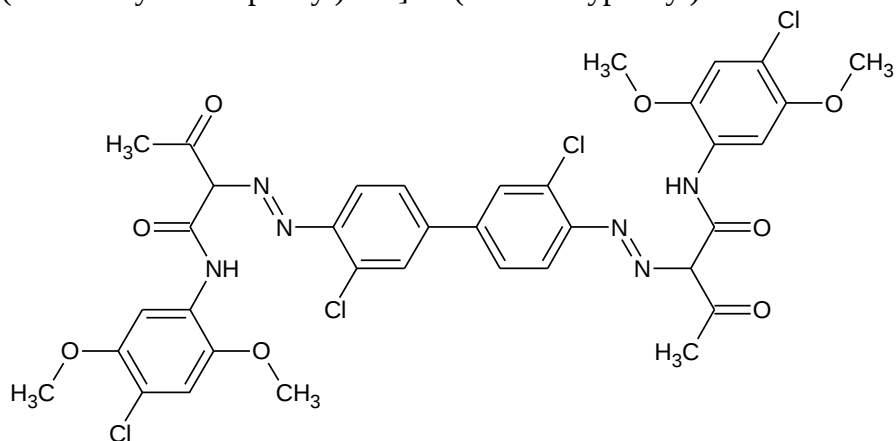
Color index	Štruktúrny vzorec Chemický názov
PY 13	 2,2'-[(3,3'-dichloro[1,1'-bifenyl]-4,4'- diyl)bis(azo)]bis[3-oxo-N- fenyl- butanamid

PY 74



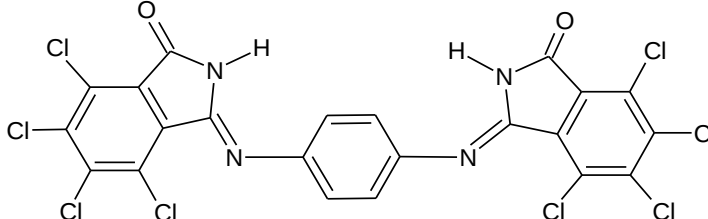
2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl) azo]-N-(2-methoxyphenyl)- 3-oxo-butanamid

PY 83



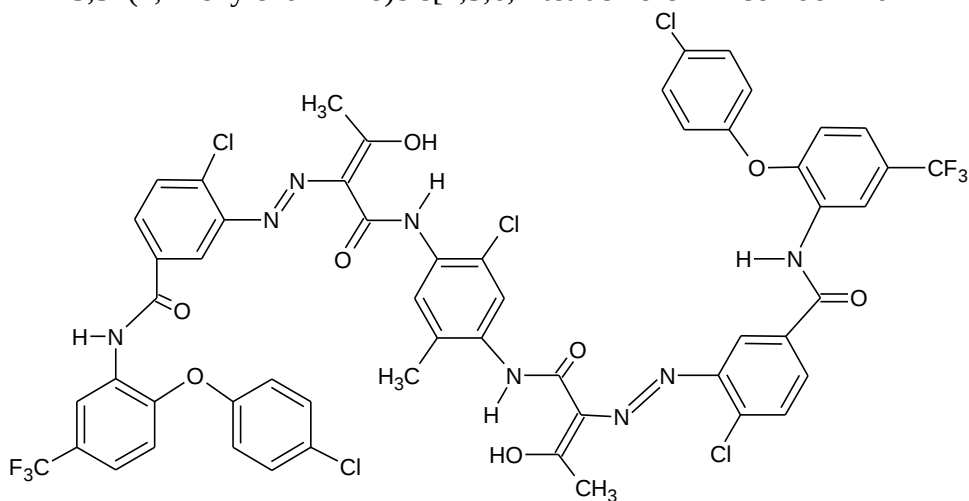
2,2'-[(3,3'-dichloro[1,1'-biphenyl]-4,4'- diyl)bis(azo)]bis[N-(4-chloro- 2,5-dimethoxyphenyl)-3-oxo-butanamid

PY 110



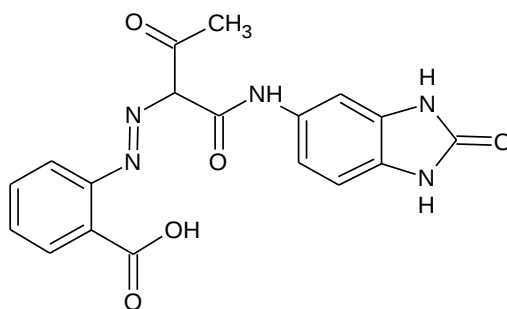
3,3'-(1,4-fenylendiimino)bis[4,5,6,7-tetrachloro-1h-isoindol-1-ón

PY 128



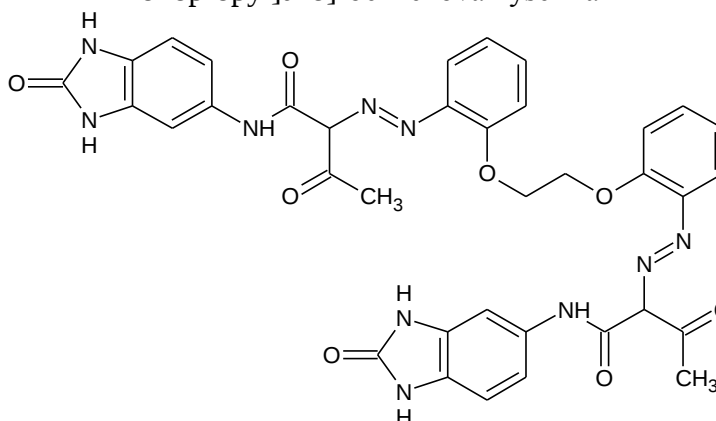
4-chlóro-3-[[1-[5-chlóro-4-[[2-[[2-chlóro-5-[[2-(4-chlorofenoxy)-5-(trifluorometyl)fenyl]karbamoyl]fenyl]diazenyl]-3-oxobutanoyl]amino]-2-metylanilino]-1,3-dioxobutan-2-yl]diazenyl]-N-[2-(4-chlórofenoxy)-5-(trifluorometyl)fenyl]benzamide

PY 151



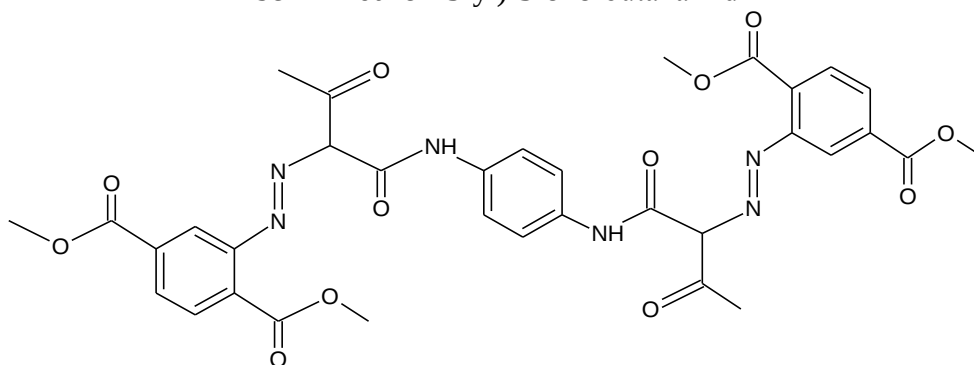
2-[[1-[[2,3-dihydro-2-oxo- 1H-benzimidazol-5-yl]amino] karbonyl]-2-oxopropyl]azo]-benzénová kyselina

PY 180



2,2'-[1,2-etándiylbis(oxy-2,1-fenylénazo)]bis[N-(2,3-dihydro-2-oxo-1H-benzimidazol- 5-yl)-3-oxo-butánamid

PY 155



tetrametyl 2,2'-[1,4-fenylénbis[imino(1-acetyl-2-oxoetán-1,2-diyl)azo]]bistereftalát

2.3.2.2 Azúrové pigmenty

Pre azúrové a svetlé azúrové farby sa používajú pigmenty *C.I. Pigment Blue 15:3* alebo *C.I. Pigment Blue 15:4*. Oba pigmenty paria do skupiny ftalocyaninových pigmentov. Vyznačujú sa tým, že sú veľmi dobrými kolorantmi a poskytujú extrémne dobrú svetlostalosť⁹⁵, sú odolné voči teplu a stabilné v rozpúšťadlách. Medzi ich ďalšie vlastnosti patrí tiež odolnosť voči kyselinám, zásadám, rozpúšťadlám, vazelínam a voskom.¹⁵

2.3.2.3 Purpurové pigmenty

Tabuľka 7 obsahuje prehľad najčastejšie využívaných purpurových inkjetových pigmentov.⁵⁶ V tlači sa využíva vápenatá soľ pigmentu Rubine 4B a označuje sa tiež ako *C.I. Pigment Red 57:1*. Tento purpurový pigment má veľmi dobrú odolnosť voči mnohým

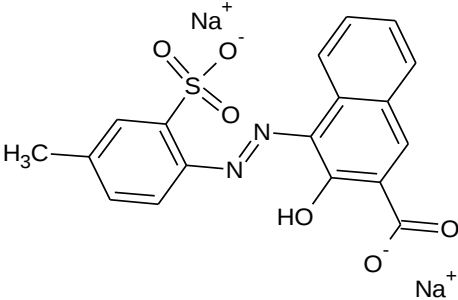
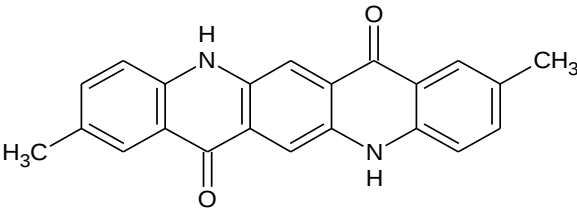
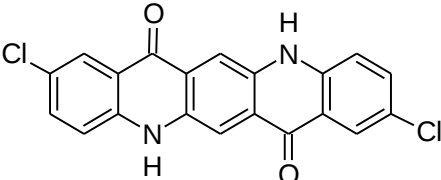
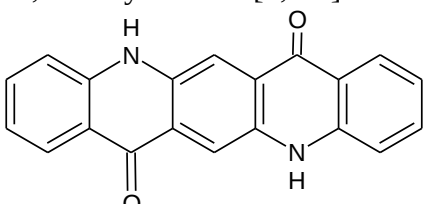
rozpúšťadlám, olejom, tukom a voskom. Poskytuje tiež pomerne dobrú svetlostalosť v suchých podmienkach a odolnosť voči teplu. Má nízku odolnosť v kyslom a alkalickom prostredí.¹⁵

Nižšiu svetlostalosť poskytuje pigment *C.I. Pigment Red 184*, naopak výbornú kvalitu ale i vyššiu cenu má pigment *C.I. Pigment Red 185*. (cit.¹⁵)

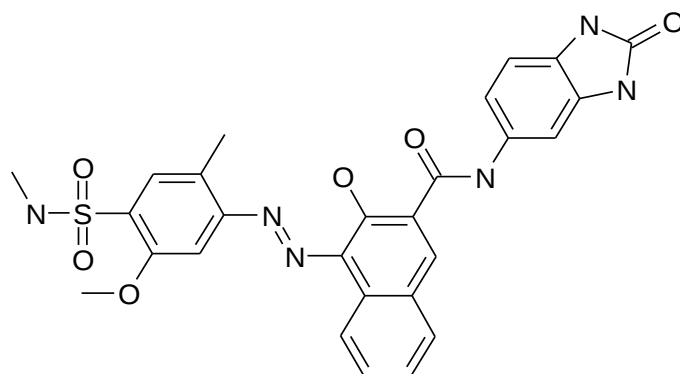
Chinakridóny sú hlavnou skupinou kolorantov používanou pre purpurové atramenty s *C.I. Pigment Red 122* (PR122), *C.I. Pigment Violet 19* a *C.I. Pigment Red 202* (PR202). PR122 poskytuje studený odtieň červenej, ktorý je nerozpustný v organických rozpúšťadlách a odolný voči svetlu, teplu, kyselinám, zásadám, mydlám a voskom. Veľmi podobné vlastnosti má i PR202, ktorý však poskytuje červenšie odtiene.¹⁵

V patentovej literatúre sa tiež uvádza, že v súčasnosti sa používa pre pigmentové inkjetové atramenty *C.I. Pigment Red 209* (zmes troch druhov izomérických dichlorochinakridónov).^{96, 84}

Tabuľka 7 Zoznam purpurových pigmentov používaných v inkjete.⁵⁶

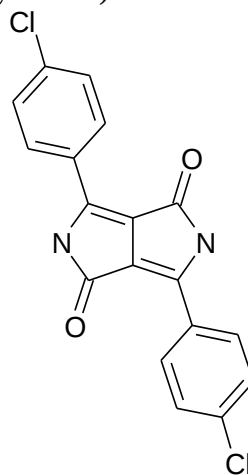
Color index	Štruktúrny vzorec Chemický názov
PR 57:1	 vápenatá sol 3-hydroxy-4-[(4-metyl-2-sulfofenyl) azo]-2-naftalénkarboxylovákyselina
PR 122	 5,12-dihydro-2,9-dimetyl-chino[2,3-b]akridin-7,14-dione
PR 202	 2,9-dichlóro-5,12-dihydrochino[2,3-b]akridine-7,14-dion
PV 19	 5,12-dihydrochino[2,3-b]akridine-7,14-dión

PR 185



N-(2,3-dihydro-2-oxo-1H-benzimidazol-5-yl)-3-hydroxy-4-[[2-methoxy-5-methyl-4-[(methylamino) sulfon]naphthalenecarboxamid

PR 254



3,6-bis(4-chlorofenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion

2.3.2.4 Čierne pigmenty

Z čiernych pigmentov sú najpoužívannejšie sadze. Ide o takmer čistý amorfný uhlík, ktorý sa však špatne miesi s inými pigmentmi.¹⁷

Používaný čierny pigment je Carbon Pigment, napr.: C.I. Pigment Black 7, čo je hlavne uhlík a obsahuje ešte nečistoty ako kyslík, síru, dusík a v malom množstve ešte iné prvky. Carbon Black má i množstvo funkčných skupín na povrchu, ako karboxylové kyseliny, ketóny, fenoly.^{97,98}

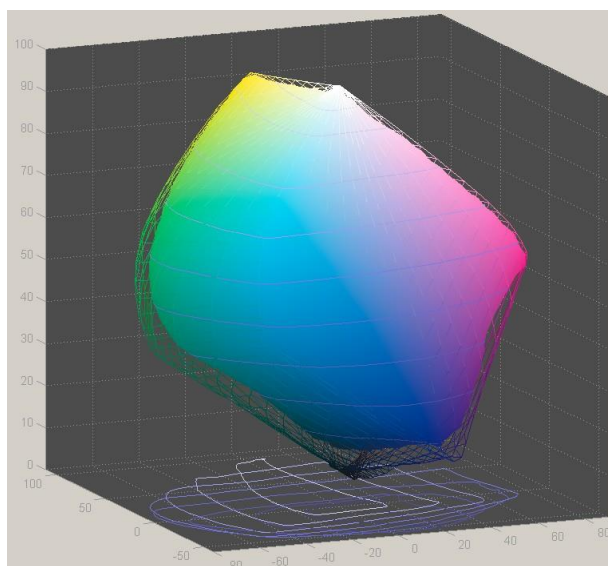
2.4 Stabilita inkjetových výtlačkov

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 farbosnej 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.¹⁹

2.4.1 Interakcie atramentov a prijímacej vrstvy

Typ kolorantu ovplyvňuje optickú hustotu a farbový gamut. Sýtejšie farbivá poskytujú na papieri lepšie farby, sú však vo všeobecnosti menej stabilné na svetle. Dôležitú úlohu v sýtosti farby tiež zohrávajú interakcie medzi atramentom a médiom. V prípade, že atrament penetruje do média, je možné očakávať, že optická hustota a farbový gamut budú nižšie.⁹⁹

Termín farbový gamut (viď Obr. 11) označuje množinu farieb, ktoré je určité zariadenie schopné reprodukovať, tzn. vyjadruje dosiahnuteľnú oblasť farieb v určitom farebnom priestore.¹⁰⁰ Optická hustota označovaná aj pojmom denzita je veličina, používaná v senzitometrii ako meradlo reakcie fotografickej vrstvy na osvit (černanie); je definovaná ako záporný dekadický logaritmus činiteľa odrazu svetla, ktorý je rovný podielu žiarivého svetelného toku odrazeného od telesa k toku dopadajúcemu (pri telesách pre svetlo nepriestupných) alebo ako záporný dekadický logaritmus činiteľa prestupu svetla, ktorý je rovný podielu žiarivého svetelného toku z telesa vystupujúceho k toku dopadajúcemu (pri telesách pre svetlo priestupných).¹⁰¹



Obr. 11 Príklad farbového gamutu.

Pre tvorbu výtlačkov produkovaných inkjetom sa používa veľa druhov papierov. Okrem hladkých papierov sú stále viac používané špeciálne alebo lakované substráty obsahujúce jednu či viac vrstiev. Pre zlepšenie svetlostálosti sa do vrstiev lesklých tlačových médií používa malé množstvo fotoiniciátorov.¹⁰² Prijímacie vrstvy absorbujúce atrament sú schopné fixovať farbivá a poskytovať ochranu pred ich blednutím. Farbivové atramenty reagujú s prijímacími vrstvami papierov elektrostatickými interakciami a interakciami vodíkových mostíkov. Pre pigmentové atramenty nie sú reakcie tohto typu medzi farbonosnou zložkou a substrátom reálne. Bežnými polymérnymi systémami prijímacích vrstiev papierov sú metylcelulóza, karboxymetyl celulóza, polyvinylalkohol, polyakryláty alebo želatína. Ich hlavnou funkciou je veľmi dobre absorbovať spojivo a urýchliť tak mechanizmus schnutia a stabilizovať atrament. Atrament by sa nemal absorbovať hlboko do substrátu, aby atramentový bod nestratil optickú hustotu a nerozpíjal sa. Ideálnym prípadom je, keď atrament vytvorí po nanesení na substrát symetrický bod. Rozpíjaním sa naopak atramentový bod rozširuje do strán, čo spôsobuje zvýšenie pokrytej plochy a rozmazaný vzhľad.³⁹

Dôležitými kritériami kvality inkjetových výtlačkov sú kolorimetrické vlastnosti a sorpčná vlastnosť povrchu papiera. Je veľmi dôležité nechať atrament po vytlačení vyschnúť, aby došlo k stabilizácii kolorimetrických vlastností. Najväčšie zmeny kolorimetrických vlastností nastávajú v prvých 60 minútach po vytlačení. Proces sušenia však nezávisí len od sorpčných vlastností papiera ale i od druhu atramentu. Bolo zistené, že najdlhší čas na sušenie vyžaduje azúrový atrament bez ohľadu na druh papiera. Kolorimetrické merania výtlačkov nie je doporučené robiť skôr ako ubehne aspoň 96 hodín od vytlačenia, pretože dovtedy sú výtlačky stále v procese sušenia.¹⁰³

Farebné výtlačky sa pri tlači získavajú kombináciou štyroch základných farieb CMYK (C – azúrová, M – purpurová, Y – žltá, K – čierna). Aby bol dosiahnutý požadovaný odtieň farby, musia byť atramenty nanášané na substrát v rôznych množstvách. Farby sa navzájom prekrývajú. Pri ich prekrývaní na substráte nesmie dochádzať k zmiešaniu atramentov, inak sa nedosiahne požadovaný výsledok, farba je potom kalná a farebná plocha škvrnitá. Problémom pri prekrývaní atramentov je zapúšťanie jedného atramentu do druhého. To býva spôsobené rozdielnym povrchovým napätím, pričom atrament s nízkym povrchovým napätím sa zapúšťa do atramentu s vyšším povrchovým napätím a výtlačok pôsobí rozmazane a neostro. Je možné tomu zabrániť, ak sa vyrovná povrchové napätie atramentov. Pri atramentoch s nižším povrchovým napätím sa obmedzí použitie odpeňovačov a povrchovo aktívnych látok, ktoré povrchové napätie znižujú.³⁶

2.4.1.1 Katalytické blednutie

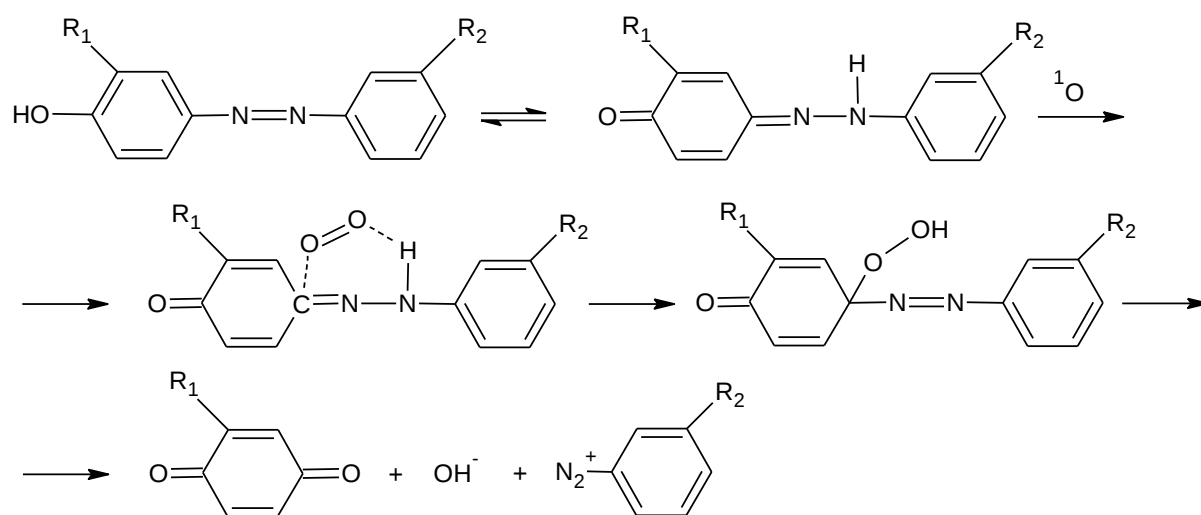
Katalytické blednutie je dôsledok pôsobenia jedného farbiva ako katalyzátoru degradácie farbiva druhého.¹⁰⁴ Kombinácia farbív bledne rýchlejšie ako samotné farbivo. Katalytické blednutie je väčšinou zanedbateľné, ak je optická hustota menšia ako hodnota 0,5. Príčinou je menšie prekrytie kvapiek pri nižších optických hustotách.¹⁰⁵ 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.^{45,106} 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.⁴⁵

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.¹⁰⁷

2.4.2 Degradácia inkjetových výtlačkov

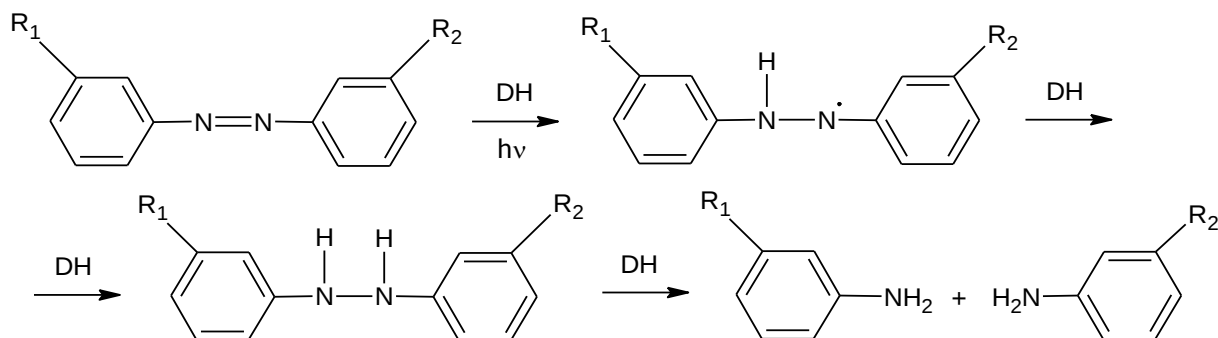
Azo farbivá môžu blednúť buď oxidačným alebo redukčným mechanizmom. Farbivá aplikované k proteínovým štruktúram prijímacej vrstvy podliehajú redukčnému blednutiu. Farbivá na celulóзовých, polyhydroxy povlakoch, či polyesterových substrátoch podliehajú oxidačnému blednutiu. Najviac kolorantov podlieha v prítomnosti svetla, vlhkosti a kyslíka oxidačnému blednutiu. Po absorpcii fotónu je farbivo excitované do prvého alebo vyššieho excitovaného singletového stavu. Následne sa vracia do základného stavu buď priamo vyžiarovaním svetelného kvanta (fluorescencia) alebo medzisystémovým prechodom do tripletového stavu. Farbonosná zložka môže podstúpiť fotochemickú reakciu v tomto vysoko reaktívnom excitovanom stave. Farbivá s dlhou životnosťou excitovaného singletového stavu podliehajú veľmi rýchlo fotodegradácii. Skrátением doby života singletového stavu sa môže zvýšiť fotostabilita farbiva^{14,108}

Oxidačné blednutie je pripísané ataku singletového kyslíka na ich hydrazónový tautomér za vzniku chinónu (Obr. 12). Singletové kyslíkové zhášače, ako napríklad 1,4-diazabicyklo[2,2,2]-oktán (DABCO) a nikel-dibutylditiokarbamat (NBC), potlačujú blednutie.^{14,107}



Obr. 12 Oxidačný mechanizmus blednutia pre azo farbivá.¹⁰⁷

K redukčnému blednutiu dochádza iba zriedka, môže nastať na proteínových substrátoch (želatína, hodváb alebo vlna). V anaeróbných podmienkach môže byť azo farbivo redukované na amíny odstránením vodíkového atómu z donoru vodíka (Obr. 13). Ak je farbivo alebo donor vodíka foto-excitované, potom je táto reakcia veľmi urýchlená. Medzi veľmi dobré donory vodíka absorbujúce v UV oblasti spektra patria amíny, alkoholy, karboxylové kyseliny, ketóny, étery a estery.^{14,107}



Obr. 13 Redukčný mechanizmus blednutia pre azo farbivá.¹⁰⁷

2.4.2.1 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).^{14,19}

Medzi faktory ovplyvňujúce svetelnú stabilitu patrí výber farbonosnej zložky, vlhkosť a teplota, v ktorej sú výtlačky uložené, chemické zloženie, typ a pH média.⁴⁵ Na svetlostálosť výtlačkov dramaticky vplýva *druh prijímacej vrstvy*. Želatína a polyhydroxypolyméry poskytujú chromofórom najlepšiu ochranu.¹⁰⁸

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.⁴⁵ Kyslé pH vplýva na rozpustnosť farbív, čo vedie ku kryštalizácii alebo agregácii na povrchu papiera.¹⁰⁸

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.¹⁰⁸ 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.¹⁰⁹

Fotostabilita je tiež ovplyvnená *aditívami*, zvyčajne sa používajú vo vode rozpustné chemikálie. Tie sa pridávajú v nízkych koncentráciách do atramentu aby chránili chromofor. V závislosti na mechanizme blednutia sa potom používajú buď redukčné činidlá alebo

antioxidanty. Aditíva však môžu byť pridané i do prijímacích vrstiev na povrchu médií, avšak vo vyšších koncentráciách.¹⁰⁸

Výrazný vplyv na svetlostálosť má i prítomnosť *katiónov*. Organické katióny často svetlostálosť znižujú, naopak anorganické katióny (najmä prechodné kovové ióny) fotostabilitu výtlačkov zvyšujú.¹⁰⁸

2.4.2.2 Vplyv tepla

Žiaľ i v archívnych podmienkach (v tme a suchu) dochádza k degradačným procesom. Degradácia vplyvom tepla sa nazýva i blednutie v tme alebo „*dark fading*“. Limitujúcim faktorom určujúcim životnosť výtlačkov pri blednutí vplyvom tepla je miera žltnutia papiera, nepotlačenej oblasti.^{110,111} Toto žltnutie je urýchlené, ak sa zvyšuje koncentrácia NO₂ vo vzduchu.¹¹²

2.4.2.3 Vplyv vlhkosti

Stálosť voči vlhkosti je odolnosť obrazu v podmienkach vysokej vzdušnej vlhkosti.¹⁰⁴ V prípade, že je výtlačok vystavený podmienkam vysokej vzdušnej vlhkosti, nastáva migrácia čiastočiek kolorantu. Nejedná sa teda o deštrukciu, ale skôr o pohyb kolorantu, ktorý spôsobuje zmeny vo farbe a odtieni. Tieto zmeny môžu byť nepríjemné.¹¹⁰ Je to väčšinou špecifický problém pre hladké povrchy a papiere a nastáva, ak farbivo difunduje prijímacou vrstvou.¹⁰⁴

Príčinou toho, že atramenty sú extrémne citlivé na podmienky vysokej vzdušnej vlhkosti, či na vysokú teplotu sú vo vode rozpustné organické rozpúšťadlá. Tie sa používajú k zabráneniu kôrnatenia. Pôsobia ako zmäkčovadlá v polymérnej prijímačej vrstve a tým znižujú teplotu skelného prechodu. To má za následok uľahčenie difúzie farbív prijímacou vrstvou.³⁹ Vplyvom rôznej pohyblivosti rôznych farbív dochádza tiež k chromatografickej separácii a k následnému vzniku farebných kontúr. Pigmentové atramenty sú proti týmto javom podstatne odolnejšie, pretože pigmentové častice sú veľké, a teda rádovo menej pohyblivé ako menšie molekuly farbív.^{14,113}

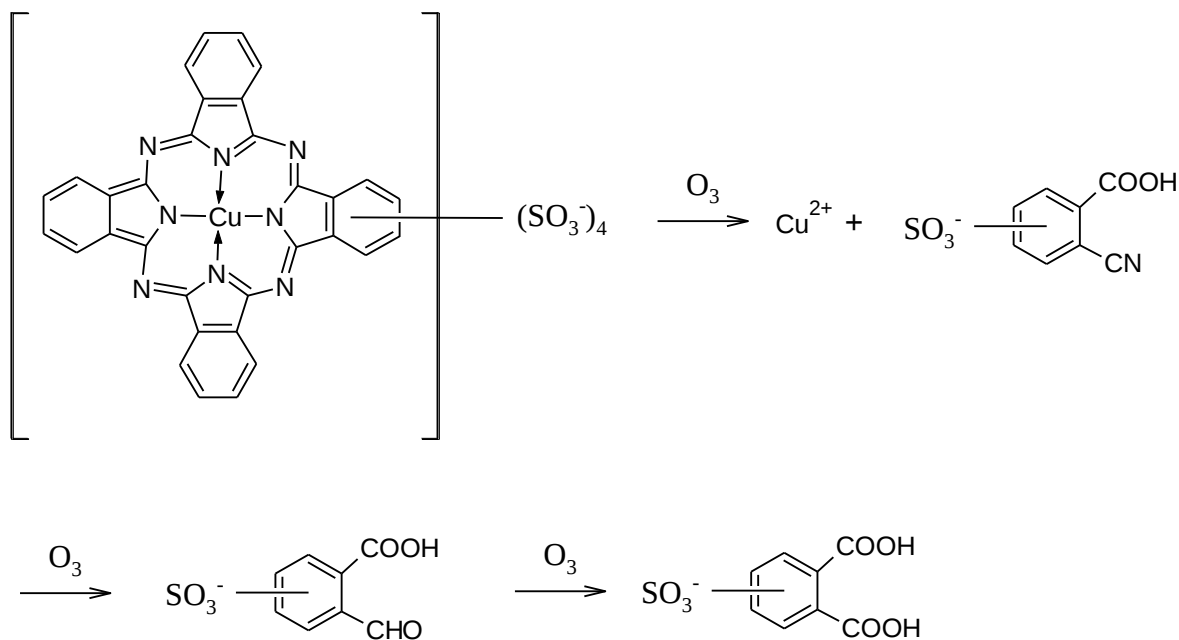
Ustaľovač v inkjetových atramentoch môže zvýšiť ich vodeodolnosť, odolnosť voči oteru a rozmazaniu. V atramentoch sa používa k znehybneniu farbiva a k zvýšeniu trvanlivosti a môže byť aplikovaný pred vytlačením obrazu na papier, alebo po jeho vytlačení. Použitie ustaľovača indikuje vznik zrazenín farbiva. Je preto potrebné pre tento účel použiť farbivá s nízkou mierou zrážania sa (do tejto skupiny patrí veľké množstvo vo vode rozpustných acid a direct farbív).⁹⁹

Čo sa týka médií, na mikroporéznych médiách majú veľmi dobrú odolnosť voči vlhkosti pigmentové i farbivové atramenty, farbivové atramenty na napučiavacích prijímacích vrstvách sú málo odolné.³⁹

2.4.2.4 Vplyv ovzdušia

Degradácia inkjetových výtlačkov je tiež spôsobená vzdušnými polutantmi a odborne sa nazýva „*gas fading*“. Blednutie vplyvom polutantov z ovzdušia nastáva nielen na svetle, ale i v prípade, že sú výtlačky uskladnené v tme.⁴⁵ Medzi polutanty, ktoré sú nebezpečné pre inkjetové výtlačky z hľadiska stability patrí kyslík ³O₂, oxidy síry (najmä oxid siričitý) a oxidy dusíka (oxid dusnatý, oxid dusičný, peroxid dusíka a ich zmes).^{39,114,115,116} Výtlačky degradujú fotodegradačným oxidačným mechanizmom (Obr. 12). Princíp spočíva v tom, že

atmosférické polutanty generujú voľné radikály, ktoré degradujú inkjetový atrament a/alebo tlačové médium, tým sa generuje viac voľných radikálov, čo ďalej urýchľujú degradačný proces.¹¹⁶ Najväčšie nebezpečenstvo však spomedzi plynov predstavuje ozón. Degradáciu vplyvom ozónu ešte urýchľuje zvýšená teplota a vlhkosť. Pri porovnaní so svetelným blednutím, však pri degradácii vplyvom ozónu nedochádza k zlyhaniu recipročného zákona.¹¹⁷ Ftalocyaniny medi, ako napríklad C.I. Direct Blue 199, majú extrémne nízku odolnosť voči blednutiu vplyvom ozónu. Pri reakcii medzi sulfonovaným ftalocyaninom medi a ozónom (viď Obr. 14) dochádza k rozštiepeniu dvojitej väzby medzi dusíkom a uhlíkom za vzniku derivátov kyseliny ftalovej.¹¹⁸



Obr. 14 Degradácia ftalocyaninu medi vplyvom ozónu.¹¹⁸

Z prijímacích vrstiev sú voči atmosférickým polutantom najmenej odolné mikroporézne prijímacie vrstvy. Príčinou tohto problému je ich otvorená štruktúra a vysoká porozita. Obrovský aktívny povrch syntetických sorbentov zachytáva molekuly ozónu už vo veľmi malých koncentráciách.³⁹ Voči účinku ozónu sú odolnejšie pigmentové atramenty viac ako farbivové. Z farbivových atramentov sú najmenej stabilné azúrové, naopak najstabilnejšie sú v tomto prípade žlté atramenty.^{29,39,119,120}

2.4.3 Stanovenie svetlostálosti

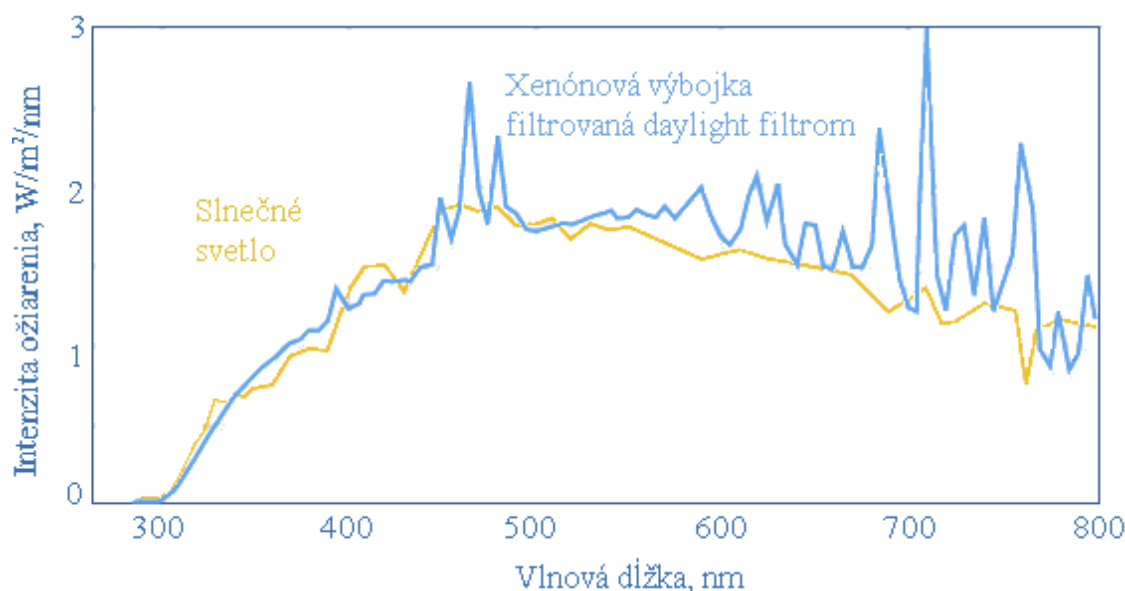
Atramentové výtlačky sú v archívnych podmienkach stálejšie ako klasické fotografické materiály. To je spôsobené najmä prítomnosťou nezreagovaných farbotvorných zložiek vo fotografických materiáloch, ktoré ľahko podliehajú celej rade degradačných reakcií a zapríčiňujú farebné závoje. Inkjetové materiály týmto problémom samozrejme netrpia.^{14,121}

Svetlostálosť výtlačkov je všeobecne hodnotená na základe miery blednutia čistých políčok žltých, azúrových a purpurových atramentov (s optickou hustotou blízkou 1,0).⁸¹

Pre určenie svetlostálosti výtlačkov je najjednoduchšie vystaviť ich reálnym podmienkam. Hlavnou nevýhodou tejto metódy je jej časová náročnosť, získajú sa tak ale pravdivé poznatky o starnutí výtlačkov v reálnych podmienkach. Inou možnosťou sú testy urýchleného starnutia. V krátkom čase možno zhodnotiť chemickú stabilitu materiálov, či kombinácie

materiálov. Z výsledkov týchto testov možno predpovedať životnosť materiálov v predpokladaných podmienkach používania. Testy urýchleného starnutia sa vykonávajú v laboratóriu. Ich účelom je objasnenie chemických reakcií (mechanizmu zhoršenia) a fyzikálnych dôsledkov, ktoré z toho vyplývajú (rozklad a zlyhanie materiálov). Dôležitým aspektom tohto úsilia je objasnenie mechanizmu degradácie. Základným cieľom výskumu je vývoj techník, ktoré môžu monitorovať mieru zhoršenia a vývoj metód, ktorými môže byť životnosť materiálov predĺžená.^{14,122}

K testom urýchleného starnutia sa využívajú laboratórne simulátory poveternostných podmienok. Pri testoch svetlostálosti sú materiály exponované ultrafialovým, viditeľným a infračerveným žiarením. K tomuto účelu sa využívajú xenónové výbojky s filtrami, ktoré simulujú plné spektrum slnečného žiarenia (Obr. 15). K simulácii priameho denného svetla sa používajú tzv. daylight filtre. Aby boli simulované interiérové podmienky, používajú sa tzv. window glass filtre, ktoré reprodukovujú slnečné svetlo prechádzajúce sklom. Xenónové výbojky sú určené špeciálne pre testovanie svetlostálosti pigmentov, farbív a atramentov, na základe určenia farebných zmien a odchýlok.¹²³



Obr. 15 Porovnanie intenzity ožiarenia slnečného svetla a xenónovej výbojky s tzv. daylight filtrom.¹²³

2.5 Kalibrácia

Moderná aplikácia kalibračných procedúr je veľmi rôznorodá. V analytickej chémii je kalibrácia považovaná za postup, ktorý sa vzťahuje k inštrumentálnym meraniam analytov. V analýze mnohých priemyselných, enviromentálnych a biologických materiálov je kalibrácia kľúčovým krokom.¹²⁴

$$y = a + x \cdot b \quad (1)$$

Najjednoduchší model bol použitý k vyjadreniu vzťahu medzi jedným prístrojovým meraním a hladinou analytu. Inštrumentálne merania sú získané zo vzoriek, v ktorých množstvo analytu bolo určené nezávislou a v podstate presnou chemickou analýzou.

