



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## MATERIÁLOVÝ TISK SVĚTELNÝCH DOZIMETRŮ

MATERIAL PRINTING OF LIGHT DOSIMETERS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Markéta Kabelková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2019

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1271/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Markéta Kabelková**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

### Název diplomové práce:

Materiálový tisk světelných dozimetrů

### Zadání diplomové práce:

1. Připravte literární rešerši o světelných chemických dozimetrech.
2. Provedte postupné škálování přípravy dozimetrů pro poloprovozní produkci.
3. Připravte dozimetry tiskem technikou slot–die a optimalizujte tiskové podmínky v R2R stroji.
4. Zpracujte pokyny pro kontrolu kvality tisku na R2R stroji, ověřování kalibrace a tepelné odolnosti a skladovatelnosti dozimetrů.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Markéta Kabelková  
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce je zaměřena na materiálový tisk světelných dozimetrů, konkrétně se zabývá tiskem dozimetrů pro viditelné světlo a dvou typů dozimetrů pro UV záření. Cílem této práce bylo převést zoptimalizované systémy z laboratorního měřítka do poloprovozního a připravit jednotlivé systémy pro tisk ve velkovýrobě. Experimentální část se zabývá přípravou a postupným škálováním kompozic do poloprovozního měřítka, včetně optimalizace jednotlivých složek. V práci jsou diskutovány problémy, které nastaly během škálování. Při převodu do poloprovozního měřítka byla využívána materiálová tiskárna roll-to-roll s tiskovou technikou slot-die. Připravené vrstvy byly exponovány a podrobně studovány jejich barevné změny. Kromě optimalizace tisku byly zjišťovány tloušťky připravených vrstev a jejich odolnost, také byly provedeny testy skladovatelnosti a reakce dozimetrů na ozon. Z provedených experimentů byly sestaveny pokyny pro kontrolu kvality tisku světelných dozimetrů.

## **Klíčová slova**

Světelný dozimetr, UV dozimetr, materiálový tisk, slot-die, ovrstvování, optimalizace

## **ABSTRACT**

This diploma thesis is focused on material printing of light dosimeters, especially printing of dosimeters for visible light and two types of UV radiation dosimeters. The aim of this work was to convert optimized systems from laboratory scale to pilot plant and to prepare individual systems for large-scale printing. The experimental part deals with the preparation and gradual scaling of compositions to a pilot scale, including optimization of individual components. Problems which were found during scaling up are discussed. A roll-to-roll material printer with slot-die technique was used to convert to a pilot scale. The prepared layers were exposed and their color changes was studied in detail. In addition to printing optimization, the thicknesses of the prepared layers and their resistance were determined, as well as tests of shelf life and reaction of dosimeters to ozone. According to the tests which were performed, guidelines for quality control of light dosimeters printing were compiled.

## **Key words:**

Light dosimeter, UV dosimeter, material printing, slot-die coating, optimization

KABELKOVÁ, Markéta. Materiálový tisk světelných dozimetrů. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116143>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

### *Poděkování:*

*Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho veškerou pomoc, věnovaný čas, trpělivost a cenné rady. Můj velký dík také patří celému kolektivu laboratoře 3078, především pak Kateřině Sýkorové a rodině, která mne po celou dobu studia podporovala.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Dozimetry</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2</b>	<b>Dozimetry pro viditelné světlo</b> .....	<b>11</b>
2.2.1	Modré vlněné standardy .....	12
2.2.2	LightCheck .....	13
<b>2.3</b>	<b>Dozimetry pro UV záření</b> .....	<b>14</b>
2.3.1	Současný stav trhu .....	15
2.3.2	SODIS a ENPHOSODIS .....	16
<b>2.4</b>	<b>Materiálový tisk</b> .....	<b>18</b>
<b>2.5</b>	<b>Nanášení vrstev (coating) na laboratorních strojích</b> .....	<b>19</b>
2.5.1	Dip-coating .....	19
2.5.2	Spin-coating .....	20
2.5.3	Ink jet .....	20
2.5.4	Natahovací pravítko dle Bakera .....	21
2.5.5	Mayerova tyč .....	22
<b>2.6</b>	<b>Tisk a nanášení vrstev na poloprovozním stroji</b> .....	<b>23</b>
2.6.1	Flexotisk .....	23
2.6.2	Hlubotisk .....	24
2.6.3	Ofsetový tisk .....	25
2.6.4	Sítotisk .....	26
2.6.5	Tamponový tisk .....	27
2.6.6	Ovrstvování hladkými válci (roll-to-roll) .....	29
2.6.7	Štěrbínové ovrstvování (slot-die) .....	29
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software</b> .....	<b>32</b>
3.1.1	Použité chemikálie .....	32
3.1.2	Použité laboratorní vybavení .....	32
3.1.3	Použitý software .....	33
<b>3.2</b>	<b>Příprava kompozic</b> .....	<b>33</b>
3.2.1	Příprava zásobních roztoků barviv a kalibračních činidel .....	33
3.2.2	Příprava polymerních základů .....	35

3.2.3	Příprava kompozic pro viditelné světlo.....	36
3.2.4	Příprava kompozic pro UV záření.....	37
<b>3.3</b>	<b>Nanášení a tisk vrstev .....</b>	<b>39</b>
<b>3.4</b>	<b>Měření spekter.....</b>	<b>42</b>
<b>3.5</b>	<b>Exponování vzorků LED svítidlem .....</b>	<b>42</b>
<b>3.6</b>	<b>Expozice vzorků v slunečním simulátoru Q-SUN.....</b>	<b>43</b>
<b>3.7</b>	<b>Použité normy.....</b>	<b>43</b>
3.7.1	Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky.....	43
3.7.2	Mechanická stabilita vrstev .....	46
3.7.3	Hodnocení přilnavosti nátěru k podkladu .....	47
<b>3.8</b>	<b>Test skladovatelnosti a ozonový test.....</b>	<b>48</b>
3.8.1	Test skladovatelnosti .....	49
3.8.2	Ozonový test.....	50
<b>3.9</b>	<b>Úprava povrchu fólie a její charakterizace .....</b>	<b>51</b>
<b>3.10</b>	<b>Charakterizace vrstev .....</b>	<b>53</b>
3.10.1	Charakterizace vrstev pomocí vážkové techniky .....	53
3.10.2	Charakterizace vrstvy pomocí digitálního tloušťkoměru.....	53
3.10.3	Charakterizace vrstev pomocí profilometru .....	53
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>Úprava povrchu fólie a její charakterizace pomocí kontaktního úhlu .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>Dozimetr viditelného světla .....</b>	<b>55</b>
4.2.1	Výchozí stav .....	55
4.2.2	Optimalizace filmotvorného základu .....	57
4.2.3	Optimalizace funkčních složek .....	62
4.2.4	Škálování do poloprovozních jednotek .....	67
4.2.5	Test skladovatelnosti .....	68
4.2.6	Ozonový test.....	70
<b>4.3</b>	<b>Dozimetr pro UV záření .....</b>	<b>72</b>
4.3.1	Výchozí stav .....	72
4.3.2	Optimalizace filmotvorného základu .....	74
4.3.3	Optimalizace funkčních složek .....	76
4.3.4	Úprava poměru složek.....	78
4.3.5	Úprava pH kompozice.....	80
4.3.6	Rozrušení agregátů částic ultrazvukem.....	81

4.3.7	Škálování do poloprovozních jednotek .....	83
4.3.8	Test skladovatelnosti .....	85
4.3.9	Ozonový test.....	86
<b>4.4</b>	<b>Charakterizace vrstev světelných dozimetrů .....</b>	<b>87</b>
4.4.1	Charakterizace vrstvy pomocí vážkové techniky.....	87
4.4.2	Charakterizace vrstvy pomocí digitálního tloušťkoměru.....	88
4.4.3	Charakterizace vrstvy pomocí profilometru.....	89
<b>4.5</b>	<b>Kontrola tisku.....</b>	<b>90</b>
<b>4.6</b>	<b>Výrobní protokol.....</b>	<b>92</b>
<b>4.7</b>	<b>Finalizace produktu .....</b>	<b>93</b>
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ .....</b>	<b>99</b>

# 1 ÚVOD

Světelné dozimetry jsou tenkovrstvé elementy, které jsou kalibrované na signalizaci určitých expozičních dávek. Takovéto dozimetry nacházejí uplatnění v mnohých oblastech. Dozimetry citlivé na viditelné světlo nacházejí uplatnění v galeriích a muzeích v preventivní ochraně před světelným poškozením. Pomáhají zachovat umělecká díla pro budoucí generace tím, že signalizují množství dávky světla, kterému byl dozimetry, potažmo obraz, vystaven. UV dozimetry je možné využívat při slunění, jakožto varovný element před spálením. Změnou barvy dojde k upozornění uživatele na možnost popálení kůže. Celkově tak pomáhají v prevenci před vznikem rakoviny kůže. Mimo tyto dva typy dozimetrů byly vyvíjeny také dozimetry, které chrání spotřebitele před nákupem, případně před konzumací zkaženého jídla. Všechny tyto dozimetry mají společné, že jsou tisknutelné a levné. Vývojem funkčních světelných dozimetrů práce nekončí. Bylo třeba zoptimalizovat systém tak, aby bylo možné dozimetry produkovat ve velkém množství. Takový převod z laboratorního do průmyslového měřítka obnášel nejednu komplikaci, které byly v této práci řešeny. Konkrétně byly převáděny zoptimalizované systémy do poloprovozního měřítka na materiállové roll-to-roll tiskárně od firmy Coatema pomocí techniky slot-die. Touto technikou byl optimalizován tisk dozimetrů jak pro viditelné světlo tak pro UV záření.

Experimentální práce vedoucí k vytvoření tištěných dozimetrů uvedených v této práci byly součástí projektu TAČR, a s ohledem na závazky řešitelů projektu není možné uvést klíčové složky tištěných dozimetrů.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Dozimetry

Dozimetry jsou tenkovrstvé elementy, které reagují na určitý podnět. Těmi podněty mohou být UV záření, viditelné světlo, ozon, kyslík, vlhkost a další. Dozimetry fungují jako kumulativní senzor, který mění svou barvu při reakci s daným faktorem. Díky těmto tenkovrstvým elementům je možné sledovat časové proměnné pomocí přesně kalibrované barevné změny. Tato barevná změna může být vyhodnocena a vnímána jako například dávka záření, doba bezpečné expozice na slunci, doba odolnosti materiálu či trvanlivost. Sice je změna přesně nakalibrována, avšak lidské oko, které posuzuje barevnou změnu není úplně přesným nástrojem, jako analytické metody. Dozimetry proto slouží jako orientační varovné proužky. Výhodou těchto dozimetrů je jejich nenákladná příprava, možnost velkovýroby, nepotřeba elektrické energie, ale i fakt, že k získání informací o dávce je potřebné pouze vizuální porovnání. Nejsou tedy potřeba žádné drahé analytické přístroje. Pokud se zaměříme na dozimetry pro viditelné světlo, jsou tyto dozimetry „vystavovány“ spolu s uměleckým dílem, působí na ně stejně jako na umělecké dílo další vlivy prostředí, jako je teplota, relativní vlhkost, ozon, či další znečišťující látky, které mohou urychlovat poškození.

Dozimetry musí být vyvinuty tak, aby byla barevná změna dobře detekovatelná lidským okem, tedy aby barevná změna byla pokud možno co nejvýraznější. Malé barevné změny lidské oko nedovede rozlišit a takové elementy by postrádaly smysl. Indikace dodržení či překročení určité bezpečné dávky závisí na změně barvy elementu. Tato změna musí být optimalizována dle požadovaných dávek, které je třeba hlídat či detekovat<sup>1,2</sup>.

Během expozice daným faktorem může docházet k odbarvení, zabarvení nebo změně barvy. Dalším důležitým bodem při vývoji takovýchto dozimetrů je jejich nevratná změna. Je třeba zdůraznit, že nevratnost reakce je velmi důležitá, protože dozimetry jsou většinou využívány po delší časové období a fungují kumulativně. Jakmile přestane působit daný faktor, měla by se reakce v tenkovrstvém elementu zastavit. Například světlo působící na obrazy a historické artefakty má kumulativní účinek. Proto i dozimetr musí načítat jednotlivé dávky světla, které na něj dopadnou. Vlivem střídání dne a noci, tedy světelné a temnostní fáze, musí reakce probíhat pouze za té světelné fáze.

Dozimetry mohou pracovat buď binárně nebo inkrementálně. Při binární detekci dochází k náhlé barevné změně a její překročení není dále indikováno. Výhodou tohoto systému je velmi výrazná barevná změna, která informuje uživatele o dosažení určité expoziční dávky. Avšak pokud si uživatel této změny nevšimne ihned, může následně pouze odhadovat, o kolik byla dávka překročena. U inkrementální detekce dochází k postupné barevné změně, díky které je možné detekovat několik různých dávek. Vyhodnocení pak probíhá porovnáním barvy dozimetru s příloženým etalonem. Změny jsou postupné a nejsou tak výrazné jako u binárního systému. Proto je stále snaha vytvářet takový systém, u kterého budou jednotlivé stupně dobře odlišitelné. Výhodou je, že u při překročení dávky lze určit, o kolik byla překročena.

Dozimetry je možné také rozdělit dle jejich chemických principů. Těchto principů je sedm. Všechny tyto principy je možné využít k sestavení funkčního dozimetru<sup>3</sup>.

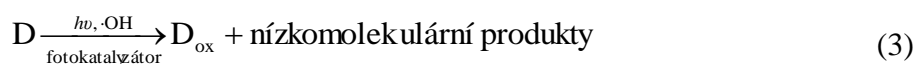
- Prvním principem je nejjednodušší reakce (1), při které dochází k fotochemické degradaci barviva D v kyslíkatém prostředí, při čemž vzniká bezbarvý produkt (případně produkty).



- Fotochemická reakce (2), při které se generuje reaktivní intermediát, který způsobuje změnu barvy. Dozimetry tohoto typu obsahují látky M, které se při ozáření štěpí. Vzniklé reaktivní intermediáty pak reagují s barvivem D, které vedou ke vzniku produktu HD, což se projeví změnou barvy.



- Fotokatalytická degradace barviva (3), při které vznikají bezbarvé produkty. Takovéto dozimetry mají ve své matici fotokatalyzátor (polovodičového typu) a barvivo D. Při ozáření dozimetru UV zářením dochází k oxidaci barviva. Touto oxidací dojde k jeho odbarvování a zároveň vznikají nízkomolekulární produkty.



- Fotokatalytická redukce barviva (4), díky které vznikají bezbarvé produkty. Dozimetry tohoto typu obsahují barvivo D, látky, které fungují jako redukční činidla a fotokatalyzátor. Při ozáření dozimetru dochází k redukci barviva, ostatní látky se pak oxidují.



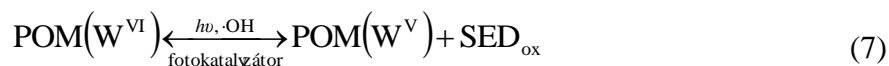
- Dalším principem je fotochemická reakce (5), při které dochází k redukci většinou nerozpustného barviva D, která vede ke vzniku leukoformy (LD) tohoto barviva, která je již rozpustná. Po ozáření této leukoformy dochází ke vzniku barevného produktu.



- Fotokatalytická reakce (6), která vede k bezbarvému produktu nebo fluorescenčních intermediátů. Dozimetr je založen na chemické reakci, při které do reakce vstupuje fluorescenční barvivo M, které vlivem fotokatalytické reakce degraduje. Může se zde například pozorovat pokles intenzity fluorescence.



- Sedmým principem je fotochromie některých barviv (7). Takovéto dozimetry jsou založeny na reakci polyoxometalátu (POM), který se po ozáření UV zářením ve spolupráci s fotokatalyzátorem redukuje a mění svou barvu.



## 2.2 Dozimetry pro viditelné světlo

Dozimetry, které zachycující dávku viditelného světla nacházejí uplatnění v muzeích a galeriích, v preventivní ochraně před světelným poškozením. Osvětlování prostor s uměleckými díly je komplikovaný problém, při kterém je třeba skloubit požadavky návštěvníků na osvětlení a citlivost artefaktů na viditelné světlo. Kurátoři jsou pak nuceni nalézt kompromis mezi ideálním osvětlením děl tak, aby si je mohli návštěvníci prohlédnout a zároveň se zachovala pro budoucí generace. Každé umělecké dílo je jinak citlivé na světlo. Některá díla jsou méně citlivá a nepodléhají tak rychlému poškození vlivem světla, avšak jsou i taková, která je potřeba bedlivěji hlídat. Dle povahy materiálu jsou rozděleny do tří hlavních kategorií, což zachycuje tabulka (Tabulka 1). Dozimetr zachycuje dávku světla, kterou umělecké dílo obdrželo a určuje tak, jestli je jej možné dále vystavovat, či je vhodné umělecké dílo umístit do archivu. Dozimetry fungují jako varovné proužky před světelným poškozením. Tenkovrstvé dozimetry mají tu výhodu, že k nim nejsou zapotřebí žádné nákladné přístroje a ani není třeba elektrické energie, což je činí levným a jednoduchým prostředkem pro ochranu kulturního dědictví<sup>4,5</sup>.

Tabulka 1 – Doporučené nejvyšší hodnoty osvětlenosti exponátů z hlediska fotochemického poškození<sup>6</sup>

Exponáty		Doporučené hodnoty intenzity osvětlení [lx]
nejméně citlivé	kámen, kov, sklo, šperky, keramika, minerály, smalt	neomezená
středně citlivé	olejové a temperové malby, rohovina, kosti, slonovina, nábytek, černobíle fotografie	150
vysoce citlivé	vodové barvy, textilie, tapiserie, kresby, tisky, malby, barevné fotografie, přírodní exponáty, známky	50

V muzeích a galeriích může být prostor osvětlován jak denním tak umělým světlem. Pokud je osvětlován denním světlem, intenzita osvětlení se v průběhu dne mění. Stablnější světlené podmínky jsou dosaženy umělým osvětlením, přičemž jsou vybírány takové zdroje světla, které neobsahují ultrafialové záření. Ultrafialové záření je pro exponáty velmi nebezpečné, jelikož má kratší vlnovou délku, tedy větší energii, která způsobuje významnější poškození. Okenní tabulí prochází UV-A záření bez problémů, proto jsou na ně aplikovány UV filtry, které absorbují ultrafialové záření. Diskutovaná je však jejich životnost<sup>7</sup>.

Pro úspěšnou ochranu uměleckých děl před světelným poškozením, je nutné kontrolovat a monitorovat světelné podmínky. V muzeích a galeriích je osvětlení měřeno v luxech, což je jednotka intenzity osvětlení. Pro kontrolu světelných podmínek je možné využít dvou typů měření. Pomocí expozimetrů, luxmetrů, či UV-metrů jakožto bodových přístrojů pro měření intenzit osvětlení či záření, je možné získat informaci o aktuální intenzitě. Takovéto měření však není příliš přesné, jelikož výpočtem se dá dopočítat světelná dávka, která však nezahrnuje výkyvy intenzity osvětlení, které mohou během dne nastat. Vhodnější jsou pak dlouhodobá kontinuální měření, pro které jsou však zapotřebí nákladná zařízení. Druhým typem jsou senzory pro kumulativní měření, kam patří dozimetry, které využívají změnu barvy pro určení světelné dávky a tedy k předvídání světelného poškození. Do současné doby se využívají modré vlněné standardy, které byly vyvinuty po testování světlostálosti barviv textilií. Dále byly

po krátkou dobu k dostání dozimetry LightCheck, které však byly z neznámých důvodů staženy z trhu. Z tohoto důvodu se zde nalézá prostor pro vývoj a produkci těchto jednoduchých tenkovrstvých senzorů, jejichž velkou výhodou je jejich tisknutelnost a s tím spojená i nízká cena<sup>4,8,9</sup>.

### 2.2.1 Modré vlněné standardy

Modré vlněné standardy byly vyvinuty pro testování stálosti barviv pro textilie, avšak jsou využívány i při ochraně umělých děl. Modré vlněné standardy jsou sada osmi vzorků, které vlivem účinků světla blednou. Každý vlněný vzorek je napuštěný jiným modrým barvivem, které je jinak citlivé na světlo. Nejvíce citlivý na světlo je vzorek číslo 1 a naopak nejstálejší je vzorek číslo 8. Každý standard s vyšším číslem má asi dvakrát tak větší světlostálost, jak ten předchozí, což dokládá tabulka (Tabulka 2), konkrétně sloupec se změnou barvy<sup>10</sup>.

Tabulka 2 – Modré vlněné standardy, barviva a jejich změny barvy

Stupeň stálosti standardu	Použité barvivo	Barvivo – označení podle Colour Index	Změna barvy [Mlx·h]
1	Acilan Brillant Blue FFR (Bayer)	CI Acid Blue 104	0,4
2	Acilan Brillant Blue FFB (Bayer)	CI Acid Blue 109	1,3
3	Supranolcyanin 6B (Bayer) Brilliantcyanin 6B (Ciba) Coomassie Brilliant Blue R (ICI)	CI Acid Blue 83	3,6
4	Supramin Blue EG (Bayer)	CI Acid Blue 121	10
5	Solvay Blue RN (ICI) nebo Acilan	CI Acid Blue 47	32
6	Alizarine Licht Blue 4 GL (Sandos)	CI Acid Blue 23	100
7	Solodon Blue 4BC, prášek (ICI) Indigozol 04B (Durand) Anthrazol 04B (Hoescht)	CI Solubilized Vat Blue 5	300
8	Indigozol Blue AGG (Durand) Anthrazol AGG (Hoescht)	CI Solubilized Vat Blue 8	900

Vyhodnocení dávky světla se provádí porovnáním standardů s referenční částí, která je během expozice skryta (Obrázek 1). Přestože jsou tyto standardy spolehlivé, jejich nevýhodou je nízká citlivost. Tyto standardy jsou vhodné pro vyšší světlené dávky. Avšak v muzeích a galeriích jsou exponáty, které mohou být vystavovány podstatně nižším světelným dávkám. Modré vlněné standardy jsou proto v mnohých případech nepoužitelné<sup>6,11,12</sup>.



Obrázek 1 – Modré vlněné standardy před a po expozici<sup>13</sup>

### 2.2.2 LightCheck

Vzhledem k tomu, že modré vlněné standardy nemají dostatečnou citlivost, byly vyvinuty dva dozimetry přímo pro použití v galeriích a muzeích, pro ochranu citlivých exponátů. Dozimetry byly prodávány pod názvem LightCheck Ultra (LCU) a LightCheck Sensitive (LCS). LCS byl vyvinut pro monitorování světelné dávky pro středně citlivé artefakty, jako jsou temperové malby, olejomalby nebo černobílé fotografie. Tento dozimetr využíval mikroskopického skla jakožto podkladu, na kterém byla nanášena vrstva s modrým barvivem v heteropolysiloxanové matici. K barevnému přechodu z modré do bílé docházelo od 60 do 400 klx·h. Naproti tomu LCU (Obrázek 2) byl určen pro vysoce citlivé artefakty na světlo jako jsou barevné fotografie, vodové barvy, textilie nebo přírodní exponáty. Tento dozimetr se skládal ze dvou barviv, z modrého barviva, kterým byla Toluidinová modř O a červeného barviva, kterým byl Eosin 225. Tato barviva byla přidána do polyvinylacetátu k dalším složkám a vrstvy byly tvořeny pomocí spin-coatingu v laboratoři nebo pomocí bar-coatingu ve větším měřítku na fotografický papír Multigrade IV FB. U LCU dochází k barevné změně z modré do růžové již od 5 do 120 klx·h<sup>14,15</sup>.

Před uvedením dozimetrů do prodeje bylo provedeno mnoho testů. Byly provedeny reciproční testy v kontrolovaných podmínkách s intenzitou osvětlení 100, 300, 500 lx. Dále byly provedeny testy vlivu teploty, relativní vlhkosti a v bezkyslíkatém prostředí. Kromě těchto testů byl proveden test v extrémních podmínkách s vysokou koncentrací oxidu dusičitého a oxidu siřičitého. LCU při zvýšené teplotě, vysoké koncentraci oxidu dusičitého a v bezkyslíkatém prostředí měnil barvu rychleji. Bylo zjištěno, že relativní vlhkost ani oxid siřičitý nemá vliv na průběh reakce. Bylo naznáno, že v galeriích a muzeích jsou však koncentrace plynů, teploty a relativní vlhkosti kontrolovány, proto jediným omezením je nutnost použití dozimetru v kyslíkatém prostředí. Po krátké době byly oba tyto dozimetry staženy z neznámého důvodu z trhu a v současné době nejsou k dostání<sup>14</sup>.

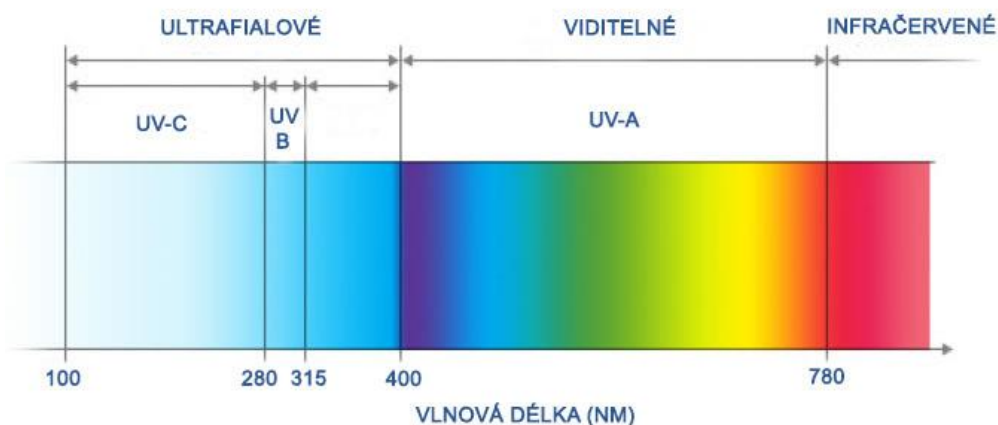


	L*	a*	b*
[0-12] klx·h	60,5	6,7	-37,4
[11-46] klx·h	65,3	6,8	-27,3
[34-70] klx·h	75,3	7,2	-13,8
[56-122] klx·h	83,3	7,8	-2,9
nad 100 klx·h	86,8	4,2	1,1

Obrázek 2 – LightCheck Ultra s barevnou stupnicí<sup>14</sup>

### 2.3 Dozimetry pro UV záření

UV záření dopadá na zemský povrch ze slunce a má na živé organismy jak pozitivní tak negativní efekt. Pozitivním efektem může být tvorba vitamínu D, případně u lidí pěkné opálení kůže. Avšak je zde i riziko nežádoucího efektu, kterým je poškození kůže, její spálení, které může vést až k rakovině. Největším zdroje UV záření je slunce, avšak existuje i mnoho umělých zdrojů, které mohou produkovat UV záření, jako jsou halogenová svítidla, zářivky, žárovky i některé lasery. Na zemský povrch dopadá záření včetně UV složky (Obrázek 3). Největší podíl z UV složky, které dopadá na Zemi je UV-A záření, které má rozsah vlnových délek 315–400 nm a pouze malá část je absorbována atmosférou. Kromě těchto vlnových délek na zemský povrch dopadají i kratší vlnové délky, které se nazývají UV-B záření, s rozsahem 280–315 nm. Většina kratších vlnových délek je odfiltrována atmosférou, tedy i UV-C záření, s rozsahem 100–280 nm. Přestože toto záření na povrch země většinou nedopadá, pomocí umělých zdrojů se toto záření využívá k dezinfekci nemocničních prostor nebo vody.



Obrázek 3 – Spektrum záření<sup>16</sup>

Pozitivní efekt UV záření je možné využívat. Například je UV záření využíváno při léčbě fototerapií. Avšak bylo zjištěno, že na klinikách dochází pouze k občasné kontrole pomocí

UV radiometrů. Toto zjištění vyvolalo otázku lepší kontroly těchto zařízení. K tomuto účelu je také snaha vyvinout jednorázové dozimetry, které by pomáhaly určit dávku UV záření a zajistily by tak vyšší kvalitu a bezpečnost fototerapie<sup>17</sup>.

Nadměrná expozice UV zářením může být pro lidské zdraví nebezpečná. Poškození závisí na faktorech jako je zdroj UV záření, vlnová délka, intenzita, doba expozice, citlivost jedince a další. Krátkodobá expozice může způsobit erytém, tedy začervenání kůže, a zvýšenou melanogenezi. UV záření může poškodit DNA, konkrétně vlivem vlnových délek v UV-B oblasti. Při dlouhodobé expozici UV zářením může docházet k stárnutí pokožky a k chronickým onemocněním. Pokud je DNA poškozena, dochází ke spuštění opravných mechanismů. Avšak pokud je kapacita těchto opravných mechanismů překročena, může dojít k chybám a mutacím, které vedou k tvorbě rakoviny kůže. Je obecně známo, že do věku 19 let lidé obdrží více než 50 % expozice UV záření, proto je velmi důležité dbát na ochranu dětí, jejichž kůže je o to více náchylnější ke spálení. Hladiny UV záření jsou globálně hlášeny pomocí veličiny zvané UV index. Tento index charakterizuje úroveň UV záření, které může způsobit erytém. Množství UV záření absorbovaného pokožkou je známé jako erytemální dávka. Minimální erytemální dávka MED je definována jako množství záření, které může způsobit erytém. MED závisí na jedinci, tedy na jeho fototypu. V našich zeměpisných šířkách jsou běžné fototypy I–IV. Hlavním problémem při spálení je to, že obvykle se známky popálení objeví až po 4–8 hodinách od expozice. Jedinec tedy sám nepozná, kdy by měl slunění ukončit.

Kůži můžeme chránit pomocí filtrů, které jsou nabízeny ve velkém množství s různou formulací. Takovéto výrobky obsahují chemické nebo fyzikální UV filtry. Účinnost chemických filtrů je založena na absorpci UV záření konjugovanými vazbami molekul. Energie se pak uvolní ve formě tepla nebo fluorescenčního záření. Dle závislosti na absorpčním spektru filtru se označují jako UV-A, UV-B nebo širokopásmové filtry. Ochrana proti slunečnímu záření by měla obsahovat celou šířku vlnových délek v rozmezí 290–400 nm. Z tohoto důvodu se kombinují filtry s rozdílnou maximální absorpcí. Účinnost fyzikálních filtrů je založena především na odrazu a rozptylu, ale také na absorpci záření pomocí oxidu titaničitého nebo oxidu zinečnatého. Pokud se však částice těchto oxidů zmenší pod 50 nm, paprsky již nerozptýlí. Proto do přípravků s vysokou ochranou nelze použít pouze fyzikální filtry, ale kombinují se s chemickými.

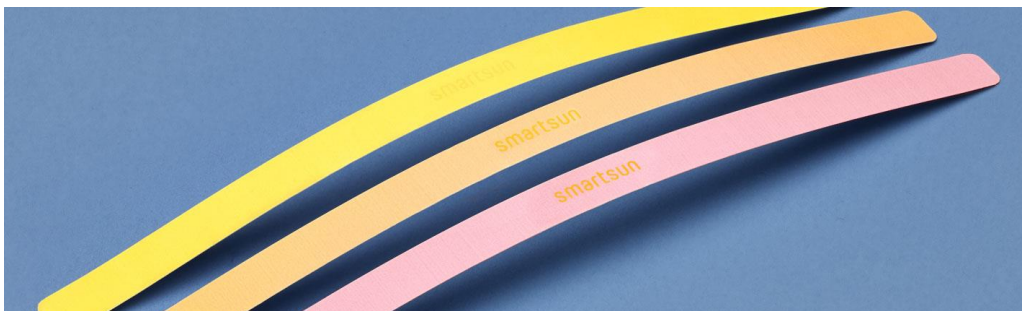
Vzhledem k tomu, že ne všechny výrobky obsahují filtr, které pokrývají celou šířku vlnových délek, je vhodné mít nějaký indikátor, který by ukázal, kdy byla bezpečná dávka UV záření dosažena a je vhodné se jít před sluncem schovat. Intenzita záření se navíc během dne mění, proto je vhodný právě kumulativní senzor jako je dozimetr, který jedinci poskytne informaci o celkové expozici UV záření během dne<sup>18-21</sup>.

### 2.3.1 Současný stav trhu

Existuje mnoho elektronických UV dozimetrů, které jsou však nákladné. Byl vyvinut solární náramek Solar Safe, který upozorní uživatele, aby se namazal opalovacím krémem, jakmile dozimetr změní barvu z hnědé na fialovou. Avšak u tohoto dozimetru je diskutována jeho teplotní stabilita.

Dalším dozimetrem je Smartsun band, který je zobrazen na obrázku (Obrázek 4). Tento dozimetr je k dostání buď ve formě nálepek nebo náramků. Náramek mění barvu ze žluté,

přes béžovou do růžové. Béžový odstín náramku signalizuje, že by se jeho uživatel měl znovu natřít opalovacím krémem. Pokud dojde ke změně barvy do růžové, uživatel by se měl skrýt před sluncem. Jeho výhodou je jeho voděodolnost, tedy je jej možné využít i během koupání jak v chlorované tak slané vodě. Výrobci uvádějí, že je možné výrobek přetřít opalovacím krémem stejně tak, jako kůži, čímž by se mohla získat informace o efektivitě opalovacího krému. Avšak nanést stejné množství opalovacího krému na dozimetr a kůži je téměř nemožné, vzhledem k velmi rozličné struktuře jednotlivých povrchů. Dozimetr je vyvinut pro osobní použití osob s fototypem I a II, kteří mají náchylnější kůži ke spálení, pro osoby s méně citlivou kůží je jej možné také využít, takovéto osoby však budou varovány předčasněji<sup>22</sup>.



Obrázek 4 – Smartsun band<sup>22</sup>

SunHealth Solutions LCC vyvinul dozimetr SunSignal UV senzor, který reaguje na UV-B záření. Obsahuje hexachloroethan, který produkuje kyselinu chlorovodíkovou. Jako indikátor zde je methyl orange. Dozimetr mění barvu z žluté do červené, přičemž červená označuje dobu, kdy by měl dotyčný odejít ze slunce.

Dalším dozimetrem na UV-B záření byl vyvinut se složením hydroxyethylcelulózou, oxidem cíničitý, glycerolem a indikátorem dichlorindofenolem. Dochází k redukci, která je aktivována pomocí polovodiče při vystavení UV-B záření. Dozimetr je možné pomocí množství polovodiče upravit na různou citlivost, tedy pro různé fototypy<sup>18</sup>.

Kromě těchto dozimetrů jsou vyvíjeny různými vědeckými skupinami i další dozimetry pro monitorování dávek UV záření, pro osobní použití. Byly zkoumány tenkovrstvé dozimetry, ale i 3D dozimetry, které pomáhaly indikovat průnik záření do hmoty. Například byl vyvinut dozimetr na bázi polyuretanu, který měnil barvu z čiré do žluté. Poměrně zajímavým dozimetrem je také epidermální zařízení ve tvaru motýla, které využívá čtyři kolorimetrické senzory a zařízení NFC. Dozimetr mění barvu a jeho vyhodnocení je prováděno pomocí mobilní aplikace<sup>23,24</sup>.

### 2.3.2 SODIS a ENPHOSODIS

Kromě dozimetrů, které byly vyvíjeny přímo pro použití při opalování či pobytu na slunci, byly vyvinuty UV dozimetry, používané v rozvojových zemích při dezinfekci vody. Dle dat OSN z roku 2015 je asi 11 % světové populace bez přístupu ke zdroji pitné vody. Vzhledem k tomu, že těchto 11 % veškeré populace je velmi chudá, je potřeba hledat možnosti, jak vydezinfikovat vodu především levně. Tito lidé jsou nuceni pít kontaminovanou vodu, která může způsobovat různé nemoci, které mohou vést až ke smrti jedince. Přitom asi 90 % těchto onemocnění lze předejít dezinfekcí vody. Dezinfekci vody je možné provádět několika

způsoby, varem, filtrací, chlorací a například i flokulací. Ne ve všech oblastech, kde je potřeba dezinfikovat vodu je dostatek paliva pro var vody. Filtry se mohou zanášet a aby byly účinné je třeba je pravidelně měnit. K chloraci a flokulaci jsou zapotřebí chemikálie, které nemusí být dostupné. Poměrně novou variantou je solární dezinfekce vody, která je nenákladná (i bez potřeby speciálního vybavení) a jednoduše proveditelná.

V rámci projektu SODIS (Solar disinfection of water) je cílem rozšířit solární dezinfekci vody do rozvojových zemích. Při této metodě stačí, když se plastové láhve (nebo jakékoliv nádoby) s kontaminovanou vodou umístí na přímé slunce a po 6–48 hodinách dojde k dezinfekci vody. Široké rozpětí, kdy dojde k dezinfekci je zde z toho důvodu, že solární dezinfekce je závislá na intenzitě UV záření, která přes den kolísá. Solární dezinfekce má baktericidní účinek, při kterém se kombinuje teplo a energie v UV záření. Tuto jednoduchou metodu lze vylepšit tím, že se pod nádoby s kontaminovanou vodou umístí odrazivý materiál, který pomůže odrazit více UV záření do nádoby a tím se urychlí dezinfekce. Druhá varianta je taková, že se pod nádobu umístí černý podklad, který přitáhne sluneční záření a tím více zahřeje vodu. Mikroorganismy citlivé na teplotu pak nepřežijí. Výhodou této metody je její jednoduchost a náklady se odvíjejí pouze od nákupu láhve.

V praxi tato metoda funguje tak, že se láhev naplní do 2/3, ideálně se přitom plní přes plátno, které odfiltruje větší nečistoty. Následně se láhvi 20 vteřin třepe, aby došlo k okysličení vody a pak se voda dolije do plna. Láhev s vodou se následně umístí na slunné místo, kam dopadá sluneční záření po celý den a ponechá se tam minimálně 6 hodin. Návod na tuto metodu je zobrazen i na propagačním obrázku (Obrázek 5).

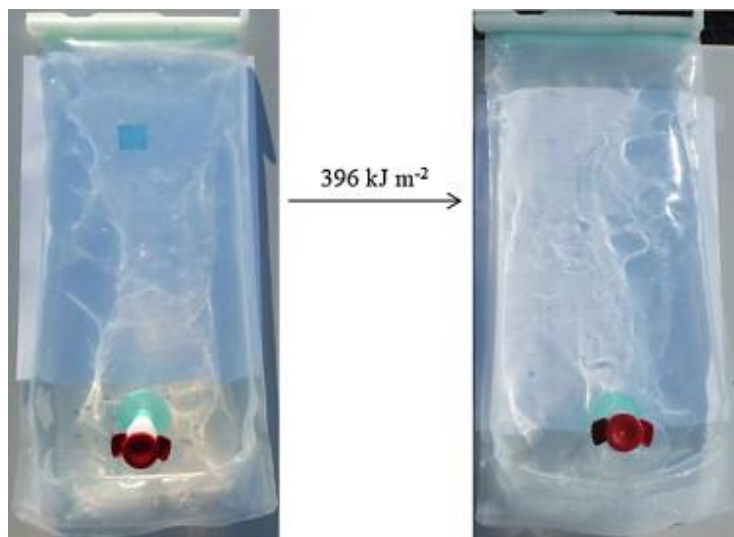


Obrázek 5 – Návod pro metodu SODIS<sup>25</sup>

Metoda SODIS má však velkou nevýhodu, kterou je určení koncového bodu dezinfekce. Čas dezinfekce vody závisí na intenzitě UV záření, což samozřejmě závisí na zeměpisné šířce, počasí i ročním období. Pokud je dávka záření nízká, dezinfekce vody trvá déle a naopak. Určení koncového bodu dezinfekce je proto velmi obtížné a bez přístrojů nemožné.

Aby se odstranila tato nevýhoda, byl vytvořen pro projekt SODIS UV dozimetr, který byl nakalibrovaný na dávku UV záření, která zajišťuje inaktivaci vodních patogenů. Změna barvy dozimetru pak indikuje dávku, která odpovídá dávce potřebné na inaktivaci vajíček střevních hlístů, což je jeden z nejrezistentnějších vodních patogenů. Při tomto projektu se na dozimetru vyzkoušela dvě barviva a to methylenová modř a Acid Orange 24. Acid Orange 24 však neměla tak výraznou barevnou změnu jako methylenová modř. Výsledná kompozice dozimetru měla dvě hlavní složky, fotodegradovatelné polyoxometalové barvivo a polovodičový katalyzátor. Dále byl použit polyvinylalkohol jako polymerní matrice a glycerol. Pro výrobu takového

dozimetru bylo využito modré barvivo methylenová modř, jelikož toto barvivo na slunci bledne do bílé barvy, což je dobře detekovatelné lidským okem. Ve tmě pak nabyde dozimetr svou barvu zpět, čímž se z něj stává opakovatelný dozimetr (Obrázek 6). Dozimetr je umístěn pod nádobu s kontaminovanou vodou. Zářením tak prochází skrz vodu a stěny nádoby a dopadá na dozimetr. Jakmile dojde k dosažení stanovené dávky, dojde ke změně barvy a indikaci koncového bodu dezinfekce<sup>26</sup>.



