

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Andrea Třešňáková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATERIÁLOVÝ TISK UV DOZIMETRŮ

MATERIAL PRINTING OF UV DOSIMETERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Andrea Třešňáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1021/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Andrea Třešňáková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Materiálový tisk UV dozimetrů

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o UV dozimetrech a jejich výrobě.
2. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o moderních technikách tvorby tenkých vrstev tiskovými technikami a technikami nanášení z roztoku.
3. Připravte UV dozimetry založené na rozdílném principu činnosti
4. Optimalizujte připravené UV dozimetry pro stanovenou dávku UV záření.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

Bc. Andrea Třešňáková
student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou chemických UV dozimetrů, které pracují na různých principech a jejich následným tiskem. Byly připraveny tři UV dozimetry, první je založen na fotokatalytické reakci oxidu titaničitého s redoxními barvivy. Další dva dozimetry jsou založené na reakci fotolabilní látky, která je schopna produkovat intermediát, reagující s barvivem. Připravené kompozice dozimetrů byly ovrstvovány pomocí materiálového roll-to-roll tiského stroje na koronou ošetřenou PET fólii. Připravené kompozice dozimetrů byly kalibrovány na požadované expoziční dávky UV záření. Byla ověřena platnost recipročního zákona.

Klíčová slova: UV dozimetr, fotokatalýza, oxid titaničitý, fotolabilní sloučeniny

ABSTRACT

The subject of this theses is a preparation of chemical UV dosimeters working on diverse principles and their printing. Three UV dosimeters were prepared. The first one is based on a photocalalytic reaction of titanium dioxide with redox dyes. Two other dosimeters are based on a reaction of a photolabile substance able to produce an intermediate reacting with a dye. Prepared dosimeter compositions were coated using a material roll-to-roll printing machine on a corona-treated PET foil. Prepared dosimeter compositions were calibrated for desired exposition to UV radiation doses. Validity of a reciprocity law was verified.

Key words: UV dosimeter, photocatalysis, titanium dioxide, photolabile compounds

TŘEŠŇÁKOVÁ, A. *Materiálový tisk UV dozimetrů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 76 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:

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho trpělivost, vstřícnost, ochotu a cenné rady, díky kterým mohla tato práce vzniknout. Můj velký dík patří také celému kolektivu z laboratoře 3078. Dále bych ráda poděkovala celé mé rodině, která mně po celou dobu mého studia velmi podporovala.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
2.1	Chemické dozimetry pro UV záření	8
2.2	Fotokatalytické UV dozimetry	14
2.2.1	Fotokatalýza	15
2.2.2	Používaná redoxní barviva	18
2.3	Materiálový tisk	23
2.3.1	Ovrtsovovací techniky	24
2.3.2	Tiskové techniky s tiskovou formou	28
2.3.3	Tiskové techniky bez tiskové formy	33
2.3.4	Inkousty vhodné pro materiálový tisk	34
2.3.5	Reologické vlastnosti inkoustů	35
2.3.6	Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky	36
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1	Chemikálie, zařízení a software	40
3.1.1	Chemikálie	40
3.1.2	Zařízení	40
3.1.3	Software	40
3.2	Příprava fotokatalytického UV dozimetru	41
3.2.1	Příprava roztoků barviv	41
3.2.2	Příprava kompozic	41
3.3	Příprava vzorků acidobazického UV dozimetru I	42
3.3.1	Příprava kompozice	42
3.4	Příprava vzorků acidobazického UV dozimetru II	43
3.4.1	Příprava roztoku barviva	43
3.4.2	Příprava kompozic	43
3.5	Tisk kompozic	43
3.5.1	Natahovací pravítko dle Bakera	44
3.5.2	Mayerova tyč	44
3.5.3	Materiálový tisk	45
3.6	Ozařování dozimetrů v Q-SUN	46
3.7	Ozařování dozimetrů UV LED zdrojem	47
3.8	Měření spekter	50
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	51
4.1	Fotokatalytický UV dozimetr	51
4.2	Reciproční testy	55
4.3	Tisk výsledné kompozice	57
4.4	Acidobazický UV dozimetr I	58
4.4.1	Tisk výsledné kompozice	65
4.5	Acidobazický UV dozimetr II	66
5	ZÁVĚR	71
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	72
7	SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ	74

1 ÚVOD

V dnešní době jsou škodlivé účinky UV záření na lidskou pokožku známé a klade se velký důraz na měření UV záření a na sledování dávky ozáření. Sluneční záření má na pokožku negativní účinek vždy, když je mu vystavena a tento účinek je kumulativní. Při dlouhé expozici může dojít ke vzniku erytému, zarudnutí kůže a při opětovné dlouhé expozici může dojít až k tvorbě puchýřů a následné rakovině kůže.

Proto je potřebné najít způsob, jak monitorovat dávku ozáření, nejen v jednom okamžiku, ale poskytnout měřítko celkového množství UV záření, se kterým daný jedinec přijde do kontaktu během celého dne. Velmi jednoduchým způsobem, jak monitorovat množství UV záření je použití dozimetru. Velkou výhodou chemického dozimetru pro UV záření je, že k vyhodnocení nejsou třeba žádná měření ani speciální techniky, stačí pouze vizuální kontrola běžného uživatele. Proto je použití dozimetru možné, kdekoli je potřeba rychlou a jednoduchou metodou zjistit, zda nebyla překročena bezpečná dávka UV záření. Dozimetry pro UV záření mohou pracovat na rozdílných principech, podle chemické reakce, která v nich probíhá. Jednou z možných reakcí je heterogenní fotokatalýza.

Heterogenní fotokatalýza patří mezi fotochemické reakce, které využívají záření s vhodnou vlnovou délkou a daného polovodiče jako katalyzátoru k redoxnímu odbourávání látek. Základem dozimetru je polymerní matrice, která obsahuje fotokatalyticky aktivní složku, redoxní barvivo a směs látek o určitém složení a poměru, která zabezpečí přilnavost k substrátu a odolnost vůči vnějším vlivům. Redoxní barvivo zde slouží jako indikátor a vlivem UV záření dochází k jeho postupnému odbarvování.

Důležitým cílem je nejen takový dozimetr připravit, ale také ho levným způsobem vyrobit. K tomu mohou sloužit různé ovrstvovací nebo tiskové techniky, jejichž výběr je závislý především na konzistentnosti inkoustu a výsledných vlastnostech nanesené vrstvy.

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

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Chemické dozimetry pro UV záření

V dnešní době se měření UV záření stalo velmi potřebným, a to především díky jeho škodlivosti lidskému zdraví. Vlnové délky slunečního záření, které dopadají na zemský povrch leží v UVA (315–400 nm) a UVB (280–315 nm) oblasti. Bylo zjištěno, že při typickém letním dni, je z celkového dopadlého slunečního záření 6 % UVB, ale to se podílí z 80 % na vzniku erytému a zbylých 94 % dopadlého záření je UVA, to se na škodlivosti slunečního záření k pokožce podílí zbylými 20 %. Proto vznikají různé komerční UV optické senzory nebo dozimetry, které definují dávku UV záření viditelnou, dobře rozpoznatelnou a nevratnou barevnou změnou. Tyto dozimetry nacházejí využití např. při opalování, kdy uživatel pozná, jestli jeho tělo bylo vystaveno přijatelné dávce UV záření. Pokud dojde k odbarvení dozimetru, uživatel už by se dále neměl vystavovat slunečnímu záření v ten den. Další možností využití těchto dozimetrů by mohlo být při stanovování SPF (Sun Protection Factor) opalovacích krémů, doposud se toto stanovování provádělo *in vivo* metodou. Při této metodě bylo využíváno dobrovolníků, kteří byli vystavováni slunečnímu záření a posuzovala se dávka ozáření, která byla potřebná k vyvolání erytému na pokožce, která byla ošetřena opalovacím krémem a bez něj. Erytém je viditelné zčervenání pokožky a minimální dávka ozáření, která ho vyvolá označuje jako MED (Minimal Erythema Dose). Využití dozimetrů by bylo bezpečnější a nevyžadovalo dobrovolníky. Velkým problémem ale je kalibrace používaných dozimetrů tak, aby barevná změna odpovídala *in vivo* metodám.

Minimální dávka ozáření MED ale není standardizovaná jednotka a je velmi závislá na okolních faktorech, mezi které patří fototyp daného jedince, pigmentace jeho kůže či dřívější vystavení jeho pokožky slunečnímu záření. V lidské populaci se rozlišuje I–IV fototypů, a díky tomu se uvádí, že MED je v rozmezí od 150–600 J·m⁻². Proto byl zaveden SED (Standard Erythema Dose), který standardizuje dávku ozáření a jeho účinek na pokožku. 1 SED odpovídá efektivní dávce ozáření 100 J·m⁻².

Intenzita záření, která je schopná způsobit erytém se označuje jako erytemální efektivní ozáření zdroje E_{ef} (W · m⁻²) a je možné ji získat ze vztahu (1) pro všechny vlnové délky zdroje UV záření. $E(\lambda)$ je spektrální intenzita ozáření při dané vlnové délce (jednotka W · m⁻² · nm⁻¹), $ES(\lambda)$ je poměr míry účinnosti záření ku záření způsobující erytém při dané vlnové délce a $\Delta\lambda$ je rozdíl mezi maximální a minimální vlnovou délkou zdroje záření. Dávka získaná za čas t v sekundách je dána vztahem (2), kde H_{ef} je erytemálně účinná dávka ozáření a jednotkou je J · m⁻².

$$E_{ef} = \int_{250}^{400} E(\lambda) \cdot ES(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (1)$$

$$H_{ef} = E_{ef} \cdot t \quad (2)$$

Akční spektrum erytému je schopnost UV záření produkovat erytém na lidské kůži, a je vysoce závislé na vlnové délce záření a na účincích jednotlivých druhů UV záření na pokožku¹⁻³.

V Tab. 1 jsou uvedeny hodnoty pro výpočet erytemálně účinné dávky ozáření 1 SED, (100 J·m⁻²) v Q-SUN pro danou část UV spektra. Výpočet vychází ze vztahu (1), kde spektrální

intenzita ozáření je při 340 nm rovna hodnotě $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Podle celkového E_{ef} , které odpovídá hodnotě $1,07 \cdot 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, byl spočten čas, po který je nutné ozařovat vzorek v Q-SUN. Podle vztahu (2) pro dávku $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ byl spočten čas 938 s, což odpovídá 16 minutám.

Tab. 1: Hodnoty pro výpočet celkového spektrálního produktu UV oblasti záření v Q-SUN.

λ (nm)	$E(\lambda)$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	$ES(\lambda)$	E_{ef} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	λ (nm)	$E(\lambda)$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	$ES(\lambda)$	E_{ef} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)
250	0	1	0	326	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$6,22 \cdot 10^{-4}$
252	0	1	0	328	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$
254	0	1	0	330	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$
256	0	1	0	332	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$
258	0	1	0	334	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$
260	0	1	0	336	$4,67 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$
262	0	1	0	338	$4,67 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-4}$
264	0	1	0	340	$4,67 \cdot 10^{-1}$	$9,61 \cdot 10^{-4}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$
266	0	1	0	342	$5,33 \cdot 10^{-1}$	$9,02 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$
268	0	1	0	344	$5,33 \cdot 10^{-1}$	$8,41 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$
270	0	1	0	346	$5,33 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$
272	0	1	0	348	$6,00 \cdot 10^{-1}$	$7,33 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
274	0	1	0	350	$6,00 \cdot 10^{-1}$	$6,84 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$
276	0	1	0	352	$6,00 \cdot 10^{-1}$	$6,33 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$
278	0	1	0	354	$6,67 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$
280	0	1	0	356	$6,67 \cdot 10^{-1}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$
282	0	1	0	358	$6,67 \cdot 10^{-1}$	$5,19 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$
284	0	1	0	360	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$
286	0	1	0	362	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$
288	0	1	0	364	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$
290	0	1	0	366	$7,34 \cdot 10^{-1}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$
292	0	1	0	368	$8,00 \cdot 10^{-1}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$
294	0	1	0	370	$8,00 \cdot 10^{-1}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$
296	0	1	0	372	$8,00 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$
298	0	1	0	374	$8,00 \cdot 10^{-1}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
300	0	$6,49 \cdot 10^{-1}$	0	376	$8,00 \cdot 10^{-1}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$

302	0	$4,21 \cdot 10^{-1}$	0	378	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
304	0	$2,73 \cdot 10^{-1}$	0	380	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
306	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	382	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$
308	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$7,65 \cdot 10^{-3}$	384	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$
310	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-3}$	386	$9,35 \cdot 10^{-1}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$
312	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	388	$9,33 \cdot 10^{-1}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
314	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	390	1	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
316	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	392	1	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
318	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	394	1	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
320	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$8,55 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	396	1	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$
322	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	398	1	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
324	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$9,59 \cdot 10^{-4}$	400	1	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
				Σ			$1,07 \cdot 10^{-1}$

Celá problematika světelných dozimetrů je velmi úzce spjata se samotným testováním a vyhodnocováním fotokatalytické aktivity daného povrchu, jelikož se využívá podobného principu. Při vyhodnocování fotokatalytické aktivity se využívá jednotné dávky ozáření, ale rychlost barevné změny závisí na množství fotokatalyticky aktivní látky a její fotokatalytické aktivitě. U dozimetrů se postupuje naopak, množství fotokatalyticky aktivní látky je konstantní, ale liší se intenzita ozáření.

Různé chemické dozimetry pro UV záření mohou fungovat na různých principech a podle reakce, která v těchto systémech probíhá je možné je rozdělit do následujících skupin.

- Fotochemická degradace barviva se vznikem bezbarvého produktu:



Tento typ dozimetru je založen na fotochemické degradaci barviva, při které vznikají bezbarvé produkty. Tento princip využívají dozimetry definované normou ISO ČSN EN 105. Vlněné proužky obarvené 8 různými barvivy reagují blednutím na různé dávky ozáření. Pro tento účel se používají barviva, označená podle Colour Index: CI Acid Blue 104, CI Acid Blue 109, CI Acid Blue 83, CI Acid Blue 121, CI Acid Blue 47, CI Acid Blue 23, CI Solubilized Vat Blue 5 a CI Solubilized Vat Blue 8.

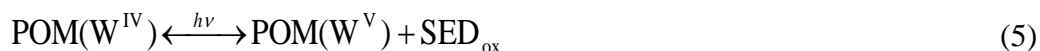
- Fotokatalytická reakce vedoucí k bezbarvým produktům nebo fluorescenčním intermédiátům:



Chemický dozimetr založený na této chemické reakci může být tvořen fotokatalyticky aktivním povrchem s oxidem titaničitým a luminiscenčním barvivem. V tomto případě byly testovány komplexy europia, které vykazují maximální emisi při vlnové délce 615 nm po excitaci při 350 nm. Barvivo bylo naneseno na substrát v tenké vrstvě pomocí spin-coatingu,

tloušťka nanášené vrstvy byla 20 nm. Nanesená vrstva byla ozařována pod LED ($20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) a bylo zjištěno, že dochází k excitaci při 365 nm a následné fotokatalytické degradaci barviva. Byl sledován pokles luminiscence v závislosti na čase pomocí spektrofluorimetru. Tato metoda byla určena k testování fotokatalytické aktivity a průběh celé reakce nebyl autory zcela jasně vysvětlen⁴.

- Fotochromní změny některých barviv vedoucí k barevným produktům:



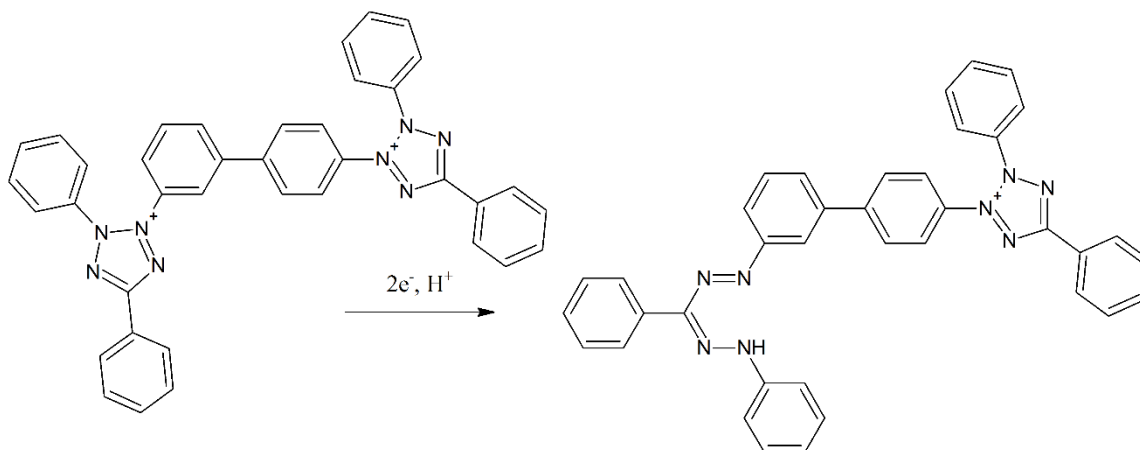
Tento dozimetr je založen na chemické reakci polyoxometalátu (POM), kdy po ozáření UV zářením dojde k redukci POM. V matrici tohoto dozimetru je přítomna látka, která představuje donor elektronů, v tomto případě se jedná o glycerol a filmotvorná látka polyvinyl alkohol (PVA) nebo sulfonovaný polystyren (SPS). Při reakci dochází k jeho oxidaci (SED_{ox}). Polyoxometaláty jsou bezbarvé látky, ale redukovaná forma této látky je barevná. Díky této barvené změně je tento systém vhodný pro optické dozimetry, v této práci byl dozimetr použit k indikaci dostatečné fotokatalytické dezinfekce vody proti nejrůznějším patogenům, především *Escherichia coli*. Matrice byla nanesena na PE sáčky v tenké vrstvě a ozařována. U matrice obsahující jako filmotvornou látku PVA, docházelo ke změně barvy velmi rychle, již při dávce ozáření 67 a $140 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, což odpovídá 30 a 60 minutám v červnu v místě testování (Cadiz). Ale u matrice, která obsahovala SPS barevná změna proběhla až při dávce ozáření $390 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (zhruba 2,5 hodiny). Systém s SPS byl proto vhodnější, protože tato dávka ozáření je již dostatečná k desinfekci vody⁵.

- Fotochemická reakce vedoucí z bezbarvých k barevným produktům:



Tuto reakci mohou představovat například kypová barviva, která se využívají k barvení textilií. Kypová barviva mají velmi reaktivní bezbarvou *leuco* formu, která po navázání na textilií a následném ozáření pod UV záření zbarví tkaninu.

Příkladem tohoto dozimetru může být systém, který ve své matrici obsahuje 3,3'-(3,3'-Dimethoxy[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)-bis(2,5-diphenyl-2H-tetrazolium) dichlorid (neotetrazoliový chlorid) jako barvivo a filmotvornou složku tvoří polyvinyl alkohol. Tetrazoliové soli jsou obecně ve vodě rozpustné organické heterocyklické sloučeniny, které jsou bezbarvé. Tyto dvě složky byly smíchány a výsledná vrstva byla vytvořena pomocí spin-coateru. Tloušťka vrstvy byla změřena na $8 \mu\text{m}$. Po vysušení byla vrstva ozařována pod UVB záření o intenzitě $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Po 30 minutách došlo ke změně barvy nanesené vrstvy z bezbarvé do růžové. Na Obr. 1 je znázorněný redukční proces⁶.



Obr. 1: Mechanismus redukce neotetrazoliového barviva⁶.

- Fotochemická reakce produkující intermediát, který může reagovat s barvivem a měnit jeho výslednou barvu:



Příkladem tohoto dozimetru je směs fotolabilní sloučeniny, která poskytuje po ozáření vodíkový proton, a barviva Thymolové modři (TB). Tento dozimetr využívá barviva TB jako acidobazického indikátoru, jelikož při $2,8 < \text{pH} < 8$ má barevný film žlutou barvu, ale v kyselějším prostředí $\text{pH} < 1,2$ přechází do červené. Při ozáření UV zářením dochází k požadované barevné změně ze žluté do červené. Experimentálně bylo zjištěno, že maximální absorbance je dosaženo při vlnové délce 435 nm, což odpovídá žluté barvě. Jakmile dojde k ozáření vrstvy, dochází k poklesu tohoto absorpčního pásu a zároveň dochází k nárůstu absorbance při 551 nm, což odpovídá červené barvě a intenzita této barvy roste se zvyšující se intenzitou UV záření. Dále bylo zjištěno, že dávka, při které dozimetr mění barvu, je závislá na koncentraci chloralhydrátu (2,2,2-trichlorethan-1,1-diol), jelikož za jeho nepřítomnosti nedochází k žádné barevné změně. Při ozáření kompozice TB s chloralhydrátem na polyvinylbutyralové fólii dojde k vytvoření HCl a díky tomu TB přejde na kyselou formu a změní se barva⁷.

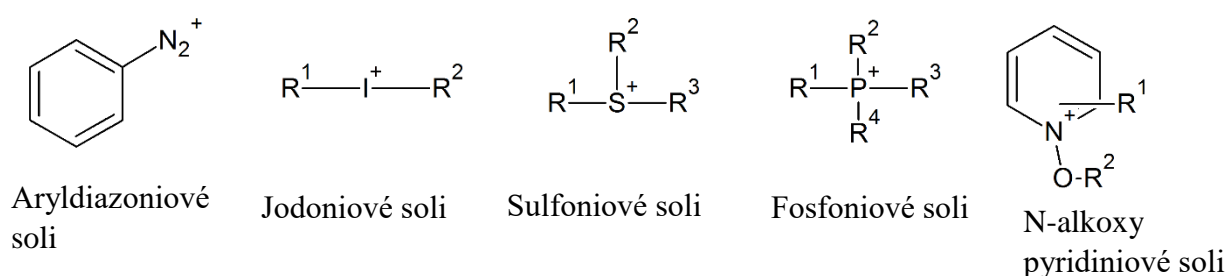
Další dozimetr využívá opět základ z polyvinylbutyralu a barvivem je 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxathiole-3,3-diyl)bis(2,6-dibromophenol) (Bromfenolová modř (BPB)). Barvivo BPB je podobně jako TB senzitivní na kyselé prostředí, které je stejně jako v předchozím případě zajištěno přítomností chloralhydrátu. Barevná změna tohoto dozimetru je z modré, přes zelenou až do žluté. Experimentálně byla zjištěna absorpční spektra a z těch je patrné, že maximální absorbance je dosaženo při vlnové délce 601 nm, což odpovídá modré barvě. Dále je zřejmé, že se zvyšující se intenzitou UV záření dochází k poklesu absorbance při této vlnové délce, ale zároveň dochází k narůstání absorbance při vlnové délce 421 nm, což odpovídá žluté barvě. Proto je barevný přechod přes zelenou barvu. Citlivost filmů je podobně jako v předchozím případě závislá na vlnové délce, se snižující se vlnovou délkou citlivost roste⁸.

Mezi zajímavou skupinu fotochemicky labilních organických sloučenin patří oniové soli. Oniové soli jsou sloučeniny obsahující heteroatomy s kationaktivními centry. Jako protiionty

se většinou používají anorganické komplexy kovů. Pokud oniové soli absorbují záření dojde k jejich excitaci a následnému rozštěpení.

Oniové soli mají mnoho modifikací, které se navzájem liší podle heteroatomů, který určuje i jejich vlastnosti.

Obr. 2 zobrazuje obecné vzorce jednotlivých modifikací oniových solí. Patří sem aryl-diazoniové soli, které jsou připravovány z derivátů anilinů, nitridů sodíku a Bronstedovy kyseliny. Po ozáření těchto solí dochází ke generaci Lewisových kyselin. Benzyldiazoniové soli absorbují záření jen okolo 300 nm, ale pokud dojde k substituci benzenového kruhu, může se absorbance posunout až do VIS. Diaryljodoniové soli, jsou velmi reaktivní a jejich příprava není obtížná. Nejjednodušší difenyljodoniová sůl má absorpční maximum při 227 nm, ale čím více jsou soli substituované donory elektronů, tím se posouvají jejich absorpční maxima k nižším energiím. Dalšími skupinami mohou být sulfonové soli, fosfoniové soli a N-alkoxy pyridiniové soli⁹.



Obr. 2: Obecné vzorce oniových solí⁹.

- Fotokatalytická redukce barviva bez přítomnosti vzduchu s obsahem složky donorující elektrony:



Tento systém využívá samočisticích fotokatalyticky aktivních povrchů jako je Acitiv™ a nanosených redoxních barviv, v tomto případě barvivo Resorufin (Rz). Primárně byl tento systém využíván k hodnocení fotokatalytické aktivity, ale opět by při opačném přístupu mohl být využíván jako světelný dozimetr. Výsledný inkoust obsahovat barvivo Rz, glycerol a jako filmotvorná složka byl použit roztok hydroxyethyl celulózy. Inkoust byl nanesen na substrát pomocí spin-coatingu a následně ozařován za použití dvou 4 W UV zářivek s černou trubicí o intenzitě 4,8 mW·cm⁻². Bylo zjištěno, že fotoredukce barviva probíhala i v atmosféře bez kyslíku. Barevná změna Rz z modré do růžové proběhla až po 40 minutách¹⁰.

- Fotokatalytická degradace barviva za přítomnosti polovodičového fotokatalyzátoru a za vzniku nízkomolekulárního produktu, který je bezbarvý:



Příkladem je dozimetr využívající ve své matici oxid titaničitý, hydroxyethylcelulózu, redukční činidlo triethanolamin a redoxní barvivo Methylenovou modř. Tento dozimetr je modré barvy, ale pokud dojde k jeho expozici UV zářením, odbarví se. Bylo zjištěno, že k úplnému odbarvení dojde při intenzitě 3 mW·cm⁻² již po 7 minutách. Tento děj je ale reverzibilní, tedy při odstranění zdroje UV záření, dojde ke zpětnému zmodrání vrstvy. Bylo

zjištěno, že tato reverzibilita by se dala odstranit překrytím filmu polymerní fólií, která je z velké části nepropustná pro kyslík¹¹.

Další možností je opět využití oxidu titaničitého pro výrobu senzoru pro monitorování UV záření. Tento dozimetr je určen pro sledování dávky UV záření při pobytu na slunci. Inkoust byl složen z oxidu titaničitého P25, polyvinylpyrrolidinu (PVP) a potravinářského barviva. Mezi zkoušená barviva patří Tartazin, Sunset yellow, Fast green, Brilliant blue. Takto připravený inkoust byl tištěn na fotopapír pomocí inkoustové tiskárny. Následné ozařování probíhalo pod lampou s intenzitou $3,2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ v 5 minutových intervalech po dobu 1 hodiny. Bylo zjištěno, že odbarvování probíhá podle kinetiky 1. řádu a je jen málo závislé na změně poměru oxidu titaničitého a barviva. Dále bylo zjištěno, že časový interval, za který dochází ke změně senzoru, se dá zvětšovat za použití různých UV filtrů, tím je možná kalibrace tohoto senzoru pro různé typy pleti¹².

UV senzory je možné použít nejen k monitorování dávky UV záření při opalování, další možností je systém využít jako senzor při fotokatalytické dezinfekci pitné vody. Bylo zjištěno, že při vystavení pitné vody UV záření po dobu 6 hodin a při dávce $2000 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (při 350–450 nm) je voda dezinfikována od nežádoucích patogenů jako je např. *Escherichia coli*. K tomuto účelu bylo testováno několik dozimetrů, které byly založené na bázi polovodičového fotokatalyzátoru, zde byl použit oxid zinečnatý a oxid cíničitý. Při expozici docházelo k fotokatalytické reakci a tím k redukci barviva až do bezbarvé formy. Tyto dozimetry byly nanášeny na PET sáčky v tenké vrstvě a po překročení minimální dávky UV záření, která je třeba pro dezinfekci vody, došlo ke změně barvy⁵.

Další možností využití UV senzorů je při monitorování množství kyslíku. Jedná se o matrici, která obsahuje fotokatalyzátor oxid titaničitý, kyselinu vinnou jako donor elektronů a barvivo Methylenovou modř. Tento systém je podrobně popsán v kapitole 2.2.2.1, ale zde bylo využito nevhodné vlastnosti Methylenové modři, a to její zpětné reoxidace. Bylo zjištěno, že po ozařování tenké vrstvy dozimetru UVA zářením o intenzitě $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 3 minut dojde k fotoredukci na bezbarvou *leuco* formu, která v závislosti na množství kyslíku (po skončení ozařování) se opět reoxiduje na barevnou formu. Tohoto dozimetru může být využito např. v potravinářství, kde je třeba zamezit kontaktu potravin s kyslíkem¹³.

Dále je možné použít do matrice dozimetru opět oxid titaničitý, glycerol a anthrachinonové barvivo. Testovaná barviva byla Remazol brilliant blue R (RBBR), Reactiv blue 4 a Acid blue 129. Pokud bude dozimetr ozařen UVA zářením o intenzitě $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ dojde redukcí k barevné změně z modré přes zelenou až do žluté během 4 minut. Tento dozimetr je ale velmi citlivý na kyslík, po skončení expozice se zredukovaná hydrochinonová struktura opět navrátí do chinonové během 10 hodin. Pro použití tohoto senzoru jako UV dozimetru je třeba ještě nanášet funkční vrstvu překrýt celulóзовou páskou, která zaručí dostatečnou bariéru pro kyslík¹⁴.

