VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM DEGRADAČNÍCH PROCESŮ INKJETOVÝCH INKOUSTŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. KATEŘINA SAMCOVÁ
AUTHOR

BRNO 2009

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM DEGRADAČNÍCH PROCESŮ INKJETOVÝCH INKOUSTŮ

STUDY OF INKJET INKS DEGRADATIVE PROCESSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. KATEŘINA SAMCOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0315/2008**	Akademický rok: **2008/2009**
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	**Bc. Kateřina Samcová**	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce:	**doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**	
Konzultanti diplomové práce:		

Název diplomové práce:

Studium degradačních procesů inkjetových inkoustů

Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma katalytické blednutí inkoustového tisku.
2. Připravte experimentální sestavu pro studium katalytického blednutí inkoustového tisku.
3. Prostudujte spektrální změny inkjetových výtisků při urychleném stárnutí.
4. Vyhodnoťte účinek záření a ozonu na stabilitu inkoustů.

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

- -	- -	- -
Bc. Kateřina Samcová Student(ka)	doc. Ing. Michal Veselý, CSc. Vedoucí práce	doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

- -
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se věnuje degradaci inkoustového tisku účinkem ultrafialového záření a ozonu u odlišných druhů papíru. Byly připraveny testovací škály pro hodnocení účinku urychleného stárnutí světlem a polutanty. Připravené škály byly natištěny barvivovým inkoustem na vybraná přijímací média a podrobeny účinku ozonu, UV záření a jejich kombinaci. Ze spektrálních dat všech políček testovací škály byly získány kolorimetrické hodnoty $L^*a^*b^*$. Účinek ozonu na výtisky byl posuzován z hlediska rozdílu barev a koncentrací barviva. Degradace barviva způsobená ozonem byla sledována i v dlouhodobém období po ukončení kontaktu vzorků s ozonem. Podobným způsobem byly posouzeny i výsledky urychleného stárnutí UV zářením vytištěných vzorků i těch, které byly ovlivněny účinkem ozonu. Zjistilo se, že UV záření a ozon mají rozdílný efekt na degradaci barviv, která je také silně ovlivněna složením přijímací vrstvy papírů použitých pro inkoustový tisk. Rovněž byl vyhodnocen katalytický účinek barviv na jejich degradaci.

Klíčová slova: inkoustový tisk, urychlené stárnutí, katalytické blednutí, ozon

ABSTRACT

This diploma thesis follows the degradation of inkjet print by ultraviolet radiation and ozone effect for different types of papers. Colour test charts for the evaluation of accelerated ageing effect of ultraviolet light and gas fading were designed. These test charts were printed by dye-based inks on selected receiving media and exposed to ozone-enriched environment, UV radiation and their combination. The colorimetric values $L^*a^*b^*$ were calculated from spectral data of all patches of the test charts. The ozone effect on the prints was evaluated in the terms of total colour difference and dye concentration. The degradation of dye caused by ozone was observed also in a long-term period, after the contact of sample with ozone was terminated. Results of printed samples accelerated ageing by UV radiation and those that were influenced by the ozone effect were evaluated in the same way. It was found out that UV radiation and ozone treatment have a different effect on the degradation of dyes. The degradation rate is also strongly influenced by the receiving layer composition of papers used for inkjet printing. Also the catalytic effect of dyes was evaluated.

Key words: inkjet print, accelerated ageing, catalytic fading, ozone

SAMCOVÁ, K. Studium degradačních procesů inkjetových inkoustů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 87 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

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 diplomanta

Poděkování:
Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Michalu Veselému, CSc., Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Stančíkovi za jejich vstřícnost, čas a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

1 ÚVOD ... 7

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY ... 8

2.1 Inkjet tisk ... 8

2.1.1 Historie a vývoj ... 8

2.1.2 Princip ... 9

2.2 Inkousty ... 11

2.2.1 Složení inkoustů ... 12

2.2.1.1 Barvonosné látky ... 12

2.2.1.2 Pojiva ... 12

2.2.2 Rozdělení inkoustů ... 13

2.2.2.1 Rozdělení inkoustů podle použité barvonosné látky ... 13

2.2.2.2 Rozdělení inkoustů podle použitého rozpouštědla ... 14

2.3 Azobarviva ... 16

2.3.1 Příprava azobarviva ... 17

2.3.1.1 Diazotace ... 17

2.3.1.2 Kopulace ... 18

2.3.2 Degradace azobarviva ... 19

2.3.2.1 Redukční mechanismus ... 20

2.3.2.2 Oxidační mechanismus ... 20

2.4 Působení podložek na stálost inkoustového výtisku ... 21

2.4.1 Papírové podložky ... 21

2.4.2 Inertní podložky ... 21

2.5 Působení přijímací vrstvy na stálost inkoustového tisku ... 22

2.6 Působení vnějšího prostředí na stálost inkoustového tisku ... 23

2.6.1 Vliv světla ... 23

2.6.2 Vliv tepla ... 23

2.6.3 Vliv vlhkosti ... 24

2.6.4 Vliv ovzduší ... 24

2.6.4.1 Stárnutí inkoustových výtisků ozonem ... 25

2.7 Ozon ... 26

2.7.1 Příprava ozonu ... 27

2.7.2 Stanovení ozonu ... 27

2.7.2.1 Chemická metoda ... 28

2.7.2.2 Fotochemická metoda ... 29

2.8 Světlo, vnímání a měření barev ... 29

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... 35

3.1 Použitá zařízení a chemikálie ... 35

3.1.1 Zařízení a vybavení laboratoře ... 35

3.1.2 Chemikálie a inkousty ... 35

3.1.3 Použitý software ... 35

3.2 Příprava vzorků pro zjištění plošné koncentrace inkoustů ... 36

3.2.1 Vytváření kalibračních řad inkoustů CMYK ... 36

3.2.2 Tisk vzorků s pomocí RIPu ... 38

3.3 Příprava vzorků pro urychlené stárnutí ... 39
3.4 Degradace inkoustového tisku ... 41
3.4.1 Degradace ozonem ... 41
3.4.1.1 Sestava pro expozici vzorků ozonem ... 41
3.4.1.2 Nastavení aparatury pro generaci ozonu ze vzduchu ... 42
3.4.2 Degradace UV zářením a kombinací ozonu s UV zářením ... 43
4 VÝSLEKY A DISKUZE ... 46
4.1 Výpočet plošné koncentrace inkoustů CMYK ... 46
4.1.1 Zjištění záporného logaritmu reflektance inkoustů na papíře ... 48
4.2 Hodnocení degradace inkoustového tisku ... 55
4.2.1 Degradace barviv po expozici ozonem ... 56
4.2.1.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab} ... 56
4.2.1.2 Hodnocení stárnutí změnou koncentrace barviva ... 60
4.2.2 Následná degradace barviv po expozici ozonem ... 64
4.2.2.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab} ... 64
4.2.3 Degradace barviv po expozici UV zářením ... 68
4.2.3.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab} ... 68
4.2.3.2 Hodnocení stárnutí změnou koncentrace barviva ... 71
4.2.4 Degradace barviv vlivem ozonu s následnou expozicí UV zářením ... 75
4.2.4.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab} ... 76
5 ZÁVĚR ... 81
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ ... 83
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ ... 86

1 ÚVOD

Navzdory velkému nárůstu zájmu o fotografické umění v posledních letech, mnoho fotografů a sběratelů se vyhýbá barevné fotografii. Důvodem je nepochybně nestabilita barevného obrazu. Tento velmi důležitý nedostatek barevných výtisků odrazuje mnoho fotografů od práce s barevnými fotografiemi. Výsledkem je, že vývoj barevné fotografie, jako umění, je vyhrazený. Dokonce dnes většina muzeí a archivů má velmi málo barevných fotografií ve svých sbírkách. Proud generace barevných fotografů byl velmi ovlivněn nestabilitou výtisků, které prodávali. Ale i přes fakt, že barevné fotografie mohou mít mnohem kratší životnost než klasické stříbro-želatinové fotografie, profesionálové nevzdávají svou práci s barevnou fotografií.

Technologie tisku s použitím inkjetových tiskáren má široké použití v posledních několika desetiletích, ale pro tisk fotografií je to jen o málo víc než 10 let. Lidé nemají dlouhodobé zkušenosti s touto technikou, a tak častou otázkou zákazníka je: *„Jaká je stabilita a trvanlivost inkjetových fotografií?“* Na tuto otázku chtějí znát odpověď i muzea, archivy, profesionální fotografové, fotografické laboratoře, komerční galerie a umělci. Oblast vzrůstající kvality inkjetových tiskáren je v budoucnu důležitá pro profesionální portréty, svatební fotografie atd., proto dobrá stálost fotografií je velmi důležitá.

Stabilita barevných výtisků může být ovlivněna celou řadou nežádoucích efektů. Mezi hlavní faktory, které mají silný účinek na stálost barev, patří světlo, teplota, vlhkost a vliv polutantů z ovzduší. Z těchto degradačních činitelů byla pozornost v diplomové práci věnována zejména vlivu ultrafialového záření a ozonu. Cílem této práce bylo vypracovat literární rešerši na téma katalytické blednutí inkoustového tisku, připravit experimentální sestavu pro studii degradace barevných výtisků a vyhodnotit účinek ultrafialového záření a ozonu na vytištěná barviva vybraných přijímacích médií při urychleném stárnutí.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Se současným rozšířením cenově dostupných, vysoce kvalitních digitálních fotoaparátů, skenerů a digitálních obrazových souborů, internetu a další prostředků, dochází k obrovskému vzrůstu použití inkjetových tiskáren pro tisk barevných fotografií. Pro většinu spotřebitelů užívající digitální fotoaparáty se inkjetové tiskárny staly základní technikou pro vytváření výtisků z digitálních souborů. Lidé mají inkjetové výtisky zarámované a vystavené ve svých domovech a kancelářích, nebo je mají uložené v albech.[1]

Proces posuzování stálosti inkjetových výtisků je velmi komplexní a je třeba do něj zahrnout archivní vlastnosti jednotlivých složek tiskové technologie (nosič, přijímací vrstvu, barviva/pigmenty), vliv prostředí (světlo, teplo, vlhkost, atmosféru), ale také je potřeba pečlivě zvážit testovací metodiku (konstrukce testovacích obrazců, způsob měření barevných změn).

2.1 Inkjet tisk

2.1.1 Historie a vývoj

První základy inkjet technologie byly položeny za pomocí belgického fyzika J. A. F. Plateau v roce 1856 dílem *On the recent theories of the constitution of jet liguid issuing from circular orifices.* Teoretické základy pro tryskání kapaliny objasnil anglický fyzik Lord Raleigh v roce 1878 dílem *On the instability of jets*, kde popisuje mechanismus separace proudu kapaliny do malých kapiček. V roce 1951 Siemens patentuje první tiskovou hlavu. Na aplikaci inkjet technologie se čekalo mnoho let. V roce 1960 se začaly využívat kontinuální inkjetové systémy a v roce 1970 drop on demand inkjetové systémy (termální a piezoelektrické). Okolo roku 1980 došlo ke zlevnění výroby, a tak k masovému nasazení a rozšíření této technologie pro tisk.[2]

V roce 1994 byla uvedena na trh první inkjetová tiskárna *Epson Stylus Color 720 dpi*. U této tiskárny nebyly prioritou dlouhodobé výtisky. Ve skutečnosti v roce 1994 obrazová stabilita prostě nebyla považována za významnou. Cílem zobrazení byl čitelný černý text, barevné grafy a koláčové diagramy, tedy tento typ tiskárny byl navržen spíše pro kancelářské potřeby. Následoval vývoj *Iris* inkjetové tiskárny, která sloužila pro technické aplikace. Obecně měly krátkodobé použití a nebyly určeny pro fotografické umění.

Za posledních dvacet let se fotografická obrazová kvalita zlepšila velmi rychle. *Epson*, *Hewlett-Packard*, *Canon* a *Lexmark* našly svou prioritu v úplně nové oblasti, a to ve stálosti amatérských a profesionálních fotografií. Nedostatek stálosti inkjetových obrazů vedl k rozvoji inkoustových sad se zlepšenou stabilitou. Pro *Iris* tiskárny byly první na trh uvedeny *Lyson Fine Arts* inkoustové sady v roce 1994. V roce 1997 byla uvedena *Hewlett-Packard PhotoSmart* tiskárna o šesti inkoustech. Tato tiskárna poprvé využívá kombinaci inkoust/médium, která byla speciálně navržená pro tvorbu výtisků, které mohou svou stabilitou konkurovat barevným fotografiím, vytvořeným na RC podložkách. Originální *PhotoSmart* tiskárna byla nahrazena čtyř inkoustovými tiskárnami *PhotoSmart P1000/P1100*, které byly představeny později v roce 1999. V ten samý rok, byla na trh uvedena tiskárna *Epson Stylus Photo 870* a *1270*, využívající sadu šesti inkoustů a lesklý fotografický papír, založený na RC podložce.[1]

Mnoho inkjetových tiskáren využívá světlé (zředěné) azurové a purpurové inkousty tzv. *light cyan* a *light magenta* vedle „plných“ azurových (cyan), purpurových (magenta), žlutých

(yellow) a černých (black) inkoustů. Tiskárny s šesti inkoustovými systémy (cyan, light cyan, magenta, light magenta, yellow, black) položí mnohem více bodů na jednotku plochy než čtyř-inkoustové systémy (cyan, magenta, yellow, black). Šesti-inkoustové systémy blednou dvakrát až třikrát rychleji než čtyřinkoustové systémy.

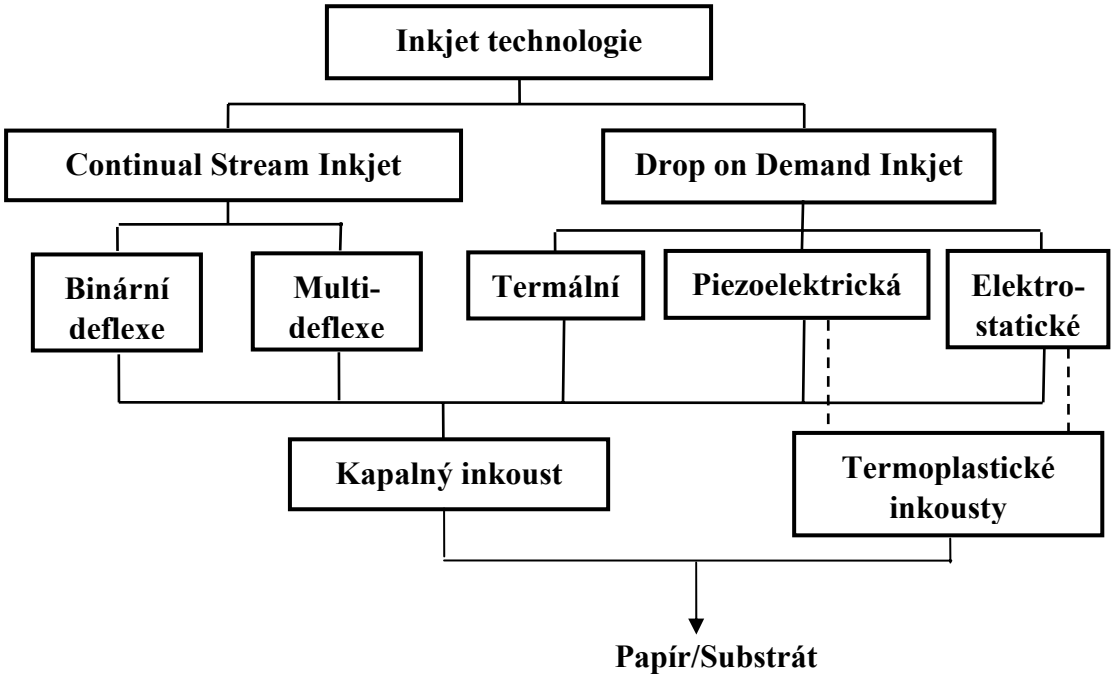
2.1.2 Princip

Inkjet je základní tisková technologie. Obraz je popsán a zkonstruován digitálně bez sekundárních procesů, které neovlivňují tvorbu obrazu, jako je vyvolávání, fúze a stabilizace. Inkjet technologie se vyznačuje jednoduchostí a obrovskou rozmanitostí, ale má i své problémy. Jednoduchost inkjetu poskytuje obrovské výhody v ceně, rychlosti a kvalitě. Inkjet zaznamenává a produkuje obraz způsobem, který nalézá využití u mnoha pracovních míst, dá se použít k tisku doma, v kanceláři, k potisku textilií a od digitálního až k fotografickému tisku. Inkjet byl, a stále je obrovsky úspěšný. Jednoduchost tisku spočívá v tom, že vytištěný obraz ihned zasychá na povrchu substrátu, ale tím je ihned vystaven světlu, vlhkosti a dalším elementům. Rozmanitost se vyznačuje tím, že vytištěný obraz plní široký rozsah očekávání.[3]

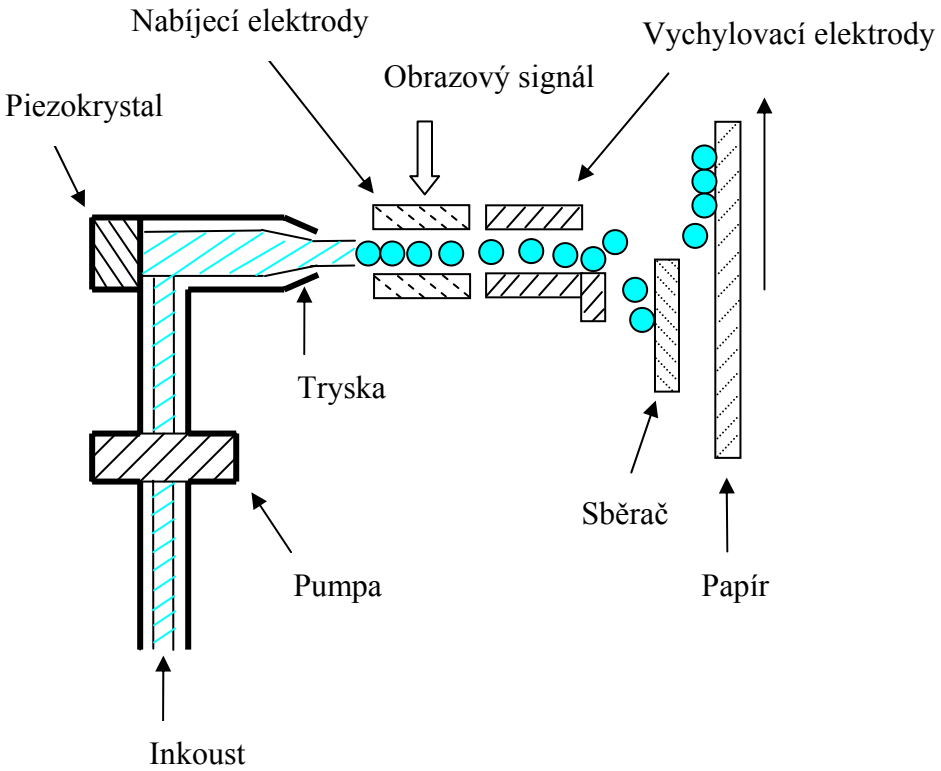
Inkjet je bezkontaktní, digitální tisková technologie, při které tisková hlava vystřeluje kapičky inkoustu na potiskovaný materiál (Obr. 2). Celý proces je ovládán elektronickým signálem. Inkjetové tiskárny tvoří drtivou většinu tiskáren používaných pro barevný tisk. Narůstá jejich použití v polygrafickém, obalovém průmyslu a spolu s laserovým tiskem tvoří nejrychleji se vyvíjející oblast polygrafického průmyslu.

Princip inkjetového tisku spočívá v kontrolovaném umísťování mikrokapek inkoustu, vystřikovaného z trysky, na potiskovaném materiálu. Kontroluje se poloha umístění, počet kapek umístěných na jedno místo a případně i velikost kapek. Velikost kapky, resp. její stopy na potiskovaném materiálu, určuje rozlišovací schopnost. Počet kapek umísťovaných za časovou jednotku, spolu s jejich velikostí, určuje rychlost tisku. Princip inkjetového tisku se realizuje v podstatě dvěma způsoby (Obr. 1). V prvním se kapky vytvářejí jen tehdy, kdy je jich zapotřebí, resp. když se tryska nachází v místě tiskového prvku – Drop-on-Demand (*DOD*) technika. Ve druhém případě se kapky vytvářejí neustále, ale jen část z nich je využita pro tvorbu zobrazení – Continual Stream (*CS*) technika. V obou případech je zdrojem kapek tryska o průměru několika desítek mikrometrů. Při *DOD* technice se kapky vytvářejí tlakovým impulsem, vyvolaným buď tlakem bublinky vytvořené vypařením rozpouštědla po zahřátí termoprvkem v trysce (Bubble Jet) (Obr. 3), anebo tlakem piezoelektrického prvku (Obr. 4). Tento druhý způsob je výhodnější, protože klade menší požadavky na složení inkoustu. Frekvence tvorby kapek jednou tryskou je desítky kHz. U *CS* technik je inkoust vtláčen do trysky a frekvenci (až stovky kHz) určuje piezoelektrický prvek. Rozdělení kapek na obrazové a neobrazové probíhá jejich nabíjením elektrickým nábojem a vychylováním mezi elektrodami.[4]

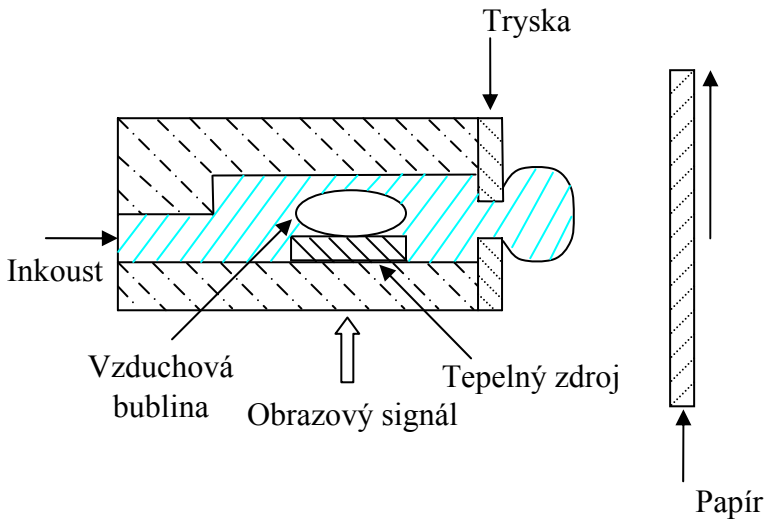
Inkoustové fotografie jsou složené z jemné sítě malých teček o průměru od 20 do 100 μm. Typ sítě závisí na tiskárně a jejím nastavení. Malé kapky tvoří frekvenčně modulovanou síť, vyjímečně síť autotypickou. Inkoust kryje povrch papíru od několika procent v nejvyšším jasu obrazu do plného pokrytí inkoustem (100 %) v tmavých oblastech obrazu. Povrchové krytí obrazu je funkcí tiskové hustoty inkoustu. Výhodou tohoto tisku je, že část světelné energie, která dopadá na povrch fotografie mezi inkoustové tečky je neefektivní a nepřispívá k blednutí barviva.[5]



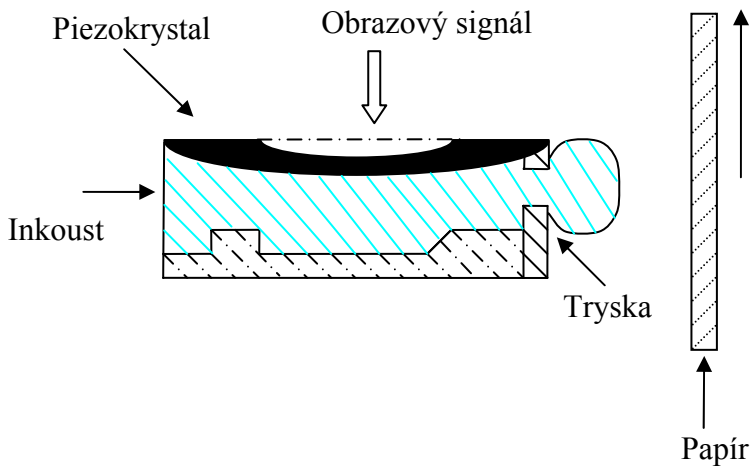
Obr. 1 *Rozdělení inkjetové technologie tisku.*



Obr. 2 *Uspořádání inkjetového tisku.*



Obr. 3 *Uspořádání systému při inkjetovém tisku technikou DOD, Bubble Jet (termální).*



Obr. 4 *Uspořádání systému při inkjetovém tisku technikou DOD, pomocí piezoelektrického prvku (piezoelektrické).*

2.2 Inkousty

Inkoust je základní spotřební materiál pro každou tiskárnu. Zabezpečuje přenos barvonosné složky na papír a je zodpovědný za barevnost a trvanlivost tisku. Inkoust je technologicky spojen s konstrukcí tiskové hlavy více než papír. Inkoustové náplně dodává sám výrobce tiskárny. Ostatní firmy používají tiskové hlavy od těchto společností a prodávají jejich inkousty.[6]

Inkoust prochází mnoha kroky při jeho aplikaci na médium. Je vyroben ve velkém množství, umístněn do tiskových hlav tiskárny, zpracován na kapičky, adsorbován a absorbován materiálem, fixován k materiálu. Inkoust je potřebný k vytvoření obrazu, který musí být odolný vůči vlivům prostředí a mechanickému zacházení.

2.2.1 Složení inkoustů

Složení inkoustu: 2–5 % hm. barvonosné látky (barvivo a/nebo pigment), 2–5 % povrchově aktivní látky a aditiv, 30 % hm. zvláčňujících činidel (ethylenglykol nebo diethanolamin) a 65 % hm. rozpouštědla.[2] Úkolem inkoustu je vytvořit na potištěném materiálu opticky vnímatelné zobrazení informačního obsahu tiskoviny.[7]

Obr. 5 *Složení inkoustů, rozpustnost barvonosných složek.*

2.2.1.1 Barvonosné látky

Barvonosné látky zabezpečují optické vlastnosti inkoustu. Mohou se nacházet ve dvou formách. První formu představuje roztok barviva v pojivu a druhou formu představují nerozpustné dispergované částice pigmentu.

Barviva poskytují film inkoustu o menší barevné sytosti, a to především na savých a pórovitých materiálech. Většinou mají horší odolnost vůči světlu a chemickým vlivům.

Pigmenty jsou barevné sloučeniny, které jsou nerozpustné ve vodě a v pojivech, na rozdíl od barviv. Pigmenty (také nazývané jako práškové barvy) jsou nerozpustné v polymerech, kterým jako přísada propůjčují svůj odstín (barevnost) a kryvost. Rozdělujeme je podle původu na anorganické, organické a bronze (práškové kovy). Dále je dělíme na přírodní a umělé. Přírodní se připravují mletím, plavením a sušením přírodního materiálu. Umělé se připravují chemickými postupy, jako např. srážením z vodných roztoků, žíháním či tavením.[8]

2.2.1.2 Pojiva

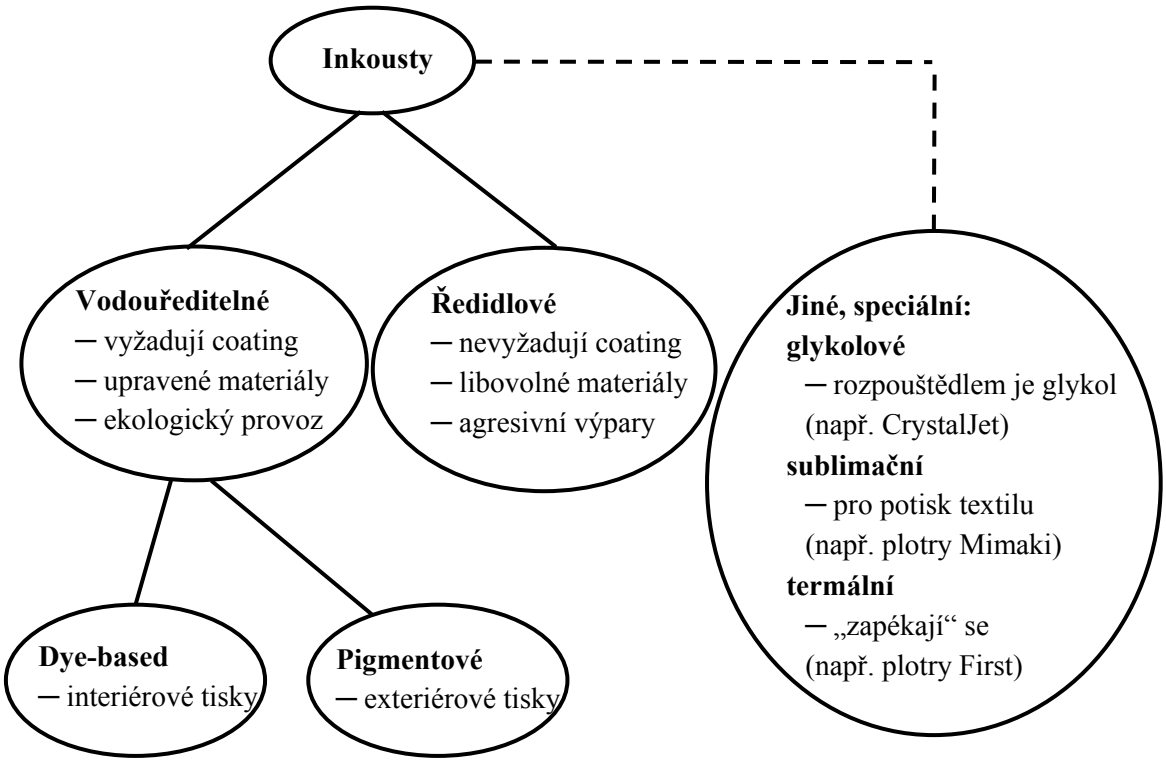
Funkcí pojiva je spojovat částice barvonosné látky a vytvořit lepivou tekutou suspenzi. Tím se zajistí transport inkoustu tiskovým strojem, následné vázání na materiál a schnutí. Po přenesení inkoustu na materiál se požaduje, aby se film inkoustu co nejrychleji změnil na nelepivou, tuhou vrstvičku, která je odolná vůči mechanickému a chemickému namáhání.

Splnění uvedených požadavků je dosaženo vhodným výběrem látek, které můžeme rozdělit na filmotvorné látky, rozpouštědla a aditiva. Filmotvorné látky mají za úkol stabilizovat disperzi, umožnit transport inkoustu a po zaschnutí vytvořit nelepivý film pevně spojený s potištěným materiálem. Úkolem rozpouštědel je rozpouštět filmotvornou látku a upravit

tekutost inkoustu a aditiv, neboli pomocné látky, mají za úkol zlepšovat vlastnosti inkoustu, jako např. zlepšení dispergace pigmentu po dobu výroby inkoustu a zlepšení stability vlastností inkoustu.

2.2.2 Rozdělení inkoustů

Inkousty můžeme dělit podle různých hledisek. Mezi dvě základní hlediska patří dělení podle barvonosné látky a dělení podle druhu použitého rozpouštědla. Podle druhu barvonosné látky dělíme inkousty na barvivové, pigmentové a pigmentované.[9] Podle druhu rozpouštědla dělíme inkousty na vodouředitelné, ředidlové a jiné, speciální (Obr. 6).



Obr. 6 *Základní rozdělení inkoustů.*

2.2.2.1 Rozdělení inkoustů podle použité barvonosné látky

Inkousty založené na barvivech, tzv. *dye-based* inkousty, používají jako barvonosnou složku výhradně rozpustná barviva. Inkoust je zcela homogenní směs – pravý analytický roztok. Barviva se vyznačují vysokou čistotou a brilantností barev, a proto se sady inkoustů založené na barvivech vyznačují velkým barvovým gamutem. Rozměry částic barviva (tj. jednotlivých molekul) jsou až analytické a díky jejich velikosti jsou schopny pronikat hluboko do přijímacích vrstev mikroporézních i hydrofilních polymerních potištěných médií a nemají tendenci tvořit rušivé povrchové artefakty. Barviva mají omezenou světlostálost, na světle se rozkládají.

Inkousty založené na pigmentech, tzv. *pigment-based* inkousty, používají jako barvonosnou složku výhradně nerozpustné pigmenty. Mikroskopické částečky nerozpustného pigmentu jsou rozptýleny v rozpouštědle a stabilizovány proti sedimentaci a koagulaci. Výsledný inkoust je mikroheterogenní směsí. Pigmenty mají nižší barevnou sytost, a proto inkoustové sady na nich založené mívají menší barvový gamut. Díky mikroskopickým

rozměrům pigmentových částic jsou pigmentové inkousty schopné pronikat hlouběji pouze do porézních a mikroporézních materiálů. Při tisku na fotopapíry s přijímací vrstvou založenou na hydrofilních polymerech mají částice pigmentu tendenci agregovat na povrchu a vytvářet tak tím rušivé artefakty, které snižují kvalitu tisku. Pigmenty mají vysokou světlostálost, která je předurčuje pro archivní tisky.

Pigmentované inkousty, tzv. *pigmented inks*, tyto inkousty eliminují nevýhody obou výše uvedených druhů inkoustů pomocí jejich kombinace. V praxi se bohužel častěji pozorují místo zlepšení další problémy, které tyto inkousty přinášejí, např. tzv. chromatografickou separaci. Když inkoust, který obsahuje barvivo i pigment, integruje s porézním substrátem, může se stát, že podstatně menší, čili pohyblivější, molekuly barviva proniknou hlouběji než objemnější částice pigmentu. Následkem této separace může dojít k výrazné změně barevného odstínu, ale tato změna je na různých médiích různá, proto má výtisk na různých papírech různé barvy.

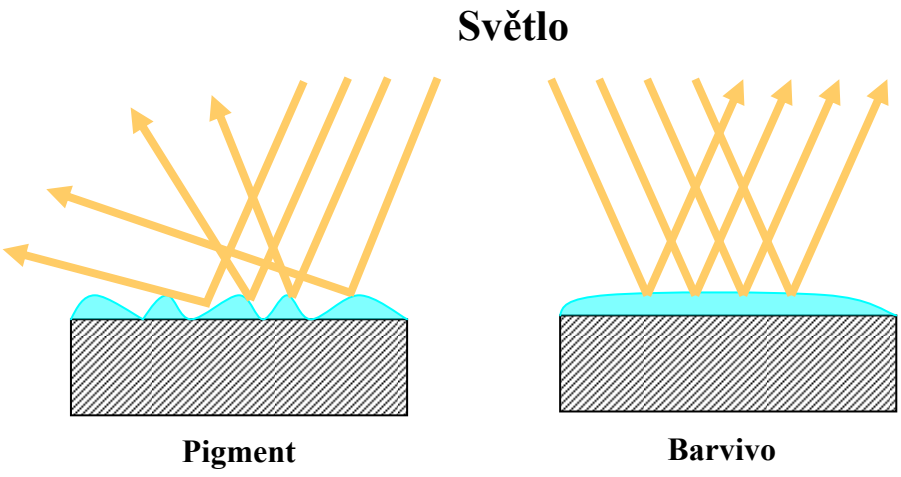
2.2.2.2 Rozdělení inkoustů podle použitého rozpouštědla

Vodou ředitelné inkousty. Tento typ inkoustů je nejběžnější a používá se ve velkoformátových tiskárnách, plotrech. Základní složkou těchto inkoustů je voda, která zde představuje transportní médium pro barvivo na papír. Voda je ekologická látka, tím pádem provoz takovéto tiskárny je velmi šetrný k životnímu prostředí. Výpary z vody nejsou škodlivé, vodní pára je běžně přítomna v ovzduší, proto při používání těchto inkoustů není potřebná klimatizace. Odpaření vody z povrchu papíru je poměrně pomalé, z čehož vyplývají problémy ve stálosti těchto inkoustů. Těmito problémy je myšleno pomalejší zasychání a potřeba speciálních materiálů s povrchovou úpravou. Obecně lze říci, že jakýkoliv nátěr prodražuje tiskový materiál – to znamená, že co se uspoří na ceně inkoustu, to se utratí za papír. Nátěry musí být kvalitní, aby vodu rychle odvedly (aby se mohla odpařit) a musí dobře fixovat barvivo na povrchu.

- *Vodouředitelné barvivové (dye-based) inkousty.* Tisky prováděné dye-based inkousty vykazují největší barvový gamut ze všech typů inkoustových barviv. Na druhé straně jejich odolnost vůči UV záření (sluneční světlo) je velmi malá – tisk nelze umístit do exteriéru, neboť by za velmi krátký čas došlo k rozkladu molekul barviva a tím i k barevným změnám (nejvíce náchylné je purpurové barvivo). Tisk pomocí dye-based inkoustů je tedy určen pro interiérové aplikace, kdy je potřeba velmi sytý a kontrastní tisk s velkým barvovým gamutem. Životnost je několik měsíců až let v závislosti na množství přímého slunečního svitu.[6] Barviva mohou poskytnout vysoce sytou barvu, protože na jejich povrchu dochází k velmi malému lomu či rozptylu paprsků světla. Kromě blednutí je jejich další nevýhodou velká citlivost vůči vodě, vlhkosti a snadná degradovatelnost přírodními plyny (ozonem).

- *Vodouředitelné pigmentové inkousty* jsou disperzí jemných částic pigmentu ve vodě, které mají mnohem větší rozměry než molekuly barviva. Po odpaření vody na papíře zbývá pouze pevná složka pigmentů, která je velmi odolná vůči UV záření. Pigmentové inkousty jsou určeny pro exteriérové tisky, např. billboardy, poutače, reklamy.[6] Nevýhodou je, že částice ve vrstvě mají drsný povrch, proto světlo odražené od výtisku podléhá rozptylu, tento jev způsobuje méně syté a matnější barvy (Obr. 7). Pigmentové inkousty v závislosti na materiálu zaručují několikaměsíční až několikaletou trvanlivost

tisku. Dnes lze říci, že barevná kvalita tisku pigmentovými inkousty je srovnatelná s tiskem barvivovými inkousty.