Obrázek 6 – UV dozimetr pro metodu SODIS<sup>26</sup>

Vzhledem k tomu, že v některých rozvojových zemích není intenzita záření natolik vysoká, aby mohlo docházet k účinné dezinfekci vody, bylo třeba nalézt řešení, které by tuto metodu zefektivnilo. Roku 2010 byl zahájen projekt ENPHOSODIS, jehož cílem bylo vyvíjet efektivnější metody dezinfekce vody. Do láhví či plastových sáčků (z polyethylenu nebo polyethylentereftalátu) je snaha integrovat vrstvu oxidu titaničitého, který zefektivní dezinfekci vody pomocí fotokatalýzy. Díky této polovodičové vrstvě dochází k tomu, že pokud je vrstva ozářena UV zářením, dojde k absorpci energie. Elektrony z valenční vrstvy se dostávají do vodivostního pásu, čímž vzniká dvojice elektron-díra. Můžou se pak vytvořit reaktivní formy kyslíku, nebo se tato dvojice účastní redoxních reakcí. Reaktivní formy kyslíku pak mohou ničit chemické kontaminanty a poškozovat mikroorganismy. Integrací takovýchto polovodičových vrstev by docházelo ke zkrácení času dezinfekce až na polovinu<sup>26-28</sup>.

## 2.4 Materiálový tisk

Materiálový tisk zahrnuje nanášení materiálu na substrát pomocí některé z tiskových technik. Tradiční inkoust či barva je nahrazena funkční kapalinou, tedy materiálem se specifickými vlastnostmi. V současné době se tiskové techniky nevyužívá pouze pro grafické účely, ale stále častěji jsou právě využívány pro tisk funkčních materiálů, na víceméně jakékoliv substráty. Je možné připravovat buď rovnoměrné vrstvy nebo strukturované. Vytiskovaná struktura může být jak dvojrozměrná, tak i trojrozměrná při použití 3D tisku. Nejsme přitom omezeni vlastnostmi potiskovaného materiálu, tedy nemusí to být pouze sklo a kovové desky, mohou se využívat flexibilní materiály. Mezi klasickými ovrstvovacími technikami a materiálovým tiskem není ostrá hranice. Velkou výhodou materiálového tisku je možnost tisku na přesně dané

místo s přesně danou tloušťkou nanášeného materiálu. Materiálový tisk lze většinou uskutečňovat pomocí klasických tiskových technik, případně s lehkou modifikací těchto zařízení. Materiálový tisk je v současné době nejvíce používán při výrobě elektroniky a jejích součástí jako jsou displeje a elektrody. V minulosti se tyto součástky vytvářely pomocí napařování a naprašování, čímž se tvořily tenké vrstvy.

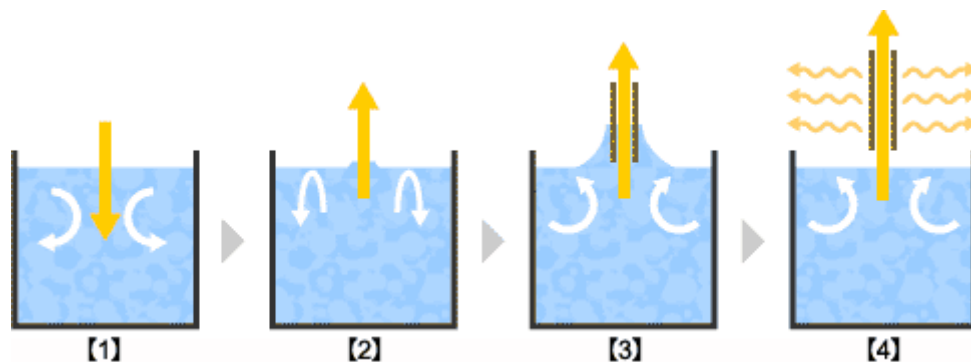
Tiskové technologie mohou být rozdělené do dvou hlavních skupin a to na techniky s tiskovou formou a bez tiskové formy. Do kategorie bez tiskové formy patří například ink jet. Do tiskových technik s tiskovou formou lze pak zařadit flexotisk, hlubotisk, tamponový tisk, ofset a sítotisk. Všechny tyto techniky pak mohou být uskutečňovány jako archový tisk (sheet-to-sheet) nebo kotoučový tisk (roll-to-roll).

## **2.5 Nanášení vrstev (coating) na laboratorních strojích**

Pro přípravu vrstev v laboratoři existuje mnoho technik. Techniky jsou voleny dle požadavků na vrstvu a co bude ovrstvováno. Před samotným ovrstvováním je nutné položit otázku, z čeho se bude skládat inkoust a jaké budou jeho vlastnosti. Dále je nutné znát vlastnosti materiálu, který bude ovrstvován. Zvolená technika závisí na tom, jestli bude ovrstvována velká či malá plocha, zda bude substrát plošný, trojrozměrný či členitý, jak viskózní bude inkoust a z jakých komponent se bude skládat, případně jak moc bude záležet na tloušťce vrstvy. Všechny tyto parametry je třeba vzít do úvahy při výběru vhodné techniky.

### **2.5.1 Dip-coating**

Dip-coating je přímá jednoduchá metoda, kterou je možné připravit tenké vrstvy s mnohým průmyslovým využitím. Důležitým bodem při této metodě je stabilita ovrstvovacího roztoku, který musí být homogenní po celou dobu ovrstvování. Proces ovrstvování je zobrazen na obrázku (Obrázek 7). Probíhá tak, že inkoust je umístěn v nádobě, do které je substrát ponořen a následně je vytahován určitou rychlostí ven. Na povrchu dochází k tvorbě jednolitého filmu po celém povrchu substrátu. Tloušťku vrstvy je možné měnit pomocí rychlosti vytahování substrátu z inkoustu. Významnou roli pak hraje i viskozita a těkavost rozpouštědla. Roztok o nízké viskozitě tvoří tenkou vrstvu, naopak viskóznější roztoky tlustší vrstvu. Výhodou metody dip-coating je vysoká kvalita připravovaných vrstev a především možnost využití i pro substráty, které nejsou plošné. Také je možné velmi jednoduše proces zautomatizovat. Nevýhodou této techniky je nutnost velkého množství ovrstvovacího materiálu, obzvlášť pro velké substráty. Vrstva není všude stejně silná, na horních plochách je tenčí, jak na spodních. A také je zde problém se vzduchovými bublinami, které mohou působit problémy a tvořit defekty ve vrstvě. Avšak při správném nastavení je tato technika jednoduchá a účinná<sup>29,30</sup>.

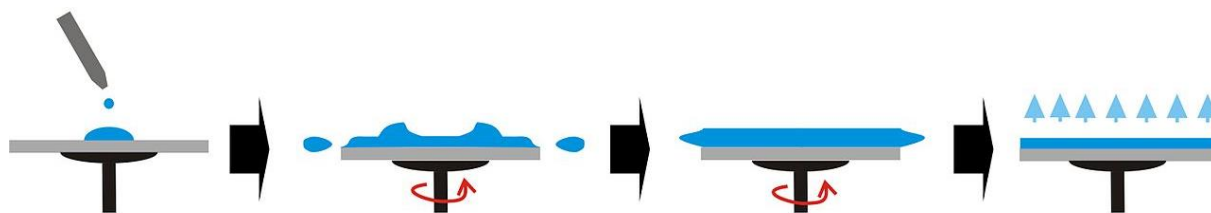


Obrázek 7 – Schéma techniky dip-coating<sup>31</sup>

### 2.5.2 Spin-coating

Spin-coating je jednou z nejběžnějších metod, kterou je možné připravit tenké vrstvy za použití odstředivé síly. Tato metoda je jednoduchá a levná. Roztok je nanášen na pevný rovinný substrát. Substrát je roztočen vysokou rychlostí, přičemž dojde k tvorbě tenké vrstvy po celém povrchu. Během rotace dochází k odpaření rozpouštědla, což způsobuje velký proud vzduchu. Schéma této techniky je zobrazeno na obrázku (Obrázek 8). Spin-coating je využíván při přípravě mikroelektroniky. Výhodou je schopnost rychle a snadno vytvářet velmi rovnoměrné vrstvy v rozmezí nanometrů až do několika mikrometrů. Nevýhodou je, že se potahuje vždy jediný substrát a nedá se tedy porovnávat s například roll-to-roll technikami. Navíc rychlé schnutí může vést k tvorbě nehomogenit ve vrstvě.

Spin-coating je možné provést dvěma způsoby a to dynamicky nebo staticky. Při dynamickém rotačním nanášení se nejdříve roztočí substrát, na který se následně nanese funkční kapalina. Výhodou této techniky je menší spotřeba kompozice, avšak není vhodnou metodou pro viskóznější roztoky. Při statickém způsobu je nejdříve nanesen materiál a pak se substrát roztáčí. Pro tvorbu kvalitnější vrstvy je vhodné při statickém nanášení materiál rozprostřít po celém povrchu. Tloušťka vrstvy závisí na rychlosti rotace, hustotě, viskozitě a koncentraci pevných látek. Obecně se dá říct, že čím vyšší rychlost, tím tenčí vrstva. Nevýhodou této techniky je její nešetrnost, jelikož 90 % materiálu je odstředěno ze substrátu pryč<sup>32-34</sup>.

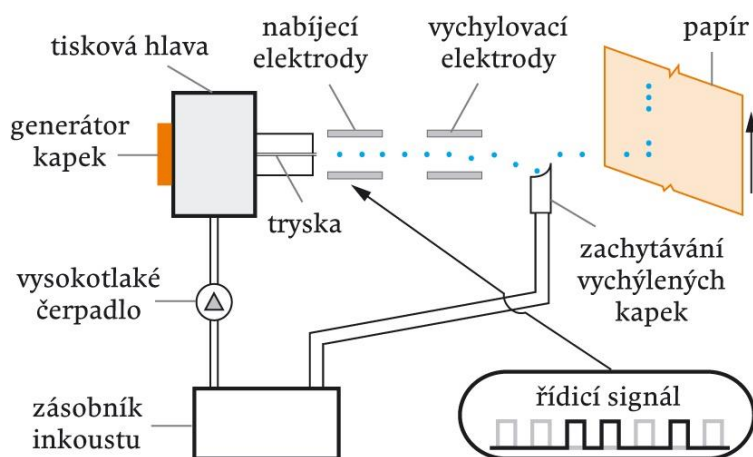


Obrázek 8 – Schéma techniky spin-coating, prováděná staticky<sup>35</sup>

### 2.5.3 Ink jet

Inkjetový tisk je nejjednodušší digitální tiskovou technikou. Inkoust je vystřelován přímo na potiskový materiál. Na počátku má proud spojitý profil, který se rozděluje do jednotlivých kapek. Může docházet ke dvěma principům řízení proudu kapek, kontinuální a drop-on-demand.

Při využití principu drop-on-demand dochází k vystřelování jednotlivých kapek, které mají tvořit obraz. Dle viskozity a objemu kapky dochází k vystřelení až 20 tisíc kapek za sekundu. Viskozita inkoustů by měla být v rozmezí 5–20 mPa·s. Tloušťka připravené vrstvy má asi 0,5  $\mu\text{m}$ . Naopak při kontinuálním tisku je tvořen souvislý proud kapek. Ze zásobníku je inkoust přiváděn do generátoru kapek, přičemž účinkem periodického tlakového působení piezoelektrického krystalu dochází k vstřikování kapek mezi dva páry elektrod. Dochází k binárnímu vychylování, přičemž kapky, které nejsou nabity a vychýleny dopadají na potiskový materiál, zatímco kapky které nemají být použity k tisku jsou nabíjeny a vychylovány z přímého směru, načež jsou zachyceny a vrací se do zásobníku. Schéma tohoto uspořádání je na zobrazeno na obrázku (Obrázek 9). Také existuje vícenásobné vychýlení, při kterém nenabitě kapky jsou přímo zachyceny a jsou vráceny do zásobníku. Kapky nesoucí různě velký náboj jsou vychýleny různým způsobem a dopadají tak na různá místa potiskovaného materiálu.



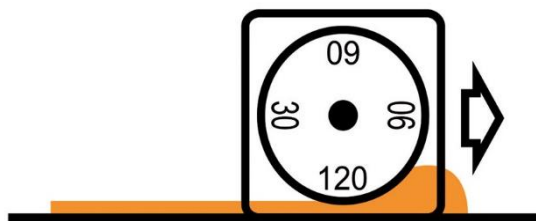
Obrázek 9 – Tisková technika ink jet<sup>36</sup>

U inkjetového tisku rozlišujeme jednorůchodový a víceprůchodový tisk. U jednorůchodového tisku jsou tiskové hlavy spojeny do řady, aby pokryly celou šíři tisku a nemusely se pohybovat. Nevýhodou tohoto tisku je jeho vysoký požadavek na bezchybné fungování trysek. U víceprůchodového tisku vzniká obraz v pružích, přičemž tisková hlava přejíždí nad potiskovaným materiálem. Tento princip je běžnější a vyskytuje se například i u kancelářských tiskáren. Tento proces je však podstatně pomalejší, jak u jednorůchodového tisku. Při správném nastavení má tato tisková technika skvělé využití při materiálovém tisku, jelikož je možné natisknout požadovaný funkční obrazec s vysokou přesností<sup>36</sup>.

#### 2.5.4 Natahovací pravítko dle Bakera

Natahovací pravítko dle Bakera je hojně využívanou technikou při ovrstvování menších rovných ploch s relativně pevným podkladem. Tělo aplikátoru je tvořeno válcem a dle typu je buď se čtyřmi aplikačními stěnami nebo s nastavitelnými bočními stěnami. Je z nerezové oceli, je tedy vhodný jak do nízkých tak vysokých hodnot pH. Tloušťku mokré vrstvy je možné tvořit dle typu natahovacího pravítka v rozsahu 0–250  $\mu\text{m}$ . Takto široké rozpětí pak umožňuje dobrou optimalizaci tloušťky vrstvy s ohledem na požadavky systému.

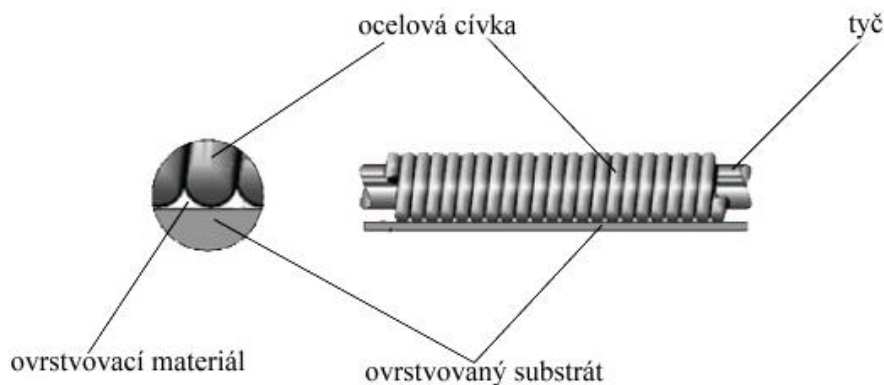
Před válec Bakerova pravítka je nanese kompozice, tažením pravítka dochází k vytvoření homogenní vrstvy. Musí se dávat pozor, aby kompozice nezasahovala k aplikačním stěnám, jinak by mohlo docházet k podtékání a k přípravě jinak silné vrstvy, než je požadováno. Příprava vrstvy je také schematicky zachycena na obrázku (Obrázek 10). Výhodou této techniky je její možnost použití ručním způsobem nebo její automatizace pomocí laboratorního zařízení, jako je například automatický aplikátor filmu TQC. Šířka aplikovaného filmu závisí na velikosti aplikačního válce, který může být 25–250 mm. Délka vrstvy pak většinou odpovídá A4 nebo A3 formátu. Technika je vhodná spíše pro viskóznější roztoky, jelikož u méně viskózních může docházet k roztékání a podtékání inkoustu pod aplikační stěny. Naopak nevýhodou této techniky je její použití pouze na plošné rovné materiály. Pokud podklad není dokonale rovný, stejně tak jako substrát, dochází k tvorbě nehomogenit ve vrstvě<sup>37</sup>.



Obrázek 10 – Natahovací pravítko dle Bakera<sup>37</sup>

### 2.5.5 Mayerova tyč

Mayerova tyč neboli spirálové natahovací pravítko je aplikátor filmu, který slouží k nanesení definované tloušťky mokré vrstvy a je vyobrazen na obrázku (Obrázek 11). Tyč je omotaná nerezovým drátem, který definuje tloušťku vrstvy. Před tyč je nanese kompozice. Pomocí tažení tyče dochází k protékání kompozice mezi drážkami drátu, čímž vznikají pruhy za tyčí, avšak ty jsou okamžitě slity vlivem povrchového napětí v homogenní vrstvu. Šířka filmu závisí na délce tyče. Tloušťky připravovaného filmu mohou být v rozsahu 4–500  $\mu\text{m}$ . Výhodou této techniky je možnost ručního použití nebo její automatizace pomocí laboratorního zařízení, jako je například automatický aplikátor filmu TQC. Tato technika je vhodná pro málo viskózní inkousty. U kompozic s vyšší viskozitou dochází k tvorbě proužků, které se neslíjí v homogenní vrstvu. Nevýhodou této techniky je čištění Mayerovy tyče, jelikož drážky mezi vinutím drátu jsou velmi těsné a snadno se zanášejí. Další nevýhodou je také to, že pro každou tloušťku vrstvy je potřeba jiná tyč. Stejně jako u Bakerova pravítka, pokud není podklad dokonale rovný, stejně tak i substrát, dochází k tvorbě nehomogenit ve vrstvě<sup>38</sup>.



Obrázek 11 – Mayerova tyč

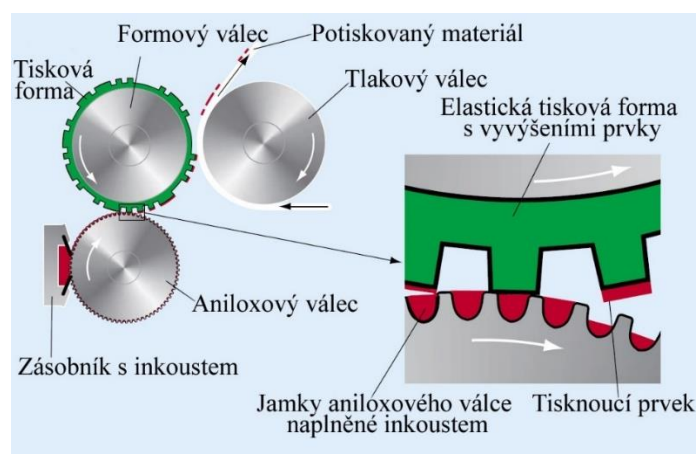
## 2.6 Tisk a nanášení vrstev na poloprovozním stroji

Tiskové techniky můžeme rozdělit do čtyř kategorií. Tisk z plochy, tisk z výšky, tisk z hloubky a průtisk. Pokud mluvíme o tisku z plochy, jsou tisknouce i netisknouce místa na tiskové formě v jedné úrovni. Rozdíl mezi těmito místy je dán rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi tiskové formy. Příkladem této techniky je ofsetový tisk. Tisk z výšky se vyznačuje tím, že jsou tisknouce místa nad úrovní míst netisknoucích. Příkladem této techniky je flexotisk. U tisku z hloubky je tomu naopak, tisknouce místa jsou zahlobena. Do této kategorie je možné zařadit hlubotisk. Poslední kategorií je průtisk, při které dochází k protlačení materiálu skrz oka. Tuto metodu zastupuje sítotisk.

Rozlišují se dva typy tiskových forem. Pokud dochází k tomu, že tiskový inkoust je přenášen přímo z tiskové formy na substrát, jedná se o přímý tisk. Pokud je tištěný materiál přenesen nejdříve na vložené těleso, jako je například další válec, mluvíme o nepřímém tisku.

### 2.6.1 Flexotisk

Flexotisk je tisková technika z výšky, která je realizována jako přímý kotoučový, případně archový tisk. Tato technika využívá pružné tiskové formy a nízkoviskózní rychleschnoucí barvy. Viskozita těchto barev je v rozmezí 1–15 000 mPa·s. Při flexotisku jsou důležité tři válce, jejichž uskupení je zobrazené na obrázku (Obrázek 12). Formový válec s flexotiskovými formami, takzvanými štočky, tlakový válec a aniloxový válec. Aniloxový válec nabírá barvu z nádoby, stěračem je přebytek stírán, barva je přenášena na formový válec. Mezi formovým válcem a tlakovým prochází substrát. Flexotiskové formy jsou tvořeny fotopolymerem nebo pryží, přičemž musí odolat inkoustu používanému při tisku, konkrétně jeho rozpouštědlům. Během tisku tento materiál musí dobře přijmout a v tlaku odevzdat barvu substrátu. Obraz na formě vzniká odstraněním materiálu na netisknoucích místech, tedy tisknouce prvky jsou pak vyvýšené oproti netisknoucím. Tloušťka připravených vrstev je pak v rozmezí 2–200 g/m<sup>2</sup>.



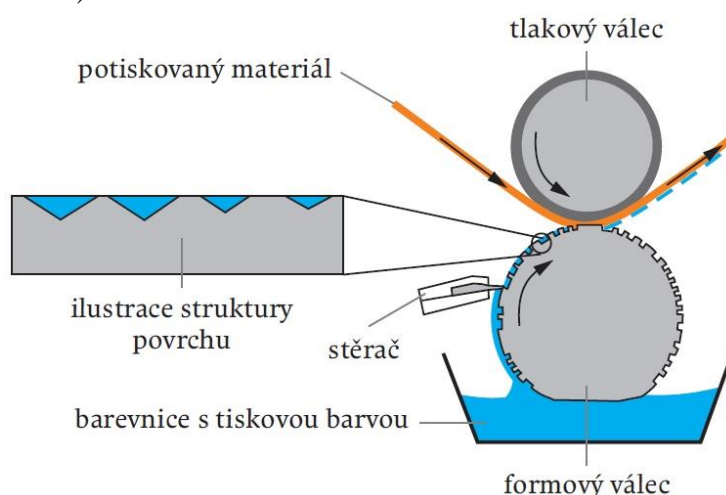
Obrázek 12 – Flexotisk<sup>3</sup>

Významnou předností tohoto typu tisku je možnost potisku různých materiálů, jak celulózových, plastových i kovových. Této výhody je možné využít při materiálovém tisku, kdy je možné tisknout víceméně jakoukoliv funkční kapalinu na vhodný substrát. Navíc není

tato tisková technika tak nákladná, jako ofsetový tisk. Nevýhody tohoto tisku byly postupně odstraněny a v dnešní době tato technika dosahuje stejné kvality jako ofsetový tisk<sup>3,36</sup>.

## 2.6.2 Hlubotisk

Hlubotisk je technika využívající tiskové formy, kde jsou tiskové prvky zahlobeny, tedy jedná se o tisk z hloubky. Jsou k tomu zapotřebí dva válce, tlakový a formový, mezi kterými prochází potiskovací materiál. Formový válec s jamkami se brodí v řídké tiskové barvě, následně dochází k stírání přebytečné barvy a barvy z netisknoucích míst stěračem. Vlivem vysokého přitlaku dochází k přenosu barvy na potiskový materiál. Uspořádání tiskového stroje je zobrazeno na obrázku (Obrázek 13).



Obrázek 13 – Hlubotisk<sup>36</sup>

Na válci se musí vytvořit velké množství jamek o různém objemu či velikosti. Používají se tři typy forem. Klasická forma má stejně velké jamky s různou hloubkou. Autotypická forma má různě velké jamky o stejné hloubce. Poloautotypická má různě velké jamky s různou hloubkou. Zahlobení jamek se dělá za pomoci galvanických procesů nebo vypalováním laserem. Tvar jamek má pak velký vliv na zaplňování a vyprazdňování tiskové barvy na potiskový materiál, tedy i na kvalitu tisku. Přestože je výroba formového válce nákladná, tiskový proces je poměrně jednoduchý a hlavně stabilní. Výhodou je jeho opakovatelnost při opakovaných zakázkách. Tisk zůstává stále stejný, až do opotřebení válce. Množství přenášené barvy je dáno tiskovou formou a během tisku jej nelze příliš ovlivňovat.

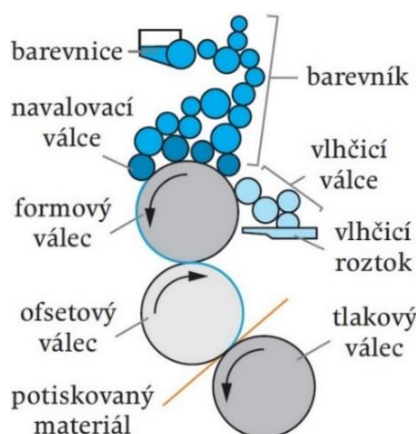
Tato technika dovoluje tisk ve vysoké kvalitě pro širokou řadu materiálu. Hlubotisk se vyplatí především při velkých tiskových nákladech, jelikož výroba formového válce je velmi nákladná. Hlubotisková technika byla z části omezena, kvůli nástupu flexotisku, který má nižší pořizovací cenu tiskových forem. Tato tisková technika má široké pole využití. Používá především pro výrobu kvalitních časopisů, katalogů, etiket či pro výrobu dárkového balícího papíru. Hlubotisk se také využívá při výrobě cenin jako jsou bankovky, známky a jízdenky. Kromě papíru jsou touto technikou připravovány tapety, podlahové krytiny a další výrobky<sup>36</sup>.

Výhodou hlubotisku je jeho stálost a neměnnost, výdrž a odolnost tiskové formy. Je možné tisknout jakékoliv obrazce. Další významnou výhodou je možnost tisku velmi tenké vrstvy. To se odvíjí od velikosti jamek, které mohou být velmi malé a tedy i pojmu velmi malý objem

kapaliny. Tloušťka připravené vrstvy se pak může pohybovat v rozmezí 0,8–1 μm. Díky možnosti připravovat takto tenké vrstvy by se tato technika dala využít pro výrobu tištěných senzorů či tištěné elektroniky, u kterých se klade právě důraz na přesnost a neměnnost.

### 2.6.3 Ofsetový tisk

Ofsetový tisk vznikl z techniky litografie. Jedná se o nepřímou tiskovou techniku, při které se barva z tiskové formy přenáší na potiskovaný materiál přes ofsetový válec, na kterém je pryžový potah. Tato technika je schematicky zobrazena na obrázku (Obrázek 14). Ofsetová tisková jednotka se skládá ze tří válců, kterým je formový, ofsetový a tlakový válec. Kromě těchto válců jsou zde i vlhčicí a navalovací válce, které vlhčí a nanáší barvy na tiskovou formu. V jednom kroku dochází k navlhčení tiskové formy a zároveň na ní dojde k navalení tiskové barvy. Viskozita tiskové barvy by měla být v rozmezí 40–100 Pa·s. Tloušťka připravované vrstvy je v rozsahu 0,5–1,5 μm. Hlavní součástí vlhčicího roztoku je voda. Vlhčení má však i své nedostatky, proto se na konci minulého století začal uplatňovat ofset bez vlhčení. Ofsetový tisk bez vlhčení je uskutečňován díky silikonovému kaučuku, který pokrývá netisknouce místa tiskové formy. Barva zde nepřilne. Výhodou ofsetového tisku je přenos obrazu přes ofsetový válec, který je pružný, prodlužuje životnost formy a také umožňuje reprodukci jemných detailů<sup>36</sup>.



Obrázek 14 – Ofsetový tisk<sup>36</sup>

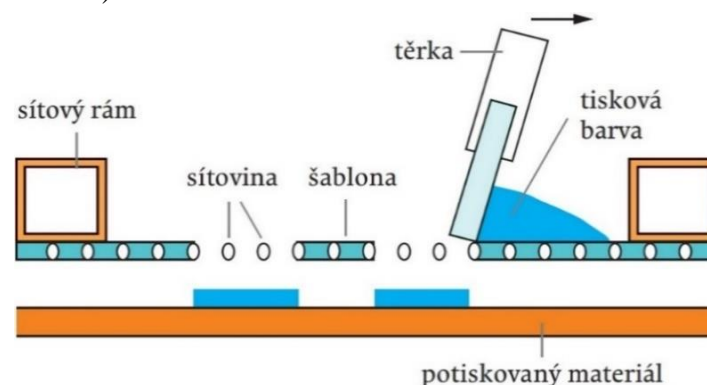
Ofsetový tisk probíhá jako tisk z plochy. Tisková deska se skládá z hliníkové podložky (případně jiných materiálů, které vydrží upnutí tiskové formy) a tenké fotocitlivé kopírovací vrstvy. Deska se zdrsňuje, aby docházelo k lepšímu smáčení netisknoucích míst. Zařením se přenesou tiskové motivy na desku a to buď pozitivním nebo negativním způsobem. U pozitivních fotorezistů dochází po ozáření k odstranění ozářených míst. Naopak u negativního fotorezistu ozářená místa zůstávají. Taková tisková forma má pak profil s různou mírou hydrofility. Tisknouce místa pak přijímají a přenášejí především barvu (místa jsou oleofilní), naproti tomu netisknouce místa přijímají vlhčicí roztok (místa jsou hydrofilní). Ofsetový tisk nachází využití při materiálovém tisku senzorů či elektroniky<sup>36</sup>.

## 2.6.4 Sítotisk

Sítotisk je průtisková technika, která se řadí mezi nejstarší tiskové techniky. Využívá tiskovou formu, přes kterou je možné protlačit barvu na místech, které tvoří obraz. Tato technika může být rozdělena na plochý sítotisk, při které se tiskne buď vertikálně nebo horizontálně, a na rotační, při kterém se tiskne z válcové formy. Druhou možností, jak tuto techniku rozdělit je dle oblastí použití na umělecký, grafický, technický a textilní. Do umělecké oblasti spadají umělecká díla vytvořená touto technikou. Do grafické oblasti lze zařadit nízkonákladové zakázky, jako jsou například reklamní poutače nebo plakáty. Technický sítotisk pak zahrnuje potisk různých předmětů, od hraček, palubních desek automobilů, po láhve a keramiku. Uplatnění je opravdu široké. Textilní sítotisk se využívá pro potisk triček či různých tkanin.

Základem této techniky je tisková forma, kterou je šablona na tiskovém sítu. Sítovina je upnutá v pevném rámu a ten zabraňuje deformacím během tisku. Rám může být pevný a je pak tvořen nejčastěji hliníkem či ocelí. Po napnutí sítoviny se tkanina na rám nastalo přilepí. Druhou možností jsou samonapínací rámy, které jsou tvořeny trubkami, přičemž se sítovina šroubovým mechanismem do rámu upíná. Výhodou tohoto mechanismu je možnost sítovinu před každým použitím napnout, avšak nevýhodou je vyšší cena a nízká rozměrová stálost. Sítovina je na netisknoucích místech pokryta šablonou, na tisknoucích místech je pouze sítovina, která propouští barvu. Sítovina je tkaná síť ze syntetických vláken (PET, PA) nebo kovových drátů. PET je pevnější a umožňuje přesnější tisk. PA je pružnější a proto je vhodné pro potisk nerovných povrchů. Dále se dají rozlišit sítoviny dle typu tkaní na plátňovou a keprovou.

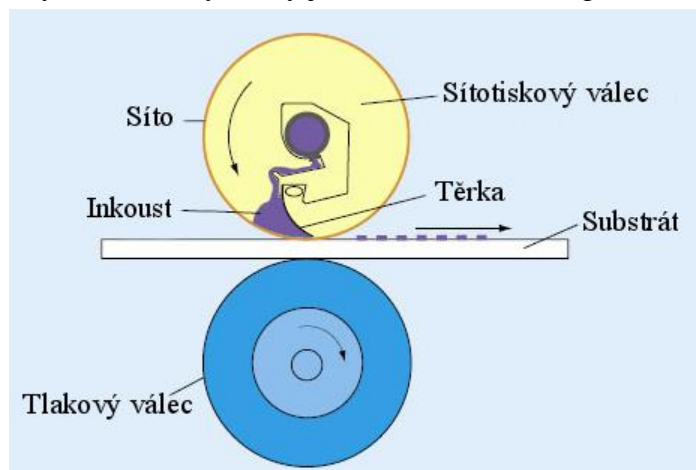
Potiskový materiál je umístěn na tiskovém stole. Barva je nalita na horní hranu tiskové formy. Celý proces pak funguje v cyklech. Dojde k prohnutí formy vlivem tlaku těrky. Těrka protlačí inkoust a hranou se dotkne potiskovaného materiálu, čímž se přeneseme obraz. Následně se těrka zvedne a vrací se zpátky do počáteční pozice, přičemž předtěrka rozetře barvu přes tiskovou formu. A celé se to může opakovat znovu. Schématické znázornění sítotisku je na obrázku (Obrázek 15).



Obrázek 15 – Sítotisk<sup>36</sup>

Na trhu je mnoho sítotiskových strojů. Kromě ručních, poloautomatických existují i automatické rotační sítotiskové stroje (Obrázek 16). Uvnitř válcové šablony je barva a těrka, která stále protlačuje barvu na potiskový materiál. Rozmezí viskozity tiskového materiálu je asi 10 000–80 000 mPa·s. Výhodou těchto variant tiskových strojů je možnost testování tisku v laboratorním měřítku a následném převodu do poloprovozního. Sítotisku se například

využívá při materiálovém tisku pro tisk elektrochemických článků, či senzorů. Dle typu funkční kapaliny je možné volit různá síta s různou velikostí ok. Výhodou je možnost tisku jakýchkoliv tvarů, dle připravené sítotiskové formy. Kvalitu tisku lze ovlivňovat mnoha způsoby, vzdáleností šablony od potiskového materiálu, úhlu naklonění těrky, rychlosti a tlaku těrky. Dle šířky šablony pak lze měnit tloušťku připravované vrstvy. Při správném nastavení stroje je výsledkem rovnoměrný nános barvy, který je v rozmezí 10–300 g/m<sup>2</sup> (cit. 3,36).

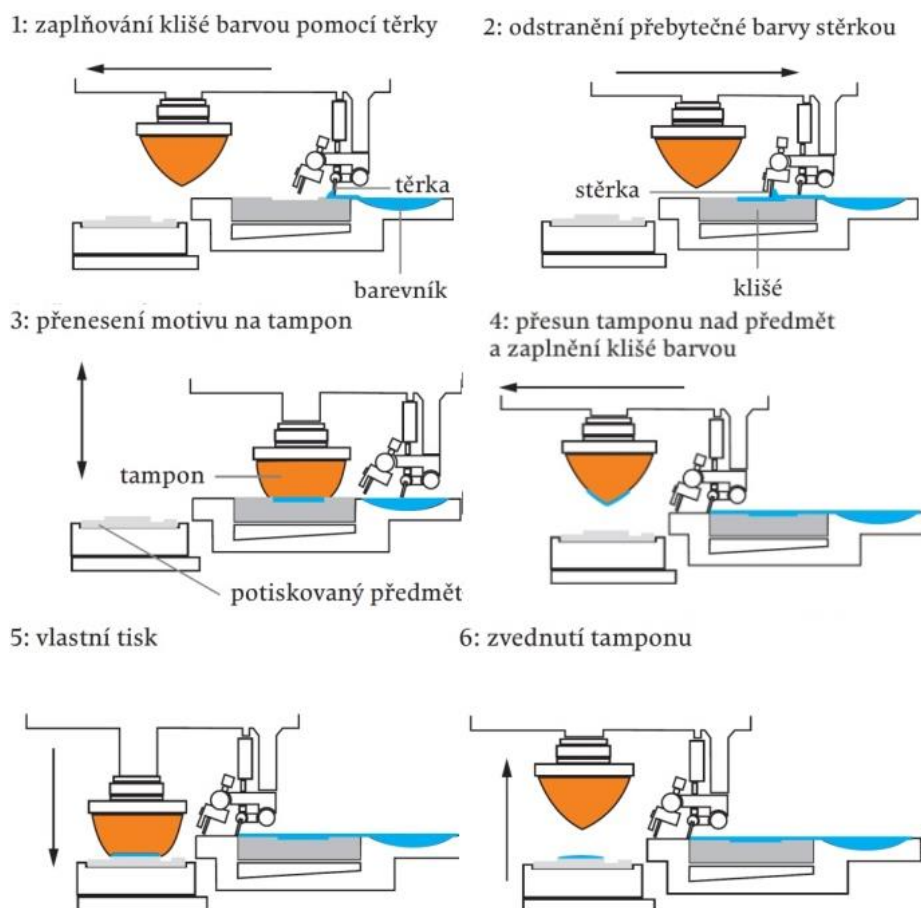


Obrázek 16 – Rotační sítotisk<sup>3</sup>

### 2.6.5 Tamponový tisk

Tamponový tisk je nepřímá technika, která je prováděna z hloubky. Může se používat jak pro tisk jednou i více barvami. Využívá se zahlužená tisková forma, které se říká klišé, která může být plochá nebo válcová. Během tisku se zaplní jamky barvou, následně je pomocí tlaku přenesena barva na pružný tampon a z něj na potiskovaný předmět. Předmět může být rovný, oblý i členitý. Pokud je členitý, je potřeba počítat s deformacemi obrazu. Těmto deformacím je třeba přizpůsobit tiskovou formu. Tamponový tisk je technika, která nachází uplatnění v potisku reklamních předmětů, hraček, domácích potřeb, ale i značení na měřících či lékařských přístrojích a pomůckách.

Proces probíhá v několika krocích, které jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 17). Těrkou se na klišé nanese tisková barva, načež je přebytečná barva setřena těrkou tak, aby barva zůstala pouze v jamkách. Tampon se následně přitlačí na povrch formy, nabere barvu a opět se zvedne. Tampon se přesune nad potiskovaný předmět. Během přesunu dojde k odpaření části rozpouštědla a barva se stane více lepkavou. Nakonec se tampon přitiskne na potiskovaný materiál a přenesou na něj obraz. Pro kvalitní tisk je pak velmi důležitý právě proces odpaření rozpouštědla, konkrétně jeho rychlost. U materiálového tisku se využívá barevník, který je uzavřený a zamezuje tak odpařování rozpouštědel ze zásobníku. Zásobník tak funguje i jako těrka a přebytečný inkoust zůstává v uzavřeném zásobníku<sup>36</sup>.



Obrázek 17 – Tamponový tisk<sup>36</sup>

Klišé může být z různých materiálů, a to z fotopolymeru na ocelové desce, oceli nebo keramiky. Jamky na klišé mají hloubku asi 20–50  $\mu\text{m}$ . Natištěná vrstva má pak 2–10  $\mu\text{m}$ . Pokud je tisknoucí prvek větších rozměrů, musí být dno jamek strukturované nakopírovaným rastrem. Ten zajišťuje, aby nedocházelo k rozlévání barev. Fotopolymerní klišé jsou v praxi nejvíce používaná, jelikož jsou jednoduchá na výrobu a vydrží asi 30 tisíc tisků. U ocelových klišé závisí na tloušťce ocelové desky, desky o tloušťce 0,5 mm mají životnost až 300 tisíc výtisků, tedy desetkrát více. Silnější desky, které jsou vyráběny ze speciální oceli mohou mít výdrž až milion tisků. Takové desky jsou využívány ve velkovýrobách, při sériových potiscích. Největší výdrž pak mají laserem vypalovaná keramická klišé.