2.2 Fotokatalytické UV dozimetry

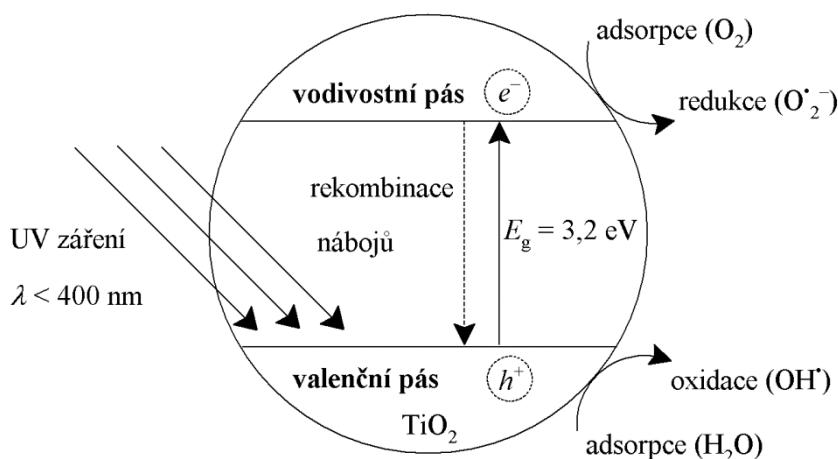
V dnešní době se vyrábí velké množství různých materiálů, které jsou opatřeny fotokatalyticky aktivní vrstvou, mezi ně patří například samočisticí filmy, tkaniny, betony nebo dlaždice. Pro maximální fotokatalytickou aktivitu těchto povrchů jsou klíčové parametry jako je tloušťka aktivní vrstvy, její morfologie, krystalická fáze a velikost částic. Některé komerčně dostupné samočisticí materiály s fotokatalyticky aktivní vrstvou mají poměrně nízkou fotokatalytickou

aktivitu, a to díky nárokům, které jsou kladeny na finální výrobky a jejich použití. Pro takovéto výrobky je důležitá především odolnost a tvrdost těchto nátěrů, a proto jsou často vyrobené povlaky velmi tenké, hladké a neporézní. Díky tomu může dojít ke snížení fotokatalytické aktivity. V případě samočisticích skel je nutné zachovat optické vlastnosti jako je odrazivost, proto jsou nanášené vrstvy velmi slabé, obvykle mají tloušťku jen 15–20 nm. Díky velmi slabé vrstvě může být značně sníženo množství absorbovaného UV záření, uvádí se, že pro vrstvu o tloušťce 20 nm je absorpce při 320 nm jen 5 %. Sníženou fotokatalytickou aktivitu mohou vykazovat i dlaždice opatřené aktivní vrstvou, jelikož při jejich výrobě dochází k vypalování při 600–800 °C. Díky této vysoké teplotě dochází ke spékání částic, tím mají částice mnohem menší specifický povrch a díky tomu může dojít ke snížení fotokatalytické aktivity¹.

Velké zvýšení poptávky po těchto materiálech zvýšilo i potřebu pro rozvoj standardních metod pro rychlé a jasné vyhodnocení fotokatalytické aktivity daných filmů. Mezi často používané metody patří například destrukce oxidů dusíku nebo destrukce kyseliny stearové, ale tyto metody se využívají hlavně v laboratorních podmínkách, jelikož vyžadují kvalifikovaný personál a drahé analytické vybavení. Z komerčního hlediska se klade velký důraz na to, aby vyhodnocování fotokatalytické aktivity bylo rychlé. Z tohoto důvodu se velmi často využívá indikátorových inkoustů, které se nanesou na fotokatalyticky aktivní povrch a rychlost barevné změny indikuje aktivitu fotokatalytické vrstvy^{11,15}.

2.2.1 Fotokatalýza

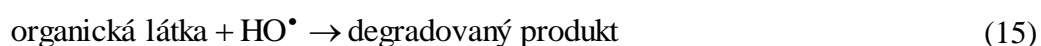
Podstatnou součástí fotokatalytických dozimetrů je oxid titaničitý, a to buď ve formě tenké vrstvy nebo volných částic rozptýlených v polymerní matrici. Oxid titaničitý musí být přístupný UV záření. Pokud dojde k ozáření polovodiče (oxid titaničitý), jehož šířka zakázaného pásu je menší než energie absorbovaného fotonu, dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu (Obr. 3).



Obr. 3: Schéma fotokatalýzy¹⁶

Výsledkem je produkce páru elektron-díra, kde e⁻ a h⁺ jsou elektrony a díry ve vodivostním a valenčním pásu. Oba nosiče náboje mohou migrovat k povrchu katalyzátoru a mohou vstoupit do redoxní reakce s jinými molekulami. Například h⁺ může vstoupit do reakce s molekulou H₂O za vzniku hydroxylového radikálu [·]OH zatímco e⁻ může reagovat s O₂ za vzniku superoxidu

$O_2^{\bullet -}$. Vytvořené radikály $\bullet OH$ a $O_2^{\bullet -}$ mohou reagovat s barvivem, čímž dochází k odbarvování daného barviva. Tento proces lze popsat následujícími rovnicemi^{17,18}.



2.2.1.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je pevná látka, která je chemicky a biologicky inertní a fotokatalyticky stabilní. Použití oxidu titaničitého vychází z jeho vlastností, jedná se o bílý prášek, který se díky vysokému indexu lomu a rezistentnosti vůči UV záření používá jako bílý pigment v potravinářství, kosmetice, nátěrových hmotách i farmacii. Oxid titaničitý existuje ve třech modifikacích, které souvisejí s fázovými tepelnými přeměnami, jsou to anatas, rutil a brookit. Anatas má krystalickou strukturu a tetragonální uspořádání. A používá se jako fotokatalyzátor pro UV záření. Rutil má také tetragonální krystalovou strukturu, ale používá se především jako bílý pigment a brookit má kosočtverečnou krystalovou strukturu^{19,20}.

Hlavní dva polymorfní druhy oxidu titaničitého, které vykazují nejvyšší fotoaktivitu, jsou anatasová fáze a rutilová fáze. Hodnota zakázaného pásu pro anatas je 3,2 eV a pro rutil 3,02 eV, šířka zakázaného pásu rutilu je tedy užší, ale za výhodnější je považován anatas, jelikož má vyšší redukční potenciál a pomalejší rychlost rekombinace páru elektron-díra. Protože obě fáze oxidu titaničitého mají rozdílné vlastnosti, vytvářejí se smíšené fáze obou forem oxidu²¹. Nejčastěji komerčně využívaný práškový oxid titaničitý P-25 (Degussa) obsahuje anatas i rutil v poměru 3:1 a má velký specifický povrch ($49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) bylo zjištěno, že v prášku P-25 existují samostatné aglomeráty anatasu a rutilu. Průměrné rozměry jednotlivých částic jsou 25–85 nm. Dále bylo zjištěno, že kromě částic anatasu a rutilu jsou v prášku P-25 obsaženy i amorfni částice, ale pouze v malém množství (1 %)²².

2.2.1.2 Hodnocení fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého

Velkou výhodou použití oxidu titaničitého jako katalyzátoru je, že je levný a může být aplikován na různé povrchy, jako je sklo, vlákna nebo anorganické podklady a katalýza může probíhat při pokojové teplotě. Fotokatalytická reakce oxidu titaničitého je závislá na mnoha fyzikálních parametrech: pH, hmotnosti katalyzátoru, vlnové délce záření a jeho intenzitě, počáteční koncentraci reakčních složek a poměrně málo na teplotě.

Vliv pH

Při změně pH roztoku dochází ke změně povrchového náboje částic TiO_2 a tím se posouvá i potenciál katalytické reakce. V kyselém nebo alkalickém prostředí může být povrch TiO_2 protonován nebo deprotonován. Povrch TiO_2 bude v kyselém prostředí kladný a v alkalickém prostředí bude mít záporný náboj.



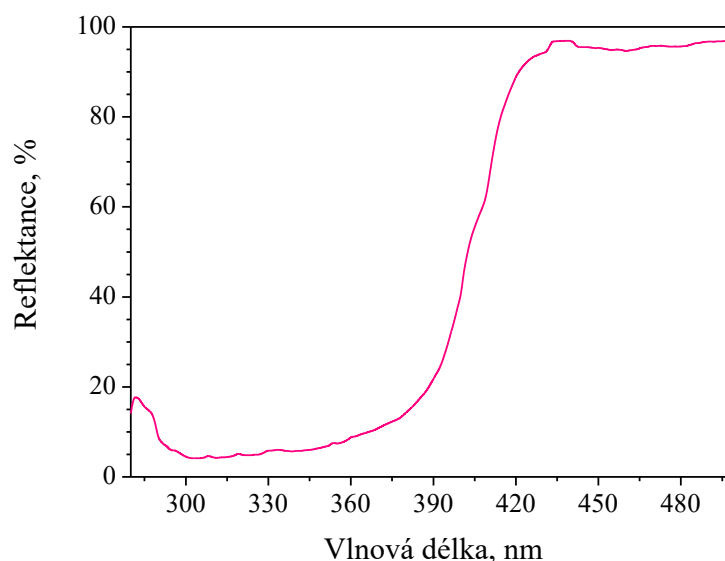
Hmotnost katalyzátoru

Reakční rychlost je přímo úměrná hmotnosti katalyzátoru, ale jen do té doby, než dojde k úplné absorpci fotonů povrchem katalyzátoru. Poté je rychlost již konstantní. To znamená, že reakční rychlost je závislá na počtu aktivních míst na povrchu katalyzátoru.

Vlnová délka záření

Rychlost reakce je při vhodných vlnových délkách konstantní, ale při vlnových délkách, při kterých už nedochází k absorpci fotonů, prudce klesá. Tímto způsobem můžeme stanovit E_G .

Na Obr. 4 je znázorněno reflektanční spektrum oxidu titaničitého, ze kterého je patrné, že TiO_2 absorbuje v celé oblasti UV záření.



Obr. 4: Reflektanční spektrum TiO_2

Počáteční koncentrace nebo tlak reakčních složek

Počáteční koncentrace nebo tlak reakčních složek významně ovlivňují rychlost fotokatalýzy. Tato závislost se řídí Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem, který ukazuje, že reakční rychlost přeměny reaktantu je přímo úměrná rychlostní konstantě k a stupni pokrytí povrchu θ_A podle rovnice (20), kde C_A je koncentrace reaktantu A a K_A je adsorpční konstanta.

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (20)$$

Existují dva limitní případy:

a) koncentrace reaktantu je velmi vysoká, z toho důvodu rovnice (20) přejde do tvaru rovnice (21) a reakce se bude řídit kinetikou nultého řádu, kdy rychlostní konstanta k není závislá na koncentraci žádného z reaktantů.

$$C = C_{\max}$$

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{K_A \cdot C_A} \Rightarrow r = k \quad (21)$$

b) koncentrace reaktantu je natolik nízká, že $K_A \cdot C_A$ můžeme zanedbat a díky tomu se rychlost reakce bude řídit kinetikou prvního řádu, kdy platí, že rychlostní konstanta k je závislá na koncentraci jednoho z reaktantů.

$$C \ll C_{\max}$$

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot \frac{K_A \cdot C_A}{1} \Rightarrow r = k \cdot K_A \cdot C_A \quad (22)$$

Teplota

Adsorpce je spontánní exotermická reakce, a proto při vysokých teplotách dochází ke snižování reakční rychlosti. Zatímco nižší teploty adsorpci podporují.

Zářivý tok

Reakční rychlost se v závislosti na zářivém toku zvyšuje, než dosáhne svého maxima. Po dosažení maximální reakční rychlosti dojde ke snížení, protože dochází k rekombinaci páru elektron-díra. Tato reakce je exotermní a zvýšená teplota negativně ovlivňuje adsorpci, a proto dochází ke snižování reakční rychlosti^{17,23}.

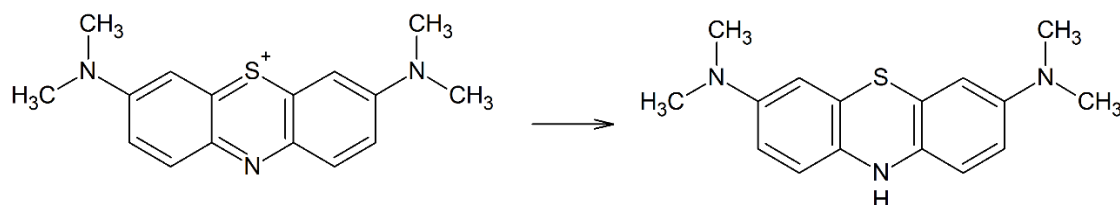
2.2.2 Používaná redoxní barviva

Většinou se jedná o ireverzibilní proces fotokatalytického rozkladu barviva, ale jsou publikovány i systémy s reverzibilní fotokatalytickou redukcí. Spojení oxidu titaničitého s redoxními barvivy v tuhé matici může po kalibraci velmi dobře účinkovat jako fotokatalytický dozimetr a reagovat změnou barvy vrstvy na absorbovanou dávku záření.

2.2.2.1 Methylenová modř

Methylenová modř, MB, je modré kationické thiazinové barvivo, které se využívá při standardních metodách vyhodnocování fotokatalytické aktivity povrchů. Jeho výhodou je nízká cena, a silná absorpce ve viditelné oblasti ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$; $\epsilon = 7,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a malá v UV, což znamená, že je fotochemicky stále pod UVA. Použití toho barviva je však i do jisté

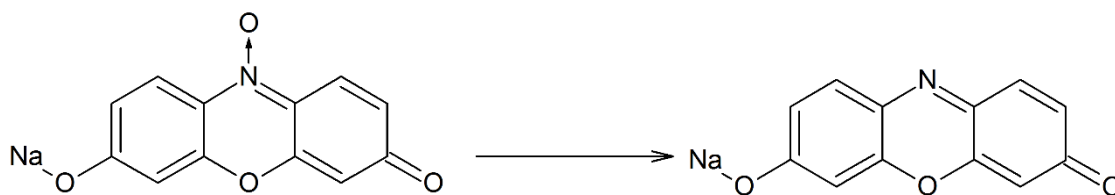
míry nevýhodné, a to především kvůli jeho schopnosti vyblednutí přes oxidační i redukční proces. Při oxidaci barviva dojde k mineralizaci, ale pouze za přístupu vzduchu a v alkalickém nebo neutrálním prostředí. Při redukci vzniká za anaerobních podmínek v kyselém prostředí bezbarvá redukovaná *leuco* forma, LMB. Redukce je do jisté míry reversibilní, pokud dojde ke zvýšení $\text{pH} > 7$ nastává reoxidace LMB a může za přístupu kyslíku dojít k obnově až 2/3 původní barvy. Rychlost degradace tohoto barviva je závislá na tloušťce vrstvy oxidu titaničitého^{11,24}.



Obr. 5: Přeměna Methylenové modři na bezbarvou formu barviva¹⁰.

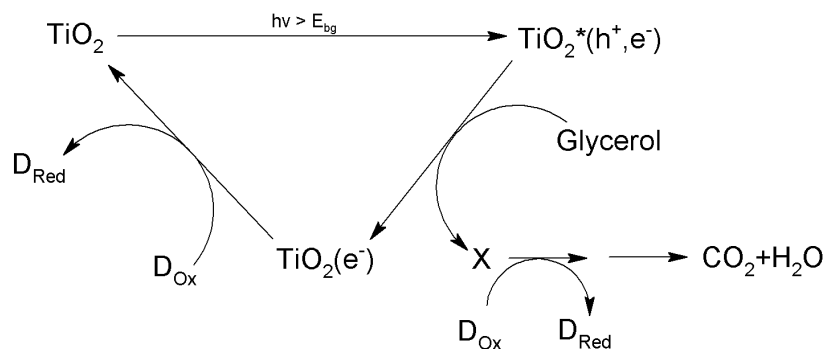
2.2.2.2 Resazurin

Jedná se o redoxní barvivo modré barvy, které se redukcí přemění na Resorufin růžové barvy. Resorufin se po dalším ozáření odbarví úplně a následně dojde k jeho mineralizaci. Podle studií může docházet k odbarvování Resazurinu buď fotooxidací nebo fotoredukcí. Pokud jde o fotooxidační mechanismus, pak dochází k difúzi molekul barviva k povrchu tenkého filmu polovodiče, který leží pod filmem inkoustu, a barvivo je oxidačně vyběleno foto-generovanými hydroxylovými radikály. Fotogenerované elektrony reagují s kyslíkem za vzniku superoxidu. Fotoredukční mechanismus je založen na difúzi α -hydroxylalkyl radikálů, které vznikají reakcí fotogenerovaných děr s donorem elektronů, SED (např. glycerol) nebo hydroxyl radikálů a následnou reakcí s molekulami barviva. Tyto radikály, ale musí difundovat do vrstvy inkoustu, aby k dané reakci došlo. Jedná se o redukci mimo povrch polovodiče a reakce je nevratná. Možný mechanismus je znázorněn na Obr. 7, kde D je barvivo a X je látka, která způsobuje redukci barviva (α -hydroxyl radikál glycerolu).



Obr. 6: Redukce Resazurinu na Resorufin¹⁷.

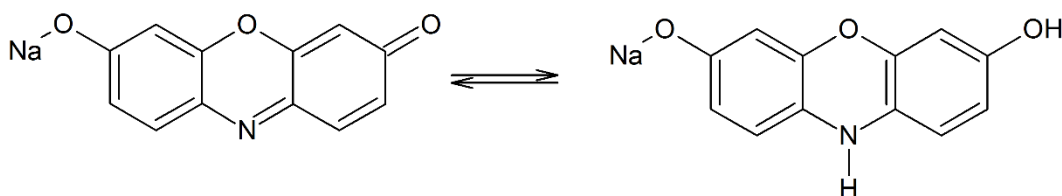
Dále bylo zjištěno, že rychlost redukce barviva je závislá na obsahu glycerolu a množství barviva. Se zvyšujícím se množstvím glycerolu roste i rychlost redukce Resazurinu, se zvyšující se navázkou barviva, rychlost reakce klesá. Tato reakce je také ovlivněna množstvím vzdušné vlhkosti a kyslíku, čím je koncentrace těchto látek vyšší, tím je rychlost redukce Resazurinu nižší¹⁷.



Obr. 7: Reakční schéma odbarvování barviva¹⁷.

2.2.2.3 Resorufin

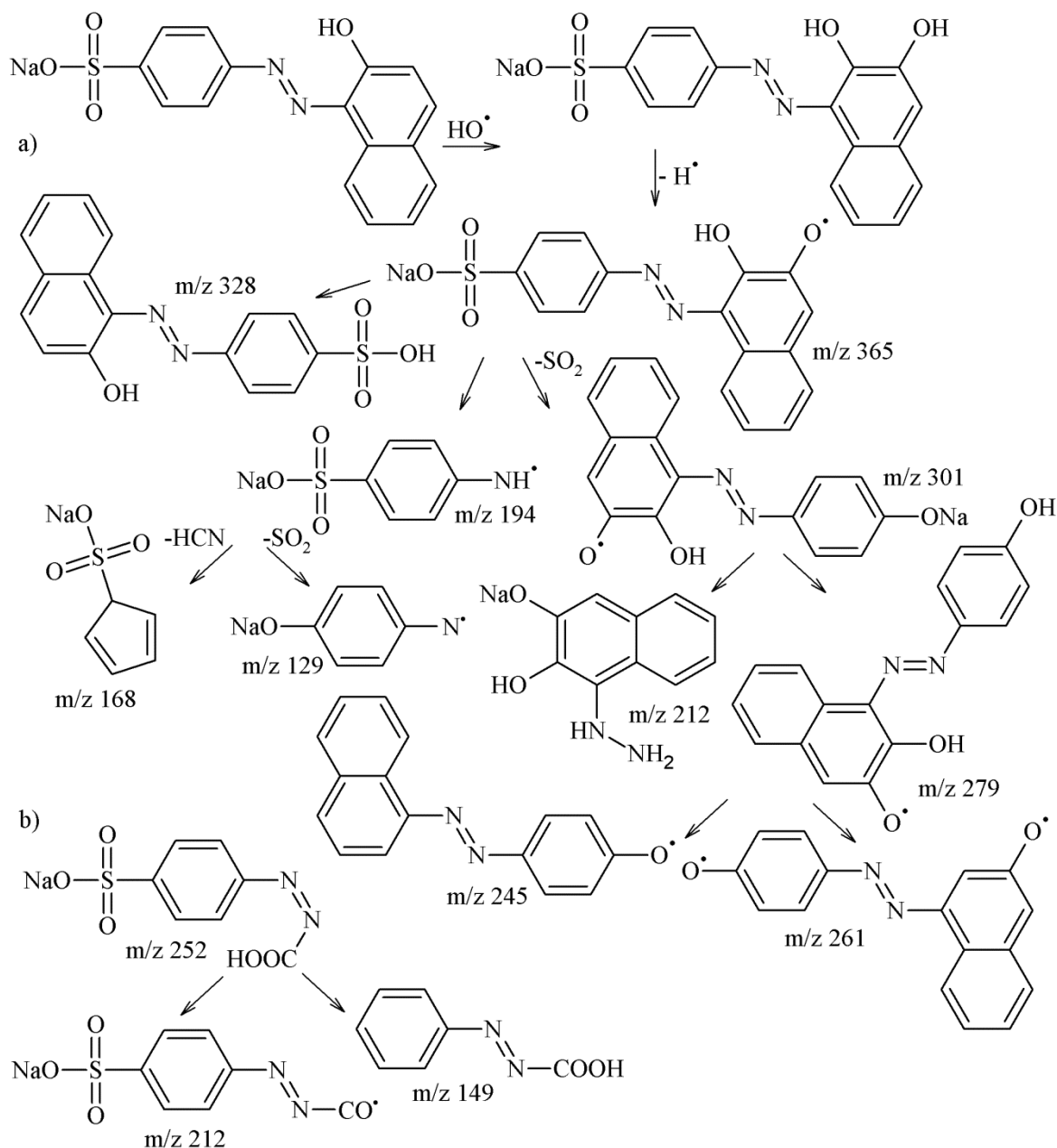
Resorufin (Rf) je barvivo růžové barvy, jedná se o redukovanou formu Resazurinu, které může další redukcí přejít na bezbarvou formu dihydroresorufin (HRf). Tato redukce probíhá při anaerobních podmínkách velmi pomalu, ale za aerobních podmínek je reakce ještě pomalejší a působením vzdušného kyslíku je možná zpětná reoxidace HRf na Rf¹⁰.



Obr. 8: Redukce Resazurinu na dihydroresorufin¹⁷.

2.2.2.4 Acid Orange 7

Jedná se o aniontové azobarvivo, které je oranžové barvy a často se využívá v textilním průmyslu, ale je velmi špatně biologicky odbouratelné a představuje významný polutant pro odpadní vody. Svými vlastnosti je velmi podobné Methylenové modři, také velmi silně absorbuje ve viditelné oblasti ($\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$; $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a velmi málo v UVA oblasti. Acid Orange 7 (AO7) se snadno oxiduje do jeho bezbarvé formy a rychlost degradace tohoto barviva je závislá na tloušťce filmu oxidu titaničitého. Mnoho autorů se zabývalo touto problematikou, mezi nejčastěji uváděný mechanismus patří degradace AO7 způsobená atakem hydroxylového radikálu na uhlík C2 (Obr. 9). Meziprodukty této degradace byly stanovovány na základě kapalinové chromatografie, která byla spojena s hmotnostní spektrometrií^{11,25}.

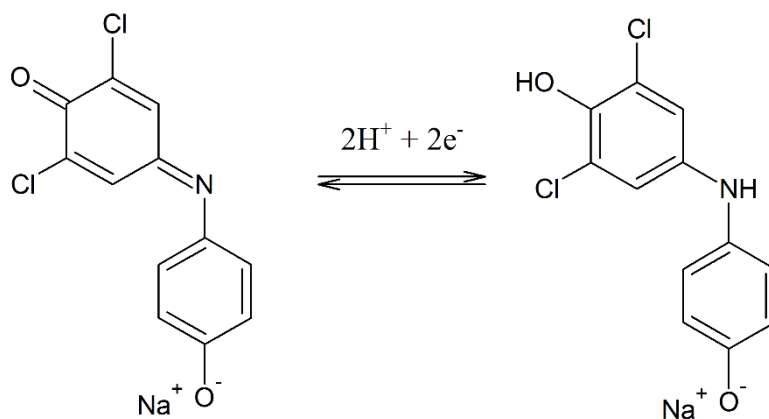


Obr. 9: Možný mechanismus degradace barviva Acid Orange 7²⁵.

2.2.2.5 2,6-dichlorindofenol

2,6-dichlorindofenol (DCIP) je redoxní barvivo modré barvy v jeho oxidované formě, které po ozáření UV zářením přechází na redukovanou *leuco* formu, která je bezbarvá. Tato barevná změna je velmi výrazná a rychlá, již za 7,5 minuty dojde k odbarvení natištěné vrstvy na oxidu titaničitém při koncentraci barviva $0,064 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Kinetika fotoredukce není ovlivněna vzdušnou vlhkostí ani vzdušným kyslíkem, na rozdíl od Resazurinu. Takto připravený a natištěný film dosahuje maximální absorbance při $\lambda_{\text{max}} = 629 \text{ nm}$. Jelikož redoxní potenciál DCIP při $\text{pH} = 7$ dosahuje hodnoty $E^\circ = +0,228 \text{ V}$, což je hodnota větší, než je redoxní potenciál fotogenerovaného elektronu TiO_2 , mohl by nastat problém se zpětnou reoxidací vzdušným kyslíkem. Díky tomu by redukovaná bezbarvá forma DCIP přešla opět na oxidovanou modrou formu, což by bylo nežádoucí v případě použití tohoto filmu. Studie ukázala, že k reoxidaci

dochází, ale redukované barvivo obnovuje svou původní barvu pouze z 38 %, a to během několika hodin. Bylo zjištěno, že počáteční rychlost zpětné oxidace je 100× menší, než je rychlost redukce DCIP. Z toho vyplývá, že se jedná o nevratný proces blednutí. Dále bylo zjištěno, že přidavek glycerolu k roztoku barviva umožňuje blednutí barviva, jelikož nedochází k rekombinaci fotogenerovaného páru elektron-díra, a proto elektrony mohou redukovat molekuly barviva. Glycerol tedy v kompozici slouží především jako donor elektronů. Množstvím glycerolu je možné urychlovat reakci, ale jen do určité koncentrace, při vyšší koncentraci již k ovlivňování nedochází. Dalším způsobem, jak je možné ovlivnit rychlost reakce, je zvýšit intenzitu UVA záření, ovšem na rozdíl od barviva Resazurin je rychlost reakce zcela nezávislá na počáteční koncentraci barviva^{10,17}.

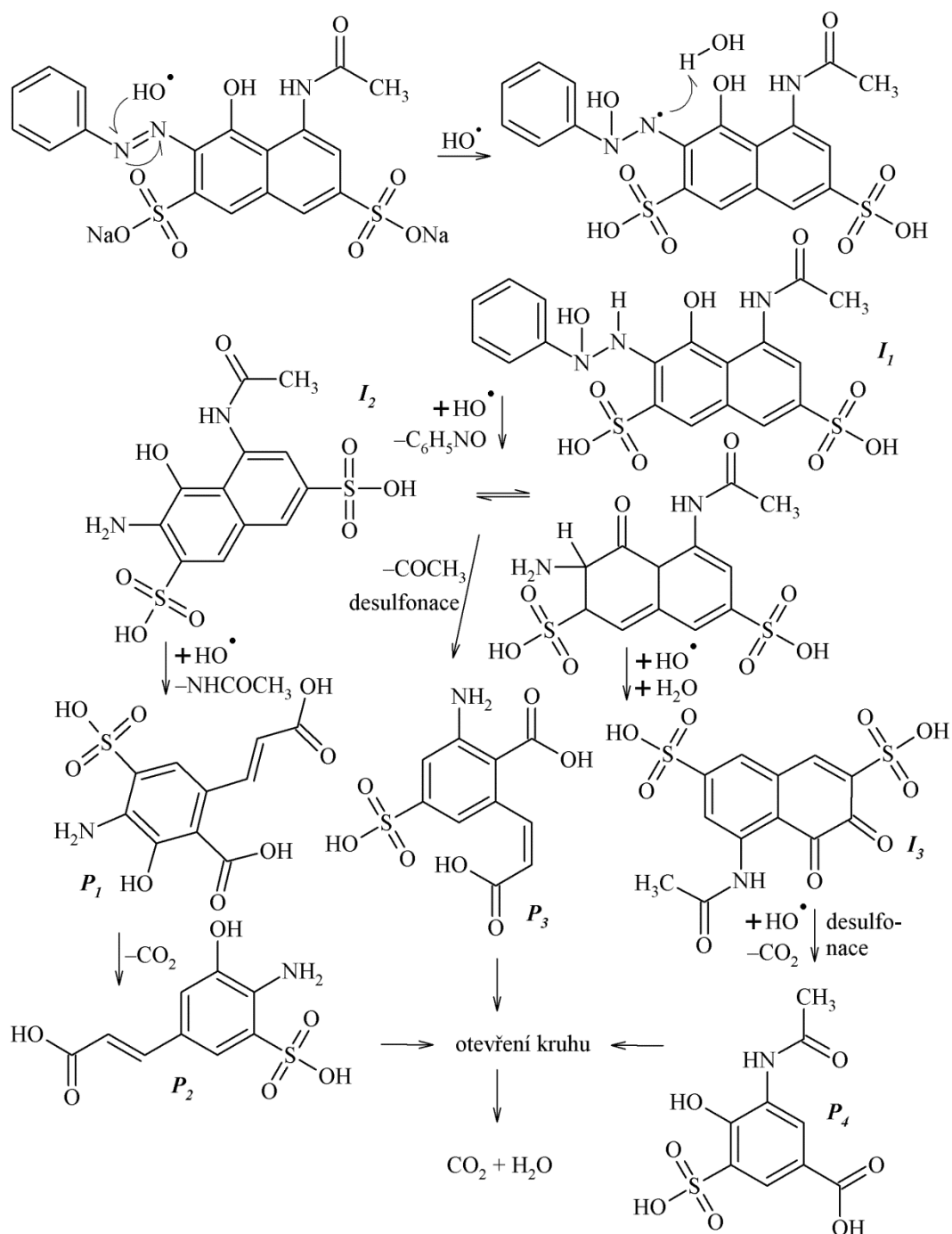


Obr. 10: Redukce DCIP na bezbarvou leuco formu²⁶.