Inštrumentálne merania a výsledky z nezávislej chemickej analýzy sú použité ku konštrukcii modelu, ktorý vzťahuje hladinu analytu k inštrumentálnym meraniam. Tento model je potom používaný k predpovedi hladiny analytu, ktorý je spojený s budúcimi vzorkami založenými iba na inštrumentálnych meraniach.¹²⁴

2.5.1 Jednorozmerná kalibrácia

Pre pochopenie vývoja viacrozmerných metód je užitočné preskúmať jednorozmerné metódy a ich obmedzenia. Vo všeobecnosti zahŕňa jednorozmerná metóda pre určenie analytu použitie jedného merania z prístroja (napr.: spektrometra). Miera kalibrácie v tejto analýze je reprezentovaná dvoma krokmi: kalibráciou a predikciou. V kalibračnom kroku sú zo vzoriek získané nepriame prístrojové merania, 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. Nepriame prístrojové meranie vzorky je po kalibračnom kroku použité k predikcii.¹²⁴

Aj v najjednoduchšom prípade jednorozmernej kalibrácie, keď je vzťah medzi hladinou analytu (x) a prístrojovým meraním (y) lineárny, môže byť modelovanie dokončené rôznymi spôsobmi. Jedným z prístupov, ktorý je označovaný ako klasická metóda, je štatistický model vyjadrený vzťahom (2), kde x_i je hladina analytu, y_i je inštrumentálne meranie a e_i je chyba merania.¹²⁴

$$y_i = b_1 \cdot x_i + e_i \quad (2)$$

Parameter b_1 je zvyčajne odhadovaný metódou najmenších štvorcov na referenčných hodnotách. Tento odhad môže byť vyjadrený ako $\hat{b}_1 = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \mathbf{x}^T \mathbf{y}$, kde $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ a $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)^T$. Symbol „striešky“ označuje v tomto prípade odhad (alebo predikciu) tohto množstva.¹²⁴

Druhý prístup, označovaný ako inverzná metóda, je štatistický model vyjadrený vzťahom (3), kde e_i označuje chybu merania spojenú s referenčnou hodnotou x_i . V kalibračnom kroku je modelový parameter b_2 odhadnutý regresiou najmenších štvorcov referenčných hodnôt.¹²⁴

$$x_i = b_2 \cdot y_i + e_i \quad (3)$$

Vo všeobecnosti sú regresie získané klasickou alebo inverznou metódou rozdielne, v mnohých prípadoch však tieto rozdiely nie sú dôležité. V literatúre^{125,126} prebieha rozprava o tom, ktorá metóda je preferovaná. V prípade kalibrácie s jednou vzorkou, ak sú prístrojové merania presné, je uprednostňovaná inverzná metóda.¹²⁴

Jednorozmerná kalibračná metóda môže byť s rozumnou úspešnosťou použitá v aplikáciách, kde sa nachádzajú selektívne merania, alebo ak analyt môže byť efektívne separovaný z interferencií.¹²⁴

2.5.2 Viacrozmerná kalibrácia

Viacrozmerná kalibrácia tiež pozostáva z kalibračného a predikčného kroku. V kalibračnom kroku sú získané násobné prístrojové merania z mnohých druhov (napr.: absorbancie každej vzorky v každej vlnovej dĺžke). I v tomto prípade je hladina analytu v každej vzorke určená nezávislou chemickou analýzou. Predikčný krok slúži k predpovedi hladiny analytu. Predpovedané hodnoty analytu pre každú novú vzorku ($\hat{x}$) sú získané hodnotením konkrétnych lineárnych kombinácií dostupných prístrojových meraní ($y_1, y_2, \dots, y_q$), vid' rovnica (4). (cit.¹²⁴)

$$\hat{x} = a_0 + a_1 \cdot y_1 + a_2 \cdot y_2 + \dots + a_q \cdot y_q \quad (4)$$

Individuálne kalibračné metódy sa odlišujú v hodnotách koeficientov ($a_1, a_2, \dots, a_q$) používaných k sformovaniu $\hat{x}$. K získaniu koeficientov z rovnice (4) sa používajú rozličné kalibračné metódy. V niektorých metódach počet prístrojových meraní (q) nie je väčší ako počet vzoriek v kalibračnom súbore (n). V iných metódach (napr.: metóda partial least squares PLS) je počet prístrojových meraní neobmedzený a často sa vzťahujú k plne spektrálnym metódam.¹²⁴

2.5.2.1 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).¹²⁷

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 (5), kde t_{ik} je k -tý zápis spojený s i -tou vzorkou. (cit.¹²⁴)

$$x_i = b_0 + b_1 \cdot t_{i1} + b_2 \cdot t_{i2} + \dots + b_h \cdot t_{ih} + e_i \quad (5)$$

Každý zápis obsahuje lineárnu kombináciu originálnych meraní, to je vid' rovnica (6).

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

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 (7), kde $\hat{x}$ je jednoduchá

lineárna kombinácia prístrojových meraní spojená s novou vzorkou a t_k je vyjadrená vzťahom $t_k = \gamma_{k1} \cdot y_1 + \gamma_{k2} \cdot y_2 + \dots + \gamma_{kq} \cdot y_q$. (cit.¹²⁴)

$$\hat{x} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \cdot t_1 + \hat{b}_2 \cdot t_2 + \dots + \hat{b}_h \cdot t_h \quad (7)$$

2.5.3 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 ošetrených 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 $y_{ij}^* = y_{ij} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{ij}$.¹²⁴

Táto operácia všeobecne redukuje veľkosť výsledného modelu (rovnica (8)), kde t_{ik}^* je vyjadrené vzťahom (9)

$$x_i = \hat{x} + b_1 \cdot t_{i1}^* + b_2 \cdot t_{i2}^* + \dots + b_h \cdot t_{ih}^* + e_i \quad (8)$$

$$t_{i1}^* = \gamma_{k1} \cdot y_{i1}^* + \gamma_{k2} \cdot y_{i2}^* + \dots + \gamma_{kq} \cdot y_{iq}^* \quad (9)$$

Počas predikčného kroku, merania spojené s novou vzorkou (y_j) sú podobne prevedené do množstva, ktoré je vyjadrené rovnicou (10)

$$d_j = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{ij} \quad (10)$$

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 .¹²⁴

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.^{124,128}

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.¹²⁴

2.5.4 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.¹²⁴

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.¹²⁴

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 (11), kde ($\hat{x}_i$) reprezentuje predpovedanú hodnotu i -tej vzorky použitím modelovej veľkosti h , ktorá bola vyvinutá bez použitia S_i :

$$\text{RMSCV}(h) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{ \hat{x}_i[M_{-i}(h)] - x_i \}^2} \quad (11)$$

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.¹²⁴

2.5.5 Metódy faktorovej analýzy v molekulárnej spektroskopii

Faktorová analýza je matematická technika slúžiaca k interpretácii viacrozmerného dátového súboru.^{129,130,131}

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 (12), kde d_{ij} je i -tý element spektrálnej dátovej matice j -tej zmesi v jednotke hrúbky vrstvy, ε_{ij} je i -tý bod spektra k -tej zložky a c_{kj} je koncentrácia k -tej zložky v j -tej zmesi.¹³¹

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^{N_c} \varepsilon_{ik} c_{kj} \quad \begin{array}{l} i = 1 \rightarrow N_w \\ j = 1 \rightarrow N_s \end{array} \quad (12)$$

Rovnicu (12) možno prepísať do tvaru rovnice (13), 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 $N_c \times N_s$).¹³¹

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{S}} \overline{\overline{C}} \quad (13)$$

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 (14). Táto matica je diagonalizáciou rozložená do súboru „abstraktných“ faktorov.¹³¹

$$\overline{\overline{Z}} = \overline{\overline{D}} \overline{\overline{D}}^T \quad (14)$$

Diagonálna matica $\overline{\overline{\lambda}}$ (viď rovnica (15)) 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 (16).¹³¹

$$\overline{\overline{Q}}^{-1} \overline{\overline{Z}} \overline{\overline{Q}} = \overline{\overline{\lambda}} \quad (15)$$

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{Q}} \overline{\overline{U}} \quad (16)$$

Každý prvok skutočnej matice $\overline{\overline{D}}$ je zložený z dvoch častí, viď rovnica (17), 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 (18). (cit.¹³¹)

$$d_{ij} = d_{ij}^x + e_{ij} \quad (17)$$

$$\overline{\overline{D}} = \overline{\overline{D}}^x + \overline{\overline{E}} \quad (18)$$

2.5.6 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.¹³¹

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.¹³¹

2.5.6.1 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 (19), kde c_l je koncentrácia l -tej zložky a kde k_{il} je koeficient citlivosti l -tej komponenty v i -tej spektrálnej súradnici.¹³¹

$$a_i = \sum_{l=1}^{N_C} c_l k_{il} \quad (19)$$

Rovnica (19) je platná pre každý prvok vektora $\vec{D}$, a v maticovej forme môže byť tento systém vyjadrený vzťahom (20), kde $\vec{C}$ je N_C priestorový stĺpec vektora skladajúci sa z koncentrácií jednotlivých zložiek systému a $\vec{K}$ je maticou koeficientov citlivosti, alebo „kalibračnou maticou“. Spektrá čistých zložiek sú umiestnené v jej stĺpcoch.¹³¹

$$\vec{D} = \vec{K} \vec{C} \quad (20)$$

2.6 Spektroskopické metódy

2.6.1 Molekulová spektrometria v UV a Vis oblasti

2.6.1.1 Princíp

Molekulová absorpčná spektrometria v ultrafialovej a viditeľnej oblasti sa zaoberá meraním a interpretáciou elektrónových spektier molekúl látok, ktoré absorbujú elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 200–800 nm. Látky, ktoré absorbujú iba žiarenie s vlnovou dĺžkou menšou ako 380 nm sa prejavujú ako bezfarebné. Látky absorbujúce z bieleho slnečného žiarenia vlnové dĺžky v rozsahu 380–770 nm sa prejavujú ako farebné. Skupiny, ktoré zapríčiňujú absorpciu elektromagnetického žiarenia v UV a Vis oblasti sa nazývajú chromofóry.¹³²

Elektromagnetické spektrum zahŕňa kompletnú škálu vyžarovaných energií. Tie môžu byť merané ako vlny alebo ako frekvencie. Elektromagnetické spektrum objektu je rozsah elektromagnetického žiarenia, ktoré objekt emituje, odráža alebo prepúšťa.

Ultrafialové a viditeľné žiarenie tvorí iba malú časť elektromagnetického spektra. Molekuly majú schopnosť pohlcovať elektromagnetické žiarenie iba určitých vlnových dĺžok. Príčina tohto chovania vyplýva z toho, že molekuly môžu existovať iba v určitých kvantových stavoch, ktoré sa líšia obsahom energie. Absorpciou fotónov žiarenia z ultrafialovej alebo viditeľnej oblasti elektromagnetického spektra sa zmení elektrónová konfigurácia, resp. spin elektrónu a molekula prechádza do excitovaného stavu. Energia spojená s elektromagnetickým žiarením je definovaná vzťahom (21), kde E je energia, h je Plankova konštanta a ν je frekvencia.^{132,133}

$$E = h \cdot \nu \quad (21)$$

V prípade interakcií žiarenia s látkou môže nastať množstvo procesov: odraz, rozptyl, absorpcia, fluorescencia/fosforescencia a fotochemická reakcia. Pretože svetlo je formou energie, absorpcia svetla látkou spôsobuje zvýšenie obsahu energie v molekule. V niektorých atómoch a molekulách majú fotóny ultrafialového a viditeľného svetla dostatok energie, aby spôsobili prechod medzi rozdielnymi energetickými hladinami. Vlnová dĺžka absorbovaného svetla je tá, ktorá má energiu potrebnú k prechodu elektrónov z nižšej energetickej hladiny na vyššiu energetickú hladinu.¹³³

Pri prechode svetla vzorkou, alebo pri jeho odraze, je množstvo absorbovaného svetla dané rozdielom dopadajúceho (I_0) a prepusteného žiarenia (I). Množstvo absorbovaného svetla je vyjadrené buď ako transmitancia alebo absorbancia. Podiel žiarivých tokov sa nazýva priepustnosť alebo transmitancia a je daná vzťahom (22), absorbancia je definovaná vzťahom (23) ako záporný logaritmus transmitancie. (cit.¹³³) Absorbancia je priamo úmerná koncentrácii absorbujúcej látky a hrúbke absorbujúcej vrstvy podľa Lambert-Beerovho zákona (24), kde ε_λ je molárny absorpčný koeficient, c je látková koncentrácia a l je hrúbka absorbujúcej vrstvy.¹³³

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (22)$$

$$A = -\log T \quad (23)$$

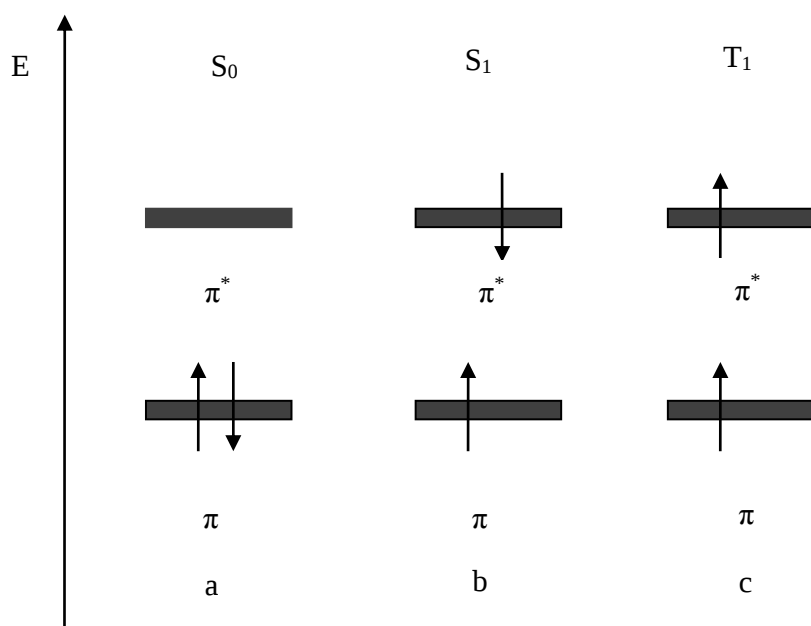
$$A = \varepsilon_\lambda c l \quad (24)$$

Molekuly, ktoré absorbujú fotóny s energiou korešpondujúcou k vlnovým dĺžkam v rozsahu 190–800 nm, sú zobrazované na UV-Vis absorpčnom spektre, ktoré je charakterizované energiou prechodu a intenzitou absorpčných pásov. Energia prechodu sa najčastejšie vyjadruje vlnovou dĺžkou λ alebo vlnčtom $\tilde{\nu}$. Intenzita pásu sa často vyjadruje ako miera absorpcie v oblasti maxima pásu, a to buď pomocou transmitancie T , absorbancie A , alebo absorpčným koeficientom $\varepsilon_{\max}$. Poloha absorpčného pásu závisí predovšetkým od typu prechodu, ktorému tento pás zodpovedá.¹³²

2.6.1.2 Typy elektrónových prechodov

Absorpcia v UV alebo Vis oblasti je spôsobená prechodmi väzbových elektrónov v molekule z molekulových orbitálov σ alebo π , prípadne neväzbových elektrónov n , do

protiväzbových molekulových orbitálov σ^* alebo π^* . Reálnosť prechodov vymedzujú výberové pravidlá. Podľa prvého sa môže pri absorpcii svetelného kvanta excitovať iba jeden elektrón. Druhé pravidlo sa vzťahuje k multiplicité elektrónového prechodu. Organické molekuly sa väčšinou vyznačujú v základnom energetickom stave spárenými elektrónmi v najvyššom obsadenom molekulovom orbitáli (HOMO). Tento stav sa označuje ako singletový S_0 . Na Obr. 16 je uvedený príklad pre elektróny π -orbitálu. Absorpciou elektrónu môže jeden z týchto elektrónov prejsť do excitovaného stavu S_1 , keď oba elektróny majú opačný spin (Obr. 16b). V tomto prípade ide o spinovo povolený prechod, a preto aj intenzita tohto pásu je najväčšia. Naopak, prechod spinovo zakázaný (Obr. 16c) poskytuje pásy s najmenšou intenzitou a zodpovedá prechodu jedného elektrónu zo singletovej základnej hladiny S_0 na tripletový excitovaný stav T_1 , keď spiny oboch elektrónov sú zhodné.¹³²



Obr. 16 π -elektrónová konfigurácia molekuly v rôznej spinovej konfigurácii: a) v základnom singletovom stave, b) v excitovanom singletovom stave, c) v excitovanom tripletovom stave.¹³²

Organická molekula obsahuje tri typy elektrónov podľa toho, v akom molekulovom orbitáli (MO) sa nachádzajú: σ , π , n . Môžu sa zúčastňovať elektrónových prechodov:

- $\pi \rightarrow \pi^*$ v zlúčeninách s násobnou väzbou a v konjugovaných zlúčeninách,
- $n \rightarrow \sigma^*$ v nasýtených zlúčeninách obsahujúcich heteroatómy O, N, S a halogény,
- $n \rightarrow \pi^*$ v zlúčeninách s voľným elektrónovým párom a π -elektrónmi,
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ v zlúčeninách absorbujúcich do 200 nm (alkány).¹³²

Tabuľka 8 Maximá absorpčných pásov zodpovedajúcich prechodom $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$.¹³²

Chromofór	Označenie prechodu	$\lambda_{\max}$, nm
C–C, C–H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	170
–C≡C–	$\pi \rightarrow \pi^*$	170
C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	170
	$n \rightarrow \pi^*$	280
C=N–	$n \rightarrow \sigma^*$	190
	$n \rightarrow \pi^*$	300
–N=N–	$n \rightarrow \pi^*$	340
C=S	$n \rightarrow \pi^*$	500
–N=O	$n \rightarrow \pi^*$	665

Prechody elektrónov $\sigma \rightarrow \sigma^$*

Potrebuje takú veľkú energiu, že ich možno pozorovať iba pri absorpcii žiarenia vo vzdialenej UV oblasti. Uhlíkovodíky, ktoré obsahujú len tieto jednoduché väzby sa výhodne používajú ako rozpúšťadlá, pretože ich spektrá nemajú praktický význam.¹³²

Prechody elektrónov $n \rightarrow \sigma^$*

Pre tieto typy prechodov je v molekule nutná prítomnosť atómov s voľnými elektrónovými pármami (O, N, S, I, Br, Cl). Excitácia týchto elektrónov nie je tak energeticky náročná ako predchádzajúci typ. Namerané spektrá vykazujú absorpciu okolo 200 nm a pravdepodobnosť tohto prechodu nie je veľká.¹³²

Prechody elektrónov $\pi \rightarrow \pi^$*

Tieto prechody sú charakteristické pre zlúčeniny s násobnými väzbami. V prípade konjugovaných násobných väzieb dochádza k batochrómnu posunu maxima absorpčného pásu a k hyperchrómnu posunu jeho intenzity. Čím je konjugovaný systém väzieb dlhší, tým viac sa maximum absorpcie posúva k väčším vlnovým dĺžkam. Tieto prechody sú významné pre aromatické zlúčeniny, ktoré obsahujú väčší počet kondenzovaných jadier. Ak sa v molekule nachádza rozsiahly systém konjugovaných nenasýtených väzieb, potom je energia prechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ tak malá, že príslušné pásy sa prejavajú až vo viditeľnej oblasti (a látky sú farebné).¹³²

Prechody elektrónov $n \rightarrow \pi^$*

K týmto prechodom dochádza, ak je v molekule okrem dvojitych väzieb s nimi v konjugácii i atóm s voľným elektrónovým párom. Ide o menej energeticky náročný a menej intenzívny prechod ako $\pi \rightarrow \pi^*$ prechod a zlúčeniny obsahujúce takéto skupiny majú maximum tiež pri väčšej vlnovej dĺžke.¹³²

CT (charge-transfer) prechody

Výraznú absorpciu v UV a Vis oblasti spektra vykazujú početné dvojice anorganických a organických látok, z ktorých jedna sa správa ako donor (D), druhá ako akceptor (A) elektrónov a vzájomne reagujú na výmeny elektrónov a vznik komplexu D–A. Tieto látky sa správajú ako Lewisove kyseliny alebo zásady a aj ako oxidačno-redukčné systémy. Ak komplex D–A prijme fotón, potom sa v jeho elektrónovom absorpčnom spektre objaví pás, ktorý súvisí s prechodom elektrónu zo základného väzbového π -orbitálu donora do protiväzbového orbitálu akceptora. Tento prechod je energeticky výhodnejší než prechod samotných zložiek. Príslušný absorpčný pás má maximum absorpcie pri inej vlnovej dĺžke, než sú maximá absorpcie zložiek komplexu, čo sa môže prejaviť zafarbením pôvodne nezafarbených roztokov.¹³²

2.6.1.3 Interpretácia UV-Vis spektier

Mnohé organické zlúčeniny absorbujú žiarenie v ultrafialovej a viditeľnej oblasti spektra. Oblasť s vlnovými dĺžkami 400–800 nm je viditeľná oblasť, vnímateľná ľudským okom. Blízka ultrafialová oblasť je pri vlnových dĺžkach 200–400 nm a ďaleká je pod 200 nm. (cit.¹³⁴)

Batochrómny posun (červený posun) znamená posun k dlhším vlnovým dĺžkam, je zapríčinený substituentmi alebo rozpúšťadlami. Hypsochrómny posun (modrý posun) je posun absorpcie ku kratším vlnovým dĺžkam vplyvom substituentov alebo rozpúšťadla. Zvýšenie alebo zníženie intenzity absorpcie sa nazýva hypochrómny, resp. hyperchrómny efekt.^{132,134}

Hlavný význam ultrafialovej spektroskopie v organickej chémii je v dôkaze konjugovaného systému. Všeobecne platí, že zvýšením konjugácie sa posúva hodnota maximálnej vlnovej dĺžky $\lambda_{\max}$ k dlhším vlnovým dĺžkam a súčasne sa zvyšuje aj intenzita absorpcie.¹³⁴

Izolované dvojité väzby

Absorpcie izolovaných dvojitých väzieb sú mimo oblasti bežných prístrojov. Substitúciou vodíkových atómov alkylovými skupinami sa absorpcia posúva k dlhším vlnovým dĺžkam. Symetrickú dvojitú väzbu nemožno spoľahlivo identifikovať IČ spektroskopiou, ale údaje získané ultrafialovou spektroskopiou jasne poukazujú na jej prítomnosť v molekule organickej zlúčeniny. Konjugácia dvojitej väzby s heteroatómom posúva absorpciu k dlhším vlnovým dĺžkam.¹³⁴

Konjugované diény, triény a polyény

Silné absorpcie (prechody $\pi \rightarrow \pi^*$) konjugovaných diénov možno pozorovať v blízkej oblasti ultrafialového žiarenia. Takéto diény možno ľahko rozlíšiť od izolovaných diénov. So zvyšovaním konjugácie ďalšími nenasýtenými skupinami sa posúva absorpcia k dlhším vlnovým dĺžkam. So zvyšovaním počtu konjugovaných dvojitých väzieb sa rozdiely vo vlnových dĺžkach zmenšujú.¹³⁴

Keď je diénový chromofor v kruhovom systéme, prejavuje sa absorpcia pri dlhších vlnových dĺžkach v porovnaní s acyklickými diénmi. So zväčšovaním veľkosti kruhu sa $\lambda_{\max}$ znižuje.¹³⁴

Alkíny

Jednoduché alkíny silne absorbujú v oblasti približne 175 nm. Okrem toho na ich spektrách vidieť niekoľko slabších pásov v oblasti 200–240 nm. Pri konjugovaných alkínoch je absorpčný pás pri vlnovej dĺžke 219 nm, ktorý má na strane dlhších vlnových dĺžok výstupok. Konjugácia dvoch alebo viac trojitých väzieb v zlúčeninách zapríčiňuje veľmi charakteristické spektrá z dvoch pásov, ktoré sú so zvyšujúcou sa konjugáciou posunuté k dlhším vlnovým dĺžkam, pričom absorpčný pás pri dlhších vlnových dĺžkach je trochu slabší.¹³⁴

Karbonylové zlúčeniny

Jednoduché ketóny a aldehydy slabo absorbujú v oblasti 270–300 nm (prechod $n \rightarrow \pi^*$), pričom aldehydy absorbujú pri trochu dlhších vlnových dĺžkach než príslušné ketóny. Aj keď sú tieto absorpčné pásy slabé, umožňujú rozlíšiť aldehydy a ketóny od esterov a laktónov, ktoré v tejto oblasti neabsorbujú. Pretože absorpčné pásy nasýtených aldehydov a ketónov sú slabé, pri skúmaní ich štruktúry sa často využívajú spektrá ich derivátov. Rovnako ako pri diénoch α, β -nenasýtené aldehydy a ketóny silne absorbujú v oblasti 210–260 nm (prechod $\pi \rightarrow \pi^*$) a pás $n \rightarrow \pi^*$ sa pozoruje pri 310–350 nm. (cit.¹³⁴)

Karboxylové kyseliny

Na spektrách týchto zlúčenín možno pozorovať absorpciu (prechod $n \rightarrow \pi^*$) pri vlnovej dĺžke 200 nm. V mnohých prípadoch túto absorpciu ťažko rozoznať, pretože sa často prejavuje len ako výstupok na silnejšom páse pri dlhších vlnových dĺžkach. Na štruktúrne vyhodnocovanie nie je pás vhodný. Konjugácia karboxylovej a karbalkoxylovej skupiny s dvojitou väzbou zapríčiňuje silnú absorpciu (prechod $\pi \rightarrow \pi^*$) v oblasti 200–230 nm. (cit.¹³⁴)

Zlúčeniny obsahujúce násobne viazaný dusík alebo síru

V spektrách zlúčenín obsahujúcich dusík sa nachádzajú slabé pásy (zakázané prechody $n \rightarrow \pi^*$). Konjugácia voľného elektrónového páru dusíkového atómu s π -elektrónmi násobnej väzby zapríčiňuje silnú absorpciu (prechod $\pi \rightarrow \pi^*$).¹³⁴

Podobne sa zistila slabá absorpcia v spektrách zlúčenín s izolovanými skupinami C=S, ale tieto absorpcie sa prejavili pri dlhších vlnových dĺžkach ako absorpcie skupín C=O. (cit.¹³⁴)

Nasýtené zlúčeniny obsahujúce heteroatómy

Pretože absorpčné maximá väčšiny nasýtených kyslíkových a chlórových zlúčenín sa nachádzajú pod vlnovou dĺžkou 200 nm, je možné tieto zlúčeniny použiť ako rozpúšťadlá látok pre blízku ultrafialovú spektroskopiu.¹³⁴

Aromatické zlúčeniny

Na ultrafialových absorpčných spektrách väčšiny aromatických benzenoidných zlúčenín sa pozorujú tri absorpčné pásy, niekedy označované ako pásy I, II a III. Všetky tieto absorpčné pásy zapríčinili prechody $\pi \rightarrow \pi^*$. Na spektre benzénu sú dva intenzívne pásy pri vlnovej dĺžke 184 nm a 204 nm. Tretí pás v oblasti 254 nm má jemnú štruktúru, ak je spektrum namerané v plynnom stave a je omnoho slabší. Alkylové substituenty a halogény sa vyznačujú malým batochrómnym efektom na II a III. páse, ale majú nepatrný vplyv na ich intenzitu. Iné substituenty ako $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_2$, $-\text{NH}_2$ sa prejavujú väčším batochrómnym efektom ako predchádzajúce substituenty, a tak isto zvyšujú intenzitu pásu. Nenasýtené skupiny ako eténové, etínové, kyanidové, aldehydické, karboxylové, nitroskupiny apod., sa vyznačujú rovnakým efektom ako predchádzajúce skupiny, iba trochu menším. Ak sú na benzénový kruh naviazané dve takéto skupiny, potom sa II. pás tak veľmi posúva, že III. pás na spektre nevidieť.¹³⁴

Pri disubstituovaných derivátoch výsledný efekt obidvoch skupín závisí od elektrónového typu substituentu a ich relatívnej orientácie. Prítomnosť objemných substituentov v *o*-polohe značne znižuje intenzitu pásu nábojovo-prenosných prechodov (CT-prechodov), čo môže spôsobiť až úplne zmiznutie pásu v spektre.¹³⁴

Spektrá lineárnych systémov polykondenzovaných aromatických uhl'ovodíkov sú veľmi podobné spektrám benzénových uhl'ovodíkov. So zvyšovaním počtu kruhov sa hodnota λ_{max} posúva k dlhším vlnovým dĺžkam.¹³⁴

Nenzenoidné aromatické zlúčeniny

Do tejto skupiny zlúčenín patrí napríklad tropolón, či azulén a ich deriváty. Spektrá týchto zlúčenín sa podobajú spektrám benzénových derivátov, ale pozoruje sa na nich značný posun absorpcie k dlhším vlnovým dĺžkam.¹³⁴

Heterocyklické aromatické zlúčeniny

Spektrá jednoduchých šesťčlankových heterocyklických zlúčenín sa približne podobajú spektrám benzenoidným v tom, že obsahujú intenzívny absorpčný pás v oblasti 190–240 nm a série slabých pásov v oblasti 230–300 nm. Tieto spektrá sa však líšia od spektier benzenoidných zlúčenín tým, že intenzita III. pásu je oveľa vyššia. Okrem toho sa pri heterocyklických zlúčeninách vyskytuje ďalšia absorpcia pri dlhších vlnových dĺžkach zapríčinená prechodmi $n \rightarrow \pi^*$ v dôsledku prítomnosti voľného elektrónového páru na heteroatóme. Táto absorpcia sa prejavuje napr. ako výstupok pri vlnovej dĺžke 270 nm v prípade pyridínu. Spektrá päťčlankových heterocyklických kruhov sa veľmi líšia od spektier benzenoidných zlúčenín.¹³⁴

2.6.1.4 Komponenty obsiahnuté v spektrofotometroch

UV-Vis spektrofotometer je zariadenie určené na meranie transmitancie alebo absorbancie vzorky ako funkcie vlnovej dĺžky elektromagnetického žiarenia. Každý spektrofotometer obsahuje:

1. zdroj generujúci širokopásmové elektromagnetické žiarenie,
2. disperzné zariadenie slúžiace na selekciu určitého vlnového pásu (vlnovej dĺžky) zo širokopásmového žiarenia,

3. priestor pre vzorku,
4. jeden alebo viac detektorov na meranie intenzity ožiarenia,
5. komponenty ako šošovky alebo zrkadlá, ktoré usmerňujú svetlo cez zariadenie.