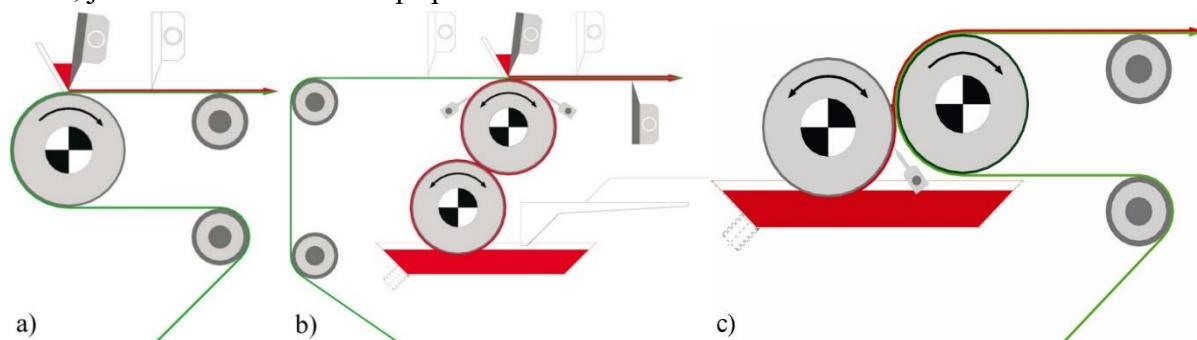
Tampony se vyrábějí ze silikonového kaučuku s různou tvrdostí, velikostí a tvarem dle účelu použití. Tvrdší tampony mají vyšší životnost a umožňují jemnější tisk. Měkčí tampony se používají pro potisk větších či členitých ploch. Údržba tamponu je velmi důležitá, například po ukončení tisku se musí tampon očistit a ošetřit silikonovým olejem, prodlužuje se tak jeho životnost.

Proces může být ruční, poloautomatický či automatický. Ruční přístroje se ovládají jednoduše pomocí jedné či dvou pák a je samozřejmě nejjednodušší. U poloautomatických přístrojů musí obsluha vkládat předměty k potisku, ale tisk probíhá automaticky. U plně automatických linek probíhá vše automaticky. Zajímavým typem je pak rotační tamponový tisk, při kterém se potiskují například víčka lahví ve vysokém nákladu<sup>36</sup>.

## 2.6.6 Ovrstvování hladkými válci (roll-to-roll)

Pojem roll-to-roll (R2R) je nadřazeným názvem zahrnující práci s flexibilními substráty pomocí různých druhů otáčejících se válců. Tyto techniky umožňují efektivně vyprodukovat ovrstvený substrát, který je navinut na roli. Mezi hlavní výhody patří velký objem a rychlost produkce ovrstveného materiálu. Výhodou je také to, že je možné vrstvit hned několik vrstev na sebe, čímž dochází k úspoře energie i materiálu. R2R technologie se využívá při výrobě fotografických filmů, separačních membrán, elektrod, flexibilních solárních panelů nebo flexibilních obalů.

Hlavní části ovrstvacího stroje R2R jsou odvíjecí válec, měřící a napínací válec, ovrstvací modul, sušící nebo vytvrzovací zařízení, případně další ovrstvací a sušící či vytvrzovací moduly, laminační a řezací zařízení, měřící a napínací válce a konečný navíjecí válec. K sušení je možné využít horkovzdušné sušárny. K vytvrzování je možné využít například UV nebo IR záření. Mezi nejčastěji používané ovrstvací systémy patří například nožové ovrstvování, oboustranné ovrstvování, dvouválcové systémy, slot-die systém, rotační sítotisk, flexotisk, hlubotisk, ofsetová tisk a další. Některé z technik jsou znázorněny schématicky na obrázku (Obrázek 18). Každá z těchto technik je využitelná pro jinak viskózní ovrstvací materiál a je tedy důležitá znalost kompozice. Při výběru techniky je také důležité vědět, jak silná vrstva se bude připravovat.



Obrázek 18 – Schématické znázornění a) Nožové ovrstvování, b) Oboustranné ovrstvování, c) Dvouválcový systém<sup>39</sup>

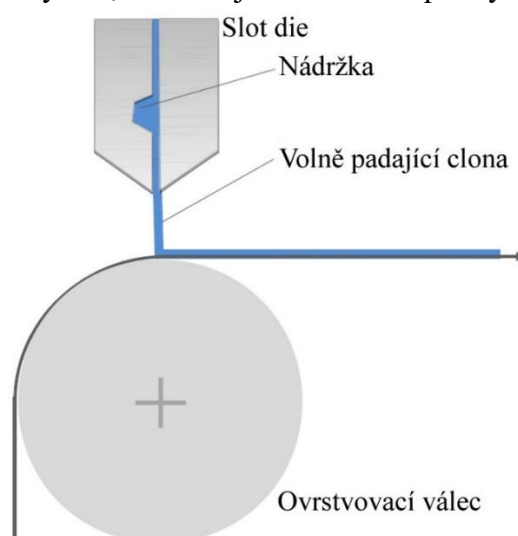
Ovrstvací válec se brodí v nádobě s inkoustem a přenáší se na substrát, který je umístěn na tlakovém válci. Může se využít dvou typů ovrstvací. Pokud se ovrstvací i tlakový válec otáčí na stejnou stranu, tvoří se meniskus. Ovrstvování tímto stylem je pak podobné metodě dip-coating (2.5.1). Tloušťka vrstvy zde závisí na viskozitě roztoku, rychlosti otáčení válce a vzdálenostmi válců. Druhým typem je ovrstvování, při kterém se otáčí válce proti sobě, přičemž se netvoří menisku. Ovrstvaný materiál je vytahován ovrstvacím válcem. Z natištěných vrstev je odpařeno rozpouštědlo buď za normální, nebo zvýšené teploty, čímž vzniká suchá vrstva, která se může navíjet na navíjecím válci na roli.

## 2.6.7 Štěrbinové ovrstvování (slot-die)

Slot-die je ovrstvací technika, kterou se ovrstvějí jak maloformátové tak velkoformátové substráty. Umožňuje tisk homogenní vrstvy z kapalné fáze na sklo, kovové desky či plastové substráty. Homogenita vrstvy je zajištěna přesným dávkováním kapaliny. Tato technika má celou řadu výhod, je možné tisknout na pevný i pružný materiál. Je možné nanášet jak materiály

s nízkou tak i vysokou viskozitou. Rozmezí viskozit, se kterými je možné pracovat je 1–30 000 mPa·s. Toto široké rozpětí je jedinečné a velmi výhodné pro mnoho typů ovrstvovaného materiálu. Tloušťka vrstvy se pohybuje od 20 nm do 150  $\mu\text{m}$ , což odpovídá rozmezí  $<1\text{--}200\text{ g/m}^2$ . Další výhodou této techniky je její skvělá rovnoměrnost vrstev (maximální odchylka u dobře sestaveného slotu je asi 3 %). Slot-die umožňuje nanášet vrstvy za laboratorní teploty, ale i za zvýšené. Tato technika je vhodná například pro výrobu plochých displejů, vodivých filmů, senzorů, solárních článků či polymerních tisků<sup>40-42</sup>.

Tato technika pracuje tak, že je ovrstvovací kapalina čerpána do slotu a jakmile se nádržka naplní, je z něj vytlačována na substrát, který se nachází pod hlavicí. Substrát je odvíjen z hladkého válce. Na substrát dopadá kapalina ve formě clony a následně je unášena odvíjejícím se substrátem dále. Toto uspořádání je vyobrazeno na obrázku (Obrázek 19). Pokud je dávkování kapaliny příliš rychlé, může dojít k stékání kapaliny za slot, což je nežádoucí.



Obrázek 19 – Technika slot-die

Celý systém se skládá ze čtyř subsystémů. Měření průtoku roztoku do systému, kterým se řídí průtok ovrstvovací kapaliny. Distribuční systém, který zajišťuje rovnoměrné rozložení roztoku po celé délce slotu. Systém polohování hlavy slotu vzhledem k podkladu a systém pohybu podkladu, který určuje rychlost posunu substrátu<sup>43</sup>.

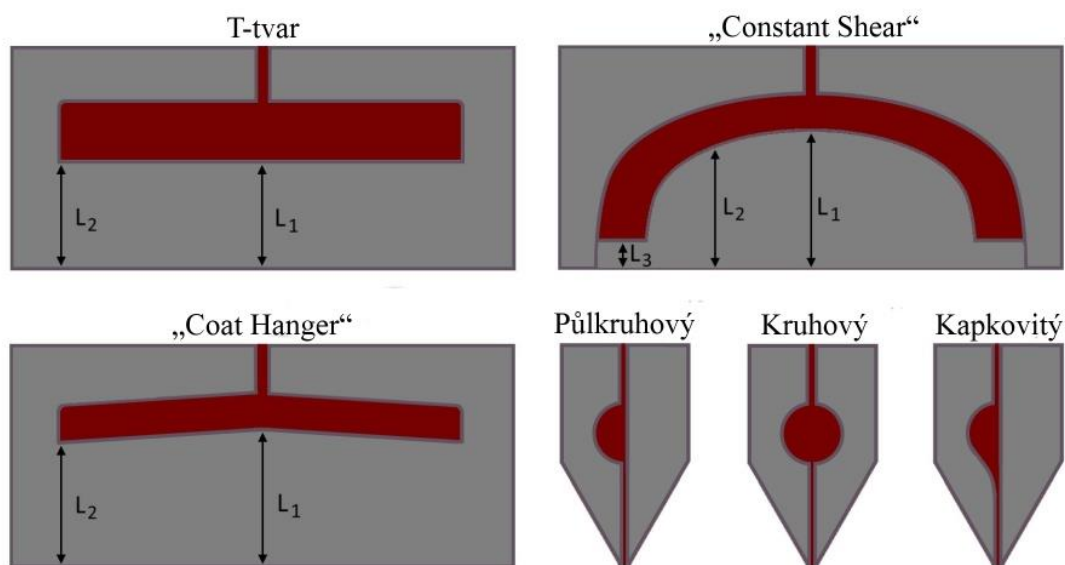
Vzhledem k tomu, že tloušťka vrstvy je dána rychlostí dávkování kapaliny a rychlostí posunu substrátu, jsou kladeny vysoké nároky na dávkovací systém. Dodávání roztoku má významný dopad nejenom na tloušťku vrstvy, ale i na homogennost vrstvy. Změny průtoku vedou ke změně tloušťky vrstvy, proto nesmí docházet k pulzacím. K čerpání roztoků se používají buď peristaltická nebo rotační čerpadla. Pro malé objemy a nízké průtoky jsou vhodnější jednoduchá peristaltická čerpadla či stříkačkové dávkovače. Pro větší objemy a vyšší průtoky jsou vhodnější rotační čerpadla.

Tělo slotu se skládá z dvou přesných polovin z nerezové oceli, mezi kterými je nádrž. Nádrž může mít několik tvarů. Nejzákladnějším tvarem je T-tvar, tento jednoduchý tvar má však za následek pokles tlaků na koncích, tedy i nižšímu průtoku směsi. Vrstva je tedy na koncích tenčí. Tento pokles tlaku lze vypočítat rovnicí (8). Pro lepší udržení tlaků jsou nádržky ve tvaru „Coat Hanger“ a „Constant Shear“. Nádrž může být také kapkovitého tvaru, či kruhového

a může být zahloubena do obou polovin těla slotu nebo pouze do poloviny. Jednotlivé typy nádržek jsou znázorněny na obrázku (Obrázek 20). Pro určení šířky štěrbiny se vkládají různě široké vložky dle viskozity kapaliny a tloušťky připravované vrstvy. Tělo slotu lze poměrně rychle rozložit a snadno se čistí. Velkou výhodou je malá nádrž, tedy mrtvý objem kapaliny je malý a nedochází tak k velkým ztrátám. Vzhledem k tomu, že kapalina cirkuluje v uzavřeném systému, nedochází ke kontaminaci ani odpařování rozpouštědel<sup>44</sup>.

$$\Delta p = \frac{12\mu LV}{b^3} \quad (8)$$

Rovnice zachycuje parametr  $\Delta p$ , což je tlaková ztráta,  $V$  je průtoková rychlost roztoku,  $\mu$  je viskozita roztoku,  $L$  je délka kanálu a  $b$  je šířka kanálu.



Obrázek 20 – Tvary nádržek<sup>43</sup>

Slot-die ovrstvování může být realizováno pomocí dvou uspořádání. Slot se pohybuje a substrát je stacionární, nebo je slot stacionární součástí a substrát se pod ním pohybuje, tedy kombinuje se s R2R stoji. Druhá varianta je využívána ve velkovýrobních provozech. Díky různému uspořádání a možnosti propojení s R2R stroji je tato technika velmi zajímavá pro výzkumníky, kteří přecházejí z laboratorní výroby k průmyslové výrobě. Poloprovozní stroje pak umožňují zjistit, zda je možný „scaling up“ celého procesu.

Kromě tvorby jednolitě vrstvy je možné deponovat vzor proužků. Vložka pak musí obsahovat „hřebínek“, kterým se vytvoří proužky. Při nanášení proužků může docházet k rozšíření jejich velikosti vlivem kapilárních sil, což snižuje přesnost a dokonce může dojít ke slévání. Pro zajištění přesného nanášení se na konce umístí výčnělky, které zamezí rozlévání kapaliny<sup>43</sup>.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software

#### 3.1.1 Použité chemikálie

- Červené barvivo 1–8
- Modré barvivo 1–5
- Fialové barvivo
- Kalibrační činidlo A až D, F, G, H, I, S
- Roztok polymeru A, D až K, P
- Ethanol absolutní p.a., Penta s.r.o.
- Rozpouštědlo D
- TiO<sub>2</sub>, 35% suspenze ve vodě, COC, s.r.o.
- Deionizovaná voda, FCH VUT v Brně
- Formamid, Laborchemie Apolda
- Diethylenglycol, Penta s.r.o.
- Methyleniodid, Fluka

#### 3.1.2 Použité laboratorní vybavení

- Laboratorní sklo
- LED svítidla Philips (2700 K), 6W, 470 lm
- Skleněné kuličky (d = 1,3 mm a 3 mm), Merci
- Ultrazvuk Ultrasonic compact cleaner PS 02000A
- Analytické digitální váhy Sartorius Entris 224I – 1S
- Automatický aplikátor filmu TQC, Gamin s.r.o.
- Mayerova tyč (50 μm)
- Bakerovo pravítko Elcometer 3520/1, Gamin s.r.o.
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.
- Centrifuga Hettich EBA 30
- Míchačka magnetická s ohřevem, MR Hei-Standard, Heidolph
- Spektrofotometr Eye-One Pro, X-rite
- Radiometr X1-1 Optometer
- Materiálová R2R tiskárna SmartCoater SC 17, Coatema

- Peristaltické čerpadlo PCD 83, Merci s.r.o.
- Profilometr DektakXT, Bruker
- PET fólie bílá 50 µm, Tenolan, Fatra s.r.o.
- Komora pro sluneční simulace Q-SUN Xe-1-B, Xenon Test Chamber
- Teperature & Humidity datalogger
- Výtokový pohárek D 351 s vyměnitelnou tryskou 3 a 4 mm
- Přístroj na měření kontaktního úhlu, Contact Angle System OCA
- Výbojový vyvíječ ozonu, Lifetech
- Spektrofotometr Maya 2000 PRO, Ocean Optics
- Kombinovaný zdroj záření DT-MINI-2-GS, Ocean Optics
- Sítotiskový poloautomat RokuPrint 05
- Digitální tloušťkoměr CM-8825FN, Proinex Instruments s.r.o.
- Sada pro mřížkovou metodu CC2000, Proinex Instruments s.r.o.
- Sada pro tužkový test – zařízení, sada tužek (9B–9H), smirkový papír P400, vodováha
- Cutting plotter Graphtec CE6000-40 Plus, nůž: PHP33-CB09N-HS
- Epson Stylus Pro 3880

### 3.1.3 Použitý software

- Key Wizard, Gretag Macbeth
- Microsoft Office Excel 2016
- Microsoft Office Word 2016
- Origin 2018b
- Oceans OpticsSpectra Suite
- ACD/Chemsketch

## 3.2 Příprava kompozic

### 3.2.1 Příprava zásobních roztoků barviv a kalibračních činidel

Během testování nových barviv bylo nutné připravit zásobní roztoky jednotlivých barviv, aby docházelo k přesnějšímu dávkování složek. Nejdříve byla vytypována vhodná barviva pro dané účely. Následně byla zjišťována rozpustnost samotných barviv v literatuře. Bohužel u mnohých barviv nelze dohledat jejich přesné rozpustnosti, proto byla jednotlivá barviva testována v laboratoři v různých rozpouštědlech. Bylo postupováno tak, že do kádinky bylo přidáno velmi malé množství barviva, ke kterému byla přilévána postupně jednotlivá rozpouštědla. Vzhledem k tomu, že byly využívány různé polymerní základy, které byly různě mísitelné s rozpouštědly, bylo nutné brát na to také ohled. Některé z polymerních základů byly

rozpustné v alkoholu či rozpouštědle D, naopak ve vodném prostředí docházelo k jejich srážení. Nejvýhodnější polymerní základy pak byly takové, které byly mísitelné jak v ethanolu a rozpouštědlu D, tak i ve vodě, tedy bylo možné využít téměř jakékoliv vytypované barvivo. Poznatky o rozpustnosti pak byly využívány při přípravě zásobních roztoků.

Při přípravě zásobních roztoků bylo vždy naváženo barvivo přímo do vialky, následně bylo doplněno vhodné rozpouštědlo. Aby došlo k úplnému rozpuštění, byl využit ultrazvuk. Navážená množství barviva a přísady rozpouštědel jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 3).

Na počátku bylo pracováno s přesycenými vodnými roztoky červeného barviva 8 a fialovým barvivem, avšak bylo zjištěno, že dochází ke změnám rozpustnosti vlivem výkyvů teplot v laboratoři, což způsobovalo dávkování různě koncentrovaných roztoků. Tyto změny měly za následek tvorbu mírně odlišných dozimetřů. Proto bylo od tohoto postupu ustoupeno a byly připravovány nenasyčené roztoky o známé koncentraci.

U modrého barviva 1, se kterým bylo pracováno již při bakalářské práci, nedocházelo k úplnému rozpuštění. Vzhledem k tomu, že byl používán přesycený zásobní bezvodý roztok tohoto barviva, mohlo docházet k tomu, že byl dávkován pokaždé jinak koncentrovaný roztok, jelikož laboratorní teplota není konstantní. Příprava zásobního roztoku proto byla upravena. Nejdříve bylo na analytických vahách do vialky naváženo modré barvivo 1, ke kterému byl přidán ethanol. Následně byla tato směs umístěna do ultrazvuku po dobu 10 minut. Dalším krokem bylo zchlazení této směsi ve vodní lázni na 20 °C. Roztok byl rozvážen do zkumavek, které byly následně po dobu 5 minut odstředovány 5000 otáček/min. Jehlou byl odebrán supernatant do nové vialky.

Tabulka 3 – Navážky barviv a přísady rozpouštědel

Název barviva	Navážka barviva [g]	Přídavek vody [ml]	Přídavek ethanolu [ml]
Červené barvivo 1	0,05	-	20
Červené barvivo 2	0,10	10	-
Červené barvivo 3	0,15	-	10
Červené barvivo 4	0,05	-	10
Červené barvivo 4	0,05	10	-
Červené barvivo 5	0,60	10	-
Červené barvivo 6	0,10	10	-
Červené barvivo 7	0,05	10	-
Červené barvivo 8	0,17	10	-
Modré barvivo 1	0,05	-	20
Modré barvivo 2	0,05	-	10
Modré barvivo 3	0,05	10	-
Modré barvivo 4	0,10	10	-
Modré barvivo 5	0,05	10	-
Fialové barvivo	0,05	10	-

Zásobní roztok kalibračního činidla D byl připravován kvůli přesnějšímu dávkování. Do vialky bylo naváženo kalibrační činidlo D o hmotnosti 0,2 g, ke kterému byl přidáván 1 ml ethanolu. Aby došlo k úplnému rozpuštění, byla vialka se směsí umístěna do ultrazvuku na 2 minuty.

Zásobní roztok kalibračního činidla I byl připravován kvůli přesnějšímu dávkování. Do vialky bylo naváženo kalibrační činidlo I o hmotnosti 0,03 g, ke kterému bylo přidáno 10 ml vody. Aby došlo k úplnému rozpuštění, byla vialka se směsí umístěna do ultrazvuku na 2 minuty.

Při úpravě pH byla využívána specifická kalibrační činidla. Zásobní roztok kalibračního činidla F byl připravován tak, že do vialky bylo naváženo kalibrační činidlo F o hmotnosti 0,1 g, ke kterému byly přidány 2 ml ethanolu. Složky byly důkladně promíchány, aby vznikl homogenní roztok. Obdobným způsobem byl připravován zásobní roztok kalibračního činidla G. Do vialky bylo naváženo 0,5 g kalibračního činidla G, ke kterému bylo přidáno 10 ml vody. Důkladným promícháním byl vytvořen homogenní roztok. Obdobným způsobem bylo připravováno kalibrační činidlo H. Do vialky bylo naváženo kalibrační činidlo H o hmotnosti 0,5 g, ke kterému bylo přidáno 5 ml vody. Složky byly důkladně promíchány, aby vznikl homogenní roztok.

### 3.2.2 Příprava polymerních základů

Pro přípravu polymerních základů bylo využíváno několik polymerů a při jejich přípravě byly využívány rozličné postupy, kterou jsou dále popsány. Také bylo pracováno s několika roztoky polymerů, které byly zakoupeny komerčně.

Při přípravě roztoku polymeru P bylo do kádinky odměřeno 100 ml ethanolu a 250 ml rozpouštědla D. Dále byly naváženy 3 g kalibračního činidla C a 1 g kalibračního činidla F. Za stálého míchání na magnetické míchače s ohřevem byl postupně přisypáván polymer P o hmotnosti 150 g. Rozpouštění probíhalo za mírného zahřívání po dobu asi 5 hodin. Roztok byl po zchladnutí na laboratorní teplotu uchovávan v uzavíratelné nádobě.

Roztok polymeru J byl připravován tak, že byl navážen suchý polymer J tak, aby výsledný roztok byl 6%. Následně byl polymer postupně přidáván do ethanolu v kádince. Rozpouštění probíhalo asi hodinu do úplného rozpuštění za stálého míchání pomocí magnetického míchadla na magnetické míchače s ohřevem. Bylo zahříváno maximálně do 70 °C, aby nedocházelo k těkání ethanolu. Roztok byl po zchladnutí na laboratorní teplotu uchovávan s parafilmem.

Roztok polymeru H byl připravován tak, že byl navážen polymer H tak, aby výsledný roztok byl 10%. Následně byl polymer postupně přidáván do rozpouštědla D v kádince. Rozpouštění probíhalo asi hodinu do úplného rozpuštění za stálého míchání na magnetické míchače s ohřevem. Bylo zahříváno pouze mírně, tedy asi do 60 °C. Roztok byl po zchladnutí na laboratorní teplotu uchovávan s parafilmem. Rozpouštění polymeru H v ethanolu je sice možné, avšak po zchladnutí dochází k zesíťování.

Při přípravě roztoku polymeru G byl navážen polymer tak, aby výsledný roztok byl 10%. Následně byl polymer postupně přidáván do rozpouštědla D v kádince. Rozpouštění probíhalo asi dvě hodiny do úplného rozpuštění za stálého míchání na magnetické míchače s ohřevem. Bylo zahříváno maximálně do 80 °C, aby nedocházelo k odpařování rozpouštědla D. Následně

byl roztok ponechán, dokud nedosáhl laboratorní teploty. Po zchladnutí připraveného roztoku polymeru G, byl polymerní základ uchováván zakrytý parafilmem.

Roztok polymeru I byl připravován tak, že byl navážen polymer I tak, aby výsledný roztok byl 20%. Následně byl polymer postupně přidáván do ethanolu v kádince. Rozpouštění probíhalo velmi rychle za stálého míchání pomocí magnetické míchačky. Při přípravě nebylo třeba míchaný roztok ani zahřívát. Tento polymerní základ byl uchováván v uzavřené nádobě pomocí parafilmu.

Roztok polymeru E byl zpočátku připravován tak, aby byl výsledný roztok 6%. Bylo však zjištěno, že hustší roztoky budou vhodnější. Proto byly připravovány další polymerní základy tak, aby výsledný roztok byl 7, 8, 10, 12, 13 nebo 14%. Polymer E byl vždy navážen na analytických vahách a následně byl postupně přidáván do ethanolu v kádince. Rozpouštění vždy probíhalo asi hodinu do úplného rozpuštění za stálého míchání pomocí magnetického míchadla na magnetické míchačce s ohřevem. Bylo zahříváno maximálně do 70 °C, aby nedocházelo k těkání ethanolu. Roztoky byly po zchladnutí na laboratorní teplotu uchovávány s parafilmem. Při vyšších koncentracích bylo zjištěno, že je lepší ponechat připravený roztok polymeru alespoň 3 dny, než se s ním bude pracovat, aby došlo k úplnému rozpuštění.

Roztok polymeru E byl také připravován ve směsném rozpouštědle, konkrétně v ethanolu a rozpouštědla D v poměrech 1:1 nebo 3:1. Poměr 1:1 byl vhodný při tisku dozimetrů pro viditelné světlo na poloprovozním stroji. Poměr 3:1 byl využíván pro tisk dozimetrů pro UV záření na poloprovozním stroji. Takto připravené roztoky polymerů byly vhodnější z toho důvodu, že nedocházelo k tak rychlému odpařování rozpouštědel a ve vrstvě se pak netvořila nehomogenní místa.

### 3.2.3 Příprava kompozic pro viditelné světlo

Během optimalizace byly připravovány kompozice pro viditelné světlo tak, že pokud byla testována nová barviva, byl zachováván poměr složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 4). Pokud byly optimalizovány polymerní základy, byl zachováván poměr jednotlivých složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 5). Vždy bylo do polymerního základu přidáváno barvivo a kalibrační činidlo D a následně byly složky zamíchány pomocí skleněné tyčinky, aby vznikla homogenní kompozice.

Tabulka 4 – Poměr složek pro testování nových barviv

Polymerní základ [g]	Zásobní roztok barviva [g]	Kalibrační činidlo D [g]
3,00	2,00	0,01

Tabulka 5 – Poměr složek pro testování polymerních základů

Polymerní základ [g]	Modré barvivo 1 [g]	Červené barvivo 1 [g]	Kalibrační činidlo D [g]
3,00	2,00	0,20	0,01

Připravené kompozice byly v laboratorním měřítku nanášeny na bílou PET fólii za pomoci natahovacího pravítka dle Bakera a automatického aplikátoru filmu TQC. Pro testování nových

kompozic byly nanášeny vrstvy o tloušťce mokré vrstvy 90 a 120  $\mu\text{m}$ . Sušení probíhalo při 100 °C. Ozařování probíhalo pod LED svítidlem o intenzitě záření 5000 lx.

Vybraná kompozice, která se jevila jako nejvhodnější pro účely dozimetru pro viditelné světlo byla tištěna na poloprovozním stroji technikou slot-die. Avšak pouze zvětšením navážek nedocházelo k optimalizaci tisku. Proto musela být optimalizována i tato kompozice. Poměry složek byly zachovány, avšak byl upravován polymerní základ (Tabulka 6). Roztok polymeru E byl připravován ve směsném rozpouštědle proto, aby nebyl tolik těkavý. Poměr rozpouštědel v polymerním základu byl testován. Nejdříve byl vždy navážen roztok polymeru, do kterého bylo přidáváno modré barvivo 1, červené barvivo 1 a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků.

Tabulka 6 – Navážky chemikálií pro přípravu kompozic dozimetrů pro viditelné světlo při tisku na R2R stroji

	Použitý polymerní základ	Polymerní základ [g]	Modré barvivo 1 [g]	Červené barvivo 1 [g]	Kalibrační činidlo D [g]
1	10% roztok polymeru E v ethanolu	90,0	60,0	6,0	0,3
2	10% roztok polymeru E v ethanolu a rozpouštědla D 1:1	90,0	60,0	6,0	0,3
3	10% roztok polymeru E v ethanolu a rozpouštědla D 3:1	90,0	60,0	6,0	0,3

Tisk těchto kompozic probíhal v poloprovozním stroji, přičemž byly měněny parametry tisku. Byla měněna rychlost odvíjení fólie (m/min) a dávkování kompozice, což probíhalo pomocí peristaltického čerpadla v promile (‰). Dále pak bylo optimalizováno sušení, tenze fólie a zdvih slotu.

### 3.2.4 Příprava kompozic pro UV záření

Příprava kompozic pro UV záření probíhala ve dvou fázích. V první fázi docházelo k optimalizaci kompozic v laboratorním měřítku. Během optimalizace byly připravovány kompozice pro UV záření tak, že pokud byla testována nová barviva, byl zachovávan poměr složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 7). Pouze pokud bylo nutné přidat větší množství barviva ze zásobního roztoku, byla odebírána voda z kompozice. Vždy bylo nejdříve naváženo barvivo, voda, kalibrační činidlo C a  $\text{TiO}_2$  disperze. Tato směs byla následně míchána na hřídelové míchačce s přídavkem 9 g skleněných kuliček o průměru 1,3 mm s rychlostí 100 ot./min. Následně byly přidány zbylé složky kompozice. Bylo přidáno 12 g skleněných kuliček o stejném průměru a tato směs byla míchána s rychlostí 300 ot./min. Kuličky byly odstraněny přes polypropylenové sítko. Také byl hledán alternativní polymerní základ, přičemž byl zachovávan poměr složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 7). Připravené kompozice byly následně ovrstvovány pomocí Bakerova pravítka o tloušťce mokré vrstvy 90 a 120  $\mu\text{m}$ . Vrstvy byly sušeny v horkovzdušné sušárně na 100 °C. Následně byly vzorky exponovány v komoře Q-SUN.

Tabulka 7 – Navážky chemikálií pro UV dozimetry

Vysocitlivý UV dozimetr		Nízkocitlivý UV dozimetr	
Chemikálie	Navážky [g]	Chemikálie	Navážky [g]
Barvivo	0,675	Červené barvivo 8	0,675
Kalibrační činidlo C	0,375	Modré barvivo / fialové barvivo	0,225
Voda	1,810	Kalibrační činidlo C	0,375
TiO <sub>2</sub> disperze	7,500	Voda	1,810
Roztok polymeru	7,500	TiO <sub>2</sub> disperze	7,500
Kalibrační činidlo A	7,050	Roztok polymeru	7,500
Kalibrační činidlo B	1,170	Kalibrační činidlo A	7,050
		Kalibrační činidlo B	1,170

Vzhledem k provedeným experimentům byl objeven nový alternativní polymer, který by mohl být využit pro tvorbu dozimetrů pro UV záření. U tohoto polymerního základu však musely být zoptimalizovány množství přidávaného barviva případně kalibračního činidla C, jelikož při zachování původních poměrů probíhala barevná změna příliš rychle. Testované kompozice jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 8). Dále muselo být zvětšeno množství přidávané vody z důvodu konzistence kompozice. Postup přípravy kompozice byl zachován jako u původní.

Tabulka 8 – Navažovaná množství chemikálií při optimalizaci kompozice s roztokem polymeru E

	Červené barvivo 8 [g]	KČ_C [g]	Voda [g]	TiO <sub>2</sub> disperze [g]	Roztok polymeru E [g]	KČ_A [g]	KČ_B
1	0,600	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
2	0,620	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
3	0,720	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
4	0,740	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
5	0,800	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
1	0,675	0,200	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
2	0,675	0,375	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17
3	0,675	0,400	2,2	7,5	7,5	7,05	1,17

Vybrané kompozice, která se jeví jako nejvhodnější pro účely dozimetru pro UV záření byly tištěny na poloprovodním stroji technikou slot-die. Avšak pouze zvětšením navážek nedocházelo k optimalizaci tisku. Proto musely být optimalizovány i tyto kompozice. U vysocitlivého dozimetru byla optimalizována finální kompozice pomocí ultrazvuku. U nízkocitlivého dozimetru bylo třeba zaměnit barvivo a to fialové barvivo za modré barvivo 3. Navážky v kompozicích jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 9).

Tabulka 9 – Navážky chemikálií pro přípravu kompozic UV dozimetrů při tisku na R2R stroji

Vysocitlivý UV dozimetr		Nízkocitlivý UV dozimetr	
Chemikálie	Navážky [g]	Chemikálie	Navážky [g]
Červené barvivo 8	5,40	Červené barvivo 8	4,00
Kalibrační činidlo C	3,00	Modré barvivo 3	16,80
Voda	14,48	Kalibrační činidlo C	3,00
TiO <sub>2</sub> disperze	60,00	TiO <sub>2</sub> disperze	60,00
Roztok polymeru A	60,00	Roztok polymeru A	60,00
Kalibrační činidlo A	56,40	Kalibrační činidlo A	56,40
Kalibrační činidlo B	9,36	Kalibrační činidlo B	9,36

Z experimentů byla také vybrána alternativní kompozice s využitím roztoku polymeru E. Postup přípravy kompozice byl totožný, jako u původních kompozic s roztokem polymeru A. Navažovaná množství chemikálií jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 10).

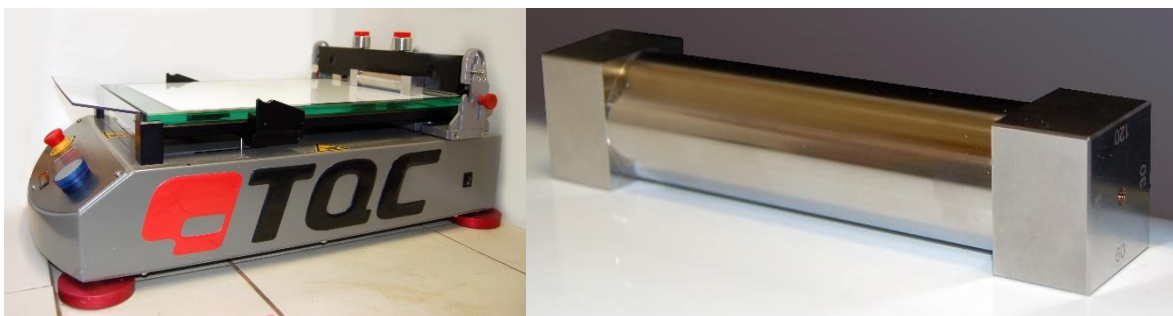
Tabulka 10 – Navážená množství chemikálií při přípravě kompozice pro vysocitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru E pro tisk na R2R stroji

Vysocitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru E	
Chemikálie	Navážky [g]
Červené barvivo 8	5,94
Kalibrační činidlo C	3,00
Voda	17,78
TiO <sub>2</sub> disperze	60,00
Roztok polymeru E	60,00
Kalibrační činidlo A	56,40
Kalibrační činidlo B	9,36

Tisk všech těchto kompozic probíhal v poloprovozním stroji, přičemž byly měněny parametry tisku, jako je rychlost odvíjení fólie (m/min) a dávkování kompozice, které probíhalo pomocí peristaltického čerpadla v promile (‰). Dále bylo optimalizováno sušení, tenze fólie a zdvih slotu.

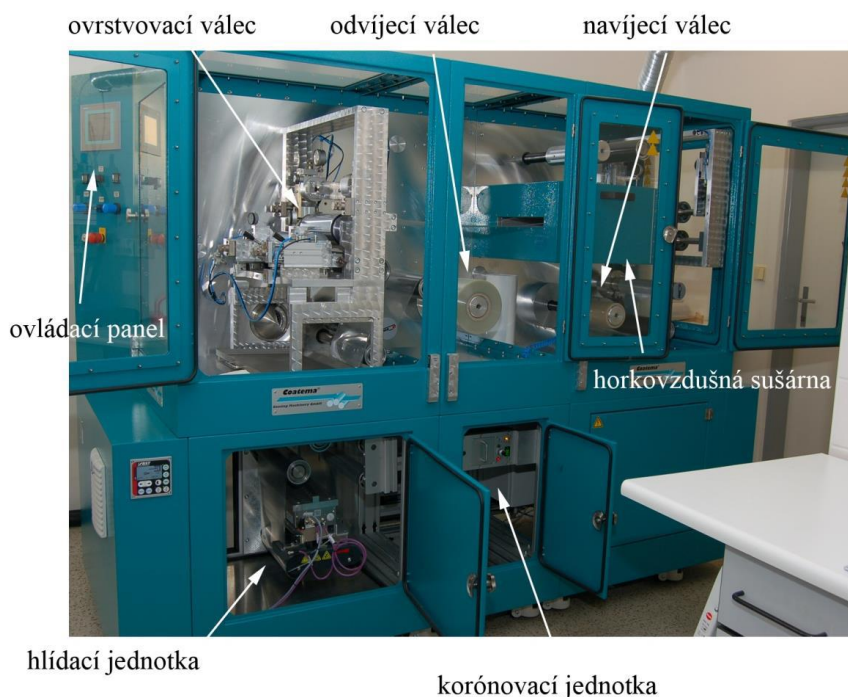
### 3.3 Nanášení a tisk vrstev

Po namíchání kompozice byla pomocí řezačky uříznuta bílá PET fólie o tloušťce 50 μm. Fólie byla uchycena do automatického aplikátoru filmu TQC. Nanášení vrstev s pomocí automatického aplikátoru filmu TQC má velkou výhodu v tom, že zajišťuje přesné a rovnoměrné nanášení vrstvy, které je reprodukovatelné. Přístroj umožňuje nastavit délku nanášené plochy od několika centimetrů po rozměr A3. Dále je zde možné nastavit rychlost nanášení vrstev. S využitím tohoto automatického zařízení je možné využít buď ovrstvování pomocí Bakerova natahovacího pravítka nebo pomocí Mayerovy tyče. Automatický aplikátor filmu a Bakerovo natahovací pravítko je zobrazeno na obrázku (Obrázek 21).

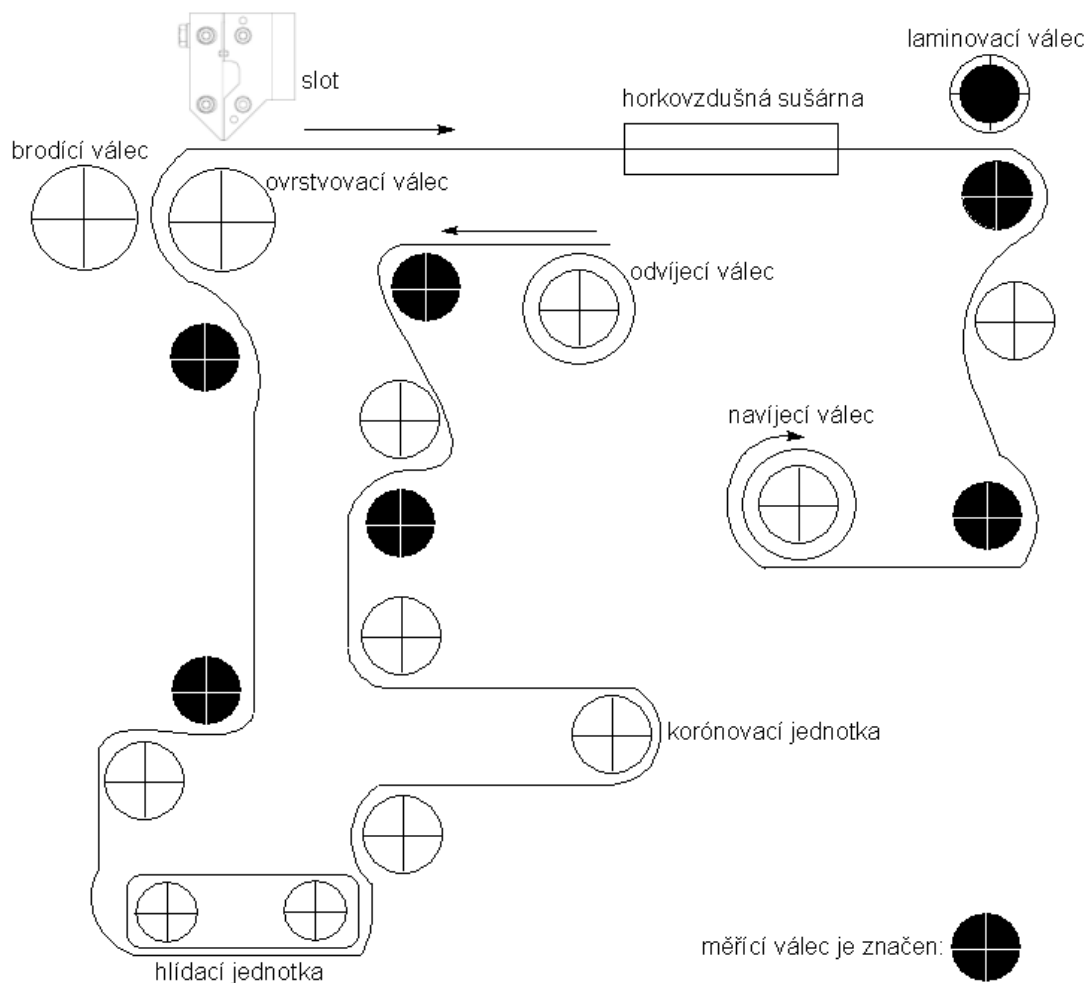


Obrázek 21 – Automatický aplikátor filmu TQC a Bakerovo natahovací pravítko

Kompozice, které se jevíly velmi slibně byly testovány ve větším měřítku na poloprovozním R2R stroji od firmy Coatema, na kterém také probíhala optimalizace tisku pomocí techniky slot-die. Přístroj i s popisem jednotlivých částí stroje je zobrazen na obrázku (Obrázek 22). Vinutí fólie je zobrazeno s popisem na obrázku (Obrázek 23). Podmínkou bylo, aby vznikala vždy homogenní vrstva, která bude opakovatelná. Dalším důležitým parametrem bylo ovrstvování s co možná nejvyšší rychlostí, avšak zároveň musí dojít k zasušení připravované vrstvy. S těmito požadavky byla hledána ta správná kombinace nastavení tiskových parametrů. Mezera mezi slotem a ovrstvovacím válcem byla nastavována na 200–500  $\mu\text{m}$ . Tisková rychlost byla volena dle průtoku kompozice v rozmezí 0,15–0,5 m/min. Teplota horkovzdušné sušárny byla nastavována pro tisk dozimetrů pro viditelné světlo na 130  $^{\circ}\text{C}$ , pro dozimetry pro UV záření na 140  $^{\circ}\text{C}$ . Vyšší teplota nebyla volena z toho důvodu, že by mohlo docházet ke změnám barvy dozimetrů, či vzniku defektů ve vrstvě příliš rychlým odpařováním rozpouštědla, ale také kvůli tepelné odolnosti substrátu. Substrát byl v našem případě bílá PET fólie o tloušťce asi 50  $\mu\text{m}$ , při vyšší teplotě jak 150  $^{\circ}\text{C}$  by mohlo dojít k tavení, proto byly voleny o něco nižší teploty. Při tisku dozimetrů pro UV záření, byla využívána koronovací jednotka o výkonu 25 %.