2.2.2.6 Mechanismy degradace jiných redoxních barviv

Většina redoxních barviv jsou azobarviva, která obsahují dvojnou vazbu mezi atomy dusíku. Barevnost azobarviva je zajištěna právě azo skupinou, která může být oxidována pozitivními dírami nebo hydroxylovým radikálem nebo může být redukována elektronem ve vodivostním pásu. Rozrušení této azo skupiny vede k odbarvení barviva.

Degradace azobarviva Acid Red 1 foto-fentonovým mechanismem je podrobně popsána na reakčním schématu (Obr. 11). Protože hydroxylový radikál je hlavní reaktivní částicí, lze přepokládat i podle jiných publikovaných mechanismů degradace azobarviv, že podobně bude reakce probíhat na povrchu oxidu titaničitého v tuhém filmu²⁷.



Obr. 11: Mechanismus degradace barviva Acid Red 1²⁷.

2.3 Materiálový tisk

Materiálový tisk je dnes velmi rozšířenou tiskovou technikou, především díky jeho schopnosti nanášet různé materiály na různé substráty. Nemusí se jednat jen o rigidní substráty, jako je sklo, kovové desky apod., ale díky této technice je možné využívat i flexibilní substráty, které nemají příliš vysokou teplotní odolnost, jako jsou polymery či polymerní fólie. Materiál se na substrát může nanášet nejen rovnoměrně, ale i strukturovaně (např. v případě solárních článků). Mezi techniky materiálového tisku patří také 3D tisk, který umožňuje tisknout matici do trojrozměrné struktury.

Mezi velké výhody materiálového tisku patří nejen schopnost využívat jiné substráty než v klasickém grafickém tisku, ale také využívat jiný rozměr substrátů. Pomocí materiálového tisku je možné nanášet totožný motiv s vysokou opakovatelností a přesností (např. hlubotisk), proto mezi nejrozšířenější a nejznámější způsoby použití, patří tisk elektroniky a elektronických součástek. Materiálový tisk můžeme dělit na tiskové techniky s tiskovou formou a bez tiskové formy.

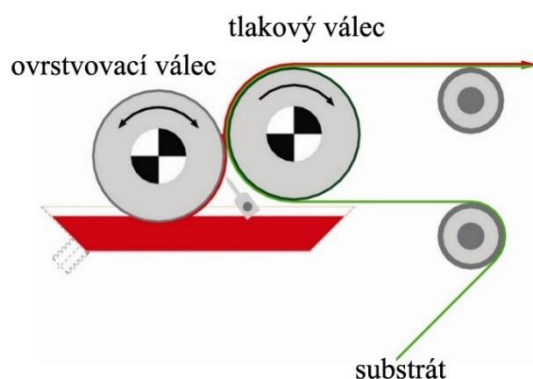
Samostatnou skupinou jsou ovrstvovací techniky, které se od tiskových technik liší především tím, že při jejich použití dochází k tvorbě souvislé jednolité vrstvy.

2.3.1 Ovrstvovací techniky

2.3.1.1 Ovrstvování hladkými válci roll-to-roll

Ovrstvovací technika roll-to-roll (R2R) je kontaktní metoda, která využívá různých otáčejících se válců a flexibilního substrátu. Tiskové jednotky pro tiskový stroj mohou být velmi rozdílné a mohou být umístěny za sebou, tudíž může docházet k ovrstvování substrátu hned několika vrstvami s různým vzorem během jednoho průchodu substrátu tiskovým strojem. Tím může docházet k úspoře nejen materiálu, ale i energie. Obvykle musí být mezi jednotlivými tiskovými jednotkami sušící nebo UV vytvrzovací jednotka.

Před tiskem je nanášecí kapalina umístěna do sběrné nádoby pod brodicím válcem a odtud je přenášena proti tlakovému válci na flexibilní substrát. Schéma tiskového procesu je znázorněno na Obr. 12. Velkou výhodou této nanášecí techniky je především rychlost nanášení a práce při normálním tlaku. Ovrstvovací válec se nejčastěji používá hladký, ocelový a bez jakýkoliv tiskových prvků. Tlakový válec může mít ocelové jádro a chemicky odolný gumový povrch, anebo může být celý z ocele. Jedná se o velkoformátový tisk, při kterém je možné využít různě viskózní kapaliny. Tloušťka nanášené vrstvy je závislá především na viskozitě nanášené kapaliny, na rychlosti tisku a na způsobu otáčení válců. Touto metodou lze ovrstvovat inkousty s hodnotami viskozit od 1 mPa·s až do 10 Pa·s a nános vrstvy může být 2–100 g·m⁻².



Obr. 12: Schéma tiskového procesu roll-to-roll²⁸.

U tiskové techniky R2R rozlišujeme dva možné způsoby otáčení válců. První možností je, že se brodicí a tlakový válec otáčí stejným směrem, dochází k tomu, že mezi tlakovým a brodicím válcem se vytvoří meniskus, ze kterého je nanášecí kapalina vytahována na substrát. Tato metoda je vhodná pro méně viskózní kapaliny a platí zde, čím je rychlost tisku větší, tím je tloušťka vrstvy větší. Při druhé možnosti ovrstvování se brodicí a tlakový válec otáčejí každý na jinou stranu, takže nedochází k tvorbě menisku, ale nanášecí kapalina je přímo vytahována

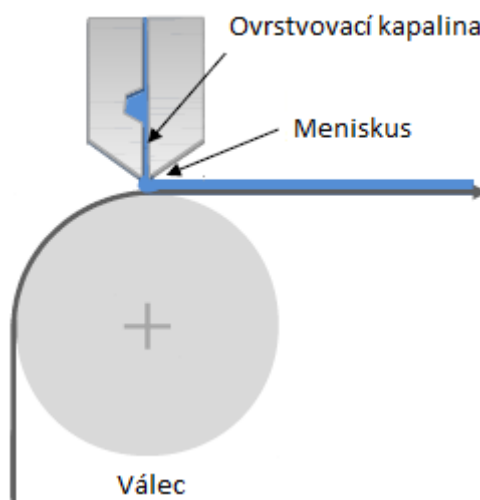
brodicím válcem na substrát. Tato možnost je vhodná především pro více viskózní kapaliny a zde platí, že čím je rychlost tisku větší, tím je tloušťka vrstvy menší.

Po dokončení tiskového procesu dochází k usušení ovrstveného substrátu vypařením rozpouštědla, které bylo součástí inkoustu. K sušení může docházet za normální teploty, anebo je možné za tiskovou jednotku zařadit sušící zařízení. Usušený substrát je navíjen navíjecím válcem na roli a je možné ho dále zpracovat.

2.3.1.2 Slot-die

Metoda slot-die je nekontaktní ovrstvocí technika, která se používá pro potiskování velkoformátových substrátů, jako je sklo nebo polymerní materiály. Tato metoda je vhodná pro depozici kapalného homogenního filmu s vysokou uniformitou. Viskozita ovrstvocího materiálu se pohybuje od méně než $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ až po několik tisíc $\text{Pa}\cdot\text{s}$ a rychlost ovrstvocení může být až $600 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Hlavním účelem této techniky je vytváření plošných vrstev či proužků.

Ovrstvocí kapalina je natlakována do nanášecí hlavice (slotu), ze které se za opětovného zvýšení tlaku přenáší na substrát za pomoci hladkého válce. Při této nanášecí technice je možné rozlišovat dvě tiskové metody. První z nich zahrnuje tvorbu menisku mezi slotem a substrátem, je to tedy uspořádání, kdy je slot v těsném kontaktu se substrátem. Druhé uspořádání je takové, že mezi slotem a substrátem je vrstva volné kapaliny která tvoří „volně padající oponu“. Při tomto uspořádání je nutná stabilita tlaku, aby mohla být opona udržena. Princip ovrstvocení je znázorněn na Obr. 13²⁸.

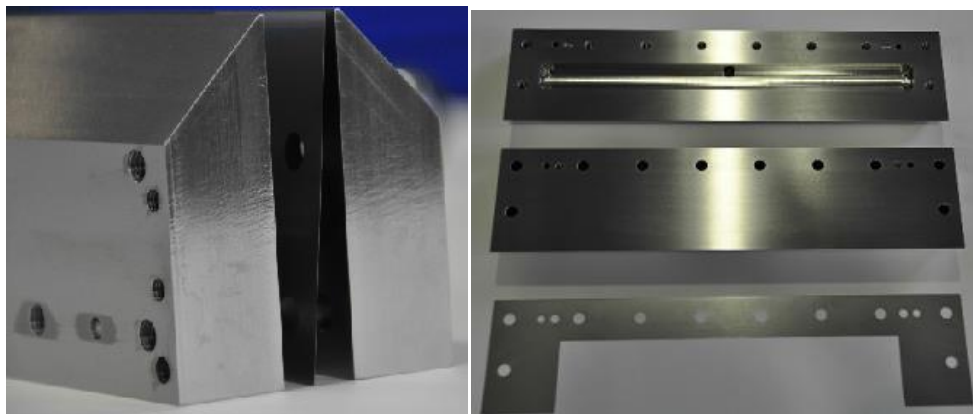


Obr. 13: Princip tisku pomocí procesu slot-die²⁸.

Tloušťka výsledné vrstvy je závislá na několika faktorech, mezi hlavní faktory patří viskozita nanášeného inkoustu, rychlost tisku a mezera mezi válcem a slotem. Dalším faktorem je přídatná vložka, která se vkládá mezi přední a zadní část tiskové hlavy a pomáhá stabilizovat meniskus. Výslednou nanesenou tloušťku vrstvy lze vypočítat podle rovnice (23), kde levá strana rovnice označuje změnu nátoku pomocí tlaku a na pravé straně rovnice koeficient B označuje šířku povlaku, v_t značí rychlost tisku a x je tloušťka vrstvy za mokra²⁸.

$$\frac{dV_p}{dt} = Bvx \quad (23)$$

Tisková hlava je vyrobena z chirurgické oceli. Fotografie slotu i s přídatnou vložkou je na Obr. 14.



Obr. 14: Fotografie slotu i s přídatnou vložkou²⁸.

2.3.1.3 Spin-coating

Tato nanášecí technika představuje velmi jednoduchý a levný způsob nanášení tenkých uniformních vrstev za použití odstředivé síly. Malé množství roztoku je nanášeno na pevný plochý substrát, následně je substrát roztočen a dochází ke kompletnímu pokrytí jeho povrchu roztokem. Během procesu dochází k vypařování rozpouštědla z roztoku a prekurzor vrstvy se zakoncentrovává až do chvíle, kdy pokryje celou plochu substrátu. Schématické znázornění procesu je na Obr. 15. Spin-coating se používá především v mikroelektronice při výrobě mikroobvodů, fotorezistů, diod či senzorů.



Obr. 15: Schéma spin-coatingu²⁹.

U spin-coatingu můžeme rozlišit dva typy nanášení, první z nich je dynamický způsob. Při dynamickém způsobu nanášení je materiál nanesen přímo na rotující substrát, díky tomu je menší spotřeba nanášeného roztoku, ale pokud je nanášený roztok velmi viskózní, je lepší použít druhý způsob, což je statické nanášení vrstev. Při něm je roztok nanesen na substrát a poté je substrát i s naneseným roztokem roztočen. Pokud chceme vytvořit kvalitní vrstvu při statickém spin-coatingu je potřeba před samotným spinováním rozprostřít materiál po co největší ploše substrátu. Toho lze docílit mikropipetou anebo spuštěním spin-coateru na velmi nízké otáčky.

Změnu tloušťky vrstvy roztoku na substrátu během spinování lze popsat Mayerhoferovou rovnicí:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho\omega^2}{3\eta}h^3 + e \quad (24)$$

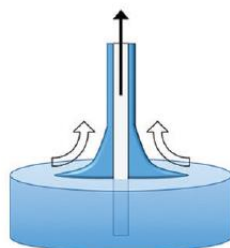
kde h_v je výška vrstvy, ρ je hustota roztoku, ω je úhlová rychlost, η je viskozita a e je konstanta.

Touto technikou je možné připravit tenké souvislé vrstvy s tloušťkou v řádech stovek nanometrů až několik mikrometrů. Vlastnosti výsledné vrstvy jsou závislé na řadě podmínek, jako je rychlost rotace, hustota, viskozita a koncentrace použitého roztoku. Ta je jednou z klíčových parametrů při spinování.

Spin-coatingem je možné nanášet i suspenze, během tohoto procesu dochází k agregaci částic prekurzoru na povrchu substrátu. Částice jsou vyplavovány rozpouštědlem v roztoku. Zde platí, že čím je koncentrace vyšší, tím rychlejší je agregace částic a tím je pomalejší vyplavování. Pokud je použit prekurzor s příliš nízkou koncentrací, pak je zabráněno agregaci, a tudíž se nebude při spinování tvořit souvislá vrstva³⁰.

2.3.1.4 Dip-coating

Ovrstvovací technika dip-coating je velmi jednoduchá technika, která zahrnuje ponoření substrátu do nádoby s ovrstvovací kapalinou a jeho pomalé vytahování (Obr. 16). Velkou výhodou je, že tento proces je velmi snadné automatizovat, je poměrně málo náročný na množství ovrstvovací kapaliny, která se nijak neznehodnocuje a její spotřeba není příliš vysoká.



Obr. 16: Schéma dip-coatingu²⁹.

Důležitými parametry, které ovlivňují výslednou tloušťku vrstvy jsou konzistence nanášené kapaliny, přilnavost k substrátu, a především rychlost vytahování. Před ponořením substrátu do nádoby s ovrstvovací kapalinou je nutné substrát zbavit veškerých nečistot, které by mohly zapříčinit znehodnocení zásobní kapaliny nebo různé defekty ve výsledné vrstvě.

Viskozita má velký vliv na výslednou tloušťku vrstvy. Pokud má ovrstvovací kapalina příliš vysokou viskozitu, pak na substrátu ulpí velká vrstva, naopak pokud má kapalina nízkou viskozitu, nanesená vrstva bude mít poměrně malou tloušťku. U vodou ředitelných kapalin je důležité zabránit vzniku pěny při cirkulaci ovrstvovací kapaliny v nádrži, jelikož by mohlo dojít ke znehodnocení natahované vrstvy. Po vytažení substrátu z nádoby dochází k odtoku přebytečné kapaliny a následnému zasušení vrstvy pomocí odpaření rozpouštědel.

Tato ovrstvovací technika se využívá například v průmyslu k nanášení nátěrových hmot na nejrůznější substráty³¹.

2.3.2 Tiskové techniky s tiskovou formou

Pro tento typ tiskových technik je nezbytné vytvoření tiskových forem, jejichž vlastnosti pak rozhodují o použití dané tiskové techniky, typu tiskových barev i použití substrátu. Mezi techniky s tiskovou formou patří klasické tiskové techniky, které lze ještě rozdělit podle vzájemného postavení tisknoucích a netisknoucích prvků na tiskové formě. Rozlišujeme tedy tisk z plochy (ofsetový tisk), tisk z výšky (flexotisk, knihtisk), tisk z hloubky (hlubotisk), a průtisk (sítotisk). Při tisku z plochy jsou tisknoucí i netisknoucí místa na tiskové formě v jedné úrovni a přenos barvy je založen pouze na rozdílných chemicko-fyzikálních vlastnostech daného inkoustu. U tisku z výšky jsou tisknoucí místa nad úrovní míst netisknoucích, a naopak u tisku z hloubky jsou tisknoucí místa zahlubněná pod úrovní těch netisknoucích. Průtisková technika využívá tiskovou formu, jejíž netisknoucí místa vytváří šablonu na sítu a tištěný materiál je protlačován skrz volná oka.

Pokud je tisková barva přenášena na tiskovou formu přímým kontaktem, mezi tiskovou formou a substrátem, jedná se o přímý tisk. Pokud se ovšem tištěný materiál přenáší nejprve na vložené těleso v podobě např. jiného válce, jedná se o nepřímou metodu³².

Typické hodnoty viskozit tiskových formulací a tloušťky mokrých natištěných vrstev jsou uvedeny v Tab. 2 pro všechny diskutované tiskové techniky.

Tab. 2: Hodnoty viskozit tiskových formulací a tloušťky mokrých natištěných vrstev pro jednotlivé tiskové techniky.

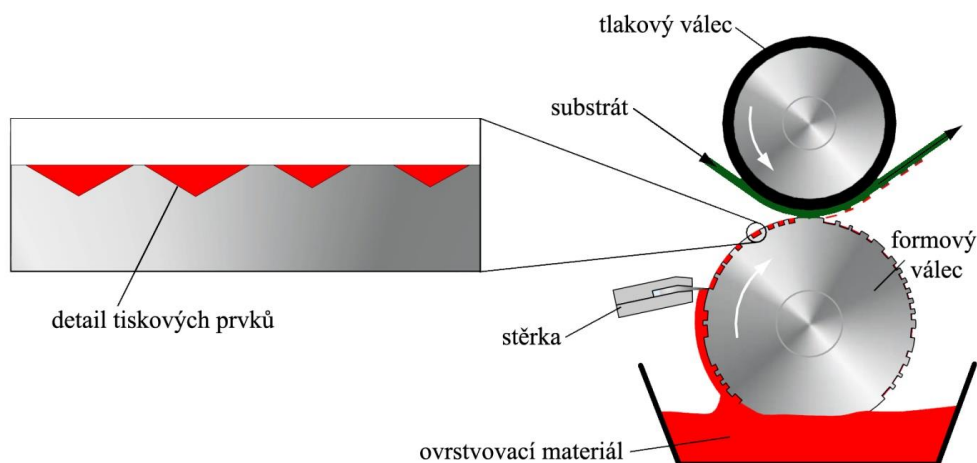
Tisková technika	Viskozita (Pa·s)	Tloušťka mokré vrstvy (μm)
Hlubotisk	0,05–0,2	0,8–1
Flexotisk	0,05–0,5	0,8–1
Sítotisk	1,5–10	1–12

2.3.2.1 Hlubotisk

Hlubotisk patří do skupiny tiskových technik, které využívají tiskové válce, které mají tiskové prvky zahlubněné pod povrch. Jedná se tedy o tisk z hloubky. Touto tiskovou technikou je možné potiskovat velmi různorodé substráty od papíru až po např. podlahové krytiny.

Tato technika je velmi náročná na přípravu tiskové formy. Jádrem formového válce je nejčastěji z oceli a na něj se následně nanáší vrstva kovu, ve kterém je zhotoveno požadované množství jamek o stejném či různém objemu, ze kterých se při tiskovém procesu přenáší inkoust na substrát. K přípravě nosné vrstvy kovu pro tiskovou formu se využívá mnoho technik, jednou z nich je galvanizování, díky kterému dochází k usazování kovu na katodě v elektrochemické lázni. K samotnému zhotovení tiskových prvků na tiskovou formu lze použít jeden z následujících postupů. Elektromechanický postup zahrnuje rytí pomocí diamantového rydla, fotochemickým postupem dochází k leptání tiskových prvků do předem připravené krycí masky pomocí laseru anebo lze použít tepelný způsob, který využívá k vypalování jamek výkonný laser.

Samotný tiskový proces už není tak obtížný a vyznačuje se stabilní reprodukcí barev ve vysoké kvalitě. Formový válec s jamkami je ponořen do sběrné nádoby s potiskovaným inkoustem, který zaplaví jamky a následně se přebytečné množství inkoustu setře pomocí třerky, díky které zůstane inkoust pouze v jamkách. Přenos inkoustu na substrát je uskutečňován za pomoci velkého přítlaku tlakového válce. Schéma procesu je znázorněno na Obr. 17³³.



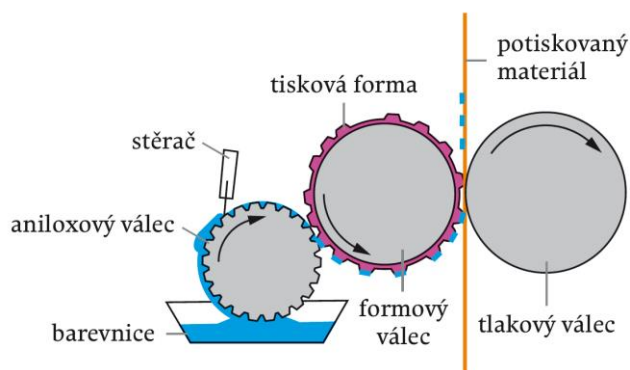
Obr. 17: Schéma hlubotisku³³.

Množství přenášeného inkoustu je v tomto tiskovém procesu dané pouze tiskovou formou a během tisku ho nelze nijak ovlivňovat pomocí nastavení tiskového stroje. Pouze vybarvení tisku lze mírně měnit nastavením sklonu třerky.

Při dodržení všech vstupních podmínek (stálé vlastnosti tiskového inkoustu a substrátu) při tisku je tento tiskový proces velmi stabilní a kvalita tisku vysoká. Hlubotisk se nejčastěji využívá k tisku kvalitních časopisů, katalogů, obalových materiálů, krabiček a grafických etiket. Spolu s dalšími tiskovými technikami se využívá při výrobě bankovek, akcií, známek či jízdenek. Kromě grafické reprodukce se hlubotisk využívá k potisku tapet či podlahových krytin³². Obrovskou výhodou hlubotiskové techniky v materiálovém tisku je jednak výdržnost tiskové formy, vysoká odolnost vůči abrazivním inkoustům, ale hlavně nejmenší dosažitelná struktura, daná v současnosti nejmenším průměrem jamky hlubotiskového válce, která je pouhých 6 μm .

2.3.2.2 Flexotisk

Tato tisková technika využívá pružné tiskové formy a většinou nízkoviskózní barvy, které rychle zasychají. Jedná se o tisk z výšky, tisknouce místa na tiskové formě jsou tedy vyvýšena oproti netisknoucím místům. Tisková jednotka musí obsahovat kromě tlakového válce ještě aniloxový a formový válec. Aniloxový válec s pravidelnými jamkami na povrchu se brodí v zásobní lázni s barvou, pomocí třerky se opět setře přebytečné množství inkoustu a odtud je barva přenášena na formový válec a teprve z formového válce se barva proti tlakovému válci přenáší na substrát. Za každou tiskovou jednotkou se nanosená barva suší. Tiskový proces je znázorněn na Obr. 18.



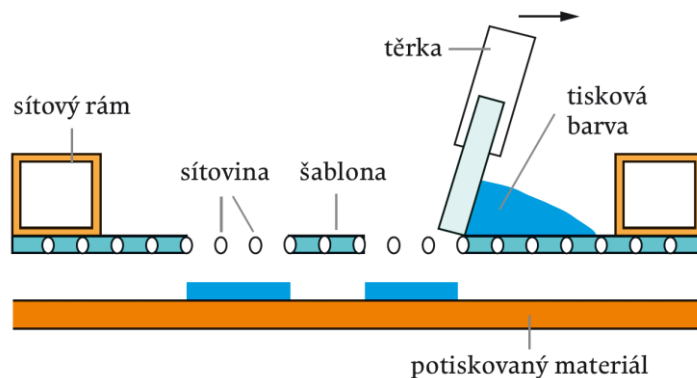
Obr. 18: Schéma flexotiskového procesu³².

Flexotiskové formy lze klasifikovat podle materiálu, který byl použit k jejich výrobě, podle jejich tvaru nebo podle způsobu přenosu obrazu. Podle materiálu lze formy dělit na pryžové a fotopolymerní. Pryžové tiskové formy se vyrábí přímým vypalování reliéfu zářením laseru. Tyto tiskové formy se mohou vypalovat ve formě návlaků, či jako kompaktní válce a vrstva pryže má obvykle tloušťku 3–10 mm. Druhou možností je využít fotopolymeru při výrobě tiskové formy. Tato výroba má dvě hlavní stádia, přenos obrazu a následné vyvolání obrazu, při kterém dojde k uvolnění reliéfu odstraněním přebytečného materiálu, který nezpolymerizoval. Přenos obrazu může být uskutečněn klasickým UV osvětlením přes negativní předlohu anebo je možné vytvořit integrovanou masku, což je slabý černý film, který kryje netisknouce místa. Po skončení UV osvětlení přes negativní předlohu nebo přes integrovanou masku dojde k tomu, že na ozářených místech začnou vznikat zesíťované polymery, které se liší svými vlastnostmi. Na neexponovaných místech nedošlo k zesíťování polymeru, a proto je možné fotopolymer vymýt vhodnými rozpouštědly nebo vodou s tenzidy.

Flexotisk se v dnešní době často využívá, jeho velkou výhodou je možnost tisknout na nejrůznější savé i nesavé substráty, na kovové desky či na materiály na bázi celulózy nebo plastů³².

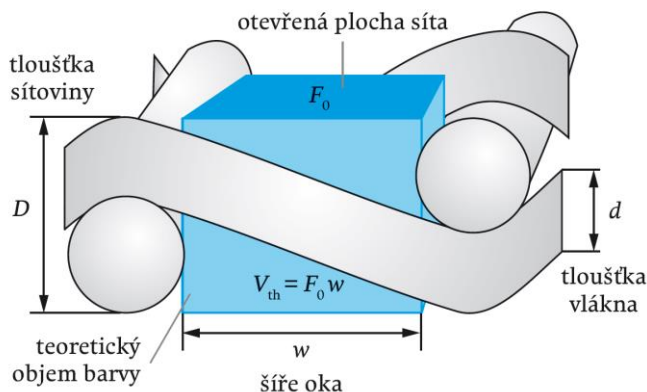
2.3.2.3 Sítotisk

Sítotisk můžeme zařadit mezi průtiskové techniky, využívající tiskovou formu, která umožňuje protlačení tiskové barvy pouze v místech, kde se má vytvořit obraz. Na Obr. 19 je znázorněno schéma přenosu barvy pomocí sítotisku. Tisková forma pro sítotisk je tvořena ze síta upnutého v pevném rámu. Jedná se tedy o průtiskovou formu, jejíž tisková místa jsou volná a mohou propouštět barvu na substrát. Síťový rám je pevný a zabraňuje deformaci šablony při tisku. Síťový rám i samotná šablona musí být odolná vůči působení chemikálií i vody. Aby nedocházelo k znehodnocování tiskové formy při samotném tisku, je síťový rám nejčastěji vyráběn z hliníku či oceli, ocel je však velmi těžká a rychleji koroduje, proto se častěji využívá hliník.



Obr. 19: Tiskový proces sítotisku³².

Sítovina tvoří síťovou část tiskové formy a je na ní nanesena tisková šablona. Jedná se o tkanou síť z polymerních vláken nebo kovových drátů. Samotný tiskový proces je potom závislý na geometrii sítoviny, jedná se o parametry, které používanou síťovinu charakterizují. Mezi tyto parametry patří tloušťka vláken d_v (μm), šíře oka w (μm), která udává vzdálenost mezi dvěma sousedními vlákny, tloušťka sítoviny D (μm), hustota sítoviny, která je vyjádřena jako počet vláken na jednotku délky, otevřená plocha síta, která vyjadřuje podíl otevřené plochy sítoviny ku její celové ploše $F_o(\%) = 100 w^2 (d_v+w)^{-2}$. Z těchto parametrů lze odvodit teoretický objem barvy V_{th} (cm^3m^{-2}), který je vyjádřen jako součin otevřené plochy síta a tloušťky sítoviny. Na Obr. 20 jsou zobrazeny výše popsané parametry.