Ako *svetelný zdroj* sa bežne používa deutériová alebo wolfrámo-halogénová výbojka. Deutériové výbojky poskytujú dobrú intenzitu najmä v UV oblasti. Časom však ich intenzita plynule klesá. Takéto lampy majú typickú dobu využitia (čas, za ktorý klesne intenzita na polovicu počiatočnej hodnoty intenzity) približne 1000 hodín. Oproti tomu, wolfrámo-halogénové výbojky majú dobu využitia približne 10 000 hodín a poskytujú dobrú intenzitu ako v UV, tak i vo Vis oblasti spektra. Väčšina spektrofotometrov obsahuje oba typy výbojok.¹³³

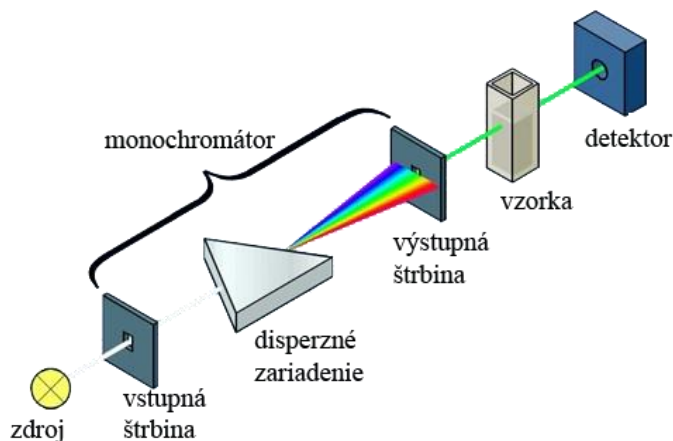
V UV-Vis spektrofotometroch sa ako *disperzné zariadenia* používajú buď hranoly alebo holografické mriežky. Hranoly sú jednoduché a nie príliš drahé, ale výsledný rozptyl je uhlovo nelineárny, a navyše je uhol rozptylu citlivý na zmenu teploty. Moderné spektrofotometre sú preto vybavené holografickými mriežkami. Svetlo dopadajúce na mriežku je odrazené v rôznych uhloch v závislosti na vlnových dĺžkach. Pri mriežkach je však nutné použiť filtre, pretože odrážajú svetlo v skupinách, ktoré sa prekrývajú.¹³³

Detektory sú súčasťou spektrofotometrov, aby konvertovali svetelný signál na elektrický. Objektívne hodnotenie veľkosti absorpcie sa uskutočňuje práve za použitia fotoelektrických detektorov (fotočlánkov) citlivých na ultrafialové a viditeľné žiarenie, často s výstupom na registračné zariadenie. Moderné prístroje umožňujú meranie absorbancie v rozsahu 0,1 až 4,0 jednotky absorbancie (závislosť $A = f(\lambda)$), okrem toho môžu registrovať deriváciu rôzneho stupňa uvedenej závislosti, čo umožňuje lepšie rozlíšenie jednotlivých pásov.^{132,133}

2.6.1.5 Druhy spektrofotometrov

Konvenčný spektrofotometer

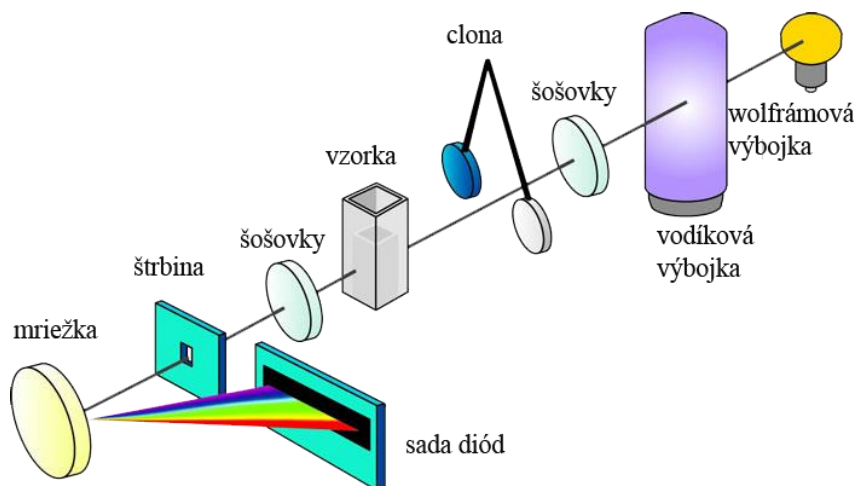
Pri konvenčnom spektrofotometri s jedným zväzkom lúčov (Obr. 17) je polychromatické svetlo zo zdroja sústredené do vstupnej štrbiny monochromátoru, ktorý selektívne prenáša úzky pás svetla. Toto svetlo následne prechádza cez oblasť vzorku do detektoru. Absorbancia vzorky je získaná tak, že intenzita svetla zachytená na detektor bez vzorky (dopadajúce žiarenie) je porovnaná s intenzitou svetla prechádzajúcou cez vzorku (prepustené žiarenie).¹³³



Obr. 17 Usporiadanie komponent v konvenčnom jednolúčovom spektrofotometri.¹³⁵

Spektrofotometer diódovým poľom

Spektrofotometer diódovým poľom (Obr. 18) je navrhnutý tak, že polychromatické svetlo zo zdroja je sústredené do vstupnej štrbiny polychromátoru, ktorý svetlo rozptýli na svetelné diódy a každá z diód meria úzky pás spektra. Vlnový rozsah svetla detekovaný diódou je rovný veľkosti vstupnej štrbiny polychromátoru a veľkosti diódy. Kým sa nezačne meranie, musí byť použitý uzáver, aby sa minimalizovala možnosť fotochemických reakcií. Pri meraní sa uzáver automaticky otvorí, aby mohlo svetlo prechádzať cez vzorku na sadu diód. Absorbancia vzorky je potom získaná ako v predchádzajúcom prípade.¹³³



Obr. 18 Usporiadanie komponent v spektrofotometri diódovým poľom.¹³⁶

2.6.2 IČ spektroskopia

2.6.2.1 Vibrácie molekúl

Molekulu je možné si predstaviť ako systém hmoty spojený väzbami, ktoré majú vlastnosti podobné pružine. Najjednoduchším príkladom je dvojatómová molekula. Takéto molekuly majú tri translačné stupne voľnosti a dva rotačné stupne voľnosti. Atómy v molekulách majú tiež relatívny vzájomný pohyb, napr.: môže sa meniť dĺžka väzby alebo sa môže atóm presúvať preč z jeho súčasnej polohy. Takýmto pohybom sa hovorí vibrácie. Vibrácie zahŕňajú buď zmenu v dĺžke väzby (valenčné vibrácie) alebo v uhle väzby (deformačné vibrácie). Pri dvojatómových molekulách existuje iba jeden druh vibrácie, a to valenčná vibrácia.^{137,138}

Viacatómové molekuly obsahujúce väčší počet (N) atómov, majú $3N$ stupne voľnosti. Rozlišujú sa dve skupiny trojatómových molekúl, a to lineárne a nelineárne. V oboch prípadoch je celkový počet stupňov voľnosti $3N$ a počet translačných stupňov voľnosti 3. Počet rotačných a vibračných stupňov voľnosti sa pre obe skupiny líši. Lineárne molekuly majú 2 rotačné stupne voľnosti a $3N - 5$ vibračných stupňov. V prípade nelineárnych molekúl je počet rotačných stupňov voľnosti 3 a vibračných $3N - 6$. (cit.^{137,138})

K objasneniu frekvencií vibračných módov sa používajú dva koncepty: pevnosť väzby a hmotnosti viazaných atómov. Pevnosť väzby je charakterizovaná úmernosťou konštanty, ktorá sa označuje ako silová konštanta väzby (k). Redukovaná hmotnosť (m) poskytuje užitočný spôsob zjednodušenia výpočtov a možno ju vyjádriť vzťahom (25). Rovnica (26) vyjadruje vzťah medzi silovou konštantou väzby, redukovanou hmotnosťou a frekvenciou absorpcie.^{137,138}

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (25)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (26)$$

Molekula môže absorbovať iba také dopadajúce infračervené žiarenie, ktorého energia zodpovedá príslušným vibračným a rotačným prechodom, ktoré sú pre rôzne skupiny atómov rôzne. To znamená, že vibračný pohyb určitej malej časti molekúl sa zvyšuje, kým zvyšok molekúl zostáva neovplyvnený.¹³⁷

2.6.2.2 Infračervené spektrum

Infračervená spektroskopia je technika založená na vibráciách atómov v molekulách a zvyčajne sa rozdeľuje na tri oblasti:

- blízka (4000–12000 cm⁻¹),
- stredná (200–4000 cm⁻¹),
- ďaleká (10–200 cm⁻¹). (cit.¹³⁴)

Infračervené spektrum je získané prechodom žiarenia cez vzorku a stanovením, ktorá frakcia dopadajúceho žiarenia je absorbovaná ako špecifická energia. Princípom infračervenej spektroskopie je absorpcia infračerveného žiarenia molekulami látok. Infračervené žiarenie je súčasťou elektromagnetického spektra, má väčšiu vlnovú dĺžku a nižšiu energiu ako UV a Vis žiarenie. Pokrýva časť elektromagnetického spektra v intervale medzi 0,78 a 1000 μm. Bežne používanou jednotkou v infračervenej spektroskopii je vlnčet (cm⁻¹). Výhodou tejto jednotky je, že je lineárna s energiou, pretože počet vln na 1 cm dĺžky je daný vzťahom (27), kde λ je vlnová dĺžka, c je rýchlosť svetla vo vákuu a ν je frekvencia.^{137,138}

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (27)$$

Absorpcia infračerveného žiarenia spôsobuje prechody medzi vibračnými energetickými hladinami. Ak nastane prechod molekuly zo základného vibračného stavu ($n = 0$) do prvého excitovaného stavu ($n = 1$), hovorí sa o základnom prechode, a vlnčet tohto prechodu je vyjadrý vzťahom (28), kde x_a je konštanta anharmonicity.¹³⁸

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 1) = \frac{\nu_0}{c} [1 - 2x_a] \quad (28)$$

$$I_{\text{IR}} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \quad (29)$$

Sú tiež povolené prechody zo základného stavu do vyšších excitovaných stavov ($n = 2, 3, 4, \dots$), ide o vyššie harmonické vibračné prechody, tzv overtones.¹³⁸ Aby nastalo zvýšenie absorpcie infračerveného žiarenia, musí sa pri vibrácii zmeniť dipólový moment molekuly. Čím väčšia zmena nastane, tým je intenzívnejší absorpčný pás v spektre.¹³⁷

Intenzita infračerveného absorpčného pásu (29) je úmerná druhej mocnine zmeny molekulového elektrického dipólového momentu μ spôsobenej normálovou súradnicou q . (cit.¹³⁸)

2.6.2.3 Interpretácia IČ spektier

Infračervené spektrá obsahujú množstvo absorpčných pásov, ktoré prislúchajú jednotlivým väzbám a skupinám atómov a sú použiteľné na charakterizáciu a identifikáciu zlúčenín. Frekvencia vibrácií a teda aj frekvencia (resp. vlnôčet) žiarenia absorbovaného molekulou je daná druhom atómov, druhom väzby a priestorovým usporiadaním molekuly.¹³²

Infračervené spektrum možno rozdeliť na dve hlavné časti. V oblasti spektra nad 1500 cm^{-1} sa nachádzajú absorpčné pásy funkčných skupín. Vlnôčty absorbujúcich funkčných skupín sú pomerne špecifické. Táto oblasť spektra sa nazýva oblasťou valenčných vibrácií a jej rozsah je $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Druhou časťou je oblasť deformačných vibrácií. Táto časť spektra sa nachádza v rozmedzí vlnôčtov $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ a často sa označuje ako oblasť odtlačkov prstov. Tento názov získala preto, že pásy v tejto oblasti charakterizujú molekulu ako celok. Súbor frekvencií je tu plne charakteristický pre každú zlúčeninu, čo sa často využíva pri identifikácii neznámych látok.¹³⁹ Tabuľka 9 uvádza prehľad valenčných i deformačných vibrácií a k nim prislúchajúce funkčné skupiny či zlúčeniny, ktoré sú pravdepodobne prítomné vo farbonosných zložkách atramentov.

Tabuľka 9 Všeobecný prehľad funkčných skupín a zlúčenín pravdepodobne prítomných v atramentoch.¹³⁹

Oblasť [cm^{-1}]	Skupina	Možné zlúčeniny
3700–3100	–OH	Alkoholy, aldehydy, karboxylové kyseliny
	–HN	Amidy, amíny
	$\equiv\text{C–H}$	Alkíny
3100–3000	$=\text{C–H}$	Aromatické zlúčeniny
	$-\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-$	Alkény alebo nenasýtené cyklické zlúčeniny
3000–2800	$-\text{CH}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$	Alifatické skupiny
2800–2600	–CHO	Aldehydy
2700–2400	–POH	Zlúčeniny fosforu
2400–2000	$-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrily
	$-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	Azidy
	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Alkíny
1870–1650	$\text{C}=\text{O}$	Acyhalogenidy, aldehydy, amidy, aminokyseliny, anhydridy, karboxylové kyseliny, estery, ketóny, laktámy, laktóny, chinóny
1650–1550	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, NH	Nenasýtené alifatické skupiny, aromáty, nenasýtené heterocykly, amidy, amíny, aminokyseliny
1550–1300	NO_2	Nitro zlúčeniny
	CH_3 , CH_2	Alkány, alkény, atď.
1300–1000	C–O–C , C–OH	Étery, alkoholy, cukry
	$\text{S}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, C–F	Zlúčeniny síry, fosforu a fluóru
1000–800	Si–O , P–O	Organosilikóny a zlúčeniny fosforu

1000–650	=C–H –NH	Alkény, aromatické zlúčeniny Alifatické amíny
800–400	C–halogen Aromatické jadrá	Halogénové zlúčeniny Aromatické zlúčeniny

Elementárny uhlík

Pravdepodobne najpoužívanejším čiernym farbivom v atramentoch je uhlík. Elementárny uhlík nevykazuje v infračervenej oblasti ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) žiadne pásy, napriek tomu je možné ho na základe IČ spektra detekovať. Uhlík je silný absorbér IČ žiarenia spôsobujúci rozptyl v spektre, výsledkom toho je ostro naklonené pozadie. Rozptyl v spektre je závislý na veľkosti častíc.¹⁴⁰

Amíny

Amíny dávajú v IČ spektrách veľmi charakteristické absorpčné pásy. Pre primárne amíny ($-\text{NH}_2$) je charakteristický dublet v oblasti spektra $3450\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, sekundárne amíny ($>\text{NH}$) sa vyznačujú jednoduchým píkom v spektrálnej oblasti približne 3350 cm^{-1} a terciárne amíny ($>\text{N}-$) nevykazujú v IČ spektrách žiadne pásy. Pozícia a intenzita pásov amino skupín sa líši na základe prostredia, v ktorom sa amíny nachádzajú. V slabých roztokoch sú IČ pásy ostré a posunuté smerom k vyšším vlnočtom. Podobne ostré pásy sa objavujú i v pevných látkach, kde je amino skupina navyše stericky tienená. Aromatické amíny a amidy vykazujú silné pásy v spektrách jednoduchých molekúl. Alifatické amíny a čiastočne alifatické sekundárne amíny majú pomerne slabé pásy, ktoré možno vidieť iba v spektrách veľmi malých molekúl.¹⁴⁰

Ďalšie charakteristické skupiny, ktoré možno nájsť v spektrách farbív, sú soli amínov ($-\text{NH}_2^+$, $>\text{NH}^+$), ktorých pásy sa nachádzajú v oblasti $3500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ IČ spektra. Azo skupiny ($-\text{N}=\text{N}-$) poskytujú v IČ oblasti iba veľmi slabé píky. Do tejto skupiny možno tiež zaradiť diazóniové soli, ktoré sú v IČ spektrách charakterizované ostrými pásmi v oblasti $2305\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$. (cit.¹⁴⁰)

Kyano a nitro skupiny

Skupiny obsahujúce dusík, kyano ($-\text{CN}$) a nitro ($-\text{NO}_2$), majú veľmi charakteristické pásy v IČ oblasti spektra. Kyano skupina má pás v oblasti približne $2240\text{--}2225\text{ cm}^{-1}$, ktorého intenzita a pozícia je závislá na tom, či je skupina aromatická alebo alifatická. Alifatická skupina dáva pomerne slabé píky, ktoré nie sú vždy celkom zrejme. Aromatické skupiny majú intenzívny pík v malých molekulách, ale v spektrách veľkých molekúl sú ich píky často príliš slabé.¹⁴⁰

Nitro skupiny poskytujú intenzívne signály v IČ oblasti. Pás v oblasti $1565\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ sa v IČ spektre nachádza v dôsledku nesymetrických vibrácií, kým pás v oblasti 1380 cm^{-1} je v spektre vďaka symetrickým vibráciám.¹⁴⁰

Karboxyláty/Sulfónany

Skupiny karboxylových kyselín ($-\text{COOH}$) sú obsiahnuté vo forme solí v molekulách farbiva, pretože výrazne zvyšujú rozpustnosť farbív vo vode. V infračervenom spektre $-\text{OH}$ skupiny voľnej kyseliny, ktoré sú silne vodíkovo viazané poskytujú široké pásy v oblasti

3500–2500 cm^{-1} . Pás karbonylu sa objavuje v oblasti približne 1700 cm^{-1} . V prípade tvorby solí sa stratia pásy vodíkovej väzby a karbonylový pás je posunutý k oveľa nižším vlnočtom. Tieto skupiny majú v IČ spektrách dva pásy, ktoré sa objavujú ako široko oddelené dublety. Vyšší z pásov vzniká v dôsledku nesymetrických vibrácií a jeho pozícia sa mení v širokej oblasti spektra (1650–1500 cm^{-1}) v závislosti od organickej kyseliny i od veľkosti kovového iónu. Druhý pás, ktorý vznikol v dôsledku symetrických vibrácií sa nachádza v IČ spektre približne v oblasti 1400 cm^{-1} . (cit.¹⁴⁰)

Aromatické sufónové kyseliny bývajú tiež obsiahnuté v molekulách farbív, aby zvýšili ich rozpustnosť vo vode a dávajú podobne silné pásy vodíkovej väzby v IČ spektrách ako karboxyláty. Zásluhou O=S=O vibrácií sú v IČ spektrách viditeľné charakteristické triplety v oblasti 1250–1000 cm^{-1} . Pri tvorbe solí sa zredukujú pásy vodíkovej väzby, ale široký pás –OH väzby sa môže v spektre vyskytovať vďaka prítomnosti molekuly vody. Pri tvorbe solí pásy sulfo skupín (O=S=O) vykazujú v spektre malý alebo nevykazujú žiadny posun. Infračervené absorpčné pásy sa ale významne líšia v závislosti od metódy prípravy vzoriek.¹⁴⁰

Ketóny, chinóny, chinakridóny a antrachinóny

V malých molekulách poskytujú karbonylové skupiny silné pásy často dominujúce celému spektru. V molekulách farbív sú tieto skupiny často pripojené k jednému alebo viacerým aromatickým alebo naftalénovým jadrom, čím sa stávajú menej dominantnými.¹⁴⁰

Chinóny, obsahujúce keto skupiny, sú nositeľmi farebnosti farbív. V IČ spektrách sa karbonylový pás v alifatických ketónoch objavuje v oblasti približne 1700 cm^{-1} , v benzofenóne (difenylketón) je pás posunutý nižšie k oblasti 1660 cm^{-1} , kým v jadrách chinónov je pás často posunutý buď k oblasti 1600 cm^{-1} , ale môže byť posunutý aj nižšie k 1550 cm^{-1} . Tieto chinónové pásy sa v spektrách ťažko rozoznávajú, obzvlášť ak sú pripojené ku komplexným aromatickým pásom. Dve najbežnejšie štruktúry obsahujúce chinóny sú chinakridónové pigmenty a antrachinónové farbivá. Veľa antrachinónových farbív obsahuje množstvo skupín sufónových kyselín, ktoré potom dominujú v spektrách týchto molekúl.¹⁴⁰

Triazínové skupiny

Triazínové jadrá sú skupinou veľmi často zodpovednou za tautomerizmus vo farbivách. Táto skupina má charakteristický silný pík v oblasti 1550 cm^{-1} IČ spektra v dôsledku vibrácií jadra v rovine. Ďalšie skupiny, ktoré poskytujú v IČ spektrách píky podobného tvaru a pozície sú deriváty amidov, nitro skupiny a soli karboxylových kyselín. Tieto skupiny však majú obvykle ďalšie píky v iných oblastiach IČ spektra, ktoré potvrdzujú ich prítomnosť v molekule. Triazínové skupiny môžu byť monitorované ako samostatné intermediáty alebo môžu byť začlenené do molekuly farbiva. Jadro môže obsahovať rôzne substituenty, ktoré významne ovplyvňujú spektrum.¹⁴⁰

Azozlúčeniny

Pri niektorých azozlúčeninách sa absorpcia skupiny N=N prejavuje v oblasti 1575–1630 cm^{-1} . Pri aromatických, nenasýtených a niektorých heterocyklických azozlúčeninách (napr. triazoly, tetrazoly a i.) je veľmi ťažké určiť vlnočty pásov valenčných vibrácií N=N, pretože dochádza k spriahnutiu vibrácií.¹³²

2.6.2.4 Druhy spektrofotometrov

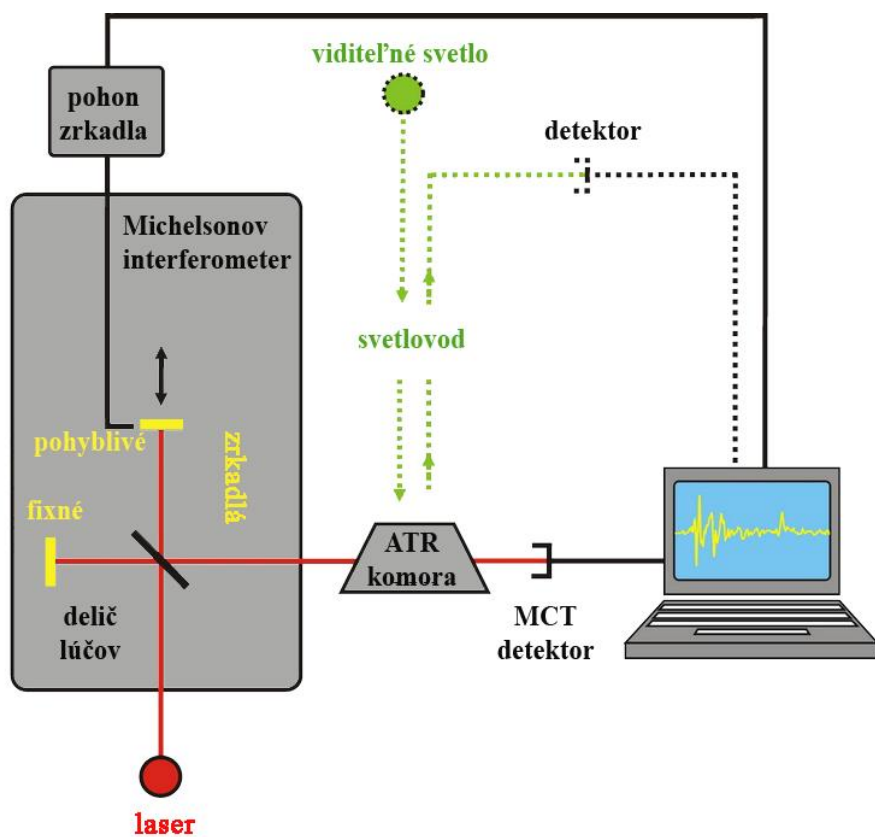
Existujú dva druhy infračervených spektrofotometrov: disperzné spektrofotometre a spektrofotometre s Fourierovou transformáciou (FTIR).¹³⁷

Disperzné spektrofotometre

Tieto druhy spektrofotometrov sú konštrukčne staršie. Pracujú na princípe rozkladu použitého infračerveného žiarenia v hranolovom alebo mriežkovom monochromátore. Pre elimináciu absorpcie atmosférického CO₂ a H₂O je v disperzných spektrofotometroch používaná sústava dvoch zväzkov lúčov. Napriek tomu sú tieto typy spektrofotometrov limitované konštrukciou monochromátoru, a preto sú nahradzované spektrofotometrami FTIR.¹³⁷

Spektrofotometre s Fourierovou transformáciou

FTIR spektrofotometre (Obr. 19) používajú namiesto monochromátoru Michelsonov interferometer. Pri spektrofotometroch s Fourierovou transformáciou prechádza svetlo zo zdroja cez interferometer, ďalej cez vzorku a následne dosiahne detektor. Po zosílení signálu sú data zo zosilovača konvertované do digitálnej formy a následne prenesené do počítača. Michelsonov interferometer na princípe interferencie zosilňuje alebo zoslabuje žiarenie z polychromatického zdroja. Jedna časť lúča, ktorá dopadá na polopriepustný delič lúčov (z KBr) sa od neho odráža na pevné zrkadlo, kde sa opäť odráža a vracia sa späť k deliču lúčov. Druhá časť lúča cez polopriepustný delič lúčov prechádza, odráža sa od pohyblivého zrkadla späť a od polopriepustného deliča lúčov sa odráža dole. V tomto mieste sa stretáva s prvou časťou lúča a interferuje s ňou. Interferenciou sa zosilňujú lúče, ktoré sa stretávajú vo fáze. Postupne sa mení vzdialenosť pohyblivého zrkadla, a tým aj vlnovej dĺžky zosileného žiarenia. Spracovávaný signál počítač upraví matematickým postupom, ktorému sa hovorí Fourierova transformácia na absorpčné infračervené spektrum.¹³⁷



Obr. 19 Usporiadanie komponent v spektrofotometri s Fourierovou transformáciou.¹⁴¹

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité zariadenia a chemikálie

3.1.1 Zariadenie a vybavenie laboratória

6. Epson Stylus Photo P50
7. Hewlett-Packard Designjet 500ps
8. Materiálová tlačiareň FujiFilm Dimatix
9. Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S
10. Original Hanau Suntest KI2620
11. Spektrofotometer X-Rite i1
12. UV/Vis/NIR spektrofotometer Lambda 950
13. IČ spektrofotometer BRUKER IFS 66/5
14. Vákuová sušička Kambič
15. Ocean Optics Red Tide USB650

3.1.2 Chemikálie

- Bromid draselný

3.1.3 Atramenty

3.1.3.1 *Farbivové atramenty, MIS Associates, Inc.*

- Black ESC-R200-4-K (MIS Dyebase)
- Cyan ESC-R200-4-C (MIS Dyebase)
- Light Cyan ESC-R200-4-LC (MIS Dyebase)
- Magenta ESC-R200-4-M (MIS Dyebase)
- Light Magenta ESC-R200-4-LM (MIS Dyebase)
- Yellow ESC-R200-4-Y (MIS Dyebase)

3.1.3.2 *Farbivové atramenty, Epson Claria Photographic Ink*

- Black T0801
- Cyan T0802
- Light Cyan T0805
- Magenta T0803
- Light Magenta T0806
- Yellow T0804

3.1.3.3 *Farbivové atramenty, HP invent*

- HP ink Black82
- HP ink Cyan82
- HP ink Magenta82
- HP ink Yellow82

3.1.4 Použité papiere

- Ilford Gallerie Smooth Gloss, 290 g m⁻²

3.1.5 Použitý software

- Microsoft® Office Word 2010
- Microsoft® Office Excel 2010
- Origin® 8.6
- Adobe® Photoshop® CS2 9.0
- Software OPUS 6.5
- UV WinLab software
- Gretag Macbeth™ KeyWizard 2.5
- Matlab 7.1
- Ocean Optics Spectra Suite

3.2 Príprava vzoriek

3.2.1 Príprava KBr tabletiiek

K štúdiu zmien v elektrónovej a molekulovej štruktúre čistých atramentov boli pripravené KBr tablety, ako zmes KBr prášku a suchého atramentu (Obr. 20). Na prípravu KBr tablet bolo nevyhnutné kompletne vysušiť vybrané druhy čistých atramentov (kap 3.1.3), 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.



Obr. 20 Zmes KBr prášku s čistým vysušeným atramentom.

Každý atrament bol samostatne nanesený na Petriho misku sušený a vo vákuovej sušičke za zníženého tlaku a zvýšenej teploty (Obr. 21). 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 tretej miske pripravená jemná zmes KBr prášku a atramentu. Z danej zmesi bola následne vylisovaná KBr tableta v lisovacom laboratórnom zariadení (Obr. 21). Pre každý set CMYK atramentov boli pripravené minimálne dve tablety z každej farby (Obr. 22), pretože v priebehu merania mohlo dôjsť k ich poškodeniu.



Obr. 21 Vľavo: lisovacie zariadenie na prípravu tabliet. Vpravo: vákuová sušička Kambič.



Obr. 22 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 (Obr. 23) 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 (Obr. 24) 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.



Obr. 23 IČ spektrofotometer BRUKER IFS 66/5.



Obr. 24 Spektrofotometer UV-Vis Lambda 950.

Po zmeraní všetkých vzoriek prebiehal v Suntest komore (Obr. 25) urýchlený test starnutia vzoriek. Do Suntest komory boli vložené KBr tabletky spolu s testovacími škálami čistých CMYK atramentov (Obr. 26), ktoré boli pripravené materiálou tlačiarňou Fujifilm Dimatix podľa postupu uvedeného v kapitole 3.2.2. 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 .



Obr. 25 Original Hanau Suntest KI2620 komora.

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.

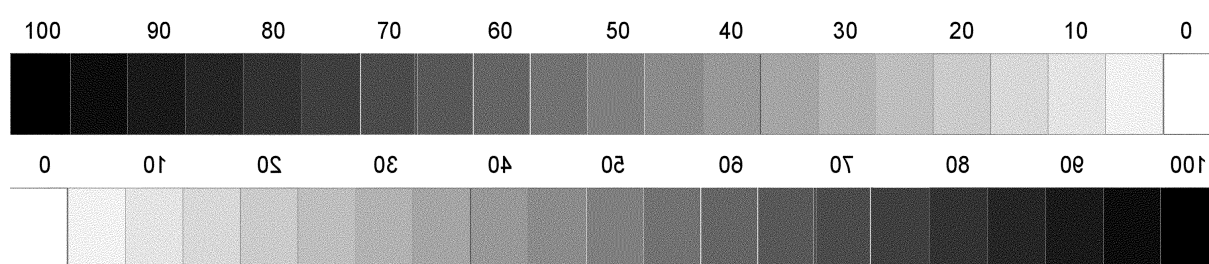
Pri purpurovom a žltom atramente zo série MIS Associates bola celková doba expozície 28 hodín a vzorky boli exponované v intervaloch 1, 3, 7, 12 a 28 hodín. Celková doba expozície pri čiernom MIS Associates atramente bola predĺžená o 16 hodín, teda expozícia bola ukončená po 44 hodinách. Táto vzorka 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.

3.2.2 Vzorky pripravené materiálou tlačiarňou

Ku kalibrácii boli pripravené testovacie škály. Škály boli vytlačené materiálou tlačiarňou Fujifilm Dimatix na médium Ilford Gallerie Smoth Gloss (kap. 3.1.4) vybranými druhmi atramentov (kap. 3.1.3).

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 rozostupe 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. 26).



Obr. 26 Testovacie škály pripravené materiálou tlačiarňou Fujifilm Dimatix.

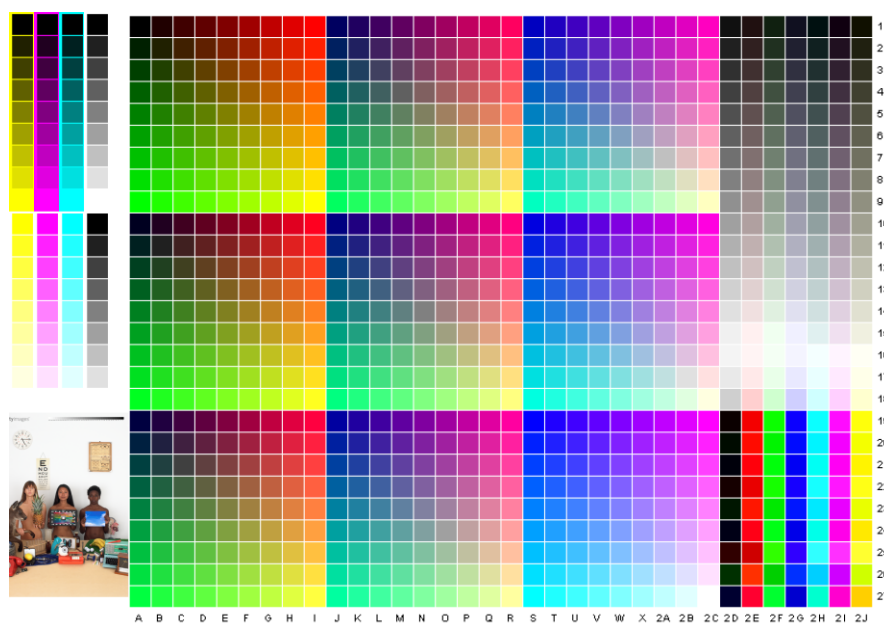
Tlačou boli pripravené testovacie škály čistých atramentov CMYK a zároveň ich kombinácií. Kombinácie vznikli pretlačou farieb CMYK. Boli pripravené farebné dvojkombinácie, trojkombinácie i štvorkombinácie atramentov. Tiež boli vytvorené i kombinácie oboch škál z Obr. 26, to znamená, že boli kombinované 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. 27).



Obr. 27 Spektrofotometer X-Rite i1.¹⁴²

3.2.3 Vzorky pripravené do Q-SUN komory

Boli pripravené testovacie škály TC 9.18RGB (Obr. 28) pre urýchlený test štúdia starnutia farbivových inkjetových výtlačkov. Výtlačky boli pripravené na papier Ilford Gallerie Smooth Gloss (kap. 3.1.4) vybranými druhmi atramentov (kap. 3.1.3). Tlačiarňou Epson Stylus Photo P50 boli vytlačené testovacie škály s použitím farbivových atramentov MIS Associates (kap. 3.1.3.1) a Epson Claria Photographic (kap. 3.1.3.2). Tretia testovacia škála bola vytlačená tlačiarňou Hewlett-Packard Designjet 500ps s atramentmi HP invent (kap. 3.1.3.3). Po vyschnutí boli na výtlačkoch následne spektrofotometrom X-Rite i1 (Obr. 27) zmerané odrazové spektrá a CIE $L^*a^*b^*$ hodnoty.

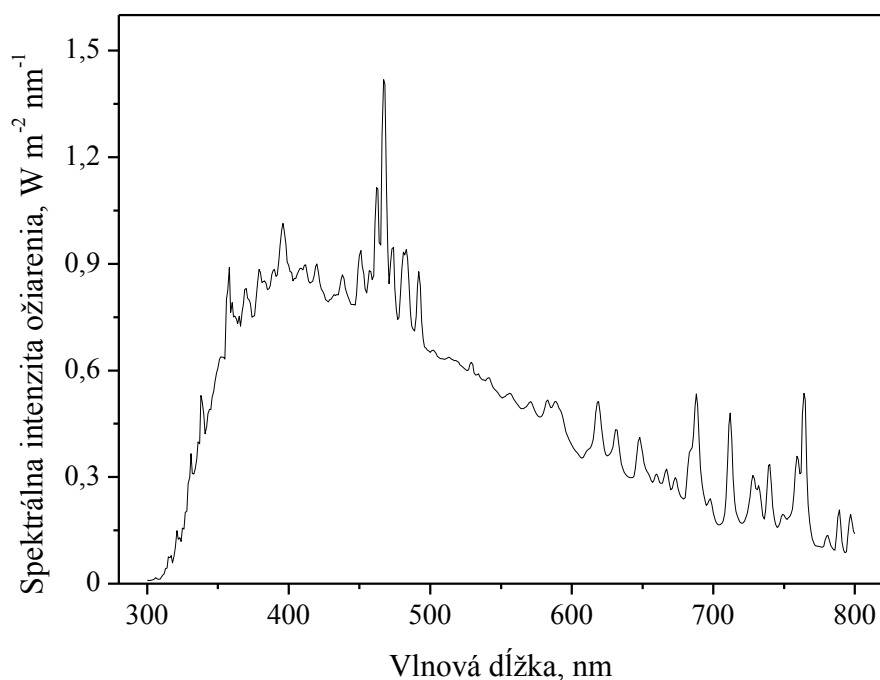


Obr. 28 Testovacia škála TC 9.18RGB.