Obrázek 22 – R2R materiálová tiskárna od firmy Coatema



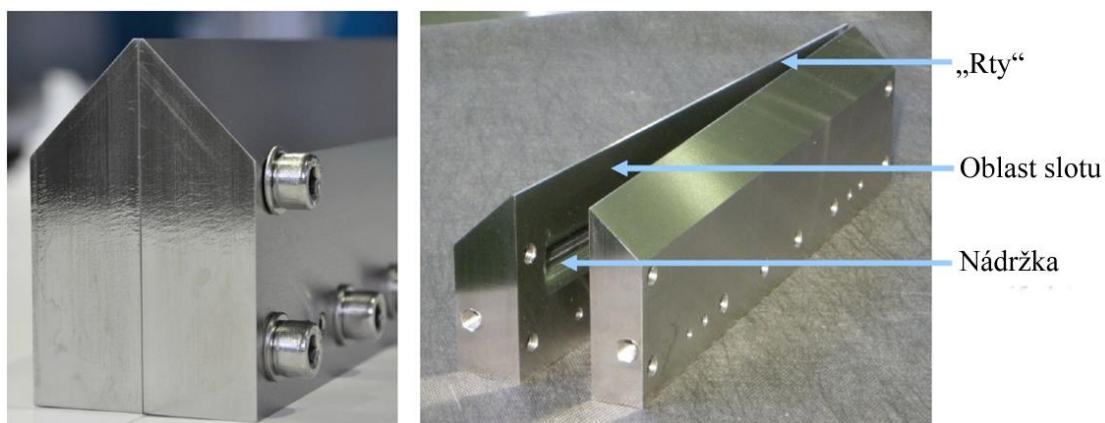
Obrázek 23 – Schéma vinutí fólie v poloprovozním stroji

Pro tisk byla využívána ovrstvovací metoda slot-die. Tělo slot bylo z nerezové oceli. Pro naše účely byl využíván slot základního typu. Uvnitř byla nádržka se základním tvarem, tedy T-tvarem o objemu 30 ml. Nádržka se nacházela pouze v jedné polovině těla slotu a měla kapkovitý tvar. Mezi poloviny slotu se vkládala vložka z nerezové oceli o tloušťce 100  $\mu\text{m}$ . Detailní fotografie zachycující použitý slot (Obrázek 24).

Dávkování kompozice probíhalo za pomoci peristaltického čerpadla. S ohledem na použité peristaltické čerpadlo, s nastavitelným čerpáním v jednotkách promile (‰), při kterém průtok silně závisí na viskozitě čerpaného roztoku nebo suspenze a hydrodynamickém odporu 100  $\mu\text{m}$  štěrbin slotu, je možné tento průtok přepočítat na jednotky objemu za minutu jen pro stejné viskozity roztoku a při znalosti příslušné rychlosti odvíjení a tloušťky suché vrstvy. Výpočet je uveden následující rovnicí (9).

$$V = \check{s} \cdot d \cdot \frac{h}{w} \cdot 10^{-4} \quad (9)$$

Rovnice zachycuje parametr  $\check{s}$ , což je šířka tištěné vrstvy (v našich podmínkách odpovídá 20 cm),  $d$  je délka tištěné vrstvy za min (dle nastavení tisku),  $h$  je tloušťka suché vrstvy v mikronech (měřena na profilometru),  $w$  je sušina roztoku (odpovídá hodnotě 0,25 pro dozimetry s roztokem polymeru A a 0,1 s roztokem polymeru E) a  $10^{-4}$  je přepočet mikronů na cm.



Obrázek 24 – Detail slotu

Pro převrstvení některých vrstev neaktivní průhlednou vrstvou polymeru byla využívána sítotisková technika. Bylo využíváno síto typu 90-48Y ok na cm s obdélníkem o rozměrech 5×12 cm. Toto síto se jeví jako vhodné pro naše účely, vzhledem k viskozitě použitých polymerů a také vzhledem k tomu, že připravovaná vrstva nemusela být příliš silná.

Při této technice bylo vybrané síto umístěno do sítotiskového poloautomatického stroje. Byly nastavovány tiskové polohy, kdy dolní pozice se nacházela 2 mm nad sítotiskovým stolem, na který byl umístěn substrát v podobě bílé PET fólie, a horní v maximálním zdvihu. Do sítotiskového stroje byla umístěna gumová těrka, přičemž bylo nutné zajistit její rovnoběžnost se sítem pod ní. Dále byla nastavována ocelová rakele, která byla vždy zarovnána do roviny se sítem. Kromě těchto poloh bylo třeba nastavit rychlost tisku, která byla 50% a přítlak těrky, který byl + 1 cm. S takovýmto nastavením byly přetištěny některé vrstvy připravených dozimetřů.

### 3.4 Měření spekter

Po přípravě vrstev byla měřena reflektanční spektra, jelikož byla snaha zjistit, jak se vrstva chová postupem času při expozici, tedy abychom získali počáteční stav vrstvy. Z připravených vrstev byly vystříhány proužky z homogenních míst, na nich bylo vždy označeno místo, na kterém bylo následně vždy měřeno, aby se eliminovaly chyby měření. Pomocí spektrofotometru byla měřena reflektance a souřadnice barvového prostoru CIE  $L^*a^*b^*$ . Data byla ukládána do programu Excel. Ze získaných hodnot  $L^*a^*b^*$  byly vytvářeny barevné stupnice za pomoci programu Adobe PhotoShop. Barevné stupnice sloužily k vizualizaci barevné změny. Spektrofotometr byl nastaven pro 2° pozorovatele s osvětlením D50, spektrum bylo měřeno v rozsahu 380–730 nm s krokem 10 nm. Před měřením vzorků byl spektrofotometr nakalibrován pomocí bílého standardu. Vzorky byly měřeny vždy na stejné bílé podložce, aby byly srovnatelné podmínky měření. Spektra byla měřena před i po expozici.

### 3.5 Exponování vzorků LED svítidlem

Exponování vzorků probíhalo v temné komoře za pomoci LED svítidel. LED svítidlo bylo vždy před zahájením expozice nastaveno na požadovanou intenzitu osvětlení, která byla zjišťována pomocí radiometru. Intenzita osvětlení byla nastavována pomocí vzdálenosti LED svítidla

od vzorků. Vzhledem k tomu, že čidlo radiometru bylo ve výšce asi 3 cm, byly vzorky umístěny na víko Petriho misky, aby byla zachována požadovaná naměřená intenzita. Pod vzorky byla umístěna černá látka, která sjednocovala podmínky expozice a zamezovala odrazu světla. Expozice vzorků probíhala při osvětlení 5000 lx.

### 3.6 Expozice vzorků v slunečním simulátoru Q-SUN

Exponování vzorků dozimetrů pro UV záření probíhalo v komoře Q-SUN (Obrázek 25) s xenonovou výbojkou. Tato komora simuluje sluneční záření. Byl využíván outdoorový filtr, kterým lze simulovat venkovní podmínky slunečního záření. Při tomto uspořádání byla propouštěna i část UVB záření stejně, jako je tomu v reálných podmínkách. Přístroj byl nastaven na spektrální intenzitu ozáření  $0,47 \text{ W/m}^2 \cdot \text{nm}$  při vlnové délce 340 nm. To odpovídá intenzitě slunečního záření při jasné obloze v poledne při letním slunovratu v našich zeměpisných šířkách.



Obrázek 25 – Komořina pro sluneční simulace Q-SUN<sup>45</sup>

Přístroj pracoval v cyklech, při kterém se střídal světelný a temnostní cyklus. Při světelném cyklu byla v komoře nastavena teplota  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorky byly ozařovány po dobu 16 minut, což odpovídá dávce 1 SED. SED je zkratka pro standardní erytemální dávku, což je dávka erytemálně účinného záření  $100 \text{ J/m}^2$  v rozsahu vlnových délek 280–400 nm. Vzorky byly také ozařovány po  $\frac{1}{2}$  SED, tedy po 8 minutách, pro lepší sledování barevné změny. Při temnostním cyklu byla teplota nastavena na teplotu  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  s nulovou hodnotou intenzity ozáření.

### 3.7 Použité normy

#### 3.7.1 Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky

Při materiálovém tisku dochází k ovlivňování samotného tisku vlivem několika parametrů. Velmi důležitým parametrem je viskozita tiskového inkoustu. U některých tiskových technik i malá změna ve viskozitě může způsobit velmi rozdílné výsledky tisku. Pro stanovení viskozity je možné využít výtokové pohárky. Výtokové pohárky patří mezi nejjednodušší metody stanovení viskozity. Kapalina se nalije do výtokového kelímku až po okraj a následně se měří

čas, za který kapalina vyteče z kelímku. Výpočtem se pak dá určit viskozita testované kapaliny. Výtokové pohárky lze využít i pro kontrolní účely k ověření optimální konzistence inkoustů pro tisk.

Pro testování kompozic byla využívána metoda ČSN EN ISO 2431, která se nazývá Nátěrové hmoty – Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky. Tato metoda slouží ke stanovení výtokové doby kapalin, v našem případě kompozic, pomocí výtokových pohárků a přesně popisuje postup jejich použití. Tuto normu je možné využít pro kapaliny, které se chovají newtonovsky. Newtonovské kapaliny jsou takové, které mají jednu hodnotu dynamické viskozity při dané teplotě a daném tlaku, tedy chovají se dle Newtonova zákon. Newtonovský tok je tok, při kterém je poměr smykového napětí k smykové rychlosti konstantní v čase. U těchto kapalin jsou pak výtokové doby reprodukovatelné. Jestliže jsou změny tohoto poměru malé, je vliv mechanického narušování, kterým je například míchání, zanedbatelný a mluví se o téměř newtonovském toku. Avšak normu je možné využít i pro nenewtonovské kapaliny, výtokové doby pak však nemusí být reprodukovatelné<sup>46</sup>.

Norma definuje čtyři výtokové pohárky s průměry trysek 3, 4, 5 a 6 mm. Je možné testovat kapaliny, které tečou nepřerušovaně z trysky. Výtokový čas by se dle normy měl pohybovat mezi 30–100 s. Výpočet kinematické viskozity (poměr dynamické viskozity k hustotě kapaliny) z výtokových časů je v tabulce (Tabulka 11).

Tabulka 11 – Výpočet kinematické viskozity pro používané trysky<sup>46</sup>

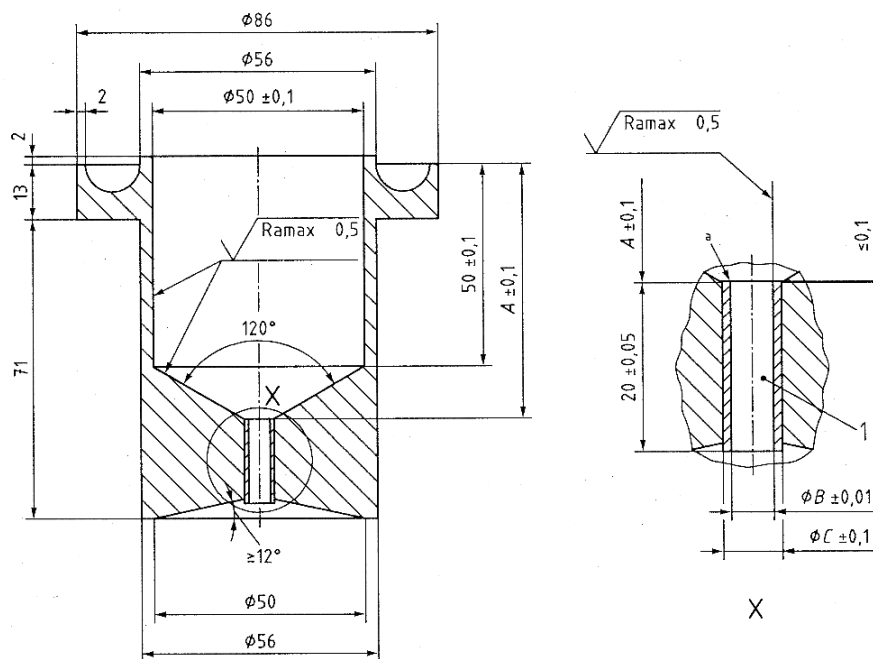
Výtokový pohárek	Kinematická viskozita, $\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]
Číslo 3	$\nu = 0,443 \cdot t - \frac{200}{t}$
Číslo 4	$\nu = 1,37 \cdot t - \frac{200}{t}$

Výtoková doba je čas, který uplyne od počátku vytékání kapaliny z trysky z naplněného výtokového pohárku do doby, kdy se souvislý proud kapaliny přeruší. Vzhledem k tomu, že teplota má na výtokovou dobu velmi významný vliv, proto norma také definuje, že je třeba tuto metodu provádět při teplotě 23±0,5 °C, avšak povoluje ji provádět i při jiných dohodnutých teplotách. Kolísání teploty nesmí překročit během měření více jak 0,5 °C. Výtokový pohárek musí být temperován na stejnou teplotu jako testovaný roztok. Test musí být prováděn v místnosti bez průvanu.

Výtokový pohárek je vyroben z materiálů, které jsou odolné vůči testovaným kapalinám. Tryska výtokového pohárku je tvořena z nerezové oceli. Kelímek samotný je tvořen z hladkého tvrdého plastu. Vnitřní povrch jak kelímku tak i trysky musí být dokonale hladký, jelikož jakékoliv nerovnosti by mohly ovlivnit tok testované kapaliny, změnit výtokové doby a tedy i zkreslit výsledek vypočtené viskozity. Drsnost materiálů nesmí přesahovat víc jak 0,5 μm. Nákres výtokového pohárku je na obrázku (Obrázek 26). Rozměry využívaných výtokových pohárků jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 12)<sup>46</sup>.

Tabulka 12 – Rozměry výtokových pohárků<sup>46</sup>

Rozměr	Hodnoty pro výtokové pohárky s tryskou o daném průměru	
	3 mm	4 mm
A	63	62,7
B	3	4
C	5	6



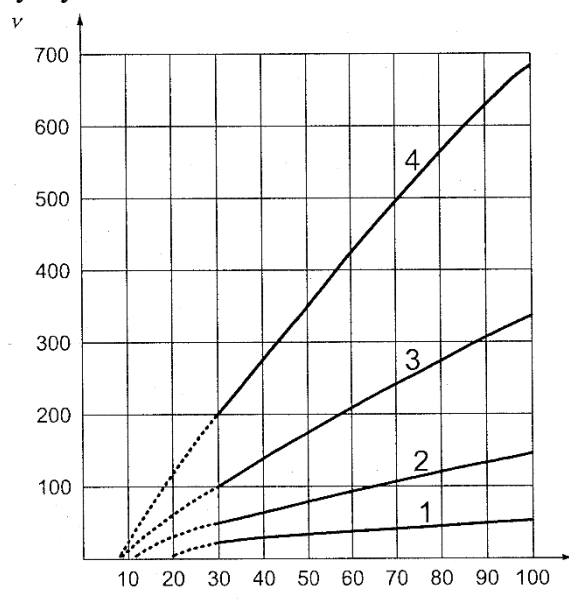
Obrázek 26 – Schéma konstrukce výtokového pohárku<sup>46</sup>

Při provádění tohoto testu byl vždy výtokový pohárek umístěn do stojanu s kruhem. Pomocí vodováhy byl vyrovnán do roviny. Otvor v trysce byl utěsněn prstem v gumové rukavici. Následně byl do kelímku opatrně nalit testovaný roztok tak, aby nedocházelo ke vzniku bublin. Roztok byl vždy nalit až po okraj a meniskus byl zarovnan pomocí mikroskopického sklíčka tak, že přebytečný roztok stekl do žlábků mimo kelímek. Pod výtokový pohárek, konkrétně pod jeho trysku byla umístěna kádinka tak, aby její dno bylo vždy vzdálené od konce trysky více jak 10 cm. Měření výtokové doby bylo vždy započato při odsunutí prstu z otvoru trysky.

Před stanovením výtokové doby je třeba provést předběžné měření, při kterém se změří orientační čas. Druhé (hlavní) měření je provedeno obdobně, pouze s tím rozdílem, že se testovací roztok nechá 1 min ve výtokovém kelímku a teprve pak se měří výtoková doba. Pokud se doba prvního a druhého měření liší o více jak 10 %, jedná se o neneutronovskou kapalinu. Samotné měření je dobré provést alespoň dvakrát a měření se nesmí lišit o více jak 5 %. Po měření bylo nutné kelímek ihned vyčistit, aby nedocházelo k zasychání kompozic.

Pro orientační zjištění viskozity je možné využít přepočtení křivky pro jednotlivé trysky, které jsou znázorněny na obrázku (Obrázek 27). Jedná se o grafickou závislost kinematické viskozity na výtokové době. Pro výtokový pohárek s tryskou číslo 3 platí křivka s označením

jedna, pro trysku číslo 4 platí druhá křivka. Z této závislosti je patrné, že pro roztoky s nízkou viskozitou jsou vhodné trysky s menším otvorem.



Obrázek 27 – Převodní křivky pro výtokové pohárky<sup>46</sup>

Během využívání této normy byl používán výtokový kelímek s tryskou 3 nebo 4 mm. Jelikož kompozice pro UV a viditelné světlo měly odlišnou konzistenci. Navíc při přípravě kompozic pro UV dozimetr byly kompozice vystaveny ultrazvuku. Konzistence před a po využití ultrazvuku byla odlišná, proto bylo potřeba využít jinou trysku.

### 3.7.2 Mechanická stabilita vrstev

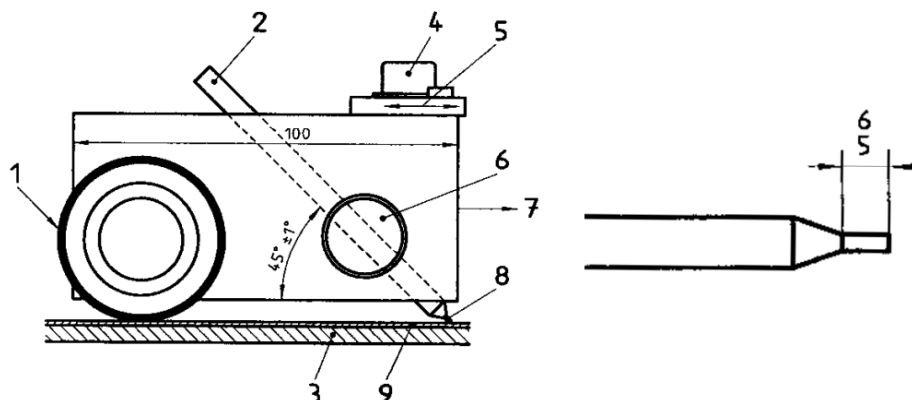
Vrstvy byly podrobeny testu pro mechanickou odolnost pomocí tužkového testu dle mezinárodní normy ISO 15184:1998. Tímto testem je možné ohodnotit odolnost vrstvy proti vrypu tužky o definovaném tvaru a tvrdosti. Tvrdost je dána stupnicí od nejměkčí 9B po nejtvrďší 9H (Tabulka 13). Celý test spočívá v tom, že se tužka umístí do pojízdného kovového zařízení tak, aby byla v úhlu 45° a se zatížením 750 g. Schéma zařízení je zobrazeno na obrázku (Obrázek 28). Posunem po povrchu vzorku dochází k tvorbě povrchové stopy nebo k destrukci testovaného filmu<sup>47</sup>.

Tabulka 13 – Stupnice tvrdosti

Nejměkčí																	Nejtvrďší		
9B	8B	7B	6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Před uchycením je nutné tužku ořezat tak, aby délka tuhy byla 5 mm a tuha byla zbroušena pomocí smirkového papíru do roviny s úhlem 90°. Po umístění tužky do zařízení, je nutné jej vyrovnat pomocí vodováhy, aby byl dodržen úhel 45°, který je svíráan mezi tužkou v zařízení a podkladem. Tato norma je prováděna tak, že zařízení je posunováno tak, aby tuha přejela přes testovaný povrch. Postupně se testují jednotlivé tužky od nejměkčí po nejtvrďší. Poslední tužka,

kteřá neudělá vryp odpovídá tvrdosti vrstvy. Vyhodnocení je prováděno vizuálně, případně za pomoci lupy či mikroskopu<sup>47</sup>.







Obrázek 28 – Schéma zařízení a správného zbrošení tuhy pro tužkový test<sup>47</sup>

### 3.7.3 Hodnocení přilnavosti nátěru k podkladu

Pro hodnocení přilnavosti byla využita norma ISO 2409:2007: Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška. Tato technická norma byla provedena na připravených vrstvách s různým složením. Principem této mezinárodní normy je vyřezání mřížky skrz nátěr až k podkladu, načež dochází k vizuálnímu ohodnocení míry oloupaní dle stupnice uvedené v normě. Norma je vhodná jak do laboratoří tak do provozních podmínek a lze ji využít pro informaci, zda nátěr vyhovuje či nevyhovuje. Touto metodou lze porovnávat jednotlivé nátěry mezi sebou. Norma není vhodná pro tloušťky větší jak 250  $\mu\text{m}$  nebo pro vzorky s texturou.

Norma ukládá, že vzorky by měly mít teplotu  $23 \pm 2$  °C a relativní vlhkost  $50 \pm 5$  %. Zkouška se provádí na nejméně třech různých místech vzorku a výsledky se nesmí lišit o více jak jeden klasifikační stupeň, jinak je nutné test zopakovat. Při provádění této normy se vzorek umístí na pevný rovný povrch, aby nedocházelo k deformacím. Jedním plynulým pohybem se prořízne nátěr řezákem o délce asi 20 mm. Následně se stejný řez provede kolmo k těm předchozím. Kartáčkem dle ISO se dané místo očistí od hoblinek z vrstvy. Následně je přiložena adhezivní samolepicí páska přes vytvořenou mřížku, mírně se přilepí a následně dojde k jejímu odstranění pod úhlem 60°. Pomocí lupy je porovnáván výsledek s tabulkou v normě (Tabulka 14). V normě se nachází tabulka s šesti stupni, kdy vrstvy bez jakéhokoliv poškození mají stupeň ISO 0 a vrstvy s velkým poškozením mají ISO 5<sup>48</sup>.

Tabulka 14 – Klasifikace výsledků zkoušek<sup>48</sup>

Klasifikace	Popis	Vzhled povrchu plochy s mřížkovým řezem, na které se vyskytlo odlupování
ISO 0	Hrany řezů jsou zcela hladké, žádný čtverec mřížky není poškozen.	-
ISO 1	Malé kousky povlaku odloupnuty v místech křížení řezů. Poškozená plocha je menší jak 5 %.	
ISO 2	Povlak se odlupuje podél řezů a/nebo v místech křížení řezů. Poškozená plocha je větší než 5 % ale menší než 15 %	
ISO 3	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech, částečně nebo zcela, a/nebo se odlupuje částečně nebo zcela na různých místech čtverců. Poškozená plocha je větší než 15 %, ale menší než 35 %.	
ISO 4	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech zcela a/nebo některé čtverce jsou odloupnuty částečně nebo zcela. Poškozená plocha je větší než 35 %, ale menší než 65 %.	
ISO 5	Jakýkoliv stupeň odlupování, který nemůže být klasifikován stupněm 4.	-

Pomocí ČSN EN ISO 2409:2007 byl proveden test, kterým byla zjišťována přilnavost vrstev k podkladu. Dle popsaného postupu byly do vrstev nařezány mřížky, které byly následně pomocí několika adhezních samolepicích pásek testovány. K tvorbě mřížky byl využit řezák s šesti noži o tloušťce 1 mm. Tento řezák je vhodný pro tvrdý podklad a k tloušťce povlaku v rozmezí 0–60 µm. Bylo vybráno několik adhezních pásek, pomocí kterých byla testována přilnavost vrstvy k podkladu. Konkrétně byly využívány pásky o přilnavosti na ocel 0,8; 2,3; 3,2; 3,6; 4,0 a 4,3 N/cm. Byly otestovány jednotlivé vzorky s různým složením vrstvy, především s rozdílnými polymerními základy. Dle tabulky byly vzorky vyhodnoceny.

### 3.8 Test skladovatelnosti a ozonový test

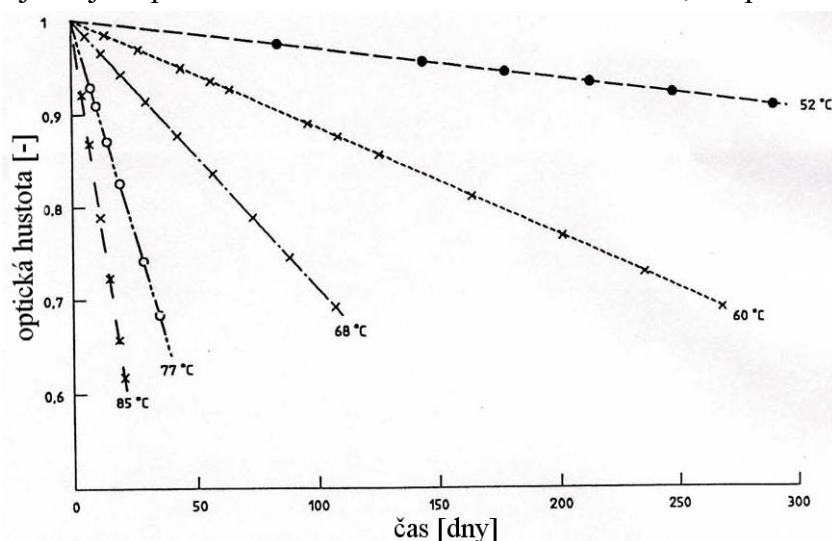
Jelikož byla snaha posunout výrobu dozimetrů pro viditelné světlo z laboratorního měřítka do poloprovozního a následně do průmyslového, bylo nutné zjistit jejich vlastnosti během uchovávání. Vzhledem k tomu, že dozimetry by byly při prodeji určitou dobu skladovány, bylo nutné provést několik testů, které by prokázaly, že jsou dozimetry stabilní i při dlouhodobém skladování. Tyto testy tedy sloužily ke zjištění podmínek skladovatelnosti a také určení jejich životnosti. Konkrétně byly provedeny testy urychleného stárnutí a reakce dozimetrů s ozonem. Pro tyto testy byly vybrány vždy takové vzorky, které se jevíly velmi slibně.

### 3.8.1 Test skladovatelnosti

Byl proveden test skladovatelnosti dle ISO normy 10977:1993. Tato norma je určena pro barevné filmy a papírové výtisky a je v ní popsána metoda pro předpovězení stability produktu během skladování. Norma popisuje testovací vybavení, zkušební postupy i analytické metody, pro předpověď dlouhodobé stability během skladování ve tmě i na světle. Vzhledem k tomu, že byly připravovány i dozimetry pro viditelné světlo, byla norma využita pouze pro předpovězení stability během skladování ve tmě. Předpovídání stability produktu ve tmě je založena na Arrheniově metodě. Výsledkem tohoto testu byla předpověď doby, po jakou by byl výrobek stabilní. Tato norma nespécifikuje přípustné limity pro stabilitu daných výrobků.

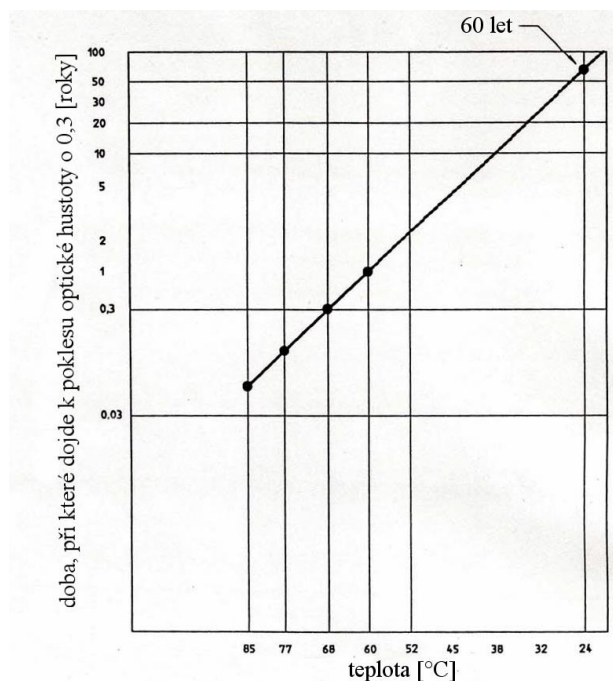
Dle této normy je během temnostního testu provedena série měření, při kterých je potřeba použít minimálně čtyři odlišné teploty v rozmezí alespoň 20 °C při konstantní relativní vlhkosti. Relativní vlhkost je doporučována na  $50 \pm 3$  %, případně by se měla podobat klimatickým podmínkám dané oblasti. Rozdíl teplot by měl být dostatečně široký a musí být udržována s přesností na 0,5 °C. Čím nižší je použitá teplota, tím blíže je teplota normálním podmínkám skladování, avšak o to déle by měl test probíhat<sup>49</sup>.

Vyhodnocení testu probíhá tak, jako je zobrazeno na obrázku (Obrázek 29). Vynesením naměřených hodnot do grafu je možné dostat grafickou závislost optické hustoty na čase při odlišných teplotách. Je třeba si zvolit kritérium (kritický bod), které určí jaké vzorky jsou v normě a které již nejsou použitelné. Kritérium se volí individuálně, dle požadavků na kvalitu.



Obrázek 29 – Arrheniův test – vyhodnocení<sup>49</sup>

Extrapolací hodnot lze vypočítat, za jak dlouhou dobu by došlo ke změně optické hustoty při standardních podmínkách skladování (například na pokojovou teplotu 24 °C). Graf s extrapolací je zobrazen na obrázku (Obrázek 30). Z tohoto grafu je patrné, že pokud je zvoleno určité kritérium, k nejrychlejší změně dojde při nejvyšší teplotě. Extrapolací na teplotu 24 °C by k této změně došlo až za 60 let.



Obrázek 30 – Arrheniův test – extrapolace na 24 °C<sup>49</sup>

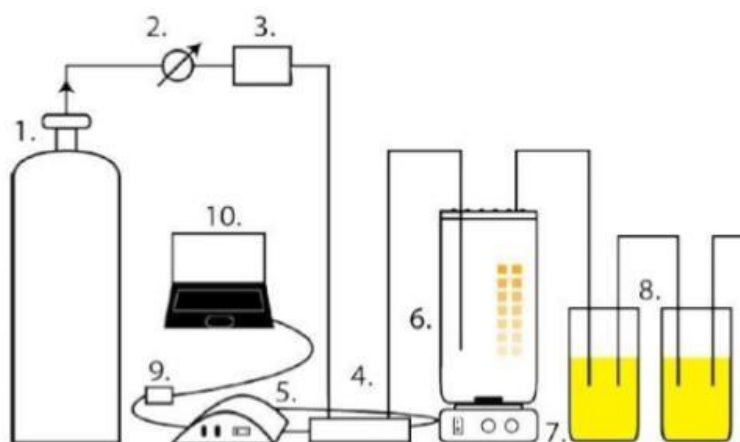
V tomto testu šlo o urychlené stárnutí vzorků. Vzorky byly umístěny do sáčků, ve kterých by docházelo k distribuci. V sáčcích byl umístěn kromě vzorků také leták s návodem a etalon, aby byly simulovány co možná nejpřesněji skladovatelné podmínky. Také při tomto testu byly porovnávány vzorky bez podlepení a s podlepení oboustrannou lepicí páskou, aby se ověřilo, že se z pásky neuvolňují žádné reaktivní látky, které by mohly způsobovat změny v barvě dozimetru. Vzorky byly umístěny do horkovzdušné sušárny, kde byly uchovávány při teplotě 50, 60, 70, 85, 95 nebo 105 °C. Vždy byla měřena reflektanční spektra před tepelnou expozicí a pak v definovaných intervalech, které byly stanoveny na 30 min a 1 hodinu po dobu 4 hodin. Kromě toho, že byla sledována barevná změna vzorku po tepelné expozici, bylo také sledováno, jakým způsobem reakce následně probíhá.

### 3.8.2 Ozonový test

Je všeobecně známé, že ozon funguje jako jeden z destruktivních faktorů různých materiálů. Jsou popsány různé reakce barviv s ozonem, při kterých dochází k ozonolýze, čímž může docházet ke změnám barvy. Vzhledem k tomu, že dozimetry obsahují také barviva, bylo nutné otestovat, jestli naše dozimetry reagují na ozon a případně jak.

Expozice vzorků probíhala ve speciální aparatuře, která je zobrazena na obrázku (Obrázek 31). Aparatura se skládala z tlakové láhve se vzduchem, který proudil přes průtokoměr s regulátorem do ozonizátoru. Zde docházelo k vzniku ozonu pomocí výboje. Vytvořený ozon procházel křemennou kyvetou o délce 10 cm. Pomocí optického vlákna byla kyveta prosvěcována deuteriovým zdrojem a bylo snímáno spektrum vláknovým spektrofotometrem s diodovým polem. K měření absorpance byl využíván software Spectra Suite. Z kyvety byl ozon veden do reakční komory na magnetické míchačce, do které se umísťovaly vzorky dozimetrů. Míchání bylo prováděno z toho důvodu, že ozon má vyšší hustotu jak vzduch a bez

míchání by docházelo k jeho usazování na dně nádoby. Ozon byl z reakční komory vede do promývacích nádob, ve kterých docházelo k jeho spotřebování v roztoku jodidu sodného.



Obrázek 31 – Ozonovací aparatura

Pro tyto testy byly využity vzorky, které byly natištěny za pomoci techniky slot-die. Při těchto testech byl nastaven průtok vzduchu tak, aby byla absorbance při vlnové délce 254 nm rovna 0,05, což odpovídá  $1,67 \text{ mol/dm}^3$  koncentraci ozonu. Reflektanční spektra vzorků dozimetřů byla změřena před a po expozici ozonem po jednotlivých časech, které byly 5, 10, 15, 30, 45, 60 a 75 minut.

### 3.9 Úprava povrchu fólie a její charakterizace

Kvalitu tisku ovlivňují povrchové vlastnosti substrátu, proto je nutné zajistit dobrou smáčivost. Všechny připravené kompozice byly tisknuty na bílou PET fólii o tloušťce 50  $\mu\text{m}$ , která je sama o sobě hydrofobní a má nízkou povrchovou energii. Naopak kompozice, které byly připravovány byly hydrofilní s vysokou hodnotou povrchové energie. Při přípravě vrstev u některých kompozic vznikala nescháclivá místa. Aby se defektům v připravovaných vrstvách zabránilo, bylo možné zvolit dva postupy. Přídavkem povrchově aktivní látky do kompozice by docházelo ke snížení povrchového napětí, případně záměnou rozpouštědel. Nebo úpravu samotného substrátu před tiskem.

Úpravy povrchů se běžně provádějí za účelem zlepšení smáčivosti a přilnavosti k materiálu. K tomuto účelu je možné využívat opracování v plazmatu pomocí bariérového výboje nebo pomocí korónových výbojů. Při korónovém výboji dochází k výboji mezi dvěma elektrodami, na které je přiváděno napětí. První elektrodou je drát a druhou je deska. U korónových výbojů je potřeba hlídat správné nastavení vzdálenosti elektrody od opracovávaného materiálu, aby výboj hořel homogenně a netvořily se plazmové kanály.

Aby se zlepšila smáčivost fólie, byla fólie opracována korónovým výbojem přímo v R2R stroji od firmy Coatema. Opracování fólie probíhalo s účinností 25 %, které se nám osvědčilo a bylo dostačující. V poloprovozním stroji dochází k tomu, že substrát prochází přes válce až ke korónovací jednotce, kde dochází k opracování. K opracování tedy dochází těsně předtím, než přijde substrát do kontaktu s tisknoucím materiálem. Takovéto opracování zlepšovalo vlastnosti fólie (substrátu) a zlepšovalo vzhled vrstev.

Intenzita opracování se samozřejmě mírně mění s různou rychlostí odvíjení fólie. Ale vzhledem k tomu, že byly používány nízké rychlosti odvíjení fólie v rozmezí 0,15–0,5 m/min, nebylo nutné účinnost korónovací jednotky měnit.

Pro charakterizaci fólie bylo využíváno měření kontaktního úhlu, ze kterého byla vypočítávána volná povrchová energie. Byly zkoumány povrchové jevy, které probíhají na rozhraní tří fází. Dochází zde k dvěma jevům, při kterých se projevují kohezní síly vzájemného přitahování molekul uvnitř jedné fáze a o adhezní síly, které charakterizují vazbu molekul z jedné fáze na povrch druhé fáze. Molekuly na rozhraní fází se nacházejí v jiném energetickém stavu jak molekuly uvnitř fáze. Pokud chceme zvětšit plochu fázového rozhraní, je nutné převést molekuly z fáze k povrchu. Avšak k tomu je třeba vykonat práci, jelikož zde působí síly bránící zvětšování povrchu, které se nazývají mezifázové (povrchové) napětí. Povrchové napětí je dáno silou působící kolmo k jednotce délky povrchu kapaliny. Potřebná práce, tedy povrchová energie je rovna součinu povrchového napětí a přírůstku povrchu, jejíž jednotkou je N/m. Volná povrchová energie je tvořena disperzní a polární složkou. V disperzní složce jsou zahrnuty Londonovy disperzní síly. Polární složka skrývá elektrostatické vazby, vodíkové vazby a dipól-dipólové interakce.

Volnou povrchovou energii nelze přímo změřit, ale je ji možné vypočítat pomocí naměřených hodnot kontaktních úhlů kapek různých kapalin o odlišné polaritě. Tvar kapky je možné definovat úhlem, který určují tři mezifázové napětí (pevná látka-kapalina, kapalina-vzduch a pevná látka-vzduch). Systém je vždy uspořádán tak, aby součet fázových energií byl minimální. Youngova rovnice (10) popisuje styk pevné, kapalné a plynné fáze. Kde  $\gamma_{sv}$  je úhel na styku pevné fáze a plynné fáze,  $\gamma_{ls}$  je úhel svírající kapalná a pevná fáze,  $\gamma_{lv}$  je úhel mezi kapalnou a plynnou fází a  $\theta$  je úhel smáčení. Kontaktní úhel je definován jako úhel svírající tři navzájem se stýkající nemísitelné fáze. Z této rovnice vyplývá, že pokud se kapalina úplně rozestírá na povrchu tuhé fáze, její kontaktní úhel je roven  $0^\circ$ . Pokud kapalina povrch vůbec nesmáčí, je úhel roven  $180^\circ$ . Pokud je úhel menší jak  $90^\circ$ , kapalina smáčí povrch. Naopak pokud je úhel větší jak  $90^\circ$ , kapalina povrch nesmáčí.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (10)$$

Během měření kontaktního úhlu je potřebné dodržovat standardní podmínky. Kapka by měla být co nejmenší, jelikož pak lépe vytvoří sférický či eliptický tvar. Metoda je kromě objemu tvořené kapky ovlivňována okolní teplotou, přičemž také může docházet k vypařování kapaliny, tedy je třeba pracovat stále stejně rychle. Z tohoto důvodu je dobré provádět měření víckrát.