Obr. 20: Parametry popisující geometrii sítoviny³²

Samotná technologie tisku není příliš obtížná, jedná se o průchod tisknuté barvy přes volná oka síta na potiskovaný substrát. Schéma tiskového procesu je znázorněno na Obr. 19. Tento přenos barvy je uskutečňován díky třece. U ručního tisku slouží třeka k zaplnění šablony barvou a následnému tisku. U strojního tisku se třeka používá pouze k tisku, k zaplnění šablony barvou slouží předtřeka. Předtěrky jsou vyráběny z kovového materiálu a správné zaplnění šablony tiskovou barvou je závislé na jejich profilu. Přenos barvy na substrát je tedy kromě geometrie sítoviny závislý i na kvalitě a vlastnostech třecí. Třeka je tvořena z třecího držáku a třecího listu. Třecí držák může být vyroben ze dřeva, plastu či kovu. Třecí list se vyrábí nejčastěji z polyurethanového elastomeru, který se může kombinovat s tvrdšími materiály, které zabraňují ohýbání listu. Tyto tvrdší elastomery jsou umístěny mezi vrstvami měkčích elastomerů, které umožňují lepší přizpůsobení třecí na povrchu potiskovaného

materiálu. Samotná tvrdost těrky potom ovlivňuje množství přenášené barvy. Tvrdší těrky přenášejí menší vrstvu tisknuté barvy, zatímco měkčí těrky lépe přilnou k potiskovanému povrchu a umožní přenos většího množství tisknuté barvy, proto se využívají při tisku větších ploch či v textilním průmyslu. Dalším parametrem ovlivňující množství přenesené barvy a přizpůsobivost k substrátu je profil těrkového listu. Ostrost hrany těrkového listu určuje množství barvy, které může být nanášeno na potiskovaný materiál. Čím ostřejší je hrana listu, tím méně barvy se přenesou, ale tím ostřejší je vytištěný obraz. Pokud je při tisku použita těrka s otupeným profilem, dochází k tomu, že u vytištěného obrazu jsou rozmazané detaily, což je způsobeno tím, že těrka nestírá barvu z povrchu rovnoměrně a protlačuje příliš velké množství barvy.

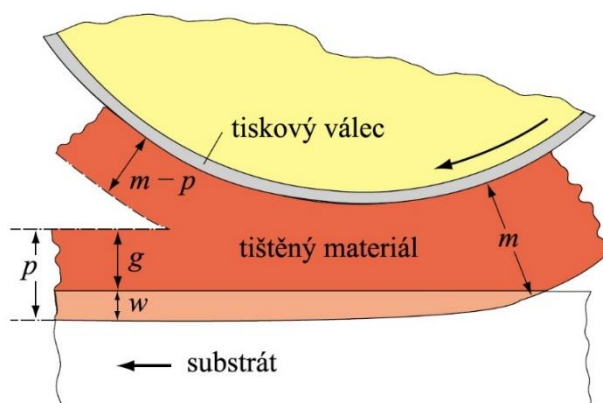
Dalšími parametry, které ovlivňují množství barvy protlačené přes síto jsou přítlak a úhel těrky a nastavení míry odtrhu, což je vzdálenost mezi tiskovou formou a potiskovaným substrátem, dále potom typ používané síťoviny, stupeň napnutí a vlastnosti tiskové barvy³².

2.3.2.4 Přenos tištěného materiálu na substrát

Jakmile dojde ke kontaktu tištěného materiálu se substrátem začne se tištěný materiál (inkoust) rozdělovat mezi tiskový válec a substrát. Toto rozdělování probíhá na základě několika parametrů:

- Rychlost tisku a geometrie uspořádání,
- tloušťka tištěného materiálu (inkoustu) na tiskové válci,
- reologické vlastnosti inkoustu,
- teplota, tlak,
- chemické a fyzikální vlastnosti substrátu a inkoustu (adsorpce, smáčivost, drsnost).

Obecně je přenos inkoustu na substrát ovlivněn adhezními a smáčecími vlastnostmi mezi inkoustem, substrátem a tiskovým válcem, rozdělení tištěného materiálu je znázorněno na Obr. 21.



Obr. 21: Znázornění rozdělení tištěného materiálu³³

Pro přenos tištěného materiálu na substrát byla odvozena Walker-Fetskova rovnice:

$$p = \left(1 - e^{-(a \cdot m)^{r_p}}\right) \cdot \left[w_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-m}{w_0}}\right) + \alpha \cdot \left(m - w_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{-m}{w_0}}\right)\right) \right], \quad (25)$$

kde m je plošná hmotnost tištěného materiálu na tiskovém válci ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), p je plošná hmotnost materiálu na substrátu ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), a je hladkost povrchu ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), w_0 je maximální plošná hmotnost absorbovaného materiálu ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), α je faktor dělení tištěného materiálu mezi substrát a tiskový válec a x_p je přístrojová konstanta, která je bezrozměrná. Tato rovnice je empirická a byla původně sestavena pro knihtisk a obecně vystihuje vztah mezi množstvím inkoustu přeneseného na substrát a množstvím inkoustu na tiskovém válci^{32,33}.

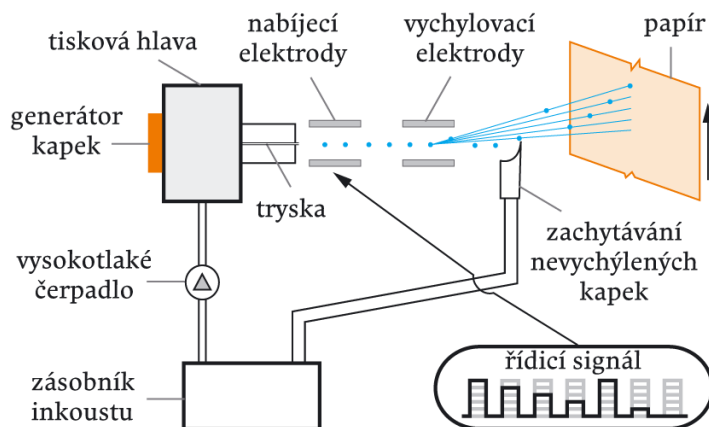
2.3.3 Tiskové techniky bez tiskové formy

Tyto tiskové techniky se od klasických technik liší právě tím, že nevyužívají žádnou tiskovou formu. Díky tomu, že tisk probíhá přímo z digitálních podkladů, které jsou přeneseny do tiskového stroje, můžeme tento typ technik nazvat digitálním tiskem³².

2.3.3.1 Inkjetový tisk

Jedná se o nejjednodušší digitální tiskovou techniku, při které je inkoust přímo vystřikován na potiskovaný materiál. Inkjet se často využívá jako přímá tisková technika, kdy je tisková hlava umístěna nad potiskovaným materiálem. Tisková hlava je tvořena řadou kanálků, do kterých je z jedné strany přiváděn inkoust a z druhé strany je umístěna deska s tryskami. V současné době se rozlišují dva principy řízení tvorby proudu kapek prvním z nich je kontinuální a druhý je drop-on-demand.

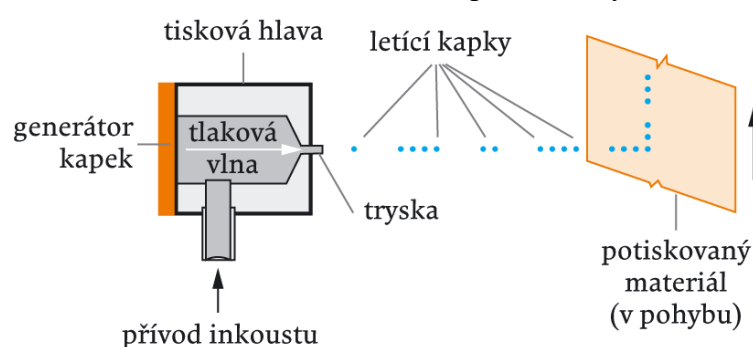
Kontinuální tisk se vyznačuje tím, že při tisku je generován souvislý proud kapek daného objemu. Ze zásobníku je inkoust přiváděn do generátoru kapek, zde díky periodickému tlakovému působení piezoelektrického krystalu jsou vytlačovány kapky mezi dva páry elektrod. Jednotlivé kapky proto mohou být nabité, a tím mohou být vychylovány z přímého směru. Zde jsou možné dva způsoby, jedním z nich je ten, že nabité kapky jsou vychýlené z přímého směru a dopadají na substrát, zatímco nenabité kapky jsou zachycovány a vráceny zpět do zásobníku. Druhá možnost je opačná, nabité kapky jsou vychýleny, zachyceny a vráceny zpět do zásobníku. Na Obr. 22 je zobrazeno schéma kontinuálního inkjetového tisku. Kontinuální tiskové hlavy jsou ve většině případů konstruovány tak, aby pokrývaly celou šířku potiskovaného substrátu.



Obr. 22: Schéma inkjetového kontinuálního tisku³².

Technologie drop-on-demand využívá elektrické impulsy k vystřelení kapek, na rozdíl od kontinuálního tisku jsou vystřelené pouze ty kapky, které mají padnou na substrát a tvoří obraz.

Na Obr. 23 je zobrazeno schéma této tiskové techniky. Při této technologii se využívají trysky o průměru 10–50 μm . Podle způsobu generování kapek inkoustu je možné rozlišit několik typů tisku. Jedním z nich je termální tisk, kde hnací silou pro tvorbu kapek je tlak par vzniklých odpařením rozpouštědla inkoustu. Inkoust je tedy přiváděn do tiskové hlavy, která obsahuje v těsné blízkosti topné tělísko. Dalším typem je piezoelektrický tisk, který využívá obráceného piezoelektrického jevu ke generování kapek inkoustu. Podstatou piezoelektrického jevu je, že se krystal po přivedení napětí elektricky nabije, na rozdíl od toho obrácený piezoelektrický jev využívá změny tvaru či velikosti krystalu po přivedení napětí, avšak bez napětí se krystal vrátí opět do původního tvaru. Po přivedení napětí dojde tedy ke změně tvaru piezoelektrického krystalu, a tím dojde k vytlačení kapky inkoustu. Posledním typem je elektrostatický inkjetový tisk, který zatím není v praxi příliš používaný. V tomto případě se generování a následné vypuzení kapky neděje na základě mechanického nebo tepelného impulsu, ale na základě elektrického pole, které vzniká mezi tiskovou hlavou a potiskovaným materiálem³².



Obr. 23: Schéma generování kapek pro tiskovou techniku drop-on-demand³².

2.3.4 Inkousty vhodné pro materiálový tisk

Jak již bylo zmíněno, tiskové inkousty se svým složením a vlastnostmi liší v závislosti pro jakou tiskovou techniku jsou určeny.

Tiskový inkoust pro flexotisk má obvykle poměrně nízkou viskozitu (50–500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) a to především, protože je důležité co nejlepší vyprazdňování jamek tiskové formy i při poměrně vysokých rychlostech tisku. Často se dodává ve formě koncentrátů a dle potřeby se jeho viskozita upravuje. Nanesené vrstvy se suší odpařením rozpouštědla za zvýšené teploty a touto tiskovou technikou lze nanášet vrstvy s tloušťkou od 0,8–1 μm v suchém stavu.

Hlubotiskové inkousty musí být nízkoviskózní a to hlavně kvůli dokonalému plnění a následnému vyprazdňování jamek hlubotiskového válce i při vysokých rychlostech tisku, proto se hodnota dynamické viskozity pohybuje okolo 50–200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. U hlubotisku lze použít i méně pigmentované barvy, jelikož lze nanést vyšší vrstvu (až 7 μm v suchém stavu).

Sítotiskové inkousty mohou mít tixotropní charakter a viskozita je závislá na typu barvy, požadované tloušťce vrstvy a hustotě síta. Viskozita tiskové barvy tedy může být různá od 1,5–10 $\text{Pa}\cdot\text{s}$. Reologické vlastnosti inkoustu musí být takové, aby se barva dobře roztírala a zároveň dobře procházela přes síťovinu pouze tlakem těrky. Pomocí sítotisku lze nanášet větší vrstvy (1–12 μm), ale je nutné tomu uzpůsobit rychlost schnutí daného inkoustu.

Tiskové inkousty pro inkjet se výrazně liší od inkoustů pro klasické tiskové techniky, především ve viskozitě i v tloušťce nanesené vrstvy. Viskozita se často pohybuje v rozmezí od 5–20 mPa·s a maximální dosažitelná tloušťka vrstvy v suchém stavu je 0,5 μm³².

2.3.5 Reologické vlastnosti inkoustů

U tiskových inkoustů je velice důležitá jejich viskozita, ta určuje kvalitu tisku a do jisté míry může ovlivňovat i používanou tiskovou techniku. Viskozita vyjadřuje rychlost reakce materiálu na působení vnější síly. Obecně lze kapaliny rozdělit na newtonovské a neneutronovské. Pro newtonovské kapaliny platí, že rychlost deformace $\dot{\gamma}$ je přímo úměrná působícímu smykovému napětí σ a platí pro ně následující vztah, kde η_d označuje koeficient dynamické viskozity:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta_d}, \quad (26)$$

Pro neneutronovské kapaliny tato rovnice neplatí, koeficient dynamické viskozity není konstantní, ale je funkcí smykového napětí. Koeficient dynamické viskozity je materiálovou konstantou a její velikost je závislá na relativní molekulové hmotnosti daného materiálu, charakteru mezimolekulových sil a na teplotě. Při zvýšení teploty dojde k velkému snížení viskozity.

Neneutronovské kapaliny, pro které neplatí rovnice (26) mohou být dilatantní nebo pseudoplastické a viskozita je zde nazývána jako zdánlivá viskozita. Zdánlivá viskozita u pseudoplastických kapalin s rostoucím tečným namáháním (roztíráním) klesá, naopak u dilatantních kapalin, u kterých při větší rychlosti deformace zdánlivá viskozita roste.

Pigmentové tiskové inkousty jsou většinou disperzní soustavy, obsahující disperzní prostředí a disperzní podíl (pigment). Jejich viskozita je tedy ovlivněna velikostí i tvarem disperzního podílu, proto využíváme následující veličiny.

Relativní viskozitu η_r , která je dána poměrem viskozit disperzního systému a čistého disperzního prostředí.

$$\eta_r = \frac{\eta_p}{\eta_0}, \quad (27)$$

Inkrement relativní viskozity η_i , udává přírůstek viskozity, vztažený na viskozitu čistého disperzního prostředí.

$$\eta_i = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1, \quad (28)$$

Redukovaná viskozita η_{red} , je poměr inkrementu relativní viskozity k hmotnostní koncentraci disperzního podílu.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_i}{w_i}, \quad (29)$$

Inherentní viskozita η_{inh} , je poměr přirozeného logaritmu relativní viskozity k hmotnostní koncentraci disperzního podílu.

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_r}{w}, \quad (30)$$

Vnitřní viskozita neboli limitní viskozitní číslo $[\eta]$, je společná limita redukované viskozity a inherentní viskozity pro nekonečné zředění.

$$[\eta] = \lim_{w \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{w \rightarrow 0} \eta_{\text{inh}} \quad (31)$$

U tiskových inkoustů je důležitá jeho konzistence, která se velmi často ověřuje pomocí výtokového pohárku. Dalším velmi důležitým parametrem je tixotropie nebo reopexie, tedy časová závislost působení neměnicího se napětí nebo deformace. Tixotropní kapaliny vykazují při stálém zatížení pokles viskozity v čase, ale pokud je napětí odstraněno, kapalina se opět vrátí na původní hodnotu viskozity. Naopak reopexie vykazuje zvýšení viskozity při vložení napětí na danou kapalinu, to v praxi velmi sťažuje například přenos a štěpení barvy mezi tiskovou formou a substrátem^{32,34}.

2.3.6 Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky

Volba správné tiskové techniky a následná kvalita materiálového tisku je závislá na mnoha parametrech, ale nejdůležitějším parametrem je viskozita tiskového inkoustu. Stanovení viskozity daného inkoustu je možné za použití výtokového kelímku, ten se naplní až po okraj testovanou kapalinou a změří se čas, za který kapalina vyteče ven. Výtokový čas se poté dosadí do rovnice a vypočte se viskozita daného roztoku.

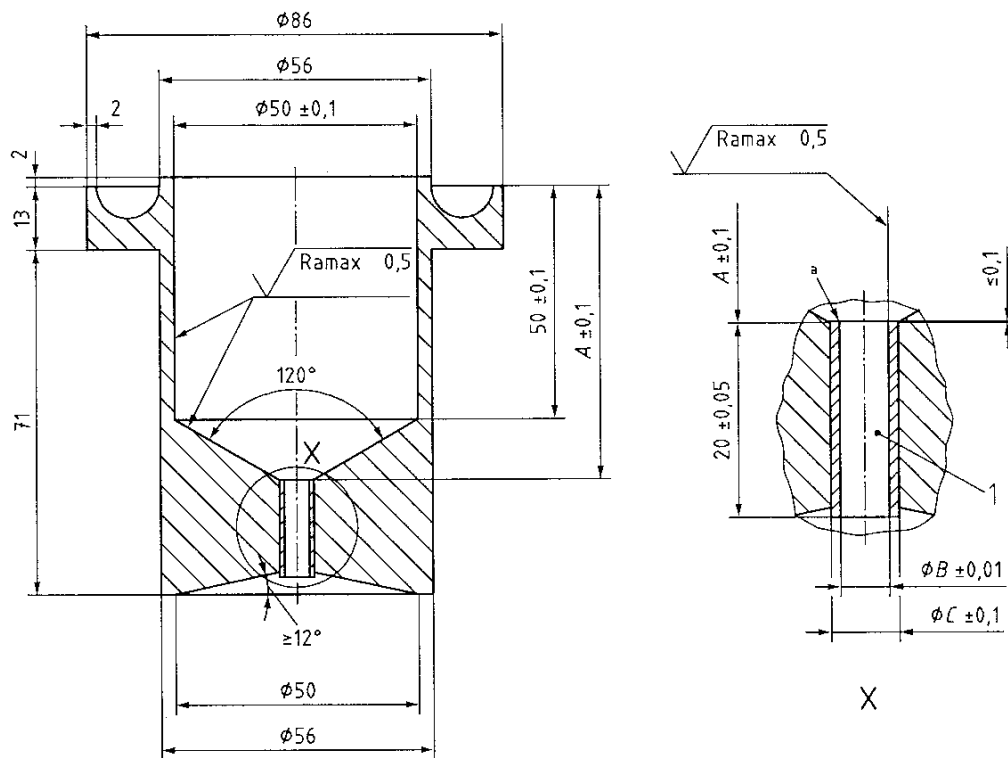
Tento postup je podrobně rozepsán a standardizován pomocí ČSN EN ISO 2431 Nátěrové hmoty – Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky. Tato metoda určování výtokových časů je omezena pouze na roztoky, které se při tečení chovají podobně nebo stejně jako newtonovské kapaliny. Tento předpoklad snižuje možnost použití této metody v praxi, ale přesto se často využívají pro kontrolní testování či pro kontrolu správné konzistence nátěru pro nanášení. Tato metoda testování je nevhodná pro tixotropní látky, které vykazují jiné výtokové časy v závislosti na době promíchávání. Tato norma nezahrnuje výtokové pohárky s vyměnitelnými tryskami, protože nespĺňují úzké tolerance pro přivádění zkoušeného materiálu k trysce, ale zahrnuje výtokové kelímky s tryskami o průměru 3, 4, 5 a 6 mm.

Výtoková doba, která by se měla ideálně pohybovat v rozmezí od 30–100 s, je normou definována, jako doba, která uplyne od okamžiku, kdy zkoušený materiál začne vytékat z otvoru naplněného výtokového pohárku, do okamžiku, kdy se proud vytékajícího materiálu poprvé přeruší. Newtonovský tok označuje způsob tečení materiálu, při kterém se poměr smykového napětí ke smykové rychlosti, při konstantní teplotě, nemění s časem ani se smykovou rychlostí. Nenevtonovský tok naopak označuje tok, při kterém se poměr smykové rychlosti a smykového napětí, při konstantní teplotě, mění buď s časem anebo se smykovou rychlostí. Kinematická viskozita je poměr dynamické viskozity k hustotě kapaliny.

Norma dále specifikuje teplotu, za které je možné měřit výtokový čas zkoušeného materiálu, a to na teplotu (23±0,5 °C), ale umožňuje experiment provádět i při jiné, dohodnuté teplotě. Výtokový kelímek i zkoušený materiál musí být temperován na požadovanou teplotu a musí být zabráněno průvanu.

Výtokový pohárek je vyroben z odolného materiálu, který nepodléhá korozi a ani samotné zkoušené materiály na něj nepůsobí. Tryska výtokového pohárku je vyrobena z korozivzdorné

oceli nebo slinutého karbidu. Vnitřní povrch kelímku i trysky musí být dokonale hladký, protože jakákoli nerovnost by mohla nepříznivě ovlivnit tok zkoušeného materiálu. Nákres výtokového kelímku je znázorněn na Obr. 24. V Tab. 3 jsou přesně specifikovány rozměry jednotlivých částí výtokového pohárku v závislosti na používané výtokové trysce.



Obr. 24: Schéma výtokového pohárku (rozměry jsou uváděné v milimetrech, a RAMAX udává drsnost v mikrometrech)³⁵

Tab. 3: Hodnoty pro výtokové pohárky s různými tryskami³⁵.

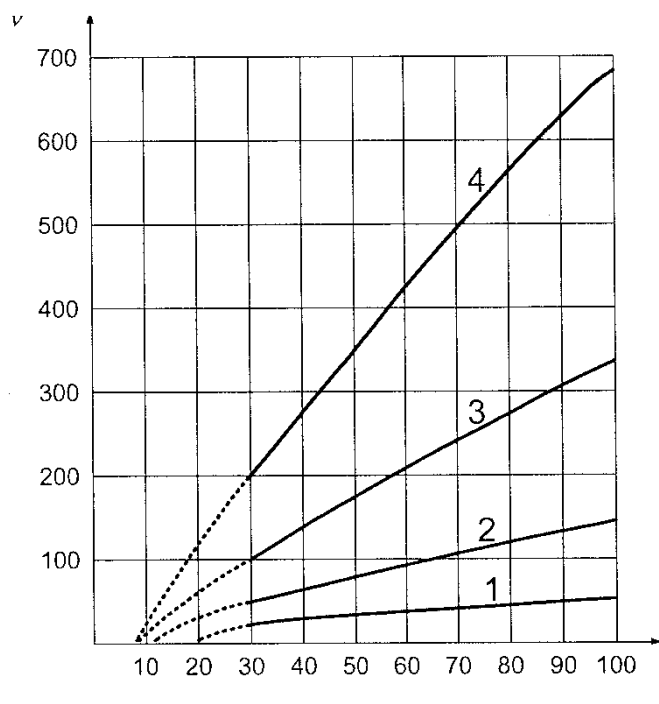
Rozměr	Hodnoty pro výtokové pohárky s tryskou o daném průměru			
	3 mm	4 mm	5 mm	6 mm
A	63	62,7	62,4	62,1
B	3	4	5	6
C	5	6	7	8

Nejdůležitějším rozměrem je vnitřní průměr výtokové trysky, jelikož výtoková doba je nepřímo úměrná čtvrté mocnině tohoto rozměru. V Tab. 4 jsou pro vybrané výtokové trysky vedeny přepočty mezi změřeným výtokovým časem a kinematickou viskozitou.

Tab. 4: Přepočítání mezi změřeným výtokovým časem a kinematickou viskozitou³⁵.

Výtoková tryska	Výtoková doba t_v (s)	Kinematická viskozita ν_k ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
3 mm	$t_v = \frac{\nu_k}{0,89} + \sqrt{451,5 + \left(\frac{\nu_k}{0,89}\right)^4}$	$\nu_k = 0,443 \cdot t_v - \frac{200}{t_v}$
4 mm	$t_v = \frac{\nu_k}{2,74} + \sqrt{146,0 + \left(\frac{\nu_k}{2,74}\right)^4}$	$\nu_k = 1,37 \cdot t_v - \frac{200}{t_v}$

Na Obr. 25 jsou znázorněny přepočítací křivky pro jednotlivé výtokové trysky. Pro výtokovou trysku s průměrem 3 mm platí křivka s číslem 1 a pro výtokovou trysku s průměrem 4 mm, křivka 2.



Obr. 25: Převodní křivky pro výtokové pohárky s průměrem 3, 4, 5 a 6 mm³⁵.

Samotný postup zkoušky je poté poměrně jednoduchý, pro zkoušený materiál je nutné vybrat výtokový kelímek s takovým průměrem výtokové trysky, jejíž výtokový čas je v rozmezí mezi 30–100 s.

Před začátkem měření výtokového času je potřebné výtokový pohárek umístit do stojanu a zcela ho vyrovnat. Poté se výtokový otvor uzavře prstem a pohárek se naplní dobře promíchaným roztokem bez bublin. Plnění pohárku musí být pomalé, aby nedocházelo k tvorbě bublin. Pohárek je nutné naplnit až po okraj tak, aby docházelo k přetékání do žlábků. Vzniklý meniskus se musí odstranit buď stěrkou anebo rovným sklíčkem, kterým se táhne přes okraj výtokového pohárku.

Pod výtokový pohárek se umístí sběrná nádoba tak, aby vzdálenost mezi výtokovou tryskou a hladinou nasbíraného roztoku nikdy nebyla menší než 10 cm. Poté se sejme prst z výtokové trysky a ve stejném okamžiku se začne měřit čas, který se zastaví při prvním přerušení proudu v blízkosti výtokového otvoru.

Po prvním přibližném testování se provede druhé testování, které bude probíhat velmi podobně, ale po naplnění výtokového kelímku se zkoušený roztok nechá po dobu 60 s v kelímku a teprve poté dojde k odečtu výtokového času. Pokud se hodnoty výtokového času mezi prvním a druhým testováním liší o více než 10 % jedná se o neneutronovskou kapalinu, a tudíž není vhodné pro tento vzorek používat výtokový pohárek.

Samotné zkoušky se provádí dvakrát až třikrát, mimo ověření newtonovského toku vzorku, a výsledky prvních dvou měření se nesmí lišit více než o 5 %. Pokud je chyba větší, musí dojít k dalšímu testování, pokud se třetí čas neliší od některého z předchozích dvou o více než 5 %, pak se odlehlá hodnota vyloučí a výtokový čas se stanoví jako aritmetický průměr³⁵.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, zařízení a software

3.1.1 Chemikálie

- TiO₂, 35% suspenze ve vodě, COC, s.r.o.
- Acid Red 1, Sigma Aldrich
- Krystalová violet, Sigma Aldrich
- Bromkresolová zeleň, Sigma Aldrich
- Roztok polymeru A (RP_A)
- Kalibrační činidlo A (KČ_A)
- Kalibrační činidlo B (KČ_B)
- Kalibrační činidlo C (KČ_C)
- Kalibrační činidlo D (KČ_D)
- Kalibrační činidlo F (KČ_F)
- Deionizovaná voda, FCH VUT v Brně
- Lak CH
- Fotoaktivní látka A
- Fotoaktivní látka B
- Fotoaktivní látka C
- Ethanol

3.1.2 Zařízení

- Odstředivka EBA 30, Hettich
- Elektrické míchadlo ER 10
- Skleněné kuličky ($d = 2$ mm), Merci
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.
- Komora pro sluneční simulace Q-SUN Xe-1-B, Xenon Test Chamber
- Spektrometr Eye-One Pro, Gretag Macbeth
- Analytické váhy Entris, Sartalex
- Natahovací pravítko dle Bakera Elcometer 3520/1, Gamin s.r.o.
- Materiálová R2R tiskárna SmartCoater SC 17, Coatema
- Automatický aplikátor vrstev TQC, Gamin s.r.o.
- Povrchově ošetřená PET folie Tenolan, Fatra a.s.
- UV LED zdroj UVLUX285-HL-3, Roithner LaserTechnik
- Lampa se 4 výbojkami Sylvania LYNX 11 W
- Vlákňový spektrometr Red Tide USB650UV, Ocean Optics

3.1.3 Software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Origin 7.5
- Key Wizard, Gretag Macbeth
- Vision 64
- OceanView, Ocean Optics

3.2 Příprava fotokatalytického UV dozimetru

3.2.1 Příprava roztoků barviv

Před přípravou kompozic byly nejprve připraveny zásobní nasycené roztoky používaných barviv ve vodě. Mezi používaná barviva patří Acid Red 1 a Krystalová violeť. Potřebná část barviva byla nasypána do vody a rozpuštěna. Poté byl tento roztok nalit do zkumavek a následně odstředován při 5 000 otáčkách za minutu po dobu 5 minut. Po dokončení od-středování byl injekční stříkačkou odebrán supernatant a roztok byl přenesen do zásobní lahve.

3.2.2 Příprava kompozic

Byly připravovány dva druhy kompozic obsahující redoxní barvivo a oxid titaničitý. Nejprve byla připravena kompozice obsahující pouze samotné barvivo Acid Red 1. Poměrové složení této kompozice je zobrazeno v Tab. 5. Jednotlivé složky byly do kompozice přidávány v přesném pořadí. Podle tohoto návodu byla připravena i druhá kompozice obsahující směs dvou barviv Acid Red 1 a Krystalové violeti. Hmotnostní složení je znázorněno v Tab. 6. I tato kompozice byla dále kalibrována rozdílným poměrem obou barviv.

Tab. 5: Hmotnostní složení jednotlivých složek v kompozici obsahující samotné barvivo Acid Red 1.

Vzorek	TiO ₂	RP_A	KČ_A	KČ_B	KČ_C	Roztok Acid Red 1	Voda
AR_T_100_neředěná_1	100	100	94	15,6	5	9	33

Tab. 6: Hmotnostní složení jednotlivých složek v kompozici obsahující směs Acid Red 1 a Krystalové violeti.