Pripravené a zmerané výťažky boli exponované svetlom v Q-Sun xenónovej testovacej komore (Obr. 29), 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. 30.



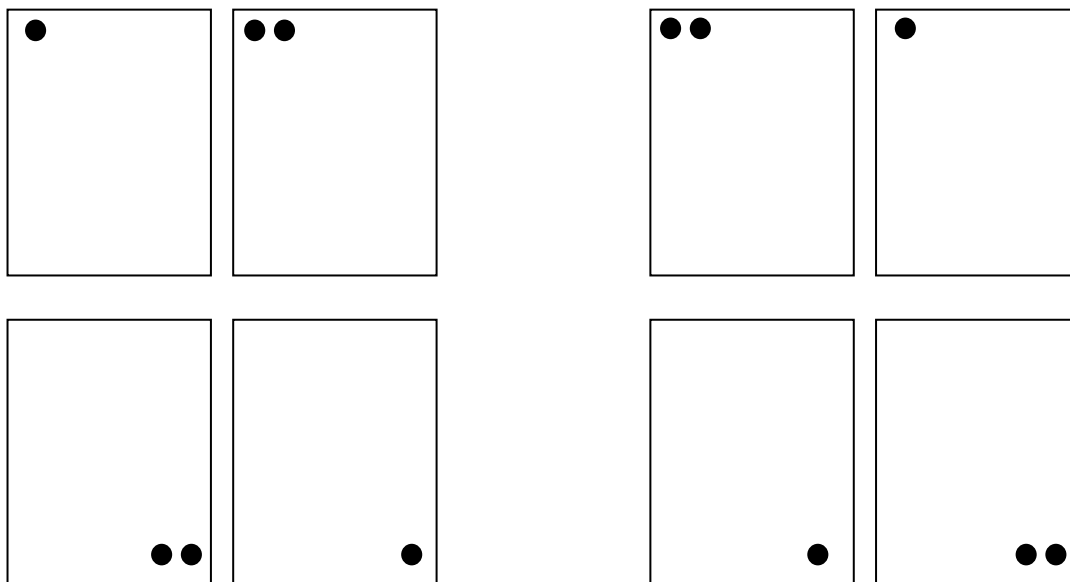
Obr. 29 Xenónová komora Q-SUN Xenon test chamber, model Xe-1-B/S so vzorkami.



Obr. 30 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 podľa Obr. 31. Celkovo sa teda menili v komore 4 pozície výtlačkov.



Obr. 31 Pozície striedania vzoriek v xenónovej komore Q-SUN.

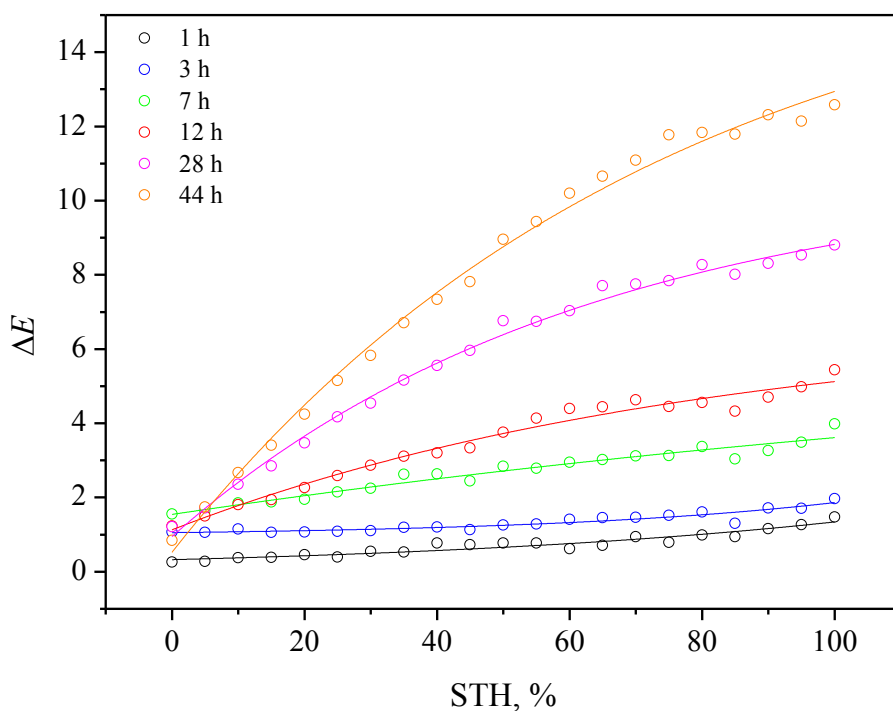
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 KBr tabletky

4.1.1 Farbová odchýlka ΔE

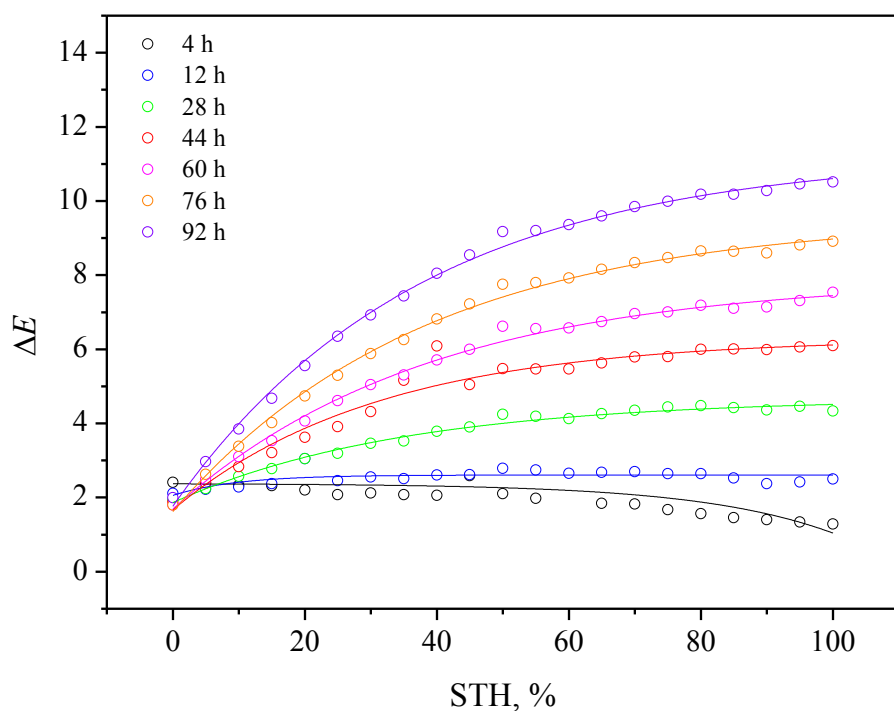
Ako už bolo písané v kap. 3.2.1, expozícia KBr tabliet všetkých vzoriek bola ukončená, keď farbové odchýlky testovacích škál vytlačených tlačiarňou FujiFilm Dimatix, ktoré boli umiestnené v Suntest komore spolu s KBr tabletami, dosiahli hodnotu $\Delta E=10$. Na základe tejto limitnej hodnoty sa teda menili celkové expozičné časy jednotlivých atramentov. V prípade, že namerané experimentálne hodnoty mali podobný priebeh a trend, bol azúrový atrament zvolený pre potreby tejto dizertačnej práce ako reprezentatívna vzorka, vzhľadom k obmedzenému rozsahu tejto práce a k veľkému množstvu nameraných experimentálnych dát.

Na grafe (Obr. 32) je vidieť, ako sa farbové odchýlky testovacej škály menili so zvyšujúcou sa sieťovou tónovou hodnotou (STH) azúrového HP invent atramentu v priebehu expozície. Čím malo políčko vyššiu sieťovú tónovú hodnotu, teda čím viac kvapiek atramentu dopadlo na jednotku plochy, tým rýchlejšie podliehalo urýchlenému starnutiu. Na základe experimentálnych výsledkov teda možno usudzovať, že so zvyšujúcou sa sieťovou tónovou hodnotou políčka bola rýchlejšie dosiahnutá limitná hodnota farbových odchýlok ΔE .

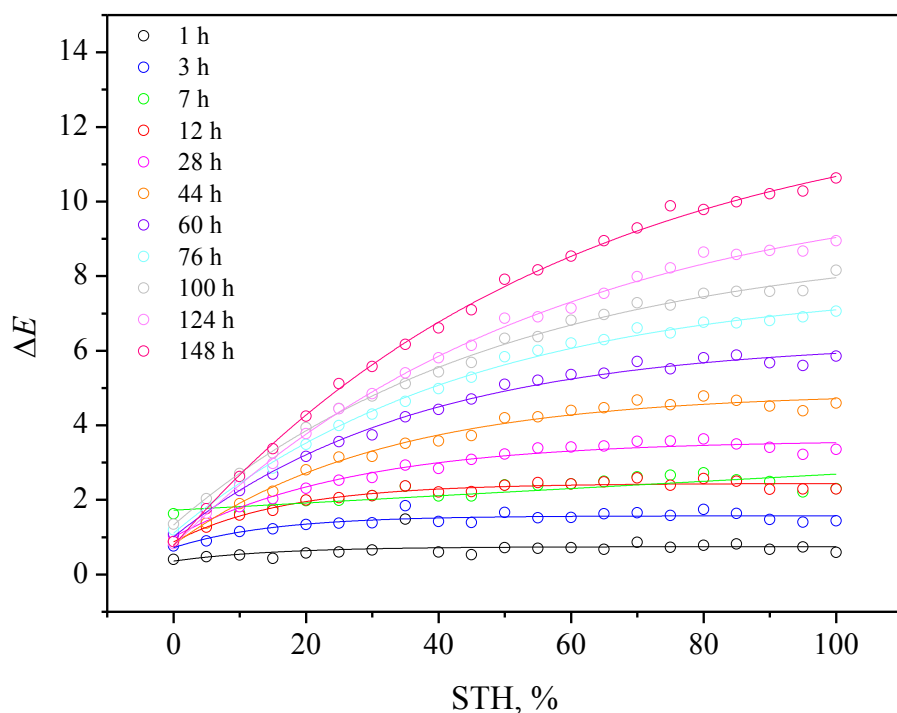


Obr. 32 Zmena farbovej odchýlky azúrového HP invent atramentu v jednotlivých expozičných intervaloch.

Obr. 33 popisuje zmenu farbových odchýlok testovacej škály v jednotlivých expozičných časoch pre azúrový MIS Associates atrament. Takisto, ako v prechádzajúcom prípade (HP invent vzoriek) možno povedať, že so zvyšujúcou sa sieťovou tónovou hodnotou sa farbová odchýlka rýchlejšie blížila k limitnej hodnote $\Delta E=10$.



Obr. 33 Zmena farbovej odchýlky azúrového MIS Associates atramentu v jednotlivých expozičných intervaloch.



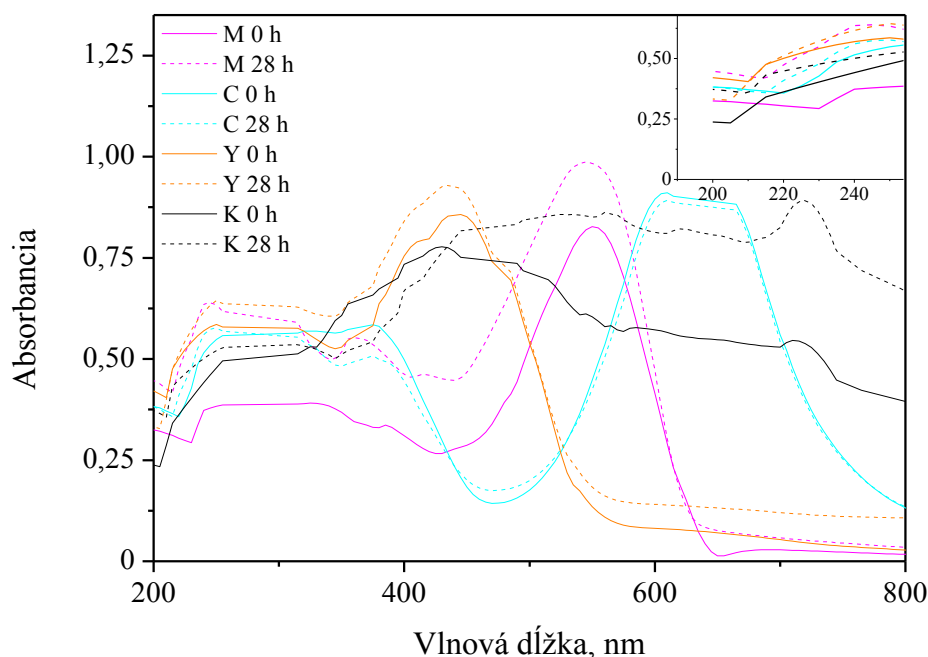
Obr. 34 Zmena farbovej odchýlky azúrového Epson Claria atramentu v jednotlivých expozičných intervaloch.

Na grafe (Obr. 34) je vidieť priebeh závislosti farbových odchýlok testovacej škály v jednotlivých expozičných časoch pre azúrový atrament Epson Claria. V prípade tohto setu atramentov prebiehal test urýchleného starnutia dlhšiu expozičnú dobu, vzhľadom k tomu, že set atramentov Epson Claria bol výrazne stabilnejší ako dva predchádzajúce. Doba expozície

trvala od 124 hodín až po 172 hodín, v závislosti od typu kolorantu nachádzajúceho sa v atramente.

4.1.2 Absorbancia

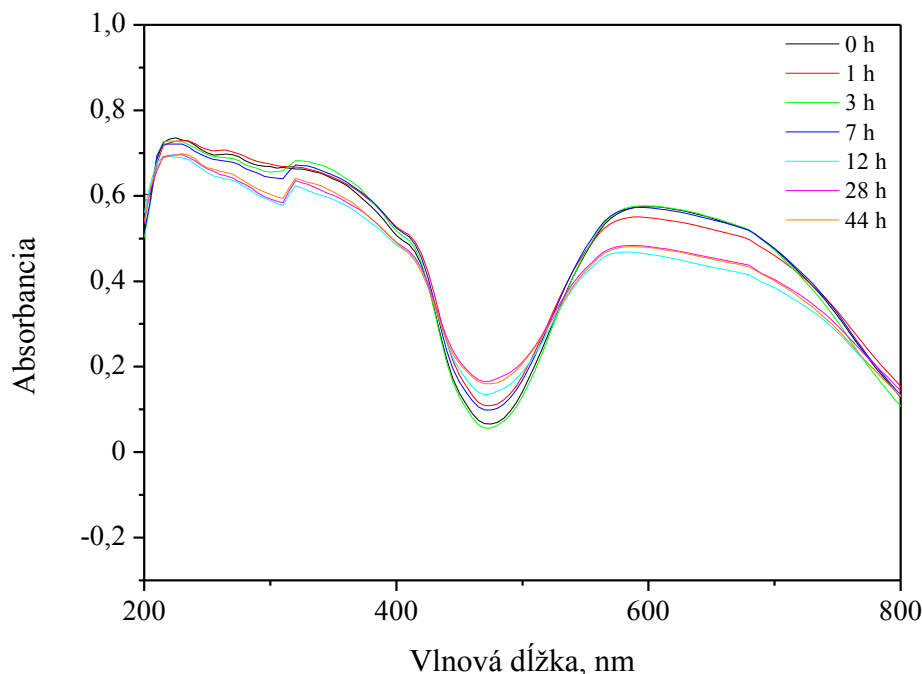
Na grafe (Obr. 35) je viditeľná zmena absorbancie CMYK HP invent atramentov pred expozíciou a po 28 hodinách expozície. Vzorky pripravené vo forme KBr tablety boli merané v režime transmitancie v UV a Vis oblasti spektra, a následne boli hodnoty transmitancie prepočítané na absorbanciu podľa rovnice (23). 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 hyperchrómnu posunu. Túto anomáliu možno vysvetliť práve normalizáciou spektra na základe najvyššej hodnoty. Okrem hyperchrómneho 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. 35 Zmena absorbancie CMYK HP invent atramentov v UV-Vis oblasti spektra pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Na grafe (Obr. 36) je vynesená závislosť absorbancie na vlnovej dĺžke azúrového HP invent atramentu v jednotlivých expozičných intervaloch v priebehu celého experimentu. Zmena bola meraná v režime reflektancie, a následne boli hodnoty prepočítané na absorbanciu. Na grafe je vidieť, že najskôr dochádzalo k úbytku absorbancie, teda k hypochrómnu posunu, po 28 hodinách expozície však nastal opačný trend a intenzita

absorbancie sa po 12 hodinách začala zvyšovať. Napriek tomu zostala absorbancia po 44 hodinách expozície nižšia ako pred expozíciou. V UV oblasti pri 320 nm sa po troch hodinách expozície začal objavovať slabý absorpčný pás. V tejto oblasti spektra sa zvyčajne pozoruje absorpčný pás diénov (viď kap. 2.6.1.3).

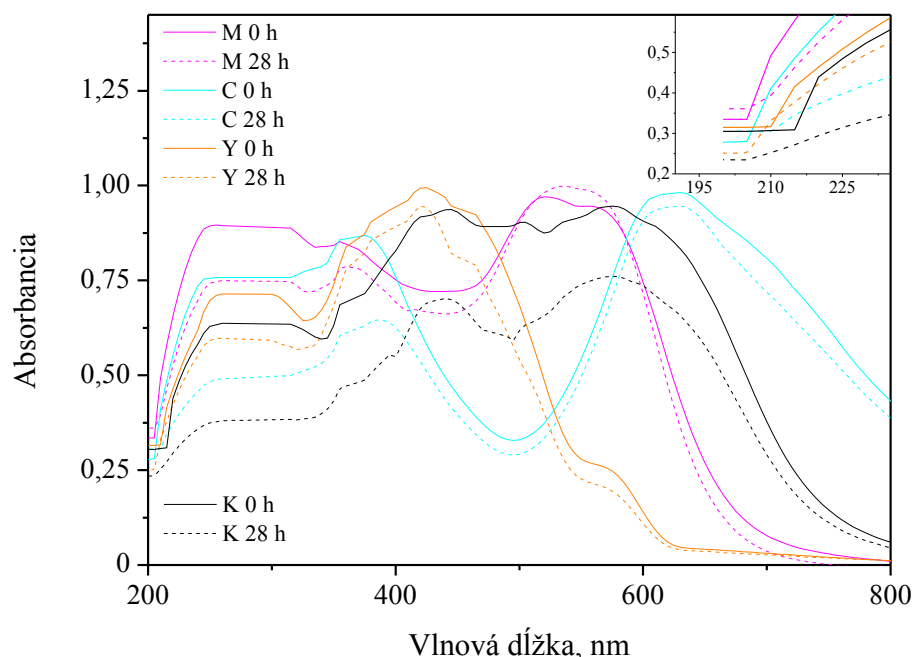


Obr. 36 Zmena absorbancie azúrového HP invent atramentu v UV-Vis oblasti spektra v jednotlivých expozičných intervaloch.

Rovnako ako v predchádzajúcom prípade sady atramentov, boli i vzorky MIS Associates (Obr. 37) merané v režime transmitancie a následne prepočítané na absorpčné spektrá a normalizované. Na grafe možno vidieť, že pri všetkých vzorkách dochádza k hypochróm- nemu posunu intenzít spektier, a tiež sa menia ich tvary. Opäť nastáva viditeľná zmena v UV oblasti spektra pri 200–210 nm, kde dochádza k zmene elektrónovej štruktúry.

V prípade azúrového atramentu (C) nastal posun absorpčného maxima v UV oblasti z 375 nm k 385 nm, čo možno pripísať buď aromatickým zlúčeninám, alebo karbonylovým skupinám, ktoré absorbujú práve v tejto oblasti spektra. Pri purpurovom atramente (M) nastáva batochrómny posun vo Vis oblasti spektra. Absorpčné maximum sa posúva z 520 nm k 535 nm. V tomto prípade došlo k viditeľnej zmene vo farbe atramentu na KBr tabletke. Okrem batochrómneho posunu nastáva i zmena v tvare pásu. Pri absorpčnom spektre žltého atramentu (Y) dochádza hlavne k hypochróm- nemu posunu v UV i Vis oblasti spektra. V tomto prípade sa mení iba intenzita farby, to znamená, že farba tabletky zostáva rovnaká. Na základe absorpčnej krivky čierneho atramentu (K) je zrejmé, že ide o zmes CMY kolorantov. Pri čiernom atramente dochádza k najväčším a najvýraznejším zmenám. Okrem výrazného hypochrómneho posunu sa po 28 hodinách expozície mení i tvar absorpčnej krivky. Strácajú sa absorpčné píky v oblasti 420 nm a 505 nm a tiež dochádza k výraznej zmene v UV oblasti spektra v rozsahu 320–400 nm.

Rovnako ako v prípade HP invent atramentov nastáva viditeľná zmena v UV oblasti spektra pri 200–210 nm, kde už po prvej hodine expozície dochádza k zmene elektrónovej štruktúry. Pri ďalších následných expozíciách sa však elektrónová štruktúra už nemení.



Obr. 37 Zmena absorbancie CMYK MIS Associates atramentov v UV-Vis oblasti spektra pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

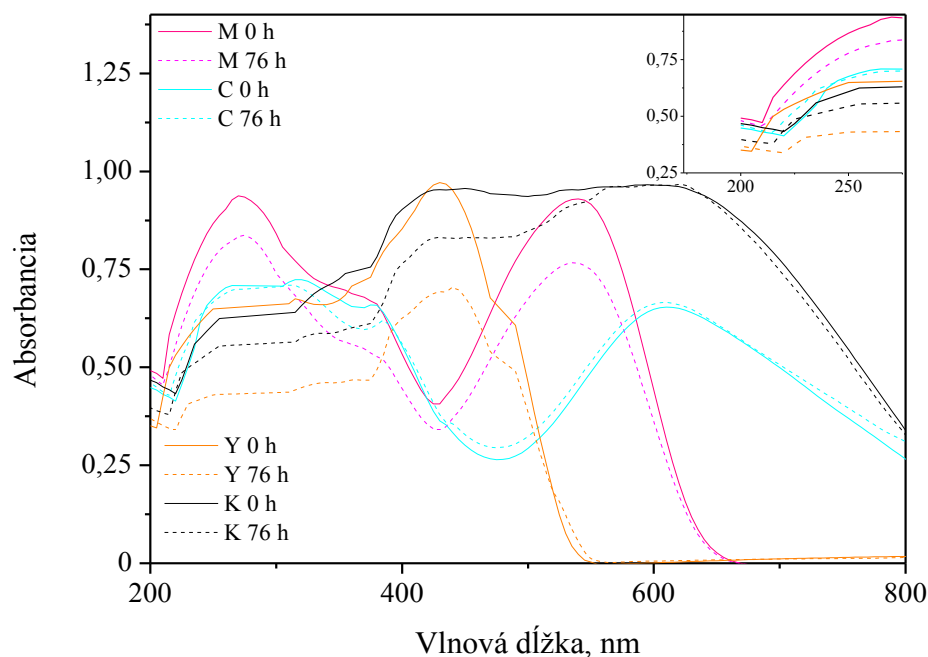
Vzorky Epson Claria (Obr. 38) boli taktiež merané v móde transmitancie a prepočítané na absorpčné spektrá. Po prepočte boli následne normalizované na základe najvyššej hodnoty. Tým možno vysvetliť, prečo v prípade azúrového (C) atramentu došlo vo viditeľnej oblasti spektra k miernemu nárastu absorbancie po expozícii. V prípade Epson Claria Photographic atramentov bola celková doba expozície niektorých kolorantov až 172 hodín. Táto sada atramentov bola teda v porovnaní s predchádzajúcimi veľmi stabilná, preto sú zmeny v absorpčných spektrách na grafe vynášané až po 76 hodinách expozície.

Pri purpurovom atramente sú tvary kriviek absorpčných pásov rovnaké, po expozícii dochádza k hypochrómnemu posunu. V prípade tohto atramentu je pozorovaný veľmi intenzívny pík v UV oblasti spektra pri 275 nm, kde podľa literatúry absorbujú skupiny C=O.

Viditeľné zmeny v absorpčnom spektre sú pozorované v prípade azúrového, žltého a čierneho atramentu. Absorpčné maximum žltého atramentu je posunuté k dlhším vlnovým dĺžkam, nastáva teda nielen batochrómny ale i hypochrómny posun, a dokonca sa zväčšuje aj šírka tohto absorpčného pásu.

Čierny atrament má pred expozíciou v absorpčnom maxime viditeľnej oblasti dva píky, konkrétne pri vlnových dĺžkach 450 nm a 595 nm. Po 76 hodinách expozície je na grafe patrné, že absorpčné maximum pri 450 nm výrazne klesá, kým pri 595 nm zostáva nezmenené. Po expozícii sa tiež mení tvar absorpčného pásu v UV oblasti spektra, ktorý sa nachádza pri vlnových dĺžkach 320–400 nm. Pri azúrovom atramente dochádza k zmene v tvare absorpčného spektra iba v UV oblasti v rozmedzí vlnových dĺžok 310–400 nm. Táto oblasť spektra je charakteristická absorpciou karbonylových zlúčenín.

Aj v tomto prípade atramentov nastáva viditeľná zmena v UV oblasti spektra pri 200–210 nm, kde dochádza k zmene elektrónovej štruktúry už po prvej hodine expozície a v ďalších následných expozíciách sa elektrónová štruktúra už nemení.



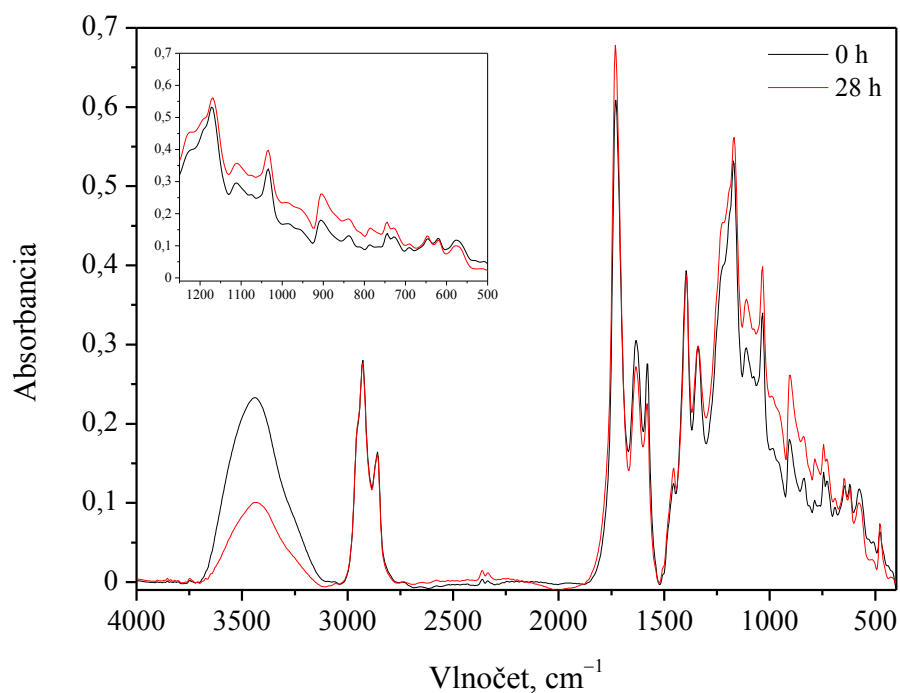
Obr. 38 Zmena absorbancie CMYK Epson Claria atramentov v UV-Vis oblasti spektra pred expozíciou a po 76 hodinách expozície.

4.1.3 Infračervené spektrá

Aby mohli byť zaznamenané zmeny v infračervenej oblasti spektra, boli pripravené vzorky vo forme KBr tabliet s vysušeným atramentom (viď kap. 3.2.1). Na pripravených vzorkách boli merané transmittančné spektrá, ktoré boli následne transformované na absorpčné spektrá a vo väčšine prípadov bolo tiež skorigované pozadie.

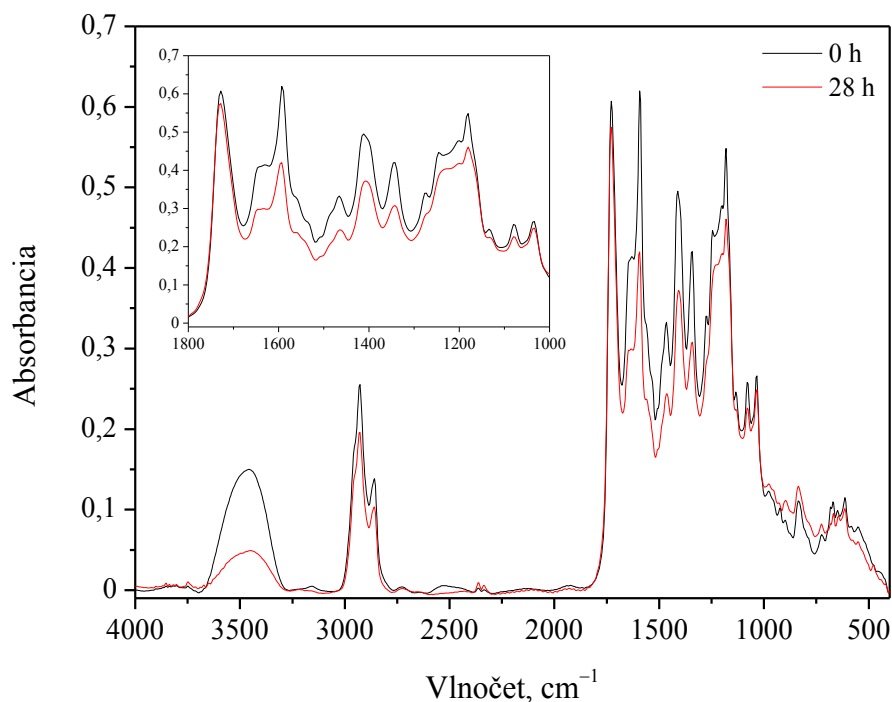
4.1.3.1 HP invent

K akej zmene došlo v IČ spektre azúrového atramentu po 28 hodinách expozície svetlom je možné vidieť na Obr. 39. Pre lepšie porovnanie týchto dvoch spektier bolo potrebné urobiť najskôr korekciu pozadia. K najväčšej zmene pri tomto atramente došlo v rozmedzí vlnočtov $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. 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. 39 Zmena IČ spektra azúrového HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

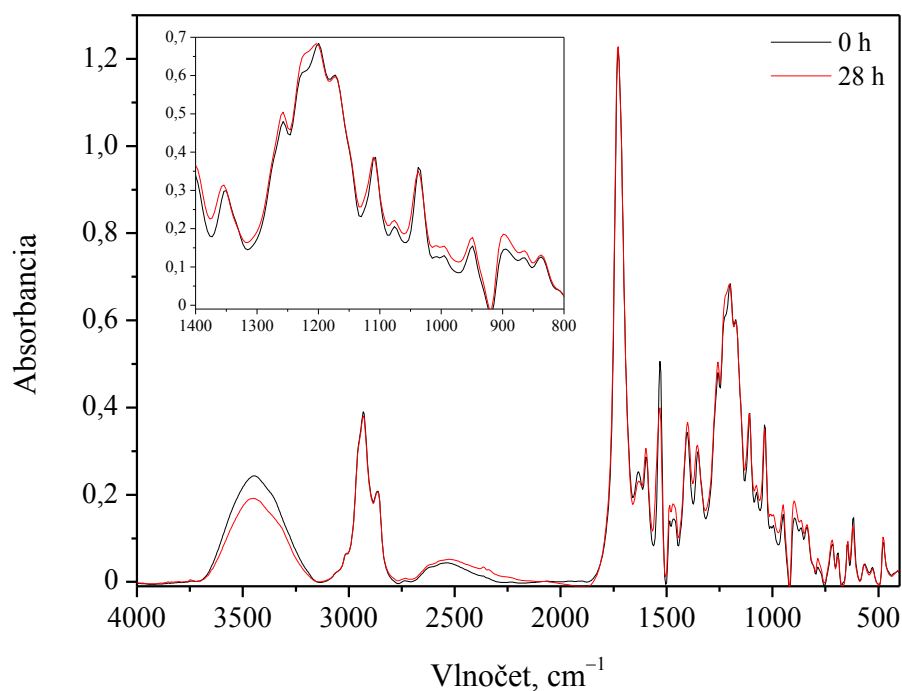
Na Obr. 40 sú IČ spektrá, ktoré boli merané na KBr tablete s purpurovým HP invent atramentom. Na grafe sú znázornené absorpčné spektrá pred expozíciou a po 28 hodinách expozície v Suntest komore. V prípade purpurového atramentu bolo opäť potrebné korigovať pozadie. Najviditeľnejšie zmeny nastali v oblasti 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 vlnočtoch $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, 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.