Přístroj pro měření kontaktního úhlu se skládal ze světelného zdroje, jehly, která dávkuje kapalinu, posuvného stolku a fotoaparátu. Kapka byla nejdříve vytvořena na konci jehly, načež byl stolek vysunut až k visící kapce. Následně došlo k nanesení kapky na stolek se substrátem. Kapka byla osvětlována zezadu a fotoaparátem snímána zepředu. Vždy byla snaha kapku zaostřit tak, aby vznikl čistý ostrý obraz. Pomocí softwaru docházelo k určení základové čáry, která představovala pevnou látku (substrát v podobě měřené fólie) a k určení hrany kapky. Z těchto parametrů byla určena tečna okraje kapky. Následně byl pomocí softwaru vypočítán kontaktní úhel<sup>50</sup>.

K vyhodnocení povrchové energie existuje mnoho metod. Výběr optimální metody se může odvíjet od počtu použitých kapalin při měření kontaktního úhlu a nebo na materiálu testovaného povrchu. Přičemž se vždy využívají kapaliny o známém povrchovém napětí. Nejpoužívanější metody jsou Owens-Wendt-Rabel and Kaelble (OWRK) a Teorie kyselin a zásad. V našem případě byla využívána metoda OWRK. Pomocí této metody je možné získat informace o disperzní a polární části a volné povrchové energii.

### **3.10 Charakterizace vrstev**

#### **3.10.1 Charakterizace vrstev pomocí vážkové techniky**

Připravené vrstvy byly charakterizovány pomocí vážkové techniky. Touto technikou byla získávána informace o změně hmotnosti vrstvy, tedy i o tloušťce vrstvy. Natištěné vrstvy, které byly připraveny s rozdílnou rychlostí dávkování kompozice a rychlostí odvíjení fólie pomocí techniky slot-die byly rozstříhány na čtverce o velikosti 15×15 cm. Byla vybírána taková místa, která byla co možná nejvíce homogenní a nebyly na ní viditelné žádné defekty. Z tohoto důvodu nebylo možné proměřit pomocí této techniky vrstvy z kompozice pro viditelné světlo. Ve vrstvách totiž byla nehomogenní náhodná místa v podobě krystalků modrého barviva 1.

Nejdříve byl na analytických vahách zvážen čtverec o stejných rozměrech z čisté bílé PET fólie, která byla využívána jako substrát. Následně byly postupně váženy nastříhané čtverce s vrstvami, které byly připraveny při různých parametrech tisku.

#### **3.10.2 Charakterizace vrstvy pomocí digitálního tloušťkoměru**

Pro měření tloušťky vrstev byl využit digitální tloušťkoměr. Tento jednoduchý přístroj využívá dva módy měření tloušťky vrstvy, a to na kovovém feromagnetickém i neferomagnetickém podkladu. Výhodou tloušťkoměru je jeho přenosnost, jednoduché ovládání a rychlost měření. Měření je prováděno na kovovém podkladu (železném), pokud se měří nemagnetické materiály, jako je plast, barva, porcelánová glazura, měď, zinek a další. Měření je prováděno na nemagnetickém podkladu (hliníkový), pokud se měří nevodivé povlaky jako jsou laky, barvy, smalt, plastové povlaky a další.

Přístroj byl nejdříve nakalibrován pomocí kalibrační fólie o tloušťce 50 μm. Následně bylo prováděno měření tak, že byl umístěn vzorek na kovový podklad. Sonda přístroje byla přikládána kolmo na povrch měřeného vzorku. Odečtem z digitálního displeje byla získávána data.

#### **3.10.3 Charakterizace vrstev pomocí profilometru**

Připravené vrstvy byly charakterizovány pomocí profilometrické analýzy na profilometru DektakXT. Profilometr je přístroj, který hrotem snímá nerovnosti povrchů. Přístroj velmi přesně zaznamenává reliéf měřeného úseku. Z naměřených hodnot je pak možné získat informace o tloušťce připravených vrstev a drsnosti povrchu.

Touto technikou byla měřena pouze tloušťka vrstvy, která je u dozimetrů klíčová. Všechny vzorky byly měřeny při stejném nastavení přístroje. Parametry jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 15). Aby bylo možné měřit tloušťku vrstvy, byly vzorky lepeny pomocí izolační pásky k podložnímu sklíčku, jinak by docházelo k posunu během měření. Do vrstvy se následně

pomocí kovové špachtle vytvořila rýha, při které byla sedřena vrstva. Měření tloušťky vrstvy začalo na vrstvě, ze které hrot přešel do rýhy („údolí“) a z té pak opět na vrstvu. Byly měřeny vzorky, které byly natištěné metodou slot-die, při které docházelo ke změnám průtoku kompozice a změnám rychlosti odvíjení fólie. Cílem tohoto měření byla příprava kalibračních křivek, ze kterých by bylo možné určit optimální tloušťku vrstvy. Tyto údaje by měly poskytnout informaci o tom, jakou kombinaci parametrů (rychlostí odvíjení fólie a rychlost dávkování kompozice) je třeba použít, aby bylo dosaženo optimální tloušťky vrstvy.

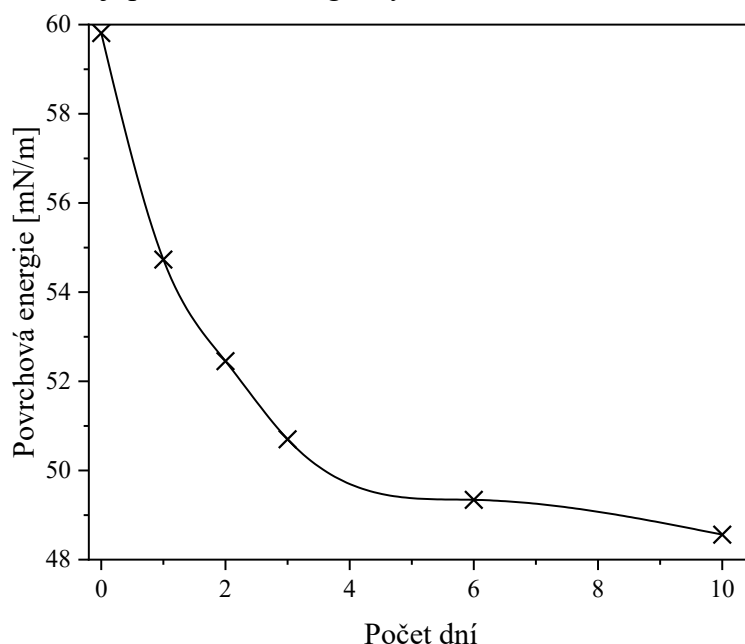
*Tabulka 15 – Nastavené parametry profilometru*

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>
Profil	Údolí
Trvání	10 s
Vzdálenost	2000 $\mu\text{m}$
Typ skenu	Standardní sken
Síla jehly	0,6 mg
Rozsah skenu	65,5 $\mu\text{m}$
Typ jehly	Rádus 12,5 $\mu\text{m}$

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Úprava povrchu fólie a její charakterizace pomocí kontaktního úhlu

Pro úpravu fólie bylo využíváno korónového opracování (3.9) v R2R stroji. Pro měření byly využívány čtyři kapaliny, kterými byly deionizovaná voda (Rabel), formamid (Rabel), methyleniodid (Owens) a diethylenglycol (Erbil). Experiment probíhal tak, že na poloprovozním stroji od firmy Coatema byla bílá PET fólie opracována korónovým výbojem. Fólie byla ihned (30 min od opracování) měřena. Následně byly vzorky měřeny po dobu deseti dní, což zachycuje grafická závislost (Obrázek 32). Pro porovnání byla měřena i neokoronovaná fólie. Její povrchová energie byla 44,9 mN/m.



Obrázek 32 – Grafická závislost povrchové energie na době od korónového opracování fólie

Z grafické závislosti je patrné, že při opracování substrátu došlo k nárůstu povrchové energie, zvýšila se hydrofilita povrchu. Avšak takto vysoká povrchová energie zůstává pouze po krátkou dobu, po 3 dnech od opracování je již povrchová energie podobná té naměřené při neopracované fólii. V našem případě však dochází k úpravě povrchu substrátu těsně před ovrstvováním. Z tohoto důvodu je pro nás zásadní pouze hodnota naměřená u čerstvě opracovaného substrátu.

### 4.2 Dozimetr viditelného světla

#### 4.2.1 Výchozí stav

Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci, ve kterém byla optimalizována kompozice pro laboratorní tisk dozimetru pro viditelné světlo. Po dokončení optimalizace kompozice obsahovala roztok polymeru E, modré barvivo v přesyceném zásobním bezvodém roztoku, červené barvivo v bezvodém roztoku a kalibrační činidlo D v bezvodém zásobním roztoku.

Roztok polymeru E byl připravován tak, že byl navážen suchý polymer E na analytických vahách tak, aby výsledný roztok byl 6%. Následně byl polymer postupně přidáván do ethanolu v kádince. Rozpouštění probíhalo asi hodinu do úplného rozpuštění za stálého míchání pomocí magnetického míchadla na magnetické míchačce s ohřevem. Bylo zahříváno maximálně do 60 °C, aby nedocházelo k těkání ethanolu. Následně byl roztok ponechán, dokud nedosáhl laboratorní teploty. Roztok polymeru byl uchováván s parafilmem.

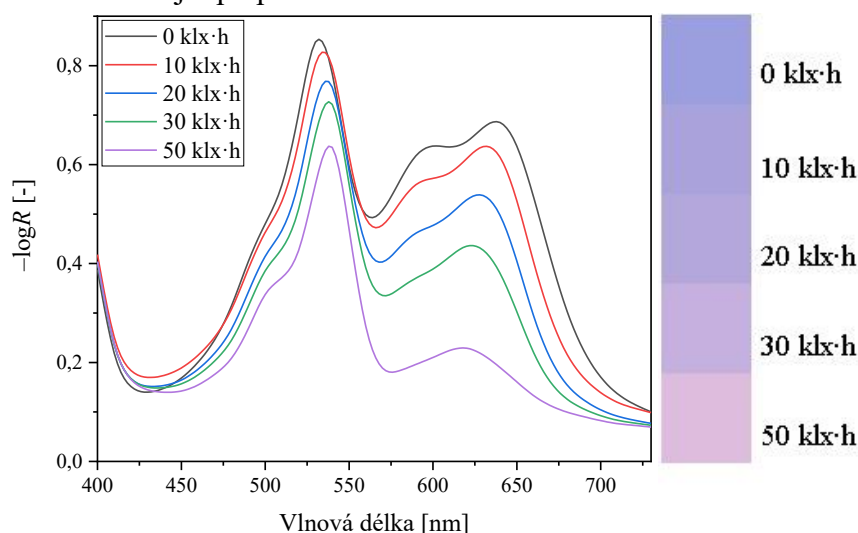
Příprava zásobních roztoku barviv probíhalo tak, že bylo naváženo 0,05 g modrého nebo červeného barviva přímo do vialky na analytických vahách. Následně bylo přidáno 20 ml ethanolu. Aby došlo k rozpuštění barviv, byly vialky umístěny na 5 min do ultrazvuku. Červené barvivo vytvořilo homogenní roztok, avšak roztok modrého barviva zůstal přesycený.

Zásobní roztok kalibračního činidla D byl připravován tak, že přímo do vialky bylo naváženo 0,2 g kalibračního činidla D. Následně byl přidán 1 ml ethanolu. Aby došlo k úplnému rozpuštění, byla vialka umístěna do ultrazvuku na 3 minuty.

Tabulka 16 – Východí stav dozimetru pro viditelné světlo

Roztok polymeru E [g]	Modré barvivo 1 [g]	Červené barvivo 1 [g]	Kalibrační činidlo D [g]
3,0	1,0	0,2	0,03

Z připravené kompozice byly tvořeny vrstvy o různé tloušťce mokré vrstvy (120, 150, 180, 200 a 250  $\mu\text{m}$ ) pomocí Bakerova natahovacího pravítka, které byly následně sušeny na 100 °C po dobu 3 minut. Zasušené vzorky byly skladovány ve tmě. Vzorky byly následně exponovány pomocí LED svítidla o intenzitě osvětlení 5000 lx. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách a jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 33) spolu s barevnou stupnicí nejlepšího vzorku. Ze spektra i barevné stupnice je patrné, že docházelo ke změně barvy z fialovo-modré do růžové již po poměrně malé dávce.



Obrázek 33 – Reflektanční spektra dozimetru pro viditelné světlo s barevnou stupnicí

## **4.2.2 Optimalizace filmotvorného základu**

Během prací s roztokem polymeru E bylo zjištěno, že usušené vzorky byly náchylné na otisky prstů, které na vrstvách zanechávaly světlejší místa. Z toho důvodu byl hledán alternativní polymerní základ, který by zajistil, že se na dozimetr bude moci sahat bez použití rukavic. Další nevýhodou tohoto filmotvorného základu byla reakce s modrým barvivem 1, přičemž docházelo k vysrážení barviva během zasoušení vrstev. Ve vrstvě pak zůstávaly modré krystalky barviva, čímž byly připravené vrstvy nehomogenní.

Během optimalizace byl zachováván poměr složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 5). V případě, že docházelo k úpravě kompozice pomocí kalibračních činidel, činidla byla dávkována po kapkách, dokud nedošlo k požadované změně.

### **4.2.2.1 Roztok polymeru P**

Byl testován roztok polymeru P, do kterého byly postupně přidány barviva a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků. Vrstvy s tímto polymerem bylo potřeba sušit velmi pomalu, ideálně na vzduchu, jelikož těkání rozpouštědla způsobovalo při rychlém sušení defekty ve vrstvě. Výhodou těchto vrstev byla jejich nerozpustnost ve vodě, tedy nebyly náchylné na manipulaci bez rukavic. Bohužel i přes tuto velmi významnou výhodu byl tento polymer vyhodnocen jako nevhodný pro naše účely, jelikož při velkovýrobě by bylo potřeba, aby vrstva rychle zasychala.

Navíc se vrstva při řezání odlupovala ze substrátu. Dle tužkového testu byla vyhodnocena mechanická odolnost vrstvy na tvrdost 5B, což znamená, že vrstva je i velmi měkká. Také byla snaha provést mřížkový test, avšak vrstva se odlupovala v kusech již během řezání, tedy vyhodnocení tohoto testu nebylo možné. Problém s řezáním dozimetrů by byl značnou překážkou i při finalizaci produktu.

### **4.2.2.2 Roztok polymeru J**

Při přípravě kompozic byl nejdříve navážen polymer, do kterého byla postupně přidána barviva a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků. Poměr složek byl zachován. Kompozice měla modro-fialovou barvu, která se při zasoušení měnila do růžové. Byla snaha změnou pH zajistit, aby zasoušené vrstva měla modrou barvu. Bohužel vždy při sušení došlo k oxidaci a vrstvy měnily barvu do růžové. Jelikož by docházelo k blednutí pouze do bílé a změna by nebyla příliš výrazná, od tohoto polymerního základu bylo ustoupeno.

### **4.2.2.3 Roztok polymeru H**

Při přípravě kompozic byl nejdříve navážen polymer, do kterého byly postupně přidána barviva a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků. Pomocí Bakerova natahovacího pravítka byly připraveny vrstvy. Vrstvy byly fialové. Byla snaha upravit jejich počáteční barvu na modrou tím, že bylo upravováno pH. Vrstvy byly po úpravě pH více modré, což zůstalo i po zasoušení. Bohužel barevná změna těchto vzorků nebyla výrazná, tedy nebylo možné jej využít pro účely dozimetrů.

U těchto vzorků byl také proveden tužkový test, přičemž tvrdost vrstvy odpovídala tužce H. Tato tvrdost napovídá, že vrstva byla poměrně pevná. S těmito vrstvami byl proveden mřížkový test. Mřížku šlo připravit poměrně jednoduše. Dle ISO normy byla využita adhezní

páska o přilnavosti 4,3 N/cm. S takto silnou páskou docházelo k strhávání velkých kusů z mřížky. Dle tabulky byl vyhodnocen tento test na hodnotu ISO 4. Dále byla testována adhezivní páska s přilnavostí 2,3 N/cm, přičemž docházelo jenom k mírnému poškození v krajích mřížky, výsledkem tohoto testu byla kategorie ISO 1. Při testování adhezivní pásky s přilnavostí 0,8 N/cm nedošlo k žádnému poškození mřížky, vrstva s nejméně přilnavou páskou byla vyhodnocena jako ISO 0.

#### **4.2.2.4 Roztok polymeru G**

Při přípravě kompozic byl nejdříve navážen polymer, do kterého byla postupně přidána barviva a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků. Pomocí Bakerova natahovacího pravítka byly připraveny vrstvy. Vrstvy byly matné a měly modrou barvu. Avšak byly poměrně světlé. Při ozařování nedocházelo k žádné výrazné změně barvy, tedy kompozici s tímto polymerem by nebylo možné využít pro účely dozimetřů.

Připravené vrstvy byly podrobeny tužkovému testu. Otestované vrstvy odpovídaly tvrdosti tužky F. Vrstva byla tedy poměrně dobře mechanicky odolná. Kromě tohoto testu byl proveden mřížkový test. Při využití adhezivní pásky s přilnavostí 4,3 N/cm docházelo k úplnému strhávání vrstvy, tedy tato vrstva byla se dala zařadit do kategorie ISO 5. Byla testována méně přilnavá páska o přilnavosti 2,3 N/cm. Tato páska způsobovala poškození na více místech mřížky, proto byla její přilnavost k substrátu vyhodnocena jako ISO 3. Také byla využita adhezivní páska s přilnavostí 0,8 N/cm. Tato páska nezpůsobila žádné poškození v mřížce a výsledek testu se zařadil do kategorie ISO 0.

#### **4.2.2.5 Roztok polymeru I**

Při přípravě kompozic byl nejdříve navážen polymer, do kterého byla postupně přidána barviva a kalibrační činidlo D ze zásobních roztoků. Pomocí Bakerova natahovacího pravítka byly připraveny vrstvy. Vrstvy byly velmi světlé, což bylo způsobeno velkou tekutostí kompozice. Vrstva byla jinak hladká, bez vysráženého modrého barviva 1. Po zasušení došlo k mírnému zřívání. Změna barvy následně probíhala velice rychle. Pokud by se do polymeru přidalo něco, co by jej zahustilo, mohl by být tento roztok polymer I využíván jako alternativa k roztoku polymeru E.

Připravené vrstvy byly podrobeny tužkovému testu, při němž byla jejich mechanická odolnost vyhodnocena na stupeň H. Vrstva byla poměrně dobře mechanicky odolná. Kromě tohoto testu byl proveden mřížkový test. Při využití adhezivní pásky s přilnavostí 4,3 N/cm docházelo k úplnému strhávání vrstvy, tedy tato vrstva byla se dala zařadit do kategorie ISO 5. Byla testována méně přilnavá páska o přilnavosti 2,3 N/cm. Tato páska způsobovala poškození na několika místech mřížky, docházelo k odlupování na hranách řezů a některé čtverce se sloupily úplně, proto byla její přilnavost k substrátu vyhodnocena jako ISO 3. Také byla využita adhezivní páska s přilnavostí 0,8 N/cm. Tato páska nezpůsobila žádné poškození, čímž se výsledek zařadil kategorie ISO 0.

#### **4.2.2.6 Komerční roztoky polymerů**

Během hledání optimálního polymerního základu, který by mohl nahradit roztok polymeru E bylo otestováno hned několik komerčně dostupných laků. Roztok polymeru M byl nahrazen

za roztok polymeru E. Tento polymer bylo možné ihned použít pro přípravu kompozic, jelikož byl dodáván v kapalně fázi. Jeho filmotvorné vlastnosti se jevíly velmi nadějně, avšak po přidavku kalibračního činidla D ze zásobního roztoku došlo k tvorbám sraženin. Bylo zjišťováno, jestli nebude možné přidávat kalibrační činidlo D v čisté podobě, avšak bez úspěchu. Jelikož je kalibrační činidlo D důležitou složkou kompozic dozimetrů pro viditelné světlo, bylo nutno od tohoto polymeru ustoupit. Ke stejnému problému došlo při použití roztok polymeru F. Navíc by byly kompozice s tímto polymerem dost tekuté. Byl testován roztok polymeru CH. Tento polymer byl nemísitelný s vodou a byl velmi tekutý, proto bylo nanášení prováděno za pomoci Mayerovy tyče. Tento polymer měl dobré filmotvorné vlastnosti, avšak během expozice vzorků s tímto polymerem docházelo pouze k pomalé, málo výrazné barevné změně.

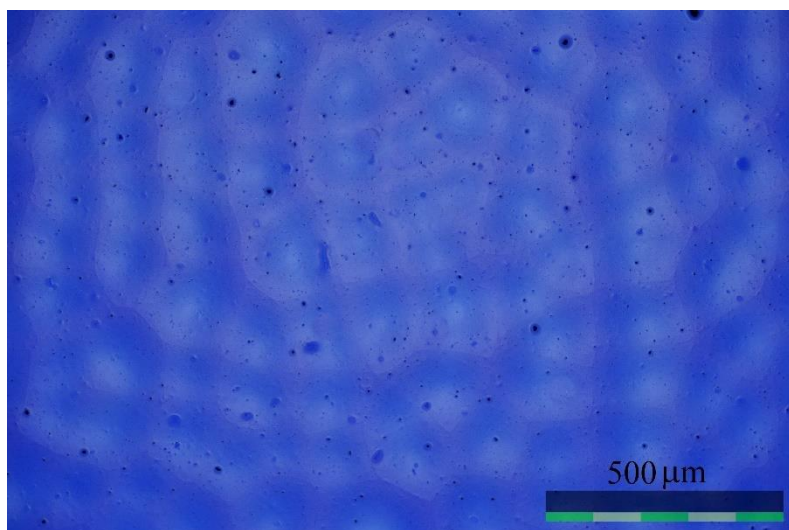
S roztokem polymeru CH byl proveden tužkový test. Tvrdost vrstvy byla ohodnocena stupněm vyšším jak 9H. Do vrstvy se nepodařilo ani za pomoci nejtvrďší tužky udělat rýhu. Vrstva byla tedy velmi tvrdá a odolná. To se potvrdilo i při mřížkovém testu, kdy i nejadhezivnější páska o přilnavosti 4,3 N/cm nezpůsobila žádné poškození vrstvy. Výsledek tohoto testu byl ISO 0.

#### **4.2.2.7 Roztok polymeru E**

Vzhledem k tomu, že s roztokem polymeru E bylo pracováno pouze krátkou dobu, podařilo se kompozici zoptimalizovat pouze tak, že byla fialovo-modrá (Obrázek 33). Avšak barevný přechod nebyl tak výrazný, jak by mohl být, byla snaha barevný rozsah zvětšit. Roztok polymeru E byl nejdříve připravován tak, aby výsledný roztok byl 6%, proto byla snaha upravit roztok polymeru E, připravit jej hustší, aby mohl pojmout více barviv a výsledná barva vrstvy byla výraznější a především modřejší.

Během přípravy polymeru by zjištěno, že čím hustší byl připravený roztok polymeru, tím více mohl pojmout barviva, tedy výsledná barva vrstvy mohla být sytější. Díky tomuto zjištění byly následně upravovány poměry barviv tak, aby počáteční barva zasušené vrstvy byla modrá. 14% roztok polymeru E již byl velmi hustý, bylo problematické ho nanášet i pomocí Bakerova pravítka. Po promíchání byla kompozice ovrstvována pomocí Bakerova natahovacího pravítka za pomoci automatického aplikátoru filmu TQC s rychlostí 3 cm/s.

Při přípravě vrstev byly také testovány různé tloušťky připravovaných vrstev a bylo zjištěno, že čím tlustší vrstva, tím výraznější je barva, avšak změna barvy již není tak rychlá, jako u tenčích vrstev. Bylo tedy potřeba najít nějaké optimum mezi barevnou výrazností a rychlostí reakce. Dalším parametrem také byl fakt, že čím tlustší byla připravovaná vrstva, tím déle bylo nutno vrstvu sušit. V laboratorních podmínkách tento faktor není třeba řešit, avšak pro poloprovodní měřítko to již byl důležitý poznatek. Bylo zjištěno, že všechny vrstvy, i ty nejtlustší (250  $\mu\text{m}$ ) je možné zasušit do 3 min v horkovzdušné sušárně při teplotě 100 °C. Dále bylo při laboratorním nanášení vrstev zjištěno, že u těch nejsilnějších vrstev vzniká takzvaná „pomerančová kůra“, tedy rozpouštědlo příliš rychle téká z vrstvy a vytváří bublinky, které pak na vrstvě zanechávají specifický reliéf (Obrázek 34). To by se dalo odstranit pomalejším sušením, případně z části nahradit příliš těkavé rozpouštědlo jiným.



Obrázek 34 – Fotografie „pomarančové kúry“ a krystalků modrého barviva 1 z mikroskopu

Také byl tento polymer E rozpouštěn ve směsném rozpouštědle ethanolu a rozpouštědla D. Na analytických vahách byl navážen polymer, který byl následně přisypáván do směsného rozpouštědla v kádince a za mírného zahřívání na magnetické míchačce byl míchán do úplného rozpouštění. Vzniklý roztok polymeru ve směsném rozpouštědle měl stejnou konzistenci a rozpouštění probíhalo stejnou dobu. Cílem bylo zjistit, jestli toto směsné rozpouštědlo nepomůže pomalejšímu odpařování rozpouštědla z připravené vrstvy a tím tak zabránění vzniku krystalků modrého barviva ve vrstvě. Výhodou, ale zároveň i nevýhodou tohoto polymeru byla jeho skvělá mísitelnost jak s ethanolem, vodou i dalšími rozpouštědly, čehož bylo využíváno.

Na vrstvách s roztokem polymeru E byl proveden tužkový test. Tvrdost vrstvy byla ohodnocena stupněm 2B. Tedy vrstva měla ucházející mechanickou odolnost. Zároveň byl proveden mřížový test, při kterém byla do vrstvy vytvořena mřížka. Byla využita adhezivní páska o přilnavosti 4,3 N/cm, která způsobila odtrhávání větších kusů jak 65 %. Odpovídala tak stupni ISO 5. Dále byla testována adhezivní páska o přilnavosti 2,3 N/cm, jejíž výsledek odpovídal stupni ISO 3. Až adhezivní páska s přilnavostí 0,8 N/cm nezpůsobovala žádné poškození vrstvy a byla vyhodnocena na stupeň ISO 0.

#### 4.2.2.8 Tvorba ochranné vrstvy

I přes velkou snahu nahradit roztok polymeru E jiným filmotvorným základem, přičemž by došlo k zachování ostatních složek, se ukázalo, že mnoho lepších polymerních základů není. Abychom aktivní vrstvu ochránili, pokusili jsme se vydat jinou cestou. Tou cestou byl pokus o zalaminování dozimetru, snaha převrstvit jinou vrstvou či zalakovat.

Pro zalakování byl využit lakovací čirý sprej na fotografie, což se jevílo jako poměrně dobrá varianta převrstvení. Bohužel lak obsahoval nějaké látky, které reagovaly s vrstvou a vrstva změnila při zaspřejování barvu do fialova.

Druhou variantou bylo zalaminování dozimetrů pomocí laminátoru. Bohužel během laminování dochází k tavení plastové fólie, tedy při tomto procesu se zvyšuje teplota

a dozimetry tak byly opracovány vysokou teplotou. Navíc se z laminovací fólie uvolňovalo při tavení lepidlo, které reagovalo s vrstvou a vrstva měnila barvu.

Posledním nápadem bylo převrstvit aktivní vrstvu nějakým čirým polymerem, který by byl nerozpustný ve vodě a zabraňoval by poškozování dozimetru během manipulace. Pro tyto účely byla využita sítotisková technika, za pomoci které byla aktivní vrstva přetištěna vybranými polymery. Byly využity roztoky polymeru CH, K, M, N a F. Bylo využito síto typu 90-48Y ok na cm. Byl tištěn obdélník o rozměrech 5×12 cm. Během tisku bylo zjištěno, že roztok polymeru CH tímto sítem protéká a tudíž jej nebylo možné natisknout. Dalším problematickým polymerem byl roztok polymeru K, který byl naopak příliš hustý a při tisku zanechával „bublinky“ ve vrstvě. Ostatní polymery se jevíly při tisku jako vhodné a použitelné pro naše účely. Po přetištění vzorků průhlednými komerčně dostupnými polymery docházelo k volnému zasoušení na vzduchu, které trvalo přibližně 5 minut. Po usušení byly vzorky testovány na voděodolnost tak, že byly malířským štětcem přetřeny vodou. Pouze u vzorku s roztokem polymeru M docházelo k změně barvy, tedy polymer nepřekryl dokonale vrstvu a docházelo k jejímu rozpouštění a změně barvy. Tento polymer se proto označil jako nepoužitelný pro naše účely. Všechny ostatní vzorky byly exponovány pod LED svítidlem při intenzitě osvětlení 5000 lx.

Na těchto vzorcích byl proveden tužkový test. Pokud byly vzorky převrstveny roztokem polymeru N, jejich tvrdost odpovídala tužce s označením 5B. Tvrdost vrstvy se tedy zhoršila. Zároveň byl proveden mřížkový test, kdy byla testována adhezivní páska o přilnavosti 4,3 N/cm, jejíž výsledek odpovídal stupni ISO 1. Přilnavost k povrchu se s touto převrstvovací polymerní vrstvou se podstatně zvýšila. Pokud byly vzorky převrstveny roztokem polymeru F, jejich tvrdost odpovídala tužce s označením 4B. Tvrdost vrstvy se tedy zhoršila. Zároveň byl proveden mřížkový test, kdy byla testována adhezivní páska o přilnavosti 2,3 N/cm, jejíž výsledek odpovídal stupni ISO 1. Přilnavost k povrchu se s touto převrstvovací polymerní vrstvou mírně zvýšila.

#### **4.2.2.9 Dílčí závěr**

Pro náhradu roztoku polymeru E v kompozici byly vyzkoušeny jiné polymerní základy. Bylo však zjištěno, že jich není mnoho vhodných. Pouze roztok polymeru I se jevil jako vhodná alternativa pro přípravu dozimetrů pro viditelné světlo. Sice byl tento polymerní základ dost tekutý, avšak při tisku na poloprovozním stroji technikou slot-die by to nevedlo. Získané informace z prozkoumaných polymerních základů by bylo možné využít pro výrobu například méně citlivých dozimetrů. Vzhledem k rychlosti reakce, byl však dále studován pouze roztok polymeru E jakožto filmotvorný polymerní základ.

I přes nalezený vhodný alternativní polymerní základ byla snaha ochránit aktivní vrstvu s roztokem polymeru E za pomoci zalaminování, převrstvení jinou vrstvou či zalakování. Z těchto možností se ukázalo pouze převrstvení dozimetru jinou vrstvou laku jako vhodná varianta.

Bylo zjištěno, že je hned několik polymerů vhodných pro překrytí aktivní vrstvy dozimetrů, čímž by bylo možné zvýšit odolnost vůči mechanickému poškození. Dle provedených testů se však nezvýšila tvrdost vrstvy, tedy použité roztoky polymerů netvořily tvrdou vrstvu, avšak zvýšila se přilnavost k substrátu. Během řezání by tedy nedocházelo k poškozování vrstvy.

Navíc vybrané převrstvovací polymery dovedly ochránit vrstvu před vlhkostí. Tyto dozimetry jsou však vyvíjeny pro použití zaškolenými osobami, proto manipulace s rukavicemi by neměla být problematická. Lidé, kteří budou pracovat s těmito dozimetry budou dostatečně informováni o tomto problému, který však vyřeší použití ochranných rukavic případně přetištění vrstev ochrannou vrstvou polymeru.

Kromě testování funkčnosti vzorků s rozlišnými filmotvornými základy byl proveden tužkový a mřížkový test dle ISO norem. Tyto testy ukázaly tvrdost vrstev a jejich přilnavost k substrátu u jednotlivých kompozic. Ze získaných informací lze vyhodnotit, který polymerní základ tvoří nejkompaktnější vrstvu takovou, která je málo náchylná k poškození. Až na roztok polymeru P by se dalo říct, že všechny vrstvy byly dostatečně tvrdé i přilnavé k substrátu.

Tabulka 17 – Shrnutí výsledků testů na mechanickou odolnost

Filmotvorný základ	Tužkový test	Mřížkový test: vybrané adhezní pásy		
		4,3 [N/cm]	2,3 [N/cm]	0,8 [N/cm]
Roztok polymeru P	5B	-	-	-
Roztok polymeru H	H	ISO 4	ISO 1	ISO 0
Roztok polymeru G	F	ISO 5	ISO 3	ISO 0
Roztok polymeru I	H	ISO 5	ISO 3	ISO 0
Roztok polymeru CH	více jak 9H	ISO 0	-	-
Roztok polymeru E	2B	ISO 5	ISO 3	ISO 0
Převrstvení roztokem polymeru N	5B	ISO 1	ISO 0	-
Převrstvení roztokem polymeru F	4B	ISO 5	ISO 1	ISO 0

### 4.2.3 Optimalizace funkčních složek

#### 4.2.3.1 Barviva

Cílem testování nových barviv byla snaha získat nějaké alternativní barvivo, případně kombinaci barviv, která by mohla posloužit účelům dozimetru pro viditelné světlo. Při přípravách všech kompozic byl zachováván poměr jednotlivých složek, který je uveden v tabulce (Tabulka 4).

#### Červené barvivo 2

Byl připraven vodný zásobní roztok tohoto barviva. Barvivo bylo přidáno do kompozice s roztokem polymeru E. Namíchaná kompozice měla červenou barvu, avšak po nanesení vrstvy docházelo k oxidaci a ke změně barvy do žluté. Byla snaha stabilizovat kompozici, aby i po přípravě vrstev zůstala barva červená, avšak to se nezdařilo. Proto byl zaměněn polymer za roztok polymeru D, který o něco lépe stabilizoval kompozici. Připravená vrstva měla oranžovou barvu. Vzorek byl ozařován, avšak k barevné změně téměř nedocházelo.

### *Červené barvivo 3*

Byl připraven bezvodý zásobní roztok červeného barviva 3, který byl následně přidáván do kompozice s roztokem polymeru E. Namíchaná kompozice měla svítivě růžovou barvu, která taková zůstala i po zasušení. Došlo k nevýrazné barevné změně. Barva vrstvy pouze bledla a ne příliš rychle. Byly testovány i jiné polymerní základy jako roztok polymeru A a roztok polymeru CH. Ve všech docházelo k podobné reakci, tedy vrstva při ozařování poměrně pomalu bledla. Do kompozic byla přidávána kalibrační činidla pro úpravu pH kompozice, avšak k urychlení reakce nedošlo.

### *Červené barvivo 4*

Připravený bezvodý zásobní roztok tohoto barviva byl přidán do kompozice s roztokem polymeru E. Barva roztoku byla oranžová, avšak po nanesení docházelo k oxidaci a barva se měnila do žluté. Byla snaha stabilizovat tuto kompozici pomocí kalibračního činidla H. Při přidavku tohoto činidla docházelo ke změně barvy do červené. Po ovrstvení však došlo opět ke změně barvy do žluté. Dále byl testován roztok polymeru A, který po namíchání měl rudou barvu, která se však stejně jako u předchozího polymerního základu změnila při zasušení do žluta. Při testování tohoto barviva v kombinaci s roztokem polymeru CH případně s roztokem polymeru G docházelo k zachování barvy vrstvy po zasušení, avšak nedocházelo k žádné změně barvy během ozařování. Byla tedy vytvořena stabilní vrstva.

Toto barvivo bylo testováno i ve vodných kompozicích. Byl připraven vodný roztok tohoto barviva, který byl přidán ke kompozici s roztokem polymeru D. Kombinace těchto složek však způsobila, že vrstva byla nesmáčivá. Dále byl testován vodný roztok barviva v kombinaci s roztokem polymeru A. Kompozice měla žlutou barvu, která byla změněna přidavkem kalibračního činidla H. Barva kompozice se změnila do fuchsiové (růžové), avšak po zasušení došlo opět k oxidaci a vrstva získala žlutou barvu. Toto barvivo bylo proto vyhodnoceno jako nevhodné pro účely světleného dozimetru.

### *Modré barvivo 1*

Toto modré barvivo bylo používáno už od počátečních experimentů pro tvorbu dozimetru pro viditelné světlo. Bohužel při opakovaných experimentech bylo zjištěno, že ne vždy je počáteční barva vrstvy stejná. Byly hledány příčiny tohoto problému a nakonec bylo vyhodnoceno, že bude potřeba pozměnit zásobní roztok modrého barviva, který se jevil jako problematický bod. S odstředěným modrým barvivem 1 bylo následně pracováno při přípravě kompozic. Toto barvivo se osvědčilo, jelikož jeho barevná změna přechází poměrně rychle při světelné expozici z modré do bílé.

Problém s tímto barvivem však vzniká při zasušení v kompozicích s roztokem polymeru E, kdy dochází k opětovnému vysrážení barviva. Tedy ve vrstvě se objevují krystalky modrého barviva, což je zachyceno na obrázku (Obrázek 34). Byla snaha odstranit tento problém přidavkem vody do kompozice, jelikož ve vodě je toto barvivo více rozpustnější. Bohužel při zasušení se pak ve vrstvě tvořily nehomogenní „mapy“. Bylo testováno, jestli to není způsobeno příliš hustým roztokem polymeru E, avšak ani to tento problém nevyřešilo. Zároveň bylo dokázáno, že vliv teploty sušení (volně na vzduchu a v horkovzdušné sušárně) na tvorbu krystalků nemá žádný vliv.

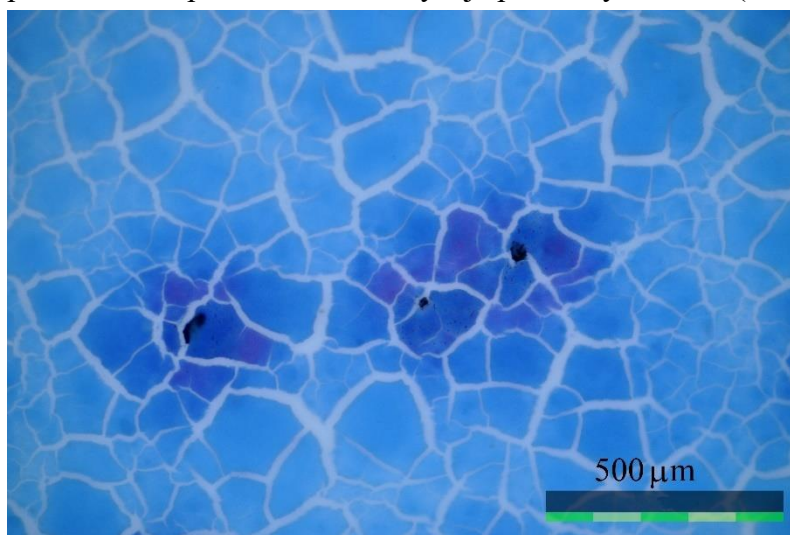
Při použití tohoto barviva v kombinaci s roztokem polymeru D, docházelo k tvorbě pěkné homogenní vrstvy, avšak u těchto vrstev docházelo k návratu barvy v temnostní fázi. Dále bylo toto barvivo využito v roztoku polymeru CH. V tomto polymeru byla vrstva velmi světlá a barevná změna nevýrazná. Přesto však nedocházelo k opětovnému vysrážení barviva během sušení. Těmito experimenty došlo k ujištění, že problémem byla kombinace barviva a polymeru. Přesto se však z celkového úhlu pohledu nejlépe jevila právě ta kombinace modrého barviva 1 s roztokem polymeru E.

#### *Modré barvivo 2*

S připraveným bezvodým roztokem tohoto barviva byla připravena kompozice s roztokem polymeru E. Roztok měl modrou barvu, avšak po natažení došlo ke změně barvy z modré přes zelenou do žluté. Ani úpravou pomocí kalibračních činidel nedošlo ke stabilizaci. Byly vyzkoušeny jiné polymerní základy, které se však zachovaly úplně stejně, tedy po zasušení kompozice získala žlutou barvu. Z tohoto důvodu bylo toto barvivo jako nevhodné pro účely světelného dozimetru.