Vzorek	TiO ₂	RP_A	KČ_A	KČ_B	KČ_C	Roztok Acid Red 1	Roztok Krystalové violeti	Voda
AR_KV_4_100	100	100	94	15,6	5	5	5	32
AR_KV_4_100_1	100	100	94	15,6	5	7	3	32
AR_KV_4_100_2	100	100	94	15,6	5	8	3	31
AR_KV_4_100_3	100	100	94	15,6	5	9	3	30

Nejprve byl navážen roztok barviv, poté byla přidána voda a TiO₂, poté bylo přidáno Kalibrační činidlo C, Roztok polymeru A, Kalibrační činidlo A, a nakonec Kalibrační činidlo B. Po přidání každé ze složek byla kompozice promíchána skleněnou tyčinkou. Po smíchání roztoku barviv, vody a TiO₂ byly, kvůli lepší adsorpci molekul barviva na jednotlivé částice TiO₂, do kompozice přidány skleněné kuličky o průměru 2 mm a celá směs byla míchána 10 minut elektrickým míchadlem ER 10. Poté byly do kompozice přidány zbylé složky a opět byla celá kompozice míchána po dobu 10 minut elektrickým míchadlem ER 10. Skleněné kuličky

byly do kompozice přidávány kvůli dobrému promíchání jednotlivých složek a rozrušení agregátů TiO₂.

3.3 Příprava vzorků acidobazického UV dozimetru I

3.3.1 Příprava kompozice

Nejprve byl připraven výchozí Lak A, tak že v Erlenmayerově baňce o objemu 1 litr bylo v 350 ml Kalibračního činidla D rozpuštěno 150 g Akrylátové pryskyřice A. Baňka byla umístěna na magnetické míchadlo a teplota byla udržována zhruba na 50 °C. Pryskyřice byla do Kalibračního činidla D vsypávána po velmi malých dávkách, vždy až po úplném rozpuštění předchozí dávky. Po rozpuštění celého množství Akrylátové pryskyřice A bylo do směsi vmícháno 3 g Kalibračního činidla C, 1 g Kalibračního činidla F. Poté byla celá směs doplněna do 1 litru ethanolem.

Tab. 7: Úprava složení kompozice BKZ.

Vzorek	Lak A (ml)	Lak D (ml)	Bromkresolová zeleň (mg)	FL_A (mg)	KČ_F (mg)
BKZ_původní	30	0	45	380	0
BKZ_1	30	0	45	510	20
BKZ_2	30	0	45	510	0
BKZ_3	30	0	45	380	10
BKZ_4	30	0	45	510	40
BKZ_5	30	0	45	575	0
BKZ_6	0	30	45	380	15
BKZ_7	0	30	45	380	0

Stejným způsobem byl připraven Lak D, do kterého nebylo přidáno Kalibrační činidlo F.

Takto připravený lak byl potom používán k namíchání kompozic, 30 ml Laku A bylo smícháno se 45 mg Bromkresolové zeleni a Fotoaktivní látkou A. Dále byl zkoumán vliv přídavku Fotoaktivní látky A (FL_A) a Kalibračního činidla F (KČ_F) do kompozice. Přesné složení kompozic je uvedeno v

Tab. 7, kde množství KČ_F představuje pouze přídavek k množství, které je již obsažené v Laku A. Kompozice BKZ_původní byla převzata od projektového partnera. Připravené kompozice byly pomocí natahovacího pravítka dle Bakera za použití automatického aplikátoru TQC nanoseny na koronou ošetřenou fólii v tloušťce mokré vrstvy 60 μm.

3.4 Příprava vzorků acidobazického UV dozimetru II

3.4.1 Příprava roztoku barviva

Nejprve byl připraven zásobní roztok barviva Bromkresolové zeleně (BKZ) tak, že 0,1671 g barviva bylo rozpuštěno v 10 ml ethanolu. Barvivo bylo odváženo na analytických vahách a bylo rozpuštěno v ethanolu. Kvůli dokonalému rozmíchání byla zásobní lahev s barvivem dána do ultrazvukové lázně na 10 minut.

3.4.2 Příprava kompozic

Následně byly připraveny kompozice, které obsahovaly 1 hmotnostní díl roztoku barviva, 20 hmotnostních dílů Laku CH, různé množství 5 % nebo 10 % roztoku Fotoaktivní látky C v ethanolu a přídavek Kalibračního činidla F. Fotoaktivní látka C byla namíchána ve dvou koncentracích proto, aby při větším přídavku nedocházelo k velkému naředění kompozice, v tabulce jsou pro přehlednost uvedeny hmotnostní díly 5 % roztoku. Všechny složky kompozice byly naváženy na analytických vahách a promíchány tyčinkou. Poměrové složení těchto kompozic je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 8: Hmotnostní složení kompozic BI.

Vzorek	Lak CH	FL_C 5 % roztok	Roztok barviva BKZ	KČ_F (mg)
BI_4	20	2	1	60
BI_2	20	4	1	60
BI_10	20	6	1	60
BI_6	20	8	1	60
BI_5	20	10	1	60
BI_7	20	12	1	60

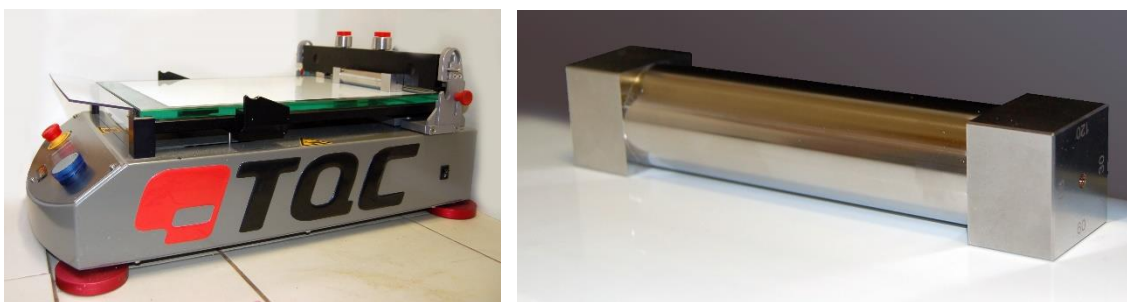
Připravené kompozice byly nanášeny na PET fólii pomocí natahovacího pravitka dle Bakera, za použití automatického aplikátoru TQC, v tloušťce mokré vrstvy 90 µm, následně byly usušeny při 100 °C v sušárně a ozařovány pod UV LED zdrojem.

3.5 Tisk kompozic

Po namíchání každé kompozice byla vždy ověřena konzistence pomocí výtokového kelímku s výtokovou tryskou č. 4. Bylo postupováno přesně podle ISO normy ČSN EN ISO 2431, která je uvedena v kapitole 2.3.6.

3.5.1 Natahovací pravítko dle Bakera

Zkušební kompozice byly natahovány pomocí natahovacího pravítka dle Bakera za použití automatického aplikátoru TQC (Obr. 26). Natahovací pravítko dle Bakera je válcový aplikátor se čtyřmi aplikačními stranami a různé definované tloušťce výsledné mokré vrstvy. Automatický aplikátor umožňuje aplikovat film na povrch tak, aby bylo zajištěno přesné a rovnoměrné nanesení a byla tím vyloučena chyba, která by mohla vzniknout při nanášení ruční metodou. Mezi vzniklé chyby patří např. chybná rychlost, směr nebo tlak, tyto chyby je automatický přístroj schopen eliminovat a tím zvyšovat opakovatelnost nanášení. Přístroj byl nastaven tak, aby rychlost nanášení byla $0,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a formát substrátu byl nastaven na velikost A4.

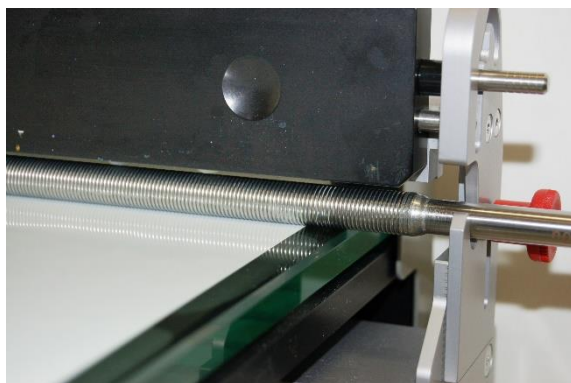


Obr. 26: Automatický aplikátor filmu TQC a natahovací pravítko dle Bakera.

Touto metodou byly nanášeny zkušební kompozice všech dozimetrů, které jsou v této práci popsány a poté i finální fotokatalyticky aktivní kompozice obsahující barvivo Acid Red 1 a Krystalovou violet.

3.5.2 Mayerova tyč

Některé z připravených kompozic byly natahovány pomocí Mayerovy tyče opět za použití automatického aplikátoru filmu TQC. Mayerova tyč je z nerezové oceli a je tvořena z tyče, na které je navinutý drát. Drážky mezi cívkami určují přesné množství nanášeného materiálu a nanášená tloušťka mokré vrstvy je přímo úměrná průměru použitého drátu. Při samotné aplikaci dochází k nanášení ovrstvovací kapaliny v jednotlivých pruzích, které jsou od sebe vzdálené o průměr drátu. Díky povrchovému napětí dojde téměř okamžitě ke spojení jednotlivých pruhů do souvislé a hladké vrstvy. Mayerova tyč byla upevněna do automatického aplikátoru TQC (Obr. 27) a rychlost nanášení byla nastavena $0,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ a formát substrátu na velikost A4.



Obr. 27: Mayerova tyč upevněná v automatickém aplikátoru filmu TQC.

3.5.3 Materiálový tisk

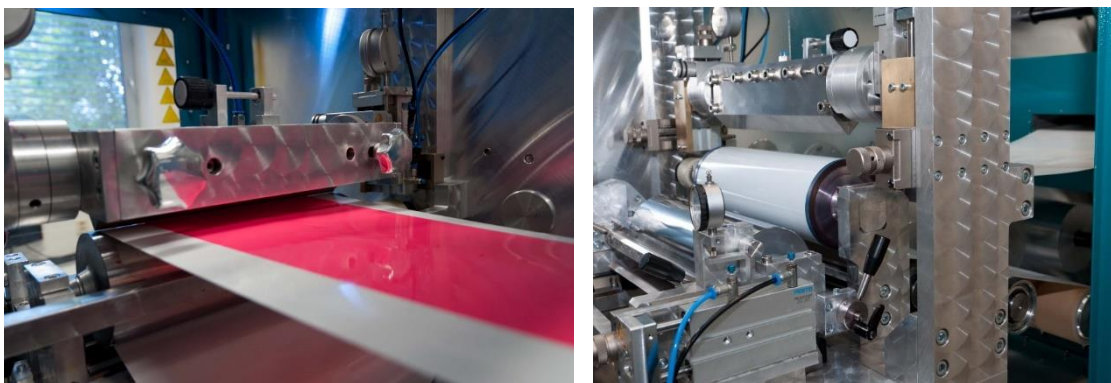
3.5.3.1 Ovrstvovací metoda slot-die

Finální kompozice, které obsahovaly barviva Acid Red 1 a Krystalovou violet' byly nanášeny pomocí materiálového tisku na R2R tiskovém stroji. Mezera mezi slotem a válcem byla vždy nastavena na 200 μm , a tisková rychlost byla měněna v rozmezí 0,2–0,4 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Tlak, kterým byla ovrstvovací kapalina tlakována do slotu byl v rozmezí 0,2–0,3 bar, sušárna byla nastavena na 150 $^{\circ}\text{C}$ s výkonem sníženým na 80 %, napětí na PET fólii 60 N a výkon koronovací jednotky byl nastaven na 30 %.

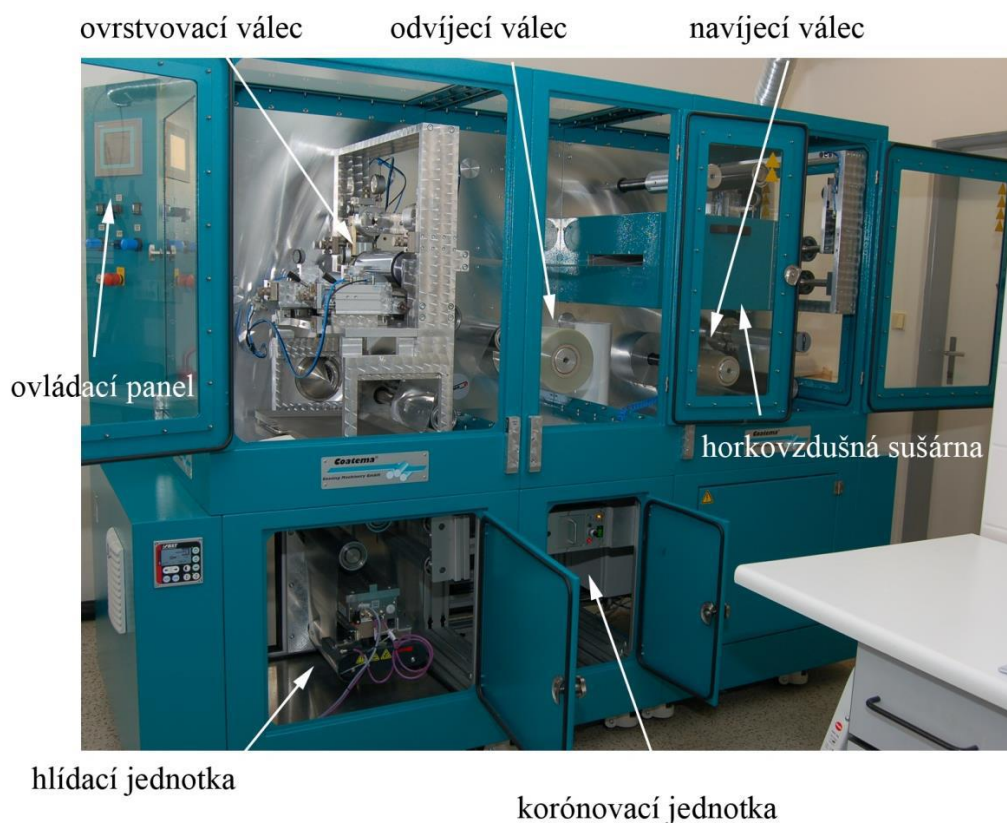
Touto ovrstvovací technikou byly nanášeny i vrstvy kompozice BKZ_původní, která byla připravena projektovým partnerem. Mezera mezi slotem a válcem byla opět 200 μm a tisková rychlost byla v rozmezí 0,4–0,6 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, tlak byl nastaven na 0,06–0,09 bar. Další nastavené parametry byly napětí na PET fólii 60 N, sušárna 150 $^{\circ}\text{C}$ s výkonem sníženým na 80 % a výkon koronovací jednotky 25 %.

3.5.3.2 Ovrstvovací metoda hladkými válci

Kompozice BKZ_původní byla ovrstvována i pomocí hladkých válců, způsobem, kdy se brodicí a tlakový válec otáčejí stejným směrem. Rychlost tisku, tedy rychlost otáčení tlakového válce byla nastavena na 0,2 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ a rychlost otáčení brodicího válce byla nastavena na 2 a 5 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Mezera mezi válci byla 0,07 mm, sušárna byla nastavena na 120 $^{\circ}\text{C}$ s výkonem 80 % a napětí na PET fólii 60 N.



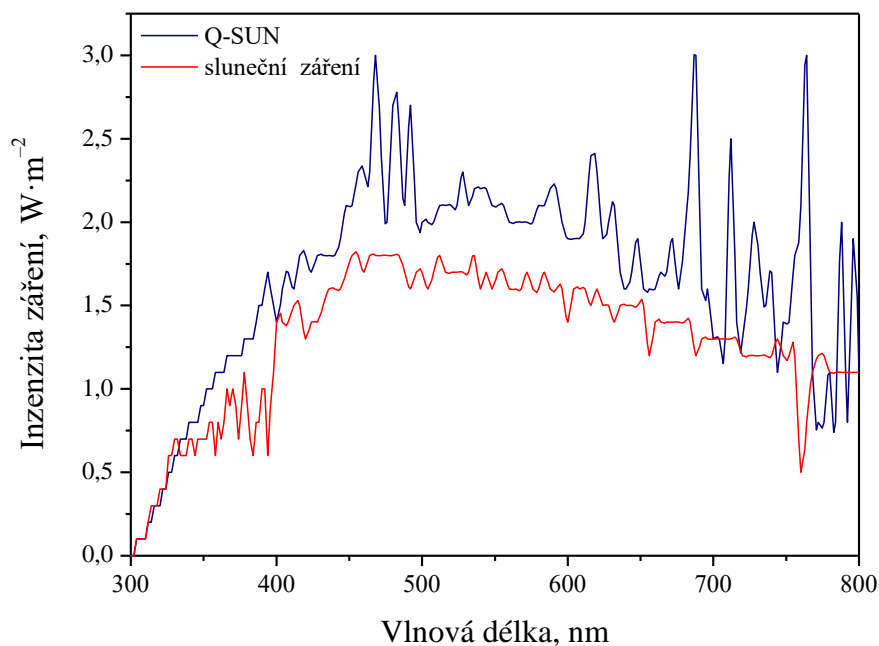
Obr. 28: Uspořádání tiskových jednotek v materiálovém R2R stroji.



Obr. 29: Fotografie tiskového R2R stroje.

3.6 Ozařování dozimetřů v Q-SUN

Po usušení byly zkušební pásky ozařovány ve sluneční komoře Q-SUN s xenonovou výbojkou, komora simuluje sluneční záření pomocí dvou filtrů. Za použití outdoorového filtru lze simulovat venkovní sluneční záření, zatímco pomocí indoorového filtru lze nasimulovat sluneční záření dopadající do místnosti přes sklo, jelikož se odfiltruje část UVB spektra. V této práci byl použit outdoorový filtr. Na přístroji se nastavuje hodnota intenzity ozáření pro jednu vlnovou délku, zde je to pro 340 nm $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, což odpovídá intenzitě slunečního záření při jasné obloze v poledne v našich zeměpisných šířkách. Ostatní vlnové délky jsou proporcionálně dopočítány tak, aby byla zachována podoba se slunečním spektrem. Celková intenzita záření ve sluneční komoře je rovna integrálu přes všechny vlnové délky. Na Obr. 30 je znázorněno spektrum slunečního záření ve srovnání se spektrem v Q-SUN. Teplota v komoře byla nastavena na $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorčky byly ozařovány v jednotlivých 16-ti minutových intervalech po 1 SED. SED je zkratka pro standardní erytemální dávku (Standard Erythema Dose) a odpovídá dávce záření $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ v rozsahu vlnových délek 280–400 nm (viz kap. 2).



Obr. 30: Porovnání spektra slunečního záření a v Q-SUN s outdoorovým filtrem.

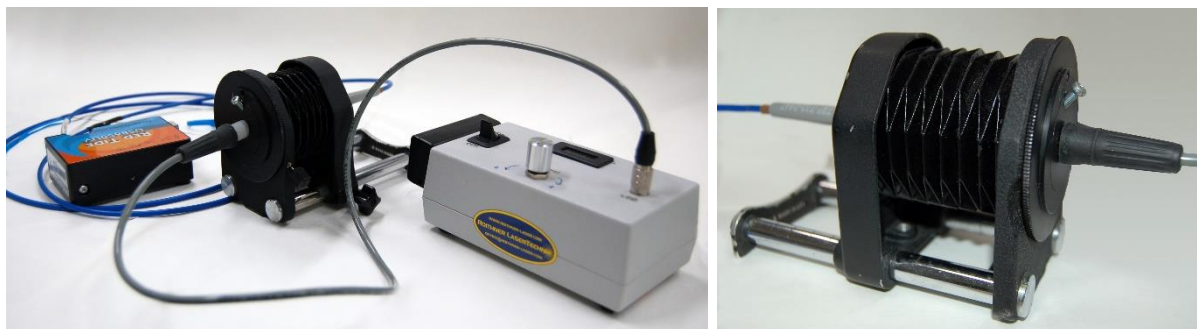


Obr. 31: Fotografie sluneční komory Q-SUN.

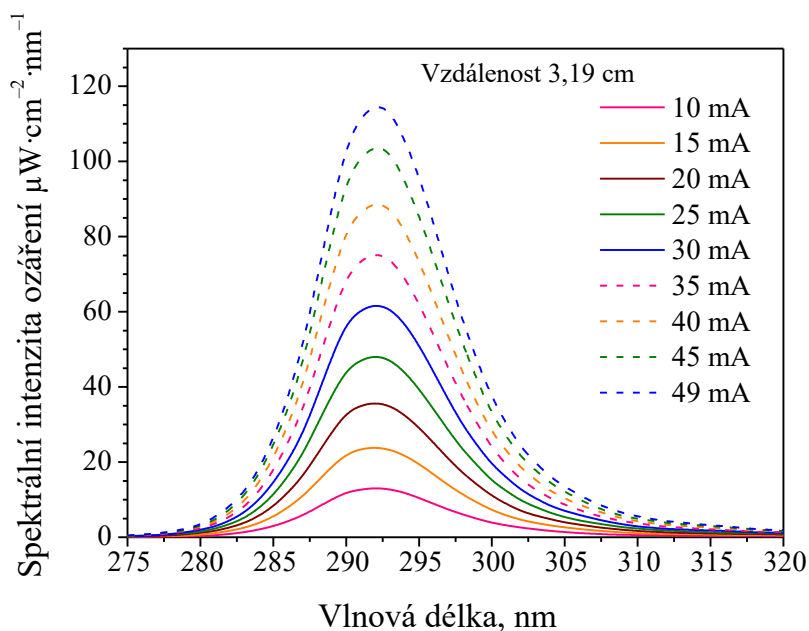
3.7 Ozařování dozimetrů UV LED zdrojem

Po usušení byly nanosené vrstvy ozařovány UV LED zdrojem (UVLUX285-HL-3) s maximem emise při 292 nm. Nejprve byla proměřena spektrální intenzita ozáření použitého zdroje v závislosti na procházejícím proudu (Obr. 33) a na vzdálenosti od ozařované plochy. Při měření spektrální intenzity v závislosti na vzdálenosti byl nastaven konstantní procházející proud na 20 mA, při proměřování spektrální intenzity v závislosti na procházejícím proudu byla nastavena konstantní vzdálenost 3,19 cm mezi zdrojem záření a kosinovým

sběračem optického vlákna spektrofotometru. Tato vzdálenost byla dále použita i při ozařování vzorků v reaktoru. Měření bylo provedeno ve světlotěsném měchu, s přesně nastavitelnou vzdáleností LED zdroje od kosinového sběrače vlákna spektrofotometru. Spektrofotometr byl kalibrován na absolutní hodnoty spektrální intenzity ozáření Obr. 32.



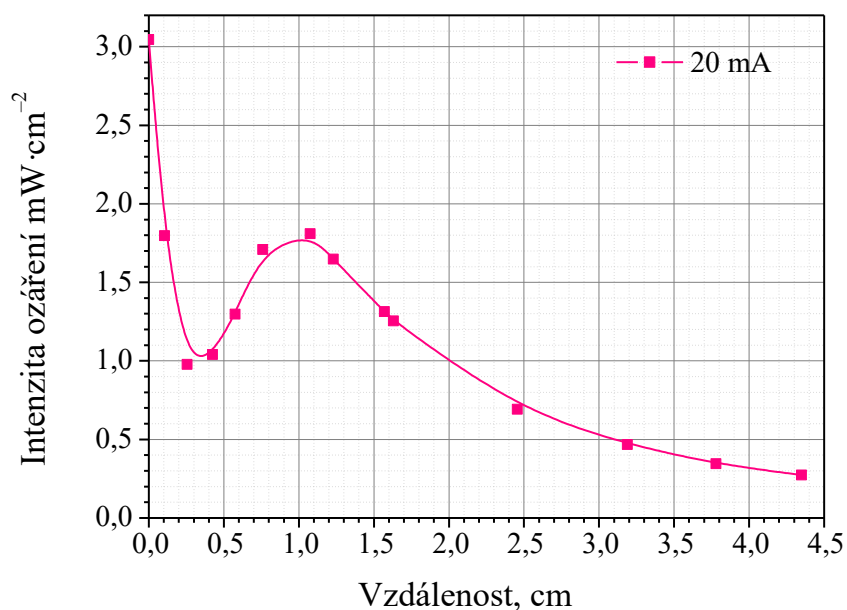
Obr. 32: Schéma měření intenzity UV LED zdroje.



Obr. 33: Závislost spektrální intenzity ozáření na vlnové délce při různém procházejícím proudu.



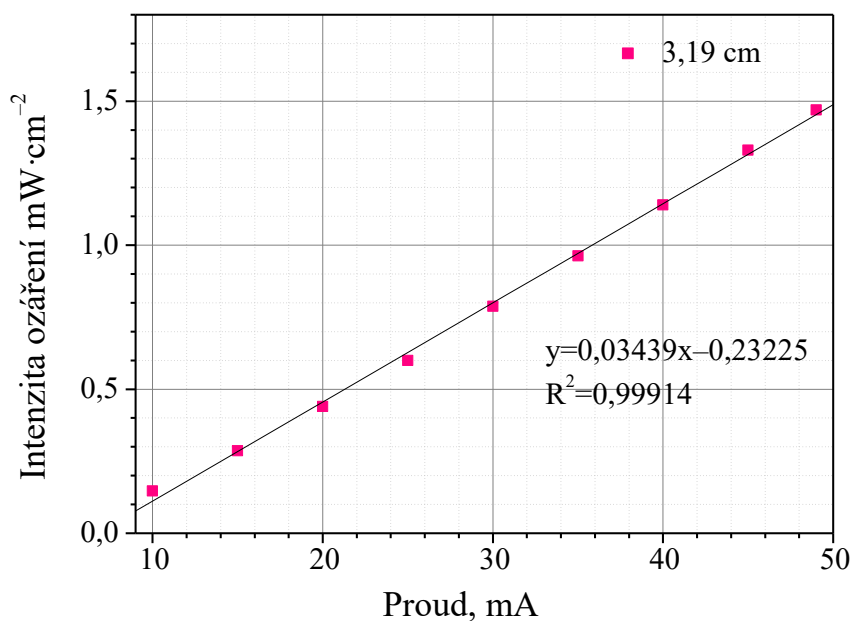
Obr. 34: Schéma ozařování vzorků pod UV LED zdrojem



Obr. 35: Závislost intenzity ozáření na vzdálenosti při konstantním procházejícím proudu.

Naměřená spektrální intenzita ozáření byla nejprve integrována v rozsahu vlnových délek od 275–320 nm a vypočtená intenzita ozáření byla vynesena do grafu, ze kterého je patrné, že intenzita ozáření je závislá na vzdálenosti mezi diodou a optickým vláknem. Maximální intenzita ozáření byla naměřena ve vzdálenosti 1,1 cm a poté se zvyšující se vzdáleností klesala (Obr. 35).

Následně byla spočtena intenzita ozáření pro konstantní vzdálenost 3,19 cm a měnící se proud, opět integrací spektrální intenzity ozáření před vlnové délky v rozsahu 275–320 nm. Tím bylo zjištěno, že závislost maxima spektrální intenzity ozáření při procházejícím proudu 10–50 mA je lineární stejně tak, jako závislost intenzity ozáření od 275–320 nm na procházejícím proudu od 10–50 mA (Obr. 36).



Obr. 36: Závislost intenzity ozáření na procházejícím proudu při konstantní vzdálenosti 3,19 cm.

3.8 Měření spekter

U jednotlivých ozářených vzorků byla proměřena jejich reflektance a barvové souřadnice $L^*a^*b^*$ pomocí spektrofotometru. Naměřená data byla zaznamenána do programu Excel. Pomocí programu KeyWizard byl spektrofotometr nastaven na 2° pozorovatele a osvětlení D50. Celé spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 380–730 nm. Spektrofotometr byl nejprve nakalibrován na bílou standardní podložku a poté byly všechny vzorky měřeny na stále stejné bílé kachličce. Každý vzorek byl měřen po každém intervalu ozáření na stejném místě, které bylo vyznačeno kroužkem.

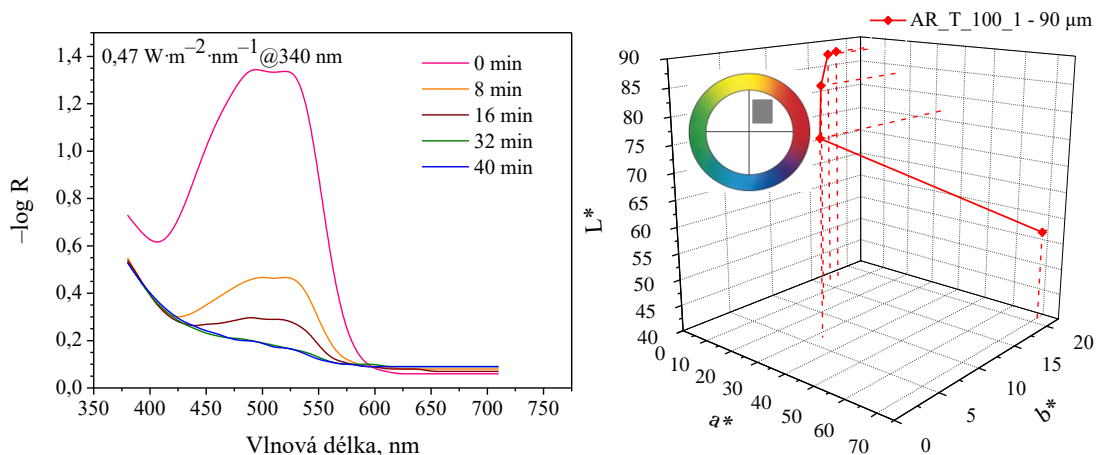
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Fotokatalytický UV dozimetr

U všech vzorků byla naměřena reflektanční spektra, hodnoty reflektancí byly logaritmicky přepočteny na výraz $-\log R$, který za určitých podmínek lze uvádět jako spektrální optickou hustotu. Vzhledem na rozptyl světla v měřené vrstvě je však vhodnější uvádět tuto veličinu jako $-\log R$.