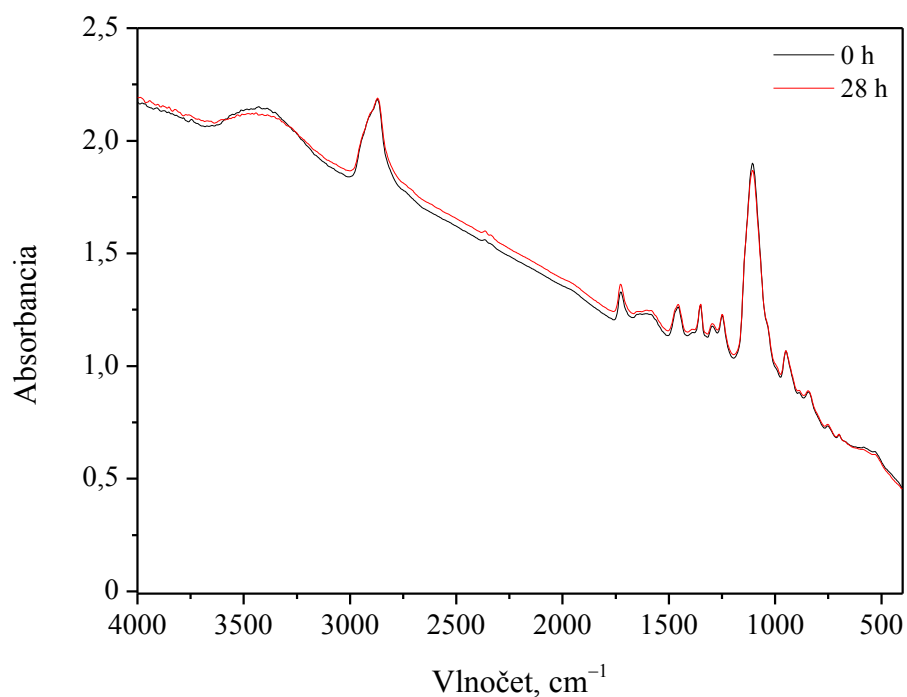
Obr. 40 Zmena IČ spektra purpurového HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Na Obr. 41 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 3600–3200 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 vlnócte 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 detekovať, a to vďaka ostro naklonenému pozadiu (Obr. 42). 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. 41 Zmena IČ spektra žltého HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

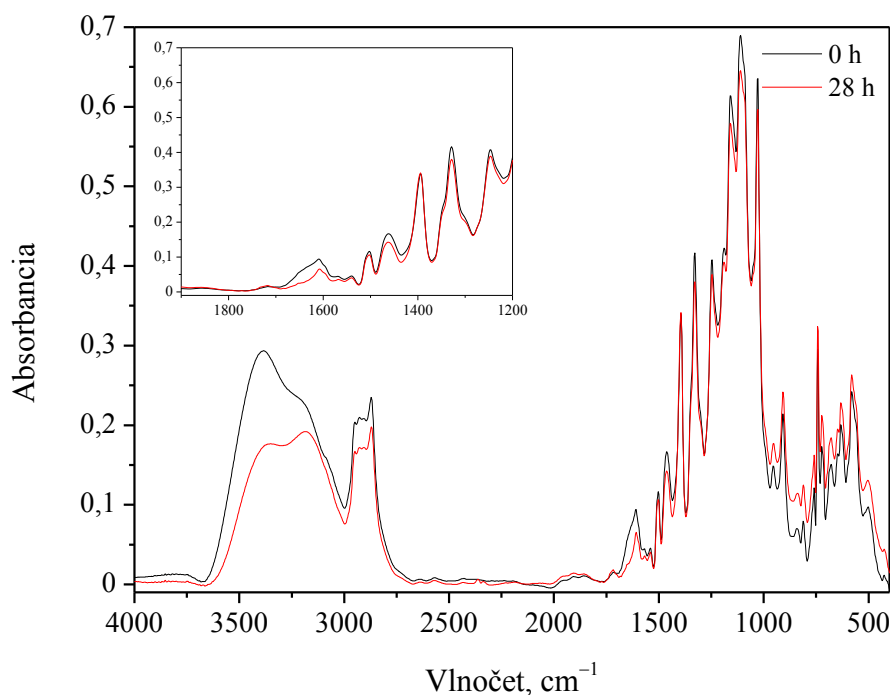


Obr. 42 Zmena IČ spektra čierneho HP invent atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

4.1.3.2 MIS Associates

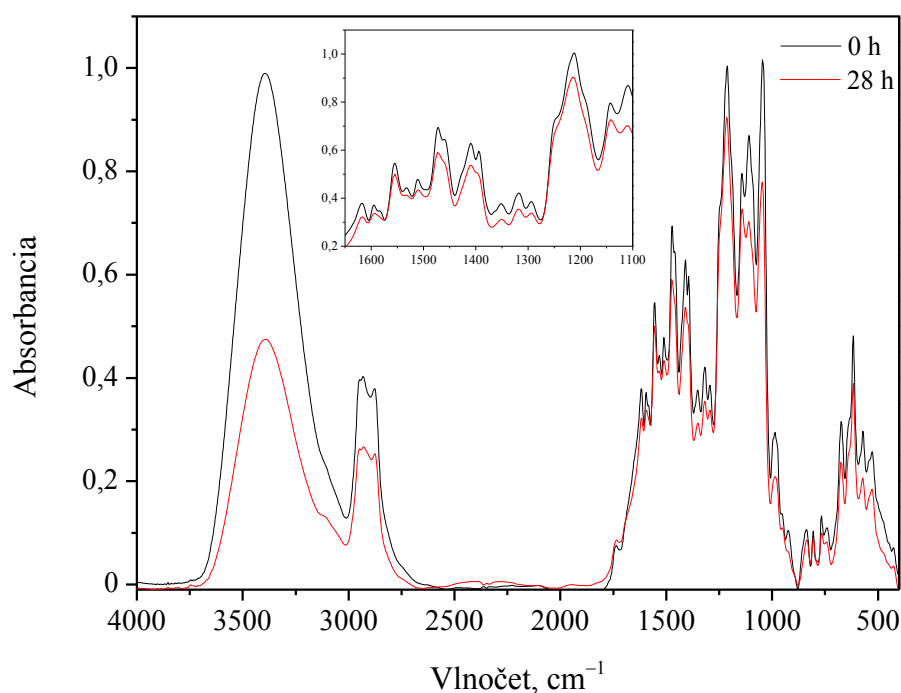
Na Obr. 43 je porovnané infračervené spektrum azúrového MIS Associates atramentu pred a po 28 dňoch expozície v Suntest komore. Obe absorpčné spektrá na grafe sú po korekcii pozadia. Rovnako ako v prípade HP invent atramentov, najväčšia zmena nastala v rozmedzí

vlnočtov 3600–3200 cm^{-1} . Objavuje sa tu intenzívny dublet, ktorý v priebehu expozície výrazne klesal a zároveň sa zmenil i pomer jeho intenzít. V tejto oblasti by podľa dostupnej literatúry mohlo dochádzať k vzájomnému prekryvu valenčných vibrácií –OH a –NH skupín. Opäť možno predpokladať, že dochádza k úplnému odstráneniu všetkých zvyškov alkoholových skupín a/alebo nastali zmeny v amino skupinách. V oblasti 3000–2800 cm^{-1} sa nachádza intenzívny absorpčný pík, ktorý je podľa literatúry pripísaný prítomnosti alifatických skupín v molekule farbiva. Ďalšia zmena v tvare IČ píku nastáva v rozmedzí vlnočtov 1650–1550 cm^{-1} , čo je oblasť, kde sa vyskytujú nenasýtené alifatické skupiny, aromáty, nenasýtené heterocykly, amidy, amíny či amino kyseliny (viď Tabuľka 9). V oblasti odťahov prstov pod 1500 cm^{-1} k významným zmenám v tvare spektra či posunom píkov nedochádzalo.



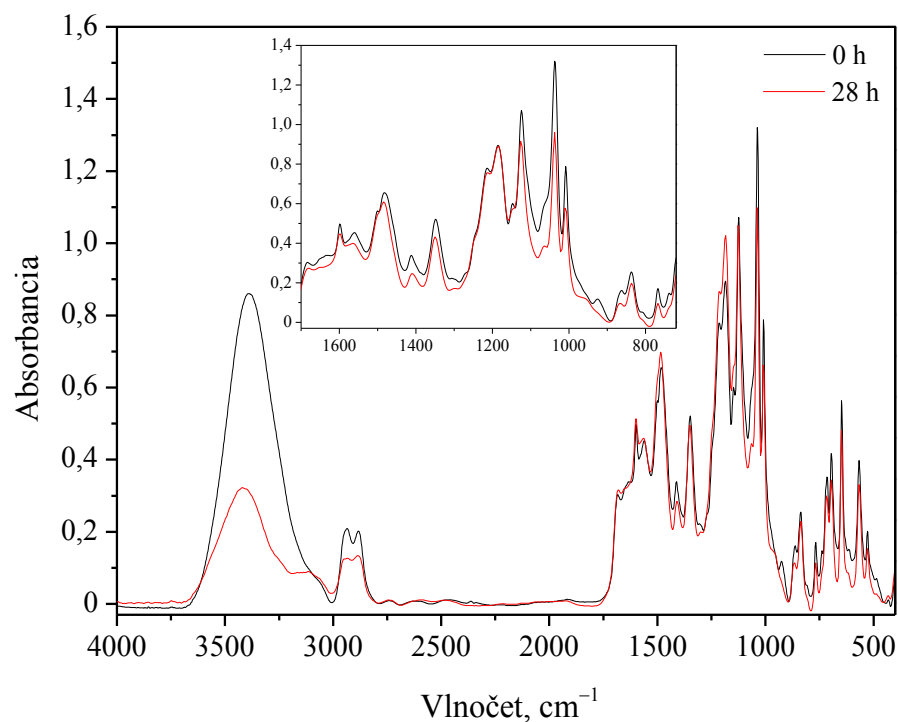
Obr. 43 Zmena IČ spektra azúrového MIS Associates atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Na Obr. 44 sú znázornené absorpčné spektrá purpurového MIS Associates atramentu po korekcii pozadia pred expozíciou a po 28 hodinách expozície. Najviditeľnejšie zmeny nastali najmä v oblasti, kde sa vyskytovali pásy s relatívne vysokou absorbanciou, a to pri vlnočte nad 1000 cm^{-1} . Výrazný pokles v intenzite pásu bol pozorovaný počas expozície opäť v spektrálnej oblasti približne 3600–3200 cm^{-1} . Pokles nastáva i v oblasti 3000–2800 cm^{-1} , kde sa vyskytuje intenzívny absorpčný pík pripísaný alifatickým skupinám molekuly farbiva. Ďalšie zmeny nastali v rozmedzí vlnočtov 1500–1370 cm^{-1} , kde sa nachádzali dva dublety. Oba sa v priebehu expozície zmenili na jednoduchý pík. Možno teda predpokladať, že dochádza k degradácii nitrozlúčenín, poprípade alkánov, alkénov, či iných skupín, pre ktoré je táto oblasť spektra charakteristická. K malej zmene v tvare spektra dochádza i v oblasti arómatov, amínov, či amidov, konkrétne v rozmedzí vlnočtov 1650–1550 cm^{-1} .

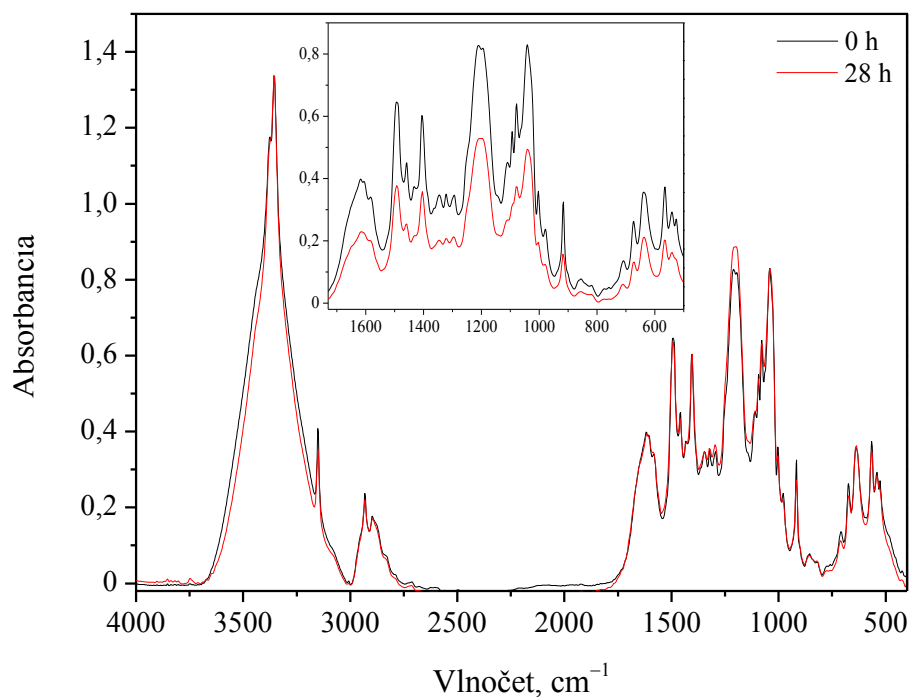


Obr. 44 Zmena IČ spektra purpurového MIS Associates atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Pri žltom MIS Associates atramente (Obr. 45) dochádza po expozícii k viacerým viditeľným zmenám v tvare spektra najmä v spektrálnej oblasti nad 1000 cm⁻¹. Pre lepšie porovnanie spektier bolo aj v tomto prípade skorigované pozadie. K najväčšej zmene pri tomto atramente došlo na rozdiel od všetkých predchádzajúcich atramentov v rozmedzí vlnočtov 3600–3000 cm⁻¹. Objavuje sa tu intenzívny pík, ktorý počas expozície nielen výrazne klesol, ale rozdelil sa tiež na dva samostatné píky. Pokles píku v rozmedzí 3600–3200 cm⁻¹ možno pripísať úplnému odstráneniu všetkých alkoholových skupín alebo zmene amino skupín, ako už bolo spomenuté viackrát. Po expozícii sa objavuje absorpčný pík v rozmedzí vlnočtov 3200–3000 cm⁻¹. Je pravdepodobné, že v priebehu expozície vznikajú alkény alebo nenasýtené cyklické zlúčeniny. Počas expozície zaniká pík v oblasti 1634 cm⁻¹ a taktiež klesá intenzita píku 1560 cm⁻¹. Oblasť v rozmedzí 1650–1550 cm⁻¹ je charakteristická výskytom nenasýtených alifatických skupín, arómatov, nenasýtených heterocyklov, amidov, amínov a amino kyselín. Je ale veľká pravdepodobnosť, že sa tu prejavila absorpcia azo skupiny farbiva. Veľmi významná zmena nastala i pri vlnočte 925 cm⁻¹, kde došlo k úplnému odstráneniu absorpčného píku. V tejto oblasti spektra sa nachádzajú pásy alkénov, aromatických zlúčenín i alifatických amínov.



Obr. 45 Zmena IČ spektra žltého MIS Associates atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.



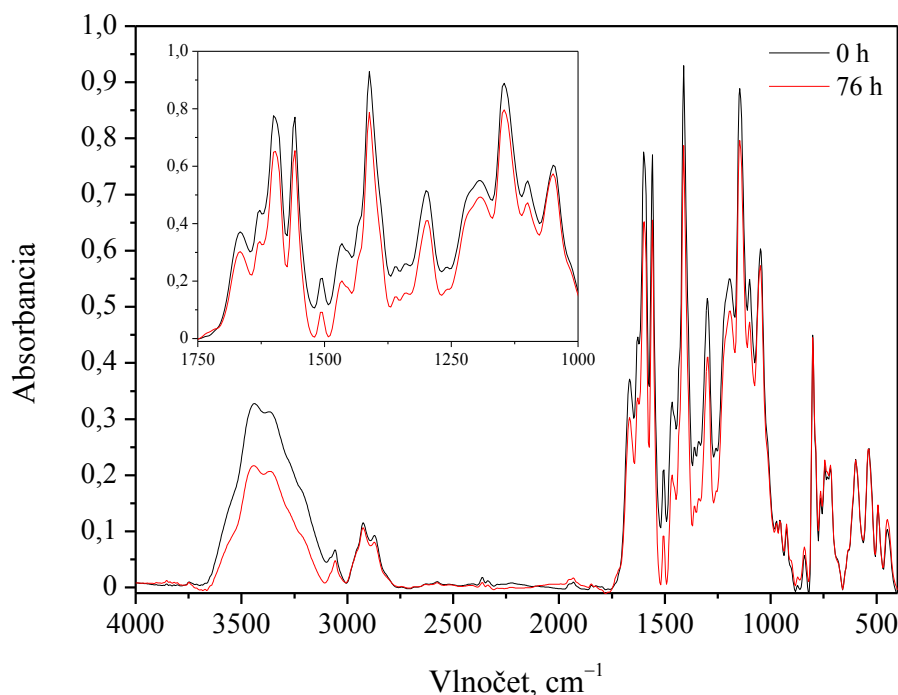
Obr. 46 Zmena IČ spektra čierneho MIS Associates atramentu pred expozíciou a po 28 hodinách expozície.

Zmenu v infračervenom spektre čierneho MIS Associates atramentu po expozícii možno vidieť na Obr. 46. Pre lepšie porovnanie výsledkov boli opäť korigované pozadia. V IČ spektre je najintenzívnejší pík pozorovaný v rozmedzí vlnočtov 3600–3200 cm^{-1} , kde by

mohlo dochádzať k vzájomnému prekryvu valenčných vibrácií –OH a –NH skupín. Porovnaním spektra čierneho MIS Associates atramentu so všetkými ostatnými študovanými vzorkami zistíme, že tvar daného píku je výrazne odlišný, a na rozdiel od ostatných študovaných atramentov po expozícii nedochádza k jeho poklesu. Na základe získaných dát je možné usudzovať, že aspoň v prípade tohto atramentu došlo k úplnému odstráneniu všetkých zvyškov alkoholových skupín už počas sušenia atramentu. Najvýznamnejšia zmena, ktorá nastala v oblasti odtlačkov prstov čierneho atramentu bola v rozmedzí vlnočtov 1100–1000 cm^{-1} , kde z tripletu vznikol dublet. Podľa literatúry sa v tejto oblasti IČ spektra vyskytujú absorpčné pásy zlúčenín obsahujúcich síru alebo alkoholové skupiny. Vzhľadom k tomu, že neboli pozorované zmeny po expozícii v rozmedzí vlnočtov 3600–3200 cm^{-1} , ktoré sú prisudzované valenčným vibráciám –OH skupín, je možné úplne vylúčiť prítomnosť alkoholových skupín. Zmena, ktorá v spektre nastala teda súvisí so zmenou zlúčenín obsahujúcich síru.

4.1.3.3 Epson Claria Photographic

Na základe výsledkov testov možno povedať, že atramenty Epson Claria Photographic boli počas testov urýchleného starnutia najstabilnejšie. Dokazuje to i fakt, že celková doba expozície v prípade tejto sady atramentov bola pri niektorých kolorantoch dokonca 172 hodín. IČ absorpčné spektrá sú v grafoch vynášané po 76 hodinách, aby pri porovnávaní boli zmeny spôsobené svetelným starnutím viditeľné.

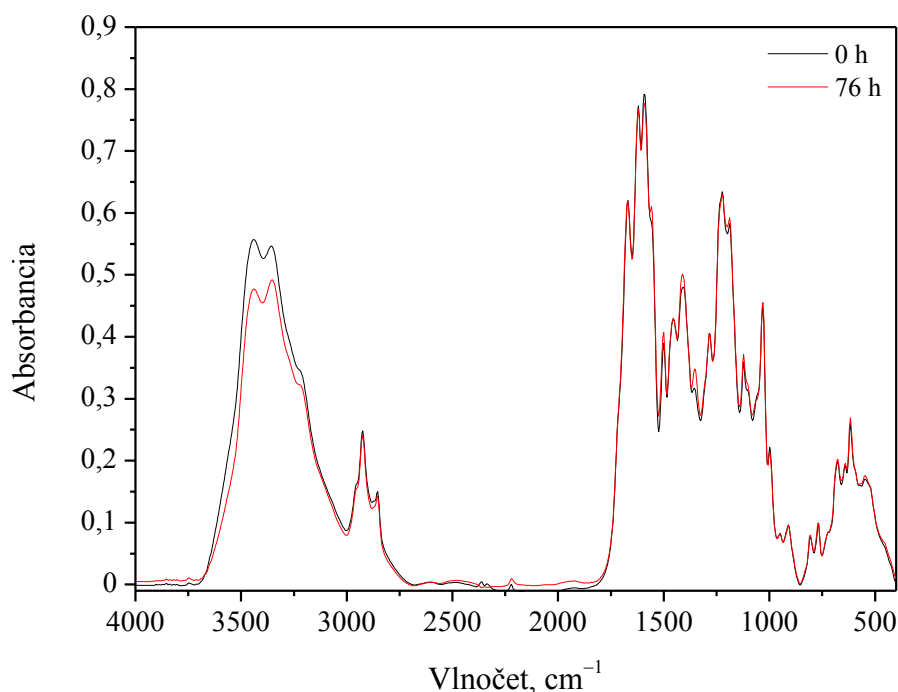


Obr. 47 Zmena IČ spektra azúrového Epson Claria atramentu pred expozíciou a po 76 hodinách expozície.

Na Obr. 47 je zobrazená zmena infračerveného spektra azúrového Epson Claria atramentu po 76 hodinách expozície svetlom. Pre lepšie porovnanie absorpčných spektier bola potrebná korekcia pozadia. I v tomto prípade nastala najväčšia zmena v rozmedzí vlnočtov 3600–3200 cm^{-1} , kde v priebehu expozície dochádzalo k poklesu intenzity dubletu. Ako už bolo viackrát

spomínané, podľa literatúry by v tejto oblasti mohlo dochádzať k vzájomnému prekryvu valenčných vibrácií $-OH$ a $-NH$ skupín. Opäť teda možno predpokladať, že dochádza k úplnému odstráneniu všetkých zvyškov alkoholových skupín a/alebo nastali zmeny v amino skupinách. V oblasti odtlačkov prstov pod 1500 cm^{-1} k významným zmenám v tvare spektra či posunom píkov nedochádzalo, jedinou zmenou bol pokles intenzity.

Na Obr. 48 sú viditeľné IČ spektrá zmerané na KBr tablete obsahujúcej purpurový Epson Claria atrament. Obe absorpčné spektrá, pred expozíciou aj po 76 hodinách expozície, sú po korekcii pozadia. Po 76 hodinách expozície nastali zmeny iba v oblasti vlnočtov v rozmedzí približne $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, kde sa objavuje intenzívny pík valenčných vibrácií $-OH$ a $-NH$ skupín, ktorý počas expozície klesal. V oblasti tzv. odtlačkov prstov neboli pozorované žiadne významné zmeny.

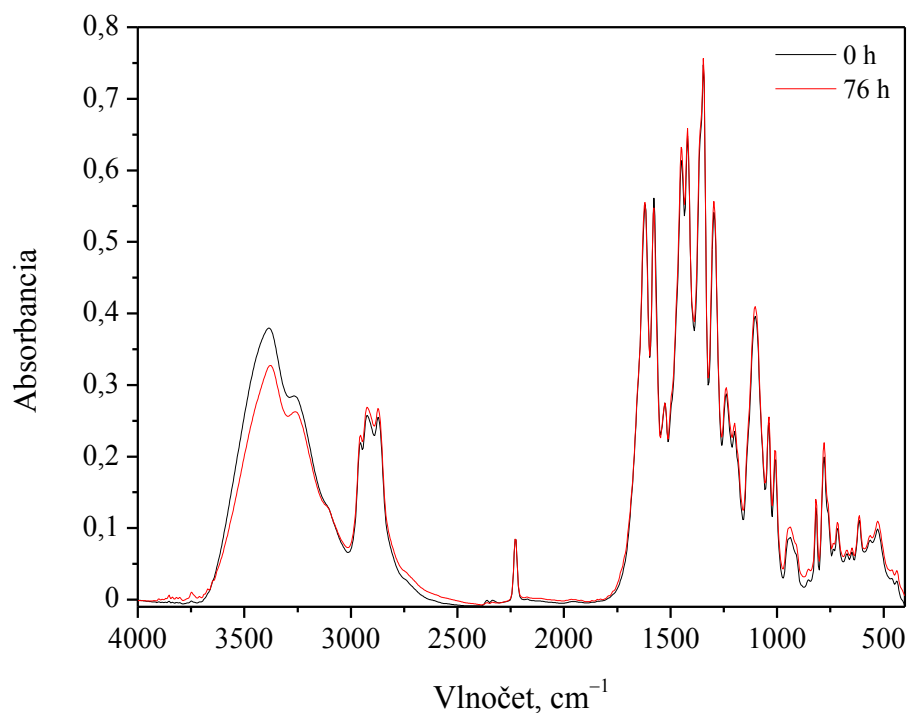


Obr. 48 Zmena IČ spektra purpurového Epson Claria atramentu pred expozíciou a po 76 hodinách expozície.

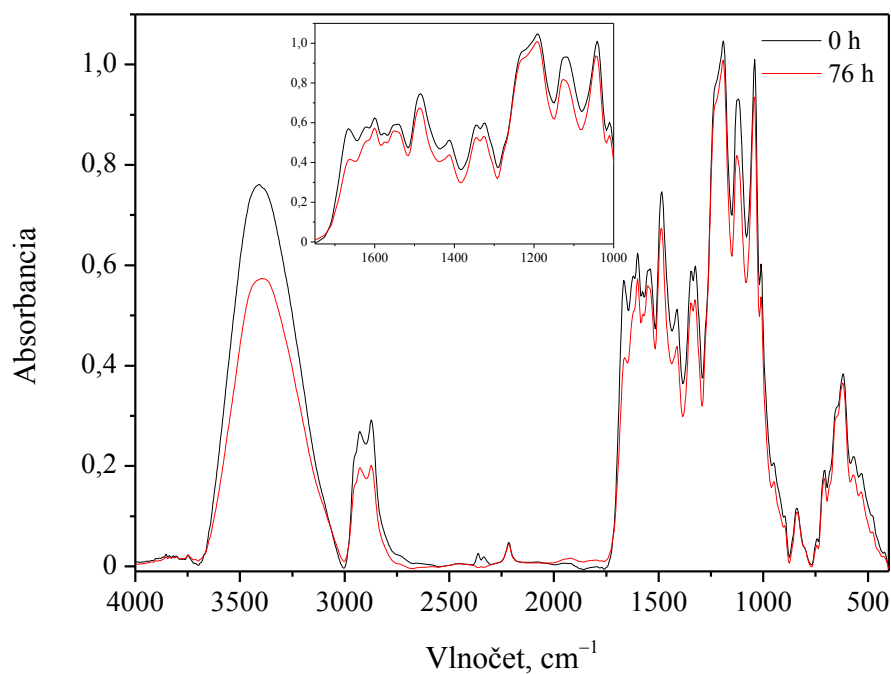
Na Obr. 49 sú IČ spektrá žltého Epson Claria atramentu pred a po 76 hodinách expozície. Obe absorpčné spektrá sú po korekcii pozadia. Rovnako ako v prípade purpurového Epson Claria atramentu nastali po expozícii zmeny iba v oblasti približne $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. V priebehu expozície došlo k poklesu tohto pomerne intenzívneho píku. Daná časť spektra je podľa literatúry oblasťou valenčných vibrácií $-OH$ a $-NH$ skupín. V spektrálnej oblasti tzv. odtlačkov prstov neboli ani v tomto prípade pozorované žiadne výrazné zmeny.

Na Obr. 50 je znázornená zmena IČ spektra čierneho Epson Claria atramentu po 76 hodinách expozície v Suntest komore. Rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch bolo aj tu korigované pozadie. Najvýraznejší pokles v intenzite pásu bol počas expozície opäť pozorovaný v spektrálnej oblasti približne $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Pokles je zaznamenaný aj v rozmedzí vlnočtov $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, kde sa podľa literatúry vyskytuje absorpčný pík patriaci alifatickým skupinám molekuly farbiva. Zmena nastala tiež v rozmedzí vlnočtov $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, kde dochádza k poklesu intenzity dvoch pík. Táto oblasť IČ spektra je

podľa literatúry oblasťou nenasýtených alifatických skupín, arómatov, nenasýtených heterocyklov, amidov, amínov a amino kyselín.



Obr. 49 Zmena IČ spektra žltého Epson Claria atramentu pred expozíciou a po 76 hodinách expozície.



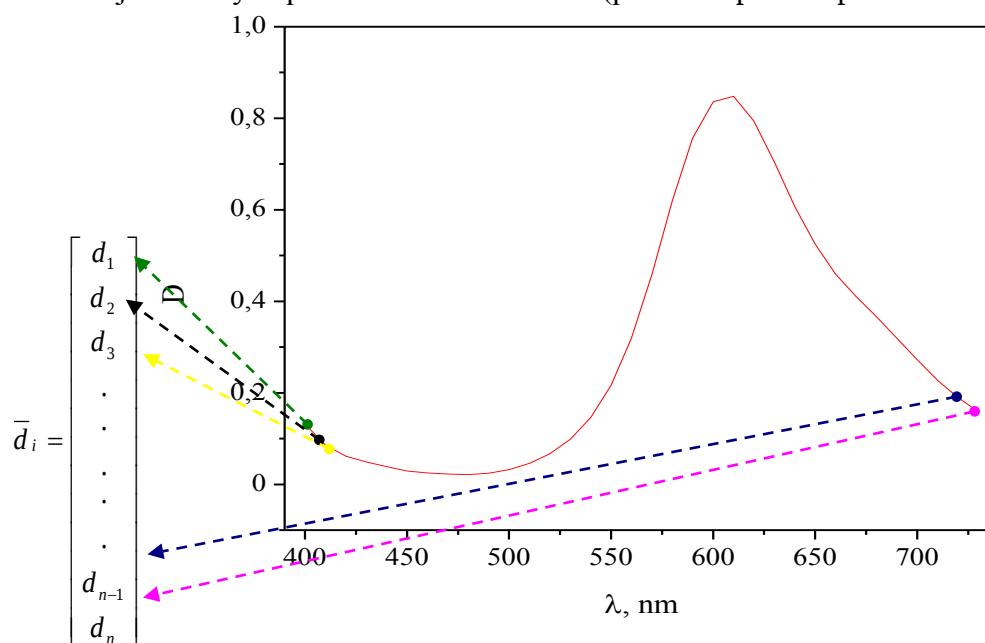
Obr. 50 Zmena IČ spektra čierneho Epson Claria atramentu pred expozíciou a po 76 hodinách expozície.

4.2 Testovacie škály

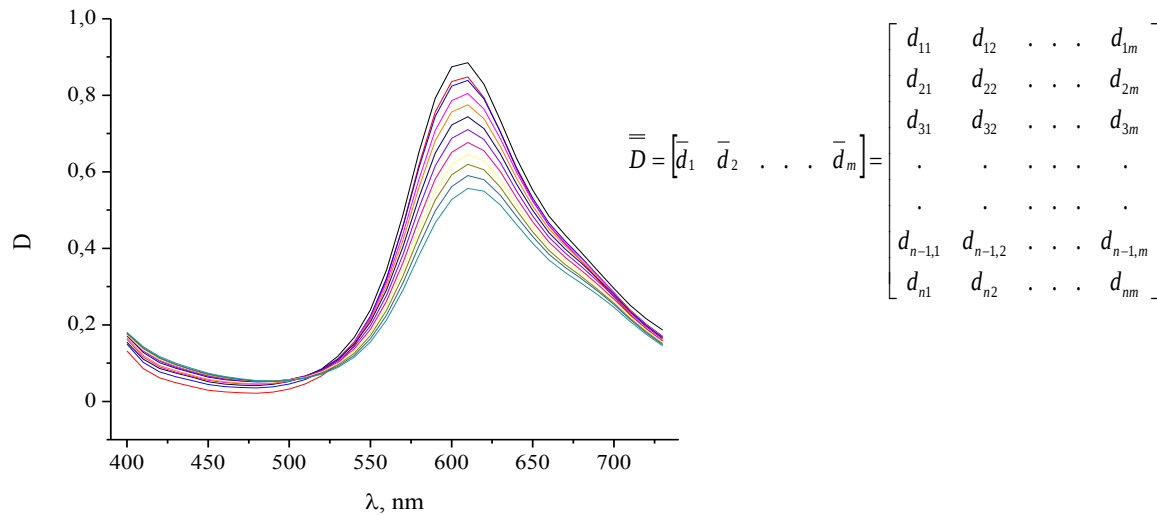
4.2.1 Krížové hodnotenie PLS metódou

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. 51) a súbor primárnych vektorov tvorí maticu (Obr. 52). Sada primárnych vlastných vektorov môže byť použitá pri vytvorení kalibračného regresného modelu medzi maticou kalibračných spektrálnych dát $\overline{\overline{D}}$, kde $D = -\log R$, a maticou kalibračných koncentrácií $\overline{\overline{C}}$. Kalibračný model bol vytvorený pomocou PLS kalibračnej metódy (viď kap. 2.5). K PLS kalibrácií boli použité testovacie škály pripravené podľa postupu uvedeného v kapitole 3.2.2. Vzorky boli vytlačené materiálou 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 $\overline{\overline{D}}$ a matica kalibračných koncentrácií $\overline{\overline{C}}$ bola získaná zo známych hodnôt plošných koncentrácií jednotlivých políčok testovacích škál (počet kvapiek na plochu 1 mm²).



Obr. 51 Príklad spektra – vektoru.



Obr. 52 Príklad súboru primárnych vektorov – matica spektrálnych dát.

Pri validácii kalibrácie pomocou krížového hodnotenia, tzv. Cross Validation (CVD) bolo vybrané jedno spektrum (Obr. 51) z kalibračného súboru 512 spektier. Kalibračný súbor bol získaný meraním odrazových spektier nánosov kombinácii CMYK atramentov (viď kap. 3.2.2). 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.

Relatívna odchýlka δ_c^j pre atrament j bola vypočítaná podľa vzťahu (30), c_{PLS}^j je koncentrácia vypočítaná modelom PLS pre atrament j ($j = C, M, Y$) postupom Cross-Validation a c_{depo}^j je kalibračná koncentrácia pre atrament j ($j = C, M, Y$).

$$\delta_c^j = \frac{\Delta c}{c_{depo}^j} \cdot 100\% = \left[\frac{c_{PLS}^j - c_{depo}^j}{c_{depo}^j} \right] \cdot 100\% \quad (30)$$

Priemerná relatívna odchýlka $\bar{\delta}_c^j$ je stredná hodnota týchto meraní, alebo tiež aritmetický priemer, vypočítaná podľa vzťahu (31), kde n vyjadruje počet meraní.

$$\bar{\delta}_c^j = \frac{1}{n} \sum \delta_{c_i}^j \quad j = C, M, Y \quad (31)$$

Najmenšia relatívna odchýlka $\delta_{\min}^j$ pre daný atrament bola vypočítaná podľa vzťahu (32). Najväčšia relatívna odchýlka $\delta_{\max}^j$ pre daný atrament bola vypočítaná na základe rovnice (33). Všetky vypočítané hodnoty sú uvádzané v percentách.

$$\delta_{\min}^j = \min[\delta_c^j] \quad j = C, M, Y \quad (32)$$

$$\delta_{\max}^j = \max[\delta_c^j] \quad j = C, M, Y \quad (33)$$

4.2.1.1 Kalibračné krivky

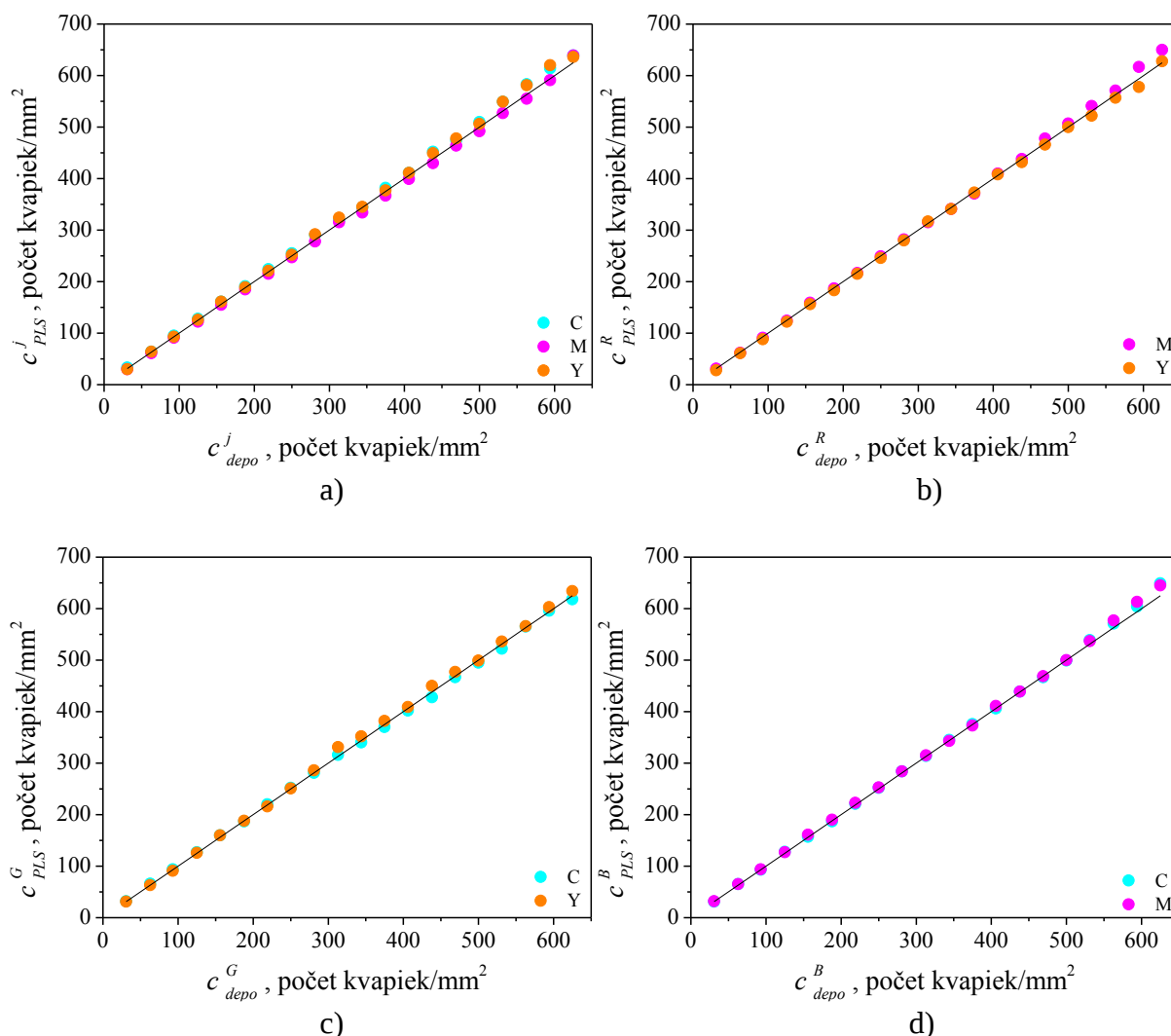
Štatistické hodnoty PLS kalibrácie všetkých druhov meraných atramentov sú zhrnuté v tabuľke (Tabuľka 10). HP invent atramenty boli metódou PLS skalibrované s vysokou presnosťou, pretože hodnoty najvyššej relatívnej odchýlky nepresahujú hodnotu 10 % a najnižšia relatívna odchýlka má hodnotu 0,2 %. Najvyššia relatívna odchýlka pri MIS Associates a Epson Claria atramentoch dosahovala i vyššie hodnoty, napríklad 16 %, prípadne 20 %, napriek tomu však možno usudzovať, že ide o veľmi presnú kalibráciu. Najnižšia relatívna odchýlka oboch druhov atramentov sa pohybovala v rozmedzí hodnôt 0,18–0,43 %. Keďže relatívna odchýlka nepresahuje hodnotu 20 %, iba v prípade purpurového MIS Associates atramentu, tak na základe daných výsledkov možno konštatovať, že daná metóda je použiteľná v celom rozsahu meraných sieťových tónových hodnôt.

