

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATERIÁLOVÝ TISK NA R2R TISKOVÉM STROJI

MATERIAL PRINTING ON R2R PRINTER

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. KLÁRA KNOBOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2015



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: Ústav: Student(ka): Studijní program: Studijní obor: Vedoucí práce Konzultanti:

FCH-DIP0858/2014 Ústav fyzikální a spotřební chemie Bc. Klára Knobová Spotřební chemie (N2806) Spotřební chemie (2806T002) doc. Ing. Michal Veselý, CSc. Akademický rok: 2014/2015

Název diplomové práce:

Materiálový tisk na R2R tiskovém stroji

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujete relevantní literární zdroje a sestavte rešerši na téma materiálový tisk se zaměřením na tisk hladkými a gravírovanými válci.

- 2. Optimalizace parametrů tiskového inkoustu při tisku na R2R stroji.
- 3. Příprava inkoustů pro materiálový R2R tisk.
- 4. Charakterizace vytištěných vrstev optickými a mechanickými metodami.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Klára Knobová Student(ka) doc. Ing. Michal Veselý, CSc. Vedoucí práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. Ředitel ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. Děkan fakulty

V Brně, dne 30.1.2015

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá materiálovým tiskem za použití roll-to-roll materiálové tiskárny. Bylo připraveno několik druhů tiskových inkoustů, přičemž byly optimalizovány jejich parametry, jako je viskozita a homogenita. Jako flexibilní substrát byla použita korónou ošetřená PET fólie. Tenké vrstvy funkčního materiálu byly vytvořeny ovrstvováním hladkým válcem a metodou slot-die. Homogennost vrstev byla charakterizována pomocí optické hustoty. Tloušťka vrstev byla stanovena pomocí profilometru.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with material printing using roll-to-roll material printer. Several kinds of printing inks were prepared and their parameters, like viscosity and homogeneity were optimized. Corona treated PET foil was used as the flexible substrate. Thin layers of function material were prepared by coating by using the smooth cylinder and slot-die method. Layers homogeneity was characterized by optical density. Layer thickness was measured by profilometer.

KLÍČOVÁ SLOVA

Roll-to-roll, ovrstvování, slot-die, tiskové inkousty, ovrstvovací kompozice, plazmochemicky ošetřený PET substrát.

KEYWORDS

Roll-to-roll, coating, slot-die, printing inks, coating compositions, plazmochemical treated PET substrate.

KNOBOVÁ, K. *Materiálový tisk na R2R tiskovém stroji*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 88 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za rady, čas a ochotu, se kterou se mi věnoval. Diplomová práce by nevznikla ani bez pomoci mých krásných kolegyň z laboratoře 3078. Můj dík patří v neposlední řadě všem lidem, kteří při mně vždy stáli, a to hlavně mému Petrovi a mojí rodině.

OBSAH

Úv	od			7		
1	Sou	časný sta	v řešené problematiky	8		
	1.1	Materiálový tisk				
		1.1.1	Přenos ovrstvovacího (tištěného) materiálu	8		
	1.2	Tiskové techniky				
		1.2.1	Ovrstvování hladkými válci (roll-to-roll)	9		
		1.2.2	Tisk gravírovanými válci (hlubotisk)	.11		
		1.2.3	Slot-die	. 14		
	1.3	Tiskové	substráty vhodné pro materiálový tisk	. 16		
		1.3.1	Polymerní substráty	. 16		
		1.3.2	Skelné substráty	. 19		
		1.3.3	Ostatní substráty	. 19		
	1.4	Tiskové	inkousty	. 19		
		1.4.1	Inkousty pro materiálový tisk	. 19		
		1.4.2	Reologické vlastnosti tiskových inkoustů	. 20		
	1.5	.5 Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky				
	1.6	Vlastnosti povrchů				
		1.6.1	Povrchová energie a povrchové napětí	. 25		
		1.6.2	Stanovení povrchové energie	. 27		
		1.6.3	Plazmochemické úpravy tiskových substrátů	. 28		
		1.6.4	Plazmochemické ošetření PET substrátu	. 29		
	1.7	Metody	pro charakterizaci vytištěných vrstev	. 31		
		1.7.1	Optické metody	. 31		
		1.7.2	Mechanické metody	. 32		
2	Exp	perimentá	lní část	. 33		
	2.1	Chemik	álie, zařízení a software	. 33		
		2.1.1	Zařízení a vybavení laboratoře	. 33		
		2.1.2	Chemikálie a barviva	. 33		
		2.1.3	Použitý software	. 34		
	2.2	Časový	test stálosti plazmochemicky ošetřené PET fólie	. 35		
	2.3	2.3 Charakterizace výtokového pohárku pro stanovení viskozity				
	2.4	Materiá	lový tisk	. 37		
		2.4.1	Materiálová tiskárna	. 37		

		2.4.2	Materiálové R2R ovrstvování	. 39		
		2.4.3	Zkušební ovrstvovací kompozice pro R2R	. 39		
		2.4.4	Nastavení tiskového stroje	.41		
		2.4.5	Ovrstvování metodou slot-die	.42		
		2.4.6	Modelové roztoky pro slot-die	.43		
		2.4.7	Zkušební slot-die ovrstvování	.43		
		2.4.8	Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy pro slot-die	.43		
	2.5	Spektrof	fotometrická charakterizace ovrstvených kompozic	.44		
	2.6	Profilon	netrická charakterizace ovrstvených kompozic	.45		
3	Výsledky a diskuze					
	3.1	Časový	test stálosti plazmochemicky ošetřené PET fólie	.46		
	3.2	Měření v	výtokových časů vybraných kapalin a ovrstvovacích kompozic	.47		
		3.2.1	Ovrstvovací kompozice pro R2R	.47		
		3.2.2	Modelové roztoky pro slot-die	. 48		
	3.3	Zkušebn	ní ovrstvovací kompozice	.48		
	3.4	Vliv tisk	kových parametrů na tloušťku vrstvy pro R2R	. 50		
		3.4.1	Vliv tiskové rychlosti na tloušťkou vytištěné vrstvy pro R2R	. 50		
		3.4.2	Vliv mezery mezi válci na tloušťkou vytištěné vrstvy pro R2R	. 52		
	3.5	Vliv tisk	kové rychlosti na tloušťkou vytištěné vrstvy pro slot-die	. 53		
		3.5.1	Modelový roztok I	. 53		
		3.5.2	Modelový roztok II	. 54		
		3.5.3	Modelový roztok III	. 55		
		3.5.4	Modelový roztok V	. 56		
		3.5.5	Modelový roztok VI	. 57		
		3.5.6	Modelový roztok VII	. 58		
		3.5.7	Modelový roztok VIII	. 59		
	3.6	Spektro	fotometrická charakterizace vrstev	61		
		3.6.1	Zkušební ovrstvovací kompozice pro R2R	61		
		3.6.2	Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy R2R	63		
		3.6.3	Vliv mezery mezi válci na tloušťku vytištěné vrstvy R2R	67		
		3.6.4	Modelová kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí pro slot-die	70		
		3.6.5	Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy pro slot-die	71		
4	Záv	věr		84		
5	Sez	inam pou	žitých zdrojů	85		
6	Sez	inam pou	žitých zkratek a symbolů	87		

ÚVOD

Globální průmyslová výroba na prvních příčkách zahrnuje výrobu automobilů a elektroniky.¹ Výroba elektroniky je nákladná jak z hlediska finančního, tak z hlediska ekologického. Mezi klasické metody výroby elektroniky a elektronických součástek patří technologie tenkých vrstev (chemická a fyzikální depozice a všechny jejich variace), které vyžadují velké množství výchozích materiálů a chemikálií, často vyžadují speciální podmínky (vysoká teplota a nízký tlak) a produkují velké množství odpadních látek.

Na druhou stranu zde stojí možnost výroby těchto součástek pomocí materiálového tisku. Tisk pro grafické účely je ve světě rozšířen již od 16. století, přičemž se v malém výrobním měřítku tisklo již dávno předtím. Materiálový tisk je tedy pro průmyslové aplikace jedním z nejjednodušších řešení. Pro tisk není problém použití jakéhokoli nosného materiálu (substrátu), ať už se jedná o skleněné desky, polymerní fólie, kovové fólie nebo obyčejný papír. Problematika smáčení tiskového inkoustu na substrát se často řeší pomocí plazmochemického ošetření, není tedy problém tisknout hydrofilní inkousty na polymerní fólie. Tiskový inkoust může mít jakékoli složení, které ovšem musí svými vlastnostmi (nejčastěji viskozitou) odpovídat dané tiskové technice.

Tiskovými technikami lze ovrstvovat substráty ve velkém měřítku, s vysokou ovrstvovací rychlostí a s vysokou efektivností. Není problém vytvářet dvojrozměrné, trojrozměrné, strukturované nebo hladké vrstvy.

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Materiálový tisk

V dnešní době se tiskové techniky už dávno nevyužívají jen pro grafické účely. Stále častěji se využívají i pro nanášení funkčních chemických materiálů na různé substráty. Tisk přinesl značné zjednodušení jak po stránce materiálové, tak i po stránce finanční. K roku 2014 tvoří největší podíl na globálním tiskovém trhu komerční tiskoviny, následují tištěné obaly a novinový tisk.²

Materiálový tisk se využívá pro nanášení funkčních materiálů na substráty, které jsou často úplně odlišné od substrátů běžně využívaných v grafice. Materiál je nanesen na substrát ve formě tenké vrstvy buď rovnoměrně, nebo strukturovaně (např. pro součástky solárních článků). Vytištěná struktura materiálu navíc nemusí být jen dvojrozměrná, ale i trojrozměrná při použití 3D tisku.

Asi nejznámější a nejrozšířenější je použití materiálového tisku při výrobě elektroniky a elektronických součástek (displeje, elektrody, elektronické součástky apod.). Tyto součástky se v minulosti musely vyrábět pomocí technologie tenkých vrstev, jako je napařování, naprašování, leptání atd. Neméně známý je pojem 3D tisk, který zastřešuje hned několik druhů technologií.

Další výhodou použití tisku je, že nejsme omezeni vlastnostmi substrátu (potiskovaného materiálu). Substrát nemusí být jen rigidní (sklo, kovové desky apod.), může být i flexibilní, s nižší teplotní odolností (polymery, polymerní fólie). Tisk přinesl zjednodušení, i co se týče velikosti plochy, na kterou chceme materiál nanášet (velkoformátové substráty). Pomocí hlubotisku lze nanášet prakticky totožný motiv s vysokou opakovatelností a přesností (tisk elektrod), běžně jím lze dosáhnout velikosti vytištěných prvků v rozmezí desítek až stovek mikrometrů.³

1.1.1 Přenos ovrstvovacího (tištěného) materiálu

Při kontaktu tiskového válce se substrátem mezi nimi dochází k rozdělení materiálu (inkoustu) na základě několika parametrů:

- tloušťka materiálu (inkoustu) na tiskovém válci
- počet kontaktů mezi válcem a substrátem, tzn. tisková rychlost a geometrie tiskového uspořádání
- tlak
- teplota
- reologické vlastnosti inkoustu
- povrchové vlastnosti substrátu a tiskového válce (absorpce, drsnost, nasákavost apod.)
- absorpční schopnost substrátu pro tiskový materiál.

Při zvýšené tiskové rychlosti pro běžné tiskové techniky (kromě roll-to-roll ovrstvování hladkým válcem, pokud se ovrstvovací a tlakový válec otáčí stejným směrem) platí, že množství přeneseného materiálu je menší než při nižší tiskové rychlosti díky kratšímu kontaktu mezi válcem a substrátem.

Při hlubotisku tištěný materiál zůstává ve vyhloubených jamkách po setření tiskového válce stěrkou. Vyprazdňování těchto jamek není kompletní právě díky dělení tištěného materiálu (inkoustu). Přenos je ovlivněn smáčecími a povrchovými vlastnostmi substrátu, tiskového válce i tištěného materiálu, viskozitou materiálu, tlakem při tisku, tiskovou rychlostí, tvarem tiskových jamek a způsobem plnění materiálu do jamek.



Obr. 1 Znázornění přenosu tištěného materiálu z tiskového válce na substrát.⁴

Pro přenos tištěného materiálu na substrát platí Walker-Fetskové rovnice:

$$p = \left(1 - e^{-(a \cdot m)^{x}}\right) \cdot \left[w_{0} \cdot \left(1 - e^{\frac{-m}{w_{0}}}\right) + \alpha \cdot \left(m - w_{0} \cdot \left(1 - e^{\frac{-m}{w_{0}}}\right)\right)\right], \quad (1)$$

kde *m* je plošná hmotnost tištěného materiálu na tiskovém válci (g·m⁻²), *p* je plošná hmotnost materiálu na substrátu (g·m⁻²), *a* značí hladkost povrchu (m²·g⁻¹), *w*₀ je maximální plošná hmotnost absorbovaného materiálu (g·m⁻²), α je faktor dělení tištěného materiálu mezi substrát a tiskový válec (ideálně platí, že $\alpha = \frac{p}{m} = 0.5$) a *x* je přístrojová konstanta (bezrozměrná).⁴

1.2 Tiskové techniky

1.2.1 Ovrstvování hladkými válci (roll-to-roll)

Roll-to-roll (R2R) je nadřazený název výrobních technik zahrnujících práci s flexibilním substrátem pomocí různých druhů otáčejících se válců. R2R proces zahrnuje větší množství technologií, které zkombinované mohou efektivně vyprodukovat ovrstvený substrát navinutý na roli. Tyto technologie mají hned několik výhod oproti klasickým technikám.

Mezi výhody patří velký objem a vysokou rychlost produkce ovrstveného materiálu a možnost práce za normálního tlaku. Efektivnost se zvyšuje díky možnosti ovrstvení hned několika vrstev na sebe a tím dochází k úspoře jak energie, tak materiálu. Tiskové jednotky využitelné pro jeden stroj mohou být rozmanité a tím pádem lze pomocí jednoho stroje vytvořit hned několik vrstev s různými vzory na jednom substrátu a při jednom průchodu substrátu strojem. V neposlední řadě je nezbytné zahrnout i ekologické aspekty použitých chemikálií a materiálů. Běžné netiskové techniky jsou naopak pomalejší a dražší díky zahrnutí několika výrobních kroků, např. při použití chemické depozice z plynné fáze lze nanesení jedné vrstvy provést pouze v jednom kroku, poté se musí vyměnit přívod reagujících látek, vedlejší produkty jsou často těkavé a toxické, zároveň tato metoda obvykle vyžaduje vysoké vakuum, s podobnými problémy se setkává i metoda fyzikální depozice.^{5, 6}

R2R technologie se vyskytuje ve výrobě fotografických filmů, separačních membrán, pokročilých tisků a holografických nátěrů, protitříštivých fólií na automobilová skla nebo mobilní telefony, flexibilních solárních panelů, elektrod na kovových substrátech, flexibilních obalů na elektronické součástky a v dalších.⁵

První, ovrstvovací, válec se brodí v ovrstvovacím materiálu (např. inkoust, suspenze, funkční materiál apod.). Ovrstvovací materiál se na ovrstvovací válec nanáší ve vrstvě, jejíž tloušťka závisí na viskozitě materiálu a rychlosti otáčení ovrstvovacího válce. Nanáší se z nádoby umístěné pod válcem. Ovrstvovací válec je ocelový, leštěný a hladký bez jakýchkoli tiskových prvků. Tištěný materiál se přenáší na substrát (polymer, papír apod.) pomocí druhého, tlakového, válce. Tlakový válec má obvykle ocelové jádro a chemicky odolný gumový povrch. Schéma ovrstvovacího procesu je zobrazeno na Obr. 2.