#### *Modré barvivo 3*

Připravený vodný roztok tohoto barviva byl přidávám do různých polymerních základů. Vrstvy připravené z kompozic s roztokem polymeru E, roztokem polymeru D a roztokem polymeru G měly pěkně sytou barvu, avšak při expozici nedocházelo k žádné barevné změně. Pro aktivaci reakce byla do kompozic přidávána kalibrační činidla, která měnila vlastnosti roztoků, avšak bez úspěchu. Dále byl testován přírůstek práškového plniva A ve snaze narušit hladkou vrstvu, učinit ji více pórovitou a napomoci reakci, avšak bez výsledku. Navíc byla vrstva vzorku drsná a měla tendenci praskat a odlupovat se, což zachycuje přiložený obrázek (Obrázek 35).

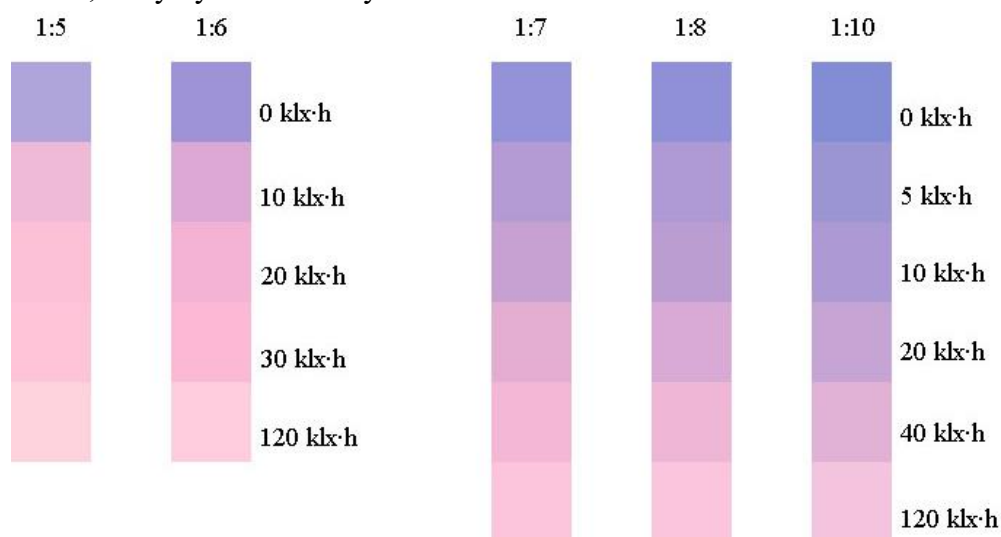


Obrázek 35 – Fotografie vzorku s přidavkem práškového plniva A z mikroskopu

#### **4.2.3.2 Poměr složek**

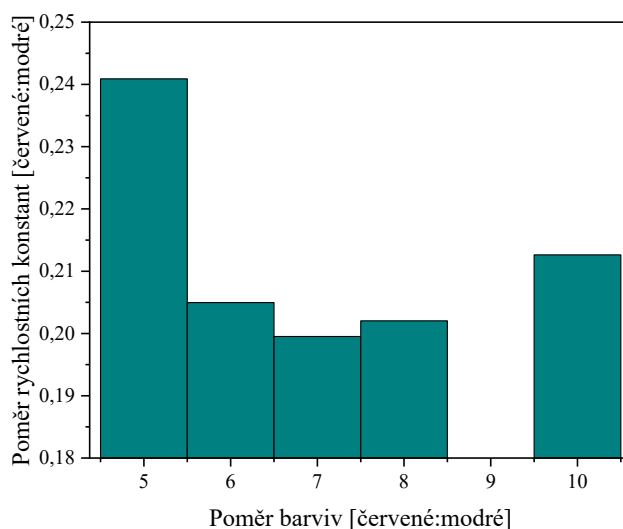
Vzhledem k tomu, že kombinace červeného barviva 1 a modrého barviva 1 v roztoku polymeru E se jevila i přes problémy jako nejvhodnější, bylo nutné zoptimalizovat jejich poměr tak, aby počáteční barva kompozice byla co nejvíce modrá a tedy barevný přechod dozimetru výrazný. Po hledání optimální koncentrace polymeru bylo nutné nalézt ten správný poměr

modrého ku červenému barvivu. Poměr barviv byl nakonec testován na nejvíce koncentrovaném roztoku polymeru E, tedy 14%, u kterého se předpokládalo, že pojme nejvíce barviv. Do kádinky byl nejdříve navážen roztok polymeru E, do kterého bylo ze zásobních roztoků přidáno odstředěné modré barvivo 1, červené barvivo 1 a kalibrační činidlo D. Byly testovány poměry barviv červené:modrému v poměru 1:5, 1:6, 1:7, 1:8 a 1:10. U méně koncentrovaného roztoku polymeru E by takto velké množství barviv nebylo možné použít, avšak při použití 14% roztoku polymeru E vše nasvědčovalo, že i poměr 1:10 je vhodný. Barevný přechod všech vzorků byl z modré, přes fialovou do růžové, přičemž bylo exponováno intenzitou osvětlení 5000 lx. Vrstva s největším obsahem modrého barviva byla dle očekávání nejmodřejší. Avšak změna barvy byla vizuálně nejpomalejší. Přestože byla nejpomalejší, stále byla tato barevná změna velmi rychlá a navíc po expoziční dávce 40 klx·h srovnatelná s ostatními kompozicemi o různých poměrech barviv. Vytvořené barevné stupnice jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 36). Důvod, proč docházelo k rychlejšímu vyblednutí dozimetrů do růžové u nižších poměrů barviv je ten, že kompozice se tolik nenařadí (přídavkem barviv ze zásobních roztoků). Všechny takto připravené dozimetry by bylo možné využít pro extrémně citlivé artefakty. Nejlépe odlišitelné barevné stupně jsou však při nejvyšším poměru barviv, který byl následně využíván.



Obrázek 36 – Barevné stupnice vzorků s odlišným poměrem barviv

Také byly při tomto experimentu počítány rychlostní konstanty pro jednotlivá barviva. Vypočtené rychlostní konstanty červeného barviva 1 a modrého barviva 1 byly dány do poměru (červené:modré) a jejich grafická závislost je zobrazena na obrázku (Obrázek 37). Z grafické závislosti je patrné, že při poměru 1:5, kdy je v kompozici nejméně modrého barviva, dochází k nejpomalejšímu blednutí modrého barviva a naopak k nejrychlejšímu při poměru 1:7.



Obrázek 37 – Grafická závislost poměrů rychlostních konstant odbarvení barviv jednotlivých testovaných kompozic

#### 4.2.3.3 Dílčí závěr

Z otestovaných nových světlocitlivých barviv se ani jedno neukázalo, jako vhodné pro naše účely. Buď docházelo k barevné změně již při přípravě vrstev, což se nepovedlo stabilizovat, a nebo nedocházelo k téměř žádné barevné změně, což dokládají barvové odchylky ( $\Delta E_{ab}^*$ ) uvedené v tabulce (Tabulka 18). Barviva, která neměnila barvu během nanášení a byla dostatečně výrazná, byly červené barvivo 3 a modré barvivo 3. Jejich nevýhodou byla malá nebo žádná změna barvy. Přestože se nepovedlo najít alternativní barviva pro účely světelného dozimetru, byla nalezena stabilní barviva, která by případně mohla být využita jako stabilní složka v kompozici, tedy mohly by posloužit jako „barevné pozadí“.

Tabulka 18 – Barvové odchylky otestovaných barviv

Použité barvivo	$\Delta E_{ab}^*$ po expozici 100 klx·h
Červené barvivo 2	1,1
Červené barvivo 3	3,5
Červené barvivo 4	0,2
Modré barvivo 3	0,8

Byl vytvořen nový zásobní roztok modrého barviva 1 tak, aby nebyl přesycený, ale blízký nasycení, za pomoci odstředění. Dále bylo s tímto odstředěným zásobním roztokem pracováno. Byly testovány poměry barviv v kombinaci s roztokem polymeru E. Z předchozích experimentů bylo známo, že za určitým poměrem barviv červeného barviva 1 ku modrému barvivo 1 již nelze zajít, jelikož dochází k změně barvy při sušení. Vznikají ve vrstvě „mapy“ a nehomogenní místa. Tento „kritický“ poměr barviv je nižší u méně koncentrovaných roztoků polymeru E, jelikož kompozice již tak velké množství barviva není schopna pojmout. Kvůli výrazné barvě vrstvy proto byla snaha využívat ten nejkonzentrovější roztok polymeru E.

#### 4.2.4 Škálování do poloprovozních jednotek

Přes některé nepříjemnosti byla vybrána kompozice, která se jevila jako nejvhodnější pro poloprovozní testování. Přestože zde byla hlavním požadavkem funkčnost, rychlost barevné změny a také stálost, bylo nutné se při převodu do poloprovozního stroje zaměřit i na jiné aspekty. Významnou roli zde hrála rychlost zasušení, která je klíčová. Natištěná vrstva se zde navíjí na válec a při nezasušení vrstvy dochází ke slepení, tedy ke zničení. Stabilita kompozice během dlouhodobějšího stání (bez mechanického namáhání). Při tisku zůstává kompozice v nádobě po dobu několika desítek minut až hodiny, je tedy potřeba zajistit její stabilitu. Ale také možnosti čištění součástí stroje, které přišly do kontaktu s kompozicí. Vybraná kompozice byla stála i při dlouhodobějším stání, což bylo ověřeno nanášením vrstev pomocí Bakerova pravítka v den přípravy kompozice a několik dní po nanesení kompozice. Výhodou této kompozice byla rychlost zasušení, která byla rychlejší jak 3 minuty při teplotě 100 °C. A v neposlední řadě bylo obrovskou výhodou ředitelnost s vodou, tedy omyvatelnost součástí poloprovozního stroje.

Aby bylo možné spustit poloprovozní R2R stroj, bylo zapotřebí větší množství kompozice, než je mrtvý objem slotu. Oproti původním kompozicím, které byly připravovány pro použití v laboratorním měřítku, byly připravovány roztoky o třicetinásobném množství, což odpovídá asi 156 g kompozice. Navažovaná množství jsou uvedena v tabulce (Tabulka 6), přičemž optimální kompozice byla s 10% roztokem polymeru E ve směsném rozpouštědlo o poměru 1:1 (rozpuštědlo D a ethanol). Toto množství zajistilo dostatečný prostor k tomu, aby byly vyzkoušeny různé průtoky kompozice i rychlosti odvíjení fólie. Celkově však bylo většinou natištěno pouze 7 metrů.

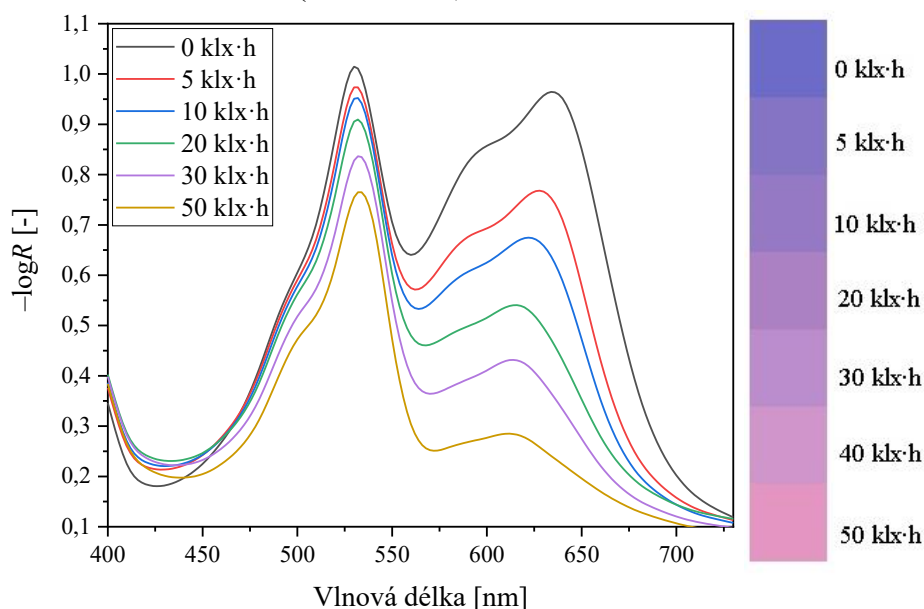
Vzhledem k tomu, že celková hmotnost kompozice byla ještě v nosnosti analytických vah, byly všechny složky navažovány do plastové kádinky na čtyři desetinná místa. Pokud by bylo potřeba připravovat větší množství, přičemž by docházelo k přesahování nosnosti vah, bylo by nutné alespoň kalibrační činidlo D navažovat na analytických vahách.

Po namíchání kompozice byla pravidelně prováděna kontrola viskozity za pomoci výtokového pohárku. Následně již byla tato technika využívána k porovnávání výtokových dob z výtokových pohárků při použití trysky číslo 4. S touto tryskou se výtoková doba pohybovala v rozmezí 72,5–73,5 sekund. Výpočtem byla stanovena kinematická viskozita  $\nu = 95,9\text{--}98,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Během tisku na poloprovozním stroji byly upravovány parametry materiálové tiskárny. Z počátku bylo tištěno se zdvihem slotu 200–250  $\mu\text{m}$ , avšak tento zdvih slotu způsoboval nehomogenitu ve vrstvě. Proto byl tento parametr upraven na 500  $\mu\text{m}$ , který se ukázal jako bezproblémový. Pouze z počátku tisku bylo třeba zajistit, aby se vytvořila jednolitá padající clona. Nastavení horkovzdušné sušárny bylo nastavováno z počátku na 100 °C, stejně jako tomu bylo při ovrstvování v laboratorním měřítku. Avšak tato teplota se ukázala jako nízká při vyšších rychlostech odvíjení fólie. Proto byl tento parametr upravován až na 130 °C. Při této teplotě bylo možné vrstvy zasušit do rychlosti odvíjení fólie 0,25 m/min a průtoku kompozice 170 %. Tenze fólie byla nastavena na 15 N, což způsobovalo dostatečné napnutí fólie, ale zároveň ji při navíjení příliš neutahovala, tedy nedocházelo k poškození natištěné vrstvy. Opracovávání substrátu za pomoci korónového výboje se ukázalo jako nemožné, jelikož

při tom dochází k tvorbě ozonu, který reaguje s tištěnou vrstvou a mění její barvu z modré na růžovou. Přestože docházelo k odsávání vzduchu ze stroje, množství ozonu zde bylo značné. Podmínky v laboratoři byly upraveny tak, aby bylo při tisku v místnosti co možná nejméně viditelného světla. Prosklené stěny poloprovozního stroje byly zastíněny.

Vzhledem k tomu, že tloušťka vrstvy u dozimetru pro viditelné světlo nehraje až tak významnou roli, byly testovány takové průtoky kompozice a rychlosti odvíjení fólie, aby vrstva vizuálně byla barevně výrazná, tedy dostatečně silná, ale zároveň aby se stihla zasušit a nebyla příliš silná. U příliš silných vrstev docházelo k tomu, že při exponování nebledly do světla růžova, ale spíše do fialovo-růžova. Naopak velmi slabá vrstva měnila svou barvu extrémně rychle. Jako optimální kombinace parametrů tisku (při které došlo k zasušení a nejlepší barevné změně) byla rychlost odvíjení fólie 0,15 m/min s průtokem kompozice 130 %, což dle rovnice (9) odpovídá nanášenému objemu 2,2 cm<sup>3</sup>/min. Spektra a barevná stupnice je zobrazena na obrázku (Obrázek 38).



Obrázek 38 – Reflektanční spektra dozimetru pro viditelné světlo s barevnou stupnicí (130%; 0,15 m/min)

#### 4.2.5 Test skladovatelnosti

Dozimetry pro viditelné světlo byly podrobeny teplotnímu testu (3.8.1). Vzhledem k tomu, že vzorky jsou citlivé na světlo, byl tento test proveden za temnostní fáze. Během testování byly vzorky umístěny do uzavíratelných sáčků, ve kterých by byly skladovány včetně etalonu a návodu. Vzorky byly vystaveny různým teplotám, a to 75, 85, 95 a 105 °C po dobu 4 hodin. Vzorky byly odebírány v intervalu po 1 hodině.

Bylo zjištěno, že při nejvyšší teplotě (ke které by v reálných podmínkách nikdy nedošlo) došlo ke změně barvy po expozici teplem a pouze mírnému urychlení reakce. U nižších teplot byla tato barevná změna podstatně nižší a rychlost reakce podobnější té, bez tepelné expozice. Vzniklé barvové odchylky ( $\Delta E_{ab}^*$ ) byly vypočítány z rozdílu naměřených souřadnic  $L^*a^*b^*$  před tepelnou expozicí a po ní, jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 19). V tabulce jsou uvedeny jak vzorky, které byly testovány bez podlepení, tak s podlepením oboustrannou lepící páskou,

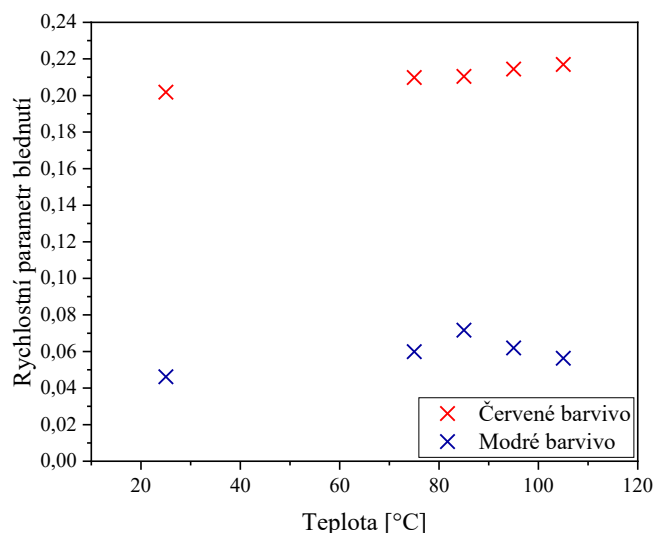
kteřou byly také finalizovány tyto dozimetry. Porovnáním těchto vzorků je patřné, že mezi podlepenými a nepodlepenými vzorky není téměř žádný rozdíl.

Tabulka 19 – Teplotní test, barvové odchylky

Nepodlepené vzorky			Podlepené vzorky		
Teplota [°C]	Doba tepelné expozice [hod]	$\Delta E_{ab}^*$	Teplota [°C]	Doba tepelné expozice [hod]	$\Delta E_{ab}^*$
105	1	5,43	105	1	6,25
	2	8,58		2	10,09
	3	12,39		3	13,48
	4	16,30		4	16,58
95	1	1,99	95	1	1,82
	2	3,09		2	3,33
	3	4,31		3	4,93
	4	5,80		4	6,31
85	1	1,25	85	1	1,39
	2	2,10		2	2,07
	3	2,77		3	2,45
	4	3,09		4	2,81
75	1	0,56	75	1	1,06
	2	1,23		2	0,39
	3	1,68		3	0,78
	4	0,88		4	0,92

Kromě barvových odchylek byly vypočítány rychlostní parametry blednutí. Tento parametr byl vypočítán tak, že byly poděleny naměřené hodnoty optické hustoty po 4 hodinách světelné expozice a před světelnou expozicí ve 3 hodinách tepelné expozice. Tato relativní spektrální optická hustota byla následně podělena časem světelné expozice (tedy 4 hodinami), čímž byl získán rychlostní parametr blednutí. Závislost tohoto parametru na teplotě je zobrazen na obrázku (Obrázek 39). Z tohoto grafu vyplívá, že rychlost blednutí se s tepelnou expozicí pouze velmi mírně zvyšuje.

Dle těchto vypočtených hodnot by se dozimetry měly skladovat při nižší teplotě než 85 °C. Pokud by došlo k vystavení dozimetrů vyšší teplotě, mohlo by docházet k mírnému urychlení reakce. Avšak urychlení reakce pouze varuje uživatele dříve, což je vhodné.

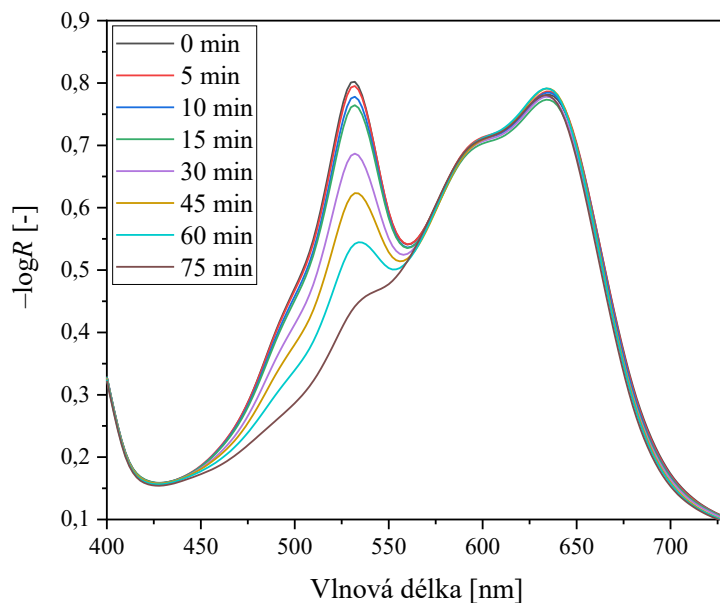


Obrázek 39 – Grafická závislost rychlostního parametru blednutí na teplotě

#### 4.2.6 Ozonový test

Dozimetry pro viditelné světlo byly podrobeny ozonovému testu (3.8.2). Pro tyto testy byly využity vzorky, které byly natištěny za pomoci techniky slot-die s průtokem kapaliny 130 % a rychlostí odvíjení fólie 0,15 m/min. Toto nastavení odpovídá vypočtenému nanášenému objemu 2,2 cm<sup>3</sup>/min. Při těchto testech byl nastaven průtok vzduchu tak, aby byla absorbance při vlnové délce 254 nm rovna 0,05, což odpovídá 80 mg/m<sup>3</sup> koncentraci ozonu. Reflektanční spektra vzorků dozimetrů byla měřena před a po expozici ozonem v jednotlivých časech.

Byly provedeny dva typy testů. V prvním testu byla pozorována pouze změna barvy vlivem ozonu. Dozimetr byl umístěn do ozonovací aparatury, kde byl exponován. Tímto testem bylo zjištěno, že červené barvivo 1 velmi reaguje s ozonem, zatímco modré barvivo 1 na ozon vůbec nereaguje. To dokládají změřená spektra (Obrázek 40). Z tohoto grafu je patrné, že při expozici ozonem docházelo k poklesu červeného barviva 1 až do jeho úplného vymizení.



Obrázek 40 – Reflektanční spektra dozimetru pro viditelné záření, exponování ozonem

Druhý typ test probíhal tak, že se do ozonovací aparatury umístilo sedm vzorků, které byly exponovány. Po každém času byl vyjmut z aparatury jeden vzorek, bylo změřeno jeho spektrum a následujícího dne byl vzorek podroben světelnému stárnutí. Bylo zjištěno, že při kratších časech působení dochází ke změně barvy expozicí ozonu, avšak tato změna není trvalá. Vzorek byl měřen následujícího dne (po expozici ozonem) před světelnou expozicí a bylo vidět, že dozimetr nabyl téměř stejné barvy jako před expozicí ozonem. Avšak při expozici ozonem delší jak 45 minut, což odpovídá dávce ozonu  $60 \text{ mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ , již nedochází k návratu barvy do následujícího dne.

Avšak použitá koncentrace ozonu, které byly dozimetry vystaveny je  $4000\times$  větší, jak normální koncentrace ozonu. Tedy k tomu, aby došlo k úplnému vymizení červeného barviva 1 z dozimetru by došlo za normálních podmínek přibližně za 7,5 měsíce. Naše dozimetry jsou však podstatně citlivější a tak dlouho by nebyly společně s artefaktem vystavovány.

#### **4.2.6.1 Dílčí závěr**

Připravené vzorky, které se jevily jako nejvhodnější pro účely dozimetru pro viditelné světlo byly podrobeny dvěma testům, které měly otestovat jejich stabilitu. Z testu skladovatelnosti bylo zjištěno, že dozimetry vystavené velmi vysoké teplotě podléhají změně. Při vysoké teplotě dochází ke změně počáteční barvy. Avšak výrazná změna nastává pouze nad  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dozimetry byly po vystavení teplu exponovány pod LED svítidlem. Při vyšších teplotách také dochází k urychlení rychlosti reakce, avšak k pouze minimálnímu. Skvělým zjištěním bylo také to, že podlepené vzorky se chovaly stejně, jako nepodlepené lepicí páskou. Tedy při vyšší teplotě nedocházelo k reakcím dozimetru a lepidla v pásce. Ze získaných informací bylo vyhodnoceno, že dozimetry nesmí být vystavovány vyšší teplotě jak  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . K této teplotě by však v reálných podmínkách nemělo nikdy dojít. Zjištění, že vyšší teplota mírně urychluje reakci je v našem případě v podstatě výhodná, jelikož takové dozimetry by pouze varovaly uživatele dříve.

Vybrané vzorky byly umístěny do ozonovací aparatury, kde proběhly dva typy testů. Velmi rychle bylo zjištěno, že dochází ke změnám barvy vlivem účinků ozonu. Konkrétně docházelo k blednutí červeného barviva 1, které je součástí dozimetru. Bylo zjištěno, že při krátkých dobách vystavení ozonu dochází k návratu barvy, pokud je dozimetr v normálním prostředí. Avšak při vysokých dávkách dochází k vyblednutí červeného barviva 1 nevratně. Aby došlo k úplnému vymizení červeného barviva 1 z dozimetru, trvalo by to za běžných podmínek přibližně 7,5 měsíce. Z těchto poznatků bylo usouzeno, že i přes to, že známé účinky ozonu na dozimetry pro viditelné světlo, jsou tyto dozimetry dobře použitelné. Umělecká díla stejně jako dozimetr, podléhají také poškození vlivem ozonu. Všechny tyto destruktivní faktory jsou kumulativní a jejich působení se sčítá. Stejně faktory v muzeích a galeriích působí pak na dozimetry i na umělecké díla. Případná rychlejší změna barva dozimetru tedy upozorní na možné rychlejší poškození artefaktu, což je výhodné.

## 4.3 Dozimetr pro UV záření

### 4.3.1 Výchozí stav

Diplomová práce navazuje na předchozí experimenty<sup>51</sup>. Byly vyvíjeny dva typy UV dozimetrů, jelikož každá osoba má jinak citlivou kůži na sluneční záření, což se odvíjí od její pigmentace. Dle dermatologů byly lidé rozděleni dle citlivosti kůže do několika kategorií, které jsou nazvány fototypy. Pro naše podmínky jsou nejtypičtější fototypy I–IV. Z tohoto důvodu bylo třeba zoptimalizovat dva typy dozimetrů s rozdílnou citlivostí na UV záření. Pro ty, kteří mají citlivější kůži a jsou tedy náchylnější ke spálení, byl vyvíjen vysocecitlivý UV dozimetr. Tento dozimetr je vhodný pro fototyp I a II. Pro osoby, které mají méně citlivou kůži ke spálení, byl vyvíjen nízkocitlivý UV dozimetr. Tento dozimetr je vhodný pro fototyp III a IV.

#### 4.3.1.1 Vysocecitlivý dozimetr pro UV záření

Po dokončení optimalizace pro vysocecitlivý UV dozimetr kompozice obsahovala červené barvivo 8, vodu, TiO<sub>2</sub> disperzi, kalibrační činidlo C, roztok polymeru A, kalibrační činidlo A a kalibrační činidlo B. Navažované hmotnosti jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 20).

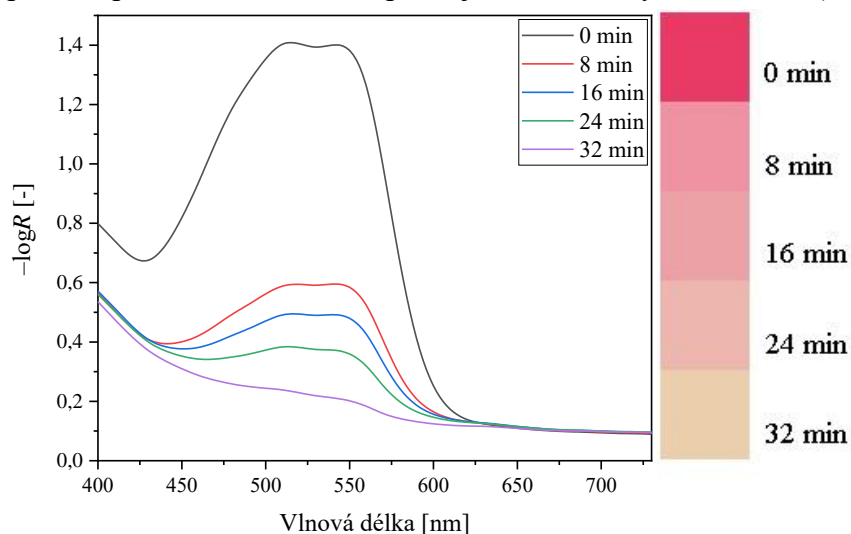
Nejdříve bylo naváženo červené barvivo 8, které bylo v nasyceném vodném roztoku, následně byla přidána voda, TiO<sub>2</sub> disperze a kalibrační činidlo C. K této směsi byly přidány skleněné kuličky o průměru 1,3 mm, které sloužily jako mlecí tělíska. Za pomoci hřidelové míchačky s lopatkovým míchadlem byla směs míchána po dobu 10 minut o rychlosti otáčení 100 otáček/min. Následně byl k této směsi (včetně mlecích tělísek) přidán roztok polymeru A, kalibrační činidlo A a kalibrační činidlo B. Do směsi byly přidány další skleněné kuličky o průměru 1,3 mm a kompozice byla pomocí hřidelové míchačky míchána dalších 10 minut o rychlosti otáčení 300 otáček/min. Mlecí kuličky byly ze směsi odstraněny za pomoci polypropylenového sítka. Takto připravená kompozice byla určena k okamžitému použití.

Tabulka 20 – Navažované hmotnosti jednotlivých chemikálií

Chemikálie	Navážky [g]
Červené barvivo 8	0,675
Kalibrační činidlo C	0,375
Voda	1,810
TiO <sub>2</sub> disperze	7,500
Roztok polymeru A	7,500
Kalibrační činidlo A	7,050
Kalibrační činidlo B	1,170

Kompozice byla ovrstvována za pomoci Bakerova pravítka o tloušťce mokré vrstvy 90 μm, což dle předchozí optimalizace byla ideální tloušťka vrstvy. Vrstvy byly následně sušeny na 100 °C po dobu 3 minut. Zasušené vzorky byly skladovány ve tmě. Vzorky byly exponovány v přístroji Q-SUN o spektrální intenzitě záření 0,47 W/m<sup>2</sup>·nm při vlnové délce 340 nm. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách, které odpovídají ½ SED, aby byla kontrolována barevná změna. Barevná změna přecházela z růžové přes světle růžovou do žluté.

K této změně docházelo po dávce odpovídající 2 SED. Tuto barevnou změnu zachycují Reflektanční spektra i přiložená barevná stupnice jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 41).



Obrázek 41 – Reflektanční spektra vysocitlivého dozimetru pro UV s barevnou stupnicí

#### 4.3.1.2 Nízkocitlivý dozimetr pro UV záření

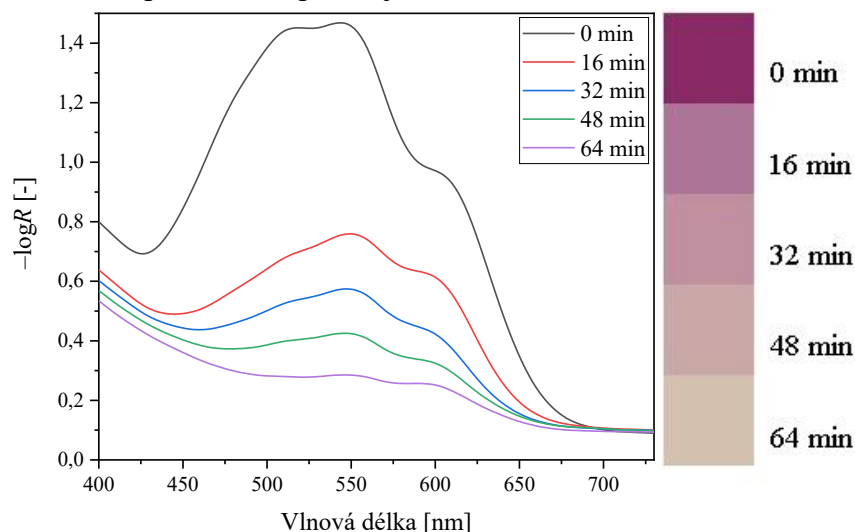
Po dokončení optimalizace nízkocitlivého UV dozimetru kompozice obsahovala červené barvivo 8 a fialové barvivo, vodu, TiO<sub>2</sub> disperzi, kalibrační činidlo C, roztok polymeru A, kalibrační činidlo A a kalibrační činidlo B. Navažované hmotnosti jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 21).

Nejdříve bylo naváženo červené a fialové barvivo, které byly v jednotlivých nasycených vodných roztocích, následně byla přidána voda, TiO<sub>2</sub> disperze a kalibrační činidlo C. K této směsi byly přidány skleněné kuličky o průměru 1,3 mm, které sloužily jako mlecí tělíska. Za pomoci hřídelové míchačky s lopatkovým míchadlem byla směs míchána po dobu 10 minut s rychlostí otáčení 100 otáček/min. Následně byl k této směsi (včetně mlecích tělísek) přidán roztok polymeru A, kalibrační činidlo A a kalibrační činidlo B. Do směsi byly přidány další skleněné kuličky o průměru 1,3 mm a kompozice byla pomocí hřídelové míchačky míchána dalších 10 minut s rychlostí otáčení 300 otáček/min. Mlecí kuličky byly ze směsi odstraněny za pomoci polypropylenového sítky. Takto připravená kompozice byla určena k okamžitému použití.

Tabulka 21 – Navažované hmotnosti jednotlivých chemikálií

Chemikálie	Navážky [g]
Červené barvivo 8	0,675
Fialové barvivo	0,225
Kalibrační činidlo C	0,375
Voda	1,810
TiO <sub>2</sub> disperze	7,500
Roztok polymeru A	7,500
Kalibrační činidlo A	7,050
Kalibrační činidlo B	1,170

Kompozice byla ovrstvována za pomoci Bakerova pravítka o tloušťce mokré vrstvy 90  $\mu\text{m}$ , což dle předchozí optimalizace byla ideální tloušťka vrstvy. Vrstvy byly následně sušeny na 100 °C po dobu 3 minut. Zasušené vzorky byly skladovány ve tmě. Vzorky byly exponovány v přístroji Q-SUN o spektrální intenzitě záření 0,47  $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{nm}$  při vlnové délce 340 nm. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách, které odpovídají 1 SED, aby byla kontrolována barevná změna. Barevná změna přecházela z fialové, přes růžovou do žluté. K této změně docházelo po dávce odpovídající 4 SED.



Obrázek 42 – Reflektanční spektra nízkocitlivého dozimetru pro UV s barevnou stupnicí

### 4.3.2 Optimalizace filmotvorného základu

Vzhledem k tomu, že bylo nutné hledat náhradní varianty základů kompozice, byl také hledán vhodný polymer. Při zachování všech ostatních složek i jejich poměrů byl roztok polymeru A nahrazen jiným polymerním roztokem.

#### 4.3.2.1 Roztok polymeru D

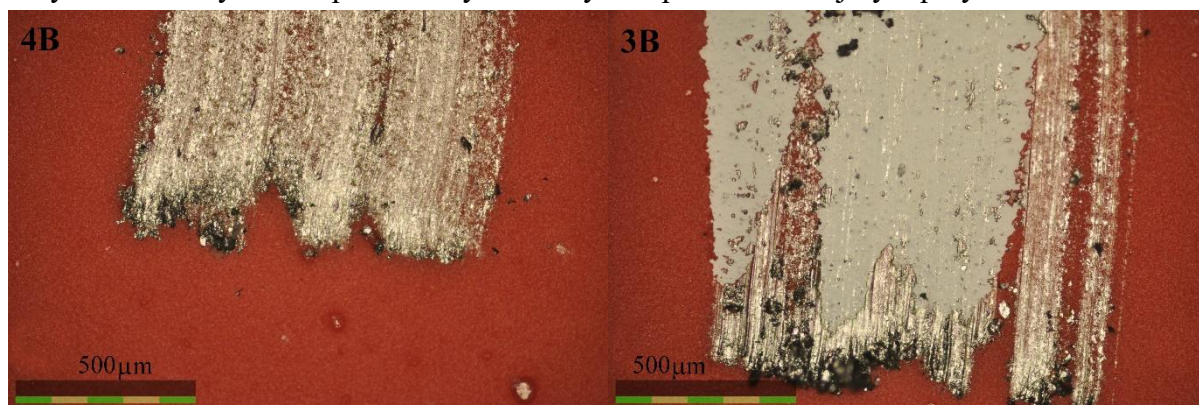
Roztok polymeru A byl nahrazen roztokem polymeru D. Během tvoření kompozice docházelo po přidavku polymeru ke srážení, avšak zdánlivou sraženinu bylo možné rozmíchat. Pro nanášení byla kompozice dost hustá a bylo by ji pro případné další nanášení naředit. Byla připravena vrstva o tloušťce mokré vrstvy 90  $\mu\text{m}$ . Po ozáření takovýchto vrstev docházelo ke změně barvy stejně, jako tomu bylo u klasické (základní) kompozice. Avšak bylo zjištěno, že dochází k výrazným změnám barvy a smývání kompozice při styku s vodou. Takováto kompozice by musela být převrstvena nějakým vhodným polymerním roztokem.

S roztokem polymeru D byl proveden tužkový test. Tvrdost vrstvy byla ohodnocena stupněm 4B. Tedy vrstva byla velmi měkká. Mechanická odolnost byla nízká. Zároveň byl proveden mřížový test, při kterém byla do vrstvy vytvořena mřížka. Byla využita adhezivní páska o přilnavosti 4,3 N/cm, která způsobila pouze mírné poškození na místech řezů. Toto poškození odpovídalo stupni ISO 1.

#### 4.3.2.2 Roztok polymeru E

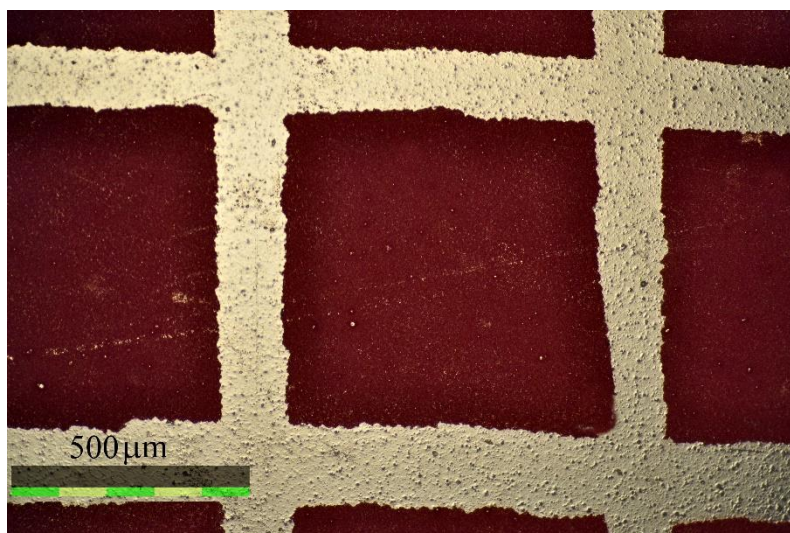
Dále byl testován roztok polymeru E o různých koncentracích. Při přípravě kompozice bylo postupováno jako při přípravě základní kompozice. Opět byly zachovány poměry všech složek, přičemž byl roztok polymeru A nahrazen roztokem polymeru E. Při využití 13% roztoku polymeru E byla kompozice velmi hustá a bylo problematické ji nanášet pomocí Bakerova natahovacího pravítka. Přidáním vody či jiného rozpouštědla do kompozice docházelo k tomu, že sice bylo možné kompozici lépe nanášet, avšak při ozařování nedocházelo ke změně barvy z růžové do žluté, ale pouze do světle růžové. Barevný přechod tedy nebyl tak výrazný. Bylo předpokládáno, že to bylo způsobeno tím, že vrstvy byly příliš silné. Při využití 10% roztoku polymeru E bylo možné kompozici lépe nanášet. Připravené vrstvy však měnily barvu podstatně rychleji. Ke změně do žluté barvy docházelo již po dávce odpovídající 1 SED. Z tohoto důvodu bylo nutné zoptimalizovat poměry jednotlivých složek, aby se docílilo optimálního barevného přechodu.