Tabuľka 10 Štatistické vyhodnotenie kalibrácie PLS metódou.

Atrament políčka	HP invent			MIS Associates			Epson Claria		
	$\bar{\delta}_c^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,	$\bar{\delta}_c^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,	$\bar{\delta}_c^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	2,56	1,07	6,45	2,61	0,21	16,13	1,52	0,17	6,45
M	1,70	0,51	3,23	4,70	1,42	22,58	3,22	0,23	16,13
Y	2,05	0,29	4,38	1,94	0,23	4,76	2,98	0,43	9,68
R	1,80	0,36	9,68	3,62	0,21	9,52	2,52	0,23	12,90
G	1,54	0,20	5,75	2,96	0,18	12,90	2,70	0,18	9,68
B	1,43	0,20	3,84	3,75	0,18	12,90	2,32	0,32	12,90

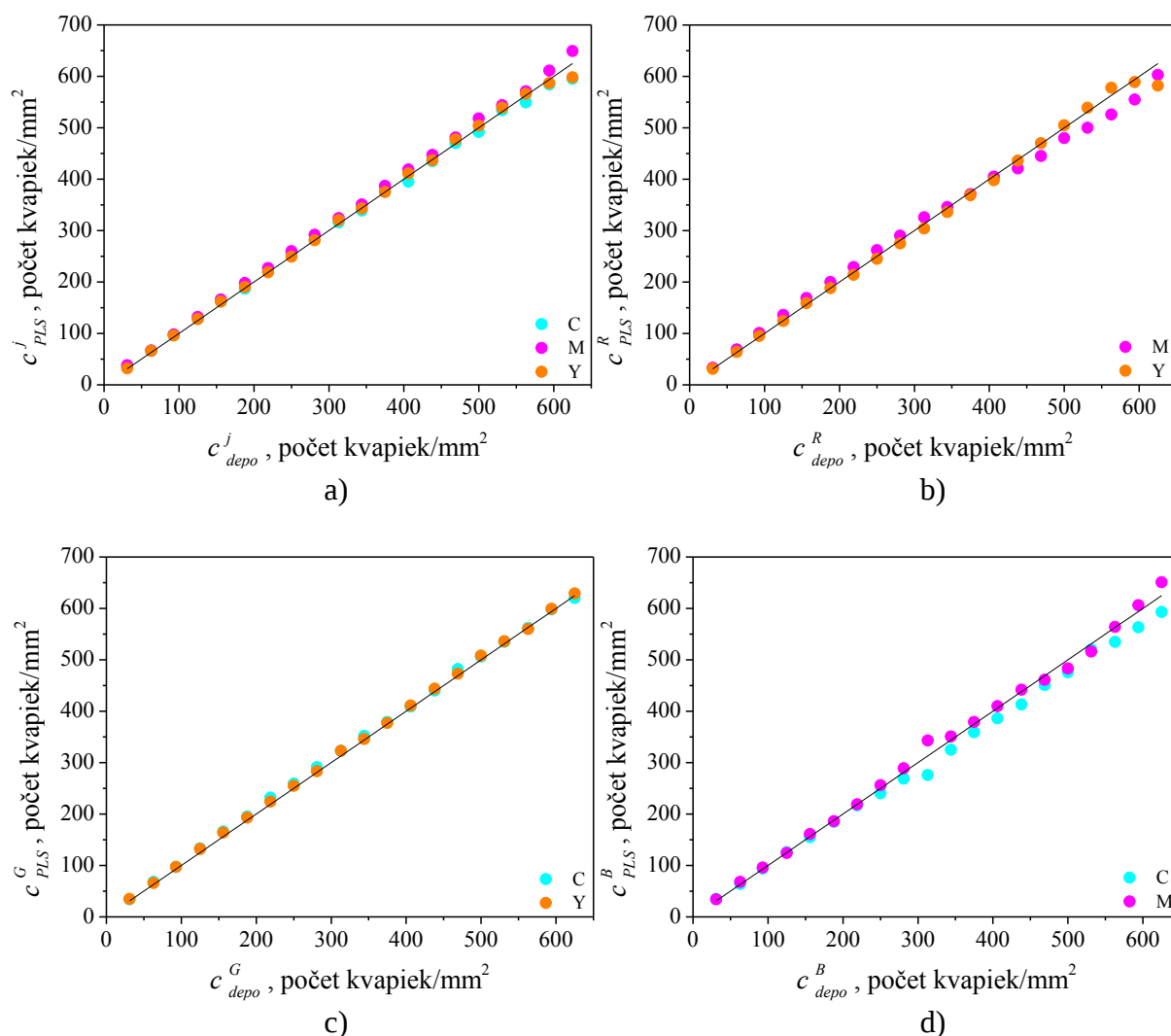
Výsledky PLS kalibrácie pre HP invent atramenty (Obr. 53) sú prezentované vo forme grafov predigovaného množstva atramentu c_{PLS}^j v závislosti na skutočnom nánose atramentu c_{depo}^j . Čierna kalibračná priamka vyjadruje stav, kedy sa predpovedané množstvo atramentu s deponovaným množstvom atramentu rovnajú. Na Obr. 53 a je závislosť predigovaného a skutočného nánosu čistých CMY atramentov a je možné vidieť, že všetky tri atramenty majú po koncentrácii 229 kvapiek/mm² rovnaký trend ako kalibračná krivka, a purpurový (M) atrament v tomto trende pokračuje aj naďalej. Pri žltom (Y) a azúrovom atramente (C) sú hodnoty predpovedaného množstva atramentu s narastajúcou hodnotou plošnej koncentrácie o niečo vyššie ako skutočný nános. Ostatné závislosti na Obr. 53 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 10).



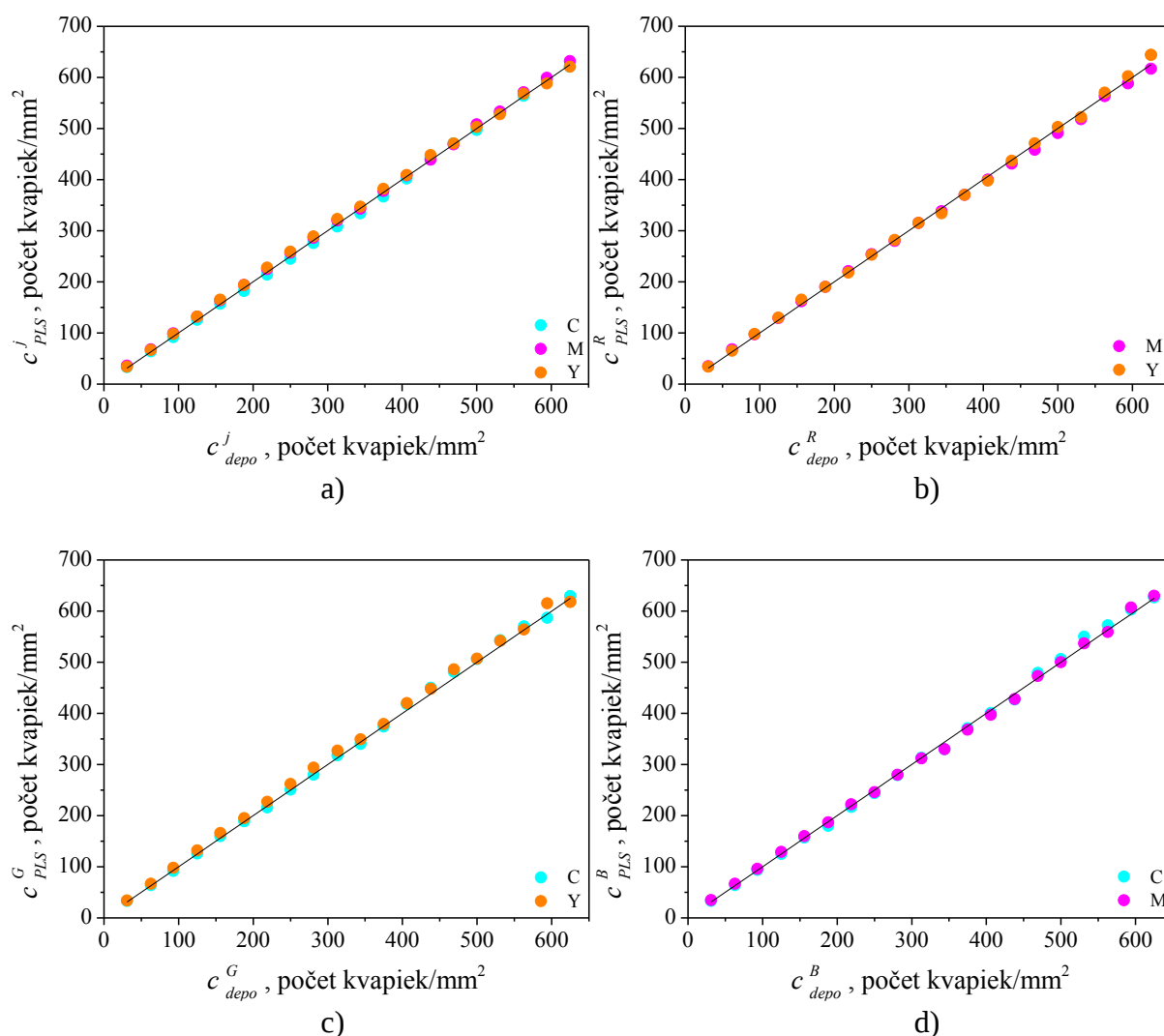
Obr. 53 Predigované množstvo HP invent atramentu v závislosti na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

PLS kalibrácia čistých MIS Associates atramentov je veľmi presná, ako možno vidieť na grafe (Obr. 54 a) závislosti predpovedaného množstva na skutočnom nánose atramentu. Všetky tri atramenty CMY majú iba nepatrné odchýlky od kalibračnej čiernej krivky. Pretlačou purpurového (M) a žltého (Y) atramentu vznikli červené políčka (Obr. 54 b), kde pri vyšších hodnotách plošnej koncentrácie sú väčšie odchýlky purpurového atramentu od kalibračnej krivky. V prípade modrých políčok (Obr. 54 d), ktoré vznikli pretlačou azúrového (C) a purpurového (M) atramentu mal azúrový atrament pri vyšších hodnotách plošnej koncentrácie väčšie odchýlky od kalibračnej krivky. V prípade zelených políčok (Obr. 54 c), ktoré vznikli pretlačou azúrového (C) a žltého (Y) atramentu, má závislosť predpovedaného a skutočného nánosu atramentu takmer totožnú tendenciu ako kalibračná krivka.



Obr. 54 *Predpovedané množstvo MIS Associates atramentu v závislosti na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.*

V prípade PLS kalibrácie Epson Claria atramentov (Obr. 55) má závislosť predpovedaného množstva atramentu na skutočnom nánose atramentu takmer totožnú tendenciu ako kalibračná krivka. Na zelených políčkach možno vidieť, že pri žltom (Y) i azúrovom atramente (C) sú hodnoty predpovedaného množstva atramentu s narastajúcou hodnotou plošnej koncentrácie o niečo vyššie ako skutočný nános.



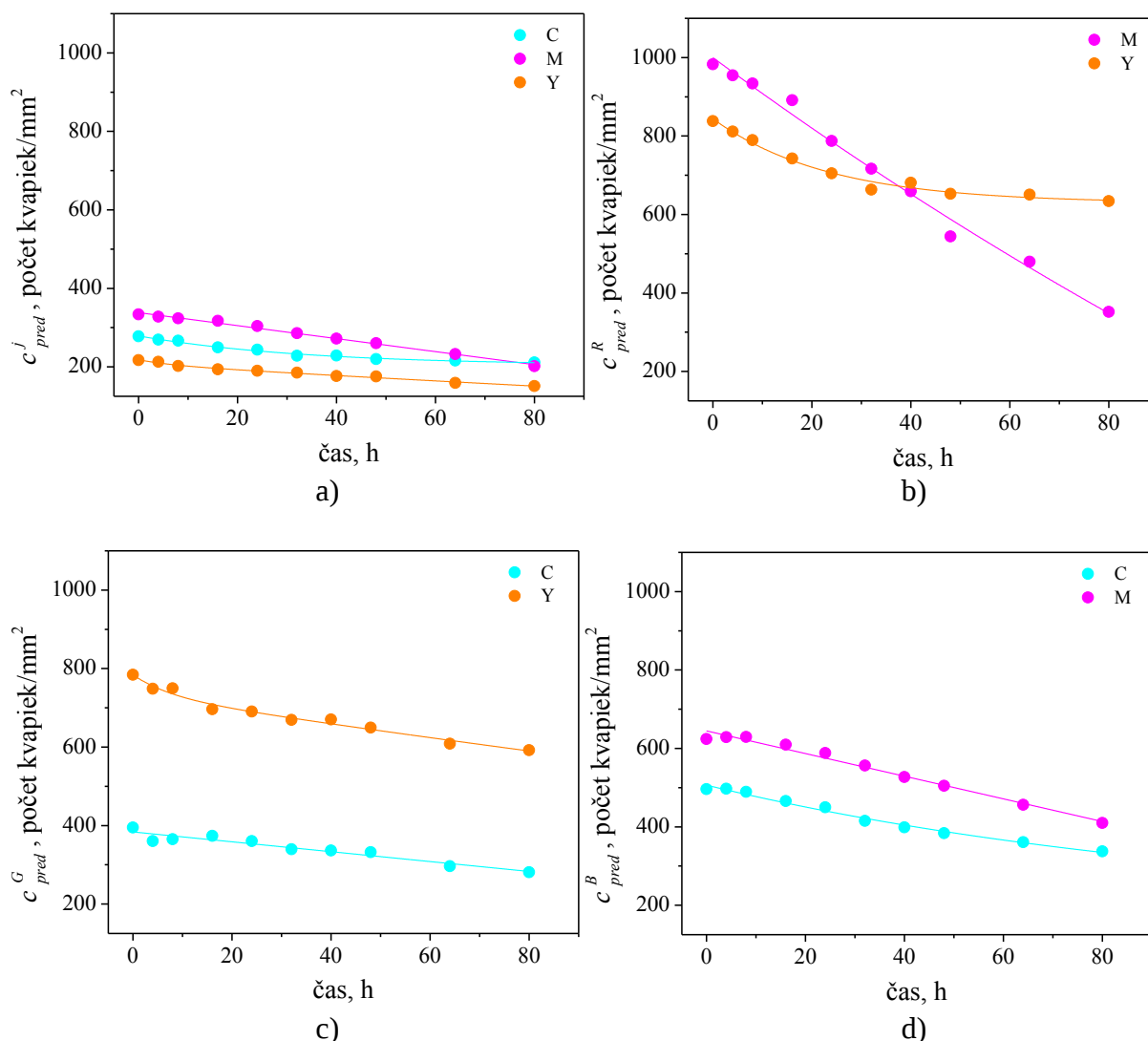
Obr. 55 Predpovedané množstvo Epson Claria atramentu v závislosti na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

4.2.1.2 Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek

V druhom kroku boli PLS metódou analyzované políčka 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 mm², ide teda o plošnú koncentráciu. Pre každý typ atramentu boli analyzované polia čistých C, M, Y atramentov a tiež červené, zelené a modré políčka získané ich pretlačou.

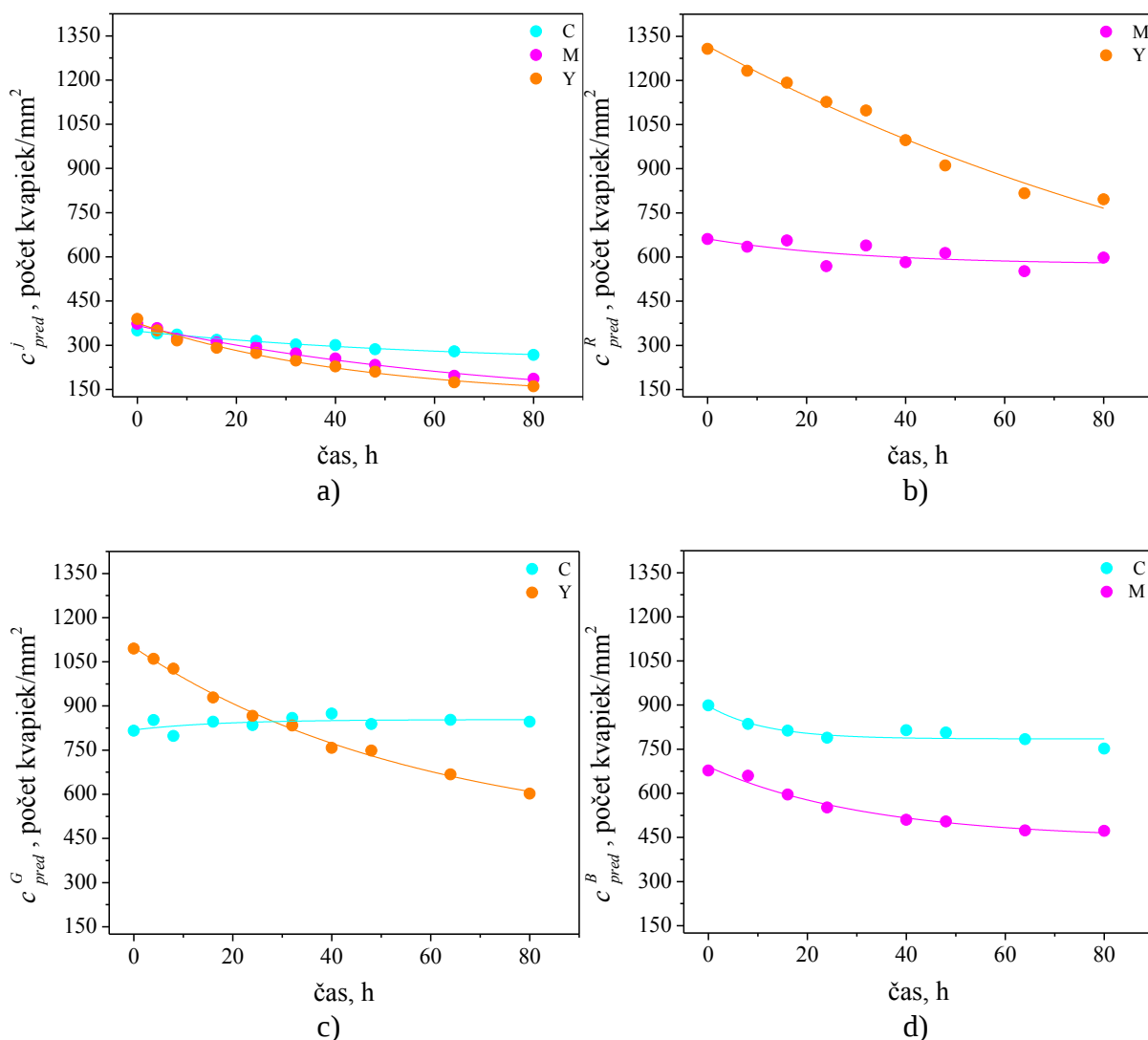
Z čistých CMY HP invent atramentov najrýchlejšie bledol purpurový atrament, ako možno vidieť na Obr. 56 a, kde je znázornený úbytok plošnej koncentrácie v čase. Priebeh úbytku plošnej koncentrácie polí získaných pretlačou sú na Obr. 56 b pre červené pole, na Obr. 56 c pre zelené pole a na Obr. 56 d je pokles plošnej koncentrácie modrého poľa získaného pretlačou. Na červenom políčku došlo k rýchlejšiemu úbytku purpurového atramentu ako

žltého. Na zelenom poličku ubúdali atramenty približne rovnako rýchlo, tak ako v prípade modrého polička.



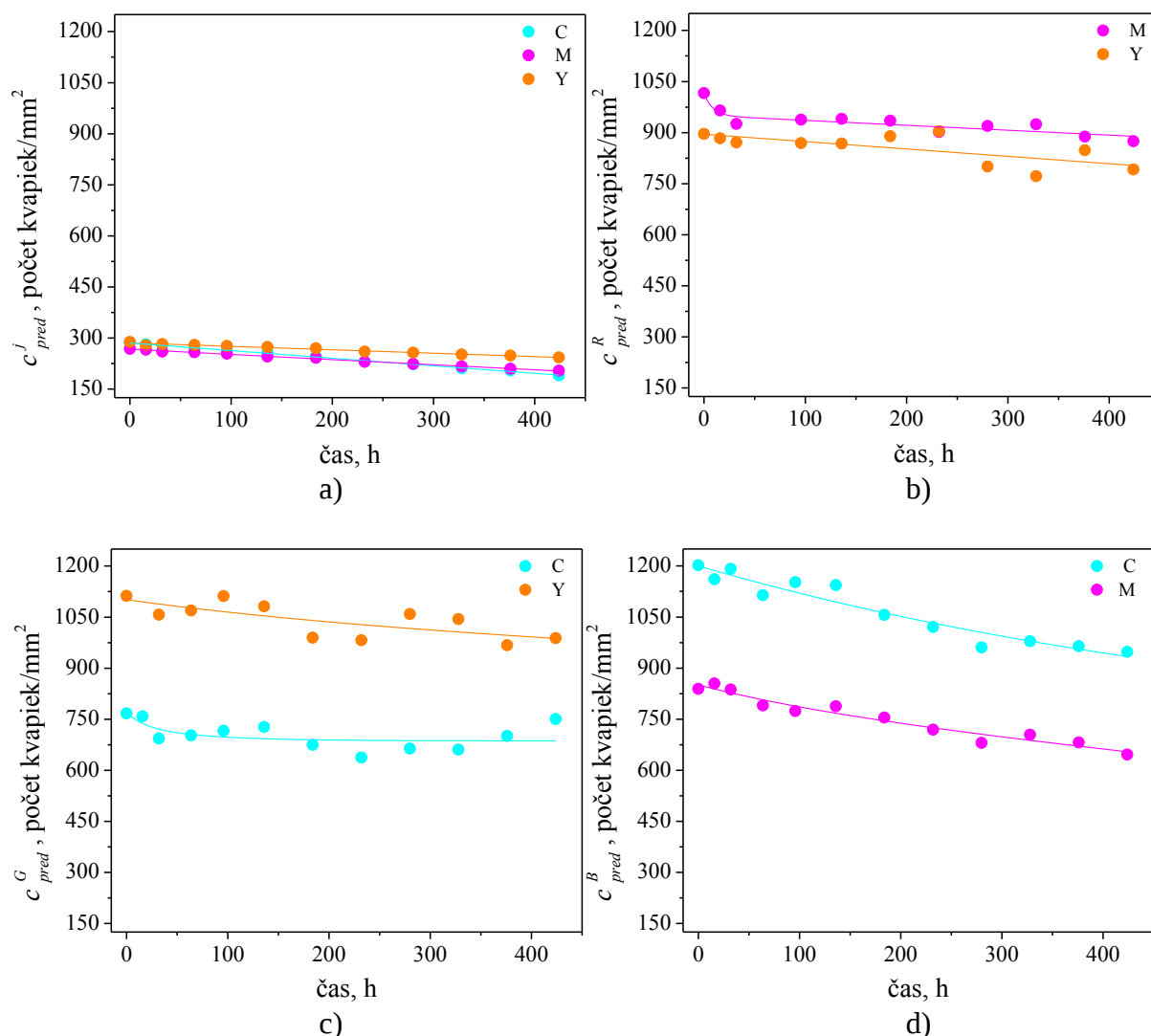
Obr. 56 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté polička CMY, b) červené poličko, c) zelené poličko, d) modré poličko.

Na Obr. 57 je vynesená závislosť predpovedaného množstva atramentu v čase pre MIS Associates atramenty. Úbytok plošnej koncentrácie v expozičnom čase pre čisté polička CMY atramentov je graficky znázornená na Obr. 57 a. Priebeh úbytku plošnej koncentrácie počas doby starnutia pre žltý a purpurový atrament je veľmi podobný. Azúrový atrament je spomedzi čistých CMY atramentov najstabilnejší, pretože plošná koncentrácia klesá najpomalšie. Žltý atrament má rovnaký trend úbytku plošnej koncentrácie v čase pri červenom i zelenom poli získanom pretlačou a v oboch prípadoch je menej stabilný (viď Obr. 57 b, c). Azúrový atrament je najstabilnejší aj v prípade pretlačových polí (viď Obr. 57 c, d).



Obr. 57 Závislosť predpovedaného množstva MIS Associates atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

V prípade Epson Claria atramentov ubúda plošná koncentrácia čistého žltého atramentu v čase pomalšie ako purpurového a azúrového (Obr. 58 a), rozdiel však nie je veľmi výrazný. Pri červenom pretlačovom poli je žltý atrament stabilnejší, pretože plošná koncentrácia purpurového atramentu ubúda v čase o niečo rýchlejšie ako žltého atramentu (Obr. 58 b). Na zelenom políčku (Obr. 58 c) ubúdali atramenty približne rovnako rýchlo, tak ako v prípade modrého políčka (Obr. 58 d).



Obr. 58 Závislosť predpovedaného množstva Epson Claria atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

4.2.2 Metóda najmenších štvorcov

Ku kalibrácii pomocou metódy najmenších štvorcov boli použité testovacie škály pripravené podľa postupu uvedeného v kapitole 3.2.2, ktoré boli vytlačené materiálom 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.

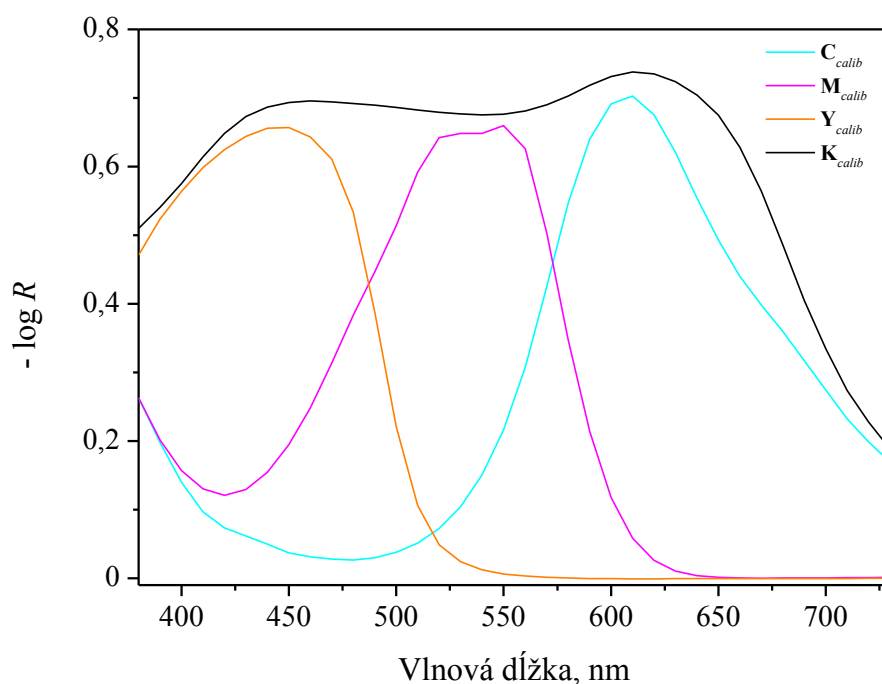
Z odrazových spektier čistých atramentov (C, M, Y a K) boli získané kalibračné krivky (pre každú farbu jedna krivka) nasledujúcim postupom. Pre každú plošnú koncentráciu čistého atramentu ρ (teda ρ udáva počet kvapiek daného atramentu na danú plochu) bolo namerané jedno spektrum x_ρ , teda vektor charakterizovaný rovnicou (34), kde podľa meraní $\lambda_1 = 380 \text{ nm}$ a $\lambda_n = 730 \text{ nm}$ s krokom 10 nm.

$$\mathbf{x}_\rho = [x_\rho(\lambda_1) \dots x_\rho(\lambda_n)] \quad (34)$$

$$\mathbf{x}_{k\rho} = k\mathbf{x}_\rho \quad (35)$$

Predpokladá sa, že spektrá sa budú chovať lineárne podľa rovnice (35), 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 (36) a podobne bola vypočítaná aj pre purpurový atrament $\mathbf{M}_{calib}$, žltý atrament $\mathbf{Y}_{calib}$ a čierny atrament $\mathbf{K}_{calib}$ (viď Obr. 59). V našom prípade zodpovedá $\mathbf{C}_{calib}$ odrazovému spektru políčka s plošnou koncentráciou 427,22 kvapiek, pričom ide o vážený priemer meraných plošných koncentrácií.

$$\mathbf{C}_{calib} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{x}_{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (36)$$



Obr. 59 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 pre jednotlivé druhy atramentov v tabuľke.

Relatívna odchýlka δ^j pre atrament j bola vypočítaná podľa vzťahu (37), c_{pred}^j je koncentrácia vypočítaná metódou najmenších štvorcov pre atrament j ($j = C, M, Y$) a c_{depo}^j je kalibračná koncentrácia pre atrament j ($j = C, M, Y$).

$$\delta^j = \frac{\Delta c}{c_{depo}^j} \cdot 100\% = \left[\frac{c_{pred}^j - c_{depo}^j}{c_{depo}^j} \right] \cdot 100\% \quad (37)$$

Priemerná relatívna odchýlka $\bar{\delta}^j$ je stredná hodnota týchto meraní, vypočítaná podľa vzťahu (38), kde n vyjadruje počet meraní.

$$\bar{\delta}^j = \frac{1}{n} \sum \delta_i^j \quad j = C, M, Y \quad (38)$$

Najmenšia relatívna odchýlka δ_{min}^j pre daný atrament bola vypočítaná podľa vzťahu (32) (viď kap. 4.2.1). Najväčšia relatívna odchýlka δ_{max}^j pre daný atrament bola vypočítaná na základe rovnice (33) (viď kap. 4.2.1). Všetky vypočítané hodnoty sú uvádzané v percentách.

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. 3.2.3). 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 urýchlenému starnutiu. Celková doba expozície sa líšila v závislosti od typu atramentu, ktorým bola testovacia škála pripravená. Analýza políčok testovacích škál prebiehala tak, že spektrum ($D = -\log R$) každého políčka každej pripravenej testovacej škály bolo rozložené metódou najmenších štvorcov do vyššie definovaných kalibračných kriviek C_{calib} , M_{calib} , Y_{calib} a K_{calib} , teda boli nájdené koeficienty c , m , y a k tak, aby výraz (39) nadobúdval minimá cez všetky možné hodnoty c , m , y a k .

$$S = \sum_{i=1}^{36} [c \cdot C_{calib}(\lambda_i) + m \cdot M_{calib}(\lambda_i) + y \cdot Y_{calib}(\lambda_i) + k \cdot K_{calib}(\lambda_i) - D(\lambda_i)]^2 \quad (39)$$

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.

4.2.2.1 Kalibračné krivky

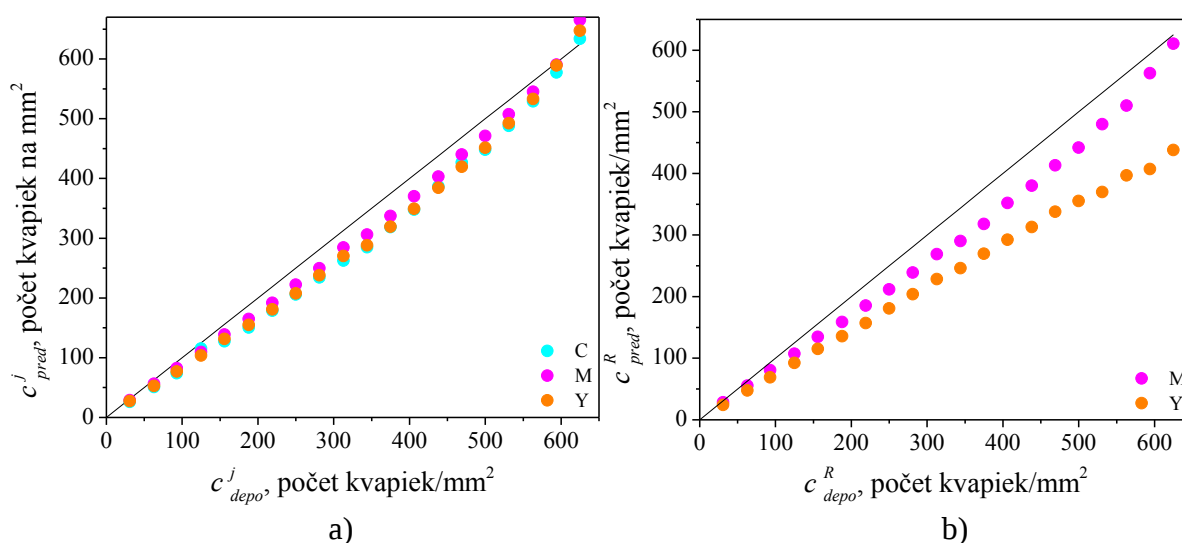
V tabuľke (Tabuľka 11) sú uvedené hodnoty priemerných relatívnych odchýlok, najmenších i najväčších relatívnych odchýlok všetkých skúmaných druhov atramentov, ktoré boli vypočítané z hodnôt získaných pri kalibrácii metódou najmenších štvorcov. Ako možno vidieť, kalibrácia metódou najmenších štvorcov bola v porovnaní s PLS kalibráciou menej presná (viď Tabuľka 10), napriek tomu, že minimálna relatívna odchýlka pri MIS Associates atramente dosahuje i hodnotu 0,2 %. Možno však vidieť pri všetkých druhoch skúmaných

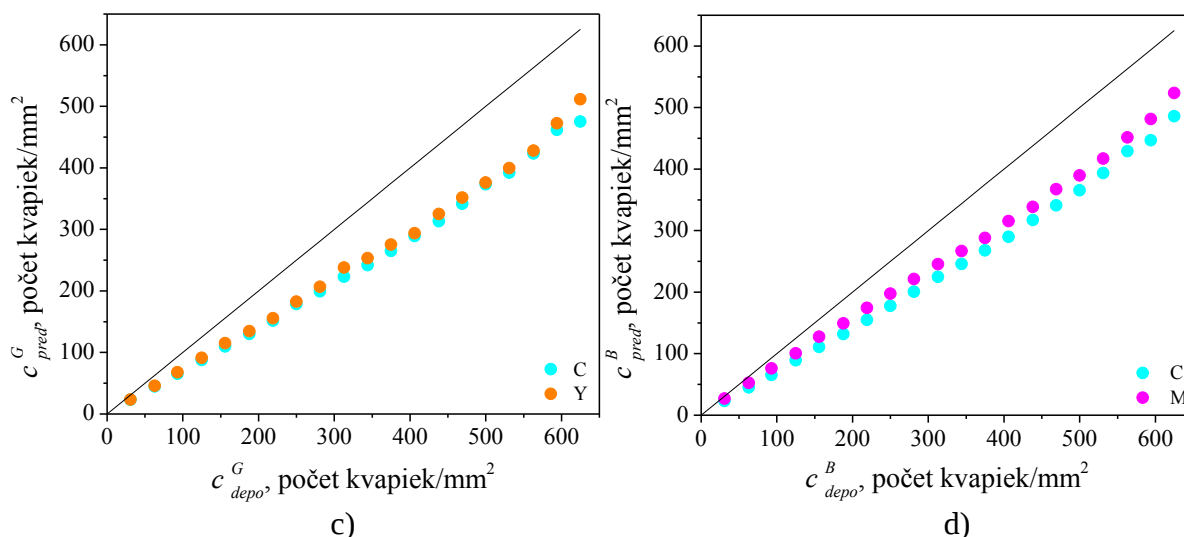
atramentov, že maximálne relatívne odchýlky pohybujúce sa v rozmedzí 10,14–36,76 %; i priemerné relatívne odchýlky, ktoré sa pohybujú v rozmedzí 6,67–26,66 %, sú vyššie ako pri PLS kalibrácii. V prípade čistých poličok (CMY) všetkých troch typov atramentov je i metóda najmenších štvorcov použiteľná v celom rozsahu merania, čo vyplýva z tabuľky (Tabuľka 11) i zo závislosti predpovedaného množstva atramentu na skutočnom nánose atramentu. V prípade poličok 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 mm², čo zodpovedá 45 % sieťovej tónovej hodnoty.