*Obr. 2 Schéma roll-to-roll (R2R) ovrstvovacího procesu.*⁷

Při roll-to-roll tiskovém procesu se využívají dva způsoby ovrstvování. Ovrstvovací a tlakový válec se otáčejí oba na stejnou stranu, potom se mezi vrstvou tištěného materiálu na ovrstvovacím válci a vytištěnou vrstvou na substrátu tvoří meniskus, jehož velikost je ovlivněna vlastnostmi ovrstvovacího materiálu (zejména viskozitou) a rychlostí otáčení ovrstvovacího válce. Vzdálenost mezi oběma válci a tisková rychlost definuje tloušťku vytištěné vrstvy, což bude diskutováno dále, v experimentální části této práce. Při druhém způsobu ovrstvovací a tlakový válec otáčí proti sobě.

Ovrstvený materiál je usušen odpařením rozpouštědla, které je přítomno v ovrstvovací kompozici. Odpaření může probíhat za normální nebo zvýšené teploty pomocí přídavné horkovzdušné sušárny za tlakovým válcem.

1.2.2 Tisk gravírovanými válci (hlubotisk)



*Obr. 3 Schéma hlubotiskového procesu.*⁴

Hlubotisk je technika tisku z hloubky, to znamená, že tiskové prvky na formovém válci jsou zahloubeny vzhledem k netiskovým prvkům (plocha formového válce).

Hlubotisk je velmi stará tisková technika. V dnešních dnech se jím tiskne zhruba deset až patnáct procent všech tiskovin, především se jedná o velkonákladové časopisy a obalový materiál, od tenkých fólií až po tlusté kartony.⁴ Díky variabilitě tiskových prvků, kvalitě a reprodukovatelnosti lze hlubotisk používat i při materiálovém tisku při volbě vhodného tiskového materiálu.

Ačkoli se jedná o poměrně finančně náročnou tiskovou techniku, má několik nesporných výhod. Technika umožňuje zhotovovat tištěné produkty ve vysoké kvalitě a reprodukovatelnosti. Je vhodná zejména pro velkoformátový tisk, tisk cenných papírů, bankovek (speciální druh hlubotisku – liniový tisk), kvalitních časopisů, novinových příloh, katalogů, obalového materiálu (krabičky, balicí papír, etikety), ale také pro potisky tapet, podlahových krytin, cigaretových filtrů atd. Pro materiálový tisk je výhodou vysoké rozlišení s možností tisku linek užších než 10 μm.

Samotný tiskový proces je jednoduchý a stabilní. Množství tištěného materiálu je určeno skoro výhradně tiskovou formou (mírná změna lze provést jen díky úhlu náklonu stěrky). Díky všem těmto vlastnostem je kvalita opakovaného tisku vysoká.⁸

Formový válec má do svého povrchu zahloubeny tiskové prvky (jamky). Formový válec je ponořen do nádoby s ovrstvovacím materiálem a nabírá ho do vyhloubených jamek. Stěrka má za úkol odstranit přebytečné množství tištěného materiálu z netisknoucích míst. Stěrka klouže po opěrných můstcích vytvořených přepážkami mezi tiskovými jamkami. Přenos tištěného materiálu na substrát zajišťuje tlakový válec pomocí přítlaku na formový válec a adhezních sil mezi substrátem a tištěným materiálem. Hlubotisk je technika nejnáročnější na výrobu samotných hlubotiskových válců. Do povrchu válce se musí zhotovit velký počet jamek, z nichž se na substrát přenáší ovrstvovací materiál. Na začátku výroby je formový válec hladký a požadovaný tiskový vzor (uspořádání jamek) je do hladkého válce vyleptán nebo vyhlouben.

Válec má pevné a tvrdé ocelové jádro, které podstupuje další povrchové úpravy, jako je niklování (1-3 µm niklu) a galvanické nanášení základní měděné vrstvy (která mimo jiné slouží k uskutečnění požadovaného průměru tiskového válce).

Galvanické nanášení spočívá v usazování kovu na katodě v elektrochemické lázni. Elektrolyt obsahuje kov ve formě iontů, který se nanáší na ocelové jádro. Pokud do elektrolytu ponoříme elektrody a přivedeme na ně elektrické napětí, dojde k usazování kladně nabitých iontů z elektrolytu na katodě.

Jako první se na ocelové jádro nanáší vrstva mědi. Měď se na válec nanáší v mědicích galvanizačních vanách. Katodu tvoří formový válec a anodu titanový rošt, na kterém je nasypán měděný granulát a elektrolytem je vodný roztok síranu měď natého v kyselině sírové (Obr. 4). Takto se na ocelovém jádře vytvoří základní měděná vrstva v tloušť ce 1-2 mm.



Obr. 4 Elektrochemické nanášení základní vrstvy mědi.⁴

Na základní vrstvu mědi se nanáší další měděná vrstva dvěma způsoby. Prvním způsobem je metoda *elektrochemická*. Do takto vytvořené měděné vrstvy (tloušťka cca 80 μm) mohou být tiskové jamky vyhloubeny pouze jednou. Druhou metodou nanesení druhé vrstvy mědi je *Ballardův způsob*. Na základní měděnou vrstvu se nanese dělicí vrstva, která je elektricky vodivá (obsahuje stříbro) a až na tuto vrstvu se nanáší tenká vrstva mědi pro tiskovou formu (tzv. Ballardova vrstva; tloušťka 80–100 μm). Tuto vrstvu lze po tisku z válce snadno odstranit a tím urychlit přípravu formového válce pro jiný tištěný vzor. Druhá měděná vrstva se může nanést na základní vrstvu i jako tzv. tlustá vrstva (tloušťka cca 320 μm), kterou je možné použít až pro čtyři různé tiskové vzory (po každém vygravírování tiskových jamek se asi 80 μm vrstvy odstraní).

Pokud budou tiskové jamky přímo vypalovány laserem, na základní měděnou vrstvu se galvanicky nanáší zinek. Nakonec se formový válec vždy pochromuje, aby byl odolný vůči opotřebení a otěru. Ochranná vrstva chromu (tloušťka 4–6 µm) se nanáší galvanicky. Velkou výhodou je, že tuto ochrannou vrstvu lze z válce odstranit a nanést znovu, tím pádem je možné udržovat hlubotiskové válce v chodu několik let.

Tiskové prvky se vytváří pomocí tří typů hlubotiskových forem (Obr. 5). Jedná se o klasickou formu, ve které jsou tiskové jamky všechny stejně velké ale různě hluboké,

autotypickou formu, jamky jsou stejně hluboké ale různě velké a poloautotypickou formu, ve které jsou jamky různě hluboké i různě velké.

klasická forma



Obr. 5 Tři typy hlubotiskových forem.

Tiskové prvky se do svrchní vrstvy formového válce připravují různými způsoby, dnes se používá elektromechanický, fotochemický a tepelný způsob. Elektromechanickým způsobem se ryjí tiskové jamky pomocí diamantového rydla (Obr. 6).



*Obr. 6 Snímek tiskových jamek vytvořených diamantovým rydlem.*⁹

Rydlo je vychylováno elektromagnetickými silami a podle velikosti síly se více nebo méně zanořuje do měděné vrstvy (je třeba dbát na to, aby diamantový hrot pracoval pořád stejně). Fotochemická příprava hlubotiskových forem je založena na vypálení svrchní černé a chemicky odolné vrstvy laserem. Vrstva se nanese na formový válec. Vrstva musí být černá proto, aby efektivně absorbovala laserové záření. Laser ve vrstvě selektivně odpaří místa budoucích jamek, poté se formový válec přenese do roztoku chloridu železitého (leptací činidlo), který vyleptá místa s odpařenou černou vrstvou. Poslední, tepelný způsob, zahrnuje vypalování tiskových jamek laserem přímo do formového válce. Tento způsob je nejrychlejší ze všech popsaných. Všechny způsoby přípravy hlubotiskových forem jsou řízeny digitálně.^{4, 8}

1.2.3 Slot-die

Slot-die je nekontaktní ovrstovací technika, kterou se nejčastěji ovrstvují velkoformátové substráty jako sklo, ocel nebo polymery. Technika je vhodná pro depozici kapalného homogenního filmu s vysokou uniformitou. Touto metodou lze vytvořit širokou řadu výrobků od plochých displejů a fotovoltaických panelů až po tištěnou elektroniku.^{10, 11}

Hlavním účelem slot-die je vytváření plošných vrstev nebo maximálně dvourozměrných vrstev, ve smyslu proužků. Ovrstvovací kapalina je natlakována do slotu (štěrbiny), ze kterého se přenáší na substrát za pomoci hladkého válce. Proces je patrný ze schématu zobrazeného na Obr. 7.



Obr. 7 *Schéma slot-die procesu.*⁷

Viskozita ovrstovacího materiálu se pohybuje v rozmezí několika mPa·s až po několik tisíc Pa·s. Rychlost ovrstvování je v rozmezí od desetin $m \cdot min^{-1}$ až po rychlosti 600 $m \cdot min^{-1}$.

Tloušťka filmu je závislá na rychlosti ovrstvování, rychlosti toku materiálu a na velikosti mezery mezi nanášecí štěrbinou (slotem) a substrátem. Šířku štěrbiny zepředu a z boku definuje přídavná vložka, která se vkládá mezi přední a zadní část slotu (Obr. 8).



Obr. 8 Fotografie přídavné vložky, která definuje šířku tiskové štěrbiny zepředu a z boku.⁷

Nanášecí štěrbinová hlavice (slot) je vyrobena z chirurgické oceli. Na hlavici lze přidat místo vložky masku, která definuje šířku štěrbiny zepředu a z boku a dovoluje proužkový vzor z nanášeného materiálu na substrátu. Slot, maska a vytvořený proužkový vzor jsou zobrazené na Obr. 9. Tloušťka masky se pohybuje v rozmezí 25 až 50 µm pro nízkoviskozitní materiály.¹²



Obr. 9 Fotografie slotu (a) a vnější přídavné masky s ukázkou proužkového vzoru (b).¹³

1.3 Tiskové substráty vhodné pro materiálový tisk

Nejčastějšími substráty, tj. potiskovanými materiály, pro materiálový tisk jsou polymery a sklo. Polymery tvoří flexibilní substráty, sklo je rigidní substrát. Jednotlivé substráty lze využít pro různé aplikační účely. Na Obr. 10 je flexibilní displej, protitříštivá fólie na mobilní telefon, tištěný elektronický obvod na flexibilní fólii a baterie, vytištěná na textilii.



Obr. 10 Ukázky využití flexibilních a rigidních substrátů při materiálovém tisku v praxi.⁷

1.3.1 Polymerní substráty

Polymerní substráty jsou molekulární systémy. Polymery vznikají spojováním (polymerací) monomerních jednotek do polymerních řetězců a sítí. Polymery běžně obsahují řádově desetitisíce až miliony těchto monomerních jednotek. Počet monomerních jednotek polymeru je vyjádřen polymeračním stupněm P_n . Relativní molekulová hmotnost polymeru M_r je P_n násobkem molekulové hmotnosti monomerní (strukturní) jednotky.

Běžné polymery neobsahují molekuly se stejným polymeračním stupněm, ale obsahují více molekul s různým polymeračním stupněm. Takovéto polymery se označují jako polydisperzní (zastoupení jednotlivých velikostí molekul je vyjádřeno distribuční křivkou).

Podle vzniku se polymery dělí na homopolymery a kopolymery. Kopolymery se dále dělí na alternující kopolymery, statistické kopolymery, blokové kopolymery a roubované kopolymery. Homopolymer vznikl řetězením pouze jedné monomerní jednoty. Kopolymery vznikly řetězením alespoň dvou různých monomerních jednotek. U statistického kopolymeru dochází ke střídání jednotek náhodně. Alternující kopolymer je složen ze dvou monomerních jednotek, které se ve struktuře pravidelně střídají. Blokový kopolymer obsahuje úseky s prvním a úseky s druhým monomerem. Roubovaný kopolymer obsahuje kostru z jednoho monomeru a druhý monomer je na ni připojen.¹⁴

Další dělení polymerů je podle jejich původu, dělí se na přírodní a syntetické. Nejvýznamnější vlastností polymerních substrátů při jejich použití v materiálovém tisku je jejich tepelná odolnost.

Největší skupinou syntetických polymerů s uhlíkovým řetězcem jsou polyolefiny. Do této skupiny se řadí polyethylen (PE), jedná se o homopolymer ethylenu a jeho kopolymery s malým obsahem jiných monomerů (do 10%). Existují dva druhy polyethylenu, vysokohustotní (HDPE), který má převážně lineární strukturu a nízkohustotní (LDPE)

s vysoce rozvětvenou strukturou. Polyethylen má dobré optické vlastnosti, je průhledný, má nízkou odolnost proti slunečnímu záření, nízkou pevnost v tahu a polyethylenová fólie měkne již při 110 °C.^{15, 16}

Dalším zástupcem je polypropylen (PP), který má dobré elektroizolační vlastnosti, je méně odolný vůči povětrnostním podmínkám než polyethylen, ale má vyšší pevnost, tvrdost, odolnost vůči oděru a vyšší teplotu měknutí fólie než polyethylen (150 °C).^{15, 16}



Obr. 11 *Chemické vzorce polyethylenu a polypropylenu.*

Polyethylentereftalát (PET) je lineární polymer s poměrně vysokou teplotou tání (kolem 260 °C). PET fólie má velmi dobré mechanické vlastnosti, zachovává si pružnost při nízkých teplotách a je odolná i vůči vyšším teplotám. PET fólie mají velmi dobré mechanické vlastnosti, mají vysokou mechanickou pevnost, jsou pružné i za velmi nízkých teplot (až –70 °C) a jsou odolné vůči vyšším teplotám (kolem 150 °C). PET je odolný vůči olejům, je čirý, má výborné elektroizolační vlastnosti, málo propouští vlhkost a plyny a je výborně zpracovatelný.^{15, 16}



Polyethylentereftalát

Obr. 12 Strukturní vzorec polyethylenterefatlátu.

Polyethylennaftalát (PEN) je ester chemicky velmi podobný polyethylentereftalátu, ale má mnohem lepší bariérní schopnosti pro vzdušný kyslík než PET. PEN fólie jsou odolné vůči teplotám kolem 190 °C, mají lepší odolnost vůči UV záření, jsou odolnější vůči zásadám, ale jsou dražší než PET fólie. Využívají se především jako substráty pro výrobu tištěné elektoniky.^{9, 17}



Polyethylennaftalát

Obr. 13 Strukturní vzorec polyethylennaftalátu.

Polyimid (PI) je polymer vzniklý z imidových monomerních jednotek. Nejčastěji se používá při výrobě elektroniky a integrovaných obvodů díky unikátním vlastnostem. PI fólie jsou lehké, flexibilní a odolné vůči vysokým teplotám (až 400 °C) a chemikáliím. Má vysokou hodnotu pevnosti v tahu (tato vlastnost pomáhá dobré adhezi mezi polyimidovými filmy, nebo mezi filmem a vrstvou kovu při aplikaci ve výrobě elektroniky), vysokou odolnost vůči otěru, vysokou teplotní odolnost a je antikorozivní. Nejčastěji je dostupný pod názvem Kapton.¹⁸



Polyimid

Obr. 14 Strukturní vzorec polyimidu.