Obr. 7 *Dopad, odraz a následný rozptyl světla na povrchu inkoustu.*

Ředidlové inkousty (solvent based) se svým principem velmi podobají pigmentovým vodouředitelným barvám. I zde nalezneme jemné částečky materiálu barevného pigmentu, které jsou však rozpouštěny v agresivní látce, v ředidle. Na rozdíl od vody je ředidlo těkavé, takže velmi rychle vyprchá z materiálu a tisk je téměř okamžitě suchý. Inkousty nemají čas proniknout hlouběji do materiálu, nemohou se tedy rozpíjet, díky tomu není potřebný žádný speciální nátěr. Avšak velkoformátové tiskárny, které používají ředidlové inkousty vyžadují instalaci mohutné vzduchotechniky pro odvod výparů, které mohou být škodlivé lidskému zdraví.

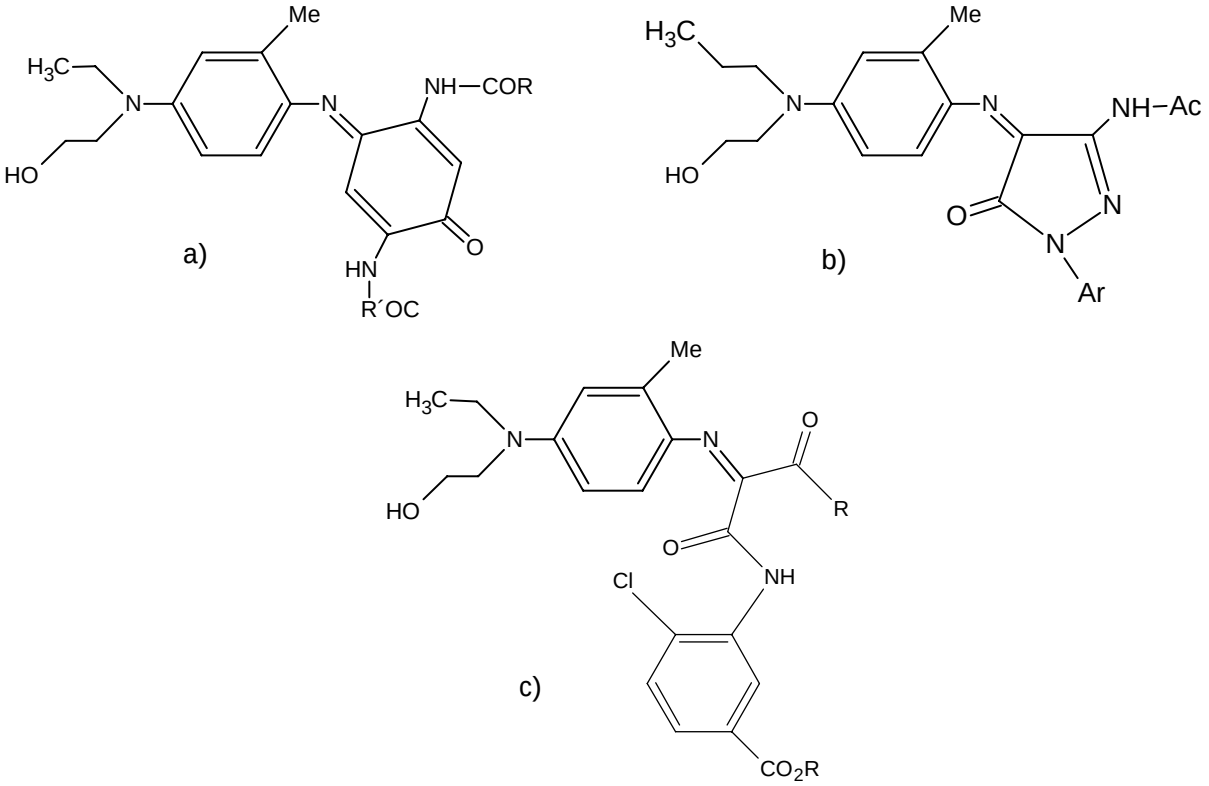
Jiné inkousty, kromě výše uvedených, nejrozšířenějších typů inkoustů existuje mnoho dalších, např. glykolové, sublimační, reaktivní, voskové, olejové, UV tvrditelné a další inkousty. *Glykolové* inkousty jsou obdobou vodouředitelných dye-based inkoustů, u nichž jsou molekuly barviva rozpuštěné v glykolu. Glykol je stejně jako voda šetrný k životnímu prostředí. Velkou výhodou těchto inkoustů je rychlé odpařování rozpouštědla, díky této výhodě tisk rychleji zasychá. *Sublimační* inkousty jsou speciálními inkousty pro tisk textilií. Inkoust se tiskne na přenosný papír a z něho se přenese za pomocí tepla na textil. Inkousty se používají k potisku triček, dresů, vlajek atd. *Reaktivní* inkousty pracují na podobném principu jako sublimační, ale jsou určeny k přenosu na papírové, vinylové a PVC materiály. Dalším typem speciálních inkoustů jsou *voskové* inkousty. Po vytištění obrazu je materiál vložen do pece, kde dojde k termální reakci inkoustu, který na povrchu papíru vytvoří tzv. glazuru, která fixuje obraz a chrání jej před účinky slunečního UV záření. Barvivem je pevná hmota, vytvarovaná do podoby puků nebo tyčinek. Po zahřátí barvivo změní své skupenství na kapalné a je tiskovou hlavou naneseno na papír, kde okamžitě tuhne a tím je fixováno do substrátu. Díky změně skupenství inkoustu (pevné – kapalné – pevné) jsou tyto inkousty nazývány *phase-change* inkousty. Rozpouštědlem jsou zde nízkoviskózní vosky, inkousty mají v pevné fázi vlastnosti tuhých polymerů, ale v tavenině mají velmi nízkou viskozitu. Výsledná kvalita tisku je relativně nezávislá na typu potiskovaného materiálu. Tyto tzv. termální inkousty tvoří výtisk odolný vůči nošení, otěru a praskání na ohebných materiálech. Používají se k tvorbě etiket a pro značkování.

Olejové inkousty používají velmi pomalu schnoucí rozpouštědla, která jsou většinou na bázi minerálních olejů. Výhodou je snadné používání a údržba tiskárny, protože nedochází k zasychání inkoustu v tiskové hlavě. Používají se k potisku kartiček, obalů, etiket a krabic.

UV-tvrditelné inkousty mají rozpouštědlo nahrazené reaktivním monomerem a iniciátorem. Při expozici UV zářením dojde k síťovací polymeraci a inkoust je velmi rychle vytvrzen a uschne. Díky okamžitému schnutí výtisku nedochází k vstřebávání rozpouštědla do potiskovaného materiálu. Trvanlivost výtisku je velmi málo závislá na druhu potiskovaného materiálu. Bílé opacitní UV-tvrditelné inkousty jsou používány jako podklad pro barevný tisk na průsvitné a barevné materiály. Nevýhodou těchto inkoustů je vysoká cena a zdravotní rizika. Vystavení UV záření může mít vážné zdravotní následky pro pokožku, oči a imunitní systém. UV lampy produkují ozon, který musí být odvětráván.

Jedlé inkousty se používají jako potravinářská barviva a jsou určeny pro ozdobu dortů a dalších cukrářských výrobků. Tisk se provede na speciální „papír“ např. z rýže, který se pak instaluje na povrch dortu.[2,6]

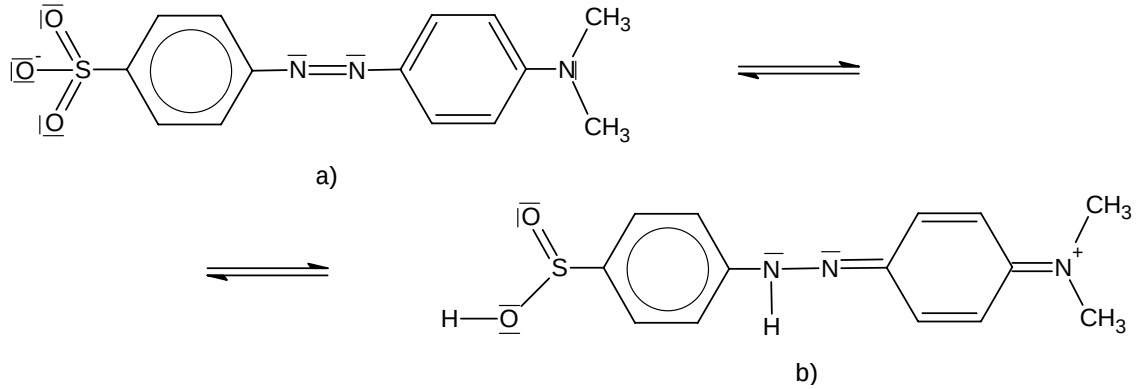
2.3 Azobarviva



Obr. 8 *Příklad azobarviv: a) cyan, b) magenta, c) yellow.*[10]

Azobarviva jsou nejpočetnější a nejdůležitější skupinou organických barviv. Organická barviva jsou velmi barevné organické sloučeniny. Základem barevnosti je rozsáhlý konjugovaný systém π-elektronů, obvykle jde o kombinaci aromatických jader s nenasycenými skupinami (chromofory) a skupinami s volným elektronovým párem (auxochromy). Tyto látky pohlcují určitou oblast dopadajícího světla a odražené či prošlé světlo se jeví jako barevné.[11] Azobarvivy je možno barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, papíru, výrobků z pryže a dalších. Molekula

azobarviva obsahuje jednu nebo několik azoskupin, poutajících dva či více radikálů. Azobarviva existují ve dvou tautomerních formách – azové a chinonhydrazonové (Obr. 9).



Obr. 9 *Methyloranž: 4′-(N,N-dimethylamino)azobenzen-4-sulfonová kyselina: a) azová forma, b) chinonhydrazonová forma.*[12]

Sloučeniny, které ve své molekule mají nejméně jednu azoskupinu (−N=N−), na kterou jsou navázány různé aromatické, heterocyklické a alifatické zbytky, můžeme nazývat jako azobarviva. Odstín barvy závisí na počtu azoskupin a na druhu vázaných substituentů.

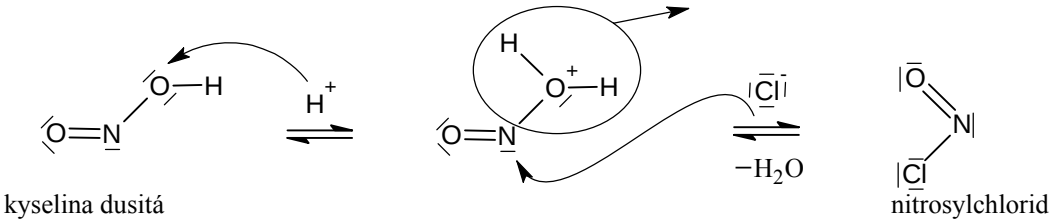
2.3.1 Příprava azobarviva

Azobarviva se připravují kopulací diazóniových solí s aromatickými aminy nebo fenoly. Kopulace probíhá do *para*-polohy substituovaných anilínů a fenolů, resp. do α,β-polohy substituovaných naftolů anebo naftylaminů.[13]

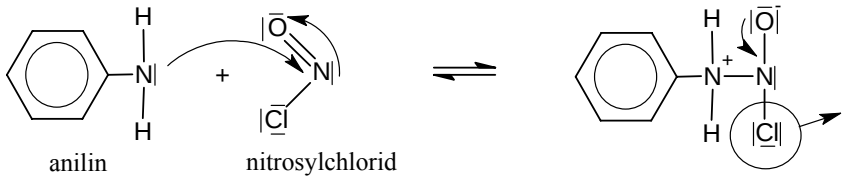
2.3.1.1 Diazotace

Diazotace je první fází výroby azobarviv. Před samotnou diazotací vzniká kyselina dusitá reakcí dusitanu s kyselinou chlorovodíkovou. HCl se jako kyselina chová i vůči kyselině dusité, a tak vzniká nitrosyloxonium, které odštěpuje vodu a reaguje s Cl^- za vzniku nitrosylchloridu (1). K diazotaci dochází při vstupu anilinu do reakce. Anilin reaguje s nitrosylchloridem (2). Při této reakci se uvolňuje Cl^- (2) a vzniká N-nitrosoanilinium (3), ze kterého po odštěpení H^+ vznikne N-nitrosoanilin (3). Výsledkem reakce je žádaná diazoniová sůl, která je poměrně reaktivní (4).[12]

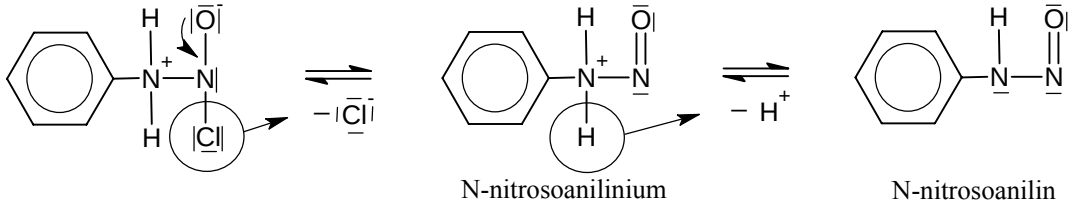
- *Reakční mechanismus diazotace:*



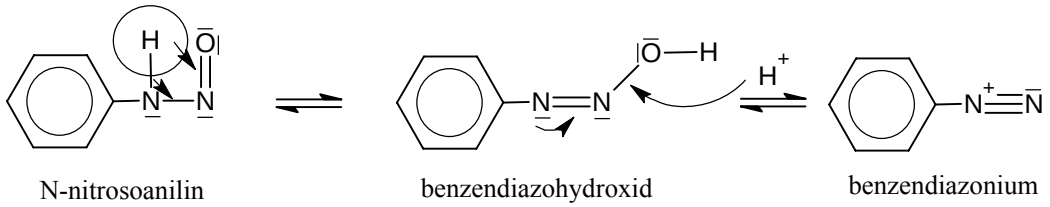
(1)



(2)



(3)

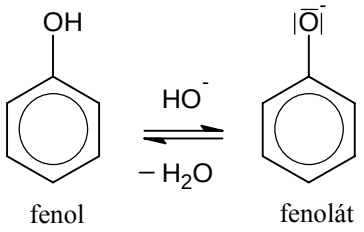


(4)

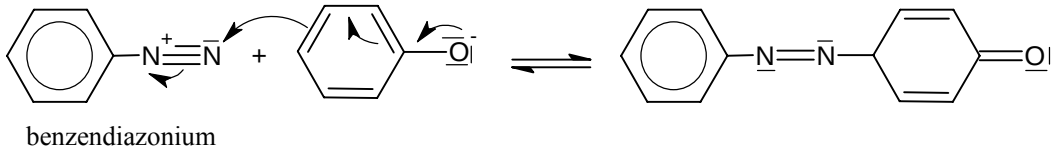
2.3.1.2 Kopulace

Ke kopulaci dochází u diazoniových solí, kde druhou komponentu reakce tvoří většinou aminosloučenina a nebo fenol. U této reakce jde o elektrofilní substituci. Diazoniová sůl je slabé elektrofilní činidlo. Při kopulaci je třeba zásadité prostředí, aby se z fenolu stal fenolát (5), který způsobuje podstatně vyšší kladný mezomerní efekt. Zásluhou kladného mezomerního efektu, způsobeného volnými elektronovými páry na kyslíku fenolátu, dochází k velkému zvýšení elektronové hustoty v polohách uhlíku dvě a čtyři. Ze sférických důvodů v poloze čtyři (v poloze dvě pak, pokud je poloha čtyři obsazena) se chová dusík z diazoniové skupiny jako elektrofilní činidlo a napojuje se na fenolát (6). V jedné části arénu tak dochází k dočasnému porušení aromatického charakteru. Protože je aromatické jádro velmi stabilním útvarem, dochází k jeho obnovení. Z tohoto důvodu se odpojuje vodíkový kation na prvním uhlíku (7) a anion přijímá vodíkový kation (8).[12]

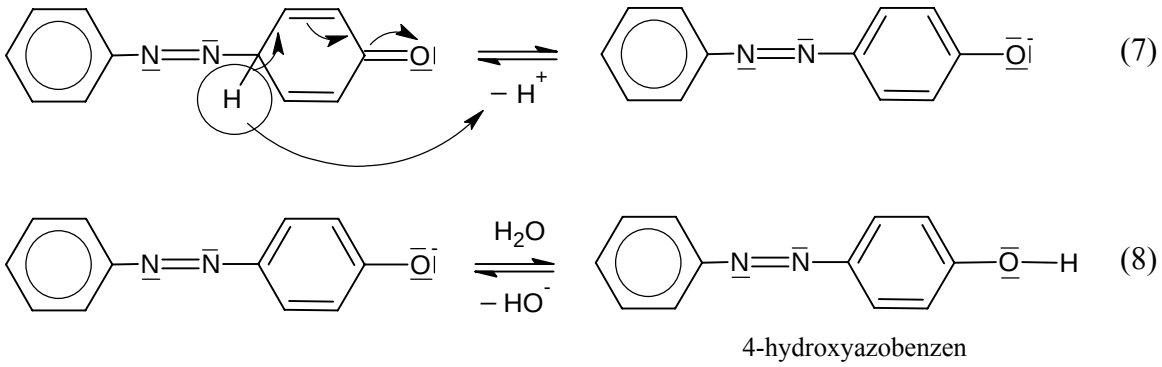
- *Reakční mechanismus kopulace:*



(5)



(6)



2.3.2 Degradace azobarviva

Obecně barviva vzdorují blednutí ve vakuu, ale při kontaktu s atmosférou média a další komponenty inkoustu blednou. Dvě známé cesty, kterými azobarviva mohou blednout, jsou fotoredukční reakce a fotooxidační reakce, obě reakce jsou závislé na chemickém prostředí barviva, které je určeno přijímacím médiem, komponentami inkoustu a okolní atmosférou. Navíc může docházet k tzv. katalytickému blednutí, při kterém barvivo může blednout rychleji, když je v kontaktu s dalším barvivem. Navíc komponenty inkoustu a nosné médium se mohou chovat jako fotokatalyzátory.[14] Katalytické blednutí je obecně výraznější v oblasti s vyšší hustotou inkoustu, protože v oblastech s nižší hustotou se inkousty méně míchají.

Vodíkové donory iniciují redukci azobarviv a singletový kyslík iniciuje jejich oxidaci. Vysvětlením je, že absorpce záření z UV nebo VIS oblasti může vybudit jedno z barviv, nebo komponent inkoustu do excitovaného stavu. Tento jev může iniciovat reakce vedoucí k degradaci nebo energii přenášet k dalšímu barvivu, jehož excitovaný stav je na nižší hladině. V takovém excitovaném stavu se barvivo stává více reaktivním a náchylným k degradaci, pokud není nadbytečná energie rychle rozptýlena.[14]

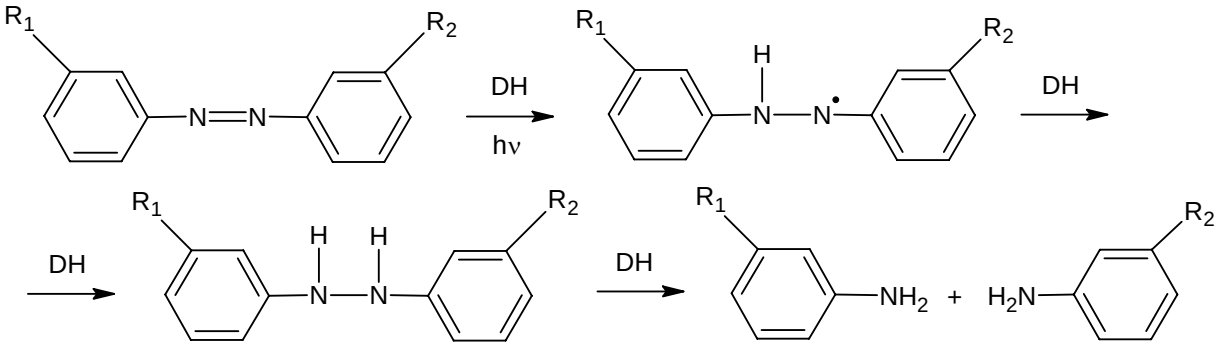
Jestliže je zdrojem excitace UV záření, pak lze začlenit do tvorby výtisků UV absorbéry nebo pokrýt obraz ochranou UV vrstvou, která výtisk také chrání proti efektům vlhkosti. Navíc, když je zdrojem excitace viditelné světlo (VIS), pak se problém stává poněkud více komplexním. Mohou být přidány zhášeče, které slouží jako akceptory energie z excitovaného stavu barviva.

Rychlost blednutí je závislá na poměru hydrazonových a azových tautomerů v hydroxyazových barvivech. Umístnění a vlastnosti substituentů hrají roli v určení stavu rovnováhy tautomerů. Azoskupina (–N=N–) je elektronovým akceptorem. Elektron-donorové substituenty, zvláště OCH_3, stabilizují azo tautomery. Navíc imino skupina (NH) je elektronovým donorem a hydrazonový tautomer je podporovaný substituenty přitahující elektron, zvláště NO_2. Intramolekulární vodíková vazba může také poskytnout navíc stabilitu hydrazonových tautomerů s určitou strukturou. Typicky tento případ nastane mezi OH skupinou na *para*-pozici a dalším dusíkem azo skupiny. Protože kyslík má vyšší elektronegativitu než dusík, tvoří silnější vodíkové vazby a hydrazonový tautomer je více stabilnější. Intermolekulární vodíkové vazby s médiem a komponentami inkoustu mají podobné efekty a obecně, více polární materiály podporují hydrazonový tautomer. Média omezují volnou tautomerní záměnu.

2.3.2.1 Redukční mechanismus

Za anaerobních podmínek může být azobarvivo redukováno na odpovídající aminy odstraňováním vodíkového atomu z vodíkového donoru (Obr. 10).

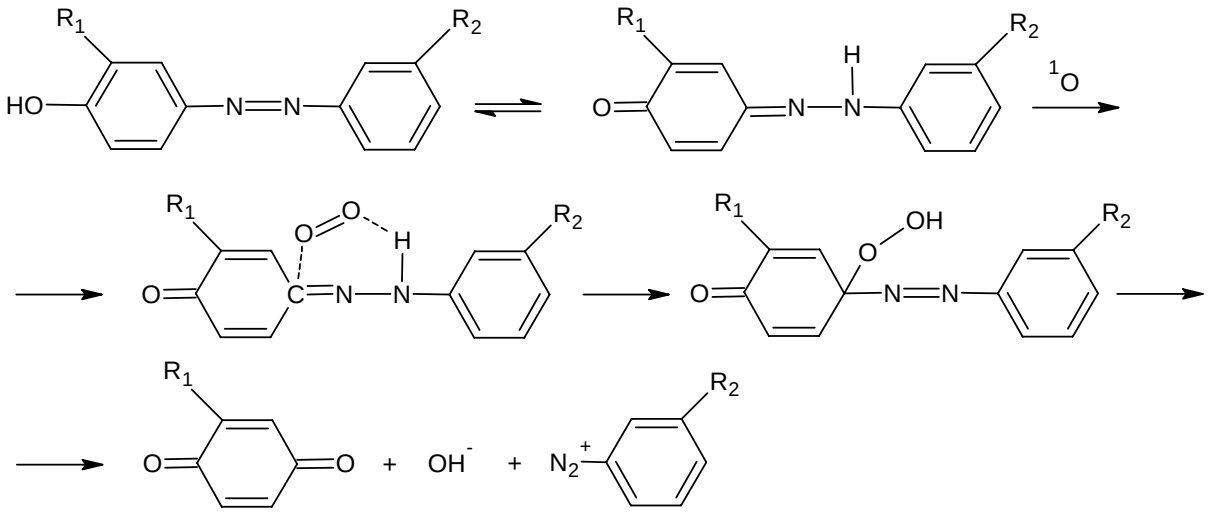
Reakce je velmi urychlena, když další donor vodíku nebo barvivo je foto-excitováno. Donory vodíku absorbují v UV oblasti spektra a patří mezi ně např. alkoholy, aminy, ketony, karboxylové kyseliny, ethery a estery.



Obr. 10 *Redukční mechanismus degradace azobarviva.*

2.3.2.2 Oxidační mechanismus

Oxidační blednutí azobarviva je způsobeno útokem singletového kyslíku na hydrazonový tautomer. Počáteční reakce vede k tvorbě nestabilního peroxidu, který se pak následně rozkládá (Obr. 11). Reakce je podporována senzibilizátory, jako antrachinonová barviva, která při excitaci přenášejí svou energii ke kyslíku. Obráceně zhášeče, jako 1,4–diazabicyclo[2,2,2]–octan (DABCO) a nikl–dibutyldithiokarbamát (NBC) potlačují blednutí. Takovéto materiály nejsou příliš rozpustné ve vodě a jsou více začleněné v médiu než v inkoustu.



Obr. 11 *Oxidační mechanismus degradace azobarviva.*

2.4 Působení podložek na stálost inkoustového výtisku

2.4.1 Papírové podložky

V případě papírových podložek jsou důležité vlastnosti papírové suroviny. Pro zajištění dostatečné stálosti je třeba věnovat pozornost zejména obsahu ligninu a kyselosti papíru. Oba faktory mohou výrazně ovlivnit chování papíru při dlouhodobém uložení či vystavení. Zvláštní úlohu hrají také opticky zjasňující prostředky.

Kyselost papíru je způsobena několika faktory (zbytkové kontaminanty z výroby buničiny, nevhodné technologie – kyselé klížení, a zejména atmosférické znečištění). Pokud v papírové hmotě v důsledku těchto faktorů klesne pH do kyselé oblasti, spustí se degradační proces, tzv. kyselá hydrolýza. Při tomto procesu dochází ke katalytickému štěpení celulózových makromolekul. Papír tak ztrácí mechanickou odolnost, zvyšuje se jeho křehkost a lámavost. Papíry by měly být chráněny proti kyselé hydrolýze již při výrobě zavedením tzv. alkalické rezervy (uhličitan hořečnatý nebo vápenatý), díky které dochází k neutralizaci přítomné kyseliny. Nadbytečné množství (alkalická rezerva) zůstává přítomné v papíru a neutralizuje kyseliny vzniklé v důsledku rozkladu a/nebo (foto)oxidace papíroviny a/nebo kyselých atmosférických polutantů.[15]

Lignin je podobně jako celulóza biopolymer vyskytující se ve dřevě. Celulóza má výrazný krystalický charakter a její makromolekuly jsou uspořádány do nadmolekulárních struktur – mikrofibril, které se dále sdružují do fibril a dále do vlastních celulózových vláken. Naopak lignin má výrazně amorfní charakter, jeho makromolekuly jsou vysoce větvené a strukturně variabilní. Proto nemá lignin vhodné mechanické vlastnosti a při výrobě chemických buničin se odstraňuje. Obsah ligninu má rozhodující vliv na stabilitu papíru vystaveného světlu.[16] Makromolekula ligninu, resp. každá monomerní jednotka, obsahuje celou řadu tzv. chromoforů. To jsou chemické skupiny intenzivně absorbující viditelné světlo a/nebo UV záření. Absorpce energie vede k excitaci těchto skupin a excitované skupiny mohou spouštět kaskádu tzv. fotodegradačních a/nebo fotooxidačních reakcí. Mechanismus těchto reakcí je velmi komplexní a škála vznikajících produktů je velmi široká. Důsledkem je známé žloutnutí papíru a zhoršení mechanických vlastností.

Opticky zjasňující prostředky (*optical brightening agents* – OBA´s) jsou speciální aditiva využívaná v papírenském a textilním průmyslu ke zvýšení zdánlivé bělosti. Pracují na principu fluorescenčních barviv, která absorbují UV záření (cca 360–400 nm). Excitované molekuly barviva se deaktivují fluorescencí v modré oblasti viditelného spektra. Tím efektivně potlačují žluté nádechy přirozeně bílých materiálů (papír, tkanina) a způsobují, že se jeví zářivě, brilantně bílé. Efekt těchto aditiv je velmi výrazný a díky nim může docházet k paradoxním výsledkům při měření reflektance – snadno lze naměřit reflektanci převyšující 100 %. Problém OBA spočívá v tom, že stejně jako kterákoli jiná barviva podléhají rozkladu – blednou. Blednutí OBA má potom za následek postupné žloutnutí materiálu. Navíc produkty rozkladu OBA mohou být reaktivní a spustit další degradační reakci.[17]

2.4.2 Inertní podložky

Papírové podložky nejsou jediné, které se v inkoustové tiskové technologii široce uplatňují. Pro tzv. fotopapíry, tj. papíry mající za úkol imitovat vzhled fotografií, se používají stejné podložky, jako pro jejich fotografické předchůdce určené pro mokré fotografické procesy. Nejrozšířenější podložkou tohoto typu je papír oboustranně laminovaný

polyethylenem, tzv. RC papír (z angl. *resin-coated*), pro speciální aplikace a nároky se používají různé polyesterové fólie (PES).

V případě *RC papíru* se kombinují nároky na kvalitu papíru (kyselost, obsah ligninu, OBA) spolu s požadavky na stálost PE laminace. Na jejich archivní stálost je nahlíženo částečně objektivně, částečně jsou názory ovlivněné nepříjemnou aférou, která provázela zavedení RC papírů. V prvních generacích RC papírů se pro zvýšení bělosti podložky používalo přídavku oxidu titaničitého (titanové běloby), jehož jedna krystalická forma působí jako fotokatalyzátor a způsobuje žloutnutí či dokonce destrukci polyethylenové laminace. Problém byl údajně záhy vyřešen použitím opticky neaktivních pigmentů, které nezpůsobují nežádoucí fotokatalytické efekty, takže v současné době výrobci považují stálost RC papírů za archivní. Nicméně umělci a galerie jsou opatrnější a na RC podložku nahlížejí se značnou nedůvěrou.[18]

Neprůhledný bílý polyester (PES) má výhodu ve vynikajících mechanických vlastnostech, zejména v neuvěřitelné pevnosti – fotografie nebo výtisky nelze roztrhnout. Výjimečný je také dokonale hladký povrch a zrcadlový lesk, který proslavil zejména pozitivní vybělovací materiály Cibachrome/Ilfochrome. Inkoustové tisky provedené na materiály používající tyto podložky dosahují stejných kvalit. Z hlediska archivní stálosti podložek jsou tyto materiály v podstatě bezproblémové, pokud je použitá kvalitní surovina.

2.5 Působení přijímací vrstvy na stálost inkoustového tisku

Přijímací vrstvy jsou klíčovou složkou celého technologického řetězce. Moderní inkoustové materiály si ve své konstrukci nezadají s fotografickými materiály – vždy obsahují několik funkčních vrstev, z nichž každá plní specifickou roli. Až donedávna se úsilí výrobců soustředilo na vylepšování kvality tisku. Požadavek na archivní stálost vzešel teprve nedávno jako důsledek úspěchů při zvyšování kvality tisku. Během krátké historie inkoustového tisku bylo vyzkoušeno mnoho typů přijímacích vrstev. Časem se prosadilo několik efektivních řešení, na základě kterých můžeme rozdělit přijímací vrstvy do několika základních typů.

Konvenční cast-coated přijímací vrstvy jsou založené na „zrnitém“ minerálním plnivu (dnes velmi často kaolín) a organickém pojivu. V závislosti na výrobním postupu a poměru plnivo/pojivo je možné dosáhnout lesklých, pololesklých i matných povrchů. Z hlediska archivní stálosti je tento typ v podstatě bezrizikový, snad s výjimkou uložení v podmínkách extrémně vysoké vzdušné vlhkosti. Tento typ přijímací vrstvy má malý měrný povrch a menší podíl organického pojiva.[19]

Bobtnající přijímací vrstvy (*swellable polymer*) jsou přijímací vrstvy určené speciálně pro tisk fotografií. Vrstva je tvořena směsí hydrofilních polymerů s různým stupněm zesíťování. Při nanesení inkoustu dojde k lokálnímu bobtnání a průniku inkoustu do vrstvy, po odpaření rozpouštědla vznikne selektivně probarvený xerogel. Nevýhodou je pomalý proces bobtnání polymeru a s tím související fixace inkoustu, výhodou je ale výborná kvalita vytištěného obrazu. I tyto vrstvy nepředstavují problém při dlouhodobém uložení, opět ale s podmínkou uložení v prostředí s relativní vlhkostí od 30 do 40 %.[20]

Mikroporézní vrstvy jsou založeny na syntetických vysoce porézních sorbentech rozptýlených ve vhodném organickém pojivu. Tyto syntetické sorbenty mají obrovský měrný povrch a tedy velký objem pórů, takže při nanesení inkoustu dojde k velmi rychlému průniku inkoustu do vrstvy a k jeho fixaci v pórech. Výtisky jsou navíc prakticky téměř suché v tom smyslu, že přijímací vrstva nelepí. Rozpouštědlo se však z pórů může odpařovat delší dobu (několik hodin) a během této doby může výtisk mírně změnit barvu. Tento typ přijímací

vrstvy je dnes velmi populární a postupně vytlačuje předchozí typy z trhu. Extrémně vysoká porozita však působí četné problémy při dlouhodobém uložení.[21]

2.6 Působení vnějšího prostředí na stálost inkoustového tisku

Degradace azobarviv ve fotografiích obvykle nastane jejich oxidací, redukcí nebo katalytickým blednutím. Tyto jevy nastávají v přítomnosti světla, vlhkosti a polutantů z ovzduší.[22]

2.6.1 Vliv světla

Světlo má zcela zásadní vliv na stálost inkoustového tisku. Barviva a pigmenty tvořící obraz světlo selektivně absorbují, a tím mění spektrální složení odraženého světla. Světlo samozřejmě působí na ostatní složky potištěného média, takže ve výsledku můžeme pozorovat komplexní barevné změny způsobené různými dílčími procesy:

- blednutí, tj. zvyšování měrné světlosti a snížení sytosti barev způsobené světelným rozkladem barvonosných složek
- žloutnutí podložky způsobené fotooxidací ligninu
- degradaci podložky způsobenou případnou fotokatalytickou aktivitou některé přítomné komponenty (často oxid titaničitý)
- zdánlivé žloutnutí způsobené „vyhořením“ OBA
- skutečné zežloutnutí způsobené produkty degradace OBA

Zásadní vliv na rychlost výše uvedených procesů má samozřejmě intenzita světla a zejména jeho spektrální složení. Zvláště zhoubný je vliv UV záření, které je energeticky bohatší než viditelné světlo, a proto má i ničivější účinky. Právě různý podíl UV složek v dopadajícím záření má za následek zásadní rozdíly ve světlostálosti např. zarámovaných výtisků a výtisků vystavených přímému slunečnímu svitu.

K posuzování světlostálosti bylo vypracováno několik standardních postupů využívající „zrychlené stárnutí“ k predikci dlouhodobého chování výtisků. Tyto postupy se liší zejména použitým světelným zdrojem a použitím skla či UV filtru položeného na testovaný výtisk. Všechny tyto proměnné mají zásadní vliv na spektrální složení dopadajícího světla a tím pádem i na světlostálost. Zásadní vliv má i vzdálenost krycího skla od testovaného výtisku, tím se mění podmínky vzdušného proudění a koncentrace ozonu, což také významně přispívá k pozorované světlostálosti.[23,24]

Polymerní systém krytí je jeden z nejvýznamnějších faktorů zajišťující stabilitu a zastavení pohyblivosti barviva jak fyzikálně, tak chemicky. Fotografické papíry pro inkoustový tisk často obsahují ochranou vrstvu nebo polymerní vrstvu, které chrání chromofor před škodlivým UV zářením a kyslíkem. Materiály, mající funkci pojiva s OH skupinami, jako PVA a deriváty celulózy, podporují světelnou stabilitu.[22]

2.6.2 Vliv tepla

Bohužel, ani výtisky uložené ve tmě nelze uchovat beze změny nekonečně dlouho. I při uložení v archivech v podmínkách „*dark storage*“, tj. v temnu a suchu, lze u všech typů archivních materiálů po čase pozorovat změny v sytosti, vyvážení barev a barevné změny podložky. Konkrétní fyzikálně-chemickou příčinu těchto změn je velmi těžké specifikovat, jde v podstatě o spontánní rozklad přítomných chemických látek. Rychlost rozkladu je silně

závislá na teplotě, proto se pro posuzování používá série testů, při nichž se vzorky uchovávají při různých zvýšených teplotách a sledují se výsledné barevné změny.

Inkoustové výtisky jsou obecně trvanlivější při podmínkách *dark storage* než klasické fotografické materiály. To je způsobeno zejména přítomností nezreagovaných barvotvorných složek ve fotografických materiálech, které snadno podléhají celé řadě degradačních reakcí a způsobují barevné závoje. Inkjetové materiály přirozeně tímto problémem netrpí.[25]

2.6.3 Vliv vlhkosti

Vysoká vzdušná vlhkost ohrožuje všechny archiválie, ať už byly pořízeny jakoukoliv reprodukční technikou. Inkoustová média s přijímací vrstvou typu *swellable polymer* jsou při zvýšené vzdušné vlhkosti ohrožena mechanickým poškozením. Většina hydrofilních polymerů je sice při běžných skladovacích teplotách hluboko pod teplotou skelného přechodu, ale voda nasorbovaná do vrstvy funguje jako změkčovadlo, a proto způsobí výrazný pokles teploty skelného přechodu polymerů tvořících přijímací vrstvu. Při vysokých vzdušných vlhkostech se tedy může vrstva dostat i při normálních skladovacích teplotách do viskoelastického stavu a dojde k výrazným změnám mechanických vlastností. Pak dojde velmi snadno k různým mechanickým poškozením jako je např. slepování, změna povrchové topologie a s tím související změna lesku či dokonce zapouštění barviva.