Tabuľka 11 Štatistické vyhodnotenie kalibrácie metódou najmenších štvorcov.

Atrament polička	HP invent			MIS Associates			Epson Claria		
	$\bar{\delta}^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,	$\bar{\delta}^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,	$\bar{\delta}^j$,	$\delta_{\min}^j$,	$\delta_{\max}^j$,
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C	13,38	1,40	20,65	12,67	1,26	18,92	13,30	3,30	18,04
M	8,65	0,60	12,41	11,72	0,21	16,46	6,67	1,10	10,14
Y	12,63	0,84	17,64	7,17	2,02	10,14	10,95	0,58	16,38
R	19,97	2,29	31,46	22,47	7,19	36,76	14,68	0,64	21,16
G	26,66	18,15	30,88	18,10	7,83	23,16	19,62	1,31	27,54
B	23,79	12,37	29,90	23,93	1,03	35,81	19,82	3,77	27,93

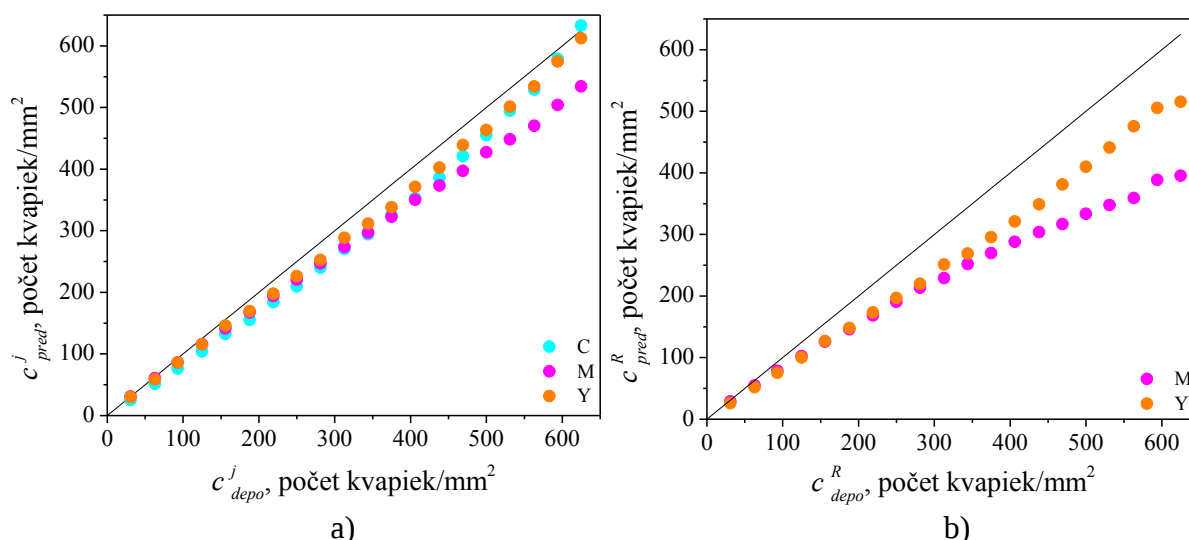
Kalibrácia metódou najmenších štvorcov pre HP invent atramenty (Obr. 60) je demonštrovaná ako závislosť predpovedaného množstva c_{pred}^j na skutočnom nánose atramentu c_{depo}^j . V prípade čistých CMY atramentov bola kalibrácia pomerne presná, čo možno vidieť i na Obr. 60 a. Pri červených, zelených a modrých poličkach získaných pretlačou CMY atramentov s rastúcim deponovaným množstvom kvapiek klesá predpovedané množstvo atramentu, čo je viditeľné i na Obr. 60 b, c, d, čím vznikajú väčšie relatívne odchýlky (viď Tabuľka 11).

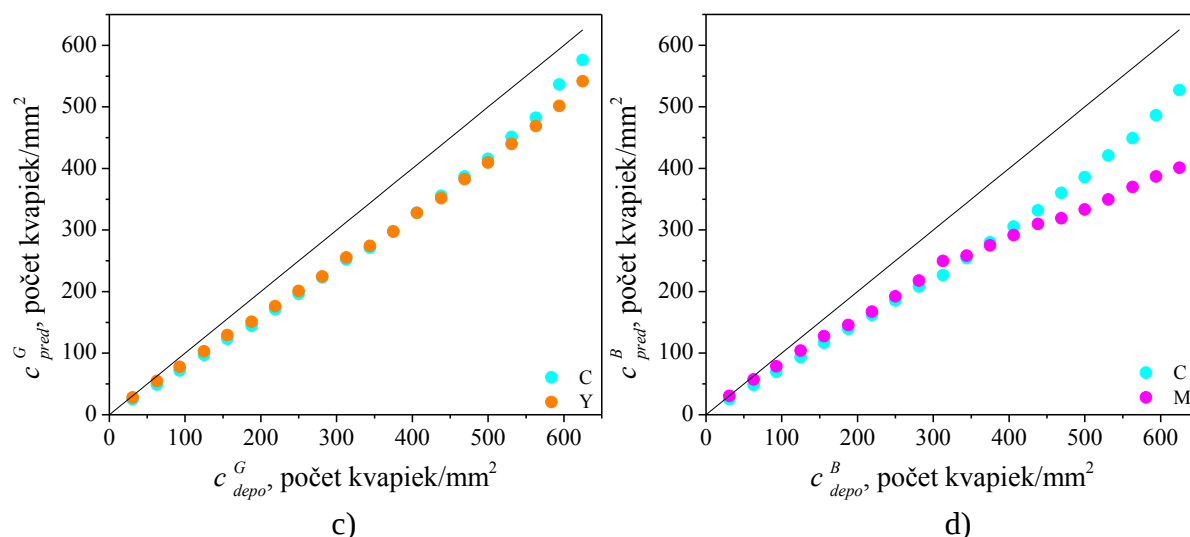




Obr. 60 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

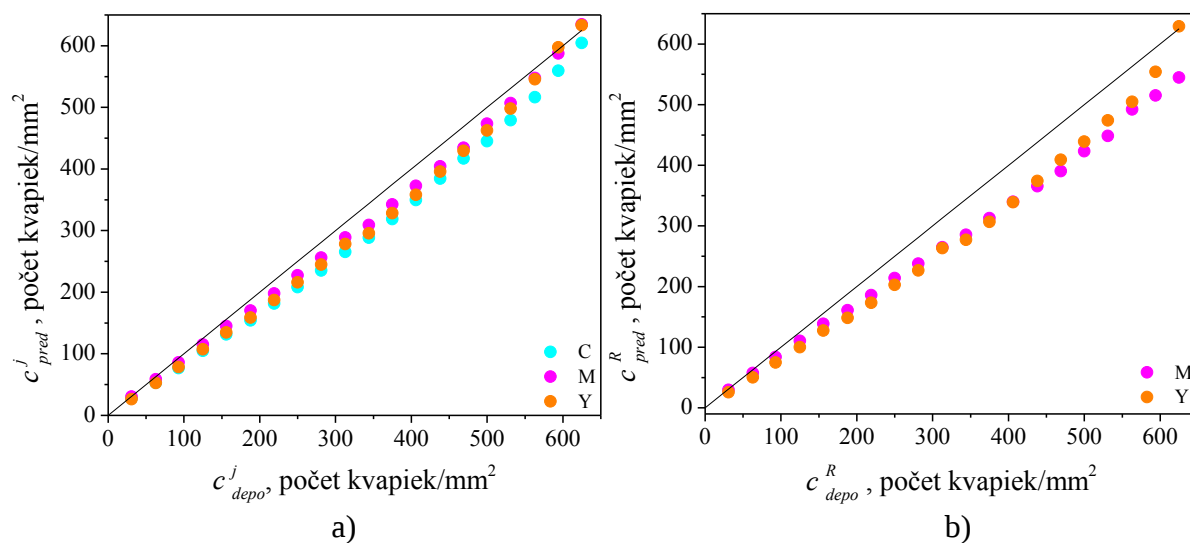
Pri čistých CMY políčkach MIS Associates atramentov je vidieť, že azúrový a žltý atrament má menšiu odchýlku od kalibračnej krivky ako purpurový atrament. So zvyšujúcim sa skutočným nánosom klesá počet predpovedaného množstva kvapiek pri všetkých troch atramentoch (viď Obr. 61 a). Na Obr. 61 b, d je vynesená závislosť pre červené (R) a modré (B) políčka získané pretlačou, a možno vidieť, že purpurový atrament má v oboch prípadoch pri vyšších hodnotách predpovedaného množstva atramentu výrazné odchýlky od kalibračnej krivky. Pre všetky atramenty pri pretlačových políčkach R, G, B platí, že s rastúcim skutočným nánosom klesá predpovedané množstvo atramentu, a teda vznikajú odchýlky od teoretickej hodnoty kalibračnej krivky (Obr. 61 b–d).

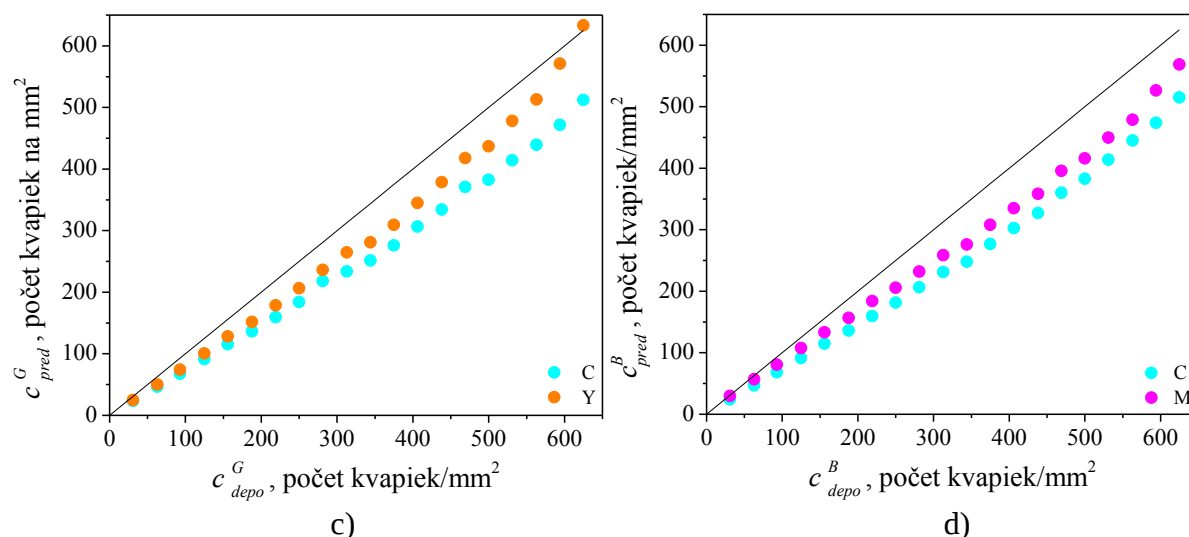




Obr. 61 Závislosť predpovedaného množstva MIS Associates atramentu na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté polička CMY, b) červené poličko, c) zelené poličko, d) modré poličko.

Rovnako ako HP invent atramenty, aj čisté polička CMY Epson Claria atramentov majú metódou najmenších štvorcov pomerne presnú kalibráciu, ako je to znázornené na grafe závislosti predpovedaného množstva na skutočnom nánose atramentu (viď Obr. 62). Žltý a purpurový atrament mali na červených (R) poličkách takmer rovnaké odchýlky od kalibračnej krivky (Obr. 62 b). V prípade Epson Claria atramentov sa pri pretlačových poliach najviac od kalibračnej krivky odchyľoval azúrový atrament, čo je viditeľné na Obr. 62 c–d. Pri zelených (G) a modrých (B) pretlačových poliach mal žltý a purpurový atrament takmer rovnaký trend ako pri červených poličkách (R). Vo všetkých prípadoch však možno konštatovať, že s rastúcim skutočným nánosom atramentu klesá predpovedané množstvo daného atramentu.



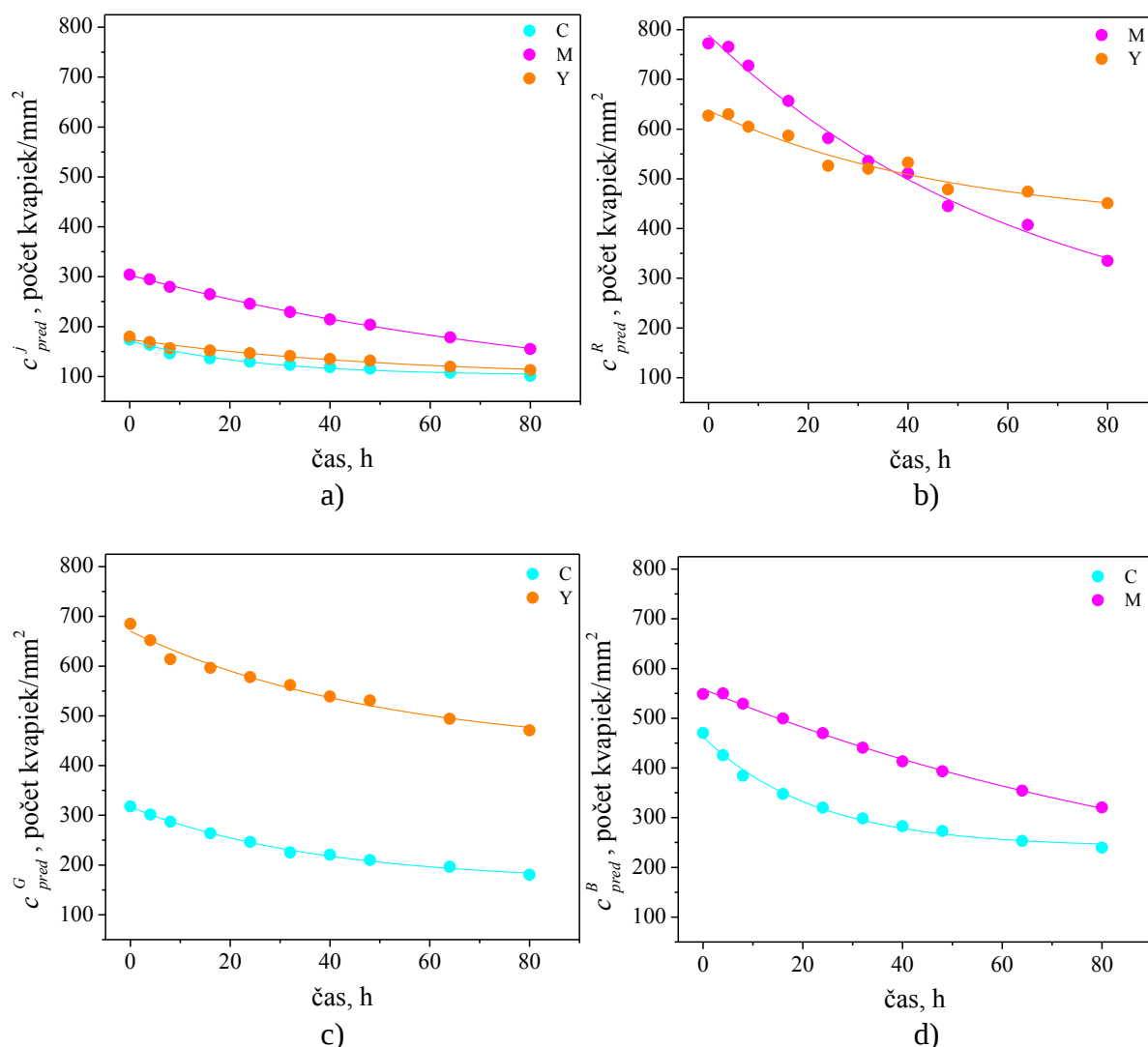


Obr. 62 Závislosť predpovedaného množstva Epson Claria atramentu na skutočnom nánose atramentu vyjadrené v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

4.2.2.2 Rozklad testovacej škály do kalibračných kriviek

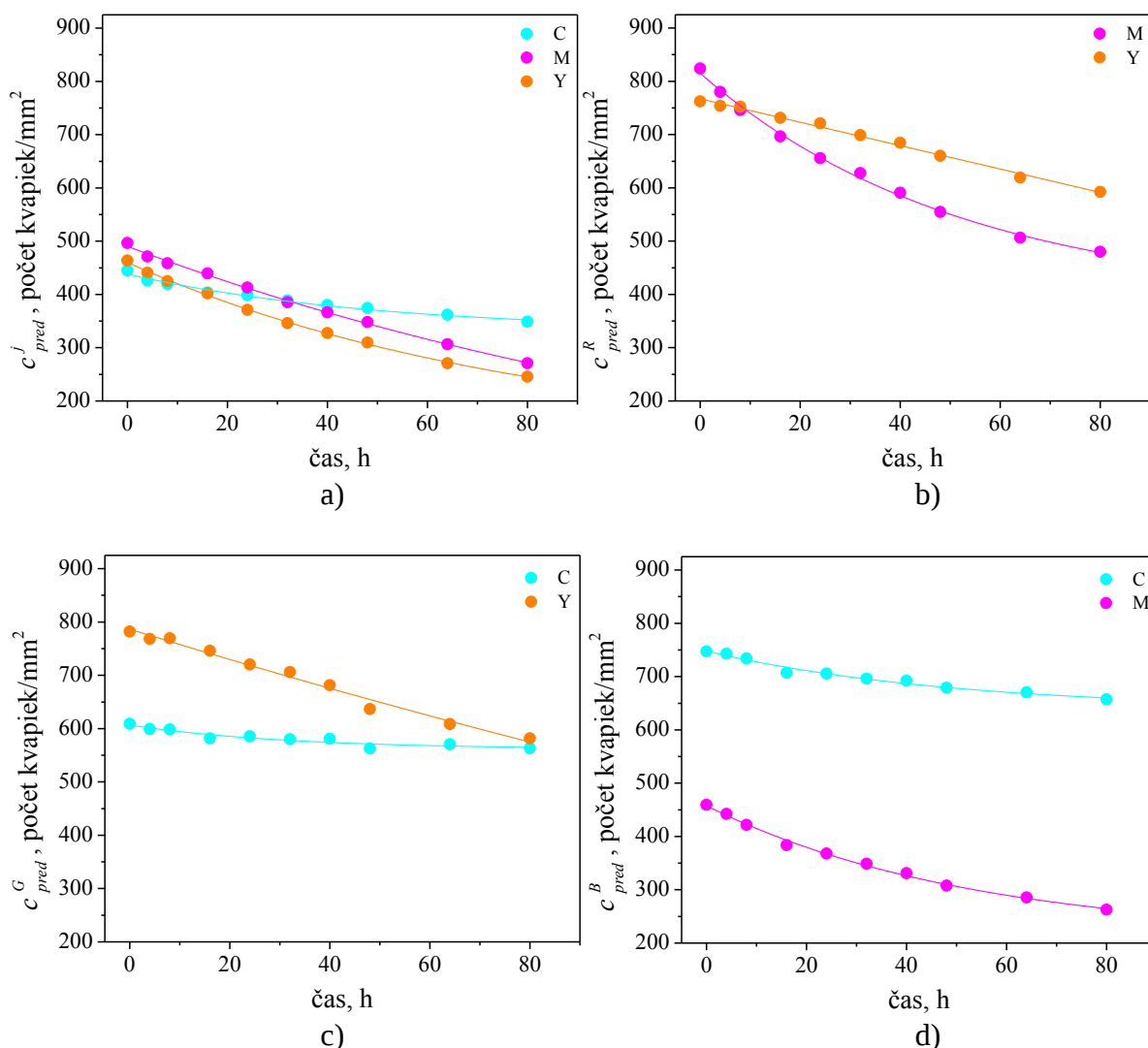
V druhom kroku boli metódou najmenších štvorcov analyzované políčka s neznámou plošnou koncentráciou a neznámym zastúpením jednotlivých atramentov na základe kalibračných kriviek získaných v prvom kalibračnom kroku. Rozklad jednotlivých polí je graficky znázornený ako závislosť predpokladaného množstva 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 políčka získané ich pretlačou.

Úbytok plošnej koncentrácie pre čisté CMY polia HP invent atramentov je vidieť na grafe Obr. 63 a. Možno vidieť, že k najväčšiemu poklesu došlo pri purpurovom atramente. Na Obr. 63 b je vidieť úbytok plošnej koncentrácie červeného poľa, na Obr. 63 c zeleného poľa a na Obr. 63 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 políčka, trend purpurového a azúrového atramentu je pri poliach získaných pretlačou podstatne odlišný.



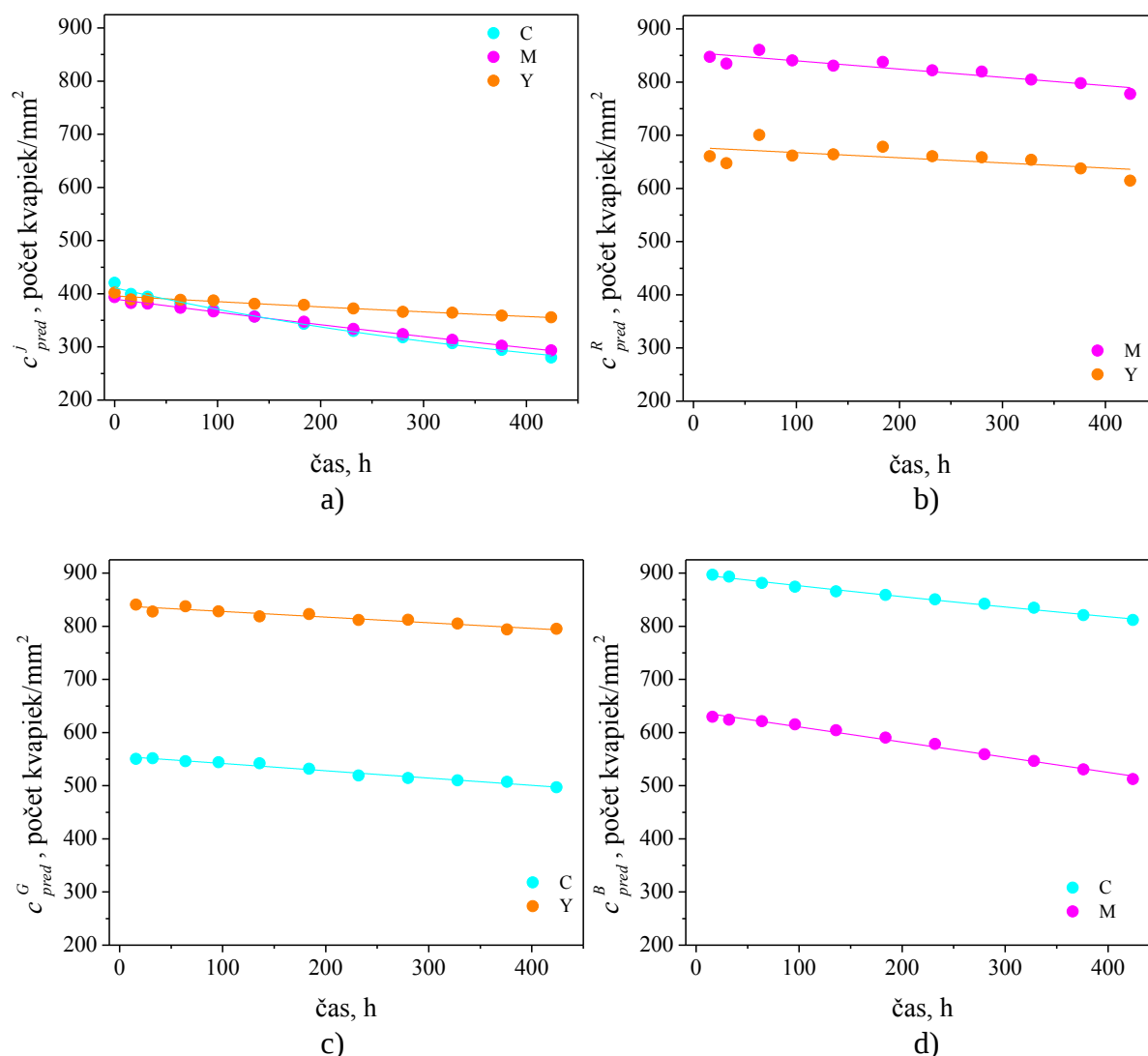
Obr. 63 Závislosť predpovedaného množstva HP invent atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

Úbytok plošnej koncentrácie MIS Associates atramentov v expozičnom čase je graficky znázornená na Obr. 64. Priebeh úbytku plošnej koncentrácie počas doby starnutia pre žltý a purpurový atrament je veľmi podobný. Pokles čistého azúrového atramentu má odlišný trend, ako možno vidieť na Obr. 64 a. Purpurový atrament má rovnaký trend úbytku plošnej koncentrácie v čase pri červenom i modrom poli získanom pretlačou (viď Obr. 64 b, d). Žltý atrament má tiež rovnaký priebeh závislosti v prípade červeného a zeleného pretlačového poľa (viď Obr. 64 b, c). Azúrový atrament na zelenom a modrom políčku má priebeh tejto závislosti veľmi podobný (Obr. 64 c, d). Pri políčkach získaných pretlačou je úbytok plošnej koncentrácie purpurového atramentu rýchlejší ako žltého atramentu. Azúrový atrament ubúda v prípade čistých i pretlačových polí najpomalšie.



Obr. 64 Závislosť predpovedaného množstva MIS Associates atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

V prípade Epson Claria atramentov je priebeh úbytku plošnej koncentrácie veľmi podobný pre čisté azúrové a purpurové pole (Obr. 65 a). Čistý žltý atrament ubúda v čase pomalšie ako purpurový a azúrový. Pri červenom pretlačovom poli ubúda plošná koncentrácia purpurového atramentu v čase rýchlejšie ako žltého atramentu (Obr. 65 b). Plošná koncentrácia atramentov na zelenom a modrom pretlačovom poli ubúda v čase rovnako rýchlo a s rovnakým trendom závislosti (Obr. 65 c, d).



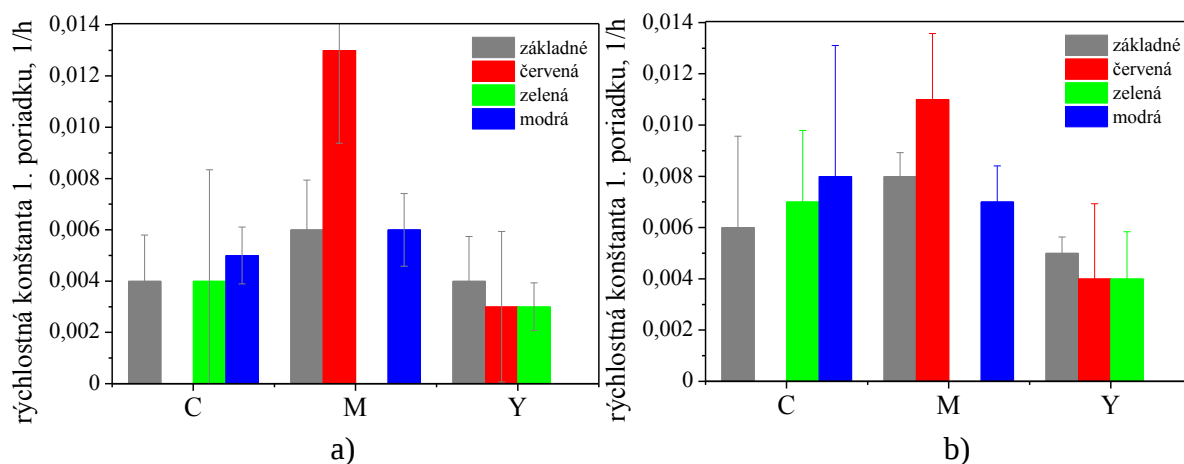
Obr. 65 Závislosť predpovedaného množstva Epson Claria atramentu na čase vyjadrená v počte kvapiek pre: a) čisté políčka CMY, b) červené políčko, c) zelené políčko, d) modré políčko.

4.2.3 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.

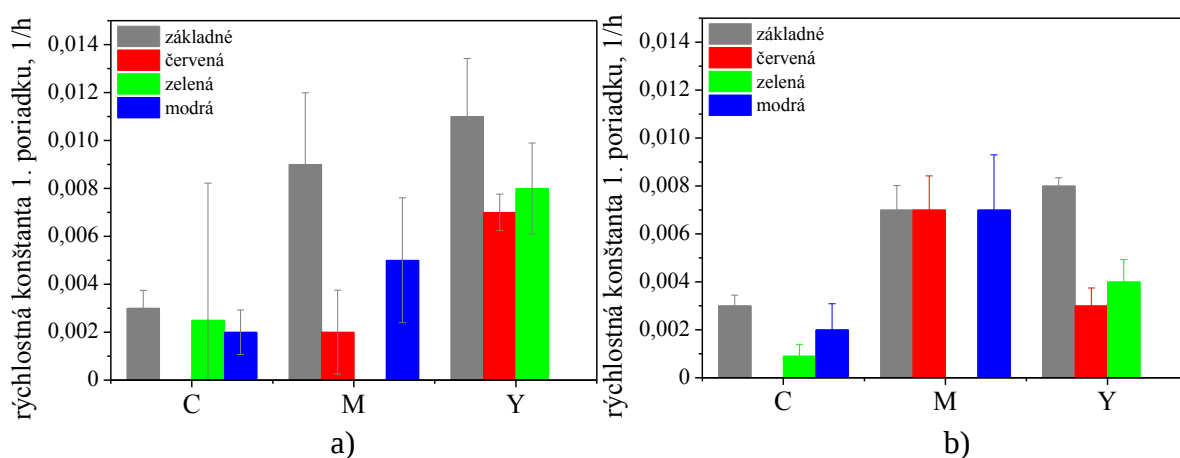
Formálne rýchlostné konštanty čistých HP invent atramentov (Obr. 66) majú v oboch metódach rovnaký trend, ale v prípade metódy najmenších štvorcov dosahujú približne 1,5-krát vyššie hodnoty. V tejto sade atramentov bol na čistých políčkach najstabilnejší žltý atrament a najmenej stabilný bol purpurový. 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.



Obr. 66 Formálne rýchlostné konštanty pre HP invent atramenty získané: a) PLS metódou, b) metódou najmenších štvorcov.

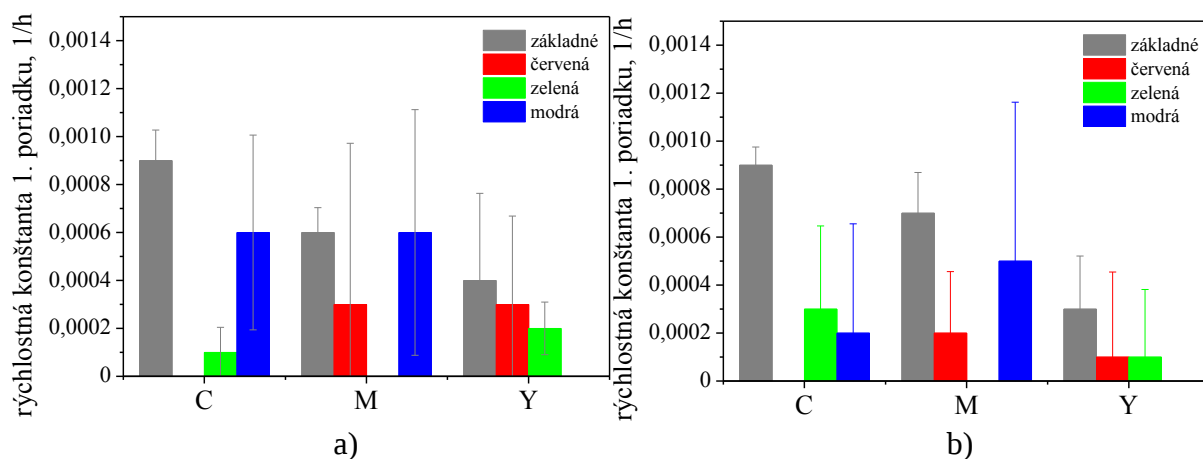
MIS Associates atramenty (Obr. 67) majú formálne rýchlostné konštanty čistých poličok opäť s rovnakým trendom závislosti. Najrýchlejšie ubúda v čase žltý atrament, naopak najstabilnejší je azúrový. Podľa metódy najmenších štvorcov bledne purpurový atrament rovnako rýchlo v prípade čistého polička i červeného a modrého polička, ktoré boli získané pretlačou dvoch atramentov, a aj na červenom aj na modrom poličku bledne rýchlejšie ako žltý či azúrový atrament. Výsledky z PLS metódy ukazujú, že na červenom poličku testovacej škály je stabilnejší žltý atrament a modré poličko má rovnaký trend ako v prípade metódy najmenších štvorcov. Azúrový a žltý atrament na zelenom poličku bledne podľa oboch metód v rovnakom pomere a azúrový atrament je výrazne stabilnejší.



Obr. 67 Formálne rýchlostné konštanty pre MIS Associates atramenty získané: a) PLS metódou, b) metódou najmenších štvorcov.

Rovnako ako na predchádzajúcich dvoch sadách atramentov, majú formálne rýchlostné konštanty čistých Epson Claria atramentov (Obr. 68) podľa oboch metód rovnaký trend, ale v tejto sade je najmenej stabilným práve azúrový atrament. Na červených poličkách podľa PLS metódy degradovali oba atramenty približne rovnako rýchlo, metódou najmenších

štvorcov bol stabilnejší žltý atrament. Podľa PLS metódy bol azúrový atrament na zelenom políčku stabilnejší ako žltý. Pri metóde najmenších štvorcov naopak degradoval azúrový atrament na zelenom políčku rýchlejšie. Úbytok azúrového i purpurového atramentu na modrom políčku možno považovať podľa PLS metódy za vyrovnaný. Pri metóde najmenších štvorcov bol stabilnejším azúrový atrament.



Obr. 68 Formálne rýchlostné konštanty pre Epson Claria atramenty získané: a) PLS metódou, b) metódou najmenších štvorcov.