Záměna roztoku polymeru A za roztok polymeru E se jevil jako dobrá alternativa. Z tohoto důvodu byly hledány optimální množství kalibračního činidla C nebo barviva, což pak zapříčiňovalo ten správný barevný přechod. Optimalizace probíhala jak u vysocecitlivého tak nízkocitlivého UV dozimetru. Avšak stejně jako u roztoku polymeru D i roztok polymeru E nebyl voděodolný. Tento problém by se dal vyřešit převrstvením jiným polymerním roztokem.



Obrázek 43 – Tužkový test – vysocecitlivý dozimetr s roztokem polymeru E

S roztokem polymeru E byl proveden tužkový test (Obrázek 43). Tvrdost vrstvy byla ohodnocena stupněm 4B. Tedy vrstva byla poměrně měkká a lehce poškoditelná. Zároveň byl proveden mřížový test (Obrázek 44), při kterém byla do vrstvy vytvořena mřížka. Byla využita adhezivní páska o přilnavosti 4,3 N/cm, která nezpůsobovala žádné poškození vrstvy a byla vyhodnocena na stupeň ISO 0. Tento výsledek znamenal vynikající přilnavost vrstvy k povrchu.



Obrázek 44 – Mřížkový test – vysocecitlivý dozimetr s roztokem polymeru E

Tyto testy byly provedeny také s původním polymerním základem, s roztokem polymeru A. Tvrdost vrstvy byla ohodnocena stupněm 4B. Vrstva byla poměrně měkká a bylo ji snadné narušit. V mřížkovém testu byla využita adhezivní páska o přilnavosti 4,3 N/cm, která způsobovala velké poškození vrstvy a odpovídala tak stupni ISO 5. Byla využita méně adhezivní páska 3,6 N/cm, která způsobovala poškození odpovídající stupni ISO 3. Méně adhezivní páska 3,2 N/cm způsobovala poškození odpovídající stupni ISO 2. K žádnému poškození nedošlo při využití adhezivní pásky o přilnavosti 0,8 N/cm.

### 4.3.3 Optimalizace funkčních složek

#### 4.3.3.1 Barviva

Při přípravě dozimetrů bylo vycházeno z předchozí optimalizace, přesto však bylo třeba testovat nová barviva, která by bylo možné také využít pro přípravu UV dozimetrů. Byla vytypována různá barviva, která byla následně testována v kompozicích samostatně či v kombinaci s jinými barvivy, aby bylo dosaženo výrazného barevného přechodu. Dalším parametrem, na který byl brán ohled, byl fakt, aby barviva nebyla toxická, jelikož dozimetry budou využívat i malé děti pro ochranu před slunečním zářením. Ve všech kompozicích byl zachovávan poměr složek, jako je uvedeno v tabulce (Tabulka 7), pouze bylo zaměňováno červené barvivo 8 za jiné.

#### Červené barvivo 2

Byl připraven vodný zásobní roztok černého barviva 2, který byl následně přidáván do základní kompozice a nahrazoval zde červené barvivo 8. Toto barvivo tvořilo sytě červenou barvu kompozice. Při zachování poměrů všech složek i tloušťky vrstvy, kompozice bledla velmi rychle. Docházelo ke změně barvy z červené do žluté již po menší dávce záření než  $\frac{1}{2}$  SED.

Byla snaha připravit takovou vrstvu, která by měnila barvu po delším intervalu. Tloušťka vrstvy však zde nehrála příliš velkou roli a rychlost změny barvy byla stále příliš rychlá. Takto rychlou změnu by bylo možné využít pro přípravu extrémně citlivého dozimetru na UV záření. Případně by bylo třeba zoptimalizovat poměr složek a množství přidávaného kalibračního činidla C.

### *Červené barvivo 5*

Byl připraven vodný zásobní roztok tohoto barviva, který byl přidán do základní kompozice a nahrazoval tam tak červené barvivo 8. Toto barvivo mělo v kompozicích červeno-fialovou barvu. Při zachování poměrů všech složek tato kompozicebledla pomaleji. Měnila barvu přes světle růžovou do žluté. Vzhledem k tomu, že změna barvy byla pomalejší, bylo dávkováno méně barviva ze zásobního roztoku. Reakce pak probíhala rychleji a při zachování stejné tloušťky mokré vrstvy jako při přípravě vysocecitlivého UV dozimetru, docházelo k požadované změně. Tedy červené barvivo 5 v kompozici reagovalo dle našich požadavků, barevná změna byla výrazná a dobře optimalizovatelná.

Bohužel se u těchto kompozic vyskytl problém. Bylo zjištěno, že připravené vrstvy s časem stárnou. Ozářením připravených vrstev již po několika dnech od nanesení dochází k změnám rychlosti reakce. Z tohoto důvodu bylo toto barvivo vyhodnoceno jako nevhodné pro účely UV dozimetru.

### *Červené barvivo 6*

Připravený vodný zásobní roztok červeného barviva 6 byl přidáván do základní kompozice a nahrazoval červené barvivo 8. Během přípravy kompozice docházelo ke změně barvy po přidávku kalibračního činidla A z červené do oranžové. Připravené vrstvy pak měly oranžovo-béžovou barvu a při ozařování nedocházelo k žádné barevné změně. Byla snaha upravit kompozici pomocí kalibračních činidel, avšak bez úspěchu. Toho barvivo bylo vyhodnoceno jako nevhodné pro účely UV dozimetru.

### *Červené barvivo 7*

Byl připraven vodný roztok červeného barviva 7, který byl přidáván do základní kompozice a nahrazoval červené barvivo 8. Kompozice měla červeno-růžovou barvu. Poměry všech složek byly zachovány, vrstvy byly světle růžové. Ozářením měnily barvu z růžové do žluté již po ½ SED.

Snaha o zpomalení změny barvy vedla k tvorbě silnější vrstvy. Přestože byla připravená vrstva o tloušťce mokré vrstvy 150 μm, nedocházelo k výraznému zpomalení reakce. Takovouto rychlou změnu by bylo možné využít pro přípravu extrémně citlivého dozimetru na UV záření, případně by bylo třeba zoptimalizovat poměr složek a množství přidávaného kalibračního činidla C.

### *Modré barvivo 3*

Připravený vodný zásobní roztok tohoto barviva byl přidáván do základní kompozice a nahrazoval tam červené barvivo 8. Poměry všech složek byly zachovány, avšak kompozice měla velmi světlou modrou barvu. Proto byla koncentraci barviva upravována tak, aby došlo k tvorbě sytější barvy. Vzhledem k poněkud nízké rozpustnosti modrého barviva 3, bylo nutné přidávat větší množství ze zásobního roztoku. Aby byly zachovány poměry, zásobní roztok z velké části nahrazoval přidávanou destilovanou vodu. Počáteční barva kompozice byla výraznější a konzistence kompozice byla zachována. Avšak jak bylo následně zjištěno, do kompozic nebylo možné přidávat barvivo pro zvýraznění barvy neustále. Při nízkých koncentracích docházelo k blednutí vrstev z modré do žluté, avšak čím tlustší byla vrstva či čím

více tam bylo barviva, tím menší byla barevná změna. Nakonec nedocházelo ani k barevné změně do žluté barvy a vrstva byla stabilně modrá. Tedy modré barvivo 3 by mohlo být využito pouze v nižších koncentracích, kdy by změna barvy byla ze světle modré do žluté, případně ve vysokých koncentracích jako modré pozadí ve vrstvách.

#### *Modré barvivo 4*

Byl připraven vodný zásobní roztok modrého barviva 4, který byl následně přidáván do základní kompozice a nahrazoval červené barvivo 8. Poměry všech složek byly zachovány včetně tloušťky připravované vrstvy. Barva vrstvy byla modrá, dostatečně výrazná, avšak při ozařování docházelo ke změně barvy z modré do žluté již po ½ SED. Z tohoto důvodu bylo přidáváno do kompozice větší množství barviva jako v té původní. Aby byly zachovány poměry, zásobní roztok z části nahrazoval i přidávanou vodu. Tím bylo zajištěno, že konzistence kompozice zůstávala stále stejná. Přestože bylo zvýšeno množství přidávaného barviva, vrstvy bledly stále rychle. Barva vrstvy se měnila z tmavě modré do žluté již po 1 SED. Proto byly testovány různé tloušťky připravované mokré vrstvy 90–250 µm. Čím tlustší byla vrstva, tím více bledla do tmavě žluté (žluto-šedé). Při nejsilnějších vrstvách docházelo ke změně barvy z modré přes hnědou do žluté po 3 SED, avšak takové vrstvy by bylo obtížné ve výrobním stroji připravit, jelikož by nedocházelo k zasušení. Modré barvivo 4 by tedy mohlo být využito pro citlivý UV dozimetr, případně v kombinaci s jinými barvivy pro úpravu počáteční barvy kompozice.

#### *Modré barvivo 5*

Byl připraven vodný zásobní roztok modrého barviva 5, který byl přidáván do základní kompozice a nahrazoval tak červené barvivo 8. Poměry všech složek byly zachovány včetně tloušťky připravované vrstvy. Barva vrstvy byla světle modrá, málo výrazná a při ozařování docházelo ke změně barvy z modré do žluté již po ½ SED. Zvýraznění barvy větším přídatkem barviva se nezdařilo. Vrstvy i při vysoké koncentraci barviva byly stále na počátku světle modré. Úpravou tloušťky vrstvy se rychlost reakce také nesnížila. Modré barvivo 5 by bylo možné využít pro přípravu extrémně citlivého UV dozimetru, například pro fototyp I.

### **4.3.4 Úprava poměru složek**

Přestože byla původní kompozice připravována stále stejně, začala se v připravených zasušených vrstvách objevovat nehomogenní místa, takzvané mráčkování. Abychom tyto nehomogenity odstranili, byla snaha upravovat poměry jednotlivých složek a zjišťovat, jaká složka to způsobuje. Pro tyto úpravy byla využita kompozice pro vysocecitlivý UV dozimetr.

Nejdříve byla odebrána veškerá přidávaná voda. Kompozice pak byla velmi hustá a bylo nutné ji připravovat velmi pomalým natahováním pomocí Bakerova pravítka a automatického aplikátoru filmu TQC o rychlosti nanášení 3 cm/s. Zasušené vrstvy vypadaly homogenně, avšak po ozáření bylo zjištěno že jsou příliš silné, tedy nedocházelo k blednutí do žluté, ale pouze do světle růžové. Musely by se připravovat tenčí vrstvy. Problematické by však bylo jejich nanášení pomocí poloprovodního stroje, jelikož by bylo třeba silnějšího čerpadla.

Dále byla připravována kompozice bez přidání kalibračního činidla B (KČ\_B). KČ\_B funguje jako zahušťující činidlo. Konzistence kompozice byla sice mírně tekutější, avšak

nanášení vrstev probíhalo stejně. Po zasušení, vrstvy vypadaly téměř stejně, jako původní kompozice, byly v nich mráčky. Což se potvrdilo i po ozáření, odbarvování vrstev bylo značně nehomogenní. Tato úprava kompozice nezlepšila vzhled připravené vrstvy.

Do kompozice bez vody bylo přidáno kalibrační činidlo S (KČ\_S), které odpovídalo 5 % sušiny celé kompozice. Toto činidlo mělo způsobovat homogenizaci vrstvy a zlepšit povrchové vlastnosti kompozice. Přesto však po nanesení docházelo k tvorbě mráčků, i když ne v tak velkém míře, jako u základní kompozice. Vrstvy byly ozařovány a bylo zjištěno, že reakce probíhá pomaleji jak u základní kompozice, což bylo způsobeno větší hustotou kompozice, tedy větší tloušťkou suché vrstvy. Bylo by vhodnější připravit o něco tenčí vrstvu. Byl také testován větší přírůstek KČ\_S, avšak homogenita vrstev to více nezlepšilo.

Také byla snaha přidat KČ\_S do kompozice bez KČ\_B. Konzistence kompozice byla velmi podobná té základní. Během nanášení se však ve vrstvě tvořila nesmáčivá místa, tedy tento přístup nebyl vhodný.

#### **4.3.4.1 Změna množství přidávaného kalibračního činidla C**

Vzhledem k tomu, že kompozice s 10% roztokem polymeru E bledly příliš rychle, byla snaha zpomalit tuto reakci za pomoci kalibračního činidla C. Navážky chemikálií při tomto experimentu jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 8). Byly testovány různé přírůstky kalibračního činidla C (KČ\_C) a jeho vliv na rychlost reakce. Bylo zjištěno, že čím větší je přírůstek kalibračního činidla, tím rychleji probíhá reakce. U kompozic s tímto polymerním základem bylo třeba najít optimální množství, které umožní požadovanou rychlost této reakce.

Připravené vrstvy byly ozařovány v sluneční komoře Q-SUN. Byla měřena reflektanční spektra, ze kterých byly také vypočteny rychlostní konstanty. Ty jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 22). Z vypočtených hodnot je patrné, že se zvyšujícím se přírůstkem KČ\_C dochází ke zvyšování rychlosti reakce. Bohužel se těmito úpravami nepodařilo nalézt optimální poměr složek a připravené vrstvy neměnily barvu dle požadavků.

Tabulka 22 – Vliv přírůstků KČ\_C na rychlost reakce

Přírůstek KČ_C [g]	Rychlostní konstanta [ $\text{min}^{-1}$ ]
0,200	0,028
0,375	0,048
0,380	0,050
0,400	0,052

#### **4.3.4.2 Změna množství přidávaného barviva**

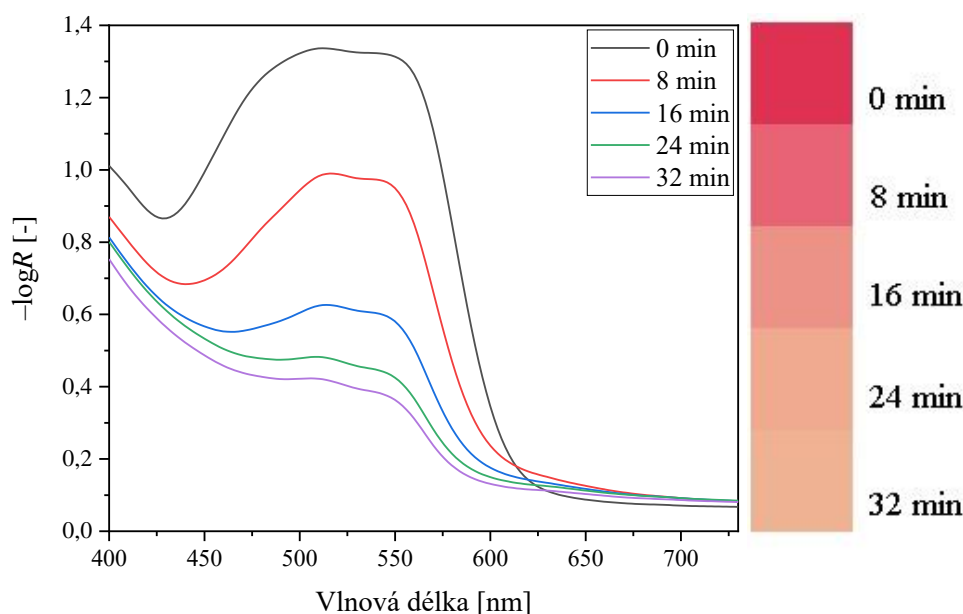
Kompozice s 10% roztokem polymeru E bledly příliš rychle, proto byla snaha zpomalit tuto reakci za pomoci úpravy množství přidávaného červeného barviva 8. Navážky chemikálií při tomto experimentu jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 8). Byly testovány různé přírůstky barviva do kompozice a vliv na rychlost reakce, přičemž byly ostatní komponenty kompozice zachovány. Bylo zjištěno, že čím větší je přírůstek červeného barviva 8 do kompozice, tím pomalejší je reakce. K velkému „skoku“ dochází mezi přírůstkem 0,72 a 0,74 g barviva

do kompozice, což je patrné i z vypočtených rychlostních konstant, které jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 23).

Optimální přídavek červeného barviva byl určen dle změny barvy na 0,74 g. Reflektanční spektra a barevná stupnice jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 45). Zoptimalizovaná kompozice s upraveným množstvím červeného barviva 8 byla následně používána při převodu do poloprovozního měřítka. Výhodou těchto kompozic byla rychlost zasušení.

Tabulka 23 – Vliv přídavků červeného barviva 8 na rychlostní konstanty

Přídavek červeného barviva 8 [g]	Rychlostní konstanta [ $\text{min}^{-1}$ ]
0,60	0,080
0,62	0,077
0,72	0,076
0,74	0,040
0,80	0,021



Obrázek 45 – Reflektanční spektra vysocecitlivého dozimetru s využitím roztoku polymeru E

#### 4.3.5 Úprava pH kompozice

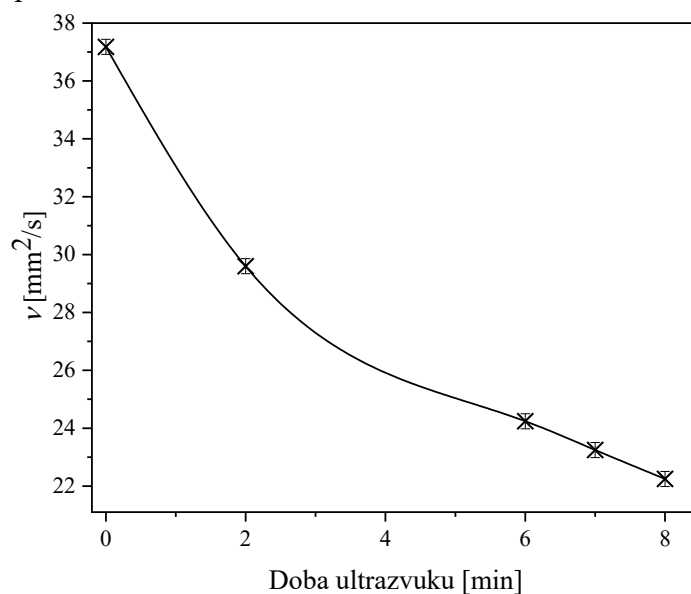
Vzhledem k tomu, že předchozí úpravy příliš nenašly odstranění nehomogenních míst ve vrstvě, byla snaha mírně upravit pH kompozice, aby nedocházelo k odpuzování jednotlivých složek a tak i k tvorbě nehomogenních míst. K úpravě pH bylo použito kalibrační činidlo H (KČ\_H), které bylo po kapkách přidáváno do základní kompozice. Bylo zjištěno, že čím větší je přídavek KČ\_H, tím hustší je kompozice. Byl hledán optimální přídavek KČ\_H, který by nezahustil kompozici až příliš a zároveň odstranil nehomogenní místa ve vrstvách. Aby však byla připravena homogenní vrstva, bylo potřeba velkého přídavku KČ\_H, tedy kompozice byla velmi hustá. Pomocí Bakerova pravitka s automatickým aplikátorem filmu TQC bylo ovrstrováno rychlostí 2 cm/s. Aby bylo dosaženo menší hustoty kompozice, bylo

sníženo množství KČ\_B, které má zahušťující vlastnosti. Tato varianta skončila neúspěchem, jelikož došlo k tvorbě nesmáčivých míst. Navíc takto upravenou kompozici by bylo velmi obtížné dostat do poloprovodního stroje a tisknout jí technikou slot-die. Muselo by být vyměněno čerpadlo za výkonnější, které by zvládlo dávkovat kompozici.

#### 4.3.6 Rozrušení agregátů částic ultrazvukem

Pomocí úprav pH se povedlo odstranit z vrstvy nehomogenní místa, avšak úprava pH měnila vlastnosti kompozice, konkrétně její konzistenci. Proto bylo hledáno jiné řešení. Byla namíchána základní kompozice, bez jakýchkoliv úprav. Po odstranění mlecích skleněných kuliček byla celá kompozice umístěna do ultrazvuku. Kompozice byla postupně ponechávána v ultrazvuku po dobu 30 vteřin, po kterých byly připravovány vrstvy. Bylo zjištěno, že stačí 3 minuty působení ultrazvuku a výsledné vrstvy jsou pak perfektně homogenní. Po použití ultrazvuku je kompozice tekutější, což pro laboratorní měřítka znamenalo, že muselo být ovrstvováno s vyšší rychlostí, konkrétně s rychlostí 8 cm/s. Tekutější kompozice při technice slot-die nezpůsobuje žádné problémy.

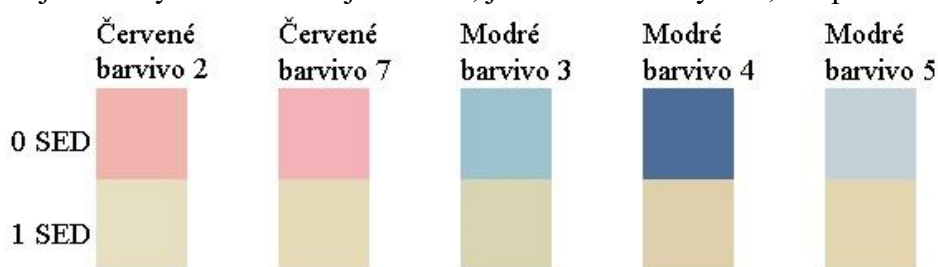
Doba potřebná na rozrušení agregátů pomocí ultrazvuku závisí ale také na množství kompozice. Bylo zjištěno, že příliš dlouhá doba úpravy kompozice pomocí ultrazvuku způsobuje vznik nesmáčivých míst ve vrstvě. Naopak kratší doba zanechává stále ve vrstvě „mráčky“. Proto bylo nutné provést optimalizace pro větší množství, které se používá u poloprovodního R2R stroje. Bylo zjištěno, že pro vysocecitlivý UV dozimetr je potřeba, aby 100 ml kompozice byla v ultrazvuku po dobu 10 min. Pro nízkocitlivý dozimetr je potřeba, aby bylo 100 ml kompozice v ultrazvuku po dobu 7 min. Grafická závislost je zobrazena na obrázku (Obrázek 46). Problém rozrušování agregátů v kompozici pomocí ultrazvuku je ten, že i když je dodržena stejná doba, může být výsledek trochu jiný. Přes toto zjištění se ultrazvuk jeví jako nejschůdnější varianta jak připravit homogenní vrstvy bez defektů a „mráčků“. Navíc u těchto tenkovrstvých dozimetrů je nejdůležitější barevná změna, která se úpravou kompozice pomocí ultrazvuku víceméně nezmění. Ověřování správné doby ultrazvuku by se mohlo provádět pomocí výtokových pohárků.



Obrázek 46 – Závislost kinematické viskozity na době úpravy ultrazvukem – nízkocitlivý UV dozimetr

#### 4.3.6.1 Dílčí závěr

Byla vytypována barviva, která by mohla být využita pro účely UV dozimetru. Z vytypovaných barviv se jich mnoho ukázalo jako vhodné pro tyto účely, avšak barevná změna často probíhala rychleji, než bylo požadováno, což zachycují i barevné změny na obrázku (Obrázek 47). Byla snaha upravit rychlost reakce větším přídatkem barviva, tloušťkou vrstvy nebo úpravou množství kalibračního činidla C, avšak většinou bez úspěchu. Přestože se zpomalení reakce většinou nepovedlo, bylo by tyto poznatky možné využít při přípravě extrémně citlivého UV dozimetru, například pro fototyp I. Otestovaná barviva by bylo možné využít v kombinaci s jinými barvivy, aby došlo ke změně počáteční barvy dozimetru, čímž by se odlišily od jiných. Odlišitelnost jednotlivých dozimetrů je vhodná, jak kvůli velkovýrobě, tak pro uživatele.



Obrázek 47 – Barevné změny otestovaných barviv

Ve snaze nalézt jiný polymerní základ byly testovány roztok polymeru D a roztok polymeru E jakožto náhrady za roztok polymeru A. S roztokem polymeru D docházelo k velmi podobnému chování, jako u původní kompozice. Bohužel tento polymer nezajišťoval odolnost vůči vodě. U kompozic s roztokem polymeru E bylo třeba nalézt optimální koncentraci polymeru a zoptimalizovat poměry složek. Bohužel ani tento polymer nezajišťoval odolnost vůči vodě. Z tohoto důvodu byly tyto vrstvy převrstveny pomocí sítotiskové techniky komerčními průhlednými polymery. Na nových vrstvách byly provedeny test tvrdosti vrstvy a test přilnavosti vrstvy k substrátu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 24). Oba tyto polymerní základy se jeví jako vhodná alternativa pro přípravu UV dozimetrů.

Tabulka 24 – Shrnutí výsledků testů na mechanickou odolnost

Filmotvorný základ	Tužkový test	Mřížkový test: vybrané adhezní pásy		
		4,3 [N/cm]	2,3 [N/cm]	0,8 [N/cm]
Roztok polymeru A	4B	ISO 5	ISO 1	ISO 0
Roztok polymeru D	H	ISO 5	ISO 3	ISO 0
Roztok polymeru E	4B	ISO 0	-	-
Převrstvení roztokem polymeru M	2B	ISO 2	ISO 0	-
Převrstvení roztokem polymeru F	4B	ISO 5	ISO 1	ISO 0

Kromě hledání nových barviv byla snaha upravit kompozici tak, aby při nanášení kompozice vznikala homogenní vrstva a nebyly v ní „mráčky“. Do kompozice byla snaha přidávat kalibrační činidlo S, které měnilo povrchové vlastnosti kompozice. Bylo zjištěno, že tato složka vylepšuje vzhled vrstvy, avšak ne dokonale. Dalším nápadem byla úprava kompozice

za pomoci kalibračního činidla H, čímž bylo měněno pH. Úpravou však docházelo ke změnám konzistence kompozice, což bylo nežádoucí. Nakonec byl využit ultrazvuk pro rozbíjení shluků částic v kompozici. Tento způsob se ukázal jako nejvhodnější, jelikož se díky němu dařilo tvořit naprosto homogenní vrstvy. Bylo zjištěno, že dobu rozbíjení částic za pomoci ultrazvuku je třeba optimalizovat dle množství kompozice. Ověření vhodné doby dezintegrace agregátů je možné pomocí výtokových pohárků.

#### 4.3.7 Škálování do poloprovozních jednotek

Jakmile byla připravena a zoptimalizována kompozice pro vysocecitlivý či nízkocitlivý UV dozimetr, bylo možné přejít k testování v poloprovozním měřítku. Hlavním požadavkem bylo připravit funkční dozimetr, který bude mít požadovanou tloušťku vrstvy, tedy bude měnit barvu po požadovaných dávkách ozáření. Cílem samozřejmě bylo také to, aby tisk dozimetru byl stabilní a opakovatelný. Během dlouhodobějšího tisku byl pozorován stav vrstvy a také jeho funkčnost, jestli nedochází s časem tisku k nějakým změnám. Neméně důležitým cílem bylo produkovat dozimetr co možná nejrychleji. Při tomto bodě je třeba poznamenat, že rychlost nanášení zde v našich poloprovozních podmínkách bylo značně omezena rychlostí sušení vrstev. Výsledná kompozice buď pro vysocecitlivý nebo nízkocitlivý UV dozimetr byla taková, která byla opakovatelná a stála i při dlouhodobějším stání. Velkou výhodou vybraných kompozic také byla jejich ředitelnost s vodou, tedy omyvatelnost součástí poloprovozního stroje, které přišly do kontaktu s kompozicí.

Aby bylo možné spustit poloprovozní R2R stroj, bylo zapotřebí větší množství kompozice, než je mrtvý objem slotu, který v našich podmínkách odpovídá 30 ml. Oproti původním kompozicím, které byly připravovány pro použití v laboratorním měřítku, byly připravovány roztoky o osminásobném množství, což odpovídá asi 220 g kompozice. Toto množství zajistilo dostatečný prostor k tomu, aby byly vyzkoušeny různé průtoky kompozice i rychlosti odvíjení fólie. Celkově bylo většinou natištěno kolem 15 metrů.

Aby bylo možné takto velké množství navážet bylo třeba využívat váhy s větší nosností. K tomuto účelu bylo možné využít předvážky s dvěma desetinnými místy. Toto rozlišení bylo dostačující pro navážení složek, kromě barviv a kalibračního činidla C, které byly navažovány na analytických vahách. Tyto dvě složky totiž ovlivňují rychlost reakce a byly tedy dávkovány přesně.

Kromě problému s vážením bylo třeba vyřešit míchání kompozice. K tomuto účelu byla pro laboratorní účely využívána hřídelová míchačka s lopatkovým míchadlem o rozměrech lopatky 1,0×3,8 cm. Pro homogenní promíchání byly v laboratorním měřítku využívány mlecí skleněné kuličky o průměru 1,3 mm. Pro míchání většího množství kompozice byla využívána také hřídelová míchačka s lopatkovým míchadlem. Avšak míchadlo muselo mít rozměry lopatky 1,5×5,0 cm. Pro homogenní promíchání byly využívány mlecí skleněné kuličky o průměru 3 mm. Kromě velikosti lopatkového míchadla a mlecích kuliček bylo nutné změnit i rychlosti míchání. Při prvním míchání bylo nutné míchat s rychlostí 300 otáček/min. Při druhém míchání bylo třeba zvýšit rychlost až na 800 otáček/min. Aby docházelo k dobrému promísení všech složek byla snaha kompozici míchat tak, aby docházelo k turbulentnímu toku.

U připravených kompozic byly měřeny výtokové doby pomocí výtokových pohárků. Zoptimalizované kompozice pro tisk na poloprovozním stroji mohly být dle následujících časů kontrolovány. Tato doba byla měřena vždy před použitím ultrazvuku a po ultrazvuku.

Během tisku na poloprovozním stroji bylo zjištěno, že některá barviva v kompozicích pro nízkocitlivý UV dozimetr tvoří na vrstvách mírně lepivý film (výpotek). V laboratorním měřítku však tyto skutečnosti nebyly pozorovány. Jelikož k tomuto jevu docházelo pouze v poloprovozním režimu, bylo třeba otestovat jiná barviva, která by nahradila fialové barvivo. Nejslibněji z vyzkoušených barviv se jevilo modré barvivo 3, se kterým bylo následně pracováno. Přestože barvivo bledlo pod UV zářením velmi rychle, cílem bylo pozměnit počáteční barvy vrstvy.

Kompozice pro vysocecitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru A byl měřen s tryskou číslo 3. Před použitím ultrazvuku byla výtoková doba 104 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 44,15 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Po použití ultrazvuku byla výtoková doba 76 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 31,04 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Při přípravě kompozice pro vysocecitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru E byla výtoková doba měřena pomocí kelímku s tryskou číslo 4. Před použitím ultrazvuku byla výtoková doba 85 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 114,10 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Po použití ultrazvuku se výtoková doba zkrátila na 68 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 90,22 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Kompozice pro nízkocitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru A byl měřen s tryskou číslo 3. Před použitím ultrazvuku měla nejlepší kompozice výtokovou dobu 86 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 35,77 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Po použití ultrazvuku byla výtoková doba 58 s, což odpovídá kinematické viskozitě  $\nu = 22,25 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Během tisknutí na poloprovozním stroji byly upravovány parametry materiálové tiskárny. Bylo tištěno se zdvihem slotu 250–300  $\mu\text{m}$ . Nastavení horkovzdušné sušárny bylo zpočátku nastaveno na 100 °C, avšak u kompozice pro nízkocitlivý UV dozimetr byla nastavena na 140 °C. Vyšší teplota nebyla používána, jelikož by mohlo docházet k tavení PET fólie. Tenze fólie byla nastavena na 15 N, což způsobovalo dostatečné napnutí fólie, ale zároveň ji při navíjení příliš neutahovala, tedy nedocházelo k poškození natištěné vrstvy. Bylo však zjištěno, že někdy i tenze 15 N je přílišná. Během utahování fólie docházelo k obtisknutí či nalepení natištěné fólie při navíjení na navíjecí válec, proto byla tenze snížena i na 13 N. Takto nízké tenze bylo využíváno především při tisku nízkocitlivého UV dozimetru, který měl tendenci na vrstvě tvořit výpotek. Předúprava fólie pomocí korónového výboje byla nastavena na účinnost 25 %. Bylo však zjištěno, že i bez předúpravy lze obě kompozice tisknout bez významného rozdílu.

Tloušťka vrstvy u obou UV dozimetrů hraje velmi významnou roli, proto byly testovány různé průtoky kompozice a rychlosti odvíjení fólie, přičemž byla snaha dosáhnout požadované tloušťky vrstvy, která by pak měnila barvu dle požadovaných dávek ozáření. Byla snaha připravovat vrstvy co možná nejrychleji, avšak muselo dojít k zasušení. Zjistilo se, že pro dosažení požadované tloušťky vrstvy je v našich poloprovozních podmínkách možné využít nanejvýš rychlosti odvíjení fólie 0,5 m/min. Při rychlejším ovrstvování nedochází k úplnému zasušení vrstev. Abychom mohli připravovat vrstvy rychleji, bylo by zapotřebí větší horkovzdušné sušárny. Případně by se musel zaměnit substrát, který by byl odolnější vůči

vyšším teplotám. Avšak při využití vyšší teploty by mohlo docházet ke změnám barvy kompozice, což by bylo nežádoucí. Optimální kombinace parametrů tisku jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 25) včetně vypočteného nanášeného objemu dle rovnice (9).

Tabulka 25 – Zoptimalizované parametry tisku dozimetru pro UV záření

Parametry	Vysocecitlivý UV dozimetr	Nízkocitlivý UV dozimetr	Vysocecitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru E
Průtok kompozice [%]	88	100	94
Nanášený objem [cm <sup>3</sup> /min]	2,27	2,24	3,16
Rychlost odvíjení fólie [m/min]	0,45	0,3	0,35

#### 4.3.8 Test skladovatelnosti

Dozimetry pro UV záření byly podrobeny teplotnímu testu (3.8.1). Byly testovány jak vysocecitlivé tak nízkocitlivé dozimetry. Tento test byl proveden za temnostní fáze. Během testování byly vzorky umístěny do uzavíratelných sáčků, ve kterých by byly skladovány včetně etalonu a návodu. Vzorky byly vystaveny různým teplotám, a to 50, 60, 70 a 80 °C po dobu 3 hodin. Vzorky byly odebírány v intervalu 30 min a 1 hodiny.

Bylo zjištěno, že kompozice pro vysocecitlivý dozimetr téměř nebyla ovlivňována zvýšenou teplotou. Avšak u nízkocitlivého dozimetru docházelo při vyšších použitých teplotách (ke kterým by teoreticky v reálných podmínkách mohlo dojít například skladováním vzorků v letních dnech v autě) došlo k mírným změnám barvy po expozici teplem, avšak reakce probíhaly velmi obdobně. U nižších teplot jak 60 °C je tato barevná změna nepostřehnutelná lidským okem. Barvové odchylky byly vypočítány z rozdílu naměřených hodnot  $L^*a^*b^*$  před tepelnou expozicí a po ní, jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 26). Stejně jako u dozimetru pro viditelné světlo byly vzorky testovány jak podlepené tak nepodlepené lepicí páskou. Ani v tomto případě nedocházelo ke vzniku rozdílů mezi nimi.

Dle těchto vypočtených hodnot by se vysocecitlivé dozimetry měly skladovat při nižší teplotě než 70 °C, nízkocitlivé dozimetry by se měly skladovat při nižší teplotě jak 60 °C. Z naměřených reflektančních spekter by se dalo soudit, že i při vystavení dozimetry vyšším teplotám, dochází k zachování optimálních změn barvy. Tedy oba dozimetry jsou i po tepelné expozici plně funkční.

Tabulka 26 – Teplotní test, barvové odchylky

Vysocitlivý dozimetr			Nízkocitlivý dozimetr		
Teplota [°C]	Doba tepelné expozice [hod]	$\Delta E_{ab}^*$	Teplota [°C]	Doba tepelné expozice [hod]	$\Delta E_{ab}^*$
80	0,5	0,58	80	0,5	1,84
	1	0,92		1	1,85
	2	1,02		2	3,41
	3	2,20		3	4,99
70	0,5	0,12	70	0,5	1,59
	1	0,19		1	1,57
	2	0,32		2	2,60
	3	0,43		3	4,64
60	0,5	0,63	60	0,5	0,10
	1	0,17		1	0,61
	2	0,87		2	1,06
	3	0,16		3	0,56
50	0,5	0,12	50	0,5	0,58
	1	0,20		1	0,76
	2	0,20		2	0,78
	3	1,21		3	0,58

#### 4.3.9 Ozonový test

Dozimetry pro UV záření byly podrobeny ozonovému testu (3.8.2). Pro tyto testy byly využity vzorky, které byly natištěny za pomoci techniky slot-die s optimální tloušťkou vrstvy, tedy i optimální změnou barvy. Při těchto testech byl nastaven průtok vzduchu tak, aby byla absorbance při vlnové délce 254 nm rovna 0,05, což odpovídá 80 mg/m<sup>3</sup> koncentraci ozonu. Reflektanční spektra vzorků dozimetrů byla měřena před a po expozici ozonem v jednotlivých časech, které byly 5, 10, 15, 30, 45, 60 a 75 minut.

Z naměřených hodnot bylo patrné, že u vysocitlivého dozimetru jak s roztokem polymeru A tak s roztokem polymeru E nedochází k žádné změně barvy ani po nejdelším intervalu vystavení ozonu. U nízkocitlivého dozimetru dochází k mírné barevné změně, která po 75 minutách vystavení 4000× větší koncentraci ozonu jak je běžné, odpovídá barvové odchylce  $\Delta E_{ab}^*$  2,6. Tato změna je téměř nepostřehnutelná okem. Avšak nejdůležitějším poznatkem je, že při následné expozici v Q-SUN dochází ke změně barvy stejně jako u vzorku bez vystavení ozonu. Vzorky tedy byly vyhodnoceny jako stabilní vůči ozonu.

Tabulka 27 – Ozonový test UV dozimetrů

Čas ozonu [min]	Barvové odchylky $\Delta E_{ab}^*$		
	Vysocecitlivý UV dozimetr	Nízkocitlivý UV dozimetr	Vysocecitlivý UV dozimetr s roztokem polymeru E
5	0,1	1,1	0,2
10	0,2	0,9	0,2
15	0,2	1,0	0,0
30	0,2	1,7	0,2
45	0,2	1,8	0,3
60	0,3	2,1	0,2
75	0,3	2,6	0,4

#### 4.3.9.1 Dílčí závěr

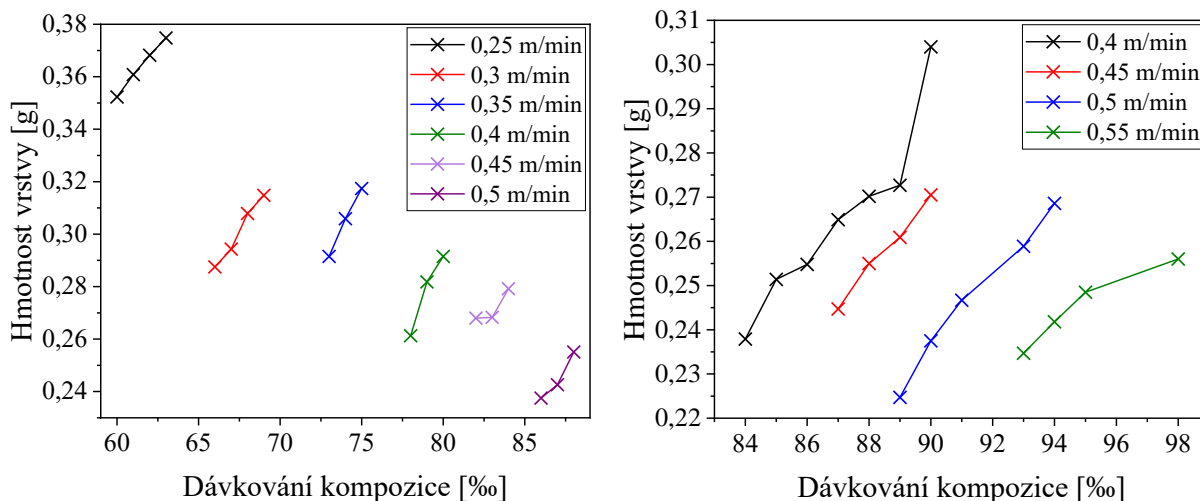
Připravené vzorky, které se jeví jako nejvhodnější pro účely dozimetrů pro UV záření byly podrobeny dvěma testům, které měly otestovat jejich stabilitu. Byl proveden teplotní test, díky kterému bylo možné určit podmínky skladování. Vysocecitlivý dozimetr je stabilní i při extrémně vysokých teplotách. Nízkocitlivý dozimetr je stabilní ve vysokých teplotách. Přesto by se oba dva dozimetry měly skladovat při teplotách do 60 °C. K těmto teplotám by mohlo dojít například v letních dnech, pokud by byly dozimetry uzavřeny v autě na přímém slunci. Proto bylo také velmi důležité zjištění, že dozimetry následně zachovávají rychlost změny barvy a mohou tak bezpečně varovat uživatele i po takovéto tepelné expozici. To bylo ověřeno expozicí v Q-SUN po tepelné expozici. Dozimetry i při vyšších teplotách nereagují s lepidly v podlepovací pásce, která byla používána na finální produkty.