Dalším problémem, který se může projevit u všech typů přijímacích vrstev, je zvýšená difúze barvonosné složky inkoustu v důsledku zvýšené vlhkosti. Pokud je výtisk dlouhodobě uložený při vlhkosti vyšší než cca 70 %, dochází k výrazné sorpci vodních par do přijímací vrstvy. Nasorbovaná voda zvyšuje pohyblivost molekul barviva a ty potom v důsledku koncentračních gradientů migrují do nepotištěných oblastí. Tato migrace má za následek jednak snížení hranové ostrosti čárových prvků v obraze, ale také může vést ke chromatografické separaci a následným barevným konturám. Tyto jevy jsou způsobeny různou pohyblivostí různých barviv – pokud je například modrá čára vytvořená přetiskem azurového a purpurového barviva a je-li purpurové barvivo pohyblivější, můžeme následně pozorovat vznik purpurových kontur. Pigmentové inkousty jsou proti těmto jevům podstatně odolnější, protože velké pigmentové částice jsou řádově méně pohyblivé než jednotlivé molekuly barviv.[26]

2.6.4 Vliv ovzduší

Ovzduší, ve kterém, jsou výtisky archivovány, může mít zásadní vliv na archivní světlostálost všech technologických složek inkoustového výtisku. Pokud jde o podložky, tak RC-papír i polyester je vůči atmosférickým vlivům v podstatě inertní. Naopak papír je schopen účinně pohlcovat polutanty ze vzduchu (zejména kyselinotvorné oxidy síry a dusíku) a může tak docházet k jeho postupnému okyselování a degradaci kyselou hydrolýzou. Proto je důležité používat papíry s dostatečnou alkalickou rezervou.

Zcela jiné mechanismy se ale uplatňují v přijímacích vrstvách. Vrstvy *cast-coated* se vyznačují obecně nízkou porozitou, a proto nejsou náchylné ke kontaminaci vzdušnými polutanty. Ještě lépe jsou na tom přijímací vrstvy *swellable polymer*, které jsou z principu neporézní, a proto velmi odolné. Zcela jiná je ale situace u vrstev mikroporézních. Výtisky provedené stejnou inkoustovou sadou na média cast-coated nebo swellable jsou pronikavě trvalejší než výtisky provedené na mikroporézní média. Mikroporézní výtisky blednou nejenom na světle, ale i při uložení v temnu.

Příčinou tohoto chování je sorpce ozonu a pro tento jev se vžil termín *gas fading*. Obrovský aktivní povrch syntetických sorbentů je schopen účinně zachytávat molekuly ozonu i ve velmi malých koncentracích. Sorbovaný ozon si ale zachovává svou vysokou reaktivitu a napadá přítomné molekuly barviva či částice pigmentu. Barviva jsou potom velmi rychle oxidována, částice pigmentu jsou odolnější, ale ani ony nejsou vůči oxidativním atakům ozonu odolné.[27]

2.6.4.1 Stárnutí inkoustových výtisků ozonem

Za několik posledních let došlo ke zlepšení stability inkjetových obrazů vůči expozici světlem. Navíc, jisté inkjetové výtisky, které jsou vytvořené inkousty založenými na barvivech a jsou nanesené na mikroporézní média, mohou vykazovat značné blednutí v přítomnosti atmosférických polutantů, dokonce i při absenci světla. Případ plynného blednutí je posuzován jako přítomnost oxidačních sloučenin, které jsou nesené vzduchem, zvláště účinku ozonu ve vzduchu.

V současné době neexistuje standardní metoda pro testování citlivosti výtisků k ozonu. V některých pracích jsou studovány blednutí ozonem generovaným elektrickým obloukem buď vysokým napětím elektrické jiskry ve vzduchu, nebo kontinuálním korónovým výbojem. Další metody studují stárnutí ozonem generovaným zdrojem ultrafialového záření. Metoda produkující ozon UV zářením se také nazývá jako „nejčistší“ metoda pro produkci ozonu, protože UV energie je specificky absorbována molekulou kyslíku, která se pak rozštěpí na atomy kyslíku. Atomy kyslíku pak reagují s molekulami kyslíku a tvoří ozon. Elektrostatický výboj je méně specifický pro produkci energie v plynu. Dalšími chemicky aktivními látkami jsou oxidy dusíku (z molekuly dusíku), hydroxylové radikály (z vodní páry) a navíc k tomu mohou být produkovány atomy kyslíku a ozon.[28]

Rozdílná citlivost inkjetových výtisků k ozonu závisí, jak na použitém druhu inkoustu, tak i na druhu použitého papíru. Pigmentové inkousty jsou více stabilní vůči ozonu než inkousty založené na barvivech. Azurové a purpurové inkousty založené na barvivech jsou více citlivé k blednutí než většina žlutých barvivových inkoustů. Mikroporézní média jsou značně více napadnutelná ozonem než bobtnající polymerní média.[28]

Relativní vlhkost může ovlivňovat blednutí ozonem. Efekt RH na blednutí ozonem je závislý na systému, kterým jsou výtisky vytvořeny (typ tiskárny, druh papíru atd.). Např. Canon systém vykazuje obrovskou ztrátu hustoty azurového a purpurového barviva při 70 % RH než při 55 % RH a to téměř o 15 až 25 %. Epson systém je méně citlivý na vliv RH a vykazuje pouze 10% vzrůst degradace azurového i purpurového barviva při změně RH z 55 % na 70 %. V rozsahu od 50 do 55 % RH ozon generovaný elektrickým výbojem má stejný vliv na blednutí výtisku, jako ozon produkovaný UV zářením.

Ozon generovaný elektrickým obloukem může generovat různé chemické látky při vysoké vlhkosti, protože molekuly vody při elektrickém výboji se mohou účastnit různých plynných reakcí k produkci různých chemických látek odlišných od těch, které vzniknou při nízké vlhkosti nebo s ozonem generovaným UV zářením. Efektivita korónového výboje v produkci ozonu klesá významně při vysoké vlhkosti. Srovnání blednutí ozonem, vytvořeným elektrickým nebo korónovým výbojem a dále UV zářením, musí být posuzováno při vysokých hodnotách vlhkosti. Další možný efekt, který může mít vysoká vlhkost je nárůst difúze ozonu v médiu a nárůst rozpustnosti absorbovaného barviva.

Při stárnutí inkjetových výtisků ozonem, lze říci, že platí reciproční zákon mezi koncentrací ozonu a časem expozice. Reciprocita vykazuje vzájemný vztah, kde stárnutí je

úměrné celkové expozici. Dosáhneme tedy stejného stárnutí nízkou koncentrací ozonu, při dlouhém čase nebo vysokou koncentrací ozonu, při krátkém čase expozice. Charakterizace vzájemného chování systémů je důležitá pro určení stárnutí ozonem, protože jestliže se systém řídí recipročními vztahy, pak krátkodobé urychlené testy s vysokou koncentrací ozonu mohou být užívány k určování stárnutí při okolních podmínkách. Bohužel jisté specifické inkousty a přijímací vrstvy mohou silně ovlivňovat celkové reciproční chování, např. některé Epson inkousty, když jsou tisknuty na porézní krycí vrstvu nevykazující reciprocitu a dále HP a Canon inkousty tištěné na bobtnavé polymerní přijímací vrstvy vykazují reciproční selhání, dochází k rychlejšímu stárnutí o 20 až 30 % při nízkých koncentracích ozonu než jeho vyšších koncentracích.[29]

2.7 Ozon

Ozon (O_3) je tříatomový alotrop kyslíku. Je to nestálý namodralý diamagnetický plyn s charakteristickým ostrým zápachem, podle kterého byl poprvé zjištěn a podle kterého (z řeckého ozein = čichati, páchnouti) jej v roce 1840 C. F. Schönbein pojmenoval. Ozon může být rozpoznán podle zápachu v koncentracích až 0,01 ppm. Maximální povolená koncentrace při dlouhodobém působení je 0,1 ppm, ale koncentrace až do 1 ppm se považují za netoxické, pokud jsou vdechovány méně než 10 min. Molekula O_3 je lomená. Mikrovlnným měřením se zjistil vazebný úhel 116,8 ± 0,5 ° a meziatomová vzdálenost mezi centrálním atomem O a každým ze dvou krajních atomů O 127,8 (± 0,3) pm. Vzdálenost dvou terminálních atomů O je pouze 218 pm.[30]

Vzhledem k reaktivitě, nestabilitě a nebezpečí při manipulaci se O_3 vždy připravuje na místě. Koncentrace O_3 ve výstupním plynu se řídí podle potřeb průmyslového použití. Z jednotlivé aparatury jsou běžné výtěžky 10 kg za hodinu nebo 150 kg za den. Ozon se využívá pro výrobu kyseliny pelargonové a azelaové, a také při výrobě kyseliny peroxooctové z acetaldehydu a k různým anorganickým oxidacím. V nízkých koncentracích se používá k dezinfekci pitné vody, protože takto se lze vyhnout nežádoucí pachuti a zápachu vody dezinfikované chlorem. Dále se ozon využívá při konzervaci potravin v mrazírnách, zpracování průmyslových odpadů a pro deodoraci vzduchu a odpadních plynů.

Ozon kondenzuje na tmavě modrou kapalinu (teplota varu –111,9 °C) a černofialovou pevnou látku (teplota tání –192,5 °C). Barva je způsobena dvěma absorpčními pásy v červené oblasti spektra ležící mezi 500 až 700 nm (λ_{max} = 557,4 nm a 601,9 nm). Jak kapalina, tak pevná látka jsou výbušné v důsledku rozkladu na plynný O_2. Plynný ozon je rovněž termodynamicky nestálý vzhledem k rozkladu na molekulární kyslík, v nepřítomnosti katalyzátorů nebo UV světla však probíhá tento rozklad jen pomalu, dokonce i při teplotě 200 °C:[30]

$$\frac{3}{2}\mathrm{O}_2\,(g) \rightarrow \mathrm{O}_3\,(g)\,. \tag{9}$$

Změna standardní slučovací entalpie $\Delta H^0_{sl.}$ = 142,7 kJ mol^{-1}, změna standardní slučovací Gibbsovy energie $\Delta G^0_{sl.}$ = 163,2 kJ mol^{-1}. Hustota ozonu při –119,4 °C je 1,354 g cm^{-3} (kapalina), hustota při –195,8 °C je 1,728 g cm^{-3} (pevná látka). Viskozita při –183 °C je $1{,}57\cdot10^{-3}$ Pa s, dipólový moment je $1{,}8\cdot10^{-30}$ C m. Kapalný ozon se v libovolných poměrech mísí s CH_4, CCl_2F_2, $CClF_3$, CO, NF_3, OF_2 a F_2, ale tvoří dvě vrstvy s kapalným Ar, N_2, O_2 a CF_4. Zvláště důležitá vlastnost ozonu je silná absorpce v ultrafialové oblasti spektra mezi

220 až 900 nm (λ_{max} = 255,3 nm), která chrání povrch Země a její obyvatele před intenzivním ultrafialovým zářením Slunce.

2.7.1 Příprava ozonu

Ozon se nejlépe připravuje tak, že proud kyslíku (O_2) prochází při 0,1 MPa a 25 °C soustředěnými pokovenými skleněnými trubicemi, na které je přivedeno nízkofrekvenční napětí 50 až 500 Hz a 10 až 20 kV tak, aby byl udržován tichý elektrický výboj. Trubice ozonizátoru se zahřívá dielektrickými ztrátami, a musí být proto ochlazována na normální teplotu. Vycházející plyn, který při mírných průtokových rychlostech obsahuje až 10 % O_3, může být používán přímo, nebo jsou-li požadovány vyšší koncentrace dále frakcionován. Reakce probíhající v ozonizátoru jsou interakce atomů O s povrchem M, vznik excitovaných molekul O_2 a rekombinace vzniklých iontů za současné disociace (10),(11) a (12):

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M^*, \tag{10}$$

$$O_2 + O_2^* \rightarrow O_3 + O, \tag{11}$$

$$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_3 + O. \tag{12}$$

Jiný způsob získání O_3 je ultrafialové ozařování O_2. Metoda je vhodná pro přípravu nízkých koncentrací O_3 ke sterilizaci potravin a k dezinfekci. Tato reakce probíhá rovněž při vzniku fotochemického smogu. Ozon v malých koncentracích lze získat hydrolýzou studené zředěné H_2SO_4 (nebo $HClO_4$) při vysokých proudových hustotách na anodě, jako vedlejší produkty vznikají O_2 a $H_2S_2O_8$. Další reakce, při které vzniká O_3, jsou elementární reakce F_2 a H_2O a termický rozklad kyseliny jodisté při 130 °C.

Koncentrace ozonu ve směsi O_2/O_3 může být stanovena katalytickým rozkladem na O_2 v plynné fázi a měřením objemové expanze. Vhodnější je však jodometrické stanovení.

2.7.2 Stanovení ozonu

Příprava ozonu se stává v současné době jednou z nejvíce sledovaných plazmochemických reakcí, poněvadž vzrůstá počet zařízení na úpravu vod, ale i na oxidaci nežádoucích plynných i kapalných exhalací. V poslední době se ozon uplatňuje i ve výrobě papíru, textilií a keramiky, kde nahrazuje dosud používaný chlor. Při výrobě ozonu i jeho aplikacích v průmyslu je důležité znát jeho koncentraci.

V současné době je publikováno mnoho prací o stanovení množství ozonu. Jedná se o různé analytické metody, při nichž se využívá např. chemická oxidace, absorpce ultrafialového záření, katalytický rozklad, chemiluminiscence nebo fluorescence a štěpení dvojných vazeb. Většina z těchto metod není specifická pro ozon, ale obecně stanovuje množství oxidačních činidel. Metody stanovení množství ozonu lze rozdělit na dvě podskupiny, a to na chemické metody a na fotochemické metody.

Mezi nejvíce propracované a užívané chemické metody patří jodometrická titrace. Má velkou výhodu v přesném absolutním stanovení množství ozonu (v kyslíku). Nedovoluje ovšem provádět průběžná měření. Ve většině publikací z poslední doby, v oblasti výroby ozonu a jeho kvantitativního stanovení, je použito fotochemické metody absorpce záření v ultrafialové oblasti. Největší výhodou této metody je stanovení množství ozonu kontinuálně. Této vlastnosti se dá výhodně použít při automatické regulaci produkce ozonu ozonizátorem podle okamžité potřeby.

Obě uvedené metody se dají bez jakýchkoli dalších dodatků použít pouze v případě stanovení ozonu vyráběného z kyslíku, neboť v případě výroby ozonu ze vzduchu je nezbytné uvažovat kromě absorpce UV-záření v ozonu ještě absorpci v dalších molekulách, zejména v N_2, N_2O a NO. Nicméně při použití rtuťové výbojky jako zdroje UV záření je tento vliv absorpce zcela zanedbatelný, protože se odehrává jen mezi excitovanými metastabily.

2.7.2.1 Chemická metoda

Základem jodometrické titrace je reakce ozonu s roztokem alkalického jodidu (13):

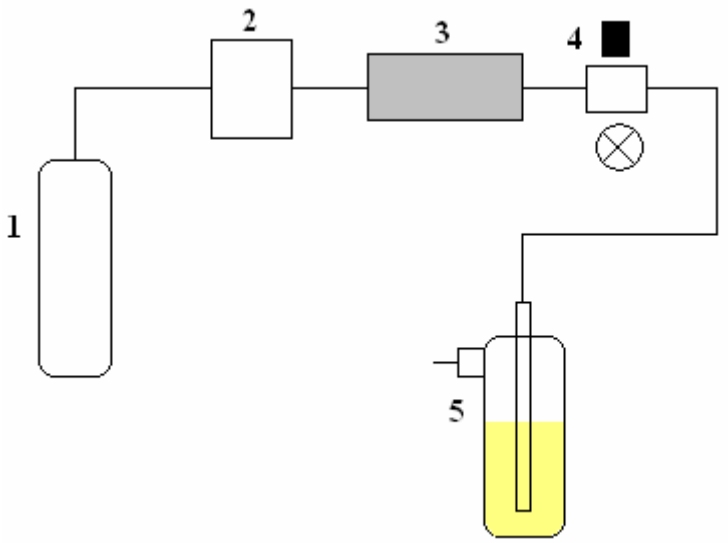
$$2\,KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2\,KOH + O_2\,, \qquad (13)$$

při které se z jodidu vyloučí jod. Ten zbarví roztok žlutě až hnědě. Množství jodidu se následně stanoví vlastní titrací thiosíranem sodným v kyselém prostředí (14):

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightleftarrows 2\,I^- + Na_2S_4O_6\,, \qquad (14)$$

přičemž redukce jodu na jodid se projeví odbarvením žlutohnědého roztoku. Pro zcitlivění reakce se před koncem titrace přidává škrobový roztok, jenž zabarví titrovaný roztok do modra. Vymizení modrého zbarvení je pro oko snáze pozorovatelné než odbarvení žlutého roztoku.

Plyn je z výbojového prostoru (ozonizátoru) veden do promývací baňky s roztokem 0,2M KI (Obr. 12). Vygenerovaný ozon reaguje s jodidem za vzniku jodu. Reakční doba vhodná pro dostatečné množství vygenerovaného ozonu závisí na intenzitě výboje a průtoku plynu. Roztok s vyloučeným jodem se přelije do titračních baněk, okyselí se 2M HCl a titruje se 0,05M roztokem $Na_2S_2O_3$ až do odbarvení. Množství ozonu se určuje ze spotřebovaného množství roztoku thiosíranu (1 ml 0,05M roztoku $Na_2S_2O_3$ odpovídá 1,2 mg ozonu).[31]



Obr. 12 *Obecné schéma pro generaci ozonu: 1 – stlačený technický vzduch, 2 – průtokoměr, 3 – ozonizátor, 4 – měření absorpce UV záření v ozonu, 5 – promývací baňka s 0,2M roztokem KI.*

2.7.2.2 Fotochemická metoda

Nejužívanější fotochemická metoda je založena na absorpci UV záření při průchodu látkou. Schopnost částice pohlcovat záření o dané vlnové délce je charakterizováno absorpčním účinným průřezem σ(υ) nebo absorpčním koeficientem k(υ). Absorpční účinný průřez je definován obvyklým absorpčním zákonem (Lambert-Beerův zákon) (15):

$$I(\nu) = I_0(\nu)\mathrm{e}^{-\sigma(\nu)N} . \tag{15}$$

V tomto vztahu $I_0(\upsilon)$ je intenzita dopadajícího záření na absorbující sloupec plynu, $I(\upsilon)$ je intenzita plošného záření, σ(υ) je absorpční účinný průřez a N je počet absorbujících částic (molekul nebo atomů) nacházející se ve válci se základnou o ploše 1 cm^2. Účinný průřez σ se obvykle udává v jednotkách Megabarn (Mb), přičemž platí 1 Mb = 10^{-18} cm^2. Lambert-Beerův zákon můžeme zapsat též pomocí absorpčního koeficientu k(υ) (16):

$$I(\nu) = I_0(\nu)\mathrm{e}^{-\mathrm{k}(\nu)l} , \tag{16}$$

kde l je dráha, kterou prošel paprsek v daném prostředí. Vztah mezi účinným průřezem σ(υ) a absorpčním koeficientem k(υ) určíme pomocí Loschmidtova čísla N_0, které udává počet molekul nacházejících se v jednom cm^3, za tzv. normálních podmínek, tj. při teplotě T_0 = 273,15 K a tlaku p_0 = 101 325 Pa ($N_0 = 2{,}687 \cdot 10^{19}$ molekul cm^{-3}).

Pokud chceme určovat absorpci záření v prostředí, které se nenachází za normálních podmínek, ale má teplotu T a tlak p, je nutno místo skutečné dráhy paprsku l prošlé daným prostředím dosadit do Lambert-Beerova zákona tzv. redukovanou tloušťkou d (17):

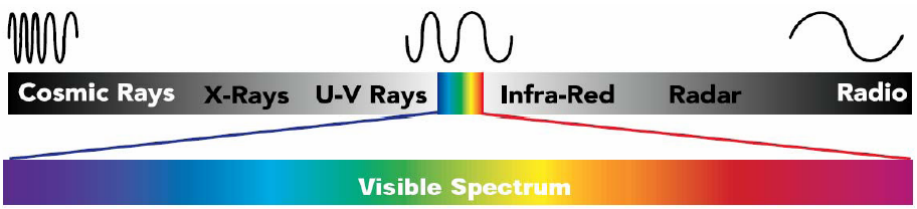
$$d = \frac{p\,T_0}{p_0 T} l . \tag{17}$$

Pokud budeme studovat absorpci záření ve směsi plynů, přičemž koncentrace i-tého druhu molekul je c_i a platí $\sum_{i=1}^{n} c_\mathrm{i} = 1$, je nutno použít Lambert-Beerův zákon ve tvaru (18):

$$I(\nu) = I_0(\nu)\mathrm{e}^{-d\sum_{i=1}^{n} c_\mathrm{i}\mathrm{k}_\mathrm{i}} . \tag{18}$$

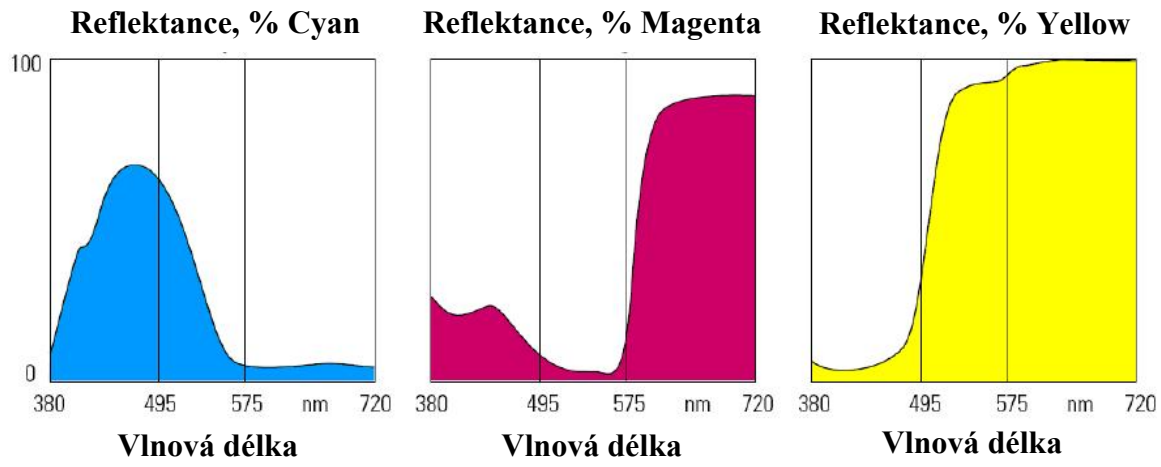
2.8 Světlo, vnímání a měření barev

Barva a barevnost je bezprostředně spojená s vnímáním barvy, s barevným vjemem. Barva není žádná fyzikální veličina, ale je to vjem. Barevný vjem vzniká při dopadu světla do zrakového systému oka. Charakter barevného vjemu závisí na vlnové délce světla, které do oka dopadlo. Světlo s kratšími vlnovými délkami vyvolává vjem fialové a modré barvy, světlo středních vlnových délek vjem zelené, žluté a oranžové barvy, dlouhovlnné světlo vjem červené barvy. Barevný vjem je souhrnně výsledkem vzájemného působení tří faktorů: pozorované barevné plochy, osvětlení a citlivosti zrakového systému.

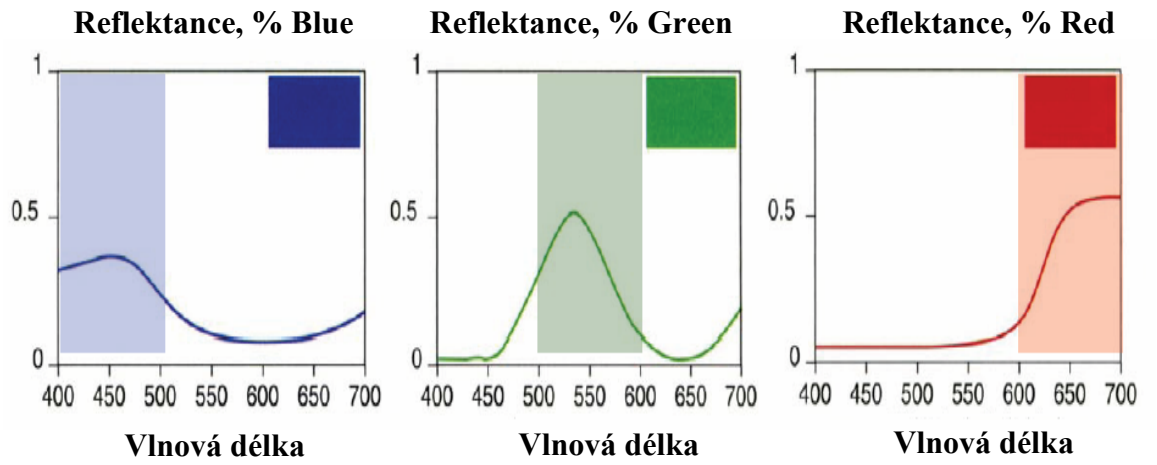


Obr. 13 *Spektrum elektromagnetického záření a viditelné světlo.*

Barevná plocha má tu vlastnost, že může pohlcovat světlo určitých vlnových délek a odrážet světlo jiných vlnových délek. Tuto vlastnost světla popisuje odrazové (remisní) spektrum, neboli remisní křivka (či křivka spektrálních činitelů odrazu). (Obr. 14, Obr. 15). V případě pozorování barevné plochy v procházejícím světle se hovoří o transmisním spektru, transmisní křivce a křivce spektrálních činitelů prostupu.



Obr. 14 *Remisní křivky pro azurovou, purpurovou a žlutou barvu.*



Obr. 15 *Ideální a reálné spektrum pro modrou, zelenou a červenou barvu.*

Vlastnosti osvětlení charakterizuje spektrální distribuce osvětlení (poměrné spektrální složení spektra), která definuje, jaký je podíl jednotlivých vlnových složek délek v celkovém světle. Světlo dopadá na barevnou plochu a odráží se od ní. V závislosti na remisní křivce barevné plochy se podíly světla s některými vlnovými délkami odráží a podíly s jinými vlnovými délkami se v povrchu pohlcují, spektrální distribuce odraženého světla se změní. Odražené světlo tak bude obsahovat informaci o zbarvení povrchu.

Světlo odražené od povrchu objektu dopadá do oka a ve zrakovém systému vyvolává barevný vjem. Ve zrakovém systému existují dva druhy světlocitlivých buněk, tyčinky

a čípky. Tyčinky jsou citlivější, poskytují ostřejší obraz, ale nerozlišují barvu. Barevné vidění zajišťují čípky, které jsou na barvu citlivé. Jeden druh čípků je citlivý na modré světlo, druhý na zelené světlo a třetí na červené světlo. V závislosti na spektrálním složení světla, které do oka dopadlo (tj. světla odraženého od barevného povrchu), se jednotlivé na barvu citlivé buňky podráždí různě. Kombinací jednotlivých základních podnětů vzniká vjem. Barevný vjem určují tři základní atributy, tři psychofyzikální charakteristiky (Obr. 16):

1. *Světlost, jasnost* – vyjadřuje tu stránku zrakového vjemu, podle které se barevná ploška jeví světlejší, nebo méně světlá.
2. *Odstín, barevný tón* – vyjadřuje základní pocit z barvy, kvalitu barvy, popsanou výrazy červená, žlutá, zelená, modrá atd.
3. *Sytost* – vyjadřuje stupeň odlišnosti barvy od šedé barvy té stejné světlosti, vyjadřuje rozsah „zředění“ barvy daného odstínu bílou.

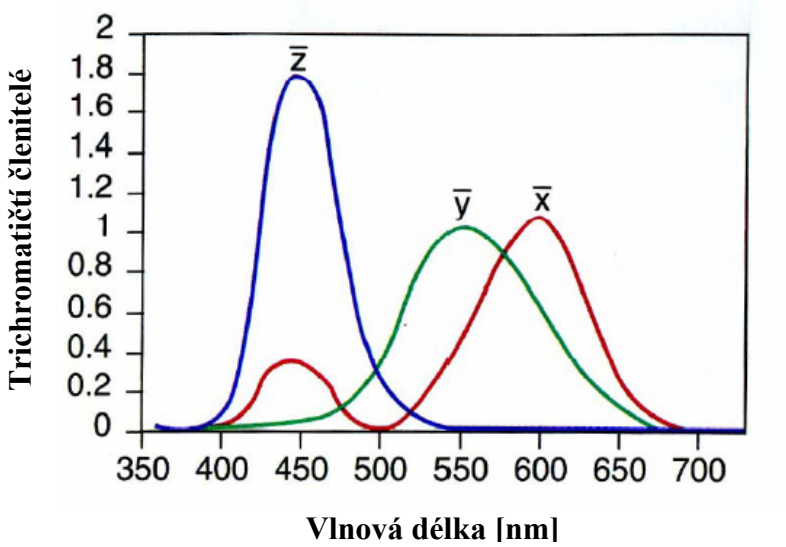
Odstín **Sytost** **Jasnost**

Obr. 16 *Barvy v modelu „Odstín – sytost – jas“.*[32]

V roce 1931 Mezinárodní komise pro osvětlení (*Commision Internationale de l'Eclairage – CIE*) standardizovala systém měření barev a definovala standardní zdroje osvětlení (definice spektrálních charakteristik sady *světelných zdrojů*, se kterými se nejčastěji pracuje, svítidla A až F, kdy nejpoužívanější pro grafiku jsou D50 a D65), podmínky osvětlování vzorku a detekci odraženého světla. Definovala také spektrální citlivost detektorů zavedením funkcí standardního pozorovatele a doporučila způsob vyhodnocování získaných primárních údajů.

CIE tedy doporučila více druhů standardního osvětlení, ze kterých se v současnosti používá hlavně standardní osvětlení A a soubor standardních osvětlení D. Standardní osvětlení A odpovídá světlu běžného umělého zdroje, jako je wolframová žárovka. Soubor standardních osvětlení D odpovídá dennímu světlu za různých podmínek. Velmi často se v kolorimetrii pracuje se standardním osvětlením D_{65}, které nám dává podmínky průměrného denního osvětlení interiéru.

Standardní pozorovatel představuje spektrální citlivost průměrného zdravého lidského oka na tři základní barvy – červenou, zelenou a modrou. Funkce standardního pozorovatele se také označují jako *CIE trichromatičtí členitelé* $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (Obr. 17) nebo *2° standardní pozorovatel CIE 1931,* protože odpovídající barevného pole se pozoruje při úhlu 2°. V roce 1964 CIE definovala a doporučila tzv. *CIE 1964 doplňkové trichromatické členitele* $\bar{x}_{10}, \bar{y}_{10}, \bar{z}_{10}$ pro *10° standardního pozorovatele.*[7]



Obr. 17 *CIE trichromatičtí členitelé.*

Ve smyslu barevného vjemu je možné jednoznačně definovat barvu pomocí tří čísel – *trichromatických složek X*, *Y* a *Z*, vypočítaných z remisních křivek barevného vzorku $R(\lambda)$, spektrální distribuce osvětlení $\Phi^0(\lambda)$ a funkcí trichromatických členitelů $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ [7] podle vztahů (19), (20) a (21):

$$X = K \int_{380nm}^{730nm} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \tag{19}$$

$$Y = K \int_{380nm}^{730nm} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \tag{20}$$

$$Z = K \int_{380nm}^{730nm} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \tag{21}$$

pro konstantu *K* platí (22):

$$K = \frac{100}{\int \Phi^0(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda} \tag{22}$$

Normováním trichromatických složek dostaneme *trichromatické souřadnice x*, *y*, *z* (23).

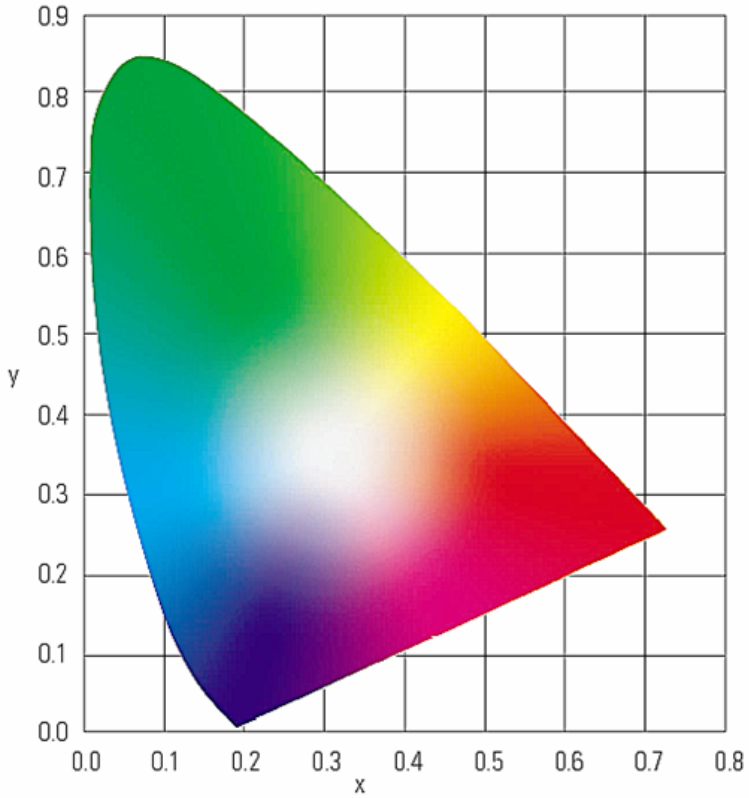
$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \; y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \; z = \frac{Z}{X+Y+Z} \tag{23}$$

Protože platí, že $x + y + z = 1$, je možné barvu definovat pomocí dvou trichromatických souřadnic *x* a *y,* které určují polohu barvy v barvovém prostoru CIE *xyY* společně s trichromatickou složkou Y, která definuje světlost. Rovina definovaná trichromatickými souřadnicemi *x* a *y* se nazývá tzv. chromatická rovina a charakterizuje pestré vlastnosti barev. Tedy graficky znázorňujeme polohu barvy pomocí dvourozměrného chromatického diagramu

– *chromatického trojúhelníku CIE x, y* (Obr. 18). Chromatický trojúhelník se často používá na znázorňování barvového gamutu zobrazovacího zařízení.

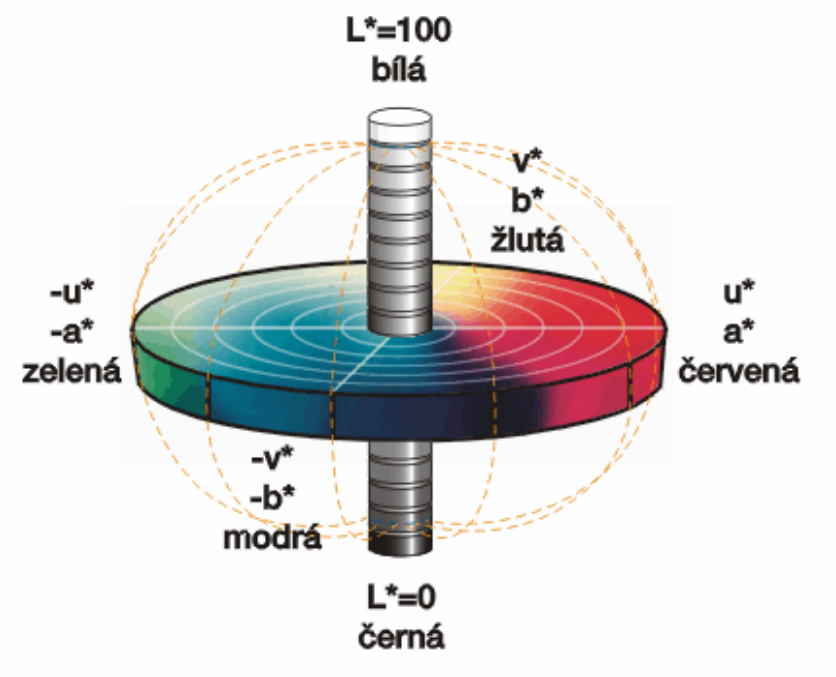
Chromatický trojúhelník CIE *x, y* a barvový prostor CIE *xyY* se ukázaly být tzv. neuniformní, což znamená, že rozdíly odpovídající stejným rozdílům barevného vjemu nejsou zobrazeny v chromatické rovině stejnými úsečkami. Délka úseček závisí na poloze porovnaných barev v kolorimetrickém trojúhelníku.

Obvod kolorimetrického trojúhelníku odpovídá barevným tónům sytých pestrých barev. Nepestré (achromatické) barvy, jako jsou bílá, černá a různé stupně šedé, jsou uprostřed trojúhelníku. Přesná pozice závisí na zdroji osvětlení. Směrem do středu sytost barvy klesá.



Obr. 18 *Chromatický diagram CIE xyY z roku 1931.*

Nedostatky barvového prostoru CIE *xyY* v neuniformitě byly vyřešeny zavedením vhodnějších barvových prostorů. V roce 1976 CIE navrhla dva alternativní barvové prostory. První barvový prostor je 1976 CIE $L^*u^*v^*$ a druhý je 1976 CIE $L^*a^*b^*$. Hodnoty souřadnic udávají polohu barvy v třírozměrném barvovém prostoru a získají se přepočtem z trichromatických složek (24), (25) a (26). Tyto barvové prostory mají pravoúhlé osy s nepestrými barvami (bílá, černá a stupeň šedé) na vertikální ose, která reprezentuje světlost L^* (měrná světlost). Souřadnice a^*, b^*, resp. u^*, v^* jsou chromatické, a^*, u^* souřadnice reprezentují červeno-zelenou osu a b^*, v^* souřadnice reprezentují žluto-modrou osu (Obr. 19). Oba prostory byly navrženy tak, aby splňovaly podmínky uniformity a aby umožnily vyhodnocování barevných diferencí.