5 ZÁVER

1. Cieľom tejto dizertačnej práce bolo na reálnych vzorkách sledovať starnutie jednotlivých druhov atramentov vo vrstve, ich ovplyvňovanie a zároveň kinetiku. V tejto dizertačnej práci boli študované tri rôzne druhy farbivových atramentov na jednom prijímacom médiu. Ako prijímacie médium bol zvolený papier Ilford Smooth Gloss s mikroporéznuou prijímaciou vrstvou. Aby bolo možné daný cieľ dosiahnuť, bolo nevyhnutné vytvoriť sadu testovacích škál (kap. 3.2.2). 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 troch atramentových sád, na základe ktorej bola následne získaná predikcia úbytku jednotlivých atramentov v prijímacej vrstve na reálnych vzorkách. Výsledky kalibrácie sú prezentované ako závislosť predigovaného množstva atramentu na skutočnom nánose atramentu na čistých CMY políčkach i na políčkach získaných pretlačou dvoch atramentov.
2. K predikčnému kroku boli vytvorené nové testovacie škály (TC 9.18RGB) s neznámou plošnou koncentráciou, ktoré boli vytlačené dostupnými komerčnými tlačiarňami (kap. 3.2.3). Na testovacích škálach s neznámou plošnou koncentráciou bolo študované urýchlené starnutie rôznych druhov farbivových inkjetových atramentov vo vrstve vplyvom svetla na jednom type prijímacieho média. Na študovaných výtláčkoch 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 v prípade všetkých troch typov atramentov presnejšia ako kalibrácia metódou najmenších štvorcov. Výtláčky získané pretlačou dvoch atramentov sú analyzovateľné, výtláčky troch atramentov sú zaťažené pomerne veľkou chybou a výtláčky získané pretlačou štyroch atramentov možno úplne zavrhnúť. V prípade čierneho atramentu boli výsledky kalibrácie zaťažené príliš veľkou chybou, preto boli hodnoty na výtláčkoch 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) na všetkých troch typoch atramentov použiteľná v celom rozsahu merania (viď kap. 4.2.2.1). 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 % sieťovej tónovej hodnoty.
4. K analyzovaniu úbytku množstva atramentu v čase boli zo škály TC 9.18RGB vybrané políčka, nachádzajúce sa v rozsahu použiteľnosti oboch metód zároveň. Priebeh závislosti úbytku predpovedaného množstva atramentu v čase pri všetkých druhoch atramentov analyzovaných pomocou oboch metód je exponenciálny. Zároveň možno povedať, že

rozklad jedného políčka oboma metódami dáva veľmi podobné výsledky. 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 4.2.3. Podľa PLS metódy i metódy najmenších štvorcov mali formálne rýchlostné konštanty čistých CMY políčok všetkých troch sád atramentov rovnaký trend. Rozdielnosť sád spočívala v rýchlosti degradácie jednotlivých farieb, napríklad azúrový atrament bol v prípade Epson Claria atramentov najmenej stabilný ale pri sade MIS Associates atramentov bol najstabilnejší. 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 urýchlenému 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, ktoré vznikli zmiešaním KBr prášku s vysušeným atramentom. Výsledky z UV-Vis spektroskopie sú v prípade HP invent atramentov a MIS Associates atramentov vyhodnotené ako závislosť absorbancie pred expozíciou a po 28 hodinách expozície. Sada Epson Claria Photographic atramentov bola v porovnaní s predchádzajúcimi typmi atramentov najstabilnejšia, preto sú zmeny v absorpčných spektrách na grafe vynášané až po 76 hodinách expozície. Vo všetkých troch prípadoch však 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 absorbancie na vlnočte. K najväčším zmenám v IČ spektrách dochádza v oblasti tzv. odtlačkov prstov, ktorá sa nachádza v rozmedzí vlnočtov 1500–500 cm^{-1} .
6. Počas experimentálnej práce bolo získané veľké množstvo dát, ktoré môžu byť analyzované v ďalších prácach nadväzujúcich na predloženú dizertačnú prácu. Daná práca predkladá návod na detailnejšie štúdium separácie troch farieb atramentov na jednom políčku testovacej škály.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- 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 ROMANO, Frank J. *Inkjet!: history, technology, markets, and applications*. 1st ed. Pittsburgh: Digital printing Council, 2008, 316 s. ISBN 978-0-88362-623-8.
- 4 HANSELL, Clarence W. *Jet sprayer actuated by supersonic Wales* [patent]. patent, US 2 512 743. Udelené 27. 6. 1950.
- 5 BRÜNAHL, Jürgen a Alex M. GRISHIN. Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and actuators. A, Physical*. 2002, 101, 371–382. ISSN 0924-4247.
- 6 ELMQVIST, Rune. *Mesuring instrument of the recording type* [patent]. patent, US 2 566 443. Udelené 4. 9. 1951.
- 7 LE, Hue P. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *The Journal of Imaging Science and Technology* [online]. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 1998, volume 42, number 1, 49–62 [cit. 2012-06-01]. ISSN 1062-3701. Dostupné z: <<http://www.imaging.org/ist/resources/tutorials/inkjet.cfm>>
- 8 SWEET, Richard G. *Signal apparatus with fluid drop recorder* [patent]. patent, US 3 596 275. Udelené 27. 7. 1971.
- 9 HERTZ, Carl Hellmuth a Sven-Inge SIMONSSON. *Ink-jet recorder* [patent]. patent, US 3 416 153. Udelené 10. 12. 1968.
- 10 ZOLTAN, Steven I. *Pulse droplet ejecting system* [patent]. patent, US 3 857 049. Udelené 24. 12. 1974.
- 11 VAUGHT, John L., Frank L. CLOUTIER, David K. DONALD, John D. MEYER, Christopher A. TACKLIND a Howard H. TAUB. *Thermal ink-jet printer* [patent]. patent, US 4 490 728. Udelené 25. 12. 1984.
- 12 WIJSHOFF, Herman. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics reports*. 2010, Volume 491, Issues 4–5, 77–177. ISSN 0370-1573.
- 13 KIPPHAN, Helmut. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001, 1207 s. ISBN 35-406-7326-1.

- 14 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.
- 15 LEACH, R. *The Printing ink manual*. 5th ed. /. New York: Blueprint, 1993, xxi, 993 p., [8] p. of plates. ISBN 09-489-0581-6.
- 16 THOMA, Patrik. Ink-jetový digitální tisk. *Svět tisku: měsíčník o tisku a předtiskové přípravě*. Praha: Svět tisku, 2006, č. 5, 40–41. ISSN 1212-4141.
- 17 KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010, 391 s. ISBN 978-80-254-4230-2.
- 18 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>
- 19 DZIK, Petr. Problematika archivní stálosti inkoustového tisku. In: *PALADIX foto-online* [online]. 1998-2012 [cit. 2012-06-02]. Dostupné z: <http://www.paladix.cz/clanky/problematika-archivni-stalosti-inkoustoveho-tisku.html>
- 20 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.
- 21 ADELSTEIN, P. Z., E. D. ZINN a J. M. REILLY. Effect of atmospheric pollution on paper stability. *Journal of pulp and paper science: transactions of the Technical Section*. 2003, vol. 29, no. 1, 21–28. ISSN 0826-6220.
- 22 BRUNOW, G. a SIVONEN. Yellowing of lignin. II. Participation of oxygen in the photodegradation of lignin model compounds. *Paperi ja puu. Papper och trä. Paper and timber*. 1975, vol. 57, 215–16, 219-20. ISSN 0031-1243.
- 23 VENKATARAMAN, K. *The chemistry of synthetic dyes*. New York: Academic Press, 1971, vol. 5, 535 p. Organic and biological chemistry. ISBN 01271700494.
- 24 ZAHRADNÍK, Miloš. *The production and application of fluorescent brightening agents*. New York: Wiley, c1982, 147 s. ISBN 04-711-0125-7.
- 25 SHAMSIPUR, Mojtaba, et al. Peroxyoxalate-chemiluminescence of Tinopal CBS as a commercially important optical brightener: Mechanic study and quantification. *Journal of luminescence*. 2010, vol. 130, no. 5, 748–755. ISSN 0022-2313.
- 26 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
- 27 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.

- 28 SAMARANAYAKE, Gamini S. a Lourdes F. GONZALEZ. *Cationic swellable dispersion polymers for ink jet coating product* [patent]. patent, EP 1524279 A1. Udeleno 20. 4. 2005.
- 29 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.
- 30 SEN, Radha. *Microporous inkjet recording material* [patent]. patent, US 20070116904 A1. Udelené 24. 5. 2007.
- 31 FLEMING, Paul D. Printing. *Encyclopedia of forest sciences*. Oxford: Elsevier Academic Press, 2004, Volume 2, s. 678-686. ISSN 978-0-12-145160-8.
- 32 A Guide to Understanding Color Communication. <http://www.xrite.com/>[online]. 2007 [cit. 2015-05-19]. Dostupné z http://www.xrite.com/documents/literature/en/L10-001_Understand_Color_en.pdf
- 33 ADAMIC, Raymond J., Mary E. AUSTIN, Hiang P. LAUW, Dennis P. PARAZAK a Zia REHMAN. HEWLETT-PACKARD COMPANY, USA. *Dye based ink set for ink jet printing* [patent]. patent, EP 1 254 932 A2. Udelené 6. 11. 2002.
- 34 PANÁK, J., M. ČEPPAN, V. DVONKA, L. KARPINSKÝ, P. KORDOŠ, M. MIKULA, S. JAKUCEWICZ. *Polygrafické minimum*. 2. uprav. dopl. vyd. Bratislava: TypoSet, 2000, 262 s. ISBN 80-967-8113-8.
- 35 LEE, Hyun-Kook, Margaret K. JOYCE, Paul D. FLEMING a John H. CAMERON. Production of a Single Coated Glossy Inkjet Paper Using Conventional Coating and Calendering Methods. In: TAPPI. *2002 Coating and Graphic Arts Conference and Trade Fair May 5-8, 2002, the Rosen Centre, Orlando, Florida*. [Elektronische Ressource]. Atlanta, Ga: TAPPI Press, 2002, s. 24. ISSN 1930657897.
- 36 GREGORY, Peter. Digital photography. *Optics and laser technology*. 2006, volume 38, 306–314. ISSN 0030-3992.
- 37 POND, Stephen F. *Inkjet technology and product development strategies*. Carlsbad: Torrey Pines, 2000. ISBN 09-700-8600-8.
- 38 LE, Hue P. Progress and Trends in Ink-Jet Printing Technology. *The Journal of Imaging Science and Technology*. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 1998, vol. 42, no. 1, s. 49-62. ISSN 1062-3701.
- 39 LAVERY, A. The environmental stability of digital photopapers. *The imaging science journal*. 2002, Volume 50, Issue 3, s. 125-132. ISSN 1368-2199.
- 40 MATZ, David J. Lightfast Ink Jet Images. *Final program and proceedings of IS: October 15 - 20, 2000, the Westin Bayshore Hotel, Vancouver, B. C., Canada*. Springfield, Va: IS, 2000, Volume 16, 100–106. ISSN 0-89208-230-5.
- 41 CHOVANCOVA, Veronika, Paul HOWELL, Paul D. FLEMING III a Adam RASMUSSEN. Printability of different Epson ink jet ink sets. In: IOANNIDIS,

- General chair: Andronique. *Final program and proceedings of IS: October 31 - November 5, 2004, Little America Hotel and Towers, Salt Lake City, Utah*. Springfield, Va: IS, 2004, 457–463. ISSN 0-89208-253-4.
- 42 DZIK, Petr. Inkousty a inkoustové sady. In: *PALADIX foto-on-line* [online]. 1998-2012 [cit. 2012-06-02]. Dostupné z: <http://www.paladix.cz/clanky/inkousty-a-inkoustove-sady.html>
- 43 MARTIN, Tony. Navigating the Digital Ink Jungle. *SGIA Journal*. 2005, Volume 9, Quarter 3, 5–11.
- 44 BLEASE, James West a Elizabeth Ann GALLO. *Dye mixtur efor ink jet ink and printing method* [patent]. patent, EP 1 281 738 B1. Udelené 5. 2. 2003.
- 45 FRYBERG, Mario. Dyes for Ink Jet Printing. *Review of progress in coloration and related topics: revision A*. Upper Saddle River: Prentice Hall, c1994, Volume35, s. 1-30. ISSN 0557-9325.
- 46 GREGORY, P. Colouring agents for non-impact printing — A survey. *Surface coatings international: JOCCA : journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. 2002, Volume85, IssueB1, s. 9-17. ISSN 1356-0751.
- 47 MCFAUL, P. Ink technologies for inkjet printing. *Surface coatings international: JOCCA : journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. 2002, Volume87, IssueA10, s. 420-426. ISSN 1476-4857.
- 48 SOFFEL, John L. a Peter C. MORRIS. *Used of Hydrolyzed Reactive Red 23* [patent]. patent, US 6 458 195 B1. Udelené 1. 10. 2002.
- 49 WRIGHT, Gavin. *Ink-jet printing process, ink and colorant* [patent]. patent, WO 2008/025949 A1. Udelené 6. 3. 2008.
- 50 GREGORY, Ed. by P. *Chemistry and technology of printing and imaging systems*. 1. ed. London [u.a.]: Blackie Academic, 1996. ISBN 978-075-1402-384.
- 51 GREGORY, P. *High-technology applications of organic colorants*. New York: Plenum Press, c1991, 293 s. ISBN 03-064-3637-X.
- 52 WEI, Z.: *Incorporation of UV Absorbers within Ink-Jet Ink Formulations and Ink-Jet Ink-Receivable Layers*, BSc Research Dissertation, Leeds University, UK, 2007.
- 53 KIATKAMJORNWONG, Suda, Kitirochana RATTANAKASAMSUK a Hiromichi NOGUCHI. Evaluation of some strategies to control fading of prints from dye-based ink jet. *The Journal of Imaging Science and Technology*. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 2003, Volume 47, Issue 2, s. 149-154. ISSN 1062-3701.
- 54 NISHINO, Yuuki a Daiji OKAMURA. *Inkjet Ink Method for Producing the same , Ink Cartridge, and Ink Recording Method* [patent]. patent, US 20090285990 A1. Udelené 19. 11. 2009.

- 55 WANG, Patricia A. a Alexey S. KABALNOV. *Lightfade-stable ink formulations based on blends of rhodamines and metal-containing dyes* [patent]. patent, EP 1 333 070 A1. Udelené 6. 8. 2003.
- 56 BOUREK, J.: *UV stabilizace disperzantů pro inkousty Ink-jet tiskáren*, Pardubice, 2009. 109 p. Dizertační práce na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- 57 HOLLOWAY, Ann P., Meagan Winkler SISK a Agnes Kam ZIMMER. *Yellow ink-jet inks having improved print quality with porous photo media* [patent]. patent, WO2011/008795 A1. Udelené 20. 1. 2011.
- 58 HOLLOWAY, Ann P., Meagan Winkler SISK a Agnes Kam ZIMMER. *Cyan inkjet ink having improved print quality with porous photo media* [patent]. patent, WO2011/008797 A1. Udelené 20. 1. 2011.
- 59 ROGERS, D. *The chemistry of photography: from classical to digital technologies*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, c2007, 232 s. ISBN 978-085-4042-739.
- 60 NISHINO, Yuuki a Daiji OKAMURA. *Inkjet ink, method for producing the same, ink cartridge, and inkjet recording method* [patent]. patent, US20090285990 A1. Udelené 19. 11. 2009.
- 61 HAMAJIMA, Tomoyo, Narumi KAWAI a Narumi KOGA. *Water-based ink set for ink-jet recording and ink-jet recording method* [patent]. patent, US7384462 B2. Udelené 10. 1. 2008.
- 62 MACHÁČEK, Vladimír. *Organická chemie*. 3. uprav. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2005. ISBN 80-719-4763-6.
- 63 HUNGER, Klaus. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2003, xxiv, 660 p. ISBN 35-273-0426-6.
- 64 ÖZCEŞMECI, İbrahim, Ali İhsan OKUR a Ahmet GÜL. New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities. *Dyes and pigments: an international journal*. 2007, Volume 75, Issue 3, 761–765. ISSN 0143-7208.
- 65 KLUSON, P., M. DROBEK, T. STRASAK, J. KRYSA, M. KARASKOVA a J. RAKUSAN. Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions. *Journal of molecular catalysis. A, Chemical*. 2007, Volume 272, Issues 1–2, 213–219. ISSN 1381-1169.
- 66 MOSER, Frank Hans a Arthur Louis THOMAS. *Phthalocyanine compounds*. New York: Reinhold Pub. Co, 1963, 365 s. Monograph series (American Chemical Society), no. 157.
- 67 LINSTED, R. P. 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1934, Issue 0, s. 1016–. ISSN 0368-1769. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9340001016>

- 68 SMITH, Francis Mark a J. D. EASTON. Phthalocyanine pigments — their form and performance. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. 1966, Volume49, Issue8, 614–630. ISSN 0030-1337.
- 69 KMENT, Stepan, Petr KLUSON, Martin DROBEK, Radomir KUZEL, Ivan GREGORA, Michal KOHOUT a Zdenek HUBICKA. Preparation of thin phthalocyanine layers and their structural and absorption properties. *Thin Solid Films*. 2009, roč. 517, č. 17, s. 5274–5279. ISSN 00406090.
- 70 KLUSON, P., M. DROBEK, A. KALAJI, S. ZARUBOVA, J. KRYSA a J. RAKUSAN. Singlet oxygen photogeneration efficiencies of a series of phthalocyanines in well-defined spectral regions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, roč. 199, 2–3, s. 267–273. ISSN 10106030.
- 71 DROBEK, M.: *Syntéza a aplikace ftalocyaninů*, Praha, 2008. 148 p. Dizertační práce na Fakultě chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Ústav organické technologie.
- 72 OZOEMENA, Kenneth, Nina KUZNETSOVA a Tebello NYOKONG. Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001, roč. 139, 2–3, s. 217–224. ISSN 10106030.
- 73 OZOEMENA, Kenneth, Nina KUZNETSOVA a Tebello NYOKONG. Comparative photosensitized transformation of polychlorophenols with different sulphonated metallophthalocyanine complexes in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001, roč. 176, 1–2, s. 29–40. ISSN 13811169.
- 74 GERDES, Robert, Dieter WÖHRLE, Wolfgang SPILLER, Gerhard SCHNEIDER, Günter SCHNURPFEIL a Günter SCHULZ-EKLOFF. Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997, roč. 111, 1–3, s. 65–74. ISSN 10106030.
- 75 AGBOOLA, Bolade, Kenneth I. OZOEMENA a Tebello NYOKONG. Comparative efficiency of immobilized non-transition metal phthalocyanine photosensitizers for the visible light transformation of chlorophenols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, roč. 248, 1–2, s. 84–92. ISSN 13811169.
- 76 KLUSON, P, M DROBEK, S KREJCIKOVA, J KRYSA, A KALAJI, T CAJTHAML a J RAKUSAN. Molecular structure effects in photodegradation of phenol and its chlorinated derivatives with phthalocyanines. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008-05-08, roč. 80, 3–4, s. 321–326. ISSN 09263373.
- 77 BORODKIN, V. *Chemie organických barviv*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 366 s.
- 78 HASAN, Fariza B. a Sheila E. RODMAN. Reduction of Ozone Fading of Copper Phthalocyanine Dyes by Non.traditional Antiozonants. In: IOANNIDIS, General

- chair: Andronique. *Final program and proceedings of IS: October 31 - November 5, 2004, Little America Hotel and Towers, Salt Lake City, Utah*. Springfield, Va: IS, 2004, 729–733. ISSN 0-89208-253-4.
- 79 BAETTIG, Kurt a Gerald JAN. *Phthalocyanine dyes and their preparation and use* [patent]. patent, US 20080257210 A1. Udelené 23. 10. 2008.
- 80 HAIYAN, J.: *A study of the behavioural characteristics of ink-jet generated photo-quality dye-based images*, BSc ResearchDissertation, Leeds University, UK 2005.
- 81 WAKABAYASHI, Shigemi, Kazuhiko KITAMURA, OKI a Motoki MASUDA. *Ink compositions containing anthrapyridone dyes and copper phthalocyanine dyes* [patent]. patent, US2011232526A1. Udelené 29. 9. 2011.
- 82 FUKUMOTO, Hiroshi, KITAMURA, Miharu KANAYA, Shinichi KATO a Toshiaki KAKUTANI. *Ink Set Comprising Dark Yellow Ink Composition* [patent]. patent, US6786571 B2. Udelené 7. 9. 2004.
- 83 Ink chemistry. In: *Royal Society of Chemistry* [online]. 2012 [cit. 2012-06-07]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/March/inkchemistry.asp>
- 84 SANO, Tsuyoshi a Kiyohiko TAKEMOTO. *Five color Ink set for ink jet recording and method for ink jet recording* [patent]. patent, EP 2 075 292 A1. Udelené 1. 7. 2009.
- 85 FU, Shaohai, Mingjun ZHANG a Changhai XU. Preparation of a Nanoscale Color Index Pigment Orange 13/Styrene-Maleic Acid Copolymer Composite Dispersion for Ink Jet Printing. *Journal of Imaging Science and Technology*. 2010, roč. 54, č. 1. ISSN 10623701.
- 86 SHAKHNOVICH, Alex, Joseph CARROLL a Darryl WILLIAMS. Polymeric Dispersants with Specific Affinity to Pigments for Ink Jet Applications. *NIP 25: 25th International Conference on Digital Printing Technologies, Louisville, Kentucky, September 20-24, 2008 : Digital Fabrication 2009, 5th anniversary : technical programs and proceedings*. Springfield, Va: IS, 2009, 270–272. ISBN 978-0-89208-287-2.
- 87 ZHANG, Mingjun, Shaohai FU, Anli TIAN, Xia ZHANG a Chaoxia WANG. Preparation of Nanoscale Phthalocyanine Blue Pigment Dispersion for Inkjet Printing Inks with Polymerizable Dispersant. *NIP 25: 25th International Conference on Digital Printing Technologies, Louisville, Kentucky, September 20-24, 2008 : Digital Fabrication 2009, 5th anniversary : technical programs and proceedings*. Springfield, Va: IS, 2009, 291–294. ISBN 978-0-89208-287-2.
- 88 FANG, Kuanjun, Lianbing ZHANG, Xia ZHANG, Shaohai FU. Preparation of Macro-RAFT Copolymer and Its Application in Pigment Dispersion for Inkjet Inks. *NIP 25: 25th International Conference on Digital Printing Technologies, Louisville, Kentucky, September 20-24, 2008 : Digital Fabrication 2009, 5th anniversary : technical*

- programs and proceedings*. Springfield, Va: IS, 2009, 295–298. ISBN: 978-0-89208-287-2.
- 89 ABE, Takao. Ink Jet Printing with Pigmented Inks for Photofinishing. *The Journal of Imaging Science and Technology*. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 2004, Volume 48, Issue 5, 383–388. ISSN 1062-3701.
- 90 ALDRIDGE, Gerald R., Edward E. JAFFE a Howard MATRICK. *Quinolonoquinolono pigments and substituted derivatives thereof* [patent]. patent, US3334102 (A). Udelené 1. 8. 1967.
- 91 TSUCHIYA, Kikuo a Takashi SATO. *Aqueous pigment dispersions with vivid yellow color and good stability, and recording liquids containing them* [patent]. patent, JP200541971 A. Udelené 17. 2. 2005.
- 92 MACHOLDT, Hans-Tobias, Ruediger BAUR a Josef RITTER. *Use of Pigment Yellow 155 in electrophotographic toners, powder coatings and ink-jet inks* [patent]. patent, US6117606 A. Udelené 12. 9. 2000.
- 93 BAMFIELD, P a Michael G HUTCHINGS. *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2010, 562 s. ISBN 18-475-5868-2.
- 94 SHAKHNOVICH, Alex. New Inkjet Yellow Pigments – Halogenated Quinolonoquinolones. *NIP 25: 25th International Conference on Digital Printing Technologies, Louisville, Kentucky, September 20-24, 2008 : Digital Fabrication 2009, 5th anniversary : technical programs and proceedings*. Springfield, Va: IS, 2009, 276–278. ISBN 978-0-89208-287-2.
- 95 SANDERS, J. D.: Pigments for Inkmakers. *SITA Technology*, London, 1989, p. 97.
- 96 SENJU, Takatoshi a Jin MIZUGUCHI. The electronic structure of C.I. Pigment Red 209. *Dyes and Pigments*. 2008, roč. 76, č. 3, s. 760–764. ISSN 01437208.
- 97 DONNET, Jean-Baptiste a Andries VOET. *Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement*. New York: M. Dekker, c1976, 351 s. ISBN 08-247-6345-9.
- 98 LIN, Jarrn-Horng. Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC/MASS. *Carbon*. 2002, roč. 40, č. 2, s. 183–187. ISSN 00086223.
- 99 TSAO, Yi-Hua. *Reactive color ink with good durability* [patent]. patent, US 7 951 233 B2. Udelené 31. 5. 2011.
- 100 DZIK, Petr. Hodnocení světlostálosti grafických materiálů pomocí změn barvového gamutu. *ChemPoint* [online]. 2011 [cit. 2015-05-19]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/hodnoceni-svetlostalosti-grafickych-materialu-pomoci-zmen-barvoveho-gamutu>
- 101 Denzita, optická hustota. *Slovník VÚGTK* [online]. 2005 [cit. 2015-05-19]. Dostupné z: https://www.vugtk.cz/slovník/6208_denzita--opticka-hustota

- 102 SMITH, Gregory S. *Lightfastness improvements of inkjet print media through the addition of photoinitiators* [patent]. patent, EP 1 193 079 A2. Udelené 3. 4. 2002.
- 103 CERNIC, Marjeta a Sabina BRACKO. Influence of Paper on Colorimetric Properties of an Ink Jet Print. *Journal of Imaging Science and Technology*. 2007, roč. 51, č. 1, 53–58. ISSN 10623701.
- 104 AVECIA, Paul Wight. Issues in Ink Jet Image Stability. In: YUASA, General chair: Howard Mizes. Publications chair: Mashihio. *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.
- 105 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.
- 106 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.
- 107 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.
- 108 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.
- 109 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
- 110 MILLER, Nils. Inkjet Photo Prints: Here to Stay. *Hewlett-Packard Company*, 2004, rev 7–18.
- 111 WILHELM, Henry. Yellowish stain formation in inkjet prints and traditional silver-halide color photographs. In: NG, General chair: Yee S. *Final program and proceedings of IS: September 28 - October 3, 2003, Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana*. Springfield, Va: IS, 2003, 213–216. ISBN 0-89208-247-X.

- 112 KANAZAWA, Yukihiro, Yoshio SEOKA, Shinzou KISHIMOTO a Naotsugu MURO. Indoor Pollutant Gas Concentration and the Effect on Image Stability. In: IOANNIDIS, General chair: Andronique. *Final program and proceedings of IS: October 31 - November 5, 2004, Little America Hotel and Towers, Salt Lake City, Utah*. Springfield, Va: IS, 2004, 748–752.
- 113 MCCORMICK-GOODHART, Marc a Henry WILHELM. Humidity-Induced Color Changes and Ink Migration Effects in Inkjet Photographs in Real-World Environmental Conditions. 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, 74–77. ISBN 0-89208-230-5 ISSN 0-89208-230-5.
- 114 KANAZAWA, Yukihiro, SEOKA, Shinzou KISHIMOTO a Naotsugu MURO. Indoor Pollutant Gas Concentration and the Effect on Image Stability. In: IOANNIDIS, General chair: Andronique. *Final program and proceedings of IS: October 31 - November 5, 2004, Little America Hotel and Towers, Salt Lake City, Utah*. Springfield, Va: IS, 2004, 748–752. ISBN 0-89208-253-4.
- 115 GEISENBERG, J., K. SAIMACHER, MACHOLDT a H. MENZEL. Stability of Ink Jet Prints to Gas Fading – New Developments. In: NG, General chair: Yee S. *Final program and proceedings of IS: September 28 - October 3, 2003, Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana*. Springfield, Va: IS, 2003, 394–395. ISBN 0-89208-247-X.
- 116 MOFFATT, John R. a Matthew THORNBERRY. *Protection of printed images from gas fade by incorporation of polyphenylene sulfide in print medium* [patent]. patent, EP 1 518 703 A1. Udelené 30. 3. 2005.
- 117 KITAMURA, Kazuhiko, Yasuhiro OKI, Hidemasa KANADA a Hiroko HAYASHI. A Study of Fading Property Indoors Without Glass Frame from an Ozone Accelerated Test. In: NG, General chair: Yee S. *Final program and proceedings of IS: September 28 - October 3, 2003, Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana*. Springfield, Va: IS, 2003, 415–419. ISBN 0-89208-247-X.
- 118 FUJIE, Yoshihiko. Development of High Durability Cyan and Magenta Dyes for Ink Jet Printing System. *FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT* [online]. 2009, č. 54 [cit. 2014-05-07]. Dostupné z: http://www.fujifilm.com/about/research/report/054/pdf/index/ff_rd054_007_en.pdf
- 119 BERGER, Michael a Henry WILHELM. Comparison of Different Methods for Estimating the Sensitivity of Inkjet Images to Gas Fading. In: NG, General chair: Yee S. *Final program and proceedings of IS: September 28 - October 3, 2003, Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana*. Springfield, Va: IS, 2003, 438–443. ISBN 0-89208-247-X.
- 120 VESELÝ, Michal, Petr DZIK. Gas- and Light Fading Study of Inkjet Prints on Selected Inkjet Papers. *Blaz Baromic 13th International Conference on Printing*,

- Design and Graphic Communications. Proceedings.* Zagreb: Univerzity of Zagreb, 2009. p. 159–164. ISBN: 978-953-7644-02- 4.
- 121 WILHELM, Henry. Yellowish stain formation in inkjet prints and traditional silver-halide color photographs. In: NG, General chair: Yee S. *Final program and proceedings of IS: September 28 - October 3, 2003, Hyatt Regency Hotel, New Orleans, Louisiana.* Springfield, Va: IS, 2003, 444–449. ISBN 0-89208-247-X.
- 122 FELLER, Robert L. *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects.* Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute, 1994, 275 s. ISBN 08-923-6125-5.
- 123 Komory pro sluneční simulace Xe světlem. *Labimex CZ* [online]. © 2014 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: <http://www.labimex.cz/laboratore/pristrojeprodukty/komory-pro-slunecni-simulace-xe-svetlem>
- 124 THOMAS, Edward V. A primer on multivariate calibration. *Analytical Chemistry.* 1994, roč. 66, č. 15, 795A–804A. ISSN 0003-2700.
- 125 KRUTCHKOFF, R. G. Classical and inverse regression methods of calibration. *Technometrics.* Rochester, N.Y., etc.: American Society for Quality Control, 1967, Vol. 9, No. 3, 425–439. ISSN 0040-1706.
- 126 WILLIAMS, E. J. A Note on Regression Methods in Calibration. *Technometrics.* Rochester, N.Y., etc.: American Society for Quality Control, 1969, Vol. 11, No. 1, 189–192. ISSN 0040-1706.
- 127 HÖSKULDSSON, Agnar. PLS regression methods. *Journal of Chemometrics.* 1988, vol. 2, issue 3, s. 211-228. DOI: 10.1002/cem.1180020306.
- 128 BROWN, Philip J. Wavelength selection in multicomponent near-infrared calibration. *Journal of Chemometrics.* 1992, Volume 6, Issue 3, s. 151–161. ISSN 0886-9383.
- 129 HARMAN, Harry Horace. *Modern factor analysis.* 3d ed., rev. Chicago: University of Chicago Press, 1976, 487 s. ISBN 02-263-1652-1.
- 130 RUMMEL, R. *Applied factor analysis.* Evanston: Northwestern University Press, 1970, 617 s. ISBN 08-101-0254-4.
- 131 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.
- 132 *Aplikovaná molekulová spektroskopia.* Editor Viktor Milata. Bratislava: Státní technická universita, 2008, 600 s. ISBN 978-802-2729-604.
- 133 OWEN, Tony. HEWLETT-PACKARD. *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy : A Primer* 12-. Germany: Hewlett-Packard, 1996. ISBN 12-5965-5123E.
- 134 KOVÁČ, Štefan a Ján LAŠKO. *Spektrálne metódy v organickej chémii.* Bratislava: alfa, 1980. ISBN 63-231-80.

- 135 Spektrofotometri. In: *Siskaapriyoannita* [online]. 2012 [cit. 2014-02-26]. Dostupné z: <http://siskaapriyoannita.wordpress.com/2012/06/16/spektrofotometri/>
- 136 The Benefits of a Photodiode Array for UV-Vis Spectroscopy. In: *Agilent Technologies* [online]. 2000-2014 [cit. 2014-02-26]. Dostupné z: http://www.chem.agilent.com/en-us/products-services/instruments-systems/molecular-spectroscopy/8453-uv-vis-diode-array-system/Pages/photodiode_array_benefits.aspx
- 137 STUART, Barbara, Bill GEORGE a Peter MCINTYRE. *Modern infrared spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 1996, 180 s. ISBN 04-719-5917-0.
- 138 WARTEWIG, S. *IR and Raman spectroscopy: fundamental processing*. Weinheim: Wiley-VCH, c2003, xvi, 175 p. ISBN 35-273-0245-X.
- 139 YUEN, C. W. M., S. K. A. KU, P. S. R. CHOI, C. W. KAN a S. Y. TSANG. Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy. *Research Journal of Textile and Apparel*. 2005, roč. 9, č. 2.
- 140 DENT, Geoffrey a John M. CHALMERS. Vibrational Spectroscopy of Colors, Dyes and Pigments. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester, UK: John Wiley, 2006-06-15. DOI: 10.1002/0470027320.s6905. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0470027320.s6905>
- 141 Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Molecular Biophysics Group* [online]. 2013 [cit. 2014-03-20]. Dostupné z: http://www.biocenter.helsinki.fi/bi/biophys/methods_ftir.html.
- 142 X-RITE COLORCHECKER. In: *ICC* [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: http://www.icc-pro.com/X_Rite.htm

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

3N	počet stupňov voľnosti
A	akceptor elektrónov
a^*, b^*	súradnice chromatickej roviny farebného priestoru 1979 CIE $L^* a^* b^*$
AFA	abstraktná faktorová analýza
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	modrá farba
C	azúrový atrament
C.I.	color index (označenie hlavného katalógového čísla farbiva)
CIE	Commision Internationale de l'Éclairage (Medzinárodná komisia pre osvetlenie)
CIJ	kontinuálny injket
CT	charge-transfer prechod
CVD	křížové hodnotenie
D	donor elektrónov
D–A	donor-akceptorový komplex
DABCO	1,4-diazabicyklo[2,2,2]-oktán
DOD	tlačová technika drop on demand
dpi	dots per inch
FTIR	infračervený spektrofotometer s Fourierovou transformáciou
FWA	fluorescent whitening agents (fluorescenčné zjasňujúce prostriedky)
G	zelená farba
HOMO	najvyšší obsadený molekulový orbitál
HP	Hewlett-Packard
IČ	infračervená oblasť spektra
IJ	inkjet
K	čierny atrament
L^*	merná svetlosť
M	purpurový atrament
MO	molekulový orbitál
n	neväzbové elektróny
N	počet atómov
NBC	nikel-dibutyliditiokarbamat
NIR	blízka infračervená oblasť spektra
OBA	optical brightening agents (opticky zjasňujúce prostriedky)
PHCs	ftalocyaniny
PLS	metóda partial least squares
PLS	metóda partial least squares
PV	prijímacie vrstvy
R	červená farba
RC	resign coated (papier obojstranne potiahnutý vrstvičkou polyetylénu)
RCA	Americká rádiová spoločnosť
S_0	základný singletový energetický stav
S_1	excitovaný singletový energetický stav
STH	sieťová tónová hodnota
T_1	tripletový energetický stav
UV	ultrafialová oblasť spektra

UV-A	oblasť spektra od 315-400 nm
Vis	viditeľná oblasť spektra
Y	žltý atrament
π	väzbové molekulové orbitály
π^*	väzbové molekulové orbitály
σ	väzbové molekulové orbitály
σ^*	protiväzbové molekulové orbitály