Z ozonového testu bylo zjištěno, že oba dva typy dozimetrů téměř nereagují s ozonem. Velmi málo se mění počáteční barva nízkocitlivého dozimetru. Avšak po expozici v Q-SUN bylo ověřeno, že barevná změna dozimetrů i jejich rychlost nebyla ovlivněna expozicí ozonem.

## 4.4 Charakterizace vrstev světelných dozimetrů

### 4.4.1 Charakterizace vrstvy pomocí vážkové techniky

Pomocí techniky slot-die byly natištěné vrstvy s rozličnými parametry tisku (3.2). Byla měněna rychlost odvíjení fólie a množství dávkované kompozice, které se dávkovalo pomocí peristaltického čerpadla, změny čerpání byly v promile (‰). S natištěnými vrstvami byla provedena vážková charakterizace vrstvy (3.10.1). Je zde vidět jasný trend, kdy čím rychleji byla odvíjena fólie, tím lehčí byla vrstva, tedy i tenčí a naopak čím více kompozice bylo dávkováno, tím těžší byla vrstva, tedy i tlustší. Tato technika však není dostatečně přesná a velmi závisí na přesnosti nastříhání čtverců a vybrání správných míst na fólii. Z tohoto důvodu bych vyhodnotila tuto techniku za pouze orientační.

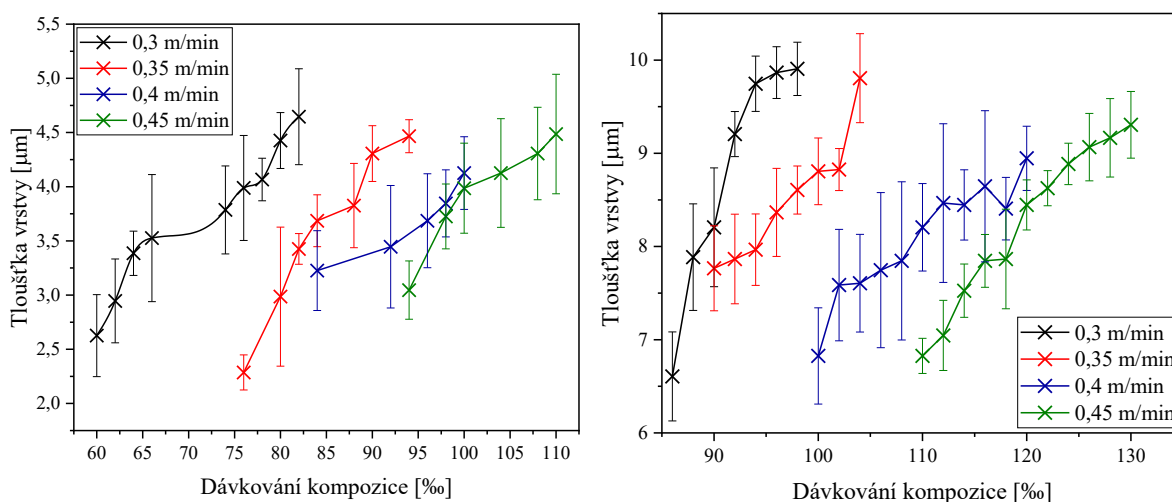


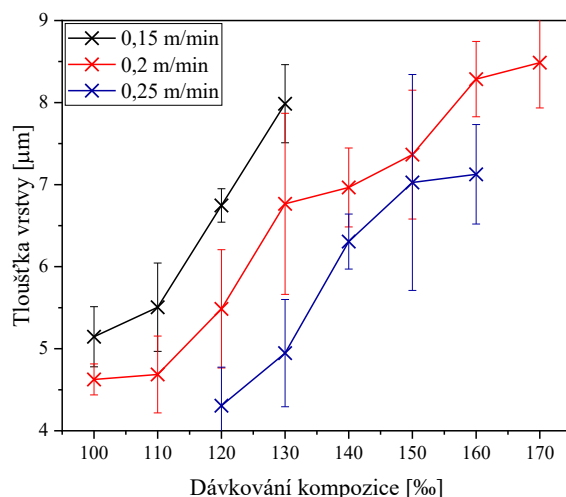
Obrázek 48 – Grafická závislost hmotnosti vrstvy na dávkování kompozice (vlevo vysocecitlivý dozimetr; vpravo nízkocitlivý dozimetr UV dozimetr)

#### 4.4.2 Charakterizace vrstvy pomocí digitálního tloušťkoměru

Pomocí techniky slot-die byly natištěné vrstvy s rozličnými parametry tisku (3.2). Byla měněna rychlost odvíjení fólie a množství dávkované kompozice. V našem případě byla nejdříve změřena samotná bílá PET fólie a následně byly měřeny jednotlivé vzorky. Odečtením naměřené tloušťky folie s vrstvou a čisté fólie došlo k získání informace o tloušťce vrstvy vzorku. Každý vzorek byl měřen pětkrát a následně byla vypočtena směrodatná odchylka.

Z grafických závislostí (Obrázek 49) je patrné, že se zvyšujícím se průtokem kompozice při dané rychlosti odvíjení fólie roste i tloušťka vrstvy. Což potvrzuje výsledky vázkové metody. Bohužel i tato metoda nebyla příliš přesná, což vyplývá i z vypočtených odchylek, které jsou v grafu znázorněny chybovými úsečkami.



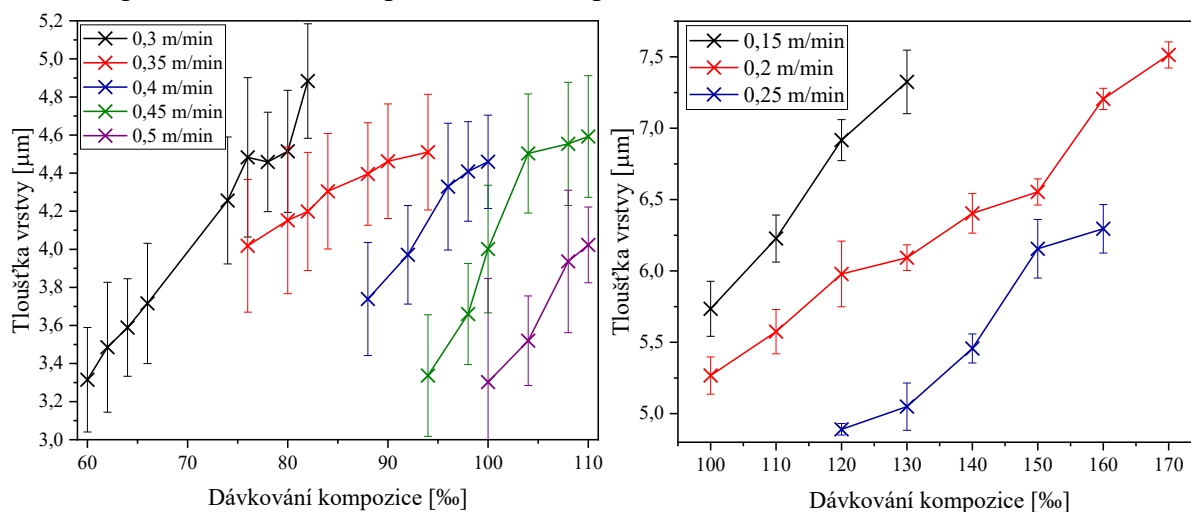


Obrázek 49 – Závislost tloušťky vrstvy na dávkování kompozice při různých rychlostech odvíjení fólie (vlevo vysocecitlivý dozimetr; vpravo nízkocitlivý dozimetr UV dozimetr; dole dozimetr pro viditelné světlo)

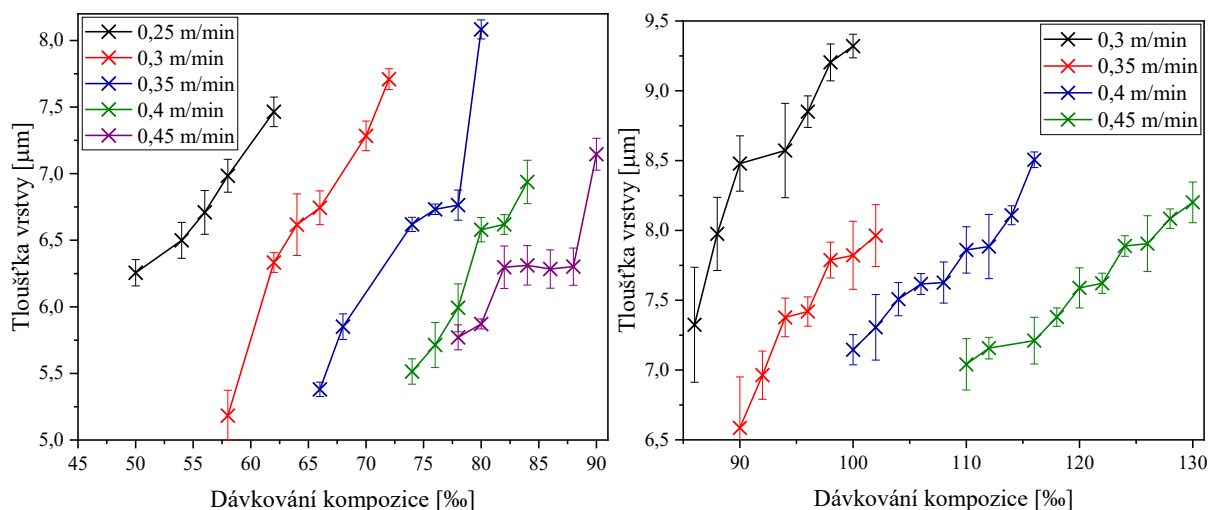
### 4.4.3 Charakterizace vrstvy pomocí profilometru

Pomocí profilometrického měření byly měřeny tloušťky připravených vrstev na poloprovodním stroji za pomoci techniky slot-die. Postupně byly proměřeny jednotlivé připravené vrstvy s různými parametry tisku. Tedy s rozdílnou rychlostí odvíjení fólie a množstvím dávkované kompozice. Tyto měření jsou uvedeny na následujících obrázcích (Obrázek 50 a Obrázek 51).

Byl potvrzen předpoklad, že se zvyšující se rychlostí dávkování kompozice a při konstantním odvíjení fólie dochází ke z zvyšování tloušťky vrstvy, což dokládají i přiložené grafy. Do grafů byly vkládány také chybové úsečky, který byly vypočítány z drsnosti vrstvy. V grafech pro dozimetry pro viditelné světlo a pro UV záření s využitím roztoku polymeru A jsou tyto chybové úsečky podstatně menší, jak u grafu, zachycujícího vysocecitlivý dozimetr pro UV záření s roztokem polymeru E. Vrstvy s roztokem polymeru E byly poměrně drsné, docházelo tedy k větším chybám během měření. Z této závislosti je patrné, že i s malou změnou v dávkování kompozice, dochází k tvorbě jinak silné vrstvy. Z tohoto důvodu muselo být hledání optimální kombinace parametrů tisku prováděno velmi důsledně.

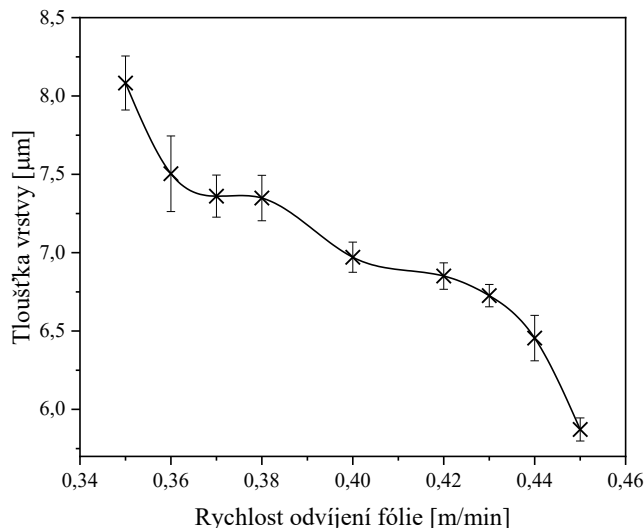


Obrázek 50 – Grafická závislost tloušťky připravené vrstvy na dávkování kompozice (vlevo vysocecitlivý dozimetr pro UV záření s využitím roztoku polymeru E, vpravo dozimetr pro viditelné světlo)



Obrázek 51 – Grafická závislost tloušťky připravené vrstvy na dávkování kompozice (vlevo vysocecitlivý dozimetr a vpravo nízkocitlivý dozimetr pro UV záření s použitím roztoku polymeru A)

Kromě tohoto experimentu byly natištěny vzorky tak, že byly měněny rychlosti odvíjení fólie, avšak byl zachovávan konstantní průtok kompozice. Závislost tloušťky vrstvy na rychlosti odvíjení fólie zachycuje obrázek (Obrázek 52). Z této grafické závislosti je patrné, že se zvyšující se rychlostí odvíjení fólie dochází ke snižování tloušťky vrstvy. Tento pokles je poměrně významný, jelikož při změně odvíjení fólie pouze o 0,1 m/min dochází ke snížení tloušťky vrstvy o více jak 2  $\mu\text{m}$ . Toto zjištění je velmi důležité, jelikož poukazuje na fakt, že i malá změna v rychlosti odvíjení fólie má významný vliv na tloušťku vrstvy.



Obrázek 52 – Grafická závislost tloušťky vrstvy na rychlosti odvíjení fólie při konstantním dávkování kompozice (vysocecitlivý dozimetr pro UV záření s roztokem polymeru A)

## 4.5 Kontrola tisku

Jakmile byly na poloprovozním stroji otestovány vybrané kompozice, byly optimalizovány parametry tisku. Byly měněny rychlosti odvíjení fólie a rychlosti dávkování kapaliny tak, aby bylo u dozimetrů pro UV záření dosaženo požadované tloušťky vrstvy a zajistila se tak

požadovaná změna barvy. Jakmile byly nalezeny optimální parametry tisku, bylo třeba zjistit, jestli je možné tisknout při daném nastavení delší dobu.

Byla připravena kompozice v osminásobném množství, u které byla před tiskem překontrolována viskozita pomocí výtokového kelímku. Pomocí této jednoduché metody bylo možné určit, zda byla kompozice připravena správně. Kontrola byla provedena pomocí porovnání výtokových časů. Následně bylo tištěno s jedním nastavením tisku asi 1 hodinu. Z tohoto množství bylo možné připravit přibližně 14 metrů.

Během tisku bylo potřeba sledovat, zda dochází k úplnému zasušení vrstev a nedochází k jejich slepování. Dále bylo třeba pozorovat, zda nejsou ve vrstvě viditelné defekty. Některé defekty byly posouzeny jako běžné, jako například nesmáčivá místa, která se čas od času náhodně objevila. Ta mohla být způsobena nehomogenním substrátem (defekty na bílé PET fólii). Kromě těchto defektů bylo také třeba sledovat, zda jednotlivé díly hlavy slotu dokonale těsní a nedochází k žádným únikům kompozice. Zda je hlava slotu sestavena správně, bylo také možné zjistit dle natištěných krajů vrstvy. Pokud hlava slotu nebyla dokonale dotažena, docházelo k výraznému ztenčování okrajů. Všechny tyto kritické problémy bylo možné vizuálně vyhodnocovat.

Kromě vizuální kontroly byla snaha začlenit kontrolu pomocí vláknového spektrofotometru. Touto kontrolou by bylo možné velmi jednoduše naladit tloušťku připravované vrstvy dle barvy vrstvy. Vlákňový spektrofotometr byl umístěn do prostřední části mezi ovrstvovací válec a horkovzdušnou sušárnu. Data byla snímána pomocí programu Spectra Suite do počítače. Bohužel vrstva byla příliš sytá a vysoce přesahovala absorpční A = 1. Z tohoto důvodu nebyla tato kontrola kvality tisku možná.

Tabulka 28 – Kontrola tisku při konstantním průtoku kompozice a rychlosti odvíjení fólie

Vysocitlivý dozimetr pro UV záření					Nízkocitlivý dozimetr pro UV záření				
Vzdálenost [m]	Barvové souřadnice			$\Delta E_{ab}^*$	Vzdálenost [m]	Barvové souřadnice			$\Delta E_{ab}^*$
	$L^*$	$a^*$	$b^*$			$L^*$	$a^*$	$b^*$	
0	56,3	71,5	24,9	0,0	0	41,0	53,2	-4,0	0,0
2	55,4	72,0	25,2	1,1	2	41,9	53,0	-3,9	1,0
4	55,6	71,7	24,8	0,7	4	41,2	53,6	-4,2	0,5
6	55,4	71,8	24,9	0,9	6	39,8	53,1	-4,5	1,3
8	55,3	71,9	25,2	1,1	8	40,7	53,5	-4,2	0,4
10	55,5	71,8	25,0	0,9	10	39,7	53,0	-4,6	1,5
12	55,1	71,9	25,4	1,4	11	41,1	53,3	-4,9	0,9
14	55,3	71,7	25,0	1,0	14	40,0	52,2	-4,7	1,6

Po natištění 14 metrů z běžně využívané dávky byla kompozice podrobena expozici v komoře Q-SUN. Byly vybírány vzorky od počátku po 2 metrech. Všechny vzorky byly ozářeny a byla změřena reflektanční spektra po jednotlivých dávkách ozáření. Následně došlo k porovnání změny barvy dozimetrů. Bylo zjištěno, že tisk byl po celou dobu stejný, nedocházelo ke změnám v tloušťce vrstev, tedy ani k rychlosti odbarvování. To dokládají i hodnoty počáteční barvy vrstvy  $L^*a^*b^*$ , které jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 28). Z vypočtených barvových odchylek  $\Delta E_{ab}^*$  je patrné, že nedocházelo ke změně barvy vrstvy

během tisku. Barvové odchylky do hodnoty 2 nejsou postřehnutelné ani cvičeným okem. Tímto se také potvrzují teoretické poznatky, že u této ovrstvovací techniky je nutné klást velký důraz na kvalitní systém pro dávkování kompozice. Bez stabilního dávkování kompozice by docházelo k tvorbě nerovnoměrností ve vrstvách při tisku.

#### 4.6 Výrobní protokol

Pro kontrolu kvality tisku je nutné odříznout 10 cm z počátku, aby byla odstraněna nehomogenita při začátku tisku. Toto místo je pak považováno za počátek a od něj natištěnou vrstvu za homogenní. Aby byla ověřena kvalita tisku, je nutné odebírat vzorky pro zkoušku. Bylo určeno, že vzorek by se měl odebírat hned z počátku tisku a následně vždy po ¼ celkové délky natištěné vrstvy. Tedy pokud je natištěno například 20 metrů, odřízne se 10 cm z počátku tisknu, následně se ustříhne vzorek z nově vytvořeného počátku a pak po každých 5 metrech. Při tisku o větším nákladu se tento interval prodlužuje. Během odběru vzorků je třeba pracovat v nitrilových rukavicích. U dozimetrů pro UV záření je třeba pracovat mimo přímé sluneční záření. U dozimetrů pro viditelné světlo je třeba pracovat při nízké intenzitě osvětlení. Kromě kontroly na vybraných místech je třeba vizuálně prohlédnout vrstvu, případné defekty zaznačit, či rovnou vyříznout.

Ověření dozimetrů pro UV záření se provádí expozicí v komoře simulující sluneční záření při spektrální intenzitě ozáření  $0,47 \text{ W/m}^2 \cdot \text{nm}$  při vlnové délce 340 nm. Je nutné vzorky ozářit po jednotlivých dávkách ozáření. Následně postačí vizuální kontrola s etalonem. Pro ověření dozimetrů pro viditelné světlo se provádí expozice vzorků pod LED svítidlem s intenzitou osvětlení 5000 lx. Je nutné vzorky ozařovat po jednotlivých intervalech, přičemž porovnávat změnu barvy s přiloženým etalonem.

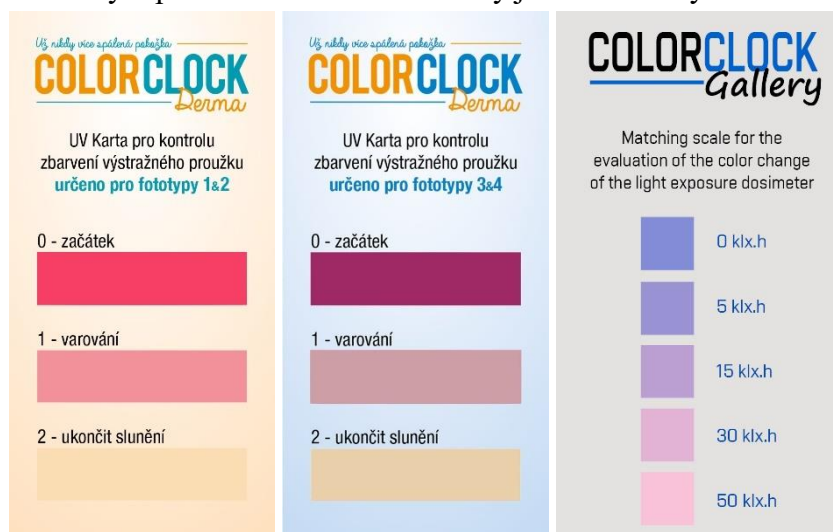
Tabulka 29 – Podrobné parametry tisku jednotlivých dozimetrů na R2R tiskárně technikou slot-die

Parametry	Dozimetry pro viditelné světlo	Dozimetr pro UV záření vysocecitlivý	Dozimetr pro UV záření nízkocitlivý
Průtok kompozice [%o]	130	88	100
Rychlost odvíjení fólie [m/min]	0,15	0,45	0,30
Zdvih slotu [ $\mu\text{m}$ ]	500	250–300	250–300
Tenze fólie [N]	15	13	13
Teplota sušení [ $^{\circ}\text{C}$ ]	130	140	140
Korona (účinnost)	-	25 %	25 %
Kinematická viskozita [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	95,86–97,97	31,04 (po ultr.)	22,25 (po ultr.)
Doba ultrazvuku	-	10 min/100 ml kompozice	7 min/100 ml kompozice
Tužkový test	2B	4B	4B
Mřížkový test [ $\text{N}/\text{cm}$ ]	2,3 = ISO 3	2,3 = ISO 1	2,3 = ISO 1

## 4.7 Finalizace produktu

Jakmile byly vytvořeny stabilní vrstvy pomocí slot-die ovrstvovací techniky, bylo možné finalizovat produkt. Jednotlivé dozimetry byly připravovány tak, že natištěné vrstvy byly podlepeny oboustrannou lepicí páskou o tloušťce 400 µm. Následně byly vrstvy rozřezány pomocí automatické řezačky Graphtec. Pro řezání byl vybrán hrot PHP33-CB09N-HS, který byl vždy vysunut na 8 mm. Bylo nutné nalézt optimální rychlost řezání a také její sílu. Jako optimální se jevila rychlost řezání 40 cm/s a síla 25, při jiném nastavení docházelo k nedoříznutí vrstvy včetně podlepovací pásky, nebo naopak k přílišnému prořezání. V některých případech docházelo ke sdírání vrstvy. Bylo zjištěno, že u dozimetrů pro UV záření je lepší, když jsou dozimetry řezány tak, že aktivní leží podložce a hrot řeže skrz lepicí pásku. U dozimetrů pro viditelné světlo je vhodnější řezat skrze aktivní vrstvu.

Vyřezané dozimetry byly umístěny po třech do sáčků. Kromě dozimetrů byl do balení přidáván návod k použití a etalon. Etalony byly vytvořeny v programu Adobe Photoshop CS2 a natištěny na fotografický papír Fomei Jet PRO Pearl pomocí profesionální tiskárny Epson s přesným ICC barvovým profilem. Jednotlivé etalony jsou zobrazeny na obrázku (Obrázek 53).



Obrázek 53 – Etalony (zleva – vysocecitlivý dozimetr, nízkocitlivý dozimetr pro UV záření a dozimetr pro viditelné světlo)

## 5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na materiálový tisk světelných dozimetrů. Cílem bylo převést zoptimalizované systémy do poloprovozního měřítka a tisknout tyto dozimetry za pomoci roll-to-roll stroje technikou slot-die.

Na počátku práce bylo nutné zajistit dokonale zoptimalizované systémy, které by mohly být produkovány ve větším množství. Před započítím škálování byly kompozice zkoumány detailněji, hledány problematické body přípravy jednotlivých kompozic a také byly hledány alternativní možnosti. Byla testována nová vytypovaná barviva, která by mohla nahradit zavedená barviva v kompozicích. Také byly testovány nové polymerní roztoky, které by mohly sloužit jako náhradní varianta při přípravě dozimetrů.

Tyto zoptimalizované kompozice byly následně převáděny do většího měřítka, přičemž bylo nutné řešit nové problémy, především technického rázu. Prvním problémem bylo míchání kompozice. Mlecí skleněné kuličky byly pro laboratorní měřítka používané menší, jak při míchání většího množství. Stejně tak bylo třeba sestrojít větší hřídelové míchadlo, aby docházelo ke kvalitnímu promísení jednotlivých složek kompozice. Také se musela přizpůsobit rychlost míchání.

Při tisku pomocí techniky slot-die není možné nastavit tloušťku připravované mokré vrstvy tak jednoduše, jako je tomu například u Bakerova natahovacího pravítka, jakožto laboratorní ovrstvovací techniky. U této techniky bylo potřeba zoptimalizovat kombinaci dvou parametrů tisku, kterými byla rychlost odvíjení fólie a množství dávkování kompozice. Správnou kombinací těchto parametrů docházelo k tvorbě požadované tloušťky vrstvy.

Kromě těchto dvou parametrů bylo třeba nastavit správnou výšku hlavy slotu nad ovrstvovacím válcem, napnutí (tenzi) fólie, opracovávání substrátu pomocí korónového výboje a také sušení. Proces sušení hraje velmi významnou roli, jelikož při nedosušení vrstvy dochází k poškození vrstvy či jejímu úplnému zničení. Všechny tyto parametry bylo třeba pohlídat, aby vznikla souvislá vrstva bez defektů.

Připravené vzorky světelných dozimetrů byly vždy otestovány dle jejich účelu buď pod LED svítidlem nebo v komoře Q-SUN. Jejich barevná změna byla vyhodnocována z naměřených reflektančních spekter. Funkční vzorky byly podrobovány testům na mechanickou odolnost a tloušťku vrstvy. Dále byly provedeny testy skladovatelnosti a reakci na ozon.

Výsledná kompozice dozimetru pro viditelné světlo byla složena z roztoku polymeru E připravovaného ve směsném rozpouštědle, červeného barviva 1, modrého barviva 1 a kalibračního činidla D v bezvodých zásobních roztocích. Složky byly smíchány a tištěny bez předúpravy substrátu s dávkováním kompozice 130 % a rychlostí odvíjení fólie 0,15 m/min. Nanášený objem byl díky změřeným tloušťkám suchých vrstev vypočítán na 2,2 cm<sup>3</sup>/min. Takovéto vrstvy měly přiměřenou tvrdost vrstvy, odpovídající tužce H. Přílnavost k substrátu byla vyhodnocena pomocí adhezivní pásky o přílnavosti 2,3 N/cm na stupeň ISO 3. Přestože se ve vrstvě po zasoušení nacházejí krystalky barviva, na funkčnost dozimetru to nemá vliv. Aby se aktivní vrstva ochránila, je možné aktivní vrstvu přetisknout pomocí sítotisku vybranými čirými polymery. Avšak i pokud by tyto dozimetry zůstaly nechráněny jinou vrstvou, měly by být obsluhovány proškolenými osobami, které by byly poučeny o riziku a využívaly by

ochranné rukavice. Z provedených teplotních testů bylo zjištěno, že dozimetry by se měly skladovat při nižší teplotě než 85 °C, tedy jsou teplotně stálé.

Výsledná kompozice vysocecitlivého dozimetru pro UV záření byla složena z červeného barviva 8, vody, disperze TiO<sub>2</sub>, kalibračního činidla C, roztoku polymeru A, kalibračního činidla A a kalibračního činidla B. Připravenou kompozici bylo nutné vždy na 10 minut umístit do ultrazvuku. Složky byly smíchány a tištěny s 25% účinností koróny, s dávkováním kompozice 88 % a rychlostí odvíjení fólie 0,45 m/min. Nanášený objem byl díky změřeným tloušťkám suchých vrstev vypočítán na 2,27 cm<sup>3</sup>/min. Připravená vrstva byla vyhodnocena jako poměrně měkká s tvrdostí odpovídající tužce 4B. A její přilnavost odpovídala stupni ISO 0 pouze při použití adhezivní pásky o přilnavosti 0,8 N/cm. Pro tento dozimetr byl také zoptimalizován systém s roztokem polymeru E, který nahrazoval roztok polymeru A. Nevýhodou těchto vrstev byla jejich rozpustnost ve vodě, avšak bylo otestováno přetištění aktivní vrstvy za pomoci sítotisku čirými polymeru, čímž by se aktivní vrstva ochránila. Aktivní vrstva bez převrstvení byla poměrně měkká a odpovídala tvrdosti tužky 4B. Avšak přilnavost vrstvy k substrátu byla vyhodnocena na stupeň ISO 0 při použití adhezivní pásky s přilnavostí 4,3 N/cm. Z provedených teplotních testů bylo zjištěno, že dozimetry by se měly skladovat při nižší teplotě než 60 °C. Při expozici vyšší teplotou dochází k mírným barevným změnám, avšak reakce následně probíhá stejným způsobem a varuje uživatele v požadovaných intervalech.

Výsledná kompozice nízkocitlivého dozimetru pro UV záření byla složena z červeného barviva 8, modrého barviva 3, vody, disperze TiO<sub>2</sub>, kalibračního činidla C, roztoku polymeru A, kalibračního činidla A a kalibračního činidla B. Připravenou kompozici bylo nutné vždy na 7 minut umístit do ultrazvuku. Složky byly smíchány a tištěny s 25% účinností koróny, s dávkováním kompozice 100 % a rychlostí odvíjení fólie 0,3 m/min. Nanášený objem byl díky změřeným tloušťkám suchých vrstev vypočítán na 2,24 cm<sup>3</sup>/min. Připravená vrstva byla vyhodnocena jako poměrně měkká s tvrdostí odpovídající tužce 4B. A její přilnavost odpovídala stupni ISO 0 pouze při použití adhezivní pásky o přilnavosti 0,8 N/cm. Z provedených teplotních testů bylo zjištěno, že dozimetry by se měly skladovat při nižší teplotě než 60 °C, tedy jsou teplotně stálé. Při expozici vyšší teplotou dochází k mírným barevným změnám, avšak reakce následně probíhá stejným způsobem a varuje uživatele v požadovaných intervalech.

Výsledkem optimalizace a převodu do poloprovozního stroje byla příprava výrobního protokolu a funkčních vzorků. Jejich finalizace byla prováděna tak, že byly natištěné vrstvy následně podlečovány oboustrannou lepící páskou a řezány za pomoci automatické rezačky na proužky, které byly umístěny do balíčku s návodem a natištěným etalonem z profesionální tiskárny.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Veselý M, Dzik P, Kubáč L, et al., Inventors; Úřad průmyslového vlastnictví, assignee. Plošný tenkovrstvý element k vizuální indikaci expoziční dávky kalibrovatelnou fotochemicky indukovatelnou barevnou změnou. Patent CZ28103U12015.
2. Veselý M, Dzik P, Kubáč L, et al., Inventors; Úřad průmyslového vlastnictví, assignee. Plošný tenkovrstvý element pro vizuální indikaci expoziční dávky UV záření kalibrovatelnou barevnou změnou. Patent CZ28104U12015.
3. Kipphan H. *Handbook of Print Media*. New York: Springer-Verlag Berlin; 2001.
4. Bacci M, Cucci C, Dupont AL, Lavedrine B, Picollo M, Porcinai S. Disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums. *Environmental Science & Technology*. 2003;37(24):5687-5694.
5. Hannelore R, Graham M. LiDo: A light dosimeter for monitoring cultural heritage. Conservation Journal Web site. Published 2003. Accessed43.
6. Ďurovič M, Krejčí A, Zelinger J, Neuvirt J, Paulusová H, Bacílková B. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Vliv světla a ultrafialového záření na archivní dokumenty; 2009; Praha.
7. Sokanský K, Novák T, Bálský M, et al. *Světelná technika*. Praha: České vysoké učení technické v Praze; 2011.
8. Monitoring light and UV radiation. <https://www.museumsgalleriesscotland.org.uk/advice/collections/monitoring-light-and-uv-radiation/>. Accessed.
9. Protecting your textiles. <https://www.museumsgalleriesscotland.org.uk/advice/collections/protecting-your-textiles/>. Accessed.
10. Mignani AG, Bacci M, Mencaglia AA, Senesi F. Equivalent light dosimetry in museums with blue wool standards and optical fibers. *Ieee Sensors Journal*. 2003;3(1):108-114.
11. Kolar J. A light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market (the LiDo project). 2004; Ljubljana.
12. The Blue Wool Scale. Materials Technology. <http://www.dr-b-mattech.co.uk/uv%20blue%20wool.html>. Accessed.
13. Information on fabrics. <http://www.vano-home-interiors.be/A-propos-de-Vano/Informations-Tissus.aspx?lang=en-GB>. Accessed.
14. Dupont A-L, Cucci C, Loisel C, Bacci M, Lavedrine B. Development of LightCheck® Ultra: A novel dosimeter for monitoring lighting conditions of highly photosensitive artefacts in museums. *Studies in Conservation*. 2008;53(1):49-72.
15. Dvořák M. Dozimetry světelné expozice pro sbírkové materiály citlivé na světlo. 2004:5.
16. Poškození UV zářením. <https://www.jnjvisioncare.cz/vzdelavani/uv-poskozeni>. Accessed.
17. Lee HJ, Alqathami M, Blencowe A, Ibbott G. Iron-based radiochromic systems for UV dosimetry applications. *Physics in Medicine and Biology*. 2018;63(2).
18. Mills AaGP. UV dosimeter based on dichloroindophenol and tin(IV) oxide. 2009;134:845-850.
19. Mills A, McDiarmid K, McFarlane M, Grosshans P. Flagging up sunburn: a printable, multicomponent, UV-indicator that warns of the approach of erythema. *Chemical Communications*. 2009(11):1345-1346.
20. Zou WY, Gonzalez A, Jampaiah D, et al. Skin color-specific and spectrally-selective naked-eye dosimetry of UVA, B and C radiations. *Nature Communications*. 2018;9.
21. Berneburg M, Surber C. Children and sun protection. *British Journal of Dermatology*. 2009;161(s3):33-39.

22. Smartsun. <https://smartsunband.com>. Accessed.
23. Araki H, Kim J, Zhang S, et al. Materials and Device Designs for an Epidermal UV Colorimetric Dosimeter with Near Field Communication Capabilities. *Advanced Functional Materials*. 2017;27(2):1604465.
24. Stragliotto MF, Mosconi G, Strumia MC, Romero MR, Gomez CG. UV sensor based on polyurethane foam. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2018;277:78-85.
25. Spuhler D, Meierhofer R. SODIS. <https://sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/sodis>. Published 2019. Accessed 23 January 2019.
26. Lawrie K, Mills A, Figueredo-Fernández M, Gutiérrez-Alfaro S, Manzano M, Saladin M. UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags. 2015;208:608-615.
27. Bandala ER, González L, de la Hoz F, et al. Application of azo dyes as dosimetric indicators for enhanced photocatalytic solar disinfection (ENPHOSODIS). 2011;218(2):185-191.
28. McGuigan KG, Conroy RM, Mosler H-J, Preez Md, Ubomba-Jaswa E, Fernandez-Ibañez P. Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. 2012;235-236:29-46.
29. Jittavanich K, Clemons CB, Kreider KL, Aljarrah M, Evans E, Young GW. Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique. 2010;65(23):6169-6180.
30. Jones TC. Dip coating. 2010;108(11):130-132.
31. Processes of dip coating. [http://www.dip-coater.com/english/about\\_dip\\_coating.html](http://www.dip-coater.com/english/about_dip_coating.html). Accessed.
32. Bornside DE, Macosko CW, Scriven LE. Spin coating: One-dimensional model. *Journal of Applied Physics*. 1989;66(11):5185-5193.
33. Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>. Accessed.
34. Pasquarelli RM, Ginley DS, O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(11):5406-5441.
35. What is spin coating? [www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php](http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php). Accessed.
36. Kaplanová M. *Moderní polygrafie*. Praha: Praha : Svaz polygrafických podnikatelů; 2010.
37. Natahovací pravítko Baker - Elcometer 3520. <https://www.gamin.cz/elcometer-3520/>. Accessed.
38. Spirálové natahovací pravítko - Elcometer 4360 a 4361. <https://www.gamin.cz/elcometer-4360-a4361/>. Accessed.
39. For each task the right solution. [www.coatema.de/en/produkte/einzellaggregate/auftragssysteme.html](http://www.coatema.de/en/produkte/einzellaggregate/auftragssysteme.html). Accessed.
40. Galagan Y, Fledderus H, Gorter H, et al. Roll-to-Roll Slot-Die Coated Organic Photovoltaic (OPV) Modules with High Geometrical Fill Factors. *Energy Technology*. 2015;3(8):834-842.
41. Song S, Lee KT, Koh CW, et al. Hot slot die coating for additive-free fabrication of high performance roll-to-roll processed polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*. 2018;11(11):3248-3255.
42. Slot Die Coating (Extrusion Coating) Technology. <https://ntact.com/applications/slot-die-coating/>. Accessed.
43. Slot-Die Coating: Theory, Design & Applications. <https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory>. Accessed.

44. Slot Die Coating Applications. <http://www.bbr-llc.com/slot-die-applications.html>. Accessed.
45. Q-SUN Xe-1 Xenon Test Chamber. [www.thermoline.com.au/q-sun-xe-1-xenon-test-chamber](http://www.thermoline.com.au/q-sun-xe-1-xenon-test-chamber). Accessed.
46. ISO, Nátěrové hmoty - Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky. In:2012:20.
47. ISO, Paints and varnishes - Determination of film hardness by pencil test. In. Vol 15184:1998(E)1998:10.
48. ISO, Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška. In. Vol 2409:2007: Česká technická norma; 2007:9.
49. ISO, Photography -- Processed photographic colour films and paper prints -- Methods for measuring image stability. In:1993:30.
50. Contact Angle: A Guide to Theory and Measurement. [www.ossila.com/pages/contact-angle-theory-measurement](http://www.ossila.com/pages/contact-angle-theory-measurement). Accessed.
51. Třešňáková A. *Materiálový tisk UV dozimetrů*, Diplomová práce (Ing.) -- Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017.; 2017.

## 7 SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

LCS	LightCheck Sensitive
LCU	LightCheck Ultra
UV	Ultrafialové
IR	Infračervené
R2R	Roll-to-roll
MED	Minimální erytemální dávka
SED	Standardní erytemální dávka
$\Delta p$	Tlaková ztráta
$V$	Průtoková rychlost
$L$	Délka kanálu
$b$	Šířka kanálu
$\mu$	Viskozita kompozice
$\theta$	Úhel smáčení
$t$	Čas
$\check{s}$	Šířka tištěné vrstvy
$d$	Délka tištěné vrstvy
$h$	Tloušťka suché vrstvy
$w$	Sušina roztoku
KČ_A	Kalibrační činidlo A
KČ_B	Kalibrační činidlo B
KČ_C	Kalibrační činidlo C
KČ_H	Kalibrační činidlo H
KČ_S	Kalibrační činidlo S
$\Delta E_{ab}^*$	Barvová odchylka