Polymery se vyskytují ve dvou stavech, v pevném a kapalném. Plynný stav polymerů neexistuje, neboť se jejich bod varu nachází ve všech případech nad teplotou rozkladu (toto je způsobeno vysokou molekulovou hmotností polymerů).

Existují celkem čtyři hlavní fázové stavy polymerů. Krystalický stav, který je vysoce upořádaný a polymer je v tuhé fázi (v tuhém stavu se polymer může chovat jako tzv. polykrystalický, tzn., že v amorfní matrici polymeru vznikají izolované krystalické útvary). Amorfní sklovitý stav, který je prakticky neuspořádaný, ale polymer ještě nemůže téci. Amorfní kaučukovitý, který je přechodem mezi sklovitým a kapalným stavem polymeru, kdy se může polymer deformovat již poměrně malou silou. Posledním stavem je amorfní plastický, kdy je polymer v kapalné fázi a při deformaci dochází k nevratnému toku, polymer tedy teče. Hlavní aspekty existence určitého fázového stavu a jeho existence v různě širokém teplotním rozmezí, jsou chemické složení a molekulární hmotnost polymeru.

Fázové přechody lze charakterizovat pomocí teploty skelného přechodu T_g a teploty tečení T_f . Při teplotách nižších než je teplota skelného přechodu se polymery chovají jako sklo (jsou křehké), při překročení této teploty přechází polymery do elastického stavu a po překročení teploty tečení se stávají viskózní kapalinou.

Teploty fázových přechodů jsou u jednotlivých polymerů různé a jsou určovány mezimolekulárními silami polymerů. Čím jsou tyto síly silnější, tím vyšší jsou teploty fázových přechodů (molekuly preferují těsné uspořádání, je těžší je dostat od sebe). Polymery lze změkčovat pomocí plastifikátorů. Plastifikátory jsou nízkomolekulární látky, které zabrání tvorbě silných mezimolekulárních vazeb v polymeru, a tím pádem sníží teplotu skelného přechodu.^{14, 15}

1.3.2 Skelné substráty

V některých aplikacích je potřeba ovrstvovat za vyšších teplot, než dovolují polymerní substráty. Mezi tyto aplikace se řadí např. výroba flexibilních displejů, která vyžaduje substrát s dobrou tepelnou stabilitou.

Skelné substráty mají oproti polymerním substrátům obrovskou výhodu nejen ve své tepelné stabilitě. Mají hladký povrch, jsou pevnější a vyznačují se vysokou transparentností. Naopak jeho nevýhodou je křehkost a také i zmíněná pevnost.

V dnešní době již bylo vytvořeno sklo s tloušťkou menší než 100 μ m, které je natolik flexibilní, že ho lze navinout na špulku a použít pro roll-to-roll tiskový proces.¹⁹

1.3.3 Ostatní substráty

Mezi další substráty, které lze použít v roll-to-roll procesu patří všechny materiály, které jsou natolik flexibilní, že je lze navinout. Patří sem papír, tenké kovové a keramické filmy.⁵

1.4 Tiskové inkousty

Jedním z nejdůležitějších parametrů tiskového procesu je samotný výběr tiskového inkoustu. Běžně se tiskové inkousty skládají z:

- barvonosné složky (pigmentu, barviva, jejich kombinace)
- pojiva
- aditiva
- rozpouštědla
- další složky

Vlastnosti tiskového inkoustu závisí na tiskové technice, kterou chceme použít, jedná se především o viskozitu.^{4,20}

1.4.1 Inkousty pro materiálový tisk

Materiálový tisk se používá především pro tištěnou elektroniku a funkční "smart" materiály. Hlubotiskem se běžně tisknou vrstvy ITO (směsný oxid india a titanu) na flexibilní polymerní a skelné substráty, které jsou vodivé a transparentní. Vrstvy ITO se používají jako transparentní elektrody např. pro organické emitující diody.^{9, 19}

Mezi další aplikace pro materiálový tisk patří výroba tzv. time temperature indikátorů. Funkce indikátoru spočívá ve změně jeho tvaru a/nebo barvy jako důsledek mechanické, chemické, elektrochemické, enzymatické nebo mikrobiální změny v kompozici indikátoru. Indikátory se tiskou roll-to-roll technikou. Indikátor využívající chemickou změnu obsahuje inkoust na bázi bakterií produkujících kyselinu. Díky produkci dojde ke snížení pH a následně k barevné změně redoxního indikátoru. Inkoust obsahuje směs tří bakterií (*Lactobacillus sakei*, *Staphylococcus carnosus* a *Stapyulococus xylosus*), samotné barvivo, kterým je chlorfenolová červeň, a hydroxypropyl celulózu (Klucel-H) na úpravu viskozity. Barevná změna indikátoru probíhá od fialové přes oranžovou až do žluté.²¹

Indikátory na nebezpečné plyny (jako sirovodík, ozon apod.) se také tisknou materiálovým tiskem. Disperze citlivé na sirovodík se skládají z chloridu měďnatého, kyseliny citrónové nebo směsi kyseliny citrónové a polyanilínu. Tisknou se na běžně dostupný jemný papír technikou flexografického tisku. Odezva na přítomnost plynu je ve změně odporu indikátoru.²²

1.4.2 Reologické vlastnosti tiskových inkoustů

Nejdůležitějším parametrem tiskového inkoustu je jeho viskozita, zvlášť pokud se jedná o tiskový inkoust s obsahem pigmentů.

Viskozita se vyjadřuje pomocí několika fyzikálních veličin, jako je dynamická viskozita η , relativní viskozita η_{rel} , inkrement relativní viskozity η_i (dříve specifická viskozita), redukovaná viskozita η_{red} (viskozitní číslo), inherentní viskozita η_{inh} nebo limitní viskozitní číslo [η] (tzv. vnitřní viskozita).

Reologie se zabývá tokem a deformací hmoty, které vznikají působením vnějších mechanických sil. Podle působení mechanických sil se chování látek dělí na elastické, viskózní a viskoelastické. Základním zákonem, popisujícím reologické chování, je Newtonův zákon. Zákon říká, že třecí síla F_x , která při laminárním toku kapaliny brzdí relativní pohyb dvou přiléhajících vrstev kapaliny, je úměrná velikosti stykové plochy A těchto vrstev a gradientu rychlosti $\frac{du_x}{dv}$, který mezi vrstvami existuje.

$$F_x = -\eta \cdot A \cdot \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y},\tag{2}$$

přičemž poměr $\frac{F_x}{A}$ se nazývá tečné napětí τ_{xy} a η je dynamická viskozita.

Dynamická viskozita je mírou vnitřního odporu. Vnitřní odpor je kladen relativnímu pohybu různých částí kapaliny a je důsledkem tepelného (chaotického) pohybu a mezimole-kulárních přitažlivých sil. Dynamická viskozita se vyjadřuje v jednotkách kg·m⁻¹·s⁻¹, čili Pa·s (pascal krát sekunda).

Tekutiny, které mají jednu hodnotu dynamické viskozity při dané teplotě a daném tlaku se chovají podle Newtonova zákona a nazývají se proto newtonovské (plyny, většina čistých kapalin a některé roztoky). Viskozita tedy není závislá na velikosti tečného napětí nebo na rychlostním gradientu. Naopak tekutiny, které nemají poměr tečného napětí a rychlostního gradientu konstantní, se nazývají ne-newtonovské a určuje se u nich tzv. zdánlivá viskozita.

Velikosti částic v inkoustu významně ovlivňují jeho vlastnosti. Pokud jsou v inkoustu částice ve velikosti nanometrů až mikrometrů, jedná se již o koloidně disperzní systém, který se chová ne-newtonovsky. Ne-newtonovské chování tekutin spočívá hlavně ve vytváření

struktur disperzních částic a v orientaci částic způsobenou rychlostním gradientem. Podle závislosti zdánlivé viskozity na rychlostním gradientu lze rozlišit několik typů ne-newtonov-ských kapalin.

Prvním typem jsou pseudoplastické systémy (řadí se sem koncentrované makromolekulární roztoky), se vzrůstajícím tečným napětím dochází k rozbíjení asociátů částic, asociáty jsou menší a jednodušší a zdánlivá viskozita klesá (Obr. 15).



Obr. 15 Tokové křivky (závislosti tečného napětí a zdánlivé viskozity na gradientu rychlosti) pro pseudoplastický systém.²³

Druhým typem jsou plastické systémy. Systémy obsahují trvalé asociační struktury do hodnot tečných napětí menších než statická mez toku (τ_s). Při vyšších hodnotách tečného napětí se struktury rozbíjejí a systém se začíná chovat jako kapalina (Obr. 16).



Obr. 16 Tokové křivky pro plastický systém.²³

Posledním typem je dilatantní systém (např. koncentrované suspenze). Tento systém se při malém tečném napětí chová jako newtonovská kapalina a jeho viskozita je konstantní. Při vyšším tečném napětí zdánlivá viskozita prudce vzrůstá. Pokud je systém v klidu nebo při malých rychlostech deformace, jeho částice jsou obalené tenkou vrstvou kapaliny. Při rychlé deformaci je toto uspořádání ale porušeno, obalový film částic se rozbije, tím pádem jsou částice zbaveny tekutého prostředí a dostávají se do těsného styku s dalšími neobalenými částicemi. Povrch suspenze se zdá suchý a odpor systému proti toku prudce roste (Obr. 17).



Obr. 17 *Tokové křivky pro dilatantní systém.*²³

Na měření viskozity existuje celá řada zařízení. Patří sem kapilární viskozimetr, který se používá pro newtonovské kapaliny, Höpplerův (kuličkový) viskozimetr, který lze použít pro newtonovské i ne-newtonovské kapaliny, rotační viskozimetr nebo výtokový pohárek.²³

1.5 Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky

Při používání techniky materiálového tisku ovlivňuje samotný tiskový proces hned několik parametrů. Jedním z nejdůležitějších parametrů je viskozita tiskového inkoustu. Nejjednodušším stanovením viskozity je použití výtokových pohárků. Zkoušený tiskový inkoust se jednoduše nalije do výtokového kelímku a změří se čas, za který kapalina vyteče z kelímku ven. Jednoduchým výpočtem lze z výtokového času určit viskozitu kapaliny.

Metoda ČSN EN ISO 2431 Stanovení výtokové doby výtokovými pohárky slouží ke stanovení výtokové doby kapalin výtokovými pohárky. Výtokové doby jsou reprodukovatelné pouze u kapalin, které se při tečení chovají zcela nebo téměř jako newtonovské. Přesto není omezeno použití pohárků i pro ostatní kapaliny. Pohárky jsou určeny i pro kontrolní účely a k ověřování správné konzistence kapalin pro nanášení. Podmínky použití splňují především pryskyřice a laky, které se chovají skoro nebo úplně newtonovsky na rozdíl od nátěrových hmot.

Norma specifikuje čtyři výtokové pohárky s průměry trysek 3, 4, 5 a 6 mm (naopak nezahrnuje výtokové pohárky s výměnnými tryskami, neboť nesplňují toleranci pro přívod zkoušené kapaliny k trysce a ponorné výtokové pohárky). Materiály, které lze touto metodou charakterizovat, musí mít jednoznačně určitelný okamžik přerušení tečení z trysky. Výtokový čas se pro danou kapalinu musí ideálně pohybovat v rozmezí 30–100 s.

Tato diplomová práce obsahuje experimentální práci s výtokovým pohárkem s tryskou o průměru 4 mm.

Výtoková doba (anglicky flow time) je doba, která uplyne od okamžiku, kdy zkoušený materiál začne vytékat z otvoru naplněného výtokového pohárku do okamžiku, kdy se proud vytékajícího materiálu poprvé přeruší v blízkosti výtokového otvoru.

Newtonovský tok označuje způsob tečení matriálu, při kterém se poměr smykového napětí a smykové rychlosti nemění s časem (při dané teplotě) ani se smykovou rychlostí. Pokud jsou změny tohoto poměru malé, a tím pádem je vliv mechanického narušení na viskozitu zanedbatelný, jedná se o téměř newtonovský tok.

Kinematická viskozita v je poměr dynamické viskozity a hustoty dané kapaliny. Vzorec pro výpočet kinematické viskozity ukazuje rovnice (3).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_{\rm kap}} \tag{3}$$

Vliv teploty na výtokovou dobu kapalin a materiálů je zásadní a liší se pro různé typy kapalin. Norma předepisuje zkušební teplotu (23 ± 0.5) °C, ale povoluje provádět všechny zkoušky i při jiné dohodnuté teplotě. Výtokový pohárek musí být temperován na zkušební teplotu a kolísání teploty během zkoušky nesmí překročit 0,5 °C. Pohárek musí být umístěn na místě, kde na něj nepůsobí průvan.

Rozměry standardizovaných pohárků musí odpovídat údajům uvedeným na Obr. 18.



Obr. 18 Standardizovaný výtokový pohárek (rozměry jsou uvedeny v milimetrech; Ramax označuje drsnost v mikrometrech)

Nejdůležitějším rozměrem je vnitřní průměr výtokové trysky, neboť výtoková doba je nepřímo úměrná čtvrté mocnině tohoto rozměru.

Pohárek musí být vyroben z materiálu, který je odolný vůči korozi a nepůsobí na něj zkoušené kapaliny. Tryska musí být vyrobena z korozivzdorné oceli nebo ze slinutého karbidu. Vnitřní povrch pohárku a trysek musí být naprosto hladký, protože všechny nerovnoměrnosti mohou způsobovat nepravidelný tok.

Pro výtokovou trysku 3 mm musí rozměr A mít hodnotu 63 mm, rozměr B 3 mm a rozměr C 5 mm. Pro výtokovou trysku 4 mm musí rozměr A mít hodnotu 62,7 mm, rozměr B 4 mm a rozměr C 6 mm.

Výtokové pohárky se musí používat v rámci přesně daných měřících rozsahů. Pro výtokový pohárek s tryskou 3 a 4 mm hodnoty uvádí Tab. 1.

Výtoková tryska	Výtoková doba t (s)	Kinematická viskozita v (mm ² ·s ⁻¹)	
3 mm	$t = \frac{\nu}{0.89} + \sqrt{451.5 + \left(\frac{\nu}{0.89}\right)^2}$	$v = 0,443 \cdot t - \frac{200}{t}$	
4 mm	$t = \frac{\nu}{2,74} + \sqrt{146,0 + \left(\frac{\nu}{2,74}\right)^2}$	$v = 1,37 \cdot t - \frac{200}{t}$	

Tab. 1 *Měřící rozsah výtokové trysky a převod mezi výtokovou dobou a kinematickou viskozitou.*

Křivka, odpovídající rovnici pro výtokovou trysku 3 mm, je zobrazena pod číslem 1 a křivka pro výtokovou trysku 4 mm je zobrazena pod číslem 2 na grafu na Obr. 19.



Obr. 19 Převodní křivky pro výtokové trysky o průměru 3, 4, 5 a 6 mm.

Pro zkoušku se připraví reprezentativní vzorek, přičemž pro jednu zkoušku postačí asi 150 ml vzorku. Vzorek musí být důkladně promíchán a nesmí docházet k odpařování rozpouštědla.