Pro vytvoření optického dozimetru bylo již dříve vybráno azobarvivo Acid Red 1 a Krystalová violet' především proto, že dochází k jejich odbarvování pomocí UV záření a jsou stálá při viditelném záření. Barevná změna je okem viditelná a je nevratná. V předchozích experimentech byly prováděny různé kalibrace této kompozice pomocí změny poměru jednotlivých látek obsažených v kompozici, tato práce je ale zaměřena pouze na výslednou kalibraci pomocí změny poměru barviv, které je uvedeno v Tab. 5 a Tab. 6.

Po nanesení výsledné kompozice na PET folii byl vzorek usušen a dán ozařovat do sluneční komory Q-SUN. Po ozáření každého intervalu byla proměřena reflektance a následně byly z naměřených dat zpracovány grafy, které ukazují závislost poklesu hodnoty $-\log R$ na vlnové délce při jednotlivých časových intervalech. Tyto kompozice byly ozařovány v 8 minutových intervalech, což odpovídá dávce ozáření 0,5 SED, aby byl průběh celé reakce lépe zachycen.

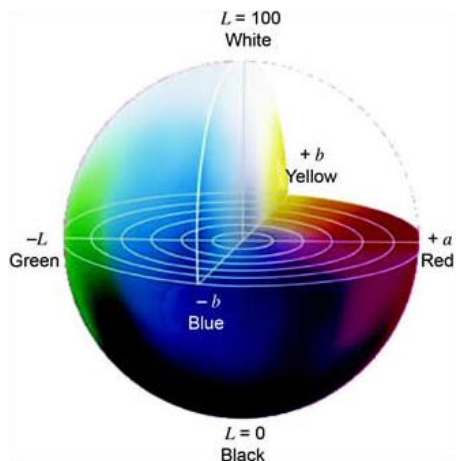


Obr. 37: Degradace kompozice AR_T_100_1 (90 μm) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Na Obr. 37 jsou uvedena spektra kompozice AR_T_100_1, tloušťka vrstvy zde byla 90 μm a jedná se o kompozici, která obsahuje samotné barvivo Acid Red 1 (AR). Z těchto spekter je patrné, že k úplnému vyblednutí kompozice došlo po 32 minutách (2 SED) a dále již k blednutí nedocházelo. Největší pík neozářené kompozice je patrný při 530 nm, což odpovídá červené barvě. Po prvním intervalu ozáření došlo ke snížení tohoto píku, tím se ozářená vrstva jevila jako růžová a po dalším intervalu došlo k úplnému odbarvení a výsledná barva vrstvy byla žlutá. Změna barvy kompozice byla způsobena tím, že po ozáření vrstvy UV zářením došlo k rozrušení azo-vazby a následně vzniku nízkomolekulových bezbarvých produktů (viz kap. 2.2.2.6).

Na stejném obrázku vpravo jsou znázorněny barevné souřadnice $L^*a^*b^*$ kompozice. Osa a^* znázorňuje barevnou změnu od zelené ($-a^*$) po červenou ($+a^*$) a osa b^* popisuje barevnou změnu od modré ($-b^*$) po žlutou ($+b^*$). Osa L^* vyjadřuje měrnou světlost, hodnota $L^*=100$

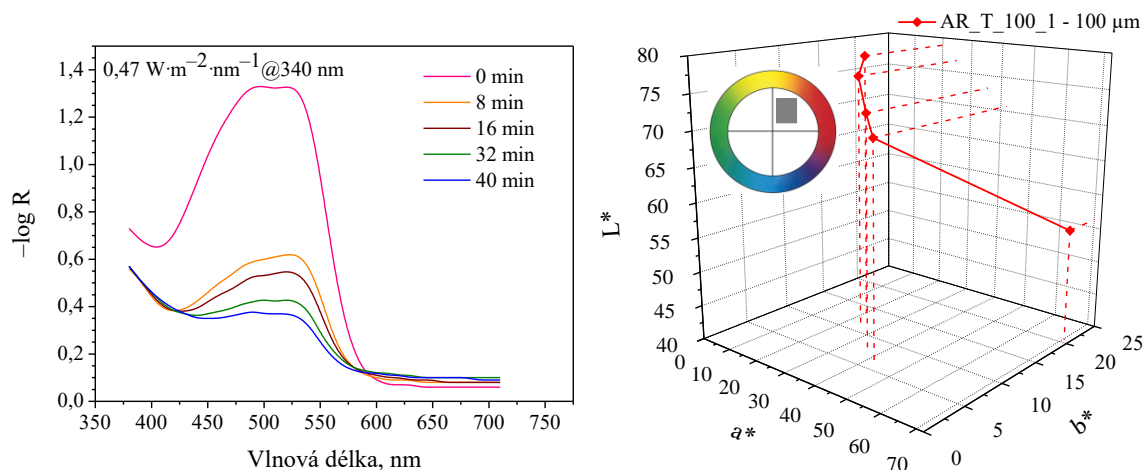
odpovídá bílé a $L^*=0$ černé barvě. V grafu je vložen malý obrázek, který vyjadřuje řez prostorem $CIE L^*a^*b^*$ a šedým obdélníkem je naznačena poloha bodů odpovídajícím barevné změně vzorků. Na Obr. 38 je znázorněn barvový prostor $CIE L^*a^*b^*$, tento barvový prostor byl navržen tak, aby bylo možné jej považovat za uniformní a bylo tedy možné vyhodnocovat barevné rozdíly.



Obr. 38: Barvový prostor 1976 $CIE L^*a^*b^*$.

Rozdíl dvou barev v barvovém prostoru $CIE L^*a^*b^*$ se nazývá rozdílem barev CIE 1976 a značí se ΔE^*_{ab} a vypočítá se podle vztahu (32).

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (32)$$

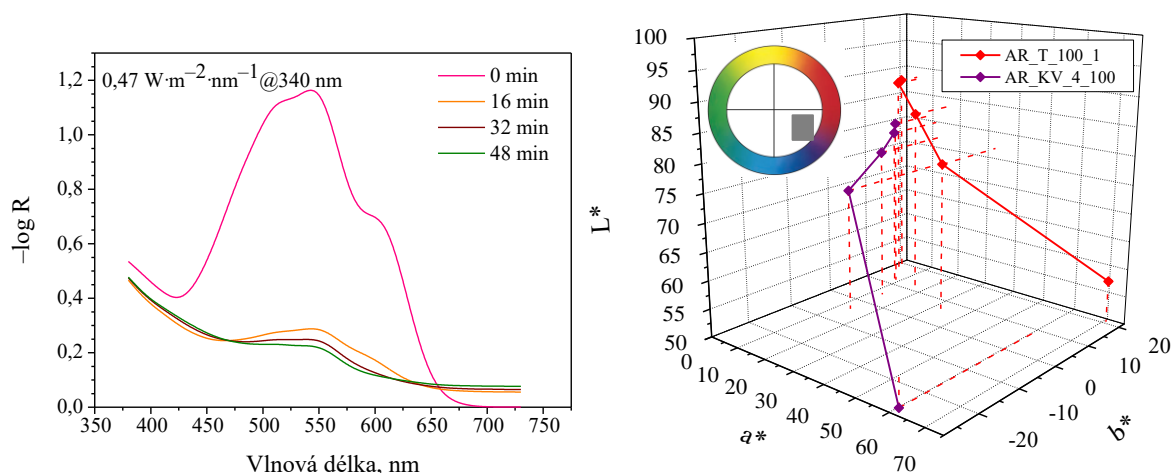


Obr. 39: Degradace kompozice AR_T_100_1 (100 μm) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Stejná kompozice byla nanášena i v tloušťce vrstvy 100 μm pomocí Mayerovy tyče a její spektra jsou uvedena na Obr. 39. Z naměřených spekter je patrné, že k blednutí kompozice docházelo postupně. Po 16 minutách byla ozářená vrstva růžová, ale po dalších intervalech ke změně barvy nedocházelo a ani po 40 minutách nedošlo k úplnému odbarvení výsledné vrstvy na žlutou barvu. Z toho lze usoudit, že pokud je natažená vrstva této kompozice větší než 90 μm , není při námi zvoleném obsahu TiO_2 precizně kalibrovatelná a okem rozpoznatelná barevná změna je zaručena jen při správné tloušťce nanášené vrstvy.

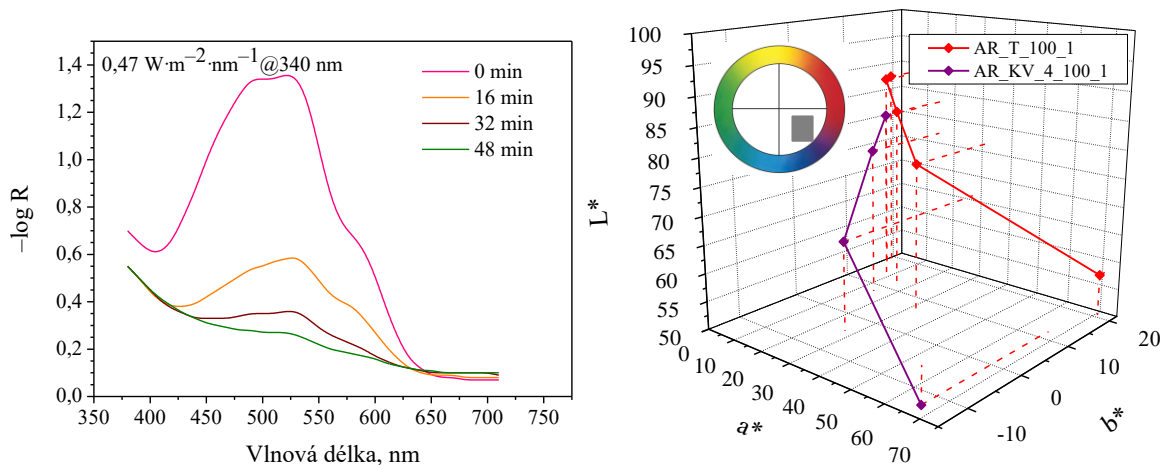
Na stejném obrázku vpravo je opět znázorněn graf barvových souřadnic $L^*a^*b^*$ pro stejnou kompozici. V grafu jsou zobrazené dvě křivky, červená odpovídá $L^*a^*b^*$ hodnotám kompozice AR_T_100, tedy kompozici obsahující samotné červené barvivo, tato kompozice byla použita jako referenční, aby byl patrný barevný posun, druhá křivka již znázorňuje danou kompozici. Opět byl přidán malý obrázek se souřadnicemi a^* a b^* pro lepší orientaci v barvovém prostoru.

Pro lepší barevný odstín bylo k barvivu Acid Red 1 přidáno druhé barvivo Krystalová violet a byla připravena kompozice AR_KV_4_100. Smícháním těchto dvou barviv vznikl fialový odstín vrstvy, který se po ozáření odbarvil do světle žluté barvy. Tato barevná změna je patrná i z naměřených spekter, která jsou znázorněna na Obr. 40. Neozářená vrstva absorbuje ve vlnových délkách $\lambda_{\max} = 550\text{--}630\text{ nm}$, což odpovídá zelené až oranžové barvě, proto je výsledná barva neozářené kompozice fialová. Z Obr. 40 je patrné, že barva výsledné vrstvy se změnila již po 16 minutách a dále se již neměnila. K úplné degradaci obou barviv tedy došlo již při dávce ozáření 1 SED.



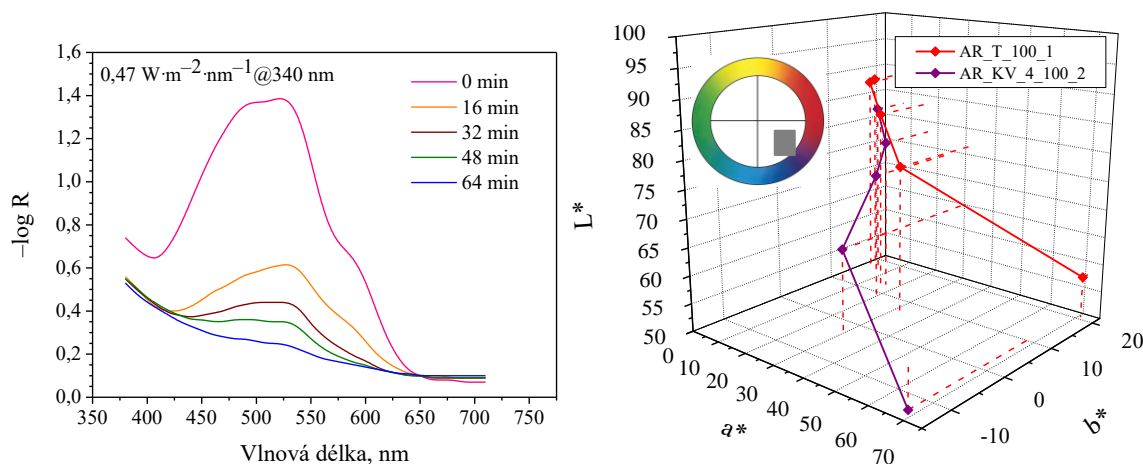
Obr. 40: Degradace kompozice AR_KV_4_100 ($90\ \mu\text{m}$) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Z naměřených spekter je patrné, že barevná změna této kompozice byla velmi rychlá, a proto byla provedena postupná kalibrace zvyšováním obsahu barviva Acid Red 1 podle Tab. 6. Jelikož byl snížen obsah barviva Krystalová violet a zvýšen obsah Acid Red 1 byla barva výsledné vrstvy spíše růžovo-fialová.



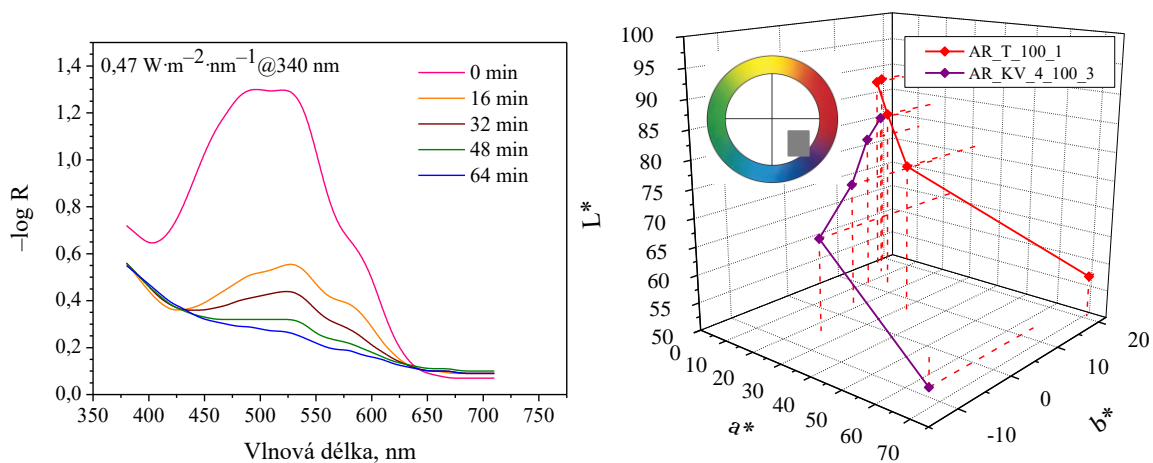
Obr. 41: Degradace kompozice AR_KV_4_100_1 ($120 \mu\text{m}$) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Na Obr. 41 jsou naměřená spektra kompozice AR_KV_4_100_1, tloušťka výsledné vrstvy byla $120 \mu\text{m}$. V této kompozici byl změněn poměr barviv oproti původní kompozici AR_KV_4_100, obsah Krystalové violeti byl snížen na 3 hmotnostní díly a hmotnostní díly Acid Red 1 byly zvýšeny na 7. Na naměřených spektrech lze pozorovat, že oproti původní kompozici (Obr. 40) se blednutí nanesené vrstvy zpomalilo. Je však důležité upozornit, že v tomto případě se jedná o tloušťku vrstvy $120 \mu\text{m}$, zde však zvýšením tloušťky vrstvy nedocházelo ke stejnému problému s blednutím.



Obr. 42: Degradace kompozice AR_KV_4_100_2 ($120 \mu\text{m}$) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Obr. 42 zobrazuje naměřená spektra kompozice AR_KV_4_100_2, u které bylo množství barviva Acid Red 1 zvýšeno na 8 hmotnostních dílů. Z grafu je patrné, že opět došlo ke zpomalení blednutí výsledné vrstvy a až po čtvrtém intervalu došlo k úplnému vyblednutí vrstvy. Na obrázku vpravo je opět zobrazen graf barvových souřadnic $L^*a^*b^*$ pro stejnou kompozici a byl opět přidán malý obrázek se souřadnicemi a^* a b^* pro lepší orientaci v barvovém prostoru.



Obr. 43: Degradace kompozice AR_KV_4_100_3 (120 μm) a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Jelikož zvyšování hmotnostních dílů barviva Acid Red 1 viditelně zpomalovalo blednutí, byla připravena kompozice AR_KV_4_100_3, která obsahovala 9 hmotnostních dílů daného barviva. Změřená spektra jsou zobrazena na Obr. 43 a opět je vidět, že barevná změna byla přidávkem barviva Acid Red 1 zpomalena.

Složení kompozice AR_KV_4_100_3 bylo vybráno jako výsledné, protože docházelo ke správné barevné změně a jednotlivé intervaly byly od sebe dobře okem rozpoznatelné.

4.2 Reciproční testy

U všech připravených kompozic bylo provedeno testování platnosti zákona reciprocity, který říká, že chemický účinek absorbovaného záření je roven součinu intenzity ozáření E a času t podle vztahu (2). Pomocí tohoto vztahu byla vypočtena dávka ozáření H . Pokud je zachován zákon reciprocity, potom budeme-li ozařovat vzorek vyšší intenzitou kratší čas a nebo budeme-li ozařovat nižší intenzitou delší čas, bude dávka ozáření stejná, a proto i barevná změna ozářených vzorků bude stejná. Tento zákon je ovšem zachován pouze v lineární části kinetické křivky.

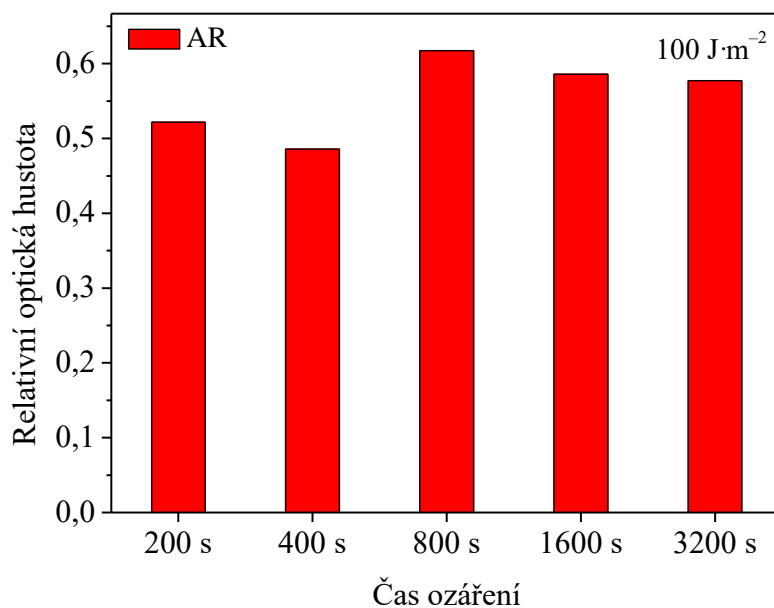
4.2.1.1 Ozařování pod lampou se zářivkami Sylvania

Reciproční test byl proveden pod lampou se zářivkami Sylvania, protože bylo potřeba velmi nízké hodnoty intenzity ozáření, kterou již nelze na sluneční komoře Q-SUN nastavit. Hodnoty intenzity ozáření a času, po který ozařování probíhalo, jsou uvedeny Tab. 9.

Tab. 9: Hodnoty intenzit a časů ozáření pro reciproční test pod lampou se zářivkami Sylvania.

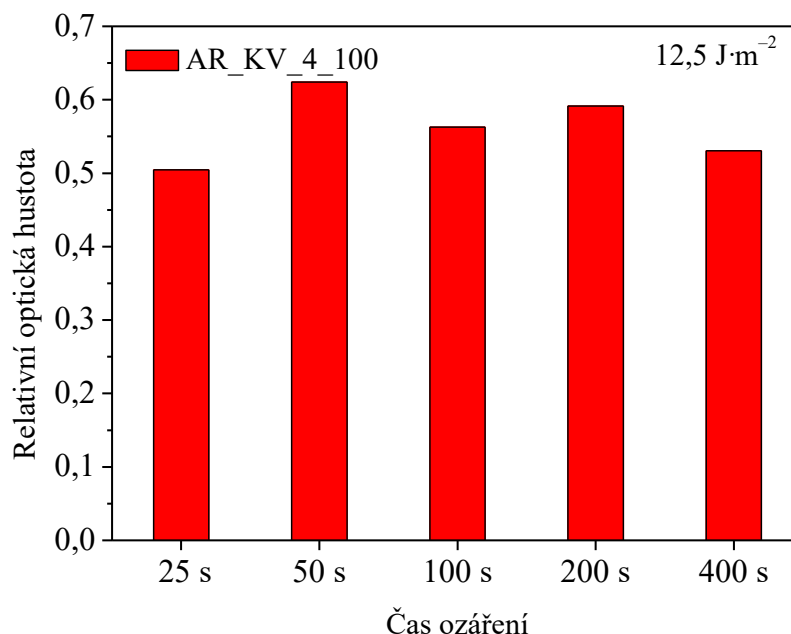
$H = 12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		$H = 100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$	
E ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	t (s)	E ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	t (s)
0,5	25	0,5	200
0,25	50	0,25	400
0,125	100	0,125	800
0,063	200	0,063	1600
0,031	400	0,031	3200

Jednotlivé dávky ozáření byly voleny tak, aby po prvním intervalu ozáření relativní optická hustota vzorku neklesla pod polovinu své původní hodnoty v λ_{max} , čímž by měla být zaručena platnost recipročního zákona, jelikož bychom se měli pohybovat v lineární části kinetické křivky. Nejprve byla zvolena dávka $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, která byla použita na kompozici obsahující samotné barvivo Acid Red 1 (Obr. 44), jelikož ta bledla nejpomaleji, což bylo zjištěno při ozařování v Q-SUN. Z grafu je patrné, že rozdíl relativních optických hustot je menší než 10 %, jedná se tedy o malou chybu měření, ale reciproční test byl potvrzen.



Obr. 44: Reciproční test pod lampou se zářivkami Sylvania pro dávku ozáření $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Kompozice AR_KV_4_100 byla ozařována dávkou $12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, což je zobrazeno na Obr. 45. Z něho je zřejmé, že chyba relativní optické hustoty je menší než 10 %, což naznačuje, že reciproční test je potvrzen.



Obr. 45: Reciproční test pod lampou se zářivkami Sylvania pro dávku ozáření $12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

4.3 Tisk výsledné kompozice

Všechny testovací kompozice byly nanášeny na koronou ošetřenou PET fólii pomocí natahovacího pravítka dle Bakera za použití automatického aplikátoru TQC. Po úplném vyladění obou kompozic AR_T_100_1 a AR_KV_4_100_3 byly tištěny ovrstvovací metodou slot-die. Tato metoda se nejprve jevila jako vhodná, jelikož obě kompozice vykazovaly vyšší viskozitu (výtokový čas vždy okolo 1 minuty, měřeno výtokovým kelímkem s tryskou o průměru 4 mm). Později se tato metoda ovšem neukázala vhodná pro kompozice založené na oxidu titaničitém, protože docházelo ke změně viskozity kompozice během tisku a při pneumatickém dávkování do jednotky slot-die nebylo možné udržet přesnou tloušťku vrstvy 120 μm po delší dobu tisku.

Po natištění byly výsledné vrstvy ozařovány ve sluneční komoře Q-SUN v časovém intervalu 16 minut, což odpovídá dávce 1 SED. Vzorky byly ozařovány 8 minutách, aby byl celý průběh reakce lépe zachycen. Po ozáření bylo zjištěno, že jednotlivé intervaly nejsou od sebe okem rozpoznatelné a celý proces odbarvování je pomalejší než u testovacích vzorků. Výsledné blednutí všech vrstev je závislé nejen na přesném složení, ale také na tloušťce vrstvy, což bylo potvrzeno již při testování kompozic. Na R2R tiskovém stroji je absence tlakového kompenzátoru, jednotky, která by byla schopná udržet stálý tlak a chybí i in-line spektrofotometrická jednotka, pomocí které by bylo možné udržet a kontrolovat konstantní tloušťku vrstvy, nebyly vrstvy připravené touto metodou vždy se stejnou tloušťkou, a proto i blednutí každé z vrstev bylo rozdílné.

Proto k nanášení výsledných vrstev bylo používáno pouze natahovací pravítko dle Bakera s použitím automatického aplikátoru TQC, kde je možné spolehlivě kontrolovat tloušťku nanášené vrstvy.

Jelikož tato práce vznikala v rámci projektu TA 03010548, jehož výstupem bylo nalezení optimálního složení kompozic, tisk a následná propagace těchto vzorků mezi širší veřejnost.

Natištěné vzorky byly rozdávány veřejnosti v rámci akce Noc vědců na FCH VUT v Brně. Finální balení obsahovalo 3 testovací proužky, UV kartu a příbalový leták, který uživatele seznamuje s přesným návodem použití.

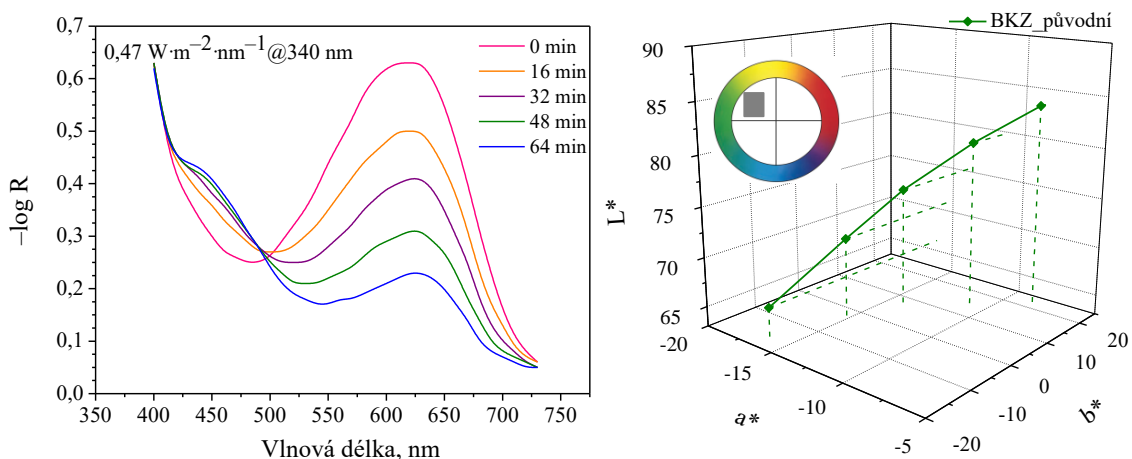


Obr. 46: Finální balení fotokatalytického UV dozimetru.

4.4 Acidobazický UV dozimetr I

Druhým typem optického dozimetru, který byl připraven, byl dozimetr založený na fotochemické reakci, schopné produkovat intermediát, který reaguje s barvivem. Kompozice byly připraveny podle

Tab. 7, jen kompozice BKZ_původní byla převzata od projektového partnera z projektu TA 03010548. Připravené vzorky byly usušené v sušárně a opět byly exponovány ve sluneční komoře Q-SUN. Po ozáření každého intervalu byla proměřena reflektance, a jako v předchozím případě byly z naměřených dat zpracovány grafy závislosti poklesu hodnoty $-\log R$ na vlnové délce při jednotlivých časových intervalech. Výsledné vrstvy byly ozařovány v 16 minutových intervalech, tedy po 1 SED.