Obr. 19 *Barvový prostor $L^*a^*b^*$.*[33]

$$L^* = 116 \cdot (Y / Y_n)^{1/3} - 16\,, \tag{24}$$

$$a^* = 500 \cdot [(X / X_n)^{1/3} - (Y / Y_n)^{1/3}]\,, \tag{25}$$

$$b^* = 200 \cdot [(Y / Y_n)^{1/3} - (Z / Z_n)^{1/3}]\,, \tag{26}$$

kde X_n, Y_n, Z_n jsou trichromatické složky pro referenční bílou při zvoleném osvětlení a pozorovateli.

Při hodnocení barev, jejich vztahů, rozdílů a shody má zásadní význam číselné vyjádření rozdílů barev. Rozdíl dvou barev v barvovém prostoru *CIE* $L^*a^*b^*$ 1976 se značí ΔE^*_{ab} (27). Rozdíl barev CIE ΔE^*_{ab} je definován:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}\,. \tag{27}$$

Dosud nebyl přijat žádný všeobecný závazný ani doporučený dokument se širší platností, který by definoval přístupné hodnoty barevných odchylek. Při vyhodnocení rozdílů barev může pomoci rozdělení, které shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1 *Hodnocení rozdílů barev.*

ΔE^*_{ab}	
0,5–2	Rozdíl vnímaný jako barevná shoda.
2–4	Rozdíl barev vnímatelný jen při přímém porovnání.
4–8	Rozdíl barev vnímatelný, i když není možné přímé porovnání.
>8	Výrazný rozdíl barev.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitá zařízení a chemikálie

3.1.1 Zařízení a vybavení laboratoře

- Analytické váhy Scaltec, SPB 32
- Vlhkoměr a teploměr Testo 625
- Fotoaparát Nikon D70
- Tiskárna Epson Stylus Photo R220
- Spektrofotometr Gretag Macbeth Spectrolino s automatickým měřícím stolem Spectroscan
- Spektrofotometr pro měření absorbance UV záření v ozonu
- UV-VIS Spektrofotometr Helios α
- Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S
- Ozonizátor s bariérovým výbojem
- Průtokoměr pro měření průtoku vzduchu
- Kompresor se stlačeným vzduchem
- Skleněná komora

3.1.2 Chemikálie a inkousty

- 2% hm. glycerin
- 0,2M KI jodid draselný
- 0,05M $Na_2S_2O_3$ thiosíran sodný
- 2M HCl kyselina chlorovodíková

- Barvivové inkousty:

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

3.1.3 Použitý software

- Microsoft® Office 2003
- Origin® 7.5
- Adobe® Photoshop® CS2 9.0
- Gretag Macbeth™ KeyWizard 2.5
- Gretag Macbeth™ Profile Macker Pro 5.0.5
- Vision Scan 3.5
- Quad Tone RIP Graphical Interface Version 2.5.2.0
- ACD/ChemSketch Freeware 10.0
- Matlab® The MathWorks, Inc.

3.2 Příprava vzorků pro zjištění plošné koncentrace inkoustů

Pro posuzování degradace inkoustového tisku bylo potřebné znát koncentraci tištěných inkoustů. Používané inkousty jsou azurový (cyan, značeno C), purpurový (magenta, M), žlutý (yellow, Y) a černý (black, K), dále jen CMYK.

Nejprve byly připraveny kalibrační řady roztoků CMYK barvivových inkoustů, z nichž byl získán molární absorpční koeficient ε každého inkoustu. Jako rozpouštědlo byl použit zásobní roztok 2% hm. glycerinu v destilované vodě. Stejnými barvivovými inkousty CMYK byly potištěny různé druhy papírů. Byla naměřena spektra inkoustů na všech papírech v rozmezí 380 až 730 nm, reflektance přepočítaná na –log R, protože tato hodnota by měla být v lineárním vztahu k množství, resp. plošné koncentraci inkoustu, aspoň v určitém rozmezí plošného pokrytí.

3.2.1 Vytváření kalibračních řad inkoustů CMYK

- *Kalibrační řada pro azurový a žlutý barvivový inkoust*

Byly připraveny roztoky azurového inkoustu A_0, B_0 a C_0 a to tak, že do 50 ml odměrné baňky bylo pipetováno 50 µl azurového barviva a baňka byla doplněna zásobním roztokem po rysku. Poté z každého roztoku A_0, B_0 a C_0 bylo odpipetováno 5 ml roztoku do třech 10 ml odměrných baněk. Každá 10 ml odměrná baňka byla doplněna zásobním roztokem po rysku a tím byly připraveny vzorky A_1, B_1 a C_1. Stejným způsobem byly naředěny další čtyři řady roztoků. Ty nejméně koncentrované byly označeny A_5, B_5 a C_5. Podle uvedeného ředění při tvorbě kalibrační řady byly získány roztoky azurového inkoustu o známé koncentraci.

Naprosto stejným postupem byla připravena kalibrační řada pro žlutý barvivový inkoust, tudíž byly připraveny roztoky žlutého inkoustu o stejné koncentraci jako roztoky azurového inkoustu. Pro jednoduchost a možnost porovnání byla koncentrace barviva v neředěném inkoustu považována za rovnou 1mol m^{-3}.

Tabulka 2 *Koncentrace připravených roztoků azurového a žlutého inkoustu.*

Vzorky roztoků C, Y inkoustu	Koncentrace c, mol m^{-3}
A_0, B_0, C_0	$1{,}0\cdot10^{-3}$
A_1, B_1, C_1	$5{,}0\cdot10^{-4}$
A_2, B_2, C_2	$2{,}5\cdot10^{-4}$
A_3, B_3, C_3	$1{,}25\cdot10^{-4}$
A_4, B_4, C_4	$6{,}25\cdot10^{-5}$
A_5, B_5, C_5	$3{,}125\cdot10^{-5}$

- *Kalibrační řada pro purpurový barvivový inkoust*

Při vytváření purpurové kalibrační řady se pro počáteční vzorky použilo větší množství inkoustu než u předchozích azurových a žlutých vzorků inkoustů, protože při použitém množství 50 µl inkoustu byly roztoky málo koncentrované. Bylo potřebné, aby získaná absorbance roztoků byla pod hodnotou 2. Roztoky purpurového inkoustu byly připraveny tak, že do třech odměrných baněk o objemu 50 ml bylo pipetováno 90 µl purpurového inkoustu, dále tyto baňky byly doplněny zásobním roztokem po rysku, a tak byly připraveny vzorky A_0, B_0 a C_0. Do dalších třech odměrných baněk o objemu 50 ml bylo pipetováno 75 µl inkoustu, baňky byly opět doplněny zásobním roztokem po rysku a tímto postupem byly připraveny vzorky A_1, B_1 a C_1. Poté do dalších třech 50 ml odměrných baněk bylo pipetováno 50 µl

inkoustu, baňky byly dolity zásobním roztokem po rysku a tím byly připraveny vzorky A_2, B_2 a C_2. Z těchto roztoků bylo odpipetováno 5 ml do třech 10 ml odměrných baněk, které byly doplněny po rysku zásobním roztokem, a tak byly připraveny vzorky A_3, B_3 a C_3. Tento poslední postup přípravy vzorků byl opakován až do dosažení vzorků A_5, B_5 a C_5.

Tabulka 3 *Koncentrace připravených roztoků purpurového inkoustu.*

Vzorky roztoků M inkoustu	Koncentrace c, mol m^{-3}
A_0, B_0, C_0	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
A_1, B_1, C_1	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
A_2, B_2, C_2	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
A_3, B_3, C_3	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
A_4, B_4, C_4	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
A_5, B_5, C_5	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$

- *Kalibrační řada pro černý barvivový inkoust*

U této kalibrační řady se začalo se vzorky A_0, B_0 a C_0, které byly připraveny pipetováním 20 µl inkoustu do třech 50 ml odměrných baněk, které byly doplněny zásobním roztokem po rysku. Pipetovalo se pouze 20 µl inkoustu, protože při větším množství inkoustu byly roztoky velmi koncentrované. Z těch roztoků se odpipetovalo 5 ml do třech 10 ml odměrných baněk, které byly doplněny zásobním roztokem po rysku. Takto byly připraveny vzorky roztoků inkoustu A_1, B_1 a C_1. Stejným postupem byly dále připravovány vzorky až do dosažení vzorků A_5, B_5 a C_5.

Tabulka 4 *Koncentrace připravených roztoků černého inkoustu.*

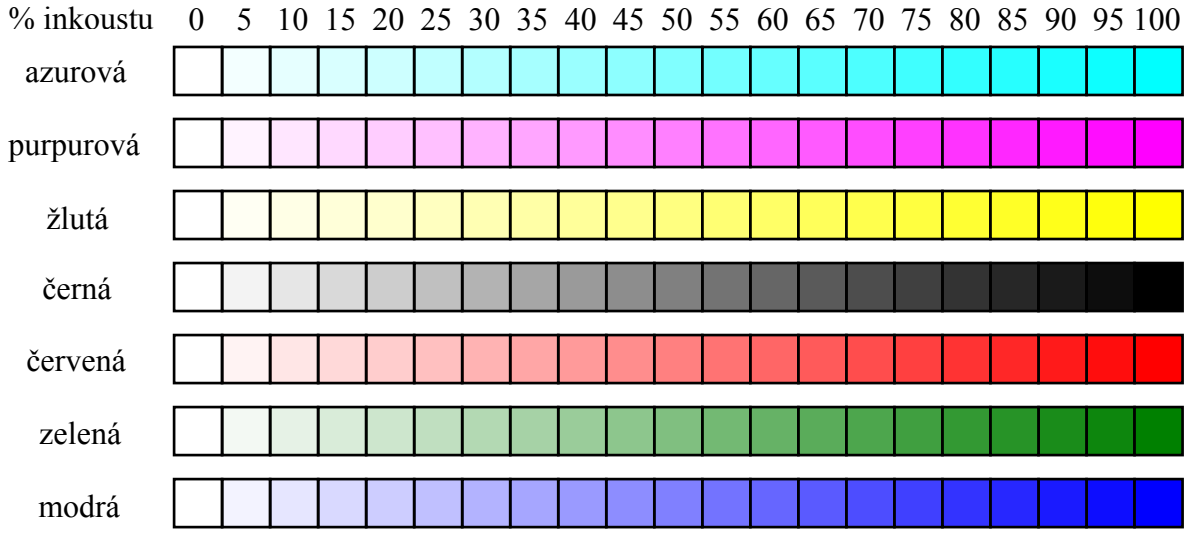
Vzorky roztoků K inkoustu	Koncentrace c, mol m^{-3}
A_0, B_0, C_0	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
A_1, B_1, C_1	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
A_2, B_2, C_2	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$
A_3, B_3, C_3	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$
A_4, B_4, C_4	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
A_5, B_5, C_5	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$

Od každého vzorku roztoků inkoustů CMYK z kalibrační řady byla odebrána část do plastových kyvet o průměru 1 cm a proměřena spektrofotometrem Helios α, čímž byla získána absorbance A daného vzorku roztoku inkoustu při vlnové délce od 380 nm do 732 nm. Ze zjištěné maximální absorbance při dané vlnové délce a ze známé koncentrace roztoků inkoustů byl vypočítán molární absorpční koeficient ε daného inkoustu podle Lambert-Beerova zákona (30).

3.2.2 Tisk vzorků s pomocí RIPu

Na šest různých druhů papíru byly tištěny barvivové inkousty CMYK a jejich přetisky tiskárnou Epson Stylus Photo R220 za pomoci programu Quad Tone RIP. Každý z inkoustů byl tištěn do řádku. Řádky jednotlivých inkoustů byly umístněné pod sebou v pořadí azurový, purpurový, žlutý a černý. Každý řádek představuje 21 políček, které obsahují různé množství inkoustů od 0 % do 100 % po kroku 5 %. Dále byly na tyto papíry tištěny přetisky inkoustů CMYK a to červený (red, značeno R), zelený (green, G) a modrý (blue, B), dále jen RGB. Přetisky byly také tištěny do řádků s různým zastoupením inkoustu od 0 % do 100 % s krokem 5 %, čili každý řádek obsahoval též 21 políček (Obr. 20).

- *Druhy papíru:*
  1. Solstar
  2. Foma 1224
  3. Epson Archival Matt
  4. Epson Premium Glossy
  5. Ilford Galery Classic Gloss
  6. Ilford Galery Smooth Gloss



Obr. 20 *Řady inkoustů tištěných na různé druhy papírů.*

Po zaschnutí inkoustu byla všechna políčka na všech papírech proměřena spektrofotometrem Gretag Macbeth Spectrolino, čímž byly získány kolorimetrické hodnoty (status E) políček. Proměřovanými kolorimetrickými veličinami byly L^*, a^* a b^* souřadnice barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$ a dále byly proměřeny reflektance R spektra od 380 nm do 730 nm po kroku 10 nm a optická hustota u každého políčka. Měření probíhalo v reflektančním módu při standardním osvětlení D_{50} pro standardního 2° pozorovatele. Při měření lesklých papírů byl použit polarizační filtr (filtr P), aby měřené hodnoty veličin nebyly ovlivněny odlesky papíru. Ostatní matné papíry byly měřeny bez filtru (nástavec U).

a) b)

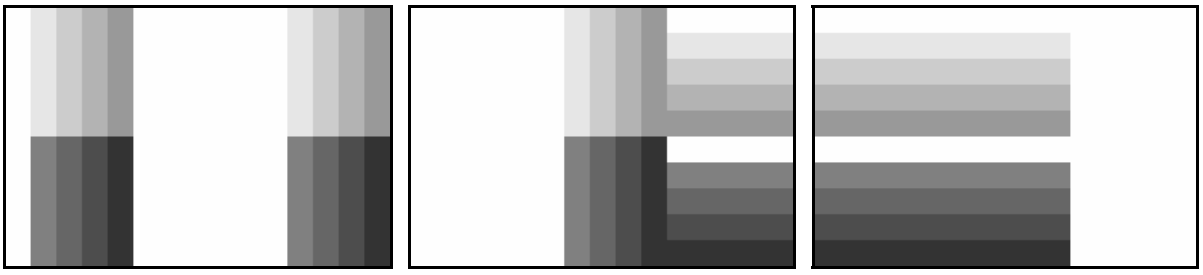
Obr. 21 *Spektrofotometr Gretag Macbeth: a) Spectroscan, b) Spectrolino.*

3.3 Příprava vzorků pro urychlené stárnutí

Pro studii degradace inkoustového tisku byla jako nosná média přijímací tiskové vrstvy vybrány dva různé druhy papíru. První z nich je matný papír Foma 1224 a druhý je lesklý papír Ilford Smooth Gloss. Na oba druhy papíru byly tištěny testovací obrazce barvivovými inkousty, které sloužily ke zjišťování degradace barviv inkoustů. Testovací obrazec byl vytvořen v grafickém editoru Photoshop. Šířka obrazce byla 9 cm a výška 6 cm, přičemž obrazec obsahoval 15 sloupců a 10 řádků a skládal se ze 150 políček různých barev (Tabulka 5.).

Barevný testovací obrazec byl pro zkoumání degradace inkoustového tisku potřebný vícekrát. Na list formátu A4 se obrazec vešel devětkrát. Pro poskládání devíti testovacích obrazců na jednu stranu listu A4 byl využit program Photoshop. Zde byla nastavena potřebná velikost listu, pro tisk na formát A4, o šířce 274 mm a výšce 184 mm. Mezi každým testovacím obrazcem, uspořádaným na jedné straně listu, byla mezera 2 mm jak na výšku, tak na šířku. Celkem od každého druhu papíru bylo vytištěno pět listů formátu A4, ze kterých byly jednotlivé testovací obrazce odděleny řezačkou.

Pro tisk barevného obrazce za pomocí tiskárny Epson Stylus Photo R220, která využívá barvivové inkousty, bylo potřebné z barevného obrazce vytáhnout šedé škály CMY barev (Obr. 22), které byly jednotlivě uloženy a využity při skládání testovacích obrazců na formát A4. Pro tisk devíti testovacích obrazců byly připraveny tři jednotlivé listy, uložené jako soubory tif. Každý list obsahoval devětkrát uspořádanou šedou škálu pro danou barvu CMY.



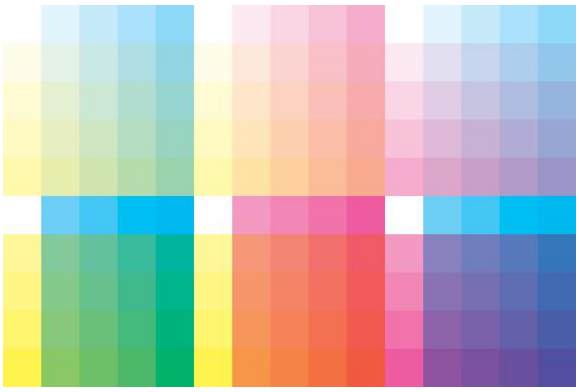
a) b) c)

Obr. 22 *Šedé škály CMY inkoustů pro testovací obrazec: a) azurová, b) purpurová, c) žlutá.*

Tabulka 5 *Zastoupení CMY inkoustů testovacího obrazce v procentech.*

0C 0Y	10C 0Y	20C 0Y	30C 0Y	40C 0Y	0M 0Y	10M 0Y	20M 0Y	30M 0Y	40M 0Y	0C 0M	10C 0M	20C 0M	30C 0M	40C 0M
0C 10Y	10C 10Y	20C 10Y	30C 10Y	40C 10Y	0M 10Y	10M 10Y	20M 10Y	30M 10Y	40M 10Y	0C 10M	10C 10M	20C 10M	30C 10M	40C 10M
0C 20Y	10C 20Y	20C 20Y	30C 20Y	40C 20Y	0M 20Y	10M 20Y	20M 20Y	30M 20Y	40M 20Y	0C 20M	10C 20M	20C 20M	30C 20M	40C 20M
0C 30Y	10C 30Y	20C 30Y	30C 30Y	40C 30Y	0M 30Y	10M 30Y	20M 30Y	30M 30Y	40M 30Y	0C 30M	10C 30M	20C 30M	30C 30M	40C 30M
0C 40Y	10C 40Y	20C 40Y	30C 40Y	40C 40Y	0M 40Y	10M 40Y	20M 40Y	30M 40Y	40M 40Y	0C 40M	10C 40M	20C 40M	30C 40M	40C 40M
0C 0Y	50C 0Y	60C 0Y	70C 0Y	80C 0Y	0M 0Y	50M 0Y	60M 0Y	70M 0Y	80M 0Y	0C 0M	50C 0M	60C 0M	70C 0M	80C 0M
0C 50Y	50C 50Y	60C 50Y	70C 50Y	80C 50Y	0M 50Y	50M 50Y	60M 50Y	70M 50Y	80M 50Y	0C 50M	50C 50M	60C 50M	70C 50M	80C 50M
0C 60Y	50C 60Y	60C 60Y	70C 60Y	80C 60Y	0M 60Y	50M 60Y	60M 60Y	70M 60Y	80M 60Y	0C 60M	50C 60M	60C 60M	70C 60M	80C 60M
0C 70Y	50C 70Y	60C 70Y	70C 70Y	80C 70Y	0M 70Y	50M 70Y	60M 70Y	70M 70Y	80M 70Y	0C 70M	50C 70M	60C 70M	70C 70M	80C 70M
0C 80Y	50C 80Y	60C 80Y	70C 80Y	80C 80Y	0M 80Y	50M 80Y	60M 80Y	70M 80Y	80M 80Y	0C 80M	50C 80M	60C 80M	70C 80M	80C 80M

Barevné obrazce byly tištěny RIPem na papír Foma 1224 i Ilford Smooth Gloss o formátu A4. Každý papír prošel tiskárnou třikrát. Poprvé byl vytištěn azurový barvivový inkoust z uložené šedé škály pro azurovou barvu. Po zaschnutí azurového inkoustu byl papír potištěn purpurovým inkoustem z uložené šedé škály pro purpurovou barvu a po zaschnutí purpurového inkoustu se papír potisknul žlutým inkoustem podle uložené šedé škály pro žlutý inkoust. Zaschnutí inkoustu před dalším tiskem trvalo cca 15 minut na papíru Foma 1224 a cca 60 minut na papíru Ilford Smooth Gloss. Z důvodu odlišného průniku barviva do přijímací vrstvy a odpařování rozpouštědla je doba schnutí u papíru Ilford Smooth Gloss delší než u papíru Foma. Přetiskem CMY inkoustů podle uložených šedých škál, které byly vytvořené různým procentuálním zastoupením jednotlivých inkoustů, byly vytvořeny různé barvy v testovacím obrazci (Obr. 23).



Obr. 23 *Testovací obrazec.*

3.4 Degradace inkoustového tisku

Vzorky s natištěným testovacím obrazcem (Obr. 23) byly vystaveny degradačním vlivům simulujícím urychlené stárnutí. Stárnutí tisku bylo způsobeno vystavením vzorků účinkům ozonu a UV záření. Vzorky byly vystaveny samostatnému vlivu ozonu, samostatnému vlivu UV záření a také jejich kombinaci. Vlivu ozonu byly jednotlivé vzorky vystaveny po různou dobu a expozici UV zářením byly vystaveny vždy desetkrát po dobu 8 hodin, čili výsledná expozice UV zářením byla 80 hodin.

3.4.1 Degradace ozonem

Degradace ozonem vzorků papíru Foma 1224 probíhala v časech: 15, 30, 60, 120, 180, 240 a 300 minut, vzorků papíru Ilford Smooth Gloss v časech: 5, 10, 15, 30, 60, 120 a 180 minut. Pro papír Ilford Smooth Gloss stačily kratší časy působení ozonu, protože už po pěti minutách expozice docházelo ke značným barevným změnám. Pro papír Foma byly potřebné delší časy expozic, protože jevil vůči ozonu vyšší odolnost. Celkem bylo pro tento experiment potřeba 7 kusů vzorků pro každý druh papíru.

3.4.1.1 Sestava pro expozici vzorků ozonem

Aparatura pro generaci ozonu (Obr. 12) byla doplněna skleněnou komorou pro umístnění vzorku. Komora se nacházela mezi spektrofotometrem pro měření absorpce UV záření v ozonu a promývací baňkou s 0,2M roztokem jodidu draselného (Obr. 24). K těmto částem aparatury byla skleněná komora připevněna pomocí gumových hadiček a plastových nástavců. Vrchní část komory představuje oddělitelná skleněná deska, která ke komoře přiléhá přes silikonovou izolaci a je připevněna čtyřmi kovovými svorkami. Na dvou stranách skleněné komory byla vyvrtána díra. Na levé straně byla díra umístněna v dolní části stěny komory a na pravé straně byla díra umístněna v horní části stěny komory. Díry byly potřebné pro umístnění plastových nástavců, které zajišťovaly přívod a odvod ozonu. Skleněnou komorou protékalo 150 ppm ozonu za hodinu. Ozon byl generovaný ze vzduchu při teplotě 22,5 °C a relativní vlhkosti 12,4 %, při výkonu ozonizátoru 0,3 W a průtoku vzduchu 5,84 ml s^{-1}. Před a po vystavení ozonu byly vzorky proměřeny spektrofotometrem Gretag Macbeth Spectroscan, uloženy ve tmě a opět proměřeny vždy po sedmi dnech.

Obr. 24 *Aparatura pro generaci ozonu se vzorkem ve skleněné komoře.*

3.4.1.2 Nastavení aparatury pro generaci ozonu ze vzduchu

Pro získání vhodné koncentrace ozonu na degradaci tisku musela být správně nastavena celá aparatura pro generaci ozonu (Obr. 12). Správným nastavením aparatury je zejména myšleno nastavení průtoku vzduchu a výkonu ozonizátoru. Nejprve byla provedena kalibrace plováčkového průtokoměru pomocí měření rychlosti natékání plynu do známého objemu. Dále bylo zkalibrováno zařízení pro měření koncentrace ozonu z absorpce světla pomocí jodometrické titrace.

Natékání plynu do známého objemu 100 ml pro kalibraci průtokoměru bylo provedeno pomocí dvou válců s vodou, čímž byl získán čas resp. rychlost proudění vzduchu. Průtok vzduchu byl měněn změnou výšky plováčku *h*: 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 a 4 cm (Tabulka 6).

Dále byla proměřena závislost koncentrace generovaného ozonu při konstantní hodnotě průtoku vzduchu, která byla zjištěna při kalibraci průtokoměru, při změně výkonu ozonizátoru. Výkon ozonizátoru *P* byl různý: 0,3; 0,4; 0,6 a 1 W.

Vždy před zapnutím a po vypnutí ozonizátoru byla zaznamenána ustálená hodnota napětí U [V] spektrofotomeru, která byla úměrná koncentraci ozonu. Ozonizátor byl spuštěn po dobu patnácti minut. Po cca osmi minutách generování ozonu byla hodnota napětí také zaznamenána. Hodnoty napětí se zaznamenávaly pro zajištění reprodukovatelnosti, aby se nemuselo opakovat chemické stanovení ozonu při každém měření.

Vzniklý ozon byl jímán do 100 ml 0,2M roztoku KI v promývací baňce. Roztok byl okyselen 10 ml 2M HCl a titrován 0,05M thiosíranem sodným. Podle spotřeby thiosíranu sodného byla vypočítána koncentrace vygenerovaného ozonu.

Výpočet průtoku vzduchu

- Výpočet průtoku vzduchu při výšce plováčku průtokoměru *h* = 1,5 cm. Při této výšce plováčku byl průtok vzduchu nejstabilnější (Tabulka 6).
- Objem plynu: V = 100 ml.
- Průměrný čas průtoku plynu objemem 100 ml: t = 17,12 s.

$$v = \frac{V}{t} = 5{,}84\ \mathrm{ml\,s^{-1}}$$

Tabulka 6 *Naměřené časy průtoku vzduchu objemem 100 ml při různé výšce plováčku průtokoměru, jejich průměrné hodnoty a vypočítaná směrodatná odchylka σ.*

měření	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**průměr**	**σ**
***h*, cm**	**t_1, s**	**t_2, s**	**t_3, s**	**t_4, s**	**t_5, s**	**t, s**	
1	23,91	24,65	25,18	25,94	25,72	25,08	0,82
1,5	17,07	17,19	17,13	17,07	17,15	17,12	0,05
2	11,56	11,37	11,16	11,03	11,22	11,27	0,20
2,5	9,09	8,65	8,82	9,10	9,40	9,01	0,29
3	7,69	7,75	7,66	7,90	7,93	7,79	0,12
3,5	6,25	6,25	6,06	6,28	6,28	6,22	0,09
4	5,35	5,22	5,28	5,22	5,00	5,21	0,13

Výpočet množství ozonu

- Výpočet množství ozonu, které za 15 minut projde komorou se vzorkem.
- Průtok vzduchu: $\nu = 5{,}84$ ml s^{-1}.
- Spotřeba $Na_2S_2O_3$: $V_1 = 1{,}40$ ml, $V_2 = 1{,}38$ ml, $V_3 = 1{,}425$ ml.
- Průměrná spotřeba $Na_2S_2O_3$: V = 1,40 ml.
- 1 ml 0,05M roztoku $Na_2S_2O_3$ odpovídá 1,2 mg ozonu (13), (14).

$$m_{15} = 1{,}2 \cdot V = 1{,}68\,\text{mg}$$

Výpočet dávky ozonu

- Výkon ozonizátoru: $P = 0{,}3$ W.
- Doba generace ozonu: t = 15 min.
- Objem roztoku KI obsahující vygenerovaný ozon: V = 100 ml.
- Průtok vzduchu: $\nu = 5{,}84$ ml s^{-1}.
- Spotřeba $Na_2S_2O_3$: $V_1 = 1{,}40$ ml, $V_2 = 1{,}38$ ml, $V_3 = 1{,}425$ ml.
- Průměrná spotřeba $Na_2S_2O_3$: V = 1,40 ml.
- Za 15 minut projde celou pro vzorek 1,68 mg ozonu.

$$H(\mathrm{O_3}) = \frac{m_{15} \cdot t \cdot 4 \cdot 22{,}41 \cdot 10^6}{M(\mathrm{O_3})}\text{, kde}$$

$H(O_3)$ = celková dávka ozonu, ppmh
m_{15} = množství ozonu prošlé komorou za 15 minut
t = doba expozice vzorku ozonem, h
$M(O_3)$ = relativní molekulová hmotnost, g dm^{-3}
4 = přepočet na 1 hodinu
22,41 = přepočet látkového množství plynu na objemovou jednotku (dm^3 mol^{-1})
10^6 = přepočet na mikrolitry

3.4.2 Degradace UV zářením a kombinací ozonu s UV zářením

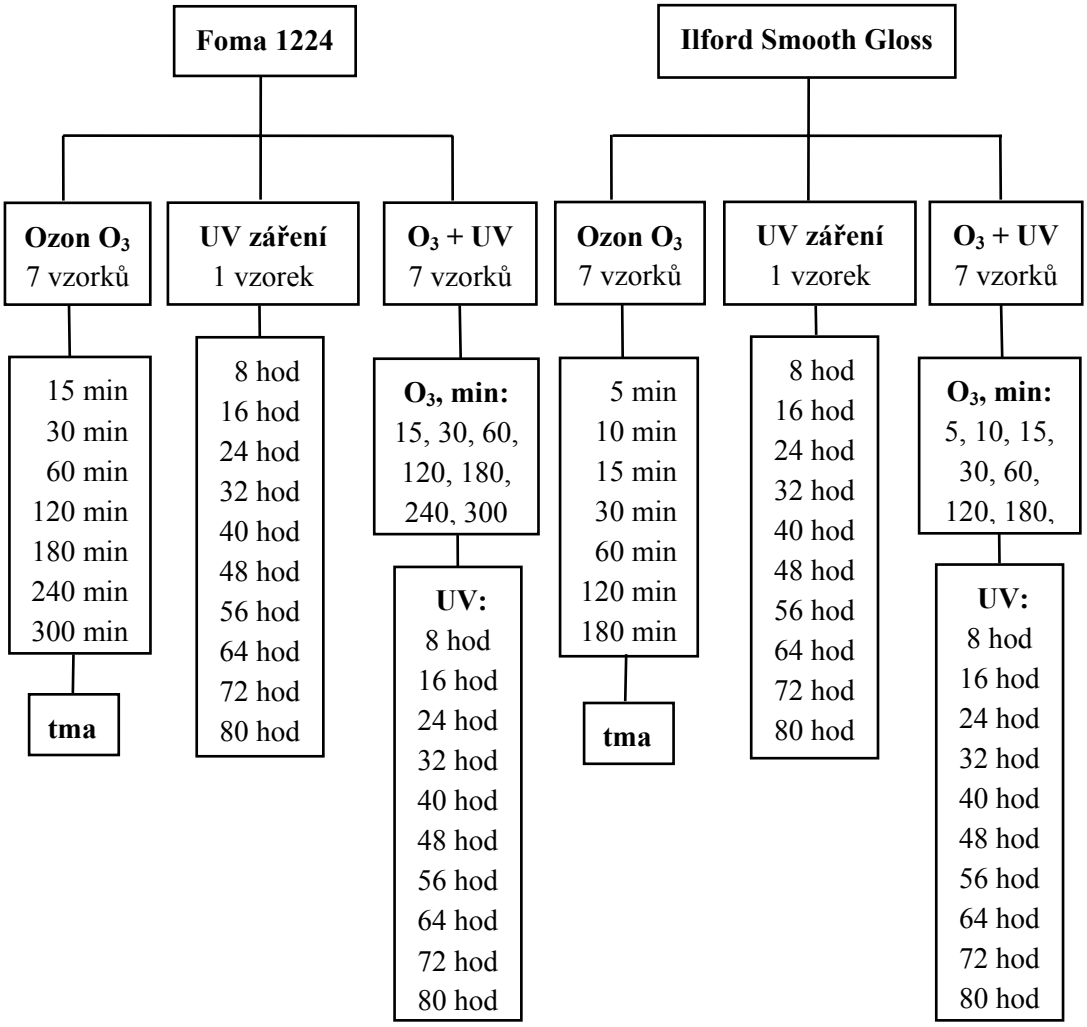
Celý postup degradace ozonem se opakoval na vzorcích papíru Foma 1224 i Ilford Smooth Gloss, ale s rozdílem, že vzorky po působení ozonu nebyly uloženy do tmy, ale byly dále vystaveny vlivu UV záření. Pro tento experiment bylo potřebné 8 kusů vzorků od každého druhu papíru. Experiment degradace UV zářením probíhal v přístroji Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S (Obr. 25).

Ke všem vzorkům po degradaci ozonem od každého druhu papíru byl přidán ještě jeden vzorek papíru Foma 1224 a Ilford Smooth Gloss, který nebyl vystaven vlivu ozonu. Všechny vzorky byly umístněny na černý podkladový papír, který byl připevněn k podložce v testovací komoře pomocí lepící pásky. K expozici byla použita xenonová výbojka, přičemž intenzita spektrálního ozáření při vlnové délce 340 nm činila 0,35 W m^{-2}. Každá expozice probíhala při teplotě 63 °C (teplota černého panelu v testovací komoře) po dobu osm hodin. Osm hodin expozice odpovídalo dávce ozáření 10 kJ m^{-2} a pro každý papír se expozice opakovala desetkrát. Expozice vzorků UV zářením probíhaly po dobu: 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72 a 80 hodin. Před první expozicí UV zářením, čili po expozici ozonem, a po každých osmi

hodinách expozice byly vzorky opět proměřené spektrofotometrem Gretag Macbeth Spectroscan.

Měřením spektrofotometrem Gretag Macbeth Spectroscan byly získány kolorimetrické hodnoty (status E) políček. Naměřenými a uloženými daty byly opět kolorimetrické veličiny L^*, a^* a b^* (souřadnice barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$), reflektance spektra od 380 nm do 730 nm po kroku 10 nm a optická hustota u každého políčka. Měření opakovaně probíhalo v reflektančním módu při standardním osvětlení D_{50} pro standardního 2° pozorovatele na černé podložce, aby měřené hodnoty veličin nebyly ovlivněny reflektancí podkladu. Při měření lesklých vzorků byl použit polarizační filtr (filtr P).

Obr. 25 *Přístroj Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S s připevněnými vzorky.*



Obr. 26 *Schéma experimentů pro studii degradace inkoustového tisku.*

4 VÝSLEKY A DISKUZE

4.1 Výpočet plošné koncentrace inkoustů CMYK

Plošná koncentrace c_p inkoustů byla vypočítána podle Lambert-Beerova zákona (30) ze zjištěného molárního absorpčního koeficientu ε roztoků inkoustů a záporného logaritmu reflektance –log R inkoustů tištěných na papíře.

Lambert-Beerův zákon se uplatňuje při interakci hmoty se zářením a říká nám, že intenzita světla (o určité vlnové délce) prošlého vzorkem (o určité koncentraci c) exponenciálně klesá se zvyšující se tloušťkou vrstvy vzorku (l). Při dopadu světla na kyvetu se tok světla při průchodu vzorkem zeslabí:

$$\Phi = \Phi_0 - \mathrm{d}\Phi\,, \tag{28}$$

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}\,, \tag{29}$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l\,, \tag{30}$$

kde Φ_0 je vstupní tok záření, Φ výstupní tok záření, dΦ zeslabení toku, A absorbance, ε molární absorpční koeficient v $\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,cm^{-1}}$, c koncentrace roztoku v $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ a l je tloušťka vzorku (kyvety) v cm.

Molární absorpční koeficient jednoho vzorku roztoku inkoustu byl vypočítán z upraveného vztahu Lambert-Beerova zákona:

$$\varepsilon = A / (c \cdot l) \tag{31}$$

Molární absorpční koeficient ε všech roztoků daného inkoustu (32) je dán aritmetickým průměrem jednotlivých molárních absorpčních koeficientů ε_i:

$$\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_\mathrm{i}}{n}\,, \tag{32}$$

kde n je celkový počet vzorků roztoků daného inkoustu.

Pro každý inkoust byla vypočítána směrodatná odchylka σ (33) průměru molárních absorpčních koeficientů ε a to za pomocí funkce SMODCH.VÝBĚR v programu Excel. Směrodatná odchylka vyjadřuje, jak se hodnoty liší od průměrné hodnoty (střední hodnoty). Směrodatná odchylka se vypočítá „netendenční metodou“, neboli metodou „n–1“. Funkce SMODCH.VÝBĚR je definována následujícím vztahem:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x - \overline{x})^2}{n-1}}\,, \tag{33}$$

kde $\overline{x}$ je střední hodnota výběru a n je velikost hodnoty. Logické hodnoty, jako například pravda a nepravda, a textové řetězce byly ignorovány.