Následně se vybere výtokový pohárek, u kterého je výtoková doba pro zkoušený materiál v rozmezí 30–100 s. Vzorek i pohárek se vytemperují na předem určenou teplotu. Výtokový pohárek se umístí do stojanu a pomocí vodováhy se zajistí, aby byl vodorovně. Pohárek musí být na místě bez průvanu. Pod výtokový pohárek se umístí vhodná nádoba tak, aby vzdálenost mezi tryskou a hladinou nasbíraného vzorku nebyla menší než 100 mm.

Výtoková tryska se uzavře prstem a naplní dobře promíchaným vzorkem bez bublinek. Pohárek se plní vzorkem pomalu tak, aby se zabránilo vytváření vzduchových bublinek. Pokud se bublinky vytvoří, nechají se vystoupat na povrch a odstraní se. Vzorek při správném naplnění začne přetékat přes celý okraj výtokového pohárku a vzniklý meniskus se odstraní buď stěrkou s rovným okrajem, nebo skleněnou deskou.

Z výtokové trysky se sejme prst a současně se spustí zařízení na měření času (stopky), které se zastaví při prvním přerušení proudu vzorku poblíž výtokového otvoru. Zaznamená se výtoková doba zaokrouhlená na 0,5 s.

Druhé stanovení pro předběžnou kontrolu newtonovského toku se provede stejně jako první stanovení s tím, že se vzorek před samotným měřením výtokového času ponechá v pohárku stát po dobu 60 s. Druhá zkouška se od té první nesmí lišit o více jak 10 %, aby byla splněna podmínka newtonovského toku zkoušeného vzorku.

Zkoušky se provádí dvakrát až třikrát (mimo stanovení pro předběžnou kontrolu newtonovského toku). Výsledky prvních dvou stanovení se nesmí vzájemně lišit o více jak 5 %. Pokud tomu tak je, dělá se třetí zkouška a pokud se výsledek třetího stanovení a jeden z předchozích výsledků neliší více jak o 5 %, vyloučí se odlehlá hodnota a výsledek se vypočítá jako aritmetický průměr ze dvou přijatelných naměřených hodnot.²⁴

1.6 Vlastnosti povrchů

Povrchové vlastnosti ovlivňují kvalitu tisku, ať už se jedná o grafický, nebo materiálový tisk. Je nezbytné zaručit dobrou smáčivost tisknutého materiálu a substrátu, jinak nikdy nebude zaručen kvalitní proces.

Vlastnosti povrchů se zkoumají u pevných látek a kapalin. Atomy a molekuly obsažené v pevných látkách a kapalinách jsou vzájemně ovlivňovány mezimolekulárními silami. U pevných látek se jedná převážně o chemické vazby. U kapalin jde o fyzikální síly, které vznikají v důsledku přitažlivých kohezních sil. V objemu kapaliny se kohezní síly navzájem kompenzují (sčítají a odečítají), ale na povrchu (na fázovém rozhraní) toto neplatí. Výslednice působících sil je nenulová a směřuje dovnitř, do objemu. Na povrchu kapaliny se tím pádem vytvoří malá vrstvička s obsahem povrchových molekul a/nebo atomů.

1.6.1 Povrchová energie a povrchové napětí

Rozdíl energie povrchových částic a energie, kterou by tyto částice měly v objemu kapaliny, se označuje jako volná povrchová energie σ . Hustota volné povrchové energie je volná povrchová energie vztažená na jednotku povrchu kapaliny a obvykle se udává v jednotkách J·m⁻². Povrchové napětí γ je definováno jako napětí, které působí v rovině tečny kolmé k povrchu na jednotkovou délku čáry myšleného řezu povrchem. Jednotka povrchové energie.

Povrchová energie se většinou vztahuje k rozhraní mezi dvěma kapalinami nebo mezi kapalinou a pevnou látkou. Proto se často mluví o mezifázové energii či mezifázovém napětí. Mezifázové napětí u pevné látky je zodpovědné např. za smáčivost jeho povrchu kapalinami (nemůže deformovat jeho tvar jako je to u kapalin).⁸

Systém, který se skládá z několika navzájem nemísitelných fází, se vždy uspořádá tak, aby součet všech fázových energií byl minimální (ve stavu rovnováhy). Pokud dojde ke styku kapaliny s povrchem nerozpustné pevné látky, začnou se uplatňovat tři mezifázové energie. Těmito energiemi jsou: povrchová energie tuhé látky, mezifázová energie mezi tuhou látkou a kapalinou a povrchová energie kapaliny.²⁵

Styk pevné, kapalné fáze a plynné fáze popisuje Youngova rovnice:

$$\gamma_{g,s} = \gamma_{l,s} + \gamma_{g,l} \cdot \cos \vartheta , \qquad (4)$$

kde $\gamma_{g,s}$ je mezipovrchové napětí na rozhraní plynu a pevné látky, $\gamma_{l,s}$ je mezipovrchové napětí na rozhraní kapaliny a pevné látky, $\gamma_{g,l}$ je mezipovrchové napětí na rozhraní plynu a kapaliny a ϑ je kontaktní (krajový) úhel. Kontaktní úhel je definován jako úhel, který svírají tři navzájem se stýkající nemísitelné fáze.²⁵ Kontaktní úhel je zobrazen na Obr. 20. Na obrázku je vyznačené povrchové napětí na rozhraní plynu a pevné látky, povrchové napětí na rozhraní kapaliny a pevné látky a povrchové napětí na rozhraní plynu a kapaliny.



Obr. 20 Styk pevné a kapalné látky (povrchová napětí a kontaktní úhel).

Velikost kontaktního úhlu závisí na vlastnostech povrchů. Pro lyofilní povrch platí, že velikost kontaktního úhlu je v rozmezí 0–90° a daná kapalina smáčí daný povrch. Naopak pro lyofobní povrch má kontaktní úhel velikost 90–180° a kapalina daný povrch nesmáčí. Pokud jsou oba tyto jevy aplikovány na vodu, jakožto kapalinu umístěnou na povrchu dané látky, jedná se o látky hydrofilní nebo hydrofobní. V případě, že levá strana rovnice (4) bude větší než její pravá strana, dojde k rozetření kapaliny na povrchu pevné látky. Pro limitní hodnotu kontaktního úhlu 0° dojde k jevu totálního (dokonalého) smáčení, kdy styková plocha má nekonečně velkou hodnotu. Kontaktní úhel je prakticky úhel, který svírá povrch pevné látky s tečnou ke kapce kapaliny v místě styku pevné, kapalné a plynné fáze.

Volná povrchová a mezipovrchová energie určuje kohezní energii kapaliny $W_{\rm K} = 2 \cdot \sigma_{\rm g,l}$ a adhezní energii, která je vyjádřená prací, kterou je nutno vynaložit vytvoření dvou nových fázových rozhraní při odseparování systému pevné látky a kapaliny, $W_{\rm A} = \sigma_{\rm g,l} + \sigma_{\rm s,g} - \sigma_{\rm s,l}$. Rozdíl mezi adhezní a kohezní prací se vyjadřuje pomocí Harkinsova rozestíracího koeficientu (HRK), který se definuje také jako:

$$S = \gamma_{g,s} - \gamma_{l,s} - \gamma_{g,l} \tag{5}$$

V případě, že je HRK větší než nula, dochází k rozestření kapky kapaliny na tuhém povrchu a daná kapalina daný povrch smáčí. Pokud je menší než nula, kapalina daný povrch nesmáčí a pokud je roven nule, dojde k totálnímu (dokonalému) smáčení.²⁵

Povrchové napětí kapalin je závislé na teplotě a obvykle s teplotou klesá (toto platí např. pro vodu, jejíž povrchové napětí je při teplotě 20 °C 72,8 mN \cdot m⁻¹).^{8, 25}

Kapaliny	Povrchové napětí (mN·m ^{−1}) při 20 °C	Polymery	Povrchová energie (mN·m ^{−1}) při 20 °C
destilovaná voda	72,8	PET	44,6
glycerol	64,0	PVC	39,6–41,9
isopropylalkohol	23,0	PE	32,4–35,7
ethanol	22,1	PP	29,4–30,1

Tab. 2 Povrchová napětí pro vybrané kapaliny a polymerní materiály.⁸

1.6.2 Stanovení povrchové energie

Povrchová energie pevných látek (substrátů) se stanovuje nepřímou metodou. Využívají se kapaliny o známém povrchovém napětí. Nejjednodušším a nejvyužívanějším způsobem stanovení povrchové energie je měření kontaktního úhlu kapičky kapaliny přisedlé na měřeném povrchu pevné látky.

Pro výpočet povrchové energie se využívá Youngova rovnice – rovnice (4). Tato metoda má nevýhodu v tom, že hodnotu mezipovrchového napětí mezi kapalnou a pevnou fází $\gamma_{l,s}$ nelze experimentálně stanovit. Mezi pevnou a kapalnou fází působí mezimolekulární síly, jako jsou vodíkové vazby, dipólové interakce, disperzní interakce apod., které mají polární nebo nepolární charakter a jejich součet je vyjádřen povrchovým napětím i povrchovou energií. Adhezní charakter chování látek je způsoben především polární složkou povrchového napětí pevné a kapalné fáze. Mezipovrchové napětí $\gamma_{l,s}$ je právě důsledkem interakce pevné a kapalné fáze v tenké hraniční vrstvě, ve které působí polární i nepolární mezimolekulární síly obou složek tvořících tuto hraniční vrstvu. Stanovit tuto interakci lze pomocí několika metod, přičemž se při studiu látek s nízkou povrchovou energií (např. polymery) nejčastěji používá Fowkesova, Owensova, Wendtova metoda (tzv. metoda geometrického středování). Výsledkem je vztah pro adhezní energii vyjádřenou pomocí polárních (index p) a nepolárních disperzních (index d) složek povrchového napětí.⁸

$$W_{\rm A} = 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_{\rm s,g}^{\rm d} \cdot \sigma_{\rm l,g}^{\rm d}} + \sqrt{\sigma_{\rm s,g}^{\rm p} \cdot \sigma_{\rm l,g}^{\rm p}} \right). \tag{6}$$

Mezipovrchové napětí $\gamma_{l,s}$ se nakonec určí kombinací vztahu pro adhezní energii a rovnice (6):

$$\sigma_{s,l} = \sigma_{g,l} + \sigma_{s,g} - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_{s,g}^{d} \cdot \sigma_{l,g}^{d}} + \sqrt{\sigma_{s,g}^{p} \cdot \sigma_{l,g}^{p}} \right), \tag{7}$$

přičemž musíme pro jeho výpočet použít nejméně dvě kapaliny se známou polární a nepolární disperzní složkou povrchového napětí a alespoň jedna kapalina musí mít polární složku povrchového napětí větší než nula. Tato metoda určení mezipovrchového napětí se označuje jako Owensova, Wendtova, Rabelova a Kaelbleho.²⁶

Při kombinaci rovnic (4), (6) a experimentálním stanovení kontaktních úhlů dvou kapalin opět se známou polární a nepolární složkou povrchového napětí dostaneme vztah podle Owense a Wendta:⁸

$$(1 + \cos \vartheta) \cdot \gamma_{l,g} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{s,g}^{d} \cdot \gamma_{l,g}^{d}} + \sqrt{\gamma_{s,g}^{p} \cdot \gamma_{l,g}^{p}} \right).$$
(8)

Povrchová energie potiskovaných materiálů se v tiskárnách stanovuje pomocí testovacích kapalin. Kapaliny se obvykle jako inkoust dodávají ve formě fixu, kterým se jednoduše udělá čára na testovaný materiál a podle jejího vzhledu se hodnotí povrchové napětí. Pokud čára zůstane nezměněná po dobu alespoň dvou vteřin, znamená to, že je povrchová energie testovaného substrátu stejná nebo vyšší než povrchové napětí testovacího inkoustu. Naopak pokud se čára rozpadne na kapičky inkoustu, je povrchová energie testovaného materiálu menší než povrchové napětí testovacího inkoustu. Testovací inkousty lze sehnat v širokém rozsahu povrchových napětí od 18,4 mN·m⁻¹ až po 105 mN·m^{-1.8}

Aby docházelo k dobrému smáčení kapaliny (přijetí ovrstvované kapaliny) na substrátu, je potřeba, aby v ideálním případě byly hodnoty volné povrchové energie substrátu a povrchového napětí kapaliny přibližně stejné. Rozdíl hodnot mezi povrchovou energií a povrchovým napětím by neměl být větší než 10 mN·m⁻¹, aby docházelo k dobrému smáčení.²⁷

1.6.3 Plazmochemické úpravy tiskových substrátů

Pro tisk na tiskové substráty je nezbytné počítat s povrchovou energií tištěného materiálu a také s povrchovou energií tiskových substrátů. Tento vliv se projevuje především při použití hydrofilních tiskových materiálů v kombinaci s polymerními tiskovými substráty, jako jsou polyolefiny a jejich kopolymery (polyethylen, polypropylen, polybutylen), které jsou hydrofobní.²⁸

Problém spočívá v tom, že hydrofilní tiskové materiály mají vysokou hodnotu povrchové energie a naopak hydrofobní polymery mají hodnotu povrchové energie nízkou. Při této kombinaci potom dochází k malé smáčivosti a nízké přilnavosti. Pro vyřešení tohoto problému je potřeba, aby hodnota povrchové energie polymerního substrátu byla přiblížena hodnotě povrchového napětí hydrofilního tiskového materiálu. Toto lze vyřešit dvěma způsoby. Prvním způsobem je snížení povrchového napětí hydrofilního tiskového materiálu pomocí povrchově aktivních látek (surfaktantů), což nemusí být výhodné z hlediska životního prostředí, biodegradability a vymývání. Druhým způsobem je zvýšení povrchové energie polymerního substrátu pomocí opracování v plazmatu.

Mezi nejčastěji používané výboje se řadí korónový výboj. Jedná se o výboj mezi dvěma elektrodami, na které se může přivádět jak stejnosměrné, tak střídavé napětí (10 a více kV). První elektroda je drát a druhá elektroda je deska.

Ošetření korónovým výbojem se často používá pro zvyšování adhezních vlastností polymerních substrátů při tisku inkoustů, laminování jinými filmy a v ostatních tiskových a průmyslových aplikacích.^{29, 30}

1.6.4 Plazmochemické ošetření PET substrátu

V experimentální části této diplomové práce se korónovým výbojem opracovává polyethylentereftalátová (PET) fólie, strukturní vzorec PET je na Obr. 12.

Úprava korónou způsobí vznik funkčních skupin na povrchu. Tyto skupiny obsahují kyslík. Korónovým výbojem vznikají elektrony, ionty, aktivované neutrony a protony. Tyto částice a ionty reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku hydroxylových a ketoskupin na povrchu PET. Na povrchu PET byly konkrétně identifikovány tyto skupiny: fenolická OH-skupina, karbonylová a karboxylová skupina. Takto nově vzniklé skupiny se vyznačují polárním charakterem. Ke vzniku skupin dochází při jakékoli hodnotě energie korónového výboje a jakékoli rychlosti ošetření. Naopak hodnoty povrchové energie jsou na hodnotě energie korónového výboje a na rychlosti, jakou probíhá plazmochemické ošetření, závislé a navíc neplatí reciprocita rychlosti a energie.^{29, 31}

Důsledky plazmochemického opracování PET se viditelně projeví např. ve změně kontaktního úhlu smáčení přisedlé kapky hydrofilní látky (např. vody) na povrchu PET fólie. Kontaktní úhel vody podstatně poklesne po úpravě povrchu až o několik desítek stupňů v důsledku povrchových změn. Povrch PET je původně hydrofóbní. Po plazmochemickém ošetření se povrch hydrofilizuje. Povrchová energie PET substrátu se zvýší, což naznačuje změnu hydrofility jeho povrchu.

Dalším způsobem, jak posoudit vliv plazmatu na povrch PET substrátu, je použití mikroskopie atomárních sil (AFM). Původní (neopracovaný) substrát je relativně hladký, bez větších drsností. Po aplikaci korónového výboje se povrch výrazným způsobem zdrsní. Zdrsnění napomáhá lepší adhezi tiskového substrátu a příslušného tiskového materiálu (čím drsnější je povrch, tím je více aktivních míst, na která může tištěný materiál ulpět).³¹

Neošetřený povrch PET

Ošetřený povrch PET



Obr. 21 Snímek z mikroskopu atomárních sil neošetřeného a ošetřeného povrchu polyethylentereftalátu.³¹

Na XPS spektrech pro uhlík (C 1s) lze rozeznat tři hlavní píky skupin pro neošetřený PET substrát. Jedná se o pík aromatických uhlíkových skupin, pík alifatického esteru a karboxylo-

vé skupiny (spektrum (a) na Obr. 22). Všechny tyto skupiny jsou vidět i na spektru ošetřeného PET substrátu. Zde lze navíc rozeznat polární kyslíkové skupiny jako fenolickou OH skupinu, ketonickou C=O skupinu a karboxylovou COOH skupinu (spektrum (b) na Obr. 22).³¹



Obr. 22 XPS spektra neošetřeného (a) a plazmochemicky ošetřeného (b) PET substrátu.³¹

Mezi další fyzikálně-chemické metody charakterizace plazmochemicky ošetřeného povrchu patří např. měření povrchové energie, FTIR spektroskopie nebo TOF hmotností spektrometrie. Spektroskopické metody dokáží přesně určit vzniklé skupiny.²⁹

1.7 Metody pro charakterizaci vytištěných vrstev

1.7.1 Optické metody

Denzitometrie je optická metoda, pomocí které se měří optická hustota v určitém rozsahu vlnových délek (nejčastěji v oblasti viditelného záření, tj. 380–780 nm s krokem např. 10 nm). Představme si, že na reflexní vzorek svítíme světlem o světelném toku Φ_0 , vzorek část záření odrazí a světelný tok odraženého světla je Φ_r . Definujeme reflexní faktor ρ , který je vyjádřen jako podíl světelného toku odraženého a dopadajícího světla, pokud je reflexní faktor vyjádřen v procentech, jedná se o reflektanci (odrazivost). Záporný dekadický logaritmus reflexního faktoru je optická hustota *D*. Vztahy mezi veličinami popisuje rovnice (9).

$$\rho = \frac{\Phi_{\rm r}}{\Phi_0}; D = -\log\rho = -\log\frac{\Phi_{\rm r}}{\Phi_0} = \log\frac{\Phi_0}{\Phi_{\rm r}}$$
(9)

Denzitometr je přístroj na měření optických hustot. Obsahuje zdroj světla s optikou, která soustřeďuje světelný paprsek. Starší typy denzitometrů obsahují červený, modrý a zelený filtr, přičemž se filtry dají měnit pomocí revolverového pouzdra. Novodobé denzitometry obsahují tzv. statusy denzitometru, což jsou numerické filtry, obsahující přesně definovaná data propustností fyzických filtrů (které byly u klasických starších denzitometrů). Dále denzitometr obsahuje světlocitlivý prvek pro detekci odraženého záření (např. foto-dioda), analogově-digitální převodník a popř. displej.^{32, 33}

Spektrofotometrie je také optická metoda, pomocí níž se měří odrazivost (reflektance) nebo propustnost (transmitance) v určitém rozsahu vlnových délek (nejčastěji ve VIS oblasti světla) po diskrétních krocích. Reflektance se měří pro reflexní vzorky a transmitance pro vzorky, které propouštějí světelné záření. Mějme vzorek, na který dopadá záření se světelným tokem Φ_0 , vzorek část tohoto záření pohltí, tím pádem detekujeme záření se světelným tokem Φ , který je menší než dopadající světelný tok. Jejich podíl se označuje jako transmisní faktor τ a jeho procentuální vyjádření jako transmitance T (propustnost). Záporný dekadický logaritmus transmisního faktoru je absorbance A.

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0}; A = -\log\tau = -\log\frac{\Phi}{\Phi_0} = \log\frac{\Phi_0}{\Phi}$$
(10)

Absorbance se obvykle vyjadřuje pro jednu vlnovou délku ze spektra (vybraná např. filtrem), zatímco optická hustota se obvykle vyjadřuje pro určitý rozsah vlnových délek.

Absorbance souvisí s tloušťkou a koncentrací vzorku podle Lambert-Beerova zákona:

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l, \tag{11}$$

kde *c* je koncentrace vzorku, *l* je tloušťka vzorku (popř. délka kyvety se vzorkem pro kapalné vzorky) a ε je molární absorpční koeficient vzorku. Absorbance roste s tloušťkou vzorku lineárně, čili je vhodnou veličinou pro klasifikaci tloušťky barevného vzorku (vrstvy).

Spektrofotometr obsahuje jako zdroj světla wolframovou výbojku, optiku (soustředění optického paprsku), mřížku, kterou se rozděluje záření interagující se vzorkem na jednotlivé složky (vlnové délky), které dopadají na světlocitlivý prvek (diodové pole). Spektrofotometr neobsahuje žádné fyzické filtry. V dnešní době se už nevyrábí denzitometry, ale jen spektrofotometry, případně spektrofotometry s hardwarovým klíčem, který umožní použít

tento přístroj nejen jako denzitometr, ale i jako spektrofotometr se všemi funkcemi. Optická hustota se potom ze spektra naměřeného spektrofotometrem vypočítá podle vztahu:

$$D = -\log\left(\frac{\sum_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} R(\lambda) \cdot I(\lambda)}{\sum_{\lambda_{1}}^{\lambda_{2}} I(\lambda)}\right),$$
(12)

kde *R* (λ) je reflektance a *I* (λ) příslušný denzitometrický status spektrofotometru. Optickou hustotu lze určit pro žlutou, purpurovou a azurovou barvu za použití příslušných vlnových délek jednotlivých barev (žlutá 510–400 nm; purpurová 610–480 nm a azurová 760–580 nm).^{8, 33}

1.7.2 Mechanické metody

Profilometrie (metoda stylus; stylus = hrot) je založená na tom, že jemný diamantový hrot je přitlačen silou k povrchu vrstvy, po kterém se potom pohybuje.



Obr. 23 Schéma profilometru s detailem diamantového hrotu a povrchu vzorku.³⁴

Profilometrický hrot je obvykle diamant kónického tvaru s poloměrem křivosti 20 nm až 50 μ m. Tento hrot interaguje s povrchem nejen ve vertikálním, ale i v horizontálním směru. Díky oběma pohybům je možné vytvořit 3D mapy zkoumaného povrchu. Obvyklá síla přitlačení hrotu se pohybuje v rozmezí od 1 mg po 50 mg. Posuvy hrotu ve vertikálním směru (způsobené nerovností vrstvy) se převedou na elektrický signál, který je následně zesílen a poté registrován. Při praktickém použití metody je potřeba vrstvu na určitém místě přerušit, aby diamantový hrot mohl sjet až na nosnou podložku.³⁵

Tato metoda je poměrně rychlá a značně spolehlivá. Umožňuje měření vrstev s tloušťkou od několika nm až po jeden mm. Při použití profilometrie je důležité, aby nosná podložka vrstvy byla hladká a bezdefektní.³⁶

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie, zařízení a software

2.1.1 Zařízení a vybavení laboratoře

- Řezačka
- Přístroj na měření kontaktního úhlu, Contact Angle System OCA
- Plastový výtokový pohárek D 351 s výměnnou tryskou 4 mm, Mikroshop
- Vodováha, Luger
- Stopky, Huger
- Materiálová R2R tiskárna SmartCoater SC 17, Coating Machinery GmbH
- Odstředivka, Hettich Zentrifugen
- Elektrické míchadlo ER 10
- Magnetické míchalo, Lavat Chotutice
- Spektrofotometr SpectroScan, Gretag Macbeth
- Profilometr DektakXT, Bruker
- PET fólie Tenolan OCN 007 bílá, 50 mikrometrů, Fatra, a.s.

2.1.2 Chemikálie a barviva

- Ethanol, Merci
- Ethylen glykol, Penta
- Cyklohexanol, Lachema
- Rozpouštědlo A
- Rozpouštědlo B
- Rozpouštědlo C
- Lak A
- Ředidlo, COC Pardubice
- Deionizovaná voda, FCH VUT v Brně
- Dowanol PM (dipropylen glykol methyl ether), Sun Chemical
- Flexografické rozpouštědlo, Sun Chemical
- Flexografický lak Plastoprint Varnish, Sun Chemical
- Polymerní roztok A
- Polymerní roztok B
- Kalibrační činidlo A
- Thiodispers (COC Pardubice)

- Klucel-H, Hercules Incorporated
- Abeson INA, Enaspol, a.s.
- Modelový roztok I až VIII
- Acid Orange 7, Sigma-Aldrcih
- Indigokarmín, Penta
- Acid Red 1, Sigma-Aldrich
- Fluorescein, Lachema
- Fuchsin, Lachema
- Solvent Violet 11, Sigma-Aldrcih
- Methylenová modř, Chemapol
- Acid Blue 83, COC Pardubice
- Krystalová violeť, Lach-Ner, s.r.o.

2.1.3 Použitý software

- Microsoft Word, Microsoft
- Microsoft Excel, Microsoft
- OriginPro 7.5, OriginLab
- ACD/ChemSketch 12, Advanced Chemistry Development
- Adobe Photoshop 10.0 CS3, Adobe
- Measure Tool, x-rite
- Vision 64, Bruker
- SCA20, Contact Angle System OCA

2.2 Časový test stálosti plazmochemicky ošetřené PET fólie

Před samotným potiskem PET fólie dochází k opracování této fólie pomocí korónového výboje v R2R stroji. Díky tomuto procesu dochází k hydrofilizaci povrchu fólie, ale hydrofilizace není časově stálá a postupně dochází k návratu do původního stavu povrchu. Rychlost průchodu PET fólie korónovací jednotkou byla $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr. 24 *Přístroj na měření kontaktního úhlu Contact Angle System OCA 10.*

Časový test stálosti okorónované PET fólie byl prováděn v daných časových intervalech pomocí měření kontaktního úhlu smáčení deionizované vody (Obr. 24). Vzdálenost mezi korónovací a tiskovou jednotkou v materiálovém stroji je přibližně 2 m. Začátek vzorkování fólie byl po vzdálenosti 2 m od začátku korónového ošetřování.

Fólie byla navzorkována tak, že 2 cm fólie od horního a dolního okraje byly odstraněny řezačkou. Vzorky byly z fólie nařezány podle schématu na Obr. 25 (každý vzorek byl 2 cm široký a 4 cm vysoký). Kontaktní úhel byl tedy proměřen celkem na šesti nařezaných místech fólie, přičemž na každém místě bylo změřeno celkem deset kontaktních úhlů a jejich hodnoty byly zprůměrovány. Nakonec byly zprůměrovány hodnoty kontaktních úhlů ze všech šesti vzorků při jednom časovém údaji. Do grafu byly uvedeny tyto průměrné hodnoty.



Obr. 25 Schematické znázornění vzorkování PET fólie.

Měření kontaktního úhlu bylo prováděno pomocí přístroje Contact Angle System OCA 10. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí software SCA20. Objem nakápnuté kapky deionizované vody byl 5 µl a měření bylo prováděno do 3 s od nanesení kapky na povrch fólie. Na Obr. 26 je zobrazena fotografie kapek vody na okorónované a neošetřené PET fólii.

Okorónovaná PET fólie

Neošetřená PET fólie



Obr. 26 Fotografie přisedlých kapek deionizované vody na povrchu plazmochemicky ošetřené a neošetřené PET fólie.

2.3 Charakterizace výtokového pohárku pro stanovení viskozity

Aby bylo možné posuzovat viskozitu ovrstvovacích kompozic vypočítanou z výtokových časů, bylo nutné stanovit viskozitní řadu vybraných kapalin a změřit jejich výtokový čas.

Pro určení výtokových časů kapalin byl použit plastový výtokový pohárek D 351 s výměnnou tryskou o vnitřním průměru 4 mm. Pohárek s našroubovanou tryskou byl umístěn do dr-
žáku a srovnán do roviny pomocí vodováhy. Poté byl výtokový otvor trysky ucpán prstem a pohárek byl naplněn kapalinou až po vytvoření menisku, který byl odstraněn skleněným sklíčkem. Následně byla tryska otevřena sejmutím prstu z výtokového otvoru za současného spuštění stopek. Měření času bylo ukončeno po prvním přerušení toku kapaliny u výtokové trysky. Tímto způsobem bylo provedeno měření výtokového času pro každou kapalinu dvakrát a hodnoty byly zprůměrovány.

Pro kalibraci byly použity tři kapaliny se známou dynamickou viskozitou při teplotě 20 °C: ethanol, ethylenglykol a cyklohexanol. Dynamické viskozity vybraných kapalin jsou ukázány v Tab. 3.

Kapalina	Dynamická viskozita (mPa·s)	
Ethanol	1,2	
Ethylenglykol	19,9	
Cyklohexanol	68,0	

Tab. 3 Dynamické viskozity (20 °C) vybraných kapalin.¹⁶

2.4 Materiálový tisk

Hlavní dva cíle experimentální části této diplomové práce zahrnutí optimalizaci parametrů tiskového inkoustu a jejich tisk na materiálovém R2R tiskovém stroji.

V experimentální části byly vyzkoušeny dvě metody ovrstvování. První metoda zahrnuje práci s hladkým válcem (R2R metoda) a druhá ovrstvování s využitím slotu (slot-die metoda).

2.4.1 Materiálová tiskárna

Materiálová R2R tiskárna SmartCoater SC 17 je kontinuální tiskárna s možností tisku hladkým válcem, gravírovaným válcem, s možností slot-die nanášení materiálu a mnoho dalších. Při využití laminovací jednotky lze ovrstvenou fólii navíc zalaminovat. Jako tiskový substrát lze použít jakýkoli materiál, který je možné navinout na špulku (papír, polymerní fólie, textilie, tenké kovové filmy apod.).

Pro ovrstvování hladkým válcem (R2R) je možné využít materiál s viskozitou od 1 mPa·s do 10 000 mPa·s s plošnou hmotností suchého naneseného materiálu 2 $g \cdot m^{-2}$ až 100 $g \cdot m^{-2}$.

Při použití slot-die systému je možné nanášet materiál s viskozitou v rozmezí hodnot od 1 mPa·s až 30 000 mPa·s s plošnou hmotností naneseného suchého materiálu nižší než $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ až po plošnou hmotnost 200 g·m⁻².



hlídací jednotka

korónovací jednotka



Tiskový proces se skládá z hlavních funkcí odvíjení, plazmochemického ošetření substrátu, ovrstvování, tepelné úpravy (sušení) a navíjení. Fólie je navinutá na špulce, která je nasazená na odvíjecím válci. Špulka je na odvíjecím válci upevněna pneumaticky. Fólie prochází strojem rychlostí, která je označená jako tisková rychlost. Fólie nejdříve prochází přes korónovací jednotku, která zvýší povrchovou energii fólie. Poté prochází hlídací jednotkou, která zajišťuje vycentrování tiskového substrátu (fólie). Následně fólie prochází přes tlakový gumový válec, který zajišťuje přenos tiskového materiálu na substrát z ovrstvovacího (brodícího) válce. Ovrstvovací válec je ponořen v chemicky odolné misce, ve které je nalit tiskový roztok nebo tisková kompozice. Ovrstvovací válec se otáčí rychlostí, která nemusí být stejná jako je tisková rychlost (naopak optimální nastavení si žádá mnohem vyšší rychlost ovrstvovacího válce). U R2R ovrstvování umožňuje stroj nastavit dva módy tiskového procesu. Při prvním módu se otáčí ovrstvovací a tlakový válec na stejnou stranu a dochází mezi nimi k tvorbě menisku z tištěného materiálu. Při druhém módu se válce otáčí proti sobě a meniskus se netvoří. Následně je ovrstvený substrát usušen v horkovzdušné sušící jednotce a je navinut na špulku, která je pneumaticky pevně ukotvena na navíjecím válci. Vybrané části tiskárny jsou zobrazeny na Obr. 27.

Při změně tiskové metody na slot-die je hladký ovrstvovací válec vyřazen z provozu, gumový tlakový válec je vyměněn za hladký válec a nad něj je upevněn slot s tiskovou štěrbinou. Šířka tiskové štěrbiny z boku je definována přídavnou vložkou, která ji zajišťuje na hodnotu 100 μm. Tisková kompozice nebo roztok se nalévá do tlakové lahve, která je spojena polyethylenovou hadičkou s vrchní částí slotu tak, aby do něj mohla kapalina pod tlakem

natékat. Celkový mrtvý objem slotu je 42,0 ml. Tlak ve tlakové lahvi lze korigovat pomocí tiskového stroje.

2.4.2 Materiálové R2R ovrstvování

První metodou pro ovrstvování tiskových kompozic a roztoků byla R2R metoda. Byl zkoumán vliv vybraných parametrů na tloušťku ovrstvených vrstev na PET fólii.



Obr. 28 Fotografie hladkého ovrstvovacího válce s chemicky odolnou miskou a stěrkou a gumového tlakového válce, nad nímž je zařízení pro uchycení slotu.

Jedním z úkolů experimentální práce bylo naučit se obsluhovat R2R materiálový stroj a optimálně nastavit všechny proměnné parametry pro R2R ovrstvování (rychlost tisku, rychlost brodícího válce, teplota sušárny, napětí na odvíjecím a navíjecím válci, počáteční mezera mezi válci, výkon korónovací jednotky) pro nanášení modelových roztoků na PET fólie.

2.4.3 Zkušební ovrstvovací kompozice pro R2R

Pro ovrstvovací kompozice bylo vyzkoušeno velké množství kombinací s různými barvivy a různými rozpouštědly na vodní a ethanolové bázi a dalšími složkami, jako jsou polymerní matrice a povrchově aktivní látky.

2.4.3.1 Ovrstvovací kompozice s Acid Red 1

První kompozice tiskového inkoustu se skládala ze 70,0 ml deionizované vody, 70,0 ml rozpouštědla A, 70,0 ml polymerního roztoku B a 1,0 ml nasyceného roztoku barviva Acid Red 1 v deionizované vodě.

Nasycený roztok Acid Red 1 byl připraven do 25,0 ml deionizované vody. Takto připravený roztok byl poté odstředěn pomocí odstředivky po dobu 5 min při 5 000 otáčkách

za minutu. Supernatant byl přenesen do zásobní lahve. Takto vznikl nasycený roztok Acid Red 1 ve vodě.

2.4.3.2 Ovrstvovací kompozice s methylenovou modří

Kompozice se skládala z 200 ml 0,5% Klucelu-H (hydroxypropylcelulóza) a 5,0 ml nasyceného vodného roztoku methylenové modři (stejný postup jako v kap. 2.4.3.1).

Roztok Klucelu-H byl připraven smícháním 2,5 g práškového Klucelu s 497,5 g deionizované vody. Prášek byl do vody přidáván postupně při mírném zahřívání (do 40 °C) a směs byla míchána asi 10 h na magnetickém míchadle.

2.4.3.3 Ovrstvovací kompozice s Acid Blue 83

Kompozice obsahovala 200 ml 0,5% Klucelu-H (stejný postup jako v kap. 2.4.3.2) a 5,0 ml nasyceného vodného roztoku Acid Blue 83 (stejný postup jako v kap. 2.4.3.1).

2.4.3.4 Ovrstvovací kompozice se Solvent Violet 11

Pro ovrstvovací kompozici bylo smícháno 250,0 ml flexografického laku Plastoprint Varnish, 250,0 ml flexografického ředidla denaturovaného acetátem a 20,0 ml nasyceného roztoku barviva Solvent Violet 11 v Dowanolu PM (stejný postup jako v kap. 2.4.3.1 s použitím Dowanolu PM místo deionizované vody).

2.4.4 Nastavení tiskového stroje

Nastavení jednotlivých parametrů tiskového stroje probíhalo pomocí dotykové obrazovky. Byly nastavovány parametry jako: tisková rychlost, rychlost otáčení ovrstvovacího válce, výkon korónovací jednotky, teplota horkovzdušné sušárny a napětí PET fólie (Obr. 29).

Coatema*	Pre 0-1	0-1 reverse	Coatema°	Coating roll	up-dov	wn	
E-Stop ok	selection	Coasting outline	E-Stop ok	Doktor nozzl	e up-dov	wn	
set 0.10 m/min	corr. +0.00 %	3.00 m/min	set 0,10 m/min	Lamination	up-dos	Wh	
act 0.00 m/min	0.00 m/min	0.00 m/min	act 0.00 m/min		up-dos	wn	
	Exhaust 0-1 Pu	mp 0-1		Corona	0 - 1		a %
scavenging ok	scaveng	ing ok	scavenging ok				
Stop Start Hold	EX forward	Positioning	Stop Start Hold			Position	ning
Start screen Coating	Dryer Winder	Message Fault Reset	Start Coating	Dryer	Winder	Message	Fault Reset
		_					
Coatema [°]	Dryer 1 0-1	Trending	Coatema [°]	Preselection	1-0	Unwinder	11
	Dryer 1 0-1 Erhaus	Trending	Coatema [°]	Preselection Direction	0-I t/b	Unwinder from top	11
Coatema® E-Stop ok	Dryer 1 0-1 Exhau On Coasting	Trending st Switch lock	Coatema® E-Stop ok	Preselection Direction Diameter	0-I t/b 156	from top	11 mm
Coatema° E-Stop ok set 0,10 m/min	Dryer 1 0-1 Erhaus On Coasting Supply On Coasting	Trending st Switch lock	Coaterna* E-Stop ok set 0.10 m/min	Preselection Direction Diameter Tension	0-1 t/b 156	from top set 121 40 -1	11 mm N
Coatema* E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min	Dryer 1 0-1 Exhaus On Coasting Supply On Coasting	Switch lock	Coatema* E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min	Preselection Direction Diameter Tension Preselection	0-I t/b 156	Unwinder from top set 121 40 -1 Rewinder	11 mm N 61
Coaterna [®] E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min	Dryer 1 0-1 Con Coasting Supply On Coasting 50 %	st Switch lock air Switch lock 45 m3/h	Coatema* E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min reset 24.4 m	Preselection Direction Diameter Tension Preselection Direction	0-I t/b 156 0-I t/b	From top set 121 40 -1 Rewinder	11 mm N 61 Master
Coaterna" E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min	Dryer 1 0-1 Exhaust On Coasting On Coasting On Coasting 50 %	st Switch lock switch lock switch lock 45 m3/h ring	Coatema* E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min reset 24.4 m scavenging ok	Preselection Direction Diameter Tension Preselection Direction Diameter	0-1 t/b 156 0-1 t/b 92	Inwinder from top [set] 121 40 -1 Rewinder from bottom set 90	11 mm N 61 Master mm
Coaterna" E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min scavenging ok Stop Start Hold	Dryer 1 0.1 Erhau On Coasting Supply On Coasting 50 % Out Temper 0.1 150 %	t Switch lock air Switch lock 45 m3/h ring 149 ℃	Coaterna* E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min reset 24.4 m scavenging ok Stop Start Hold	Preselection Direction Diameter Tension Preselection Direction Diameter Tension	0-1 t/b 156 0-1 t/b 92 40	From top Set 121 40 -1 Rewinder from bottom Set 90 3	11 mm N 61 Master mm N
Coaterna" E-Stop ok set 0.10 m/min act 0.00 m/min scavenging ok Stop Start Hold	Dryer 1 0.1 Erhau On Coasting Supply On Coasting 50 % Tempe 0.1 150 °C	st Switch lock air Switch lock 45 m3/h ring 149 °C	Coaterna° E-Stop ok set 0.10 m/min at 0.00 m/min reset 24.4 m scavenging ok Stop Start Hold	Preselection Direction Diameter Tension Preselection Direction Diameter Tension	0-1 t/b 156 0-1 t/b 92 40	From top Set 121 40 -1 Rewinder from bottom Set 90 3	11 mm N 61 Master mm N

Obr. 29 Fotografie obrazovky s nastavením tiskového stroje.

2.4.4.1 Zkušební R2R ovrstvování

Ovrstvování kompozice s Acid Red 1 probíhalo při nastavení: tisková rychlost byla $0,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, rychlost brodícího válce byla stejná jako tisková rychlost, teplota horkovzdušné sušárny byla 130 °C, napětí PET fólie bylo 40 N a mezera mezi brodícím a tlakovým válcem byla 50 µm. Tiskový roztok byl nalit do misky přes brodící válec za současného otáčení ovrstvovacího válce.

Pro kompozici s methylenovou modří bylo použito nastavení ovrstvování: tisková rychlost byla opět 0,2 m·min⁻¹, rychlost brodícího válce byla 5 m·min⁻¹, teplota sušárny byla 140 °C, napětí na PET fólii bylo už jen 20 N, mezera mezi hladkým a tlakovým válcem byla 50 µm a koróna byla nastavena na 50 % výkonu. Nastavení parametrů pro druhý výtisk bylo stejné až na teplotu sušárny, která byla snížena na 120 °C, neboť docházelo ke změně barvy z původní modré na fialovou, která byla zřejmě způsobena rozkladem barviva methylenové modři.

Nastavení parametrů tisku pro kompozici s Acid Blue 83: tisková rychlost byla opět $0,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, rychlost brodícího válce $3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, teplota horkovzdušné sušárny byla 140 °C, napětí PET fólie bylo 20 N, mezera mezi tiskovým a tlakovým válcem byla 50 µm a korónovací jednotka na 50 % výkonu.

2.4.4.2 Vliv tiskových parametrů na tloušťku vrstvy pro R2R

Pro další experimenty byly vybrány dva parametry nastavení tiskového stroje, tisková rychlost a vzdálenost mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem.

Pro experiment vlivu tiskové rychlosti na tloušťku vrstvy byla vybrána kompozice se Solvent Violet 11. Ovrstvovací roztok byl nalit do misky tiskového stroje přímo (ne přes brodící hladký válec) tak, aby se netvořily žádné bublinky. Mezera mezi brodícím a tlakovým gumovým válcem byla nastavena na 50 μ m, teplota sušárny byla nastavena na 140 °C, napětí PET fólie bylo 20 N, výkon korónovací jednotky byl 50 %. Tisková rychlost byla měněna na 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 a 0,8 m·min⁻¹. Rychlost brodícího válce byla pro tiskovou rychlost 0,1 a 0,2 m·min⁻¹ nastavena na 2 m·min⁻¹, pro rychlosti 0,3 a 0,4 m·min⁻¹ na 3 m·min⁻¹, pro rychlosti 0,5; 0,6; 0,7 a 0,8 m·min⁻¹ na 4 m·min⁻¹ při těchto kombinacích rychlostí se tvořil nejlepší meniskus mezi brodícím a tlakovým válcem.

Pro experiment vlivu mezery mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem byla vybrána tisková kompozice se Solvent Violet 11. Tiskový roztok byl do chemicky odolné misky nalit přes brodící hladký válec za současného otáčení tohoto válce. Tisková rychlost byla nastavena na $0,1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ a rychlost brodícího válce byla $2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, mezi válci se tvořil meniskus. Teplota sušárny byla nastavena na 140 °C, napětí na PET fólii bylo 20 N. Mezera mezi brodícím a tlakovým válcem byla měněna na 50, 100, 150, 200, 250 a 300 µm.

2.4.5 Ovrstvování metodou slot-die

Druhou zkušební metodou ovrstvování modelových roztoků na PET fólie byla metoda slot-die.



Obr. 30 Fotografie materiálového R2R tiskového stroje se slot-die.

Parametry tiskového stroje pro všechny modelové roztoky byly nastaveny následovně: výkon korónovací jednotky 50 %, teplota horkovzdušné sušárny 150 °C. Napětí fólie bylo

upraveno na 40 N, toto bylo nezbytné pro udržení perfektně napnuté fólie (což je nezbytné pro slot-die metodu ovrstvování). Tlak, pod kterým byly modelové roztoky hnány do slotu, byl různý (konkrétně bude popsán u jednotlivých modelových roztoků v následujících podkapitolách).

2.4.6 Modelové roztoky pro slot-die

Bylo vyzkoušeno celkem osm různobarevných modelových roztoků (I, II, III, V, VI, VII a VIII) a kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí. Modelový roztok I obsahoval barvivo leukokrystalová violeť, modelový roztok II obsahoval směs barviv toluidinová modř a eosin, modelový roztok III až VI obsahoval thymolovou modř, modelový roztok VII obsahoval barvivo resazurin a modelový roztok VIII obsahoval bromkrezolovou zeleň.

Kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí byly připraveny postupným smícháním 5 dílů nasyceného vodného roztoku Acid Red 1, 5 dílů nasyceného vodného roztoku krystalové violeti, 200 dílů Thiodispers (200 dílů Thiodispers odpovídá hmotnosti 120 g Thiodispers), 5 dílů kalibračního činidla A, 100 dílů polymerního roztoku B, 94 dílů rozpouštědla A a 15,6 dílů rozpouštědla B. Směs byla poté promíchána elektrickým míchadlem po dobu 10 min se skleněnými kuličkami o průměru 2 mm. Nasycené roztoky barviv byly připraveny podle postupu v kap. 2.4.3.1.

2.4.7 Zkušební slot-die ovrstvování

Zkušebně byla ovrstvena kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí.

Tisková rychlost byla 0,5 m·min⁻¹, tlak, kterým byla kompozice natlakována do slotu, byl 0,7 bar, teplota horkovzdušné sušárny byla nastavena na 150 °C, napětí na PET fólii bylo 40 N, mezera mezi slotem a povrchem fólie byla nastavena na 300 μ m a výkon korónovací jednotky byl 50 %.

Mezera 300 µm se osvědčila nejlépe, neboť při této hodnotě probíhalo ovrstvování homogenně (při menších mezerách se na ovrstvené kompozici na fólii tvořily proužky).

2.4.8 Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy pro slot-die

Pro experiment vztahu mezi tloušťkou vytištěné vrstvy a tiskovou rychlostí byly vybrány modelové roztoky I, II, III, V, VI, VII a VIII.

Modelové roztoky byly nality do tlakové lahve, která byla ovládána pneumaticky. Mezera mezi hranou slotu a PET fólií byla nastavena na 300 μ m (nejlepší hodnota, při které docházelo k homogennímu ovrstvování), přetlak pro ovrstvování modelových roztoků do slotu byl 0,1 bar, teplota horkovzdušné sušárny byla 150 °C, napětí PET fólie bylo 40 N a výkon korónovací jednotky byl 50 %. Tisková rychlost byla měněna z 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 až na 0,7 m·min⁻¹.

2.5 Spektrofotometrická charakterizace ovrstvených kompozic

Ovrstvená PET fólie, která byla v R2R stroji navinuta na roli, byla nařezána na úseky (vzorky) široké 21 cm pomocí řezačky. Každý vzorek byl tedy 21 cm široký a 28 cm vysoký.



Obr. 31 Spektrofotometr SpectroScan s měřeným vzorkem.

Vzorky byly rozděleny na 36 políček tak, jak je patrné z Obr. 32. Červené čtverečky na Obr. 32 představují místa, ve kterých byla spektrofotometrem SpectroScan (Obr. 31) bez vnějšího přídavného filtru změřena optická hustota políčka buď pro azurový (C filtr), purpurový (M filtr) nebo žlutý (Y filtr) kanál (pro výběr kanálu vždy záviselo na barvě vzorku). Optická hustota byla vyhodnocena pomocí software Measure Tool.



Obr. 32 Schematické znázornění měření potištěné PET fólie spektrofotometricky.

2.6 Profilometrická charakterizace ovrstvených kompozic

Na sklíčka o velikosti 4 × 4 cm byla nalepena oboustranná lepicí páska a na tato sklíčka byly nalepeny vzorky potištěné PET fólie (vybrána nejhomogennější ovrstvená plocha z nařezaných 21 cm širokých vzorků). Do takto připravených vzorků (4 × 4 cm) byly pomocí ostrého hrotu provedeny zářezy tak, aby došlo k úplnému odstranění ovrstveného materiálu z povrchu PET fólie a tím vznikla referenční nulová hodnota pro diamantový hrot profilometru DektakXT (Obr. 33). Pro vyhodnocení měření tloušťky byl použit software Vision 64.



*Obr. 33 Profilometr Dektak XT.*³⁷

Pro každý vzorek byly provedeny celkem tři měření tloušťky, v grafech je uvedena průměrná hodnota tloušťky vrstvy.

Nastavené parametry profilometru v programu Vision 64 shrnuje Tab. 4.

Scan type	Standard Scan
Range	65 µm
Profil	Hills and Valleys
Stylus type	Radius 12,5µm
Stylus force	3 mg
Lenght	2 000 µm
Duration	15 sec
Resolution	$0,444 \ \mu m \ pt^{-1}$

Tab. 4Parametry profilometru pro měření tloušťky vrstev.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Časový test stálosti plazmochemicky ošetřené PET fólie

Plazmochemická úprava PET fólií korónovým výbojem vedla k výraznému snížení kontaktního úhlu smáčení deionizované vody z původního kontaktního úhlu 58,9 ° až na kontaktní úhel 36,2 °. Během skladování se ale tento kontaktní úhel výrazně měnil a fólie tím pádem rychle ztrácela svoje hydrofilní vlastnosti.

Graf závislosti kontaktního úhlu přisedlé kapičky deionizované vody na čase je zobrazen na Obr. 34.



Obr. 34 Graf závislosti kontaktního úhlu deionizované vody na čase pro ošetřenou PET fólii.

Z grafu na Obr. 34 vyplývá, že nejmenší hodnota kontaktního úhlu přisedlé kapičky deionizované vody je v desítkách minut po ošetření PET fólie koronovým výbojem. Tím pádem je výhodné, že při materiálovém tisku na R2R stroji prochází ovrstvovaný substrát nejprve korónovací jednotkou, která výrazným způsobem sníží jeho povrchovou energii a až poté dochází k vlastnímu ovrstvování funkčního materiálu na substrát.

Vzdálenost koróny od tiskové jednotky je přibližně 2 m. Kontaktní úhly byly měřeny na stejném místě fólie, jako na kterém dochází k ovrstvování, tudíž nedochází ke zkreslování výsledků měření kvůli vzdálenosti tiskové a korónovací jednotky.

Rychlost tisku byla v této experimentální části diplomové práce nastavována od 0,1 m \cdot min⁻¹ do 0,8 m \cdot min⁻¹ a nepředpokládá se výrazný vliv tiskové rychlosti na intenzitě hydrofilizace PET fólie při plazmochemickém ošetření korónou, neboť ke vzniku polárních skupin dochází při jakékoli hodnotě energie korónového výboje a jakékoli rychlosti ošetření.²⁹

3.2 Měření výtokových časů vybraných kapalin a ovrstvovacích kompozic

Pro přibližné zjištění dynamické viskozity ovrstvovacích kompozic bylo potřeba zjistit kalibrační křivku a rovnici vybraných newtonovských kapalin (newtonovských ve smyslu testu podle ČSN EN ISO 2431). Kalibrační křivka byla zjištěna z grafu závislosti průměrného výtokového času na dynamické viskozitě pro vybrané kapaliny. Výtokové časy jsou zobrazeny v Tab. 5.

Kapalina	Dynamická viskozita (mPa·s)	Průměrný výtokový čas (s)
Ethanol	1,2	9,55
Ethylenglykol	19,9	16,05
Cyklohexanol	68,0	24,05

Tab. 5Výtokové časy vybraných kapalin pro výtokovou trysku 4 mm.

Hodnoty dynamické viskozity a průměrného výtokového času byly vyneseny do kalibrační křivky, která je zobrazena na Obr. 35.



Obr. 35 Kalibrační křivka průměrného výtokového času na dynamické viskozitě pro vybrané kapaliny.

3.2.1 Ovrstvovací kompozice pro R2R

Hodnoty dynamické viskozity pro jednotlivé ovrstvovací kompozice byly vypočítany z rovnice kalibračni křivky. Průměrné výtokové časy ovrstvovacích kompozic a vypočítané hodnoty dynamické viskozity jsou zobrazeny v Tab. 6.

Ovrstvovací kompozice	Výtokový čas (s)	Dynamická viskozita (mPa∙s)
s barvivem Acid Red 1	16,2	28,01
s barvivem methylenová modř	29,6	92,74
s barvivem Acid Blue 83	29,6	92,74
s barvievem Solvent Violet 11	14,85	21,49

Tab. 6 Výtokové časy a dynamické viskozity ovrstvovacích kompozic pro R2R.

3.2.2 Modelové roztoky pro slot-die

Hodnoty dynamické viskozity pro jednotlivé modelové roztoky a ovrstvovací kompozici byly opět vypočítany z rovnice kalibračni křivky. Průměrné výtokové časy roztoků a vypočítané hodnoty dynamické viskozity jsou zobrazeny v Tab. 7.

Tab. 7Výtokové časy a dynamické viskozity modelových roztoků a ovrstvovací kompozice
pro slot-die.

Modelový roztok/kompozice	Výtokový čas (s)	Dynamická viskozita (mPa·s)
Ι	23,9	65,21
Π	23,4	62,79
III	21,4	66,17
V	24,3	67,14
VI	24,4	67,62
VII	24,9	70,04
VIII	23,3	62,31
kompozice s Acid Red 1	109.2	472.21
a krystalovou violetí	100,2	4/2,21

3.3 Zkušební ovrstvovací kompozice

Bylo vyzkoušeno několik tiskových inkoustů a kompozic. Nevhodné namíchané inkousty byly: příliš husté, nebyly homogenní, barviva neměla dostatečnou barevnost (aby byla vytištěná vrstva vůbec viditelná).

Pro ovrstvení jak metodou R2R, tak slot-die bylo vybráno několik ovrstvovacích kompozic nebo modelových roztoků.

Kompozice s Acid Red 1 byla jedna z prvních vyzkoušených tiskových kompozic pro R2R metodu ovrstvování. Na Obr. 36 a) lze vidět, že výtisk je proužkovaný s jedním šikmým proužkem, který je způsoben tím, že při tisku se na fólii tvořila vráska díky vysokému napětí na odvíjecím a navíjecím válci. Proužkování při tisku bylo způsobeno velmi malou rychlostí brodícího válce, nedocházelo k tvorbě vysokého menisku, proto byl tento parametr pro další experimenty vzat v úvahu.



Obr. 36 Fotografie kompozice s Acid Red 1 a), methylenovou modří b), Acid Blue 83 c) a kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí d).

Na ovrstvovací kompozici s methylenovou modří byly nastavené parametry R2R tiskového stroje upraveny. Fólie se při tisku již nijak výrazně nedeformovala, ale problém nastal se změnou barevnosti barviva z modré na fialovou. Na fotografii na Obr. 36 b) je vidět, že vrstva nebyla dokonale homogenní a opět tvořila na pravé části proužky, toto bylo způsobeno bublinkami v tiskovém roztoku.

Na fotografii ovrstvovací kompozice s Acid Blue 83 na Obr. 36 c) jsou vidět malé tečky, které byly způsobeny bublinkami v tiskovém roztoku. Výrazně velké bublinky nejspíš způsobil Klucel-H, který byl použit jako polymerní matrice, proto byl pro další tiskové experimenty vypuštěn.

Kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí byla zkušební pro slot-die ovrstvování. Na fotografii na Obr. 36 d) lze vidět, že výtisk je proužkovaný na spodní straně. Je to zřejmě způsobeno hustotou tiskové kompozice a jejím nehomogenním rozložením v nanášecí štěrbině slotu.

Tloušťka vrstvy, změřená profilometrem, byla (18,655 \pm 0,638) µm, fotografie z profilometrického měření je na Obr. 37.



Obr. 37 Fotografie proškrábnuté vrstvy kompozice Acid Red 1 s krystalovou violetí a diamantového hrotu (červená měrka má rozměr 1 mm).

3.4 Vliv tiskových parametrů na tloušťku vrstvy pro R2R

Vlastnosti ovrstveného susbstrátu jsou závislé na několika parametrech. Tisková rychlost a vzdálenost mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem pro R2R ovrstvování souvisí s tloušťkou vytištěné vrstvy. Vzdálenost mezi slotem a substrátem a tisková rychlost souvisí s tloušťkou vytištěné vrstvy při slot-die ovrstování. Platí, že se zvyšující se tiskovou rychlostí roste tloušťka vrstvy pro R2R proces pokud se ovrstvovací a tlakový válec otáčí na stejnou stranu. Pro slot-die proces platí, že s rostoucí rychlostí tisku naopak tloušťka vrstvy klesá.

Síla tahu na odvíjecím a navíjecím válci určuje napětí fólie, které musí správně korespondovat s jejími vlastnostmi, jinak může dojít k její deformaci. Naopak při malém napětí fólie dochází k jejímu prověšování, a tím pádem ke slévání ovrstvených roztoků nebo kompozic ještě předtím, než jsou usušeny horkovzdušnou sušárnou. Tento problém vede k nehomogenitě ovrstvené fólie.

Tiskový roztok nebo kompozice musí mít takové složení, aby bylo možné ho dosušit v horkovzdušné sušárně a aby se při tiskovém procesu netvořily aglomeráty částic roztoku nebo kompozice.

3.4.1 Vliv tiskové rychlosti na tloušťkou vytištěné vrstvy pro R2R

Materiálové ovrstvování s využitím ovrstvovacího a tlakového válce má dvě možnosti uspořádání dle směru otáčení obou válců. V této diplomové práci byl směr otáčení ovrstvovacího a tlakového válce stejný. Při tomto uspořádání dochází při vyšších tiskových rychlostech k vyššímu přenosu tiskového roztoku na potiskované médium (substrát). Vyšší přenos tiskového roztoku se projevil tím, že došlo k růstu jak optické hustoty, tak tloušťky vrstvy. Nárůst optické hustoty byl navíc pozorovatelný již lidským okem.

Průměrná optická hustota vzorků připravených R2R byla vypočítána z hodnot optických hustot na popsaných 36ti místech na PET fólii.

Pro vzorky připravené metodou slot-die byla průměrná optická hustota vypočítána pouze z prostředních bodů, odpovídajících číslům 2–5 vodorovně a 1–6 horizontálně na Obr. 32. Tento krok musel být uskutečněn neboť prvních a posledních šest míst na fólii se velice lišilo

optickou hustotou od zbývajících míst díky šířce ovrstvovací štěrbiny zepředu, která byla menší než 15 cm.

Průměrnou optickou hustou (pro M filtr) a průměrnou tloušťku vrstev pro vzorky ovrstvené s tiskovou rychlostí 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 a 0,8 m·min⁻¹ ukazuje Tab. 8 a Obr. 38. Z grafu na Obr. 38 vyplývá potvrzení faktu, že s rostoucí tiskovou rychlostí roste optická hustota a tloušťka vrstvy.

Tisková rychlost (m∙min ⁻¹)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,1	$0,120 \pm 0,010$	$15,406 \pm 0,431$
0,2	$0,175 \pm 0,018$	$16,081 \pm 0,133$
0,3	$0,279 \pm 0,018$	$18,577 \pm 0,349$
0,4	$0,307 \pm 0,016$	$20,220 \pm 0,282$
0,5	$0,345 \pm 0,013$	$21,269 \pm 0,440$
0,6	$0,387 \pm 0,021$	$24,385 \pm 0,239$
0,7	$0,508 \pm 0,040$	$27,184 \pm 0,315$
0,8	$0,619 \pm 0,042$	$33,323 \pm 0,767$

Tab. 8Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro kompozici se Solvent Violet 11.



Obr. 38 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

3.4.2 Vliv mezery mezi válci na tloušťkou vytištěné vrstvy pro R2R

Vzdálenost (mezera) mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem se ukázala jako další parametr ovlivňující optickou hustotu a tloušťku vrstvy ovrstvovací kompozice.

Se zvětšující se vzdáleností mezi těmito válci se zvýšila hodnota optické hustoty a tloušťka vrstvy. Čím větší byla mezi válci vzdálenost, tím vyšší byl přenos tiskového roztoku na substrát (větší část tiskového roztoku se přenesla na substrát).

Průměrné hodnoty optických hustot (M filtr) a průměrné hodnoty tloušťky vrstev kompozice se Solvent Violet 11 pro mezeru mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem 50, 100, 150, 200, 250 a 300 μm zobrazuje Tab. 9 a graf na Obr. 39.

Mezera mezi válci (µm)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
50	$0,137 \pm 0,007$	$15,603 \pm 0,386$
100	$0,156 \pm 0,009$	$16,261 \pm 0,338$
150	$0,168 \pm 0,012$	$17,723 \pm 0,424$
200	$0,190 \pm 0,012$	$18,712 \pm 0,301$
250	$0,213 \pm 0,012$	$19,877 \pm 0,306$
300	$0,234 \pm 0,011$	$21,021 \pm 0,500$

 Tab. 9
 Přehled optických hustot pro a tlouštěk vrstev pro kompozici se Solvent Violet 11.



Obr. 39 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na mezeře mezi brodícím a tlakovým válcem.

Z grafu na Obr. 39 vyplývá, že s rostoucí vzdáleností mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem roste optická hustota a tloušťka vrstvy.

Při srovnání velikosti vlivu tiskové rychlosti a mezery mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem na tloušťku vrstvy lze jednoznačně říci, že klíčovým parametrem je tisková rychlost. Při změně tiskové rychlosti dochází ke změně optické hustoty z hodnoty $(0,120 \pm 0,010)$ až na hodnotu $(0,619 \pm 0,042)$, což je přibližně pětinásobný nárůst. Kdežto při změně mezery mezi válci dochází ke změně optické hustoty z hodnoty $(0,137 \pm 0,007)$ pouze na zhruba dvojnásobnou hodnotu $(0,234 \pm 0,011)$. Stejně tak toto tvrzení platí i pro tloušťky vrstev, v prvním případě tloušťka roste z hodnoty $(15,406 \pm 0,431)$ µm na přibližně dvojnásobnou hodnotu $(33,323 \pm 0,767)$ µm a v druhém případě roste z hodnoty $(15,603 \pm 0,386)$ µm pouze na hodnotu $(21,021 \pm 0,500)$ µm.

3.5 Vliv tiskové rychlosti na tloušťkou vytištěné vrstvy pro slot-die

Pro materiálové ovrstvování s využitím slotu (nanášecí štěrbiny) byly použity modelové roztoky I až VII.

Byl zkoumán vliv tiskové rychlosti při konstantní mezeře mezi slotem a PET fólií na tloušťku a optickou hustotu vrstvy. Se zvyšující se tiskovou rychlostí dochází k poklesu optické hustoty při slot-die metodě ovrstvování. Pokles optické hustoty byl taktéž pozorovatelný již lidským okem (projevil se snižující se opacitou barevné kompozice).

Byla vyhodnocena průměrná optická hustota a tloušťka vrstvev pro modelové roztoky ovrstvené při tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹.

3.5.1 Modelový roztok I

Průměrná optická hustota modelového roztoku I byla určována pro M filtr a její hodnoty a hodnoty průměrné tloušťky vrstvy pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ jsou zobrazeny v Tab. 10 a v grafu na Obr. 40.

Tisková rychlost (m·min ⁻¹)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,3	$1,188 \pm 0,103$	$23,920 \pm 0,888$
0,4	$1,077 \pm 0,061$	$20,789 \pm 0,394$
0,5	$1,015 \pm 0,024$	$19,510 \pm 0,558$
0,6	$0,925 \pm 0,029$	$15,807 \pm 0,873$
0,7	$0,832 \pm 0,015$	9,472 ± 1,139

Tab. 10 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok I.



Obr. 40 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Z grafu jasně vyplývá, že se zvyšující se tiskovou rychlostí dochází k poklesu jak optické hustoty, tak i tloušťky vrstvy modelového roztoku I. Optická hustota poklesla na 70 % původní hodnoty optické hustoty při změně tiskové rychlosti z 0,3 na 0,7 m·min⁻¹, konkrétně poklesla z hodnoty (1,188 ± 0,103) na hodnotu (0,832 ± 0,015) a tloušťka poklesla na 40 % původní hodnoty, tedy konkrétně z hodnoty (23,920 ± 0,888) µm až na hodnotu (9,472 ± 1,139) µm.

3.5.2 Modelový roztok II

Průměrné hodnoty optických hustot pro C filtr a průměrné hodnoty tloušťky vrstev pro modelový roztok II pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ jsou zobrazeny v Tab. 11 a v grafu na Obr. 41.

Tisková rychlost (m·min ⁻¹)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,3	$1,718 \pm 0,123$	$15,314 \pm 0,352$
0,4	$1,588 \pm 0,074$	$13,\!683\pm0,\!285$
0,5	$1,498 \pm 0,052$	$10,799 \pm 0,255$
0,6	$1,411 \pm 0,084$	$9,410 \pm 0,326$
0,7	$1,371 \pm 0,069$	$7,993 \pm 0,463$

Tab. 11 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok II.



Obr. 41 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Se vzrůstající rychlostí dochází k poklesu optické hustoty i tloušťky vrstvy i pro modelový roztok II. Optická hustota klesala z hodnoty (1,718 ± 0,123) na hodnotu (1,371 ± 0,069), poklesla tedy na 80 % původní hodnoty při změně tiskové rychlosti z 0,3 na 0,7 m·min⁻¹; tloušťka poklesla z hodnoty (15,314 ± 0,352) µm až na hodnotu (7,993 ± 0,463) µm (pokles na 52 % původní hodnoty).

3.5.3 Modelový roztok III

Hodnoty průměrné optické hustoty pro Y filtr a tloušťky vrstev pro modelový roztok III pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ ukazuje Tab. 12 a graf na Obr. 42.

Tisková rychlost (m·min ⁻¹)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,3	$1,411 \pm 0,054$	$25,266 \pm 0,702$
0,4	$1,366 \pm 0,067$	$19,185 \pm 0,736$
0,5	$1,157 \pm 0,036$	$13,846 \pm 0,714$
0,6	$0,933 \pm 0,032$	$10,868 \pm 0,287$
0,7	$0,741 \pm 0,029$	$7,705 \pm 0,402$

Tab. 12 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok III.



Obr. 42 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Hodnoty optické hustoty a tloušťky vrstev modelového roztoku III klesají se zvyšující se tiskovou rychlostí. Počáteční optická hustota měla hodnotu (1,411 ± 0,054), konečná měla hodnotu (0,741 ± 0,029). Optická hustota poklesla na 52 % původní optické hustoty při zvýšení tiskové rychlosti z 0,3 na 0,7 m·min⁻¹. Tloušťka stejně tak klesala z hodnoty (25,266 ± 0,702) µm až na hodnotu (7,705 ± 0,402) µm (pokles na 30 %).

3.5.4 Modelový roztok V

Průměrná optická hustota pro modelový roztok V pro Y filtr pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ je zobrazena v Tab. 13.

Tisková rychlost (m·min ⁻¹)	Průměrná optická hustota
0,3	$0,756 \pm 0,017$
0,4	$0,615 \pm 0,016$
0,5	$0,511 \pm 0,015$
0,6	$0,443 \pm 0,017$
0,7	$0,429 \pm 0,018$

Tab. 13 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok V.

Tloušťka vrstvy byla změřena jen pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ a její hodnota je (18,362 ± 0,463) µm. Ostatní vrstvy byly příliš strukturované (tvořily krátery) a nepodařilo se úplné proškrábnutí vrstev. Na Obr. 43 je viditelná jen rýha ve vrstvě, která ale nedosahuje až na samotný povrch PET fólie.



Obr. 43 Fotografie vrstvy připravené tiskovou rychlostí 0,5 m·min⁻¹a diamantového hrotu (červená měrka má rozměr 1 mm).

3.5.5 Modelový roztok VI

Průměrné optické hustoty pro modelový roztok VI pro Y filtr a průměrné tloušťky vrstev pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ je zobrazeny v Tab. 14 a tyto hodnoty jsou vloženy do grafu na Obr. 44.

Tisková rychlost (m∙min ^{−1})	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,3	$1,010 \pm 0,033$	$10,305 \pm 0,649$
0,4	$0,864 \pm 0,081$	$9,642 \pm 0,260$
0,5	$0,776 \pm 0,023$	$8,405 \pm 0,346$
0,6	$0,682 \pm 0,012$	$7,202 \pm 0,193$
0,7	$0,589 \pm 0,051$	$6,227 \pm 0,459$

Tab. 14 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok VI.



Obr. 44 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Optické hustoty a tloušťka vrstev opět klesala se zvyšující se tiskovou rychlostí i pro modelový roztok VI. Počáteční optická hustota byla $(1,010 \pm 0,033)$ a konečná byla $(0,589 \pm 0,051)$. Pokles optické hustoty byl na 58 % původní hodnoty při zvýšení tiskové rychlosti z hodnoty 0,3 na 0,7 m·min⁻¹. Tloušťka poklesla z hodnoty (10,305 ± 0,649) µm na hodnotu (6,227 ± 0,459) µm (tedy poklesla na 60 %).

3.5.6 Modelový roztok VII

Průměrné hodnoty optických hustot pro M filtr a průměrné tloušťky vrstev pro modelový roztok VII pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ jsou ukázány v Tab. 15 a hodnoty jsou zaneseny do grafu na Obr. 45.

Tab. 15 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok VII.

Tisková rychlost (m∙min ⁻¹)	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy (μm)
0,3	$0,942 \pm 0,031$	$12,685 \pm 0,352$
0,4	$0,906 \pm 0,053$	$12,269 \pm 0,251$
0,5	$0,868 \pm 0,034$	$10,311 \pm 0,329$
0,6	$0,691 \pm 0,009$	$8,606 \pm 0,766$
0,7	$0,580 \pm 0,022$	$7,204 \pm 0,013$



Obr. 45 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Z grafu vyplývá, že se zvyšující se tiskovou rychlostí dochází k poklesu jak optické hustoty, tak tloušťky vrstvy modelového roztoku VII. Optická hustota poklesla na 62 % průvodní hodnoty při změně tiskové rychlosti z 0,3 na 0,7 m·min⁻¹. Konkrétně poklesla z hodnoty (0,942 ± 0,031) na hodnotu (0,580 ± 0,022) a tloušťka z hodnoty (12,685 ± 0,352) µm na hodnotu (7,204 ± 0,013) µm (pokles na 57 % původní hodnoty).

3.5.7 Modelový roztok VIII

Hodnoty průměrných optických hustot pro C filtr a hodnoty průměrné tloušťky vrstev pro modelový roztok VII pro tiskové rychlosti 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 a 0,7 m·min⁻¹ jsou zobrazeny v Tab. 16 a na Obr. 46.

Tisková rychlost	Průměrná optická hustota	Průměrná tloušťka vrstvy
(m·min ⁻¹)		(μm)
0,3	$1,709 \pm 0,047$	$24,679 \pm 0,327$
0,4	$1,478 \pm 0,043$	$18,610 \pm 0,359$
0,5	$1,457 \pm 0,024$	$14,801 \pm 0,198$
0,6	$1,114 \pm 0,029$	$10,869 \pm 0,373$
0,7	$0,981 \pm 0,025$	$7,556 \pm 0,071$

Tab. 16 Přehled optických hustot a tlouštěk vrstev pro modelový roztok VIII.



Obr. 46 Závislost průměrné optické hustoty a tloušťky vrstvy na tiskové rychlosti.

Se zvyšující se tiskovou rychlostí dochází opět k poklesu optické hustoty a tloušťky vrstvy i pro modelový roztok VIII. Třetí hodnota optické hustoty se ovšem vychyluje lineárnímu trendu ostatních hodnot optických hustot, ale zachovává si klesající charakter. Nepředpokládal se přesný lineární pokles optických hustot s rostoucí tiskovou rychlostí. Optická hustota měla počáteční hodnotu (1,709 ± 0,047) a poklesla až na hodnotu (0,981 ± 0,025). Poklesla na 57 % původní hodnoty při změně tiskové rychlosti z 0,3 na 0,7 m·min⁻¹. Stejně tak tloušťka poklesla z hodnoty (24,679 ± 0,327) µm na hodnotu (7,556 ± 0,071) µm (na 30 % původní hodnoty).

Optická hustota byla vybrána jako ukazatel rovnoměrnosti vrstvy a jako kalibrační ukazatel pro dosažení požadovaných optických hustot vrstev při změně podmínek tisku. Trend vývoje optické hustoty koresponduje s vývojem faktických tlouštěk vrstev pro jednotlivé roztoky.

Nejvyšší rozdíl optických hustot při nejvyšší a nejnižší tiskové rychlosti má modelový roztok III a modelový roztok V. Největší rozdíly tloušťky vrstvy při nejvyšší a nejnižší tiskové rychlosti mají modelové roztoky I, III a VIII.

U modelového roztoku V se podařilo změřit tloušťku vrstvy jen pro nejvyšší tiskovou rychlost a tudíž jen pro nejtlustší vrstvu. Ostatní vzorky se nepodařilo proškrábnout až na samotnou PET fólii.

3.6 Spektrofotometrická charakterizace vrstev

Data, pro vytvoření map rozdílu aktuálních (daných) optických hustot od průměrné hodnoty, byla určena tak, že od průměrné hodnoty optické hustoty (vypočítané ze všech optických hustot) byla odečtena aktuální hodnota optické hustoty daného políčka.

Optická hustota na jednotlivých místech ovrstvené fólie koresponduje s homogenitou této ovrstvené fólie. Homogenita je charakterizována pomocí rozdílu aktuálních optických hustot od průměrné optické hustoty na 36 políčkách pro R2R připravené vzorky a na 24 políčkách pro vzorky připravené metodou slot-die.

Průměrná optická hustota je na všech mapách vyznačena bílou barvou a se vzrůstajícím rozdílem dané optické hustoty od průměrné optické hustoty je barva políčka sytější. Čísla na vodorovné a svislé ose odpovídají vybraným místům pro měření spektrofotometrem.

3.6.1 Zkušební ovrstvovací kompozice pro R2R

Průměrná optická hustota zkušební ovrstvovací kompozice s Acid Red 1 pro R2R metodu byla $(0,306 \pm 0,025)$ pro M filtr.

Mapa rozdílu optických hustot od průměrné hodnoty je zobrazena na Obr. 47. Nejsvětlejší políčka ukazují nejmenší rozdíl optických hustot od průměrné hodnoty a nejtmavší políčka největší rozdíl od průměrné hodnoty optické hustoty. Z grafu je vidět, že zhruba uprostřed fólie jsou optické hustoty přibližně průměrné hodnoty. Po pravé straně, která odpovídá pravé straně ovrstvovacího válce, jsou optické hustoty rozdílné od průměrné hodnoty.

Rozdíl je způsoben nedokonalou homogenitou ovrstvené kompozice na PET fólii. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,05 optické hustoty (viz. barevná škála u grafu mapy)



Obr. 47 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici s Acid Red 1.

Průměrná optická hustota zkušební ovrstvovací kompozice s methylenovou modří pro R2R metodu byla $(0,511 \pm 0,051)$ pro M filtr.

Mapa rozdílu optických hustot od průměrné hodnoty je zobrazena na Obr. 48. Z grafu je vidět, že po levé straně jsou optické hustoty rozdílné od průměrné hodnoty a po pravé straně (odpovídá pravé straně ovrstvovacího válce) jsou hodnoty optických hustot přibližně průměrné.

Rozdíl je způsoben nedokonalou homogenitou ovrstvené kompozice na PET fólii. Ze stupnice na grafu ale vyplývá, že rozdíly optických hustot jsou menší než pro kompozici s Acid Red 1. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,02 optické hustoty.



Obr. 48 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici s methylenovou modří.*

Průměrná optická hustota zkušební ovrstvovací kompozice s Acid Blue 83 pro R2R metodu byla $(0,247 \pm 0,018)$ pro C filtr.

Mapa rozdílu optických hustot od průměrné hodnoty je zobrazena na Obr. 49. Z grafu je vidět, že po levé straně jsou optické hustoty rozdílné od průměrné hodnoty a po levé zhruba korespondují s průměrnou hodnotou.

Optické hustoty vykazují podobný trend jako u kompozice s Methylenovou modří, jelikož obě kompozice mají totožné složení (až na vlastní barvivo). Rozdíl hustot je způsoben nedokonalou homogenitou ovrstvené kompozice na PET fólii, ale je menší než u kompozice s Acid Red 1. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,05 optické hustoty.

S přihlédnutím k rozdílu optických hustot od střední hodnoty byla kompozice s methylenovou modří nejvíce homogenní.



Obr. 