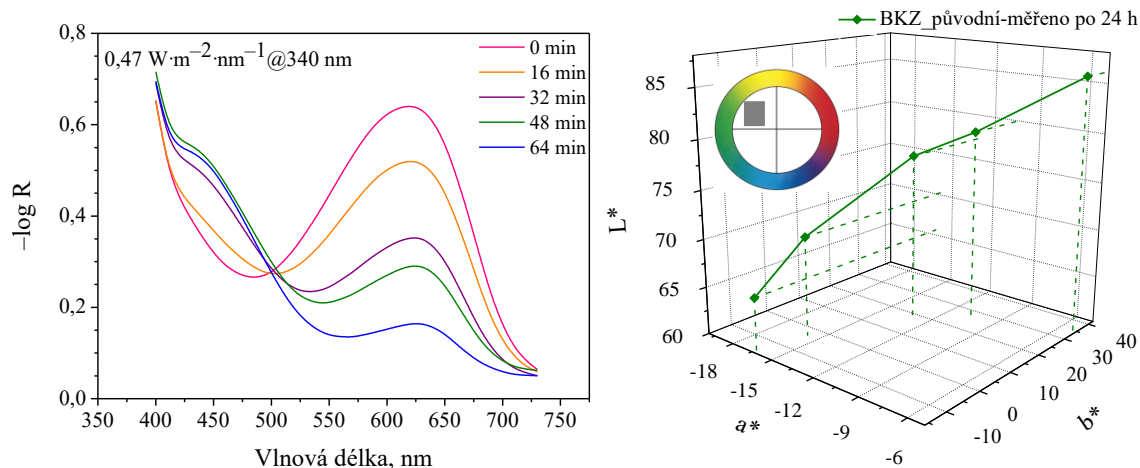


Obr. 47: Spektrální změna kompozice BKZ_původní a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Na Obr. 47 jsou zobrazena spektra kompozice BKZ_původní. Ze spekter je patrné, že změna barvy nanesené vrstvy je postupná, ale nedochází k úplné barevné změně až do žluté barvy. Barva neozářené vrstvy je modro-zelená a po jednotlivých intervalech ozáření dochází ke

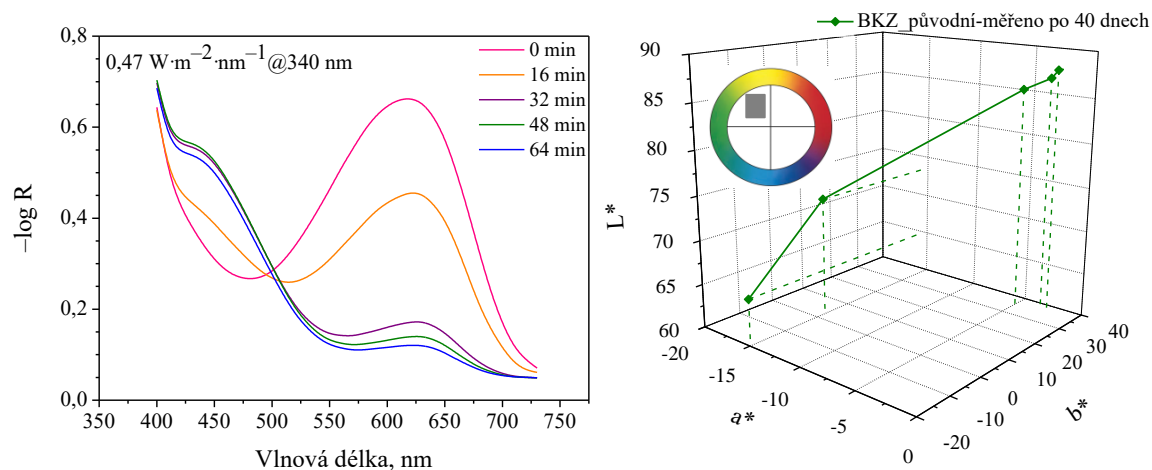
změně barvy přes zelenou do zeleno-žluté barvy. Na tomto obrázku vpravo jsou znázorněny barvové souřadnice $L^*a^*b^*$ a opět je vložen malý obrázek, který vyjadřuje pouze osy a^* a b^* a má pouze informativní charakter. I z tohoto grafu je vidět, že jednotlivé barevné změny jsou postupné, ale velmi malé.

Po proměření byl ozářený vzorek uložen na temné a suché místo a jednotlivá ozářená políčka byla znovu změřena druhý den, spektrum je zobrazeno na Obr. 48. Z grafu je patrné, že výsledná barva kompozice je více žlutá a jednotlivé intervaly jsou od sebe lépe rozpoznatelné.



Obr. 48: Spektrální změna kompozice BKZ_původní a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích, měřeno druhý den.

Jelikož spektra byla velmi rozdílná byl tento postup zopakován ještě jednou a vzorek BKZ_původní byl opět uložen na temné a suché místo a byl změřen znovu po 40 dnech, spektra jsou zobrazena na Obr. 49 a je z nich zřejmé, že barva kompozice se opět změnila více do žlutá a okem rozpoznatelné byly nyní pouze první tři intervaly.



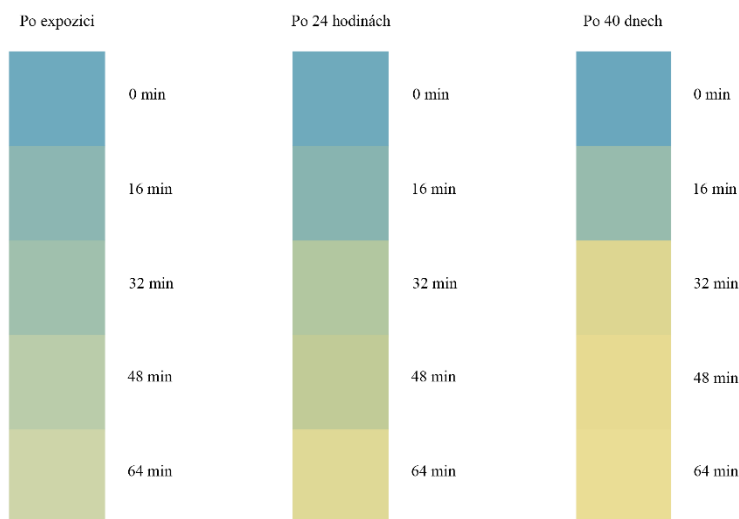
Obr. 49: Spektrální změna kompozice BKZ_původní a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích, měřeno po 40 dnech.

Postupná změna barvy kompozic může být způsobena difúzí produktů fotolýzy fotoaktivních reaktantů, které vznikají v průběhu reakce. Jelikož jsou změny barvy mezi

jednotlivými měřeními velmi výrazné, byly spočteny barvové odchylky vztažené k měření ihned po expozici, které jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10: Vypočtené barvové odchylky vztažené k měření ihned po expozici.

BKZ_původní		
Čas	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)
0 min	1,39	1,93
16 min	1,11	6,88
32 min	11,53	32,00
48 min	10,71	25,49
64 min	13,37	11,35



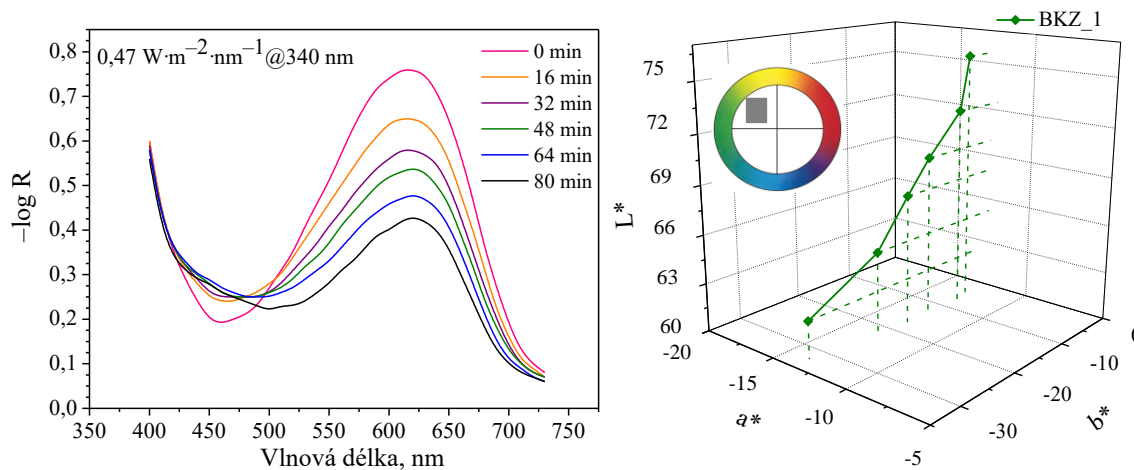
Obr. 50: Porovnání barevných změn kompozice BKZ_původní.

Jelikož jednotlivé intervaly u kompozice BKZ_původní byly ihned po ozáření špatně okem rozpoznatelné a projeví se až následující den, byly připraveny další kompozice, u kterých byl měněn poměr Kalibračního činidla F a Fotoaktivní látky A. Po expozici všech kompozic bylo nejprve ověřeno, že všechny reakce probíhají podle reakce nultého řádu a následně byly vypočteny rychlostní konstanty, které jsou uvedené v Tab. 11.

Tab. 11: Vypočítané rychlostní konstanty a jejich chyby pro jednotlivé kompozice.

Vzorek	Lak A (ml)	Lak D (ml)	Bromkresolová zeleň (mg)	FL_A (mg)	KČ_F (mg)	Rychlostní konstanta (min^{-1})	SE (min^{-1})
BKZ_původní	30	0	45	380	0	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$0,35 \cdot 10^{-3}$
BKZ_1	30	0	45	510	20	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
BKZ_2	30	0	45	510	0	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$
BKZ_3	30	0	45	380	10	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \cdot 10^{-3}$
BKZ_4	30	0	45	510	40	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \cdot 10^{-3}$
BKZ_5	30	0	45	575	0	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-3}$
BKZ_6	0	30	45	380	15	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$0,36 \cdot 10^{-3}$

Nejprve byla připravena kompozice BKZ_1, která obsahovala o 130 mg více FL_A a o 20 mg více KČ_F než kompozice BKZ_původní, spektrum této kompozice je zobrazeno na Obr. 51. Z grafu je patrné, že rychlost reakce této kompozice se výrazně zpomalila, což dokazuje i hodnota rychlostní konstanty reakce, která je zhruba o polovinu menší než pro původní kompozici. Jednotlivé intervaly jsou od sebe velmi obtížně rozpoznatelné a ani po časovém intervalu 80 minut nedošlo k úplné změně barvy z modré do žluté.



Obr. 51: Spektrální změna kompozice BKZ_1 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

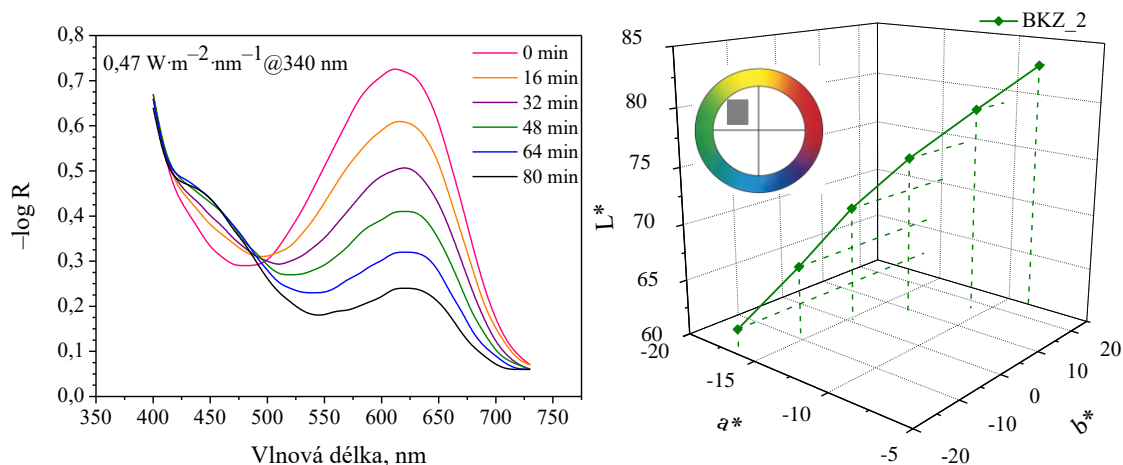
Vzorek byl opět uložen na temné a suché místo a spektra byla znovu proměřena po 24 hodinách a po 40 dnech. Opět byly spočteny barvové odchylky, které byly vztaženy k měření ihned po expozici. Hodnoty barvových odchylek pro jednotlivé kompozice jsou uvedeny v Tab. 12. Bylo zjištěno, po 24 hodinách došlo opět ke změně barvy oproti měření hned po expozici, ale barevný posun je rovnoměrnější než u původní kompozice, kde barvové odchylky nabývaly větších hodnot. Dále je vidět, že barvová odchylka po 40 dnech je téměř shodná s barevnou odchylkou po 24 hodinách.

Tab. 12: Vypočtené barvové odchylky všech kompozic, vztažené k měření ihned po expozici.

Čas	BKZ_1		BKZ_2		BKZ_3		BKZ_4		BKZ_5	
	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)	ΔE_{ab}^* (24 h)	ΔE_{ab}^* (40 d)
0 min	4,14	4,12	6,68	7,50	3,22	2,76	2,86	3,47	1,43	1,24
16 min	6,65	7,97	3,12	4,69	9,04	7,18	3,58	3,64	2,46	6,33
32 min	10,59	10,77	3,94	4,58	5,77	9,37	4,91	4,58	4,17	21,01
48 min	3,38	7,18	5,20	6,41	6,27	6,65	5,09	4,65	3,91	15,70
64 min	9,36	12,00	2,50	7,07	7,80	2,67	6,42	6,35	9,42	19,78
80 min	11,06	11,70	3,08	8,83	5,13	3,40	4,32	3,07		

Na Obr. 52 jsou znázorněna spektra kompozice BKZ_2, tato kompozice obsahovala pouze o 130 mg více FL_A. Barevná změna této kompozice byla opět z modro-zelené do žluto-zelené, a barevná změna jednotlivých exponovaných intervalů zůstala stejná jako u původní kompozice. Vypočtená rychlostní konstanta (Tab. 11) je srovnatelná s původní kompozicí a je zřejmé, že přidavek FL_A se nijak neprojevil.

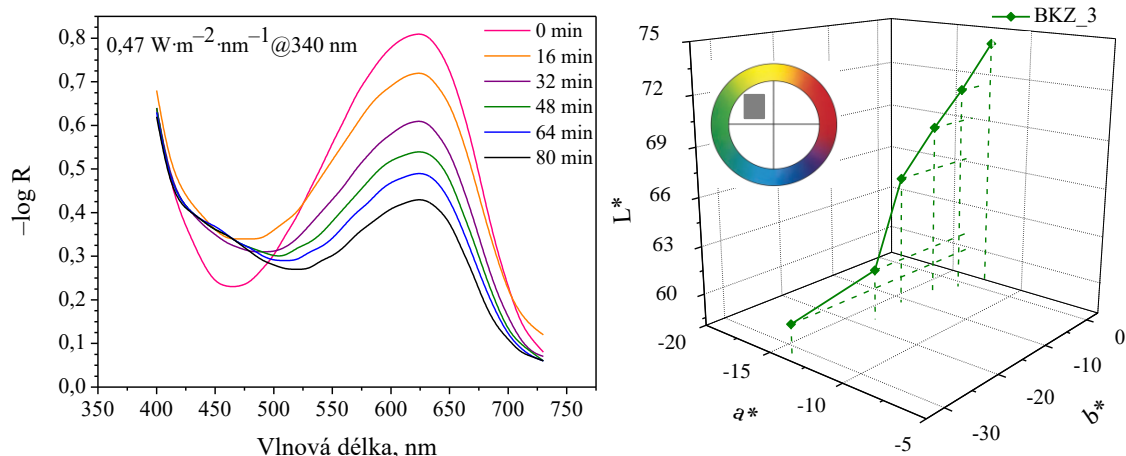
U této kompozice se postupovalo stejně jako u předchozích, exponovaný vzorek byl opět uložen na temné a suché místo a byl znovu proměřen nejprve po 24 hodinách a poté znovu po 40 dnech. Barevná změna po jednotlivých proměřeních byla opět rozdílná velmi málo a barvová odchylka po 40 dnech je shodná s barvou odchylkou po 24 hodinách (Tab. 12). Ani v tomto nebyl přidavek FL_A nijak prospěšný v rychlosti reakce, ale výsledná barevná změna byla opět více do žluta.



Obr. 52: Spektrální změna kompozice BKZ_2 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

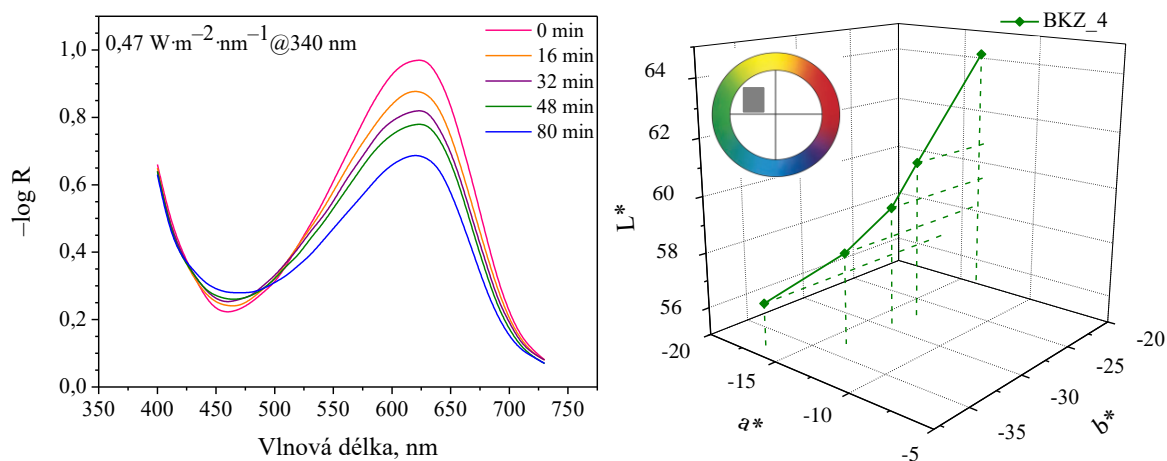
Jelikož samotný přidavek FL_A nijak barevnou změnu kompozice neovlivnil a stále se kompozice jevila žlutější až po 24 hodinách, byla připravena kompozice BKZ_3, která opět vycházela z původní kompozice, ale obsahovala přidavek 10 mg KČ_F. Změřená spektra jsou zobrazena na Obr. 53, barevná změna po 32 minutách byla okem rozpoznatelná, ale ani po 80

minutách nedošlo k úplné změně barvy do žluté. Rychlost reakce byla opět velmi zpomalena, což dokazuje i spočtená rychlostní konstanta (Tab. 11). Po změření všech naexponovaných intervalů byl vzorek uložen na temné a suché místo a byl opět proměřen za 24 hodin a poté po 40 dnech. Vypočtené barvové odchylky mezi měřeními hned po expozici a po 24 hodinách ukazují malou barevnou změnu, avšak po proměření vzorku po 40 dnech se barvové odchylky ještě snížily.



Obr. 53: Spektrální změna kompozice BKZ_3 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Další připravenou kompozicí byla BKZ_4, která obsahovala o 40 mg KČ_F a 130 mg FL_A více než původní kompozice. Změřená spektra jsou na Obr. 54 a je z nich zřejmé, že rychlost reakce byla velmi snížena a barevná změna kompozice byla minimální. Rychlostní konstanta je opět zhruba o polovinu menší než u původní kompozice, u které nebyl žádný přídavek Kalibračního činidla F (Tab. 11). Exponovaný vzorek byl opět uložen na temné a suché místo a byl znovu proměřen po 24 hodinách a po 40 dnech. I u tohoto vzorku docházelo k výrazné změně barvy, ale barvové odchylky jsou po 40 dnech opět velmi podobné barvovým odchylkám po 24 hodinách (Tab. 12).

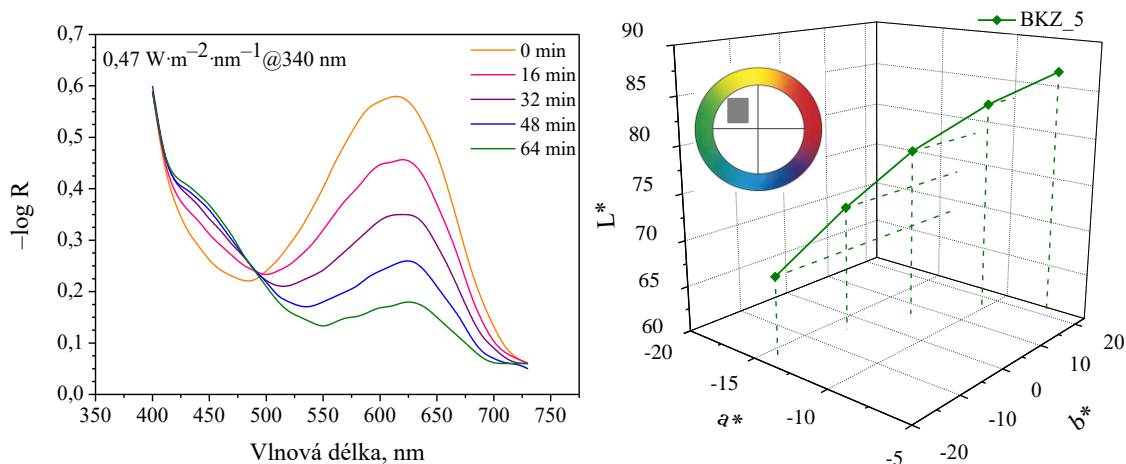


Obr. 54: Spektrální změna kompozice BKZ_4 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Jelikož všechny kompozice, které obsahovaly přídavek Kalibračního činidla F vykazovaly menší barevnou změnu a snížení rychlosti reakce, což dokazovaly i rychlostní konstanty, byla

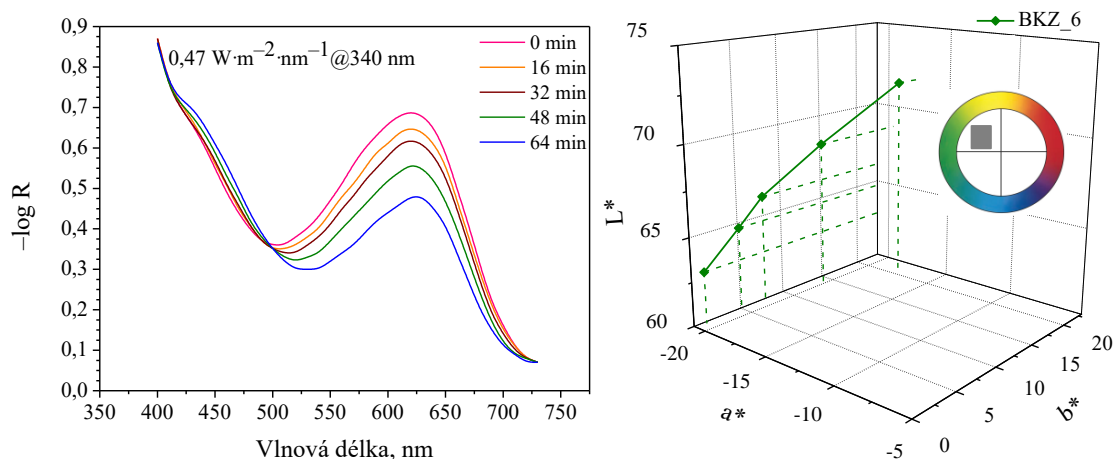
namíchaná kompozice BKZ_5, která oproti původní kompozici obsahovala pouze přídavek 195 mg Fotoaktivní látky A, spektra této kompozice jsou zobrazena na Obr. 55. Je patrné, že rychlost reakce se opět zvýšila, ale rychlostní konstanta je opět srovnatelná s původní kompozicí, z toho je možné usoudit, že přídavek FL_A nijak neovlivňuje rychlost reakce (Tab. 11).

Z barvových odchylek (Tab. 12) je zřejmé, že barevný rozdíl mezi měřeními po 24 hodinách a po 40 dnech je velmi podobný jako u původní kompozice, tedy lze usoudit, že přídavek FL_A neovlivňuje rychlost reakce, ale podporuje barevnou změnu více do žluté barvy.



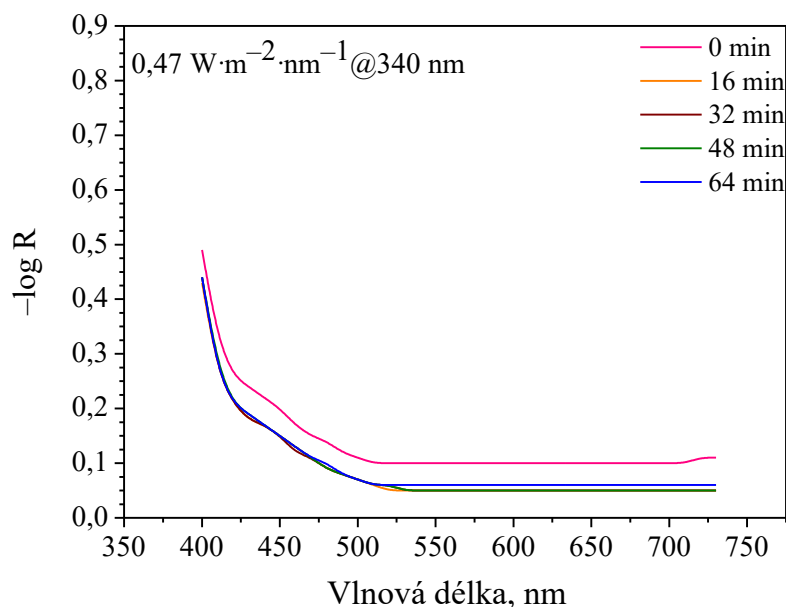
Obr. 55: Spektrální změna kompozice BKZ_5 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Dále byla připravena kompozice BKZ_6, jejímž základem byl ale Lak_D, který ve svém složení neobsahoval KČ_F, Kalibračního činidla F bylo do kompozice přidáno pouze 15 mg. Spektra jsou zobrazena na Obr. 56 a je vidět, že rychlost reakce byla ještě snížena, což dokazuje i vypočtená rychlostní konstanta (Tab. 11). Ani u této kompozice nedošlo k úplné změně barvy vrstvy.



Obr. 56: Spektrální změna kompozice BKZ_6 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Jako poslední byla připravena kompozice BKZ_7, která ve svém složení neobsahovala žádné KČ_F, ze spektra, které je uvedené na Obr. 57 je vidět, že zde nedocházelo vůbec k žádné reakci, barva vrstvy byla již hned na začátku žlutá.

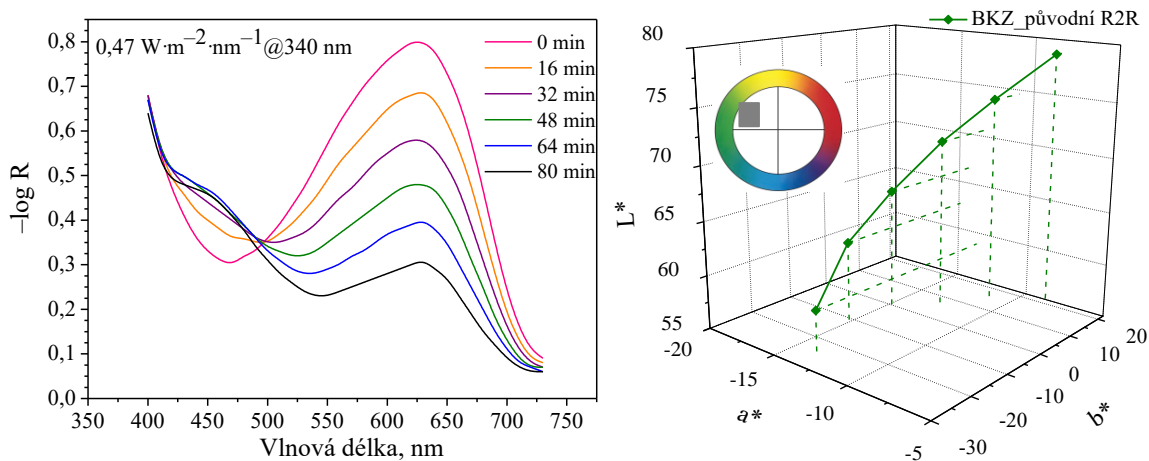


Obr. 57: Spektrální změna kompozice BKZ_7.

4.4.1 Tisk výsledné kompozice

Kalibrací bylo zjištěno, že přídavek FL_A nad výchozí hodnotu nemá žádný vliv na rychlost reakce a přídavek KČ_F tuto reakci viditelně zpomaluje, proto byla jako výsledná kompozice brána kompozice BKZ_původní. Tato kompozice byla připravena ve větším množství a byla nanášena metodou slot-die a R2R hladkými válci. Před samotným nanášením byla ověřena konzistence pomocí výtokového kelímku (výtoková tryska s průměrem 4 mm) a byl zaznamenán výtokový čas vždy v rozmezí 16 a 19 s. Kompozice BKZ_původní byla nejprve nanášena pomocí slot-die, rychlost nanášení byla nastavena na 0,4 a 0,6 m·min⁻¹ a tlak, kterým byla ovrstvovací kapalina tlakována do slotu byl 0,06 a 0,09 bar. Jak již bylo popsáno výše i zde byl problém s absencí tlakového kompenzátoru, a tak malý tlak byl velmi obtížně udržován. Proto tato metoda byla velmi obtížně opakovatelná, jelikož tloušťka výsledné mokré vrstvy nebyla vždy stejná.