Dále byl vypočítán interval spolehlivosti I (34) a to za pomocí statistické funkce TINV v programu Excel. Funkce TINV dává hodnotu $t_{\alpha,\nu}$ distribuční funkce Studentova t-rozdělení jako funkci pravděpodobnosti α a stupňů volnosti υ. Byl vypočítán interval spolehlivosti při 95% pravděpodobnosti s počtem stupňů volnosti n–1, čili 17. Interval spolehlivosti určuje, že s 95% pravděpodobností všechny hodnoty padnou do ohraničení ± dané průměrné hodnoty.

$$\mathrm{I} = \frac{t_{\alpha,\nu} \cdot \sigma}{\sqrt{\mathrm{n}}} \tag{34}$$

Tabulka 7 *Molární absorpční koeficient, směrodatná odchylka a interval spolehlivosti CMYK inkoustů.*

Inkoust	Azurový	Purpurový	Žlutý	Černý
$\lambda_{max.}$, nm	612	516	428	576
ε, $m^2 \cdot mol^{-1}$	$1{,}94 \cdot 10^5$	$8{,}64 \cdot 10^4$	$1{,}40 \cdot 10^5$	$3{,}26 \cdot 10^5$
σ	$7{,}83 \cdot 10^3$	$3{,}09 \cdot 10^3$	$2{,}82 \cdot 10^3$	$7{,}62 \cdot 10^3$
I	3892,26	1535,08	1404,06	3788,65

Molární absorpční koeficient vypočítaný z měření absorbance roztoků je možné použít pro výpočet koncentrace inkoustu na papíru jen za určitých aproximací, a to:

- zanedbáme-li rozptyl záření na papíru
- může sloužit pro výpočet změny koncentrace jen jednoho a téhož vytištěného pole

Při výpočtu plošné koncentrace se uvažuje, že tloušťka vrstvy l je konstantní:

$$c_p = c \cdot l\,, \tag{35}$$

kde c je koncentrace roztoku v mol m^{-3}, l je tloušťka vrstvy v m, c_p je plošná koncentrace v mol m^{-2}. Podle Lambert-Beerova zákona se plošná koncentrace vypočítá:

$$c_p = \frac{A}{\varepsilon} = \frac{-\log R}{\varepsilon}\,, \tag{36}$$

kde R je reflektance. Reflektace R představuje odražené světlo od vzorku a transmitance T představuje světlo prošlé vzorkem. Absorbance $A = -\log R$.

Tabulka 8 *Plošná koncentrace inkoustů CMYK s 20% krytím.*

Papír	c_p (C), mol m^{-2}	c_p (M), mol m^{-2}	c_p (Y), mol m^{-2}	c_p (K), mol m^{-2}
Solstar	$3{,}42 \cdot 10^{-6}$	$6{,}40 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{-6}$	$2{,}41 \cdot 10^{-6}$
Foma 1224	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$	$5{,}92 \cdot 10^{-6}$	$4{,}58 \cdot 10^{-6}$	$2{,}34 \cdot 10^{-6}$
Epson Archival Matt	$3{,}85 \cdot 10^{-6}$	$7{,}14 \cdot 10^{-6}$	$5{,}54 \cdot 10^{-6}$	$2{,}82 \cdot 10^{-6}$
Epson Premium Glossy	$3{,}62 \cdot 10^{-6}$	$5{,}91 \cdot 10^{-6}$	$4{,}58 \cdot 10^{-6}$	$2{,}84 \cdot 10^{-6}$
Ilford Classic Gloss	$4{,}88 \cdot 10^{-6}$	$8{,}16 \cdot 10^{-6}$	$5{,}84 \cdot 10^{-6}$	$3{,}29 \cdot 10^{-6}$
Ilford Smooth Gloss	$5{,}94 \cdot 10^{-6}$	$6{,}91 \cdot 10^{-6}$	$5{,}44 \cdot 10^{-6}$	$3{,}22 \cdot 10^{-6}$

Plošné koncentrace inkoustů byly velmi nízké, řádově v hodnotách 10^{-6} pro všechny druhy papírů. Nižší plošné koncentrace vykazuje černý inkoustu a vyšší purpurový inkoustu. Různé druhy použitých přijímacích médií mají vliv zejména na plošnou koncentraci purpurového inkoustu, jehož hodnoty koncentrací se mění nejvýrazněji. Ostatních inkousty vykazují pouze nepatrné změny hodnot.

4.1.1 Zjištění záporného logaritmu reflektance inkoustů na papíře

Naměřené hodnoty reflektance *R* inkoustů vytištěných na papírech byly přepočítány na záporný dekadický logaritmus reflektance –log *R*. Dále byly pro inkousty určeny maxima vlnových délek ze spekter –log *R*. U vybraných hodnot –log *R* byla provedena korekce tak, že od všech hodnot –log *R* políček s určitým krytím inkoustu byla odečtena hodnota –log *R* nepotištěného papíru (0% krytí inkoustem). Korekcí byly získány hodnoty –log *R*, které jsou potřebné pro výpočet plošné koncentrace.

Tabulka 9 *Absorpční maxima inkoustů vytištěných na papírech.*

Inkoust	Azurový	Purpurový	Žlutý	Černý
λ_{max}, nm	610	530	430	580

Z vypočítaných hodnot byly vytvořeny grafy závislosti –log *R* po korekci na % plošného krytí inkoustem pro všechny papíry. Pomocí těchto grafů byla zjištěna oblast lineární závislosti –log *R* na plošném krytí jednotlivých inkoustů.

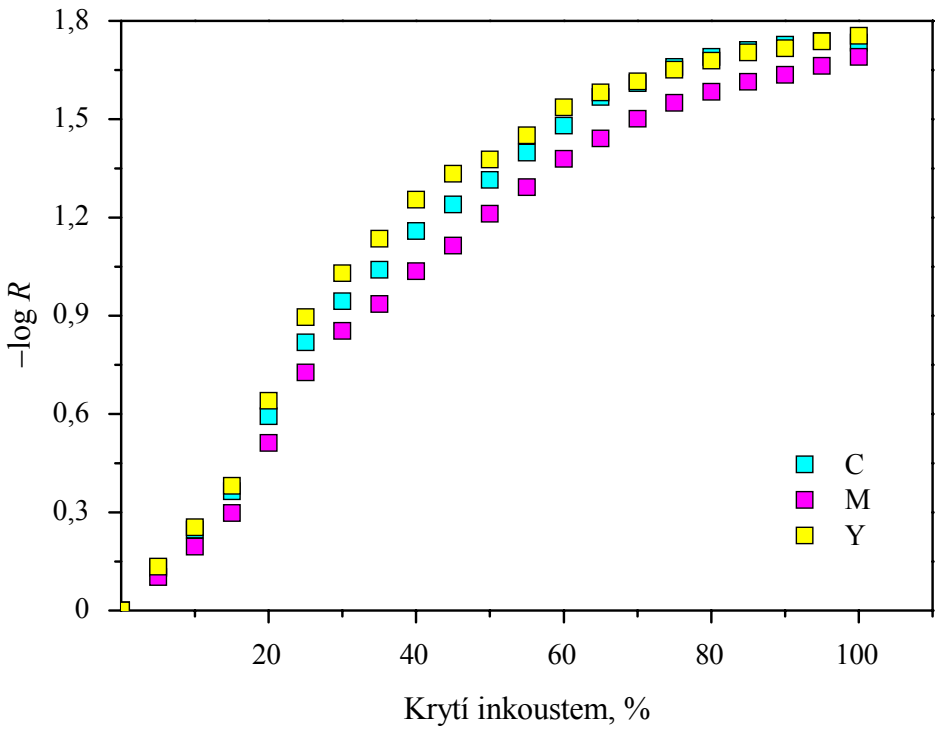
Lineární nárůst inkoustu byl hodnocen pomocí statistické funkce LINREGRESE v programu Excel. Tato funkce pomocí metody nejmenších čtverců vypočítá matici popisující přímku, která nejlépe odpovídá zadaným datům. Funkce musí být zadána jako maticový vzorec. Přímka je definována vztahem $y = mx + b$ nebo $y = m_1x_1 + m_2x_2 + \ldots + b$ (v případě více oblastí hodnot x), kde závislá hodnota y je funkcí nezávislých hodnot x. Hodnoty m jsou koeficienty odpovídající každé z hodnot x a b je konstanta. Matice, která je výsledkem funkce LINREGRESE, má tvar {mn; mn–1; ...; m1; b}. Pro zjištění linearity jednotlivých inkoustů byla zvolena F-statistika. F-statistiku lze použít pro rozhodnutí, zda vztah mezi závislými a nezávislými proměnnými není nahodilý. Za kriterium linearity byla zvolena F-hodnota větší než 1 000.

Ze získaných hodnot, které shrnuje níže uvedená Tabulka 10, lze říci, že největší lineární nárůst vykazuje purpurový inkoust na všech papírech. Nejmenší lineární nárůst má černý inkoust. Žlutý inkoust více lineárně roste oproti azurovému inkoustu pro většinu papírů, naopak je tomu na papíře Foma 1224 a Ilford Smooth Gloss. Všechny inkousty vykazují větší lineární nárůst krytí na lesklých papírech než na matných.

Tabulka 10 *Procentuální krytí inkoustem, do kterého má daný inkoust lineární nárůst.*

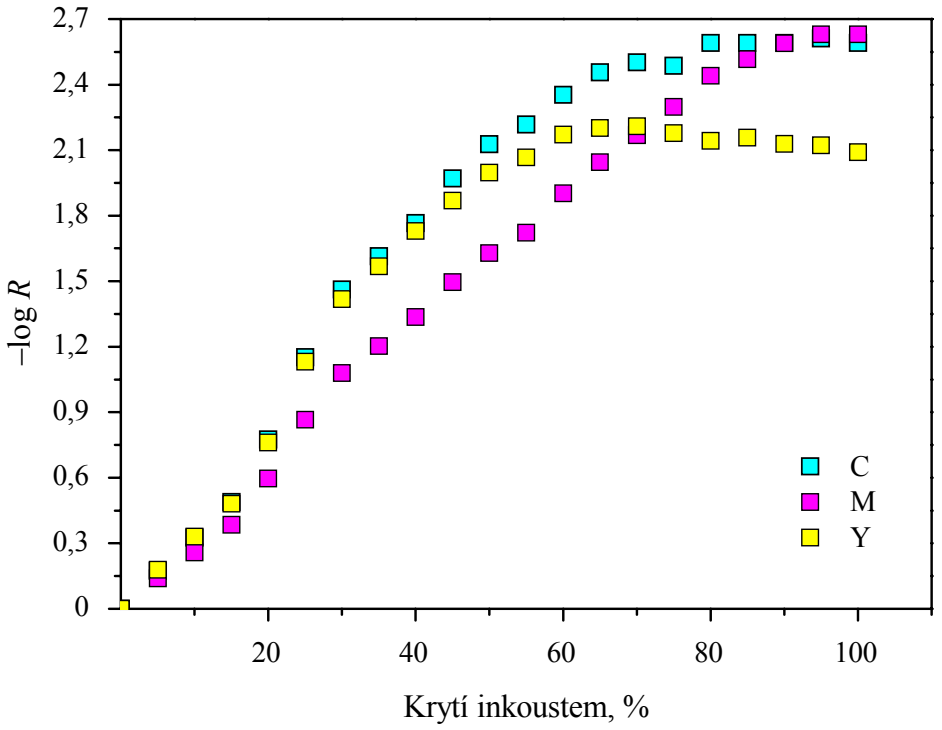
Papír	C, %	M, %	Y, %	K, %
Solstar	35	35	35	30
Foma 1224	85	95	60	60
Epson Archival Matt	35	50	40	35
Epson Premium Glossy	85	100	95	75
Ilford Classic Gloss	65	100	90	35
Ilford Smooth Gloss	80	100	65	60

Pro další část diplomové práce byly vybrány ze všech nosných médií pouze dva druhy papírů, a to Foma 1224 a Ilford Smooth Gloss. Ostatní papíry jsou určeny k dalšímu pozorování, které přesahuje čas vyhrazený pro tuto diplomovou práci. Ze stejných důvodů nebyla dále zkoumána a posuzována degradace černého inkoustu.



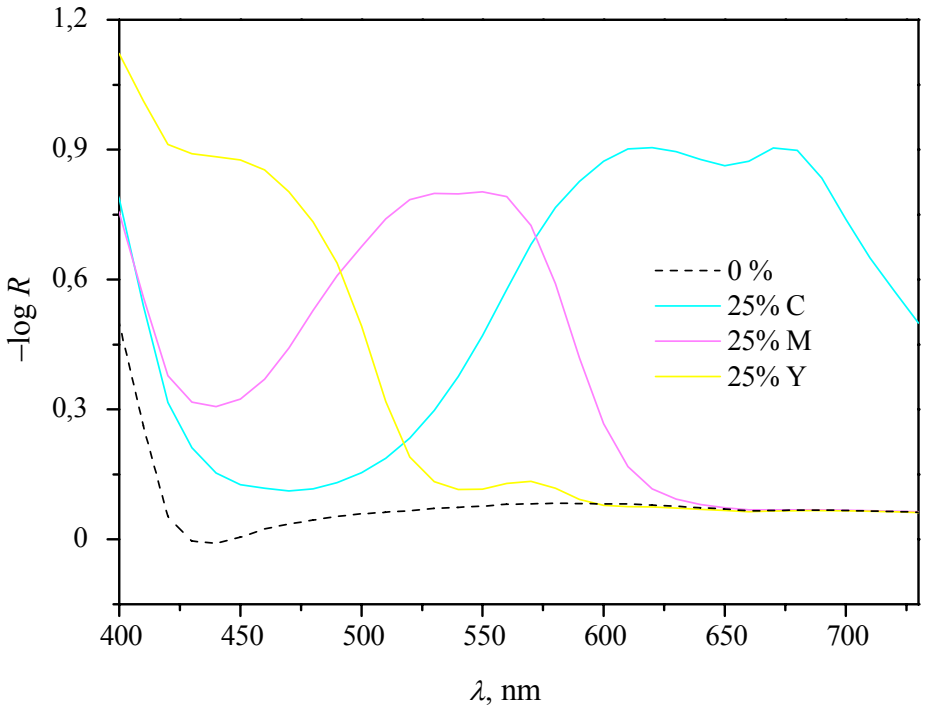
Obr. 27 *Azurový, purpurový a žlutý inkoust na papíru Foma 1224.*

Grafy popisují lineární nárůst CMY barvivových inkoustů v závislosti –log *R* po korekci na % plošného krytí. Z grafů je vidět, že lineární nárůst jednotlivých CMY inkoustů se příliš neliší na papíře Foma 1224 (Obr. 27). Graf pro papír Ilford Smooth Gloss vykazuje značné rozdíly (Obr. 28).

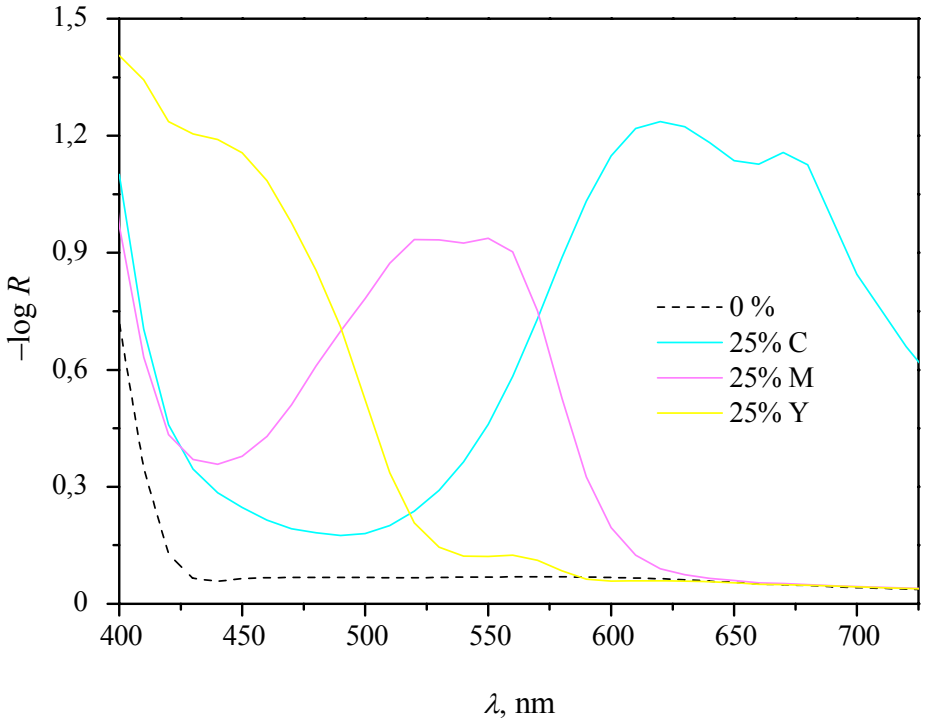


Obr. 28 *Azurový, purpurový a žlutý inkoust na papíru Ilford Smooth Gloss.*

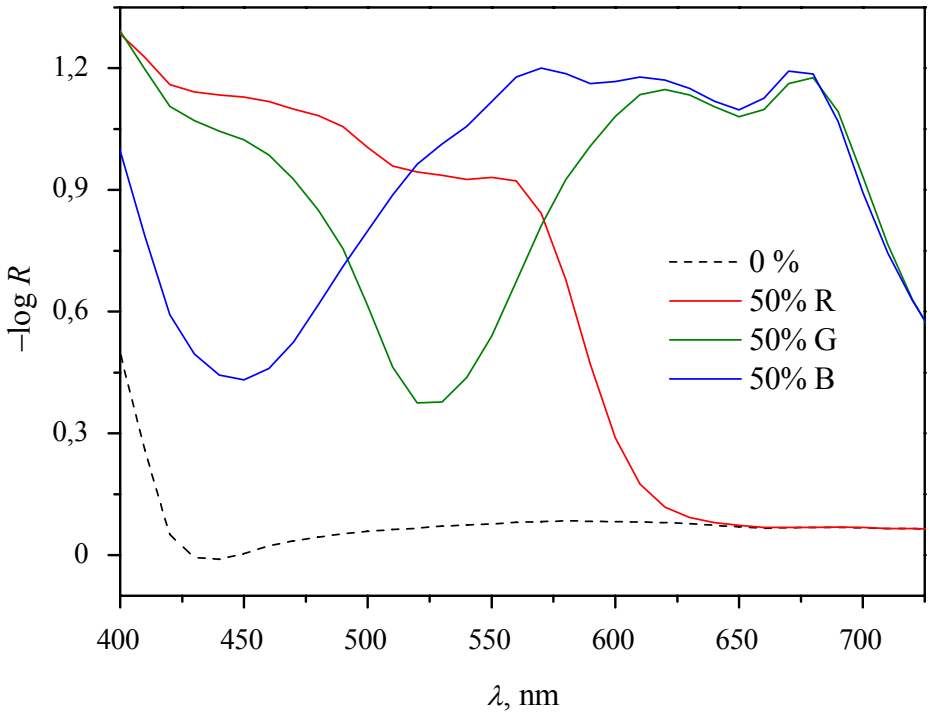
Dále byly sestrojeny grafy závislosti –log R na vlnové délce λ všech inkoustů s 25% krytím CMY inkoustů a 50% krytím RGB přetisků, které znázorňují reflektanční spektrum od 400 nm do 730 nm. Z těchto grafů je znatelné, při jakých vlnových délkách mají jednotlivé inkousty maximální hodnotu –log R. U spekter CMY inkoustů a RGB přetisků není odečteno spektrum papíru.



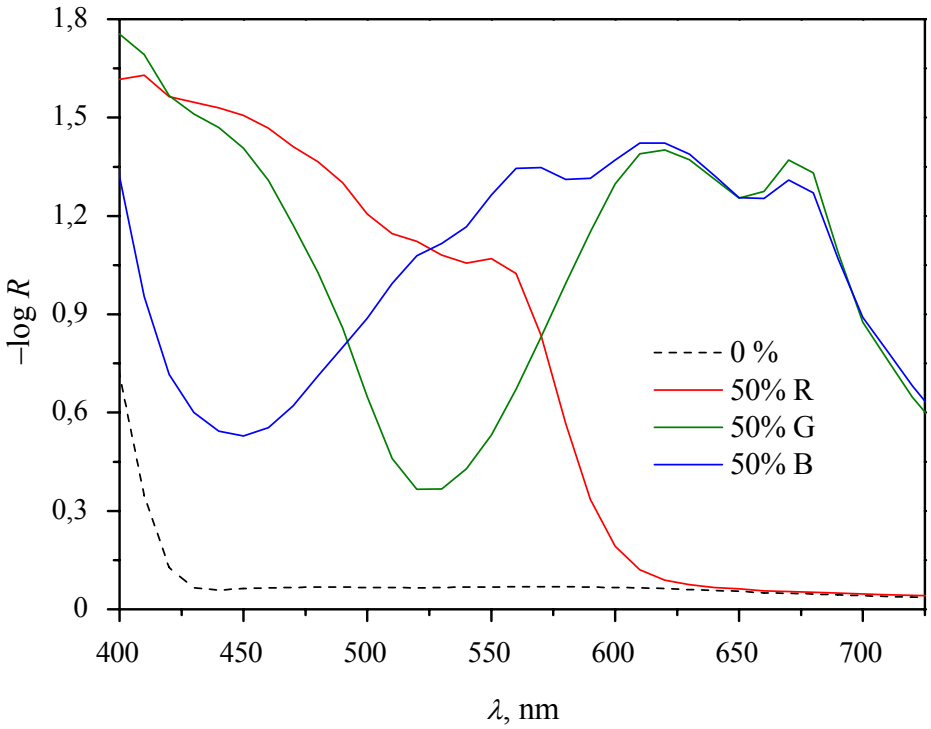
Obr. 29 *Odrazová spektra CMY inkoustů při 25% krytí a 0% krytí na papíře Foma 1224.*



Obr. 30 *Odrazová spektra CMY inkoustů při 25% krytí a 0% krytí na papíře Ilford Smooth Gloss.*



Obr. 31 *Odrazová spektra RGB přetisků inkoustů při 50% krytí a 0% krytí na papíře Foma 1224.*

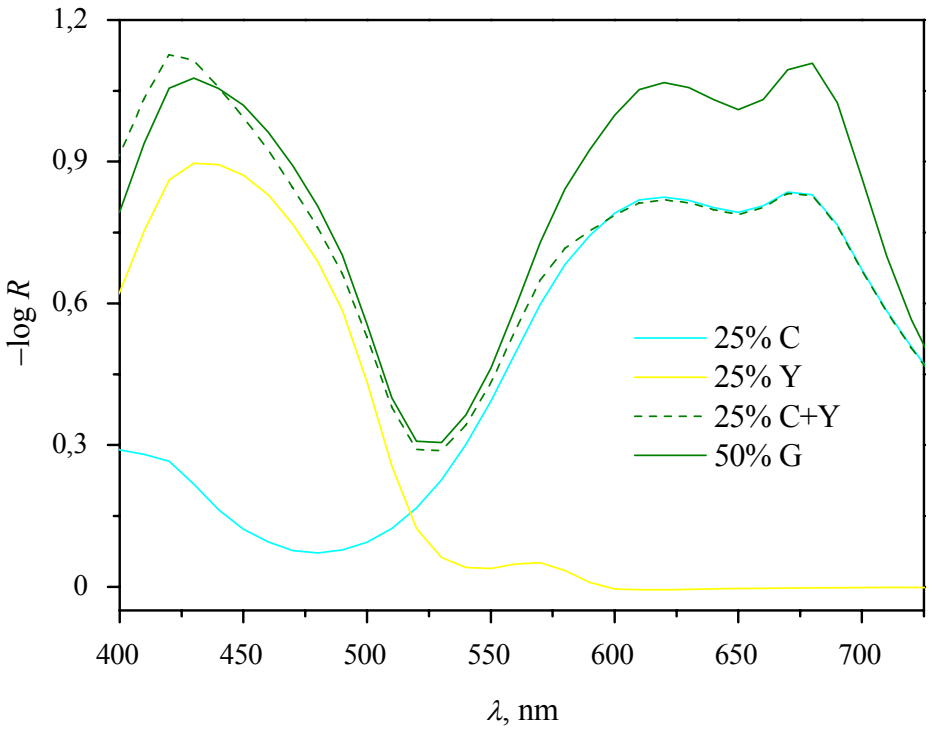


Obr. 32 *Odrazová spektra RGB přetisků inkoustů při 50% krytí a 0% krytí na papíře Ilford Smooth Gloss.*

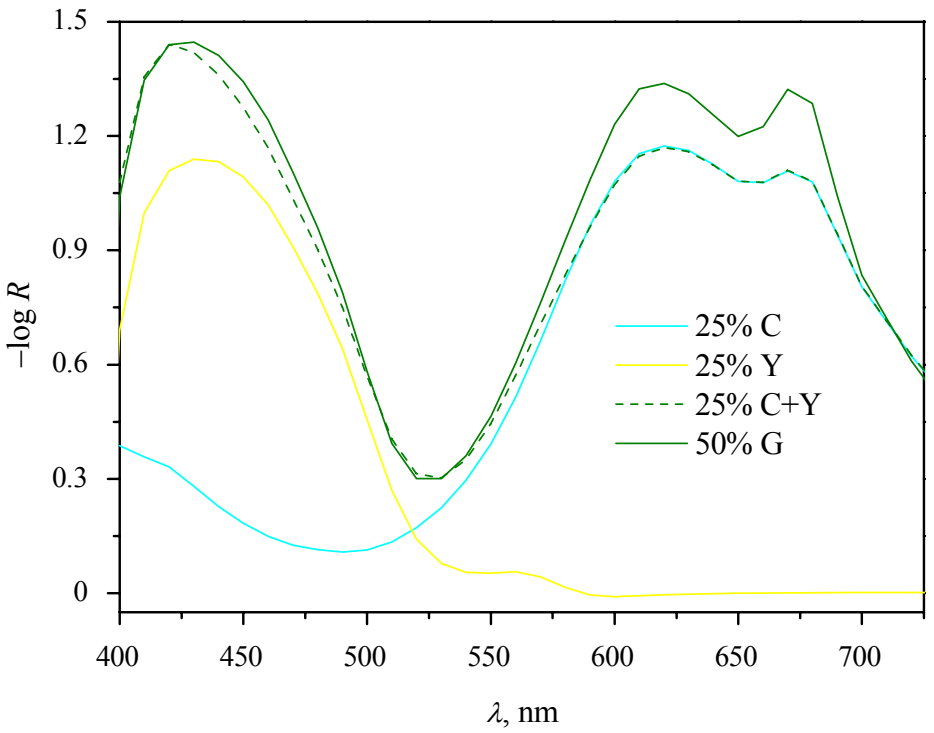
Každou přirozenou barvu lze vytvořit syntézou tří barevných světel, červeného, zeleného a modrého, které jsou vlastně třetinami spektra bílého viditelného světla. Tato základní světla se na projekční ploše skládají takto: červená a zelená na žlutou, zelená a modrá na azurovou, červená a modrá na purpurovou a všechna tři na bílou. Toto míšení barev se nazývá aditivní. Při aditivním míšení barev není důležité, aby barva světla měla přesnou vlnovou délku, stačí, je-li to jedna třetina viditelného spektra s ostrým rozhraním mezi propouštěnou a absorbovanou částí světla.[34]

V případě subtraktivního míšení barev se používají zdroje bílého světla a barevné odstíny se vytvářejí tak, že se za sebe řadí barevné dílčí obrazy ve třech doplňkových barvách, které propouštějí dvě třetiny rozsahu viditelného spektra a jednu třetinu absorbují: azurová barva absorbuje červenou, purpurová barva absorbuje zelenou a žlutá barva absorbuje modrou. Kombinací barev pak vznikají: z azurové a purpurové barva modrá, z azurové a žluté barva zelená a z purpurové a žluté barva červená. Kombinace všech tří barev o příslušné hodnotě poskytuje černou. Kombinací tří na sobě ležících jednobarevných výtažků je pak snadné vytvořit tiskem nebo fotografickou cestou barevné obrazy.

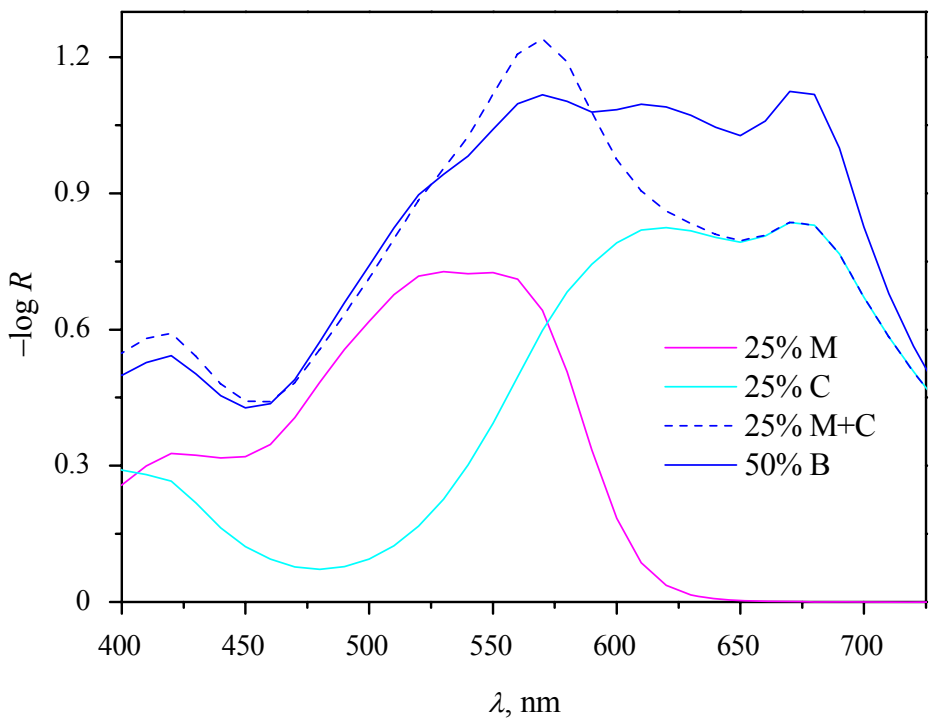
Pro srovnání spekter tištěných přetisků RGB a teoretických barev RGB byly vytvořeny grafy závislosti –log R po korekci na vlnové délce λ od 400 nm do 730 nm. Přetisky RGB byly tištěny na jednotlivé papíry pomocí RIPu a jejich hodnoty byly získány kolorimetrickým měřením. Hodnoty –log R teoretických barev RGB, byly vytvořeny součtem hodnot –log R po korekci inkoustů CMY pro příslušnou barvu RGB. U zelené barvy jde o součet azurového a žlutého inkoustu, pro modrou barvu o součet purpurového a azurového inkoustu a pro červenou barvu o součet purpurového a žlutého inkoustu (Obr. 34, Obr. 36, Obr. 38).



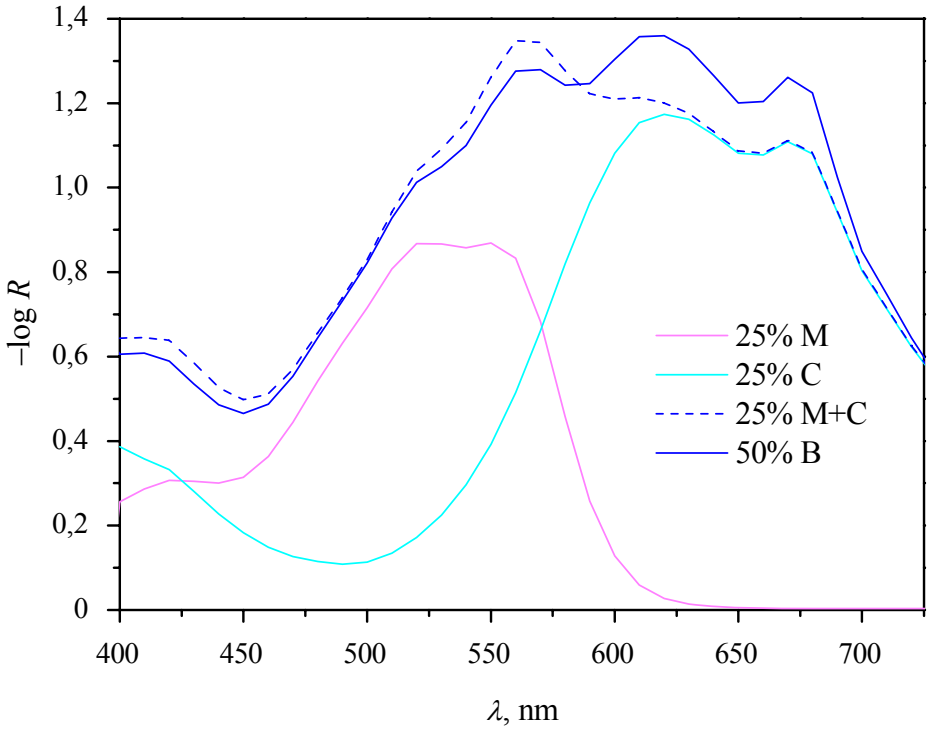
Obr. 33 *Odrazová spektra 25% Y, C inkoustů, 50% G přetisku a teoretické zelené (25% C+Y) na papíře Foma 1224 po korekci.*



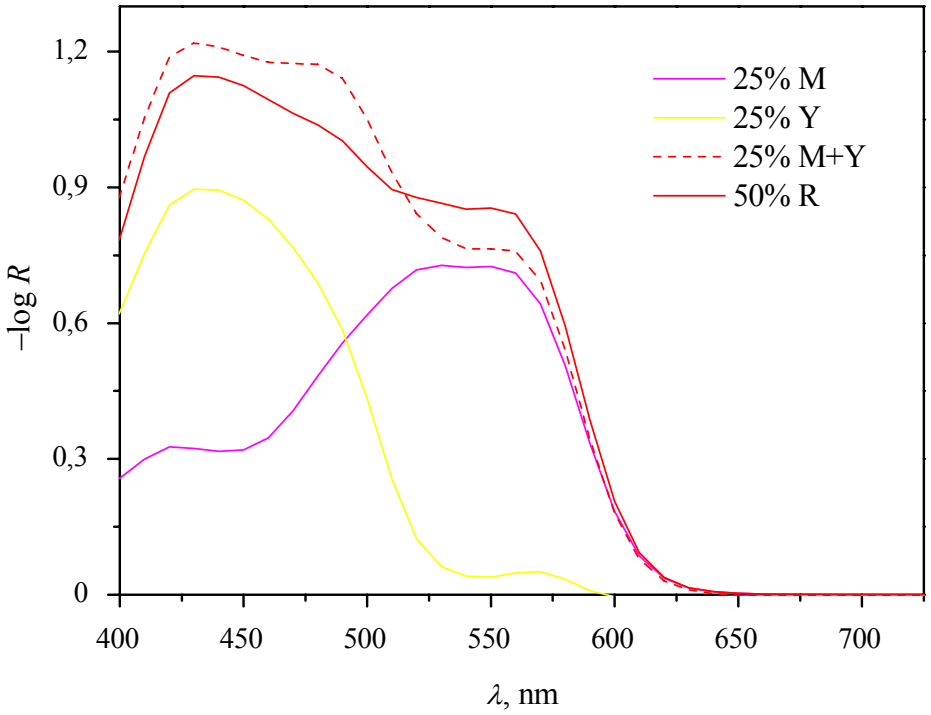
Obr. 34 *Odrazová spektra 25% Y, C inkoustů, 50% G přetisku a teoretické zelené (25% C+Y) na papíře Ilford Smooth Gloss po korekci.*



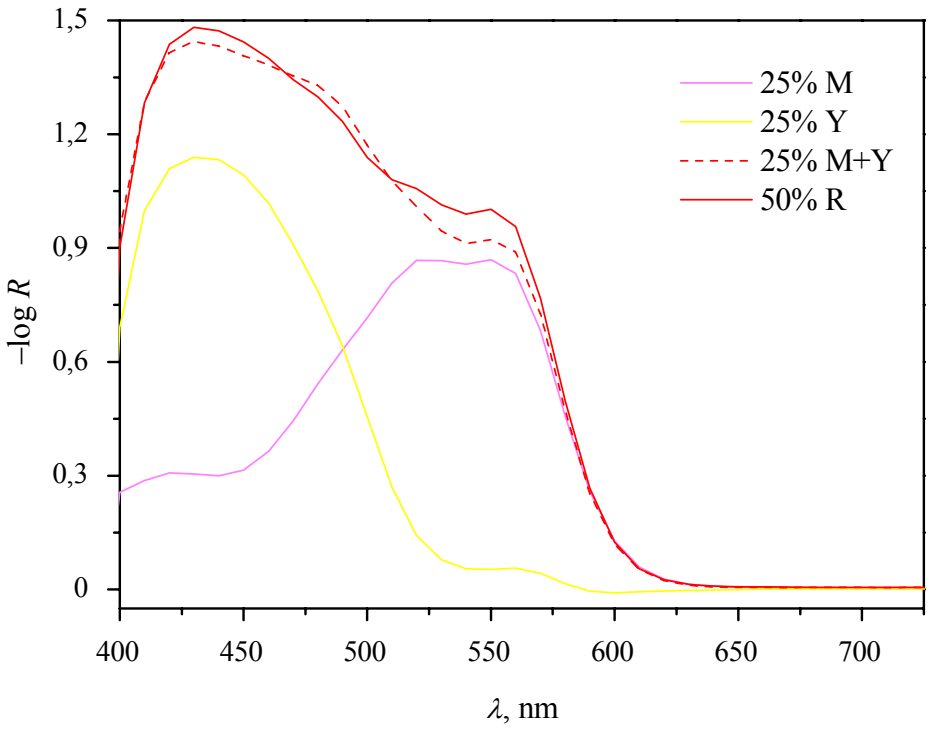
Obr. 35 *Odrazová spektra 25% C, M inkoustů, 50% B přetisku a teoretické modré (25% C+M) na papíře Foma 1224 po korekci.*



Obr. 36 *Odrazová spektra 25% C, M inkoustů, 50% B přetisku a teoretické modré (25% C+M) na papíře Ilford Smooth Gloss po korekci.*



Obr. 37 *Odrazová spektra 25% Y, M inkoustů, 50% R přetisku a teoretické červené (25% Y+M) na papíře Foma 1224 po korekci.*



Obr. 38 *Odrazová spektra 25% Y, M inkoustů, 50% R přetisku a teoretické červené (25% Y+M) na papíře Ilford Smooth Gloss po korekci.*

Předpokládalo se, že spektrální křivky RGB přetisků a teoretických barev se budou shodovat. Z grafů je patrné, že spektrum teoretických a tištěných barev RGB se liší. Odlišnosti mohou být vysvětleny tak, že u teoretických barev nedochází k vzájemnému působení jednotlivých inkoustů, protože jejich spektra RGB byla vyhodnocena součtem spektrálních hodnot jednotlivých inkoustů. Kdežto u tištěných barev dochází ke vzájemnému působení jednotlivých inkoustů, protože RGB barvy vznikly jejich přetiskem.

Dále je z grafů patrné, že CMY inkousty nejsou ideální a absorbují i v jiných oblastech, než jim určeným. Ideální spektrum azurového inkoustu absorbuje v oblasti od 550 nm do 700 nm, žlutého inkoustu od 400 nm do 500 nm a purpurového inkoustu od 500 nm do 600 nm.

4.2 Hodnocení degradace inkoustového tisku

V následující části diplomové práce jsou uvedeny výsledky degradace barviv v testovacím obrazci (Obr. 23) vyhodnocené pouze pro část vzorků, aby nebyl překročen rozsah diplomové práce. Výsledky obecně platí pro všechna naměřená data u daných kapitol. Vzorky, které byly následně po expozici ozonem uloženy do tmy, se budou sledovat dál i po skončení diplomové práce. Tyto vzorky jsou určeny k dlouhodobému pozorování, které přesahuje rámec zadání této práce. Předpokládaná doba sledování je jeden rok.

Stárnutí barviv je v následujících kapitolách vyjádřeno rozdílem barev ΔE^*_{ab}, který lze vypočítat podle vztahu (27). Rozdíl barev je všeobecně uznávaná veličina k vyhodnocování barevných změn i přesto, že nepodává informaci o směru změny barvy. Informuje nás o měrné světlosti a je dostačující pro znázornění barevných změn studovaných výtisků. Celkové chování barviva při degradaci představují sloupcové 3D grafy, které znázorňují:

- Závislost rozdílu barev ΔE^*_{ab} (osa x) a jejich četností (osa z) při dané dávce O_3 nebo UV záření (osa y). Grafy byly vytvořeny v programu Origin.
- Závislost plošné koncentrace c_p inkoustu (osa z) a jeho plošného krytí (osa y) při dané dávce O_3 nebo UV záření (osa x). Grafy byly vytvořeny v programu Matlab.

Hodnoty rozdílů barev ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce jsou zaznamenány v barevných mapách. Jednotlivá políčka na mapě odpovídají barevným políčkům v testovacím obrazci (Obr. 23).

Dále je zde vyhodnocen katalytický účinek barviv na jejich stárnutí. Katalytické blednutí je problém, kterým inkjetový tisk trpí. I přesto, že barviva jsou sama o sobě stabilní, díky katalytickému blednutí není jejich stabilita optimální. Tento problém se týká pouze některých plošných krytí inkoustem, protože katalytický účinek závisí na tom, jak jednotlivé kapičky inkoustu přicházejí do kontaktu. Z tohoto důvodu je katalytické blednutí diskutováno pouze pro určité oblasti ve vybraných barevných mapách.

4.2.1 Degradace barviv po expozici ozonem

Grafy znázorňují rozdíl barev vzorků po různých dávkách ozonu na daném druhu studovaného nosného média. Pro získání ΔE^*_{ab} byly referenční hodnoty brány z měření vzorku bez účinku ozonu. Dávka ozonu 150 ppmh odpovídá účinku 60 minut. Pro papír Foma 1224 byly vzorky vystaveny vlivu ozonu po dobu: 15, 30, 60, 120, 180, 240 a 300 minut a pro papír Ilford Smooth Gloss po dobu: 5, 10, 15, 30, 60, 120 a 180 minut. Dávky ozonu odpovídající těmto dobám shrnuje Tabulka 11.

Tabulka 11 *Doby účinku O_3 s odpovídající dávkou O_3.*

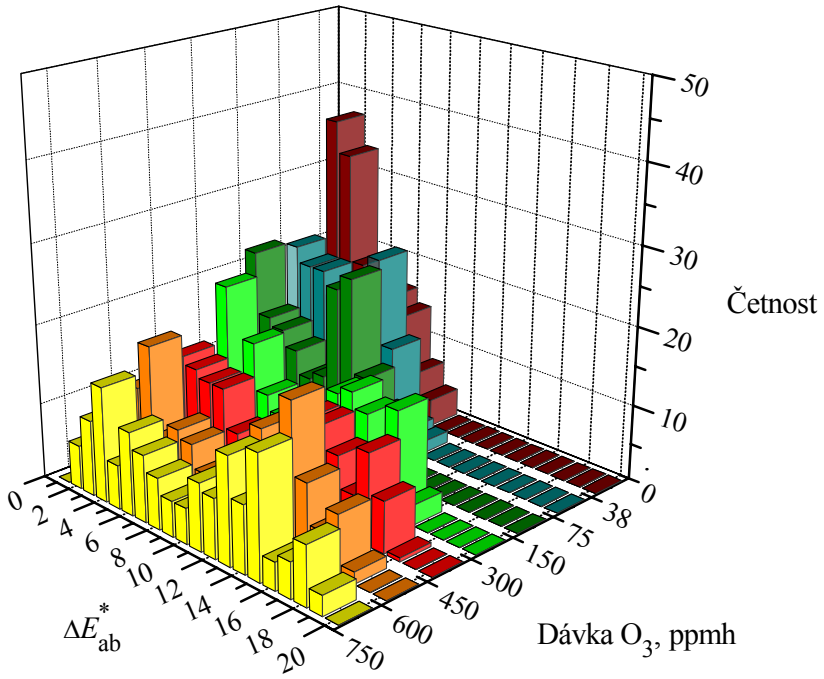
Papír	**Foma 1224**							**Ilford Galery Smooth Gloss**						
Čas, min	15	30	60	120	180	240	300	5	10	15	30	60	120	180
Dávka O_3, ppmh	38	75	150	300	450	600	750	13	25	38	75	150	300	450

Barevné mapy obsahují bílá, žlutá, zelená a oranžová políčka. Bílá políčka představují hodnoty ΔE^*_{ab} menší než 2, žlutá políčka hodnoty větší než 2 a menší než 4, zelená políčka hodnoty větší než 4 a menší než 6 a oranžová políčka hodnoty větší než 6.

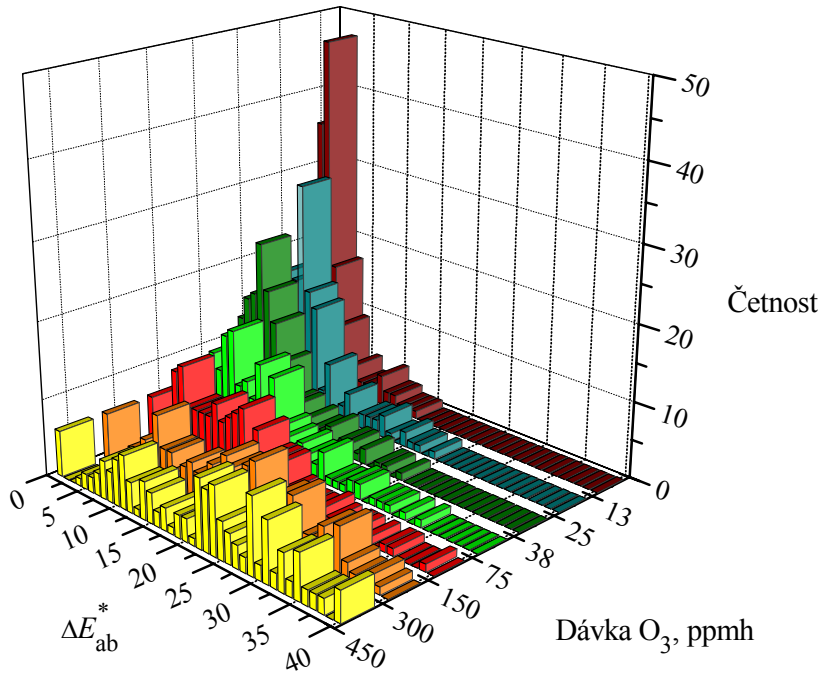
$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

4.2.1.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab}

Z grafů je patrná distribuce četností v závislosti na tom, jak postupně narůstají hodnoty rozdílu barev ΔE^*_{ab} s dávkou ozonu. Čím déle je vzorek vystaven vlivu ozonu, tím více se zvyšují hodnoty barevných změn ΔE^*_{ab}. Na papíře Ilford Smooth Gloss mají ΔE^*_{ab} vyšší hodnoty než na papíře Foma 1224 při jednotlivých dávkách O_3 (Obr. 39, Obr. 40).



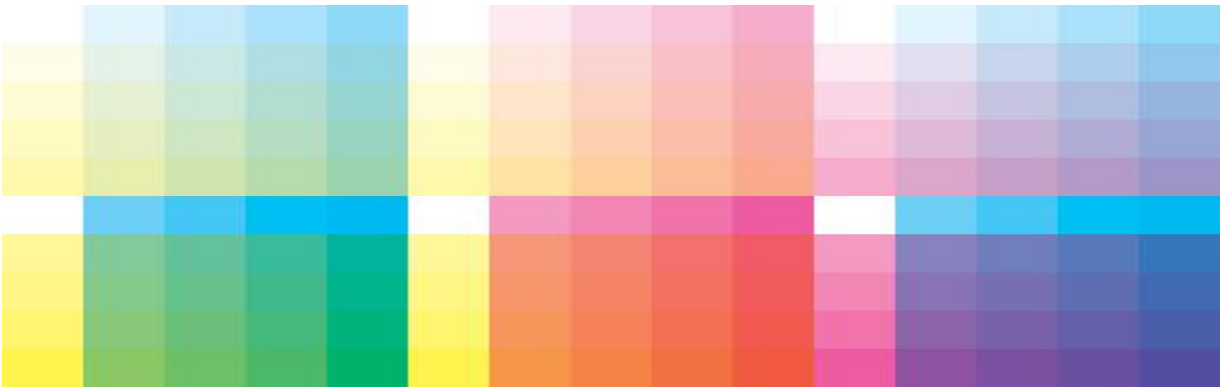
Obr. 39 *Degradace barviva na papíře Foma 1224 po expozici O_3.*



Obr. 40 *Degradace barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici O_3.*

Na barevných mapách můžeme sledovat znatelné změny ΔE^*_{ab} již po nejkratších účincích ozonu, což je pro papír Foma 1224 po 15 minutách a pro papír Ilford Smooth Gloss po 5 minutách (Obr. 42, Obr. 43). Z barevnosti políček čistých CMY inkoustů lze říci, že po krátkém působení ozonu:

- na papíře Foma 1224 dochází nejvíce k degradaci políček obsahujících azurové barvivo a naopak nejpomaleji stárne barvivo žluté,
- na papíře Ilford Smooth Gloss se účinkem ozonu vykazuje vyšší degradace purpurového barviva, následně azurového a nejstabilněji se chová žluté barvivo.



Obr. 41 *Testovací obrazec, jehož barevná políčka odpovídají jednotlivým políčkům barevných map, které znázorňují rozdíly barev.*

0,6	4,0	6,1	6,8	7,1	0,6	3,6	6,0	4,7	4,2	0,5	3,5	6,1	6,4	6,5
0,6	2,4	3,8	3,7	3,4	1,2	2,9	4,4	3,0	3,1	3,3	4,5	5,7	6,6	6,7
1,5	2,1	2,3	2,4	1,7	1,2	3,0	3,1	2,8	2,8	4,4	5,7	6,0	7,1	7,0
2,4	2,2	1,9	1,7	1,2	1,6	3,0	2,4	3,0	3,6	4,7	5,7	5,8	6,7	6,4
2,9	2,0	2,3	1,7	1,6	1,9	2,9	2,8	3,8	3,0	4,5	5,4	5,8	6,5	6,3
0,6	7,1	7,7	8,4	8,6	0,7	3,6	3,3	3,0	2,7	0,6	7,2	7,4	8,1	9,0
2,0	2,4	1,8	1,7	1,8	2,5	1,5	1,7	1,6	1,8	3,7	5,8	5,6	5,7	6,0
2,3	2,2	2,0	1,7	1,6	2,1	1,5	1,6	1,8	1,8	3,2	5,6	5,4	5,3	5,4
2,2	2,4	1,8	1,5	2,4	2,2	1,9	1,7	1,7	1,7	3,1	5,2	4,6	5,1	5,1
2,3	1,4	1,8	1,7	2,1	2,0	3,2	2,4	1,8	1,8	2,7	4,7	4,9	4,9	4,8

Obr. 42 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po 15 minutách působení O_3.*

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

0,0	2,4	3,4	2,9	2,7	0,1	2,1	2,9	2,8	2,9	0,0	2,3	2,7	2,4	2,5
0,5	2,4	3,1	2,6	2,4	0,2	1,6	2,1	2,1	2,0	1,4	2,3	2,7	2,4	2,2
0,8	2,5	4,1	4,2	3,5	0,8	1,5	2,0	1,4	1,4	2,2	3,0	3,3	2,3	2,0
1,1	4,8	8,5	9,3	7,6	1,3	1,8	2,2	1,4	1,1	2,7	4,1	4,8	3,9	2,7
1,4	7,0	10,9	11,7	10,2	1,5	2,1	2,1	1,3	1,3	2,8	5,1	6,1	4,8	4,3
0,1	2,9	2,9	2,9	2,4	0,1	3,6	3,5	3,1	2,9	0,1	2,7	2,9	3,0	2,7
2,0	10,8	8,8	6,5	3,7	1,7	1,1	1,4	1,5	1,3	3,0	2,6	2,0	0,3	0,4
2,2	12,0	10,3	8,0	4,7	2,2	1,3	1,4	1,4	1,4	3,2	3,1	1,4	0,3	0,4
2,9	14,3	12,5	9,8	5,7	2,9	1,4	1,6	1,4	1,3	3,1	3,5	1,6	0,4	0,2
3,9	15,7	13,7	11,2	6,9	3,7	1,4	1,7	1,5	1,0	3,1	4,5	2,3	0,6	0,2

Obr. 43 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po 5 minutách působení O_3.*

Nejdelší účinek ozonu pro papír Foma 1224 trval 300 minut a pro papír Ilford Smooh Gloss 180 minut. Hodnoty ΔE^*_{ab} obou papírů se výrazně zvýšily ve srovnání s hodnotami po nejkratším účinku ozonu. Výsledky z barevných map po nejdelším účinku O_3 ukazují, že barvivový inkoust na papíře Ilford Smooth Gloss je méně odolný proti degradaci ozonem než barvivový inkoust na papíře Foma 1224 (Obr. 44, Obr. 45). Papír Ilford obsahuje vysoce porézní sorbent s velkou schopností vázat ozon. To je důvod podstatně rychlejší degradace barviv ozonem na tomto papíře. Z výsledných hodnot ΔE^*_{ab} jednotlivých políček čistých CMY barev je patrné, že po delším účinku ozonu stárne nejvíce purpurové barvivo, následně žluté barvivo a nejméně azurové barvivo u obou druhů papírů.

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

1,5	6,2	10,2	12,0	13,2	1,4	10,8	18,4	17,8	16,5	1,5	6,1	10,1	12,1	12,9
3,6	3,1	5,7	5,5	5,8	4,0	9,4	15,8	15,1	14,4	10,7	11,5	12,9	14,3	14,7
6,4	4,5	4,7	4,2	3,0	7,3	10,5	14,3	13,8	12,3	17,2	17,9	17,2	17,3	16,4
6,5	3,6	4,1	3,9	2,8	7,1	10,9	14,4	13,3	12,6	17,9	18,5	18,1	17,3	16,0
5,4	3,8	5,0	4,0	3,4	6,2	11,6	14,8	13,7	12,1	16,6	17,1	16,6	16,3	14,8
1,6	12,9	13,4	14,5	15,1	1,5	14,2	12,1	10,0	8,5	1,4	13,0	13,6	14,6	14,8
5,6	3,7	2,9	2,6	2,5	7,4	10,1	9,0	7,7	6,8	14,4	14,3	14,1	14,0	14,0
5,6	3,4	3,2	2,9	2,7	5,7	9,8	8,8	7,6	6,8	12,0	13,3	13,0	12,9	13,0
5,4	4,2	3,2	3,0	3,3	5,6	10,3	8,9	7,6	6,9	10,0	12,6	11,9	12,3	12,4
5,7	3,7	3,0	2,9	3,1	5,7	10,6	9,1	7,7	6,9	8,6	11,9	11,9	11,9	11,9

Obr. 44 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po 300 minutách účinku O_3.*

0,4	6,9	9,3	9,3	9,1	0,5	15,4	23,2	28,1	29,0	0,5	6,5	7,9	7,7	7,9
5,2	5,1	8,4	9,2	7,9	4,9	14,0	23,2	30,5	30,8	14,4	14,0	13,9	12,4	11,3
7,9	6,5	11,6	14,7	14,0	8,9	16,1	26,5	34,8	34,2	22,2	23,8	24,6	21,6	18,1
13,5	11,3	19,7	26,3	23,9	16,0	23,9	34,5	39,4	37,0	27,7	32,5	37,5	35,6	30,4
17,7	13,8	24,7	33,8	30,6	18,7	27,5	36,9	39,5	37,1	28,2	35,0	41,2	40,0	34,4
0,4	9,3	10,1	10,9	10,8	0,6	30,0	28,1	25,7	23,2	0,4	8,8	9,5	10,0	10,4
20,6	30,6	24,0	19,5	16,6	21,3	33,1	28,9	24,9	21,8	30,6	31,5	23,9	15,8	10,2
21,6	34,5	28,5	22,9	19,0	21,9	32,7	28,6	24,8	22,0	29,1	31,9	21,8	14,8	8,2
22,0	39,5	32,0	25,3	21,1	22,6	32,2	28,5	25,1	22,4	26,9	29,9	21,7	11,0	4,5
23,0	41,7	35,3	28,0	23,0	23,3	32,3	28,6	25,4	22,8	24,3	30,0	19,9	10,3	3,3

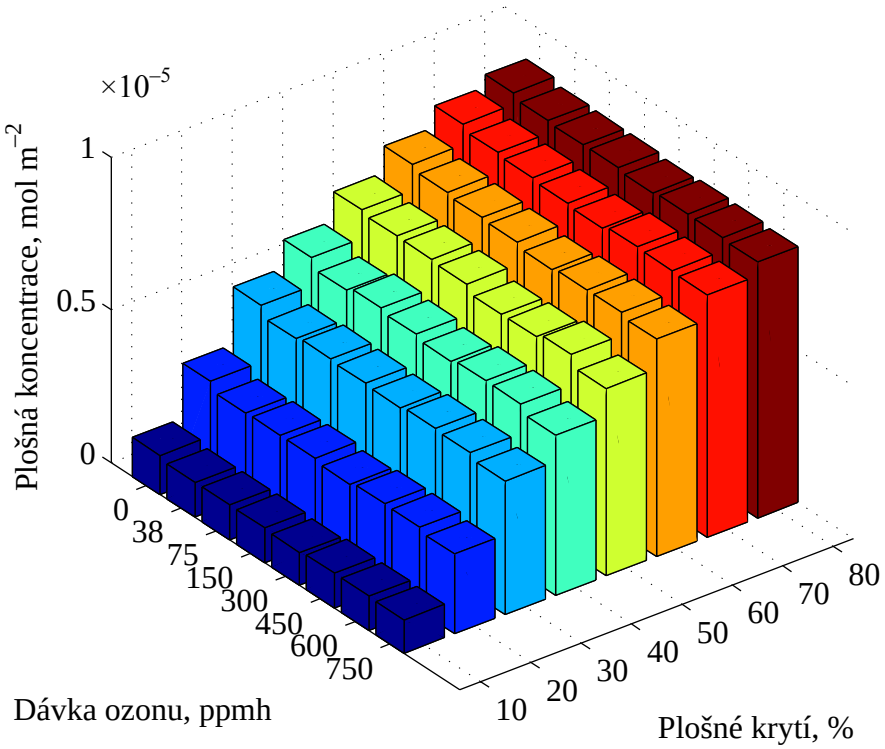
Obr. 45 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po 180 minutách účinku O_3.*

4.2.1.2 Hodnocení stárnutí změnou koncentrace barviva

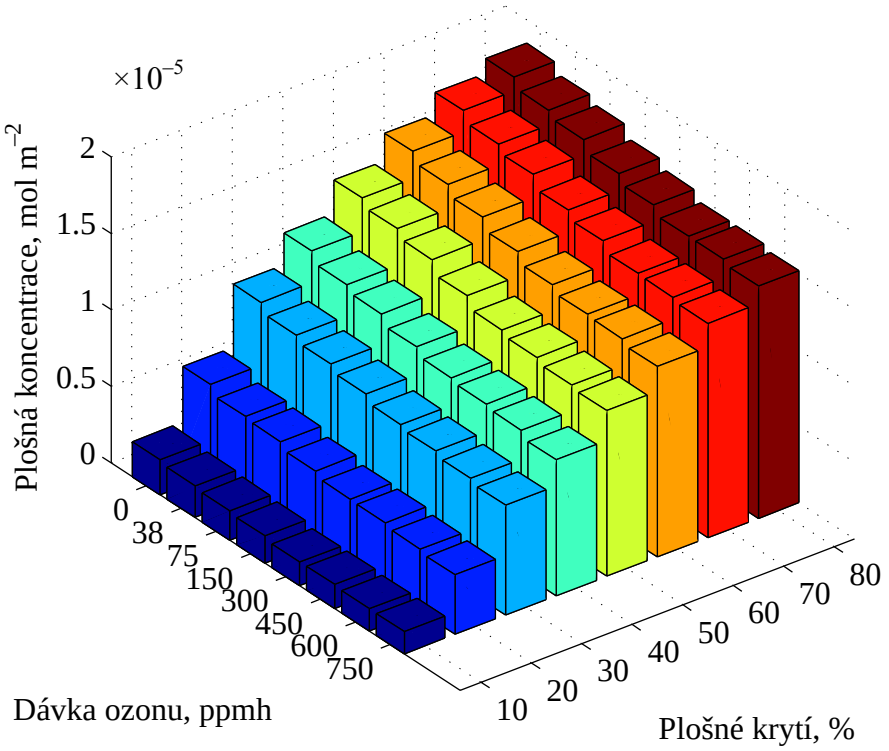
Dalším způsobem vyjádření degradace inkoustů je pokles plošné koncentrace barviva v závislosti na zvyšující se dávce ozonu. Blednutí inkoustů popisují sloupcové grafy, které vyjadřují závislost plošné koncentrace pro dané plošné krytí CMY inkoustu na dávce ozonu. Pro vyhodnocování byly vybrány data z políček čistých CMY inkoustů na testovacím obrazci. Stárnutí jednotlivých CMY inkoustů je opět sledováno na nosných médií Foma 1224 a Ilford Smooth Gloss.

V této části diskuze se nachází celkem šest grafů, které jsou umístněny za sebou následujícím způsobem:

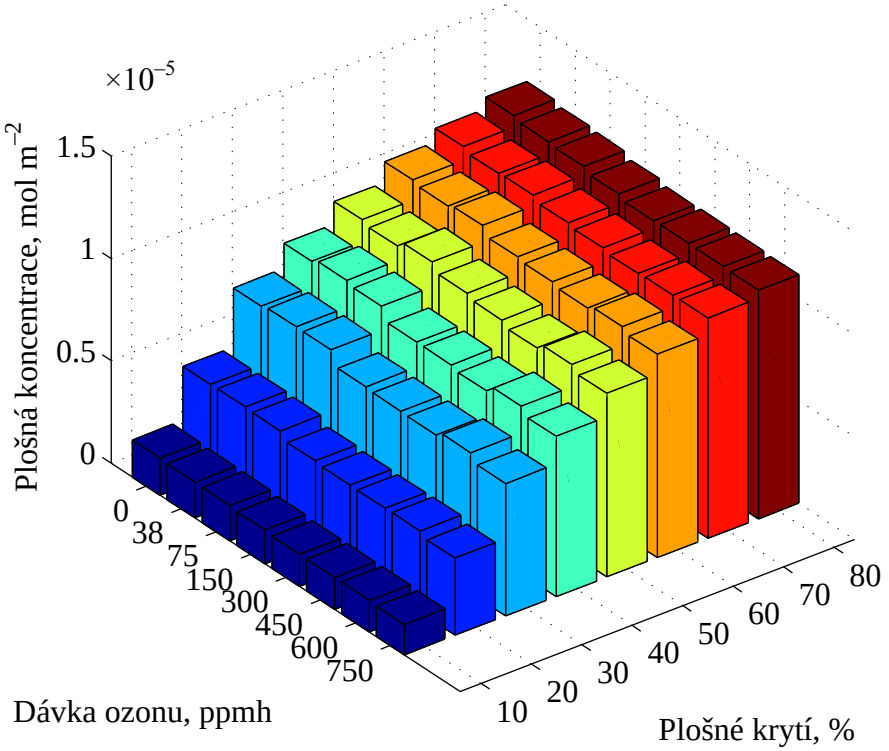
- grafy od papíru Foma1224: pro azurové, purpurové a žluté barvivo,
- grafy od papíru Ilford Smooth Gloss: pro azurové, purpurové a žluté barvivo.



Obr. 46 *Změna koncentrace azurového barviva na papíře Foma 1224 po účinku ozonu.*



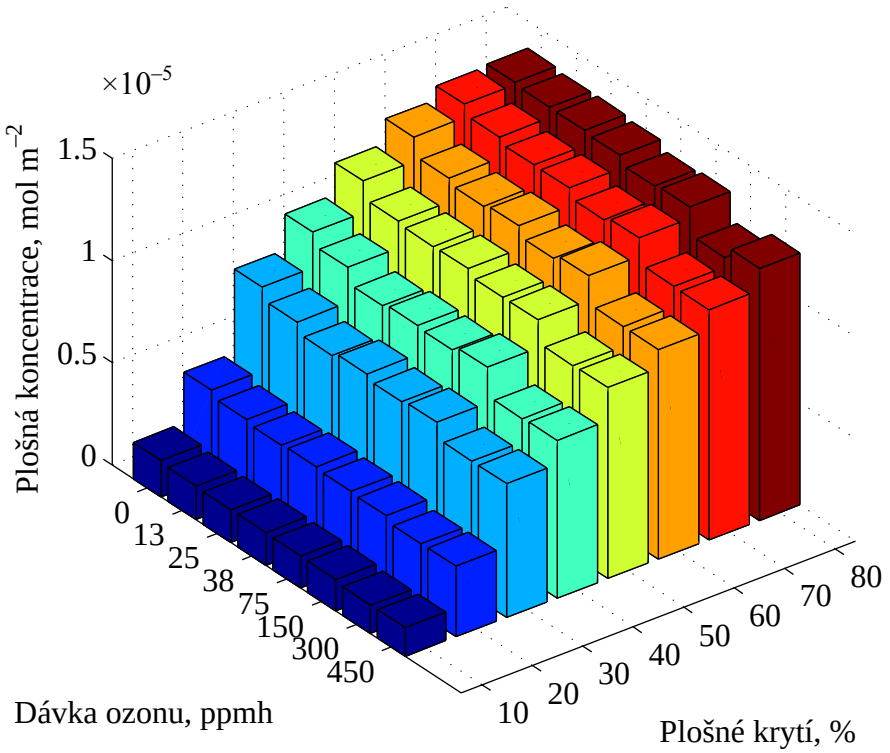
Obr. 47 *Změna koncentrace purpurového barviva na papíře Foma 1224 po působení ozonu.*



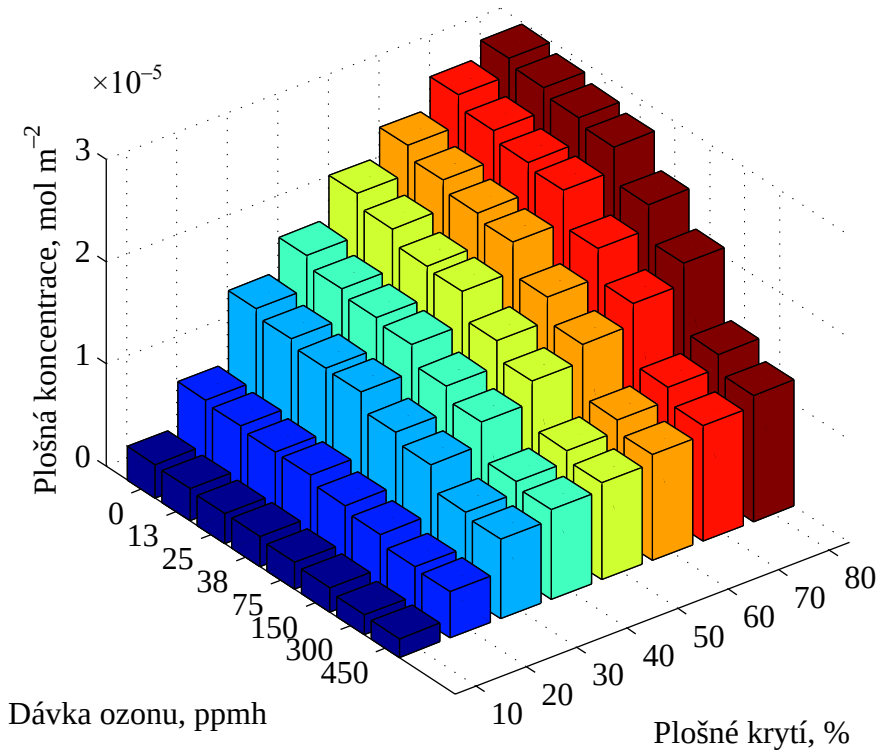
Obr. 48 *Změna koncentrace žlutého barviva na papíře Foma 1224 po působení ozonu.*

Po porovnání grafů jednotlivých CMY inkoustů papíru Foma 1224 lze říci, že azurový inkoust vykazuje nejvyšší stabilitu vůči účinkům ozonu. Koncentrace azurového barviva klesá mírně pro každé plošného krytí. Velmi podobnou odolnost vůči ozonu vykazuje žlutý inkoust. Zde koncentrace barviva klesá o trochu více než u azurového barviva. Naopak purpurový inkoust je nejméně stabilní. Na grafu pro purpurové barvivo je viditelný značný pokles plošné koncentrace pro každé krytí inkoustem.

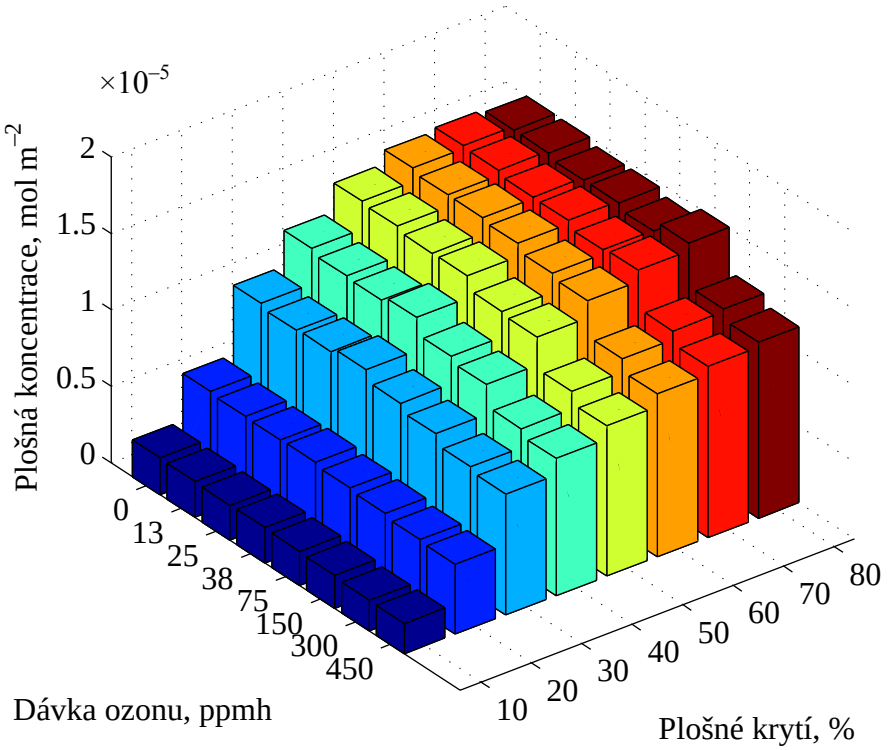
Následné grafy papíru Ilford Smooth Gloss potvrzují předešlé tvrzení. Nejvíce degraduje vlivem ozonu purpurový inkoust a nestabilněji se chová azurový inkoust. Dále je z těchto grafů velice dobře vidět, že papír Ilford Smooth Gloss je citlivější k stárnutí ozonem než papír Foma 1224. Plošná koncentrace všech inkoustů na papíře Ilford Smooth Gloss klesá výrazněji se zvyšující se dávkou ozonu.



Obr. 49 *Změna koncentrace azurového barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po účinku ozonu.*



Obr. 50 *Změna koncentrace purpurového barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po účinku ozonu.*



Obr. 51 *Změna koncentrace žlutého barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po působení ozonu.*

4.2.2 Následná degradace barviv po expozici ozonem

Výsledky měření jsou znázorněny v grafech a barevných mapách pomocí rozdílu barev ΔE^*_{ab}. Vzorky byly vystaveny vlivu ozonu po stejné časy jako v předchozí kapitole (4.2.1) pro obě nosná média a poté uloženy do tmy, kde byly ponechány čtyři týdny. Referenčními hodnotami jsou naměřená data vzorků po ukončení expozice ozonem.

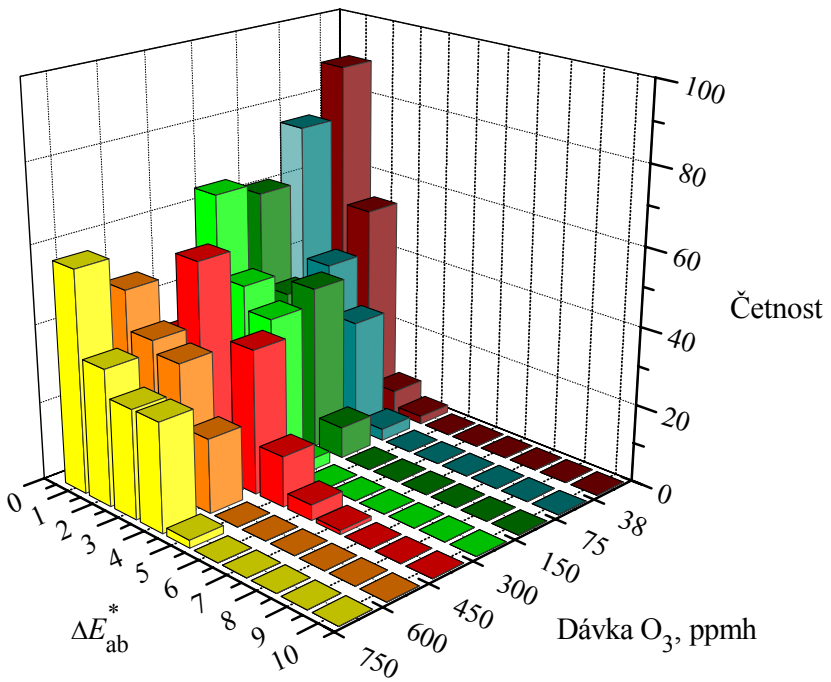
Barevné mapy obsahují bílá, pleťová, růžová a fialová políčka. Bílá políčka představují hodnoty ΔE^*_{ab} menší než 1, pleťová políčka hodnoty větší než 1 a menší než 2, růžová políčka hodnoty větší než 2 a menší než 3 a fialová políčka hodnoty větší než 3.

$\Delta E^*_{ab} = 0–1$ $\Delta E^*_{ab} = 1–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–3$ $\Delta E^*_{ab} > 3$

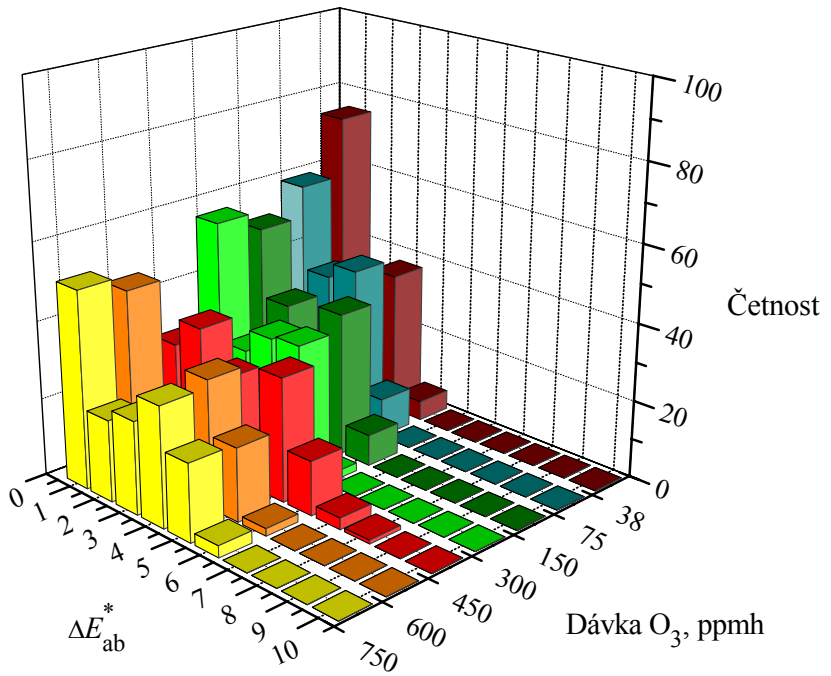
4.2.2.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab}

Papír Foma 1224 i Ilford Smooth Gloss vykazuje rozdíly barev ΔE^*_{ab} již po prvním týdnu uložení vzorků ve tmě. Tyto změny mohl vyvolat zbytkový ozon ve vzorcích. Odchylky ΔE^*_{ab} po prvním týdnu a čtvrtém týdnu se na papíře Foma 1224 příliš nemění (Obr. 52, Obr. 53), ale výraznější změny vykazuje papír Ilford Smooth Gloss (Obr. 54, Obr. 55). Jak už je známo z předchozí kapitoly, Foma 1224 je odolnější vůči účinkům ozonu. Čili Ilford Smooth Gloss je papír, jehož povrch je schopný absorbovat více ozonu, který ve vzorcích může zůstávat déle než u papíru Foma 1224. Proto může docházet k většímu nárůstu hodnot ΔE^*_{ab} mezi prvním a čtvrtým týdnem uložení vzorků Ilford Smooth Gloss ve tmě.

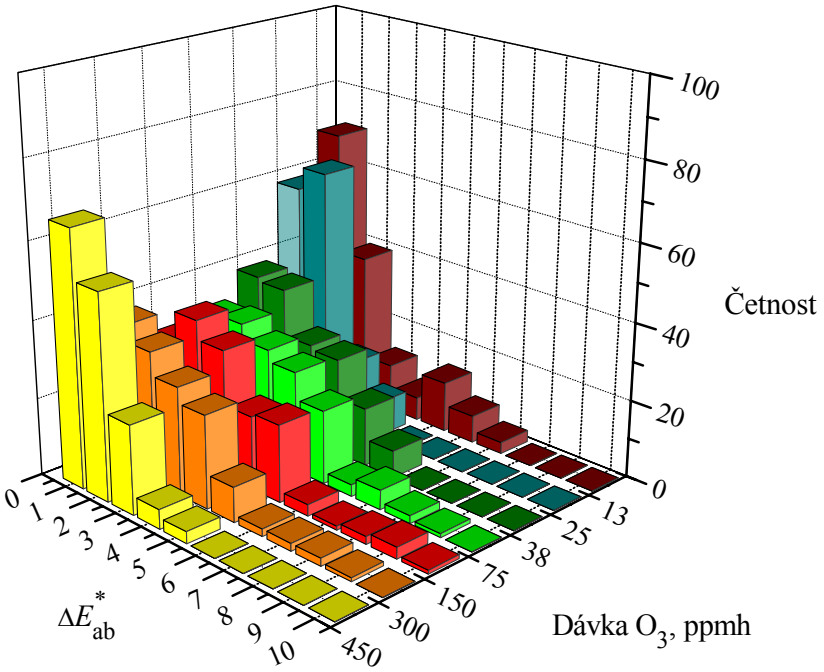
Dále při porovnání grafů degradace ihned po účinku ozonu s grafy následné degradace po expozici ozonem je zřejmé, že vliv okolního temného prostředí je k stárnutí barvivového inkoustového tisku šetrnější než přímý účinek ozonu.



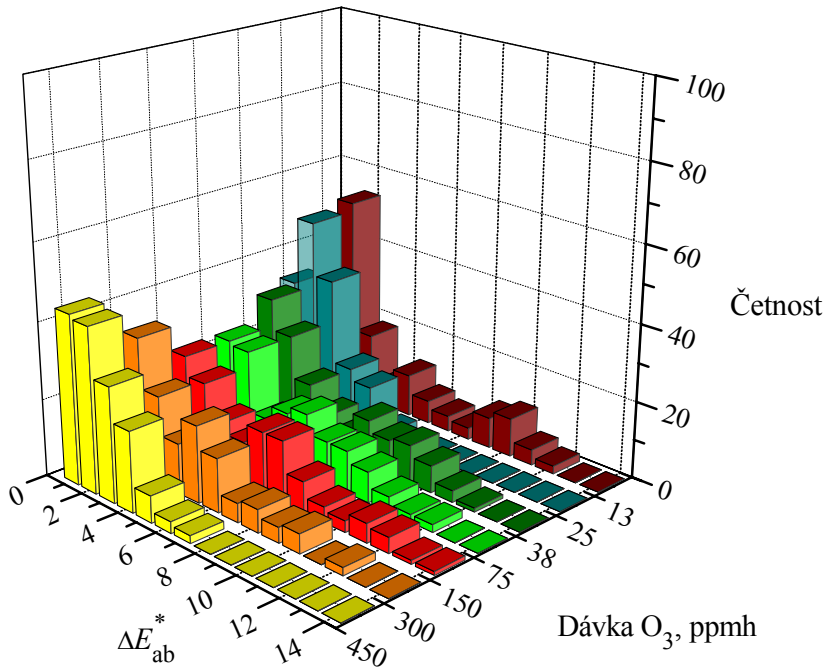
Obr. 52 *Stárnutí inkoustu na papíře Foma 1224 po expozici O_3 a 1. týdnu uložení ve tmě.*



Obr. 53 *Stárnutí inkoustu na papíře Foma 1224 po expozici O_3 a 4. týdnu uložení ve tmě.*



Obr. 54 *Stárnutí inkoustu na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici O_3 a 1. týdnu uložení ve tmě.*



Obr. 55 *Stárnutí inkoustu na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici O_3 a 4. týdnu uložení ve tmě.*

Barevné mapy papíru Foma 1224 byly vytvořeny po účinku ozonu 15 minut a pro papír Ilford Smooth Gloss po účinku 5 minut, protože i po takto krátkých časech působení ozonu docházelo ke změnám ΔE^*_{ab}. Mapy papíru Foma 1224 vykazují malé změny ΔE^*_{ab} po jednom týdnu uložení vzorků ve tmě (Obr. 56), které se po čtyřech týdnech velmi málo zvětší (Obr. 57). Naopak mapa papíru Ilford Smooth Gloss ukazuje velké změny ΔE^*_{ab} hned po prvním týdnu (Obr. 58), převážně v políčkách s vysokým plošným krytím inkoustu. Hodnoty ΔE^*_{ab} těchto vzorků se ještě více zvýšily po čtvrtém týdnu uložení ve tmě (Obr. 59). Po krátkém účinku ozonu a následném uložení vzorků do tmy lze říci, že:

- na papíře Foma 1224 nejvíce degraduje azurové barvivo, následně purpurové a nejstálejší je žluté barvivo,
- na papíře Ilford Smooth Gloss vykazuje nejvyšší degradaci purpurové barvivo, následně azurové barvivo a nejstabilnější je žluté barvivo.

$\Delta E^*_{ab} = 0–1$ $\Delta E^*_{ab} = 1–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–3$ $\Delta E^*_{ab} > 3$

0,1	0,8	1,3	1,6	2,0	0,1	0,4	0,8	0,9	1,1	0,1	0,6	1,1	1,5	1,8
0,1	0,7	1,0	1,1	1,3	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	0,3	0,7	1,1	1,4	1,7
0,1	0,6	0,8	0,8	0,7	0,1	0,2	0,6	0,7	0,8	0,7	1,1	1,1	1,2	1,5
0,3	0,5	0,8	0,8	0,8	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1,1	1,4	1,5	1,6	1,4
0,2	0,4	0,7	0,7	0,7	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1,3	1,4	1,7	1,6	1,4
0,1	2,3	2,6	3,0	3,2	0,1	1,5	1,6	1,7	1,7	0,1	2,2	2,5	2,9	3,0
0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,3	0,8	0,9	0,8	1,0	1,5	1,7	1,7	1,7	1,9
0,4	0,7	0,6	0,6	0,6	0,3	0,8	1,0	0,9	1,0	1,5	1,8	1,7	1,7	1,8
0,4	0,6	0,6	0,8	0,5	0,4	0,6	0,8	0,9	1,2	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7
0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,9	1,8	1,7	1,6	1,6	1,7

Obr. 56 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po 15 minutách působení O_3 a 1. týdnu uložení ve tmě.*

$\Delta E^*_{ab} = 0–1$ $\Delta E^*_{ab} = 1–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–3$ $\Delta E^*_{ab} > 3$

0,1	1,2	2,0	2,5	2,7	0,1	0,7	1,4	1,7	1,7	0,1	1,1	1,8	2,3	2,5
0,1	0,7	1,3	1,4	1,6	0,2	0,4	0,8	1,3	1,5	0,5	1,1	1,6	2,0	2,2
0,1	0,8	0,9	0,9	0,9	0,2	0,1	0,9	1,2	1,0	1,1	1,6	1,6	1,8	2,0
0,1	0,4	0,6	0,7	0,7	0,2	0,0	0,4	0,7	0,9	1,7	1,9	2,0	2,3	1,9
0,3	0,5	0,7	0,9	0,8	0,2	0,5	0,4	0,6	0,7	1,9	2,1	2,2	2,1	2,0
0,1	2,8	3,1	3,4	3,6	0,1	2,2	2,2	2,3	2,3	0,1	2,6	2,9	3,3	3,3
0,2	0,6	0,6	0,4	0,5	0,2	1,0	1,2	1,2	1,1	2,1	2,3	2,2	2,4	2,5
0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,3	1,0	1,0	1,0	1,2	2,2	2,4	2,4	2,2	2,3
0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,3	0,8	0,9	1,0	1,3	2,2	2,0	2,1	2,2	2,3
0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,9	0,9	1,1	2,5	2,0	1,9	2,2	2,0

Obr. 57 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po 15 minutách účinku O_3 a 4. týdnu uložení ve tmě.*

0,0	0,6	1,0	1,0	1,0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,4	0,2	0,5	0,7	0,7	0,9
0,1	0,5	0,7	0,7	0,8	0,1	0,2	0,5	0,9	1,2	0,1	0,5	0,6	0,7	0,8
0,2	0,7	0,7	0,8	0,9	0,3	0,4	0,7	1,1	1,4	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
0,4	0,7	1,0	1,2	1,2	0,6	0,7	0,9	0,8	0,6	0,9	1,1	1,3	1,4	1,3
0,4	0,7	1,0	1,3	1,5	0,6	0,8	0,8	0,7	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8
0,1	1,0	1,1	1,3	1,3	0,0	1,8	2,2	2,6	2,8	0,1	1,0	1,0	1,2	1,3
0,6	2,5	3,2	4,0	4,5	0,5	3,7	4,9	5,7	6,4	1,8	2,0	1,7	1,2	1,0
0,5	3,7	4,8	4,8	5,1	0,6	4,7	5,2	6,5	6,7	2,2	2,7	1,9	1,7	1,3
0,8	4,6	5,0	5,3	4,9	1,0	4,9	5,0	5,2	5,5	2,3	2,6	1,8	1,3	1,0
1,0	4,6	4,6	4,2	3,4	1,3	2,9	3,1	3,0	2,9	1,9	3,6	1,5	1,2	0,9

Obr. 58 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po 5 minutách působení O_3 a 1. týdnu uložení ve tmě.*

0,1	1,2	1,8	1,6	1,5	0,0	0,4	0,8	1,5	2,2	0,1	1,1	1,5	1,4	1,2
0,1	0,5	0,9	1,1	1,1	0,2	0,3	0,7	1,8	2,2	0,3	0,9	1,1	1,1	1,3
0,3	0,6	1,0	1,4	1,6	0,5	0,6	1,1	2,1	2,7	0,7	1,0	1,1	1,3	1,5
0,8	1,1	1,4	2,0	2,3	1,0	1,3	1,8	1,9	1,6	1,7	1,7	1,9	2,2	2,2
0,9	1,1	1,6	2,3	2,8	1,0	1,6	1,7	1,3	1,1	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9
0,0	1,3	1,5	1,7	1,9	0,1	3,3	4,0	4,9	5,5	0,1	1,4	1,4	1,7	1,9
1,1	5,0	6,2	7,1	8,0	1,1	5,3	6,7	8,7	10,3	3,6	3,8	3,3	3,0	2,9
1,1	6,7	8,0	8,6	9,2	1,2	7,3	8,5	10,4	11,5	4,4	4,8	4,2	3,7	3,7
1,5	7,6	9,2	9,7	10,1	1,6	8,9	9,6	10,7	11,7	5,0	5,7	5,0	4,7	4,3
1,8	9,2	9,8	9,7	9,4	2,4	8,3	8,7	9,1	9,6	5,0	6,9	5,1	4,5	4,0

Obr. 59 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po 5 minutách působení O_3 a 4. týdnu uložení ve tmě.*

4.2.3 Degradace barviv po expozici UV zářením

Grafy znázorňují rozdíl barev vzorků po různých dávkách UV záření pro oba druhy studovaných nosných médií. Pro získání ΔE^*_{ab} byly referenční hodnoty brány z měření vzorku bez expozice UV zářením. Dávka UV záření 10 kJ m^{-2} odpovídá expozici 8 hodin. Oba druhy nosných médií byly vystaveny účinku UV záření po dobu: 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72 a 80 hodin. Dávky UV záření odpovídající těmto dobám shrnuje Tabulka 12.

Barevné mapy opět obsahují barevná políčka, která vyjadřují hodnoty rozdílů barev. Políčka mají rozdílné barvy a rozmezím hodnot ΔE^*_{ab} po krátké (8 hodin) a dlouhé (80 hodin) expozici UV zářením pro oba papíry. Tato změna byla provedena z důvodu lepší orientace.

- Pro mapy po expozici 8 hodin UV zářením platí barevnost políček a rozmezí ΔE^*_{ab}:

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

- Pro mapy po expozici 80 hodin UV zářením platí barevnost políček a rozmezí ΔE^*_{ab}:

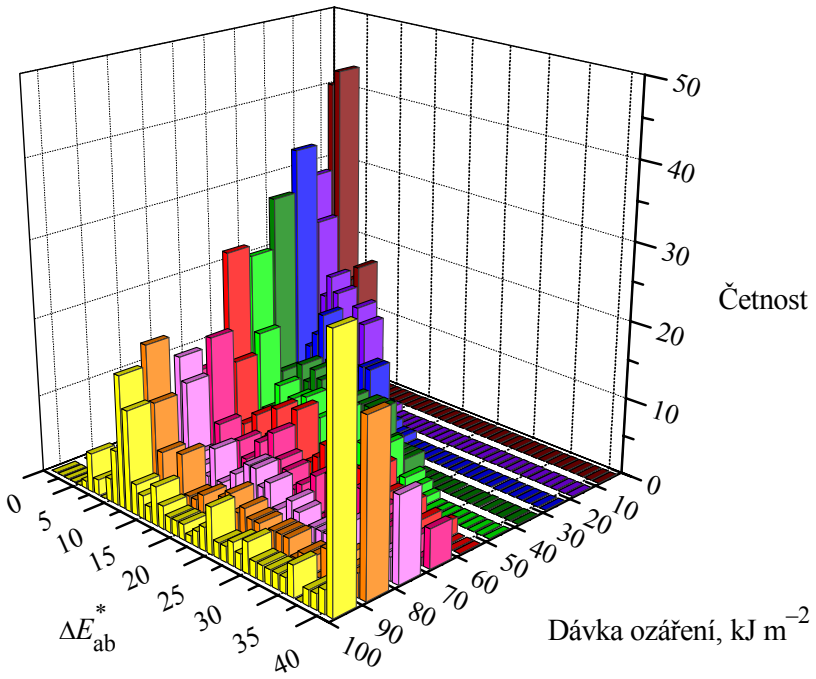
$\Delta E^*_{ab} = 0–10$ $\Delta E^*_{ab} = 10–20$ $\Delta E^*_{ab} = 20–30$ $\Delta E^*_{ab} > 30$

Tabulka 12 *Doby účinku s odpovídající dávky UV zářením.*

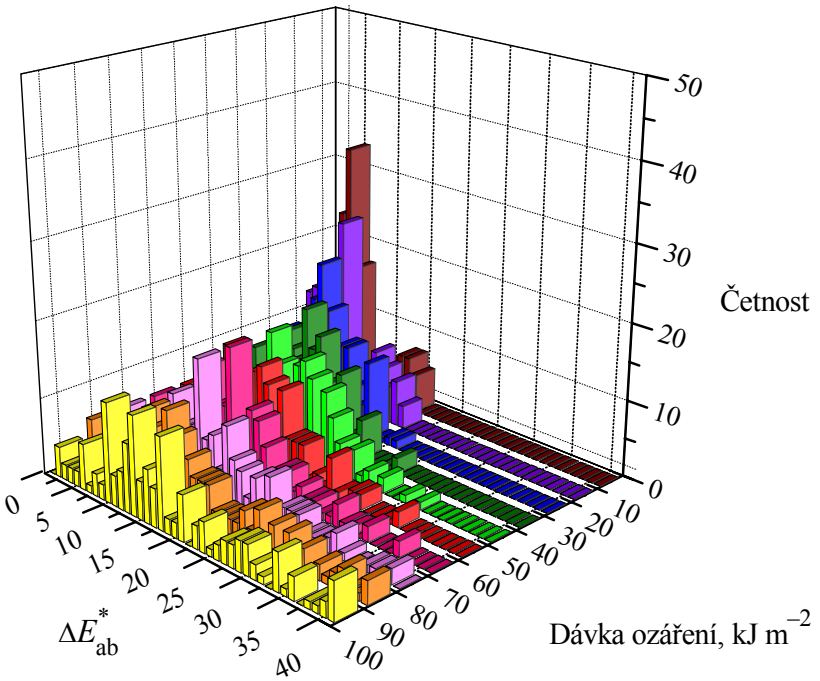
Papír	**Foma 1224 a Ilford Galery Smooth Gloss**									
Čas, hod.	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80
Dávka ozáření, kJ m^{-2}	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

4.2.3.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab}

Výsledky měření, znázorněné 3D grafy, ukazují větší nárůst četností hodnot ΔE^*_{ab} po celkové expozici UV zářením pro papír Foma 1224 než pro Ilford Smooth Gloss (Obr. 60, Obr. 61). Čili barvivo na papíře Foma 1224 je méně stabilní vůči degradaci UV zářením než na papíře Ilford Smooth Gloss. Toto tvrzení dokládají i níže uvedené barevné mapy po celkové expozici UV zářením (Obr. 64, Obr. 65).



Obr. 60 *Stárnutí inkoustu na papíře Foma 1224 po expozici UV zářením.*



Obr. 61 *Stárnutí inkoustu na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici UV zářením.*

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

3,6	3,5	2,8	2,7	2,6	3,6	7,4	8,5	7,2	6,9	3,4	3,1	2,7	2,4	2,4
2,9	2,5	2,5	2,2	2,0	2,9	5,4	7,4	6,7	6,3	6,7	5,6	4,7	3,8	3,4
5,8	4,6	4,1	3,7	3,6	6,3	6,5	7,1	6,6	5,7	7,5	6,4	5,7	4,5	3,9
5,4	4,0	3,5	3,4	3,2	5,3	6,6	6,9	6,1	5,2	6,6	6,5	5,7	4,4	3,7
5,2	3,8	3,5	3,0	3,0	5,5	6,3	6,5	5,5	4,9	6,0	5,8	5,1	3,6	2,8
3,4	2,2	1,8	1,5	1,6	3,4	6,1	4,2	3,3	2,7	3,3	2,1	2,0	1,8	1,6
5,4	2,4	2,1	2,1	2,1	3,7	3,9	3,9	3,7	3,2	4,8	2,8	2,8	2,5	1,8
4,4	2,0	2,1	2,0	2,0	4,1	4,5	3,7	3,5	3,3	4,4	2,5	2,4	2,4	2,0
3,9	2,2	2,1	1,9	2,2	4,0	4,1	3,7	3,5	3,0	3,8	2,2	2,7	2,2	1,8
3,3	2,0	1,9	1,9	2,0	3,7	3,9	3,6	3,4	2,8	3,2	2,5	2,3	2,3	2,8

Obr. 62 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po účinku UV záření 8 hodin.*

1,0	3,8	4,7	5,7	6,3	1,0	8,4	9,0	6,3	5,4	0,9	3,8	4,7	5,1	5,4
3,2	1,9	2,3	2,5	2,7	3,6	5,4	6,5	5,3	5,0	7,8	5,2	5,3	5,4	5,6
4,9	2,6	2,5	2,0	2,1	5,3	5,2	5,8	5,5	6,0	8,8	6,4	6,0	5,6	5,9
4,9	2,9	2,8	3,1	3,6	5,5	5,6	5,7	4,8	3,3	6,0	4,9	5,5	5,7	6,1
4,8	2,6	3,0	4,2	5,0	5,0	5,4	5,8	3,9	3,9	5,0	3,5	4,4	5,0	4,8
1,0	6,1	6,7	7,4	7,7	0,9	4,6	5,2	6,0	6,6	0,8	6,1	6,7	6,8	6,9
6,4	9,4	10,7	12,1	13,4	4,7	8,9	10,8	12,5	14,6	4,5	3,3	3,7	4,1	4,4
6,3	11,6	13,1	14,2	15,5	4,7	10,4	12,2	13,4	14,9	5,1	2,7	2,9	3,0	2,8
5,3	13,7	14,8	15,2	15,1	5,4	12,0	12,9	13,5	14,6	5,5	3,9	4,1	3,7	3,8
5,3	14,6	15,1	14,6	15,3	6,3	12,5	13,0	13,2	13,6	5,7	4,4	4,4	4,1	3,8

Obr. 63 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po působení UV záření 8 hodin.*

Z barevné mapy, která znázorňuje výsledné ΔE^*_{ab} po expozici 8 hodin UV zářením lze poznat, že na papíře Foma 1224 nejvíce stárne purpurové barvivo a nejodolnější je azurové, obecně pro celý testovací obrazec (Obr. 62).

Na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici 8 hodin UV zářením (Obr. 63) nejvíce degraduje purpurové barvivo v místech s nižším plošným krytím inkoustů. Azurové a žluté barvivo stárne velmi podobně v těchto místech. Políčka čistých CMY inkoustů mají srovnatelné hodnoty rozdílu barev ΔE^*_{ab} v místech s vyšším plošným krytím. Z barevnosti políček v této části mapy vyplývá, že nejvíce degraduje azurové barvivo a stárnutí purpurového a žlutého barviva je podobné. U tohoto tvrzení musíme vzít v úvahu, že hodnoty rozdílu barev ΔE^*_{ab} jednotlivých čistých políček CMY jsou získány teprve po 8 hodinách expozice UV zářením a nejsou od sebe příliš odlišné.

Rychlost degradace jednotlivých CMY barviv lze lépe určit z následujících barevných map po 80 hodinovém účinku UV záření (Obr. 64, Obr. 65). Z výsledných hodnot barevných rozdílů je vidět, že na obou papírech se nejstabilněji chová azurové barvivo. Nejvíce degraduje purpurové a následně žluté barvivo v celém testovacím obrazci.

$\Delta E^*_{ab} = 0–10$ $\Delta E^*_{ab} = 10–20$ $\Delta E^*_{ab} = 20–30$ $\Delta E^*_{ab} > 30$

7,0	10,1	11,3	12,3	12,5	6,9	24,6	45,4	56,2	58,1	6,9	9,9	11,0	11,2	12,3
16,6	12,7	9,7	7,4	5,9	16,4	22,1	40,9	51,3	53,2	24,2	22,2	19,8	17,1	16,4
37,6	30,5	24,1	18,8	16,8	38,5	35,6	42,8	48,4	48,1	43,7	38,3	30,7	23,5	20,7
45,3	35,2	26,5	20,1	17,7	44,0	40,2	43,0	44,5	42,5	55,8	46,8	35,0	24,8	21,5
44,4	34,0	25,0	18,4	16,3	42,9	39,3	41,3	41,7	39,4	57,7	46,3	33,1	23,0	19,2
6,9	12,6	12,2	11,4	11,5	6,7	57,6	52,5	48,6	44,5	6,9	12,5	12,1	11,7	11,5
41,8	14,1	12,7	11,5	11,1	40,0	34,1	31,7	29,3	27,2	57,7	17,2	15,4	13,7	12,6
37,4	12,6	11,9	10,8	10,4	36,0	32,9	29,9	27,6	25,7	53,8	15,5	13,8	12,4	11,9
33,6	12,2	11,4	10,5	10,3	32,6	31,2	28,9	26,7	24,6	50,0	14,4	13,1	11,6	11,7
29,9	11,6	10,7	10,2	9,8	28,7	29,9	27,4	25,6	23,5	44,3	14,2	13,1	11,7	11,6

Obr. 64 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po ozáření 80 hodin.*

2,0	13,2	15,2	12,2	10,9	1,9	29,0	45,9	45,5	40,8	1,8	13,1	15,1	11,5	10,5
18,0	12,2	12,4	8,0	5,6	17,4	26,1	39,8	39,9	35,7	29,1	23,5	20,6	15,3	13,4
28,5	17,2	15,9	11,3	9,4	25,7	27,8	35,2	33,3	29,6	44,6	37,1	30,7	20,7	17,3
33,0	16,4	14,9	9,9	7,9	26,6	28,0	31,1	25,7	20,8	41,9	38,8	33,7	23,6	19,6
33,7	14,2	12,9	9,2	7,8	24,0	26,7	29,0	22,3	17,4	35,7	34,3	29,5	20,9	18,0
2,0	9,6	9,6	9,7	9,4	1,9	33,7	27,8	24,0	22,2	1,8	9,7	9,8	9,6	9,6
30,8	11,0	11,8	12,9	13,7	20,7	12,8	11,9	12,0	12,9	28,4	12,7	11,0	9,7	8,9
27,2	14,3	15,2	15,8	16,4	18,0	13,8	13,2	13,0	13,6	22,5	9,5	7,6	5,9	5,2
23,7	17,3	17,8	17,6	16,9	16,6	14,6	13,8	13,5	13,8	18,1	5,5	4,5	3,9	3,5
20,3	19,0	18,8	17,9	17,2	16,8	15,0	13,9	13,3	13,5	15,8	6,3	5,7	5,0	4,3

Obr. 65 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po účinku UV záření 80 hodin.*

4.2.3.2 Hodnocení stárnutí změnou koncentrace barviva

Degradace inkoustů v této podkapitole je vyjádřená poklesem plošné koncentrace barviva v závislosti na zvyšující se dávce ozáření. Stárnutí jednotlivých CMY inkoustů popisují sloupcové 3D grafy, které vyjadřují závislost plošné koncentrace daného krytí CMY inkoustu na dávce UV záření pro papír Foma 1224 i Ilford Smooth Gloss. Pro vyhodnocování byly vybrány data z políček čistých CMY inkoustů testovacího obrazce.

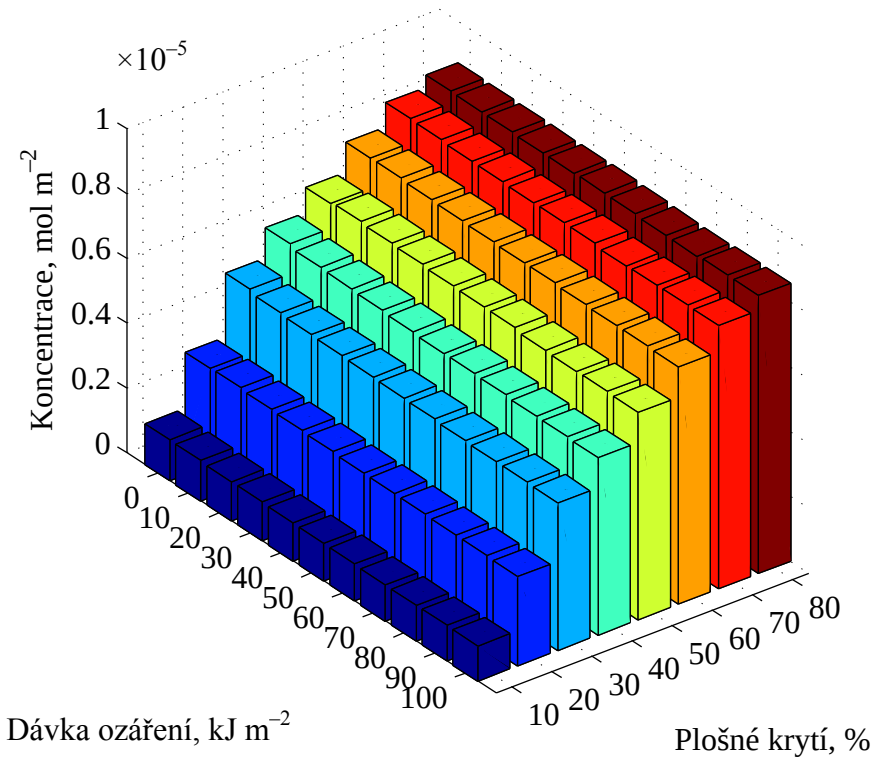
Pokles koncentrací jednotlivých CMY inkoustů popisuje šest grafů, které jsou umístněny za sebou následujícím způsobem:

- grafy papíru Foma1224: pro azurové, purpurové a žluté barvivo,
- grafy papíru Ilford Smooth Gloss: pro azurové, purpurové a žluté barvivo.

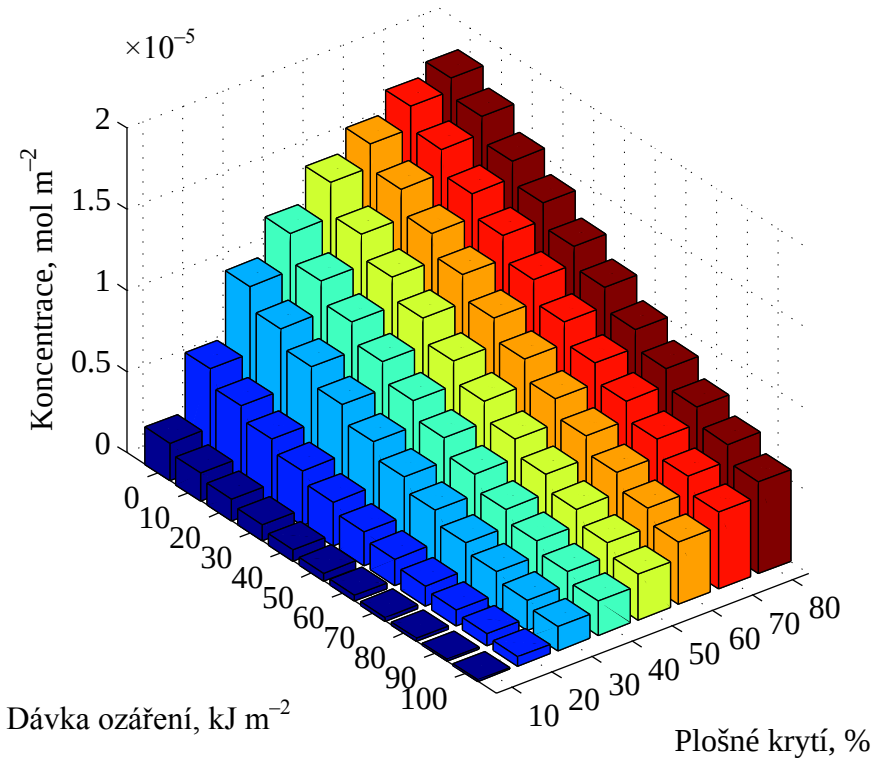
Na grafech pro papír Foma 1224 může být pozorován nepatrný pokles koncentrace azurového inkoustu při narůstajících dávkách ozáření pro všechna plošná krytí inkoustem (Obr. 66). Naopak u purpurového (Obr. 67) a žlutého (Obr. 68) inkoustu dochází k velkému poklesu plošné koncentrace. Nejstrmější pokles koncentrace vykazuje purpurové barvivo. Nejstabilněji se tedy chová vůči UV záření azurový inkoust a k největší degradaci dochází

u purpurového inkoustu. Stejné tvrzení vychází i z pozorování stárnutí barviv na papíře Ilford Smooth Gloss.

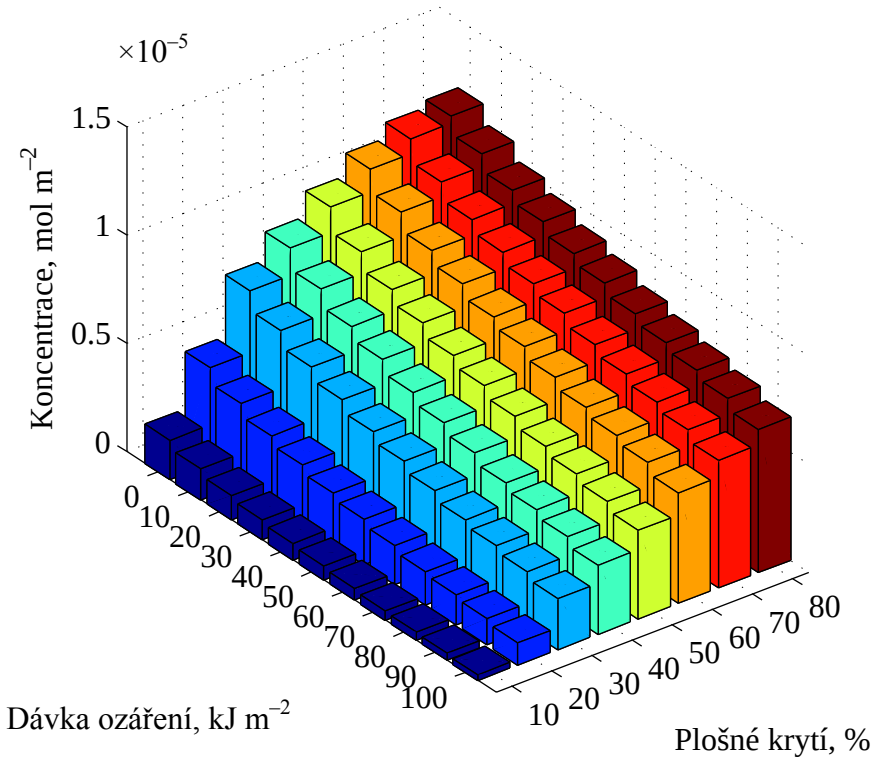
Při porovnávání stálosti inkoustů vůči účinku ozáření na jednotlivých nosných médiích lze konstatovat, že barviva všech CMY inkoustů na papíře Foma 1224 jsou citlivější k stárnutí vlivem UV záření než barviva v inkoustech na papíře Ilford Smooth Gloss.



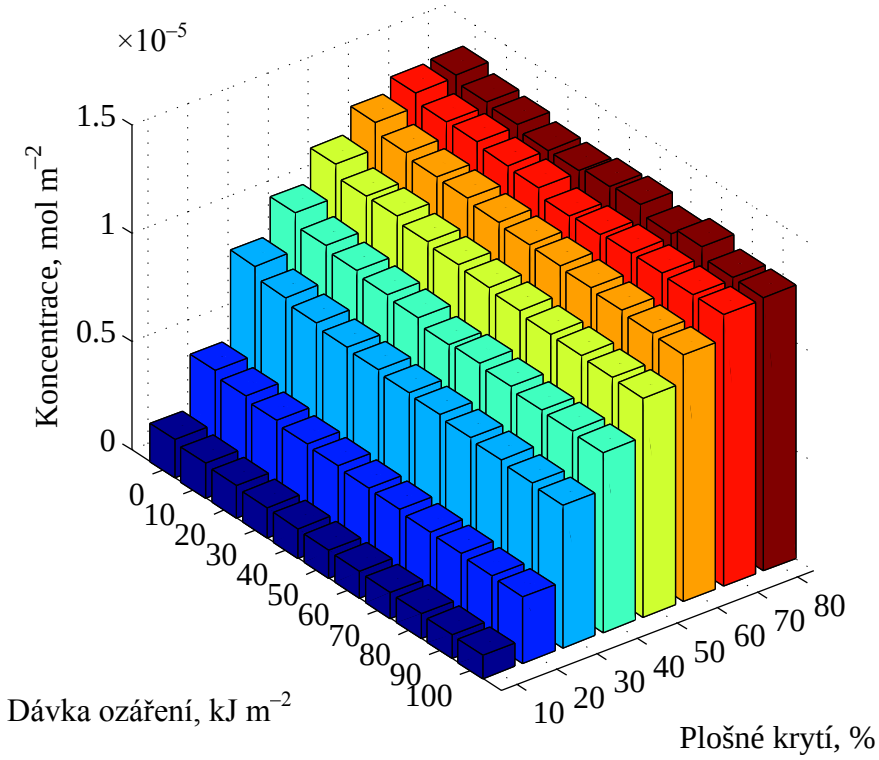
Obr. 66 *Změna koncentrace azurového barviva na papíře Foma 1224 po expozici UV zářením.*



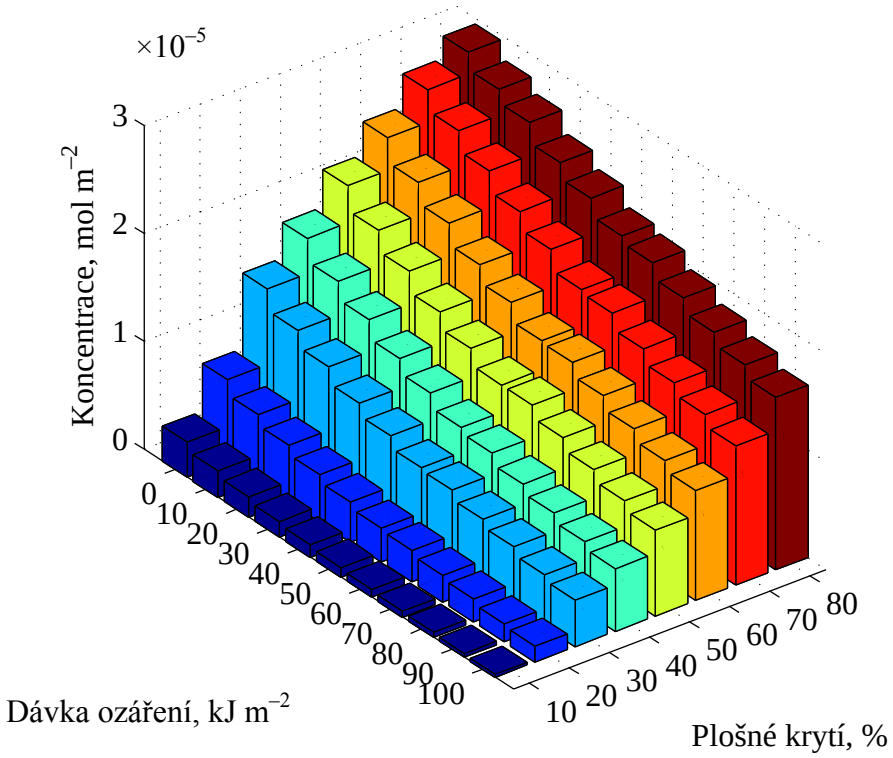
Obr. 67 *Změna koncentrace purpurového barviva na papíře Foma 1224 po účinku UV záření.*



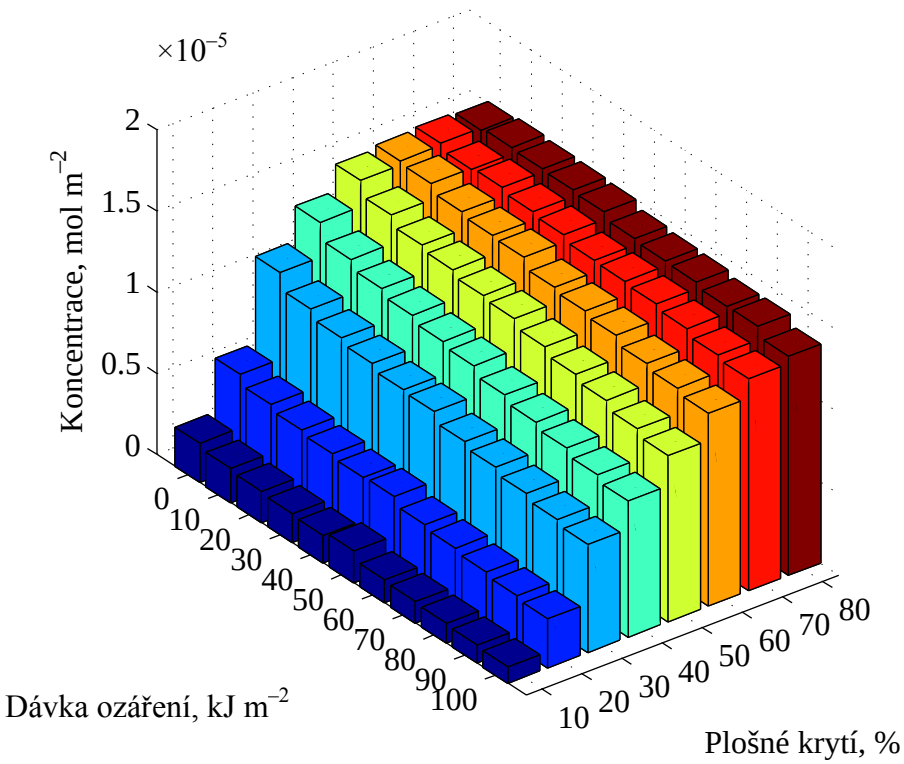
Obr. 68 *Změna koncentrace žlutého barviva na papíře Foma 1224 po působení UV záření.*



Obr. 69 *Změna koncentrace azurového barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po expozici UV zářením.*



Obr. 70 *Změna koncentrace purpurového barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po účinku UV záření.*



Obr. 71 *Změna koncentrace žlutého barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po působení UV záření.*

4.2.4 Degradace barviv vlivem ozonu s následnou expozicí UV zářením

Pro vyhodnocení degradace inkoustových výtisků vlivem ozonu s následnou expozicí UV zářením byly opět vytvořeny trojrozměrné grafy a barevné mapy od obou druhů papírů, které znázorňují rozdíl barev ΔE^*_{ab}. Při výpočtech rozdílů barev byly referenční hodnoty vybrány z dat vzorků změřených ihned po účinku ozonu. Vzorky od každého druhu papíru byly nejprve vystaveny působení ozonu po různou dobu.

- Doby účinku ozonu pro papír Foma 1224: 15, 30, 60, 120, 180, 240 a 300 minut.
- Doby účinku ozonu pro papír Ilford Smooth Gloss: 5, 10, 15, 30, 60, 120 a 180 minut.

Po vystavení vlivu ozonu byl každý vzorek daného papíru dále exponován UV zářením po dobu: 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72 a 80 hodin. Dávky ozonu, které přísluší dobám jeho působení, shrnuje Tabulka 11 a dávky UV záření s odpovídajícími časy expozice shrnuje Tabulka 12.

Z tohoto experimentu bylo získáno obrovské množství dat, ze kterých bylo vytvořeno mnoho grafů a barevných map. V diplomové práci jsou uvedeny grafy a mapy pouze určitých vzorků od každého papíru.

4.2.4.1 Hodnocení degradace barviva změnou hodnot ΔE^*_{ab}

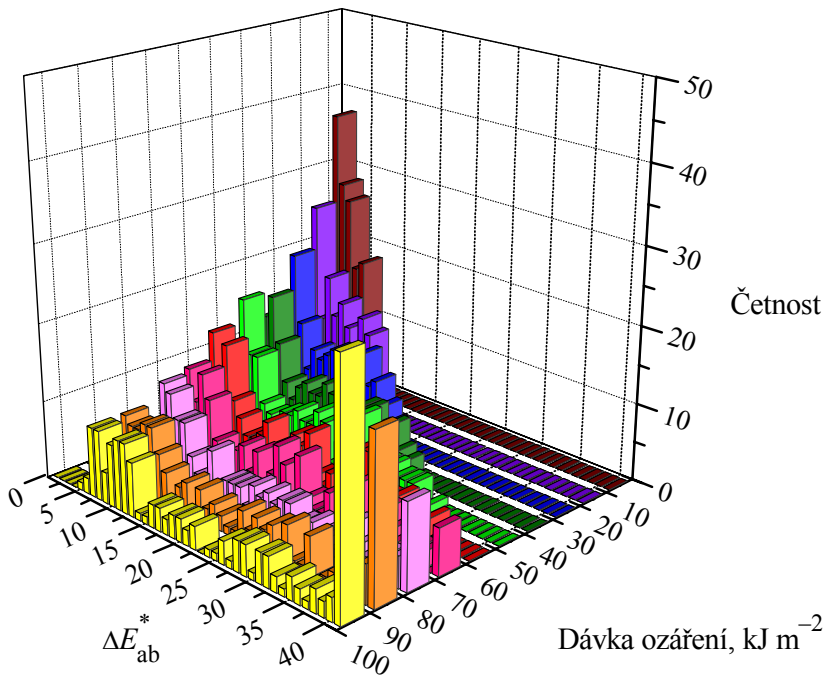
Grafy popisují hodnoty a distribuci četností rozdílu barev ΔE^*_{ab} při dané dávce ozáření po vybraném účinku ozonu. Nejprve jsou uvedeny grafy papíru Foma 1224 a následně grafy papíru Ilford Smooth Gloss. Vždy jsou pod sebou dva grafy pro jeden druhu papíru, které se liší dobou působení ozonu.

- První graf daného druhu papíru: nejkratší doba působení ozonu s následným ozářením.
- Druhý graf daného druhu papíru: nejdelší doba působení ozonu s následným ozářením.

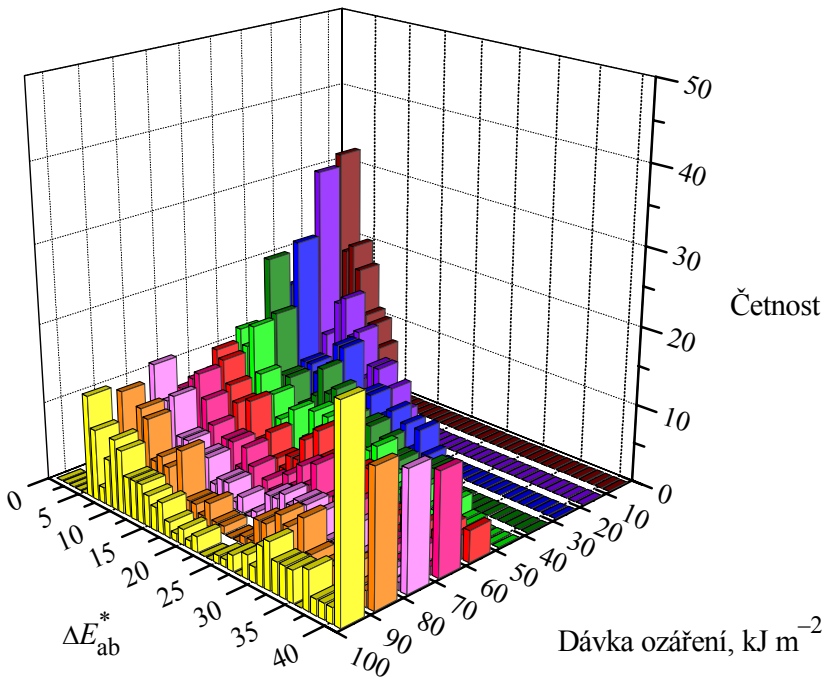
Z uvedených grafů je zřejmá distribuce četností v závislosti na narůstajících hodnotách rozdílu barev ΔE^*_{ab} s dávkou ozáření pro každé přijímací médium.

Distribuce četností hodnot rozdílu barev je výraznější pro papír Foma 1224 než pro papír Ilford Smooth Gloss u obou dávek ozonu. Na grafech pro papír Foma 1224 je vidět vysoká hodnota rozdílu barev ΔE^*_{ab} po dávce záření 100 kJ m^{-2}, která představuje četnosti pro ΔE^*_{ab} větší než 41. Výraznější distribuce četností papíru Foma je způsobena tím, že inkousty vytištěné na tomto přijímacím médiu jsou méně odolné vůči stárnutí UV zářením než inkousty na papíře Ilford Smooth Gloss.

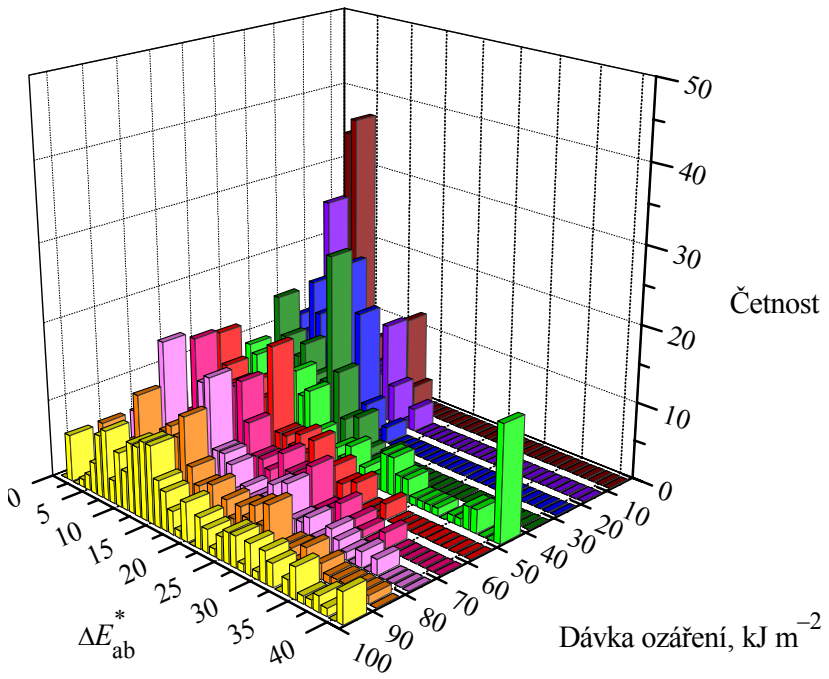
Dále při porovnávání dvou grafů jednoho druhu papíru, které se liší dobou účinku ozonu, je vidět, že grafy papíru Foma 1224 se příliš neliší (Obr. 72, Obr. 73) oproti grafům papíru Ilford Smooth Gloss (Obr. 74, Obr. 75). Rozdílnost je způsobena větší degradací inkoustů účinkem ozonu na papíře Ilford Smooth Gloss než na papíře Foma 1224.



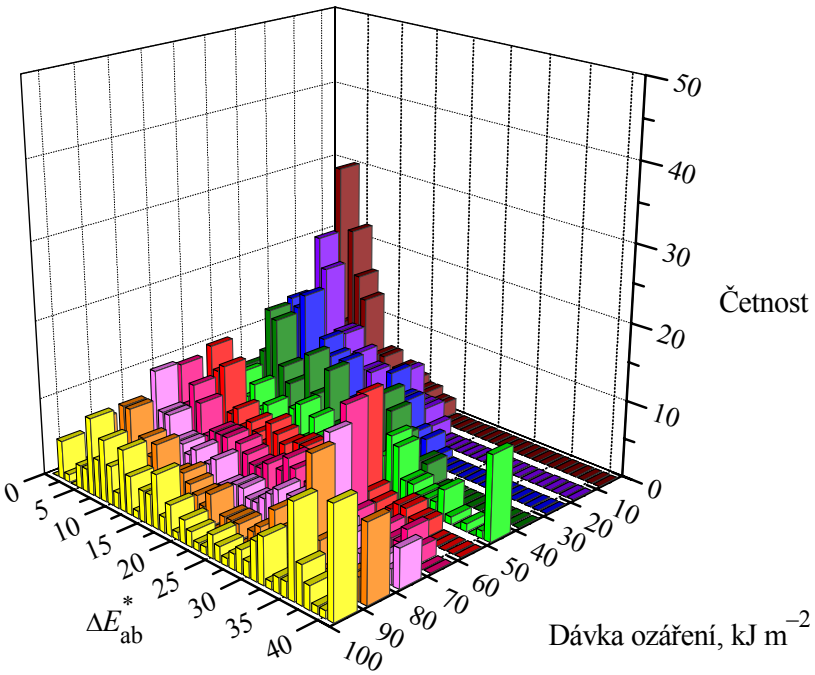
Obr. 72 *Degradace barviva na papíře Foma 1224 po 15 minutách O_3 s následnou expozicí UV zářením.*



Obr. 73 *Degradace barviva na papíře Foma 1224 po 300 minutách O_3 s následnou expozicí UV zářením.*



Obr. 74 *Degradace barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po 5 minutách O_3 s následnou expozicí UV zářením.*



Obr. 75 *Degradace barviva na papíře Ilford Smooth Gloss po 180 minutách O_3 s následnou expozicí UV zářením.*

Všechny následující barevné mapy znázorňují rozdíl barev ΔE^*_{ab} na papíře Foma 1224 a Ilford Smooth Gloss po nejkratším a nejdelším účinku ozonu s následnou expozicí UV zářením 8 hodin. Barevné mapy obsahují bílá, žlutá, zelená a oranžová políčka, která vyjadřují hodnoty rozdílů barev ΔE^*_{ab}.

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

Mapy jsou uspořádány za sebou. První a druhá mapa patří papíru Foma 1224 (Obr. 76, Obr. 77), třetí a čtvrtá papíru Ilford Smooth Gloss (Obr. 78, Obr. 79).

- 1. mapa: účinek ozonu 15 minut s následným ozářením 8 hodin.
- 2. mapa: účinek ozonu 300 minut s následným ozářením 8 hodin.
- 3. mapa: účinek ozonu 5 minut s následným ozářením 8 hodin.
- 4. mapa: účinek ozonu 180 minut s následným ozářením 8 hodin.

Ze získaných hodnot rozdílů barev čistých políček CMY inkoustů na všech čtyřech mapách vyplývá, že nejvíce podléhá degradaci purpurové barvivo, následně žluté barvivo a nejméně náchylné ke stárnutí je azurové barvivo.

Dále z výsledných hodnot ΔE^*_{ab} na 1. a 2. mapě lze říci, že rozdílné působení ozonu nemělo příliš velký vliv na degradaci barviv, což se u papíru Foma 1224 očekávalo. U 3. a 4. mapy se opět potvrdilo tvrzení, že inkoust na papíře Ilford Smooth Gloss značně degraduje vlivem ozonu.

Při srovnání rozdílů barev vzorků získaných ihned po účinku ozonu s rozdílem barev vzorků po působení ozonu s následnou expozicí UV zářením je na barevných mapách vidět, že hodnoty ΔE^*_{ab} jsou výrazně vyšší po účinku ozonu s UV zářením.

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

3,1	2,2	1,1	0,4	0,7	3,1	6,0	6,8	6,3	5,8	2,9	2,0	0,9	0,4	0,8
3,1	3,2	3,3	3,6	3,4	3,1	4,9	6,6	6,3	5,7	5,4	4,1	3,0	2,0	1,4
6,1	5,7	5,2	4,5	4,2	6,4	6,3	7,2	6,4	5,3	6,4	5,3	4,4	2,8	2,0
6,2	5,8	5,1	4,2	3,8	6,1	6,4	6,9	5,9	4,7	6,1	4,9	4,1	2,9	2,3
5,4	5,0	4,4	3,8	3,4	5,6	6,1	6,8	5,6	5,0	5,6	4,7	3,7	2,9	2,3
3,0	1,3	1,7	2,2	2,6	3,1	6,0	5,2	4,7	4,2	2,9	1,3	1,7	2,3	2,7
5,0	3,0	2,7	2,6	2,5	5,1	4,7	4,1	3,5	3,2	5,4	2,1	2,0	2,0	1,9
4,3	2,7	2,5	2,4	2,2	4,4	4,6	3,9	3,4	3,0	4,8	2,1	2,0	2,0	1,9
3,6	2,4	2,3	2,2	2,2	3,8	4,5	3,7	3,3	2,8	4,5	2,1	2,0	1,9	1,9
3,3	2,3	2,2	2,2	2,1	3,7	4,3	3,7	3,2	2,7	4,3	2,1	1,9	2,0	1,9

Obr. 76 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po účinku 15 minut O_3 a 8 hodin UV záření.*

3,1	2,4	1,6	0,7	0,3	2,8	4,7	7,8	8,7	8,5	2,4	2,0	1,3	0,7	0,5
2,0	2,2	2,4	2,4	2,3	2,2	4,0	6,8	8,1	8,1	4,7	3,9	2,8	1,7	1,2
5,4	4,6	4,7	4,1	3,4	5,4	5,4	6,9	7,5	7,1	7,3	6,1	4,6	2,9	2,2
6,2	5,6	4,8	4,0	3,3	5,9	5,5	6,4	6,5	5,9	8,6	7,1	5,2	3,4	2,6
6,1	5,1	4,4	3,6	3,0	5,4	5,2	6,0	6,1	5,6	8,4	7,1	5,2	3,3	2,5
2,7	0,3	0,4	0,7	0,8	2,5	7,9	7,2	6,6	6,4	2,5	0,2	0,3	0,6	0,7
5,6	2,6	2,4	2,2	2,0	5,1	5,1	4,5	4,1	3,7	8,2	2,2	2,0	1,8	1,8
4,7	2,4	2,2	2,1	1,8	4,6	4,9	4,5	3,8	3,8	7,6	2,3	2,1	1,9	1,9
4,1	2,2	2,1	1,9	1,8	3,9	4,6	4,2	3,9	3,6	7,1	2,3	2,2	1,9	1,7
3,6	2,1	2,0	1,7	1,7	3,4	4,6	4,1	3,8	3,5	6,6	2,4	2,1	1,9	1,8

Obr. 77 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Foma 1224 po působení 300 minut O_3 a 8 hodin UV záření.*

0,8	2,4	2,8	2,9	2,8	0,7	6,0	6,0	4,7	4,8	0,7	1,9	2,4	2,8	3,1
2,8	1,9	1,8	1,3	1,2	2,5	4,4	5,1	4,6	4,6	6,2	4,0	3,7	3,4	3,3
4,2	2,7	2,6	2,1	2,1	3,4	4,4	4,9	4,7	4,8	6,7	5,1	4,6	4,3	3,8
4,5	2,5	2,5	2,6	3,1	3,7	4,5	5,0	3,6	2,5	4,5	4,2	4,5	4,4	3,9
4,9	2,4	2,6	3,5	4,3	3,6	4,6	4,9	3,5	3,6	3,4	3,8	4,1	4,0	3,9
0,8	3,7	3,6	3,6	3,9	0,7	6,1	6,7	7,0	7,4	0,6	3,0	3,1	3,2	3,4
4,5	7,6	9,2	10,2	11,2	3,4	8,0	9,5	11,1	13,4	3,0	4,0	3,7	3,1	2,9
4,3	9,6	10,7	11,3	12,4	3,5	9,8	10,9	12,1	13,8	3,3	4,4	4,1	3,3	3,0
4,2	11,1	12,1	12,5	12,9	4,2	11,1	11,7	12,6	13,3	4,0	5,7	5,4	4,6	4,3
4,9	12,6	12,9	12,9	12,6	4,9	11,9	11,9	12,4	12,9	4,4	6,4	6,4	5,3	4,8

Obr. 78 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po působení 5 minut O_3 a 8 hodin UV záření.*

$\Delta E^*_{ab} = 0–2$ $\Delta E^*_{ab} = 2–4$ $\Delta E^*_{ab} = 4–6$ $\Delta E^*_{ab} > 6$

0,8	2,0	2,7	3,5	3,7	0,8	5,2	7,6	9,8	11,0	0,7	2,0	2,8	3,4	3,6
3,3	2,4	1,9	1,7	1,7	3,2	5,1	7,2	9,7	10,9	5,2	3,2	2,8	3,0	3,2
5,4	3,6	3,4	3,4	3,3	5,0	5,3	7,0	9,7	10,8	7,6	5,7	4,6	4,0	3,5
6,2	5,1	5,6	5,7	5,4	6,2	5,9	7,7	10,1	10,9	9,6	8,0	7,3	6,0	4,9
5,9	5,8	6,4	6,2	5,5	6,4	6,3	7,9	10,2	11,0	10,4	9,4	8,6	7,3	6,0
0,8	3,6	3,4	3,3	3,7	0,8	12,3	13,5	14,7	15,6	0,7	3,3	3,3	3,2	3,3
7,1	3,7	3,0	2,6	3,3	7,1	12,3	12,8	13,5	14,2	11,3	6,5	5,2	4,3	3,7
7,2	2,4	2,3	3,4	4,9	6,9	13,2	14,1	15,2	16,1	12,0	7,4	6,0	4,8	4,1
6,9	2,2	3,4	4,9	6,3	6,6	14,8	16,0	16,9	17,5	12,7	8,2	6,8	5,2	4,3
6,5	3,3	4,6	6,2	7,2	5,8	16,4	17,3	18,0	18,6	13,3	9,0	7,3	5,9	5,1

Obr. 79 *Mapa barevných odchylek ΔE^*_{ab} jednotlivých políček testovacího obrazce papíru Ilford Smooth Gloss po účinku 180 minut O_3 a 8 hodin UV záření.*

Na výše uvedených barevných mapách papíru Ilford Smooth Gloss lze diskutovat katalytický účinek barviv na jejich degradaci. Ve směru šipek narůstá hodnota rozdílů barev ΔE^*_{ab}.

Plošná koncentrace azurového inkoustu má vliv na rychlost blednutí žlutého inkoustu (Obr. 78). Tento katalytický jev je znázorněn zelenými šipkami. V daném sloupci je stejné plošné krytí azurového inkoustu a směrem dolů vzrůstá plošné krytí žlutého inkoustu.

Plošná koncentrace azurového inkoustu také působí na rychlost stárnutí purpurového inkoustu (Obr. 79). Purpurový inkoust se v přetiskových políčkách rozkládá. Katalytické blednutí je znázorněno modrými šipkami. Plošné krytí azurového inkoustu je ve sloupcích stejná a zvyšuje se zde plošné krytí purpurového inkoustu.

V červené oblasti, která je tvořena přetisky žlutého a purpurového inkoustu, je katalytický účinek málo průkazný přes hodnocení rozdílu barev ΔE^*_{ab}. Pro toto hodnocení je potřebné rozdělit spektra přetisků. Ze spekter příslušných inkoustů vypočítat koncentraci barviva a teprve až z těchto výsledků posoudit katalytické účinek jednotlivých barviv.

Ke katalytickému blednutí dochází v oblastech s vyšším plošným krytím inkoustů. V oblastech s nízkým plošným krytím inkoustu je barviva velice málo a jednotlivé kapičky inkoustu nepřicházejí tak často do vzájemného kontaktu.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studovat degradaci inkoustového tisku a katalytický účinek jednotlivých barviv inkoustu na různých přijímacích médiích. Těmito přijímacími médii byly papíry Foma 1224 a Ilford Galery Smooth Gloss, na které byly vytištěny barvivové inkousty. Inkousty byly vystaveny urychlenému stárnutí vlivem ozonu, UV záření a jejich kombinaci. Degradace tisku po účinku ozonu byla dále sledována při podmínkách *dark storage*. Stárnutí barviv bylo posuzováno z hlediska rozdílu barev ΔE^*_{ab} a poklesu plošné koncentrace tištěných inkoustů.

Účinkem ozonu na barvivové inkousty se rozšiřují četnosti rozdílu barev k vyšším hodnotám ΔE^*_{ab} a klesá plošná koncentrace jednotlivých barviv při vzrůstajících dávkách ozonu. Tedy čím déle byly vzorky vystaveny působení ozonu, tím více docházelo k degradaci barviva inkoustu. Na účinek ozonu byl více citlivější papír Ilford Smooth Gloss než Foma 1224. Po krátkodobém působení ozonu nejrychleji na papíře Foma 1224 degradoval azurový inkoust a nejpomaleji žlutý inkoust. Na papíře Ilford Smooth Gloss nejvíce degradoval purpurový inkoust a nejméně opět žlutý inkoust. Dlouhodobým působením ozonu docházelo k největší degradaci purpurového inkoustu. Naopak, azurový inkoust se jevil nejstabilnější na obou přijímacích médiích.

Při podmínkách *dark storage* docházelo ke změnám rozdílu barev ΔE^*_{ab} již po prvním týdnu u obou papírů. Po čtvrtém týdnu uložení vzorků ve tmě se hodnoty rozdílu barev značně zvýšily od hodnot z prvního týdne pouze u papíru Ilford Smooth Gloss a u papíru Foma 1224 se příliš nezměnily. Což opět dokazuje větší odolnost papíru Foma 1224 vůči ozonu. Rychlost degradace jednotlivých barviv při těchto podmínkách je úměrná rychlosti degradace při působení ozonu. Ve srovnání s přímým účinkem ozonu je prostředí *dark storage* mnohem šetrnější k degradaci barvivových inkoustů.

Působením UV záření narůstají četnosti rozdílů barev ΔE^*_{ab} a klesá plošná koncentrace inkoustů více na papíru Foma 1224 než na papíru Ilford Smooth Gloss. Barvivo na papíru Foma 1224 je tedy méně stabilní vůči UV záření. Po krátkodobém účinku UV záření se rozdíly barev jednotlivých inkoustů liší, ale tento rozdíl hodnot ΔE^*_{ab} je téměř zanedbatelný. Proto rychlost degradace jednotlivých CMY inkoustů lze lépe určit z dlouhodobého působení UV záření. Z těchto výsledných hodnot ΔE^*_{ab} a z poklesu plošných koncentrací CMY vyplývá, že nerychleji stárne purpurový inkoust a nejstálejší je azurový inkoust na obou přijímacích médiích.

Vlivem ozonu s následnou expozicí UV zářením byly dosaženy stejné výsledky degradace barvivových inkoustů u obou papírů, jako v předchozích podmínkách. Po účinku ozonu s následnou expozicí UV záření nejrychleji degradovalo purpurové barvivo, následně žluté barvivo a nestabilněji se chovalo azurové barvivo. Papír Foma 1224 byl stabilnější vůči působení ozonu a papír Ilford Smooth Gloss vůči expozici UV zářením. Při srovnání degradace inkoustů, které byly vystaveny pouze působení ozonu s inkousty, které byly vystaveny vlivu ozonu s následnou expozicí UV zářením, dostáváme vyšší hodnoty rozdílu barev ΔE^*_{ab} inkoustů ovlivněných ozonem a UV zářením.

Dalším pozorovaným faktorem bylo katalytické blednutí žlutého a purpurového barviva v těsném kontaktu s azurovým barvivem. Katalytické blednutí žlutého barviva v přítomnosti purpurového barviva nebo naopak nebylo průkazné z hodnot rozdílu barev ΔE^*_{ab}. Pro určení kinetiky katalytického blednutí bude potřebné určit koncentrace jednotlivých barviv přetisků ze spektrofotometrických měření s následným chemometrickým zpracováním dat.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1 Wilhelm, H., McCormick-Googhart, M.: An Overview of the Permanence of Inkjet Prints Compared with Traditional Color Prints. *The Society for Imaging Science and Technology*, 2000, p. 34–39. ISBN: 0-89208-226-7.

2 Svanholm, E.: *Printability and ink-coating interactions in inkjet printing.*, Karlstad, 2007. 58 p., Dissertation on Karlstad University, Faculty of Technology and Science Chemical Engineering. ISBN 91-7063-104-2.

3 Wight, P.: Issues in Ink Jet Image Stability. *Copyright*, 2000, p. 86–89.

4 Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L'., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S.: *Polygrafické minimum*. 1. vyd. TypoSet, Bratislava 2000. 256 s. ISBN 80 967811-2-X.

5 Schütel, S., Hofmann, R.: The Influence of Diluted Inks and Drying on the Lightfastness of Dye Based Ink-Jet Prints., *Copyright*, 1999, p. 120–123.

6 Smékal, J.: Typy inkoustů. *Noviny pro grafický průmysl*, 2001, č. 19, příloha s. IV.

7 Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L´., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S.: *Polygrafické minimum*. 2. vyd. TypoSet, Bratislava 2007. s. 12–15, 165–170. ISBN 80-967811-3-8.

8 Šimůnková, E., Bayerova, T.: Pigmenty. 1. vyd. STOP, Praha 1999. s. 33–34. ISBN 80-90266-81-9.

9 Dzik, P., Veselý, M.: Inkoustový tisk – současný stav, možnosti a trendy. Sborník přednášek VII. Polygrafického semináře, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003, s. 80–88. ISBN 80-7194-793-8.

10 Gregory, P.: Digital photography. *Optics & Laser Technology 38*. 2006. p. 306–314.

11 Macháček, V., Panchartek, J., Pytela, O.: *Organická chemie.* 3. vyd. Upravené. Univerzita Pardubice, Pardubice 2005. s. 560–563. ISBN 80-7194-763-6.

12 http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/azo.html, 2. 3. 2009.

13 Kováč, J., Kováč, Š., Fišera, L., Krutošíková, A.: *Organická chémia 2*. 1. vyd. ALFA, Bratislava 1992. s. 1242–1243. ISBN 80-05-00766-3.

14 Doll, P., Shi, F., Kelly, S., Wnek, W.: The Problem of Catalytic Fading With Ink-Jet Inks. *In International Conference on Digital Printing Technologies.* American Ink Jet Corporation. 1998. p. 118–121.

15 Adelstein, P. Z., Zinn, E. D., Reilly, J. M.: Effect of Atmospheric Pollution on Paper Stability. *Journal of Pulp and Paper Science* (2003), 29(1), p. 21–28. ISSN: 0826-6220.

16 Brunow, G., Sivonen, M.: Yellowing of lignin. II. Participation of oxygen in the photodehydrogenation of lignin model compounds. *Paperi ja Puu* (1975), 57(4A), p. 215–16, 219–20. ISSN: 0031-1243.

17 Farrar, J. M., Jackson, A. C., Mahon, M.: *Optical brighteners for paper, nonwoven fabrics, boards, and textiles and preparation thereof.* WO 2007017336 A1

18 Martinez, Alberto M.: Effect of RC paper support on photographic stability. *Proceedings of SPIE-The International Society For Optical Engineering* (1997), 3227(Interactive Paper), p. 184-198. ISSN:0277-786X.

19 Kuroyama, Y., Ohmura, T., Yamazaki, Y., Nanri, Y.: *Cast-coated paper for ink jet recording and production method thereof*. EP 770729 A1 19970502

20 Samaranayake, G. S., Gonzalez, L. F.: *Cationic swellable dispersion polymers for ink jet coating product*. EP 1524279 A1 20050420

21 Sen, R.: *Microporous inkjet recording material*. US 2007116904 A1 20070524

22 Vikman, K.: Fastness Properties of Ink Jet Prints on Coated Papers–Part 1: Effect of Coating Polymer System on Light Fastness. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2003, vol. 47, no. 1, p. 30–37.

23 Chovancova, V., Fleming, P. D., Howell, P., Rasmusson, A.: Color and lightfastness performance of different Epson ink sets. *Journal of Imaging Science and Technology* (2005), 49(6), p. 652–659. ISSN: 1062-3701.

24 Wilhelm, Henry: How long will they last? An overview of the light-fading stability of ink-jet prints and traditional color photographs. *Photofinishing Technology, IS&T's International Symposium*, 2002, p. 32–37.

25 Wilhelm, Henry: Yellowish stain formation in inkjet prints and traditional silver-halide color photographs. IS&T's NIP19*: International Conference on Digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*, 2003, p. 444–449.

26 Marc McCormick-Goodhart, Henry Wilhelm: Humidity-Induced Color Changes and Ink Migration Effects in Inkjet Photographs in Real-World Environmental Conditions. IS&T's NIP16: *International Conference on Digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*, 2000, p. 74–77.

27 Barcock, R. A., Lavery, A. J.: Ozone degradation of ink jet photoquality images. *Journal of Imaging Science and Technology* (2004), 48(2), p. 153–159. ISSN: 1062-3701.

28 Berger, M., Wilhelm, H.: Comparison of Different Methods for Estimating the Sensitivity of Inkjet Images to Gas Fading. IS&T´s NIP19: *International Conference on digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*, 2003, p. 438–443. ISBN: 0-89208-247-X.

29 Berger. M., Wilhelm, H.: Evaluating the Ozone Resistance of Inkjet Pronts: Comparison Between Two Types of Accelerated Ozone Tests and Ambient Air Exposure in a Home. *The society for Imaging Science and Technologie, IS&T´s NIP20: International Conference on digital Printing Technologies, Final program and Proceedings*, 2004, p. 740–745. ISBN:0-89208-253-4.

30 Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: Chemie prvků. Svazek I. Informatorium, *Praha 1993*. s. 789. ISBN 80-85427-38-9.

31 Krčma F., Stará Z.: Ozone Generation in the Practical Exercises of Applied Plasma Chemistry Course, *Proc. Int. Workshop Ozotech*, Bratislava, Slovakia, 25-27 November 2007, Abstract 36-39. ISBN: 978-80-89186-25-9.

32 http://www.printing.cz/art/colormanagement/barvy a modely.html, 11. 3. 2009.

33 http://www.printing.cz/art/colormanagement/barvy_a_modely_2.html, 11. 3. 2009.

34 Junge, K. W., Hübner, G.: *Fotografická chemie* vyd. Praha: SNTL, 1987. 312 s. L16-E1-IV-31f/62075.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\overline{x}, \overline{y}, \overline{z}$	Trichromatičtí členitelé pro červenou, zelenou a modrou barvu
$\Delta H^0_{sl.}$	Změna standardní slučovací entalpie
$\Delta G^0_{sl.}$	Změna standardní slučovací Gibbsovy energie
3D	Třídimenzionální
A	Absorbance
A	Světelný zdroj – wolframová lampa
a^*, b^*	Souřadnice chromatické roviny barvového prostoru 1976 CIE $L^*a^*b^*$
B	Modrá barva (blue)
C	Azurový inkoust (cyan)
c	Koncentrace roztoku
c_i	Koncentrace i-tého druhu molekul
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení
c_p	Plošná koncentrace inkoustu na papíru
CS	Tisková technika *Continual stream* (kontinuální proud)
d	Redukovaná tloušťka
D_{50}	Označení pro denní světlo (přímé sluneční) o teplotě chromatičnosti 5000 K
D_{65}	Označení pro denní světlo (zatažená obloha) o teplotě chromatičnosti 6500 K
DABCO	1,4–diazabicyclo[2,2,2]–octan
DOD	Tisková technika *Drop on demand* („kapka na požádání“)
$d\Phi$	Zeslabení toku záření
F	Světelný zdroj – fluorescenční světlo
G	Zelená barva (green)
h	Výška plováčku průtokoměru
$H(O_3)$	Celková dávka ozonu
HP	Hewlett Packard
I	Interval spolehlivosti
$I(\upsilon)$	Intenzita plošného záření
$I_0(\upsilon)$	Intenzita dopadajícího záření
K	Černý inkoust
$k(\upsilon)$	Absorpční koeficient
l	Dráha paprsku prošlého daným prostředím (tloušťka vzorku)
L^*	Měrná světlost
M	Purpurový inkoust (magenta)
$M(O_3)$	Relativní molekulová hmotnost ozonu
m_{15}	Množství ozonu prošlé komorou za 15 minut
n	Celkový počet vzorků
N	Počet absorbujících částic
N_0	Loschmidtova čísla

NBC	Nikl–dibutyldithiokarbamát
OBA	Opticky zjasňující prostředky (*optical brightening agents*)
p	Tlak
P	Výkon ozonizátoru
p_0	Tlak za normálních podmínek
PES	Polyester
R	Červená barva (red)
R	Reflektance
$R(\lambda)$	Spektrální reflektance
RC	Pryskyřicové krytí (*resin coated*)
RH	Relativní vlhkost (*relative humidity*)
RIP	Inkjetový bitmapový tisk rastru (*raster image processor*)
t	Čas
T	Teplota
T_0	Teplota za normálních podmínek
$t_{\alpha,\nu}$	Kritická hodnota Studentova rozdělení
U	Napětí spektrofotometru
UV	Ultrafialové
V	Objem
x, y, z	Trichromatické souřadnice červené, zelené a modré
X, Y, Z	Trichromatické složky červené, zelené a modré barvy
Y	Žlutý inkoust (yellow)
ΔE^*_{ab}	Rozdíl barev
ν	Průtok vzduchu
$\Phi^0(\lambda)$	Spektrální distribuce osvětlení
Φ	Výstupní tok záření
Φ_0	Vstupní tok záření
α	Pravděpodobnost výskytu hodnot
ε	Molární absorpční koeficient
λ_{max}	Maximální vlnová délka
λ	Vlnová délka
ν	Počet stupňů volnosti
σ	Směrodatná odchylka
$\sigma(\upsilon)$	Absorpční účinným průřez