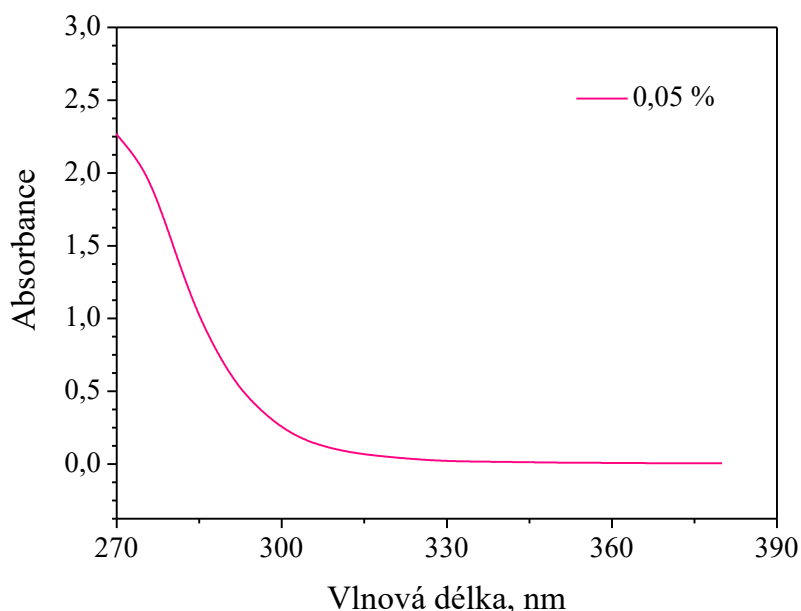
Dále byla kompozice BKZ_původní nanášena na koronou ošetřenou PET fólii i druhou metodou za použití hladkých válců, Rychlost otáčení tlakového válce byla nastavena na 0,2 m·min⁻¹ a rychlost otáčení brodicího válce byla nastavena na 2 a 5 m·min⁻¹, mezera mezi válci byla 0,07mm. Z nanesených vrstev byl vybrán vzorek a ten byl ozařován v Q-SUN, v komoře pro sluneční simulaci a následně byla změřena spektra, která jsou na Obr. 58.



*Obr. 58: Spektrální změna kompozice BKZ_původní natištěná R2R hladkými válci a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.*

4.5 Acidobazický UV dozimetr II

Třetím optickým dozimetrem, který byl v rámci této práce připraven, byl dozimetr, který ve své matici obsahoval Fotoaktivní látku C, která je schopna produkovat intermediát a ten následně reaguje s barvivem. Kompozice byly připraveny podle Tab. 8, hotové kompozice byly naneseny na PET fólii pomocí natahovacího pravítka dle Bakera za použití automatického aplikátoru filmu TQC, tloušťka natahovaných vrstev byla 90 μm . Ozařování těchto vrstev probíhalo pod UV LED zdrojem s intenzitou ozáření 0,47 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jednotlivé vzorky byly ozařovány v pravidelných intervalech.



Obr. 59: UV spektrum Fotoaktivní látky C

Byla tedy připravena kalibrační řada, která obsahovala zvyšující se podíl Fotoaktivní látky C. Po ozáření všech kompozic byly spočteny rychlostní konstanty počáteční rychlosti reakce

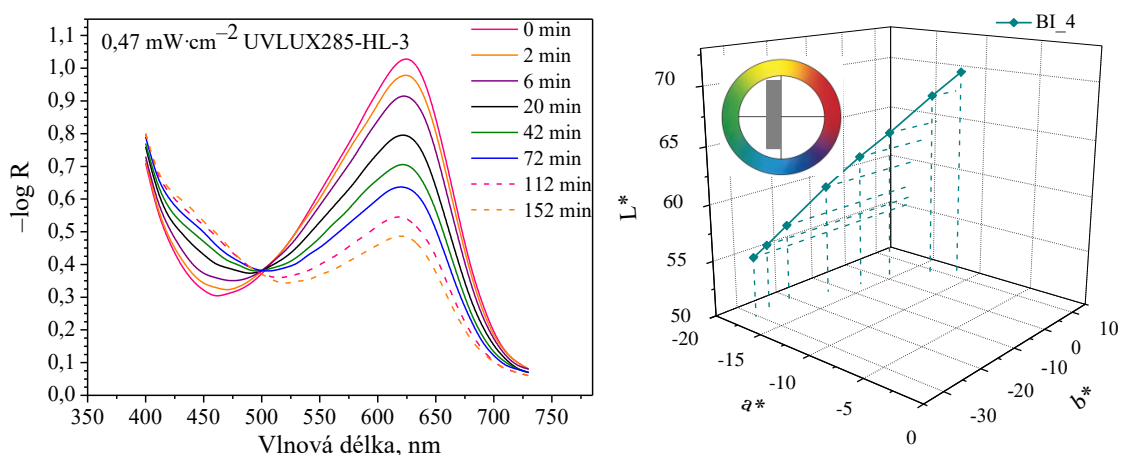
z prvních 20 % úbytku hodnoty $-\log R$ (Tab. 13). Zde bylo předpokládáno, že rychlost reakce se řídí nultým řádem.

Tab. 13: Vypočtené rychlostní konstanty a jejich chyby z 20 % úbytku hodnoty $-\log R$ pro všechny kompozice v závislosti na obsahu FL_C.

Vzorek	Lak CH	FL_C 5 % roztok	Roztok barviva BKZ	KČ_F (mg)	Rychlostní konstanta (min^{-1})	SE (min^{-1})
BI_4	20	2	1	60	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \cdot 10^{-2}$
BI_2	20	4	1	60	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$
BI_10	20	6	1	60	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$
BI_6	20	8	1	60	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$0,09 \cdot 10^{-2}$
BI_5	20	10	1	60	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$
BI_7	20	12	1	60	$5,20 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$

Na Obr. 60 je zobrazeno spektrum kompozice BI_4, která obsahovala nejmenší množství FL_C. Z obrázku je patrné, že maximum hodnoty $-\log R$ je při 620 nm a barva původní neozářené vrstvy je modrá. Po jednotlivých intervalech ozáření, je vidět, že dochází k poklesu v oblasti maxima při 620 nm, ale zároveň dochází k nárůstu v oblasti kolem 420 nm, což odpovídá nárůstu žluté barvy. Tento barevný přechod potvrzuje i graf změny $L^*a^*b^*$ souřadnic, který je zobrazen na stejném obrázku vpravo.

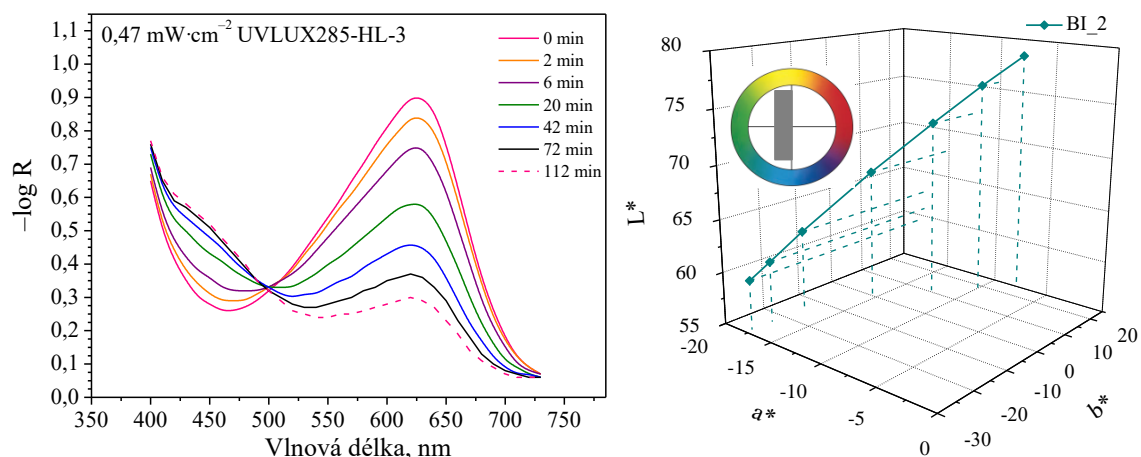
Rychlost barevné změny této kompozice je poměrně pomalá, což potvrzuje i spočtená rychlostní konstanta (Tab. 13). K úplné změně barvy této kompozice došlo až po 152 minutách, což odpovídá dávce ozáření $4,29 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Obr. 60: Spektrální změna kompozice BI_4 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

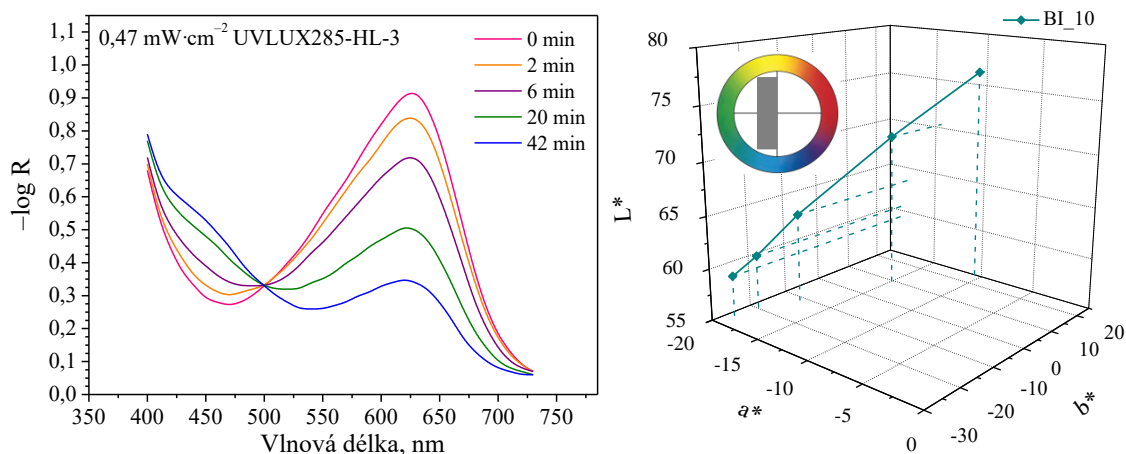
Další připravenou kompozicí byla kompozice BI_2, která byla připravena podle Tab. 13. Spektra barevné změny této kompozice jsou na Obr. 61 a je z nich patrné, že k úplné barevné změně došlo po 112 minutách, což odpovídá dávce ozáření $3,16 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tedy že rychlost reakce

byla mírně vyšší než u předchozí kompozice, což dokazuje i spočtená rychlostní konstanta (Tab. 13).



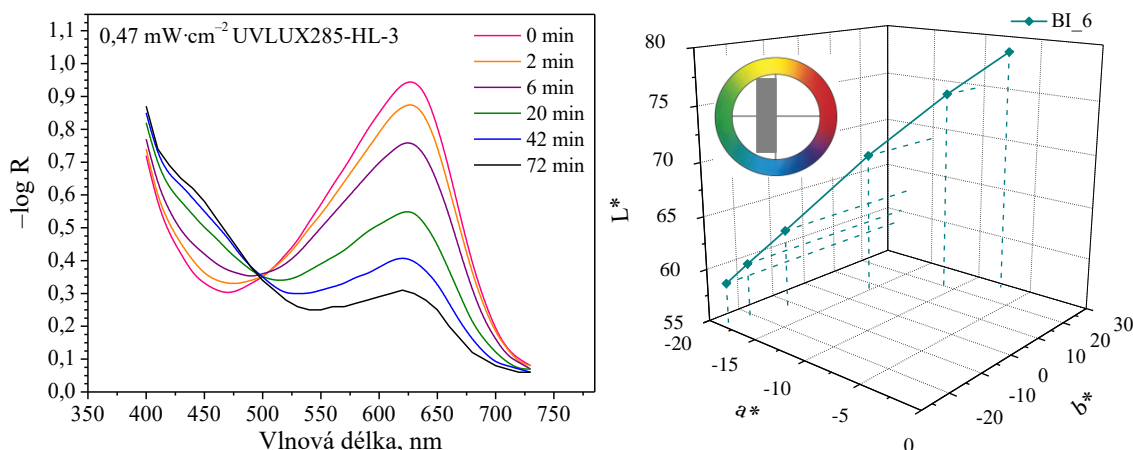
Obr. 61: Spektrální změna kompozice BI_2 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Dále byla připravena kompozice BI_10, jejíž spektra jsou uvedena na Obr. 62. Ze spekter i z vypočtené rychlostní konstanty (Tab. 13) je patrné, že rychlost barevné změny se zvýšila, ale po 42 minutách ještě nedošlo k úplné změně barvy do žluta. Na tomtéž obrázku vpravo je zobrazen graf barevné změny v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.



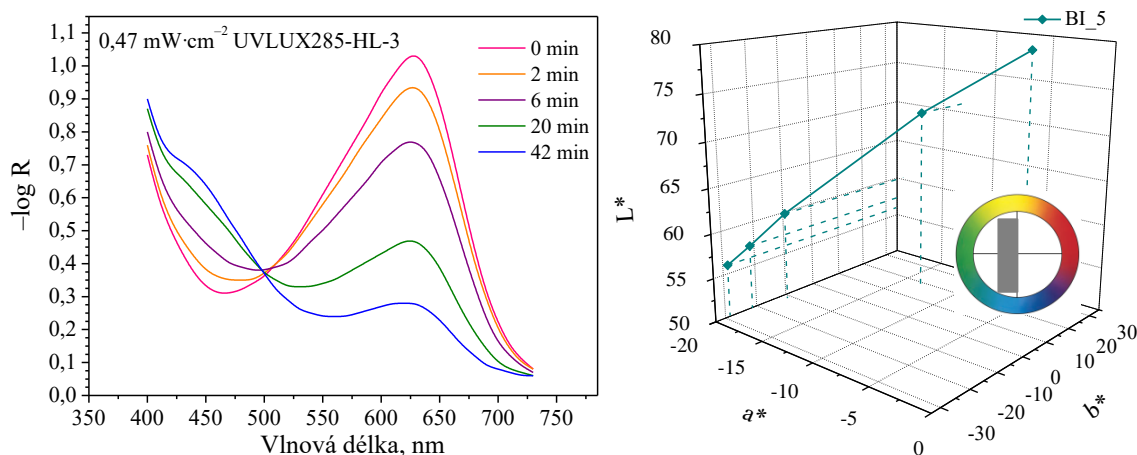
Obr. 62: Spektrální změna kompozice BI_10 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Na Obr. 63 je znázorněno spektrum kompozice BI_6, ze kterého je možné vidět, že barevná změna i rychlost reakce kompozice BI_6 je velmi podobná předchozí kompozici BI_10, což potvrzují i vypočtené rychlostní konstanty (Tab. 13). U této kompozice došlo k barevné změně do žluta po 72 minutách, což odpovídá dávce ozáření $2,03 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.



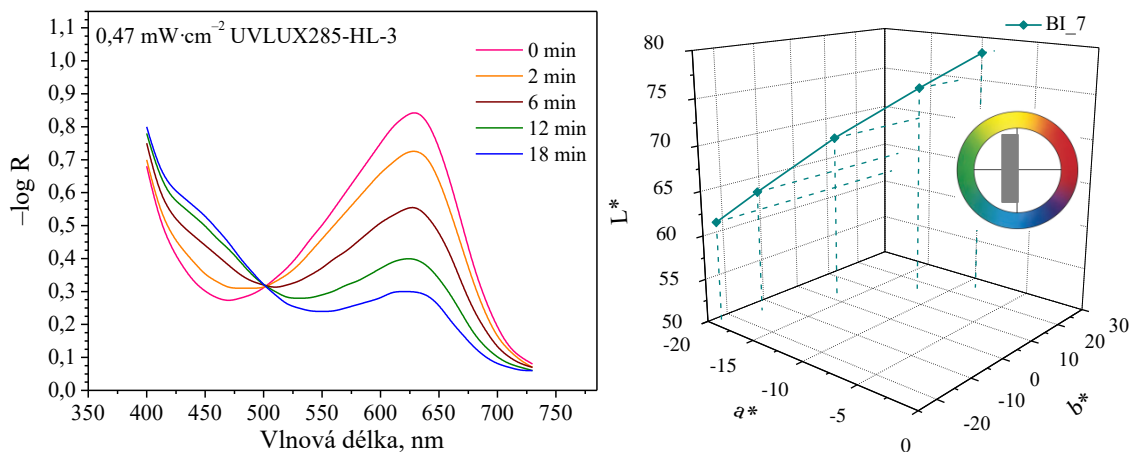
Obr. 63: Spektrální změna kompozice BI_6 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Další kompozicí, která byla připravena, byla kompozice BI_5, z naměřených spekter je patrné (Obr. 64), že k úplné změně barvy došlo již po 42 minutách, což odpovídá dávce ozáření $1,18 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Rychlostní konstanta (Tab. 13) opět dokazuje, že došlo k výraznému nárůstu počáteční rychlosti reakce.



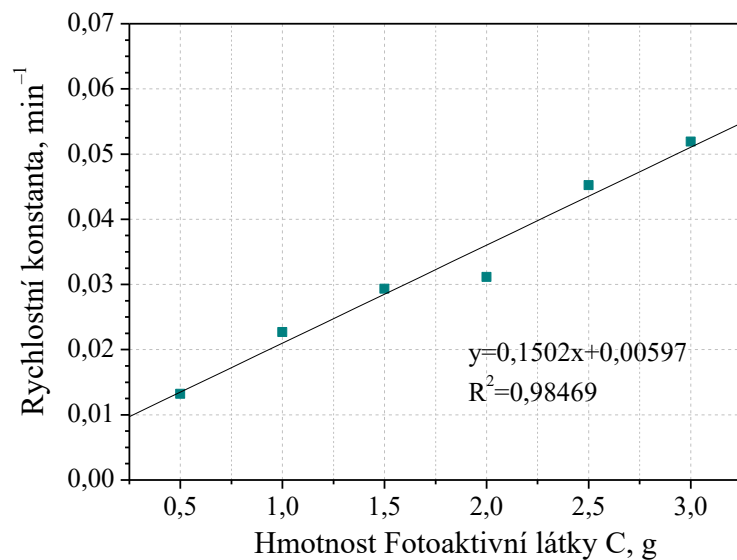
Obr. 64: Spektrální změna kompozice BI_5 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Poslední kompozice byla kompozice BI_7, která obsahovala největší podíl FL_C. Spektra této kompozice jsou na Obr. 65 a spolu s vypočtenou rychlostní konstantou (Tab. 13) ukazují, že rychlost barevné změny této reakce je nejrychlejší ze všech připravených kompozic. K úplné změně barvy do žluta dojde již po 18 minutách, což odpovídá dávce ozáření $0,51 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na stejném obrázku vpravo jsou znázorněny barevné souřadnice $L^*a^*b^*$ a je vložen malý obrázek, který vyjadřuje pouze osy a^* a b^* , který má pouze informativní charakter.



Obr. 65: Spektrální změna kompozice BI_7 a její barevná změna v $L^*a^*b^*$ souřadnicích.

Ze všech vypočtených konstant pro jednotlivé kompozice byl vytvořen graf (Obr. 66), který ukazuje závislost vypočtené rychlostní konstanty na hmotnosti FL_C v jednotlivých kompozicích. V Tab. 13 je uvedeno poměrové složení všech kompozic. Z této tabulky bylo přepočteno množství přidávané FL_C. Z grafu je patrné, že rychlost úbytku prvních 20 % z hodnoty $-\log R$ je lineárně závislá na hmotnosti přidávané Fotoaktivní látky C.



Obr. 66: Závislost rychlostní konstanty na hmotnosti FL_C v kompozici

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit UV dozimetry, které pracují na rozdílném principu činnosti a následně je optimalizovat pro stanovenou dávku ozáření. Jakmile byly dozimetry připraveny, byly následně kalibrovány pro materiálový tisk. Celá tato práce probíhala v rámci projektu TA 03010548, a proto byly klíčové složky všech kompozic utajené.

Prvním dozimetrem, který byl připraven, byl dozimetr, který obsahoval oxid titaničitý a barvivo Acid Red 1 a kombinaci dvou barviv Acid Red 1 a Krystalové violeti. Tento dozimetr byl kalibrován pro dávku ozáření, která byla stanovena tak, aby odpovídala 1 SED (Standardní Erytemální Dávce). Finální kompozice byly následně tištěny na materiálovém R2R stroji, tiskovou technikou slot-die. Jak již bylo zjištěno při kalibraci kompozic, byla barevná změna kompozice velmi závislá na tloušťce vrstvy. Proto tato tisková technika nebyla pro tento typ dozimetrů vhodná, jelikož při tisku docházelo ke změně viskozity, díky které nebyly tloušťky vrstev reprodukovatelné. Lepší metodou se jevílo ovrstvování pomocí natahovacího pravítka dle Bakera za použití automatického aplikátoru vrstev TQC, kde byla tloušťka výsledné vrstvy lépe kontrolovatelná. Tento typ dozimetrů byl již finálně zpracován a z natištěných vrstev byly připraveny funkční vzorky, které byly následně rozdávány široké veřejnosti. U této kompozice byly dále provedeny testy reciprocity.

Druhým dozimetrem, který by v rámci této práce připraven, byl dozimetr, který obsahoval fotoaktivní látku. Původní kompozice byla převzata od projektového partnera a dále byl zkoumán vliv složení na správnou barevnou změnu. Z vypočtených rychlostních konstant bylo zjištěno, že počáteční rychlost reakce se se zvyšující koncentrací Kalibračního činidla F snižovala. Výsledná kompozice byla ovrstvovací technikou slot-die a hladkými válci nanášena na koronou ošetřenou PET fólii. Ovrstvovací metoda slot-die se nejevila jako vhodná, a proto byla kompozice ovrstvována R2R hladkými válci.

Třetí dozimetr byl stejně jako předešlý založený na principu reakce fotolabilní látky, která je schopná produkovat intermediát a ten může reagovat s barvivem. Byl ovšem připraven výhradně pro UVB oblast záření. U tohoto dozimetru bylo zjištěno, že se zvyšující koncentrací fotoaktivní látky se zvyšuje i počáteční rychlost reakce a že tato závislost je lineární, a proto je kalibrovatelný na požadované dávky ozáření.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Mills A, Wells N. Reductive photocatalysis and smart inks. In. *Chem. Soc. Rev.* Vol 442015:2849-2864.
2. L. DB, T. JC, F. U, C. WH. The standard erythema dose: a new photobiological concept. *Photodermatology, Photoimmunology and Photomedicine*1997: 64-66.
3. De Paula LR, Parussulo ALA, Araki K, Toma HE. Evaluation of sun protection factor of cosmetic formulations by a simple visual in vitro method mimicking the in vivo method. *Journal of Pharmaceutical Sciences.* 2012;101(2):726-732.
4. Böttger M, Graumann T, Boughaled R, Neumann F, Kowalsky W, Johannes H-H. Development of a new qualification method for photocatalytically active surfaces based on a solid state luminescent dye. *Journal of Photochemistry Photobiology, A: Chemistry.* 2012.
5. Lawrie K, Mills A, Figueredo-Fernandez M, Gutierrez-Alfaro S, Manzano M, Saladin M. UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags. *Sensors And Actuators B-Chemical.* 2015;208:608-615.
6. Mills A, Grosshans P, McFarlane M. UV dosimeters based on neotetrazolium chloride. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry.* 2009;201(2):136-141.
7. Abdel-Fattah AA, Hegazy ESA, El-Din H. Thymol-blue dyed poly(vinyl butyral) films for monitoring ultraviolet radiation. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry.* 2000;137(1):37-43.
8. Abdel-Fattah AA, El-Kelany M, Abdel-Rehim F, El Miligy AA. UV- sensitive indicators based on bromophenol blue and chloral hydrate dyed poly(vinyl butyral). *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry.* 1997;110(3):291-297.
9. Yağci Y, Reetz I. Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. *Progress in Polymer Science.* 1998;23(8):1485-1538.
10. Mills A, McGrady M. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry.* 2008;193(2-3):228-236.
11. Zita J, Krysa J, Mills A. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO₂ photocatalyst films. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry.* 2009;203(2-3):119-124.
12. S. KP, H. SA, J. ReP, Justin GJ. Paper-Based Sensor for Monitoring Sun Exposure. *ACS Sensors*2016: 775-780.
13. Lawrie K, Mills A, Hazafy D. Simple inkjet-printed, UV-activated oxygen indicator. *Sensors & Actuators: B Chemical.* 2012;176:1154-1159.
14. Khankaew S, Mills A, Yusufu D, et al. Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time. *Sensors & Actuators: B Chemical.* 2017;238:76-82.
15. Mills A, McGrady M, Wang J, Hepburn J. A rapid method of assessing the photocatalytic activity of thin TiO₂ films using an ink based on the redox dye 2,6-dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy.* 2008;2008.
16. Herrmann J-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B, Environmental.* 2010;99(3):461-468.
17. Mills A, Wang J, McGrady M. Method of rapid assessment of photocatalytic activities of self-cleaning films. *Journal Of Physical Chemistry B.* 2006;110(37):18324-18331.
18. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. In. Vol 92008:1-12.
19. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂- based photocatalysts: A review. In. *J. Hazard. Mater.* Vol 1702009:520-529.

20. SIANTAR C. Titanium dioxide. *Asia chemical profile*2013.
21. Dahl M, Liu Y, Yin Y. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical reviews*. 2014;114(19):9853.
22. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*. 2001;203(1):82-86.
23. Herrmann JM. Titania- based true heterogeneous photocatalysis. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*. 2012;19(9):3655-3665.
24. Mills A, McFarlane M. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today*. 2007;129(1):22-28.
25. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂- assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. In. *Appl. Catal. B- Environ*. Vol 492004:1-14.
26. Andrew M, Mark M, Jishun W, James H. A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO₂ Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6-Dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy*. 2008;2008.
27. Thomas S, Sreekanth R, Sijumon VA, Aravind UK, Aravindakumar CT. Oxidative degradation of Acid Red 1 in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*. 2014;244:473-482.
28. Crone K-P. Slot die techniques for OPV. Paper presented at: 14th international Coating Symposium2014; Dormagen, Germany.
29. Pasquarelli RM, Ginley DS, hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(11):5406-5441.
30. Schubert D, Dunkel T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Mat Res Innovat*. 2003;7(5):314-321.
31. Jones TC. Dip coating. *Metal Finishing*. 2010;108(11):130-132.
32. Kaplanová M. *Moderní polygrafie*. Praha: Praha : Svaz polygrafických podnikatelů; 2010.
33. Kipphan H. *Handbook of print media : technologies and production methods : including 1275 figures, mostly in color and 92 tables*. Berlin ; London: Springer; 2001.
34. Pouchlý J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. vyd. ed. Praha: Praha : VŠCHT; 2001.
35. ISO ČSN EN ISO 2431. In. *Nátěrové hmoty – Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví; 2012.

7 SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

E_G	energie zakázaného pásu
λ_{\max}	absorpční maximum
MB	Metlyenová modř
LMB	<i>leuco</i> Metlyenová modř
Rf	Resorufin
HRf	dihydroxyresorufin
AO7	Acid Orange 7
DCIP	2,6-dichlorindofenol
E°	standardní redoxní potenciál
h	Planckova konstanta
ν	frekvence záření
TiO ₂	oxid titaničitý
TB	Thymolová modř
BPB	Bromfenolová modř
e^-	elektron
h^+	pozitivně nabitá díra
VB	valenční pás
CB	vodivostní pás
k	rychlostní konstanta
θ	stupeň pokrytí povrchu
K	adsorpční konstanta
C_A	koncentrace reaktantu A
AOP	pokročilé oxidační procesy
D	barvivo
v	rychlost
t	čas
E	intenzita
RP_A	roztok polymeru A
KČ_A	kalibrační činidlo A
KČ_B	kalibrační činidlo B
KČ_C	kalibrační činidlo C
KČ_F	kalibrační činidlo F
FL_A	fotoaktivní látka A
FL_B	fotoaktivní látka B
FL_C	fotoaktivní látka C
AR	Acid Red 1
KV	Krystalová violet
BKZ	Bromkresolová zeleň
SED	standardní erytemální dávka (Standard Erythema Dose)
MED	minimální erytemální dávka (Minimal Erythema Dose)
SPF	Sun Protection Factor, ochranný faktor opalovacího krému
E_{eff}	erytemální efektivní ozáření zdroje

$E(\lambda)$	intenzita záření při dané vlnové délce
$S(\lambda)$	poměr míry účinnosti záření ku záření způsobující erytém při dané vlnové délce
$\Delta\lambda$	rozdíl vlnových délek
Q_i	spektrální intenzita ozáření
ES_λ	hodnota erytemálního spektra při dané vlnové délce
H	dávka ozáření
PVP	polyvinylpyrrolidon
TEM	transmisní elektronový mikroskop
R2R	roll-to-roll proces
B	šířka povlaku
v_t	rychlost tisku
x	tloušťka vrstvy
h_v	výška vrstvy
ρ	hustota roztoku
ω	je úhlová rychlost
η	je viskozita
e	konstanta
d_v	tloušťka vlákna
w	šířka oka
D	hustota síťoviny
F_0	celková plocha síta
V_{th}	teoretický objem barvy
m	plošná hmotnost tištěného materiálu
p	plošná hmotnost materiálu na substrátu
a	hladkost povrchu
w_0	maximální plošná hmotnost absorbovaného materiálu
α	faktor dělení tištěného materiálu mezi substrát a tiskový válec
x_p	přístrojová konstanta
η_d	koeficient dynamické viskozity
σ	smykové napětí
γ	rychlost deformace kapaliny
η_r	relativní viskozita
η_p	viskozita disperzního prostředí
η_0	viskozita čistého prostředí
η_i	inkrement relativní viskozity
η_{red}	redukovaná viskozita
η_{inh}	inherentní viskozita
w_i	hmotnostní koncentrace
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo
v_k	kinematická viskozita
t_v	výtoková doba
POM	polyoxomethalát

PVA	polyvinyl alkohol
SPS	sulfonovaný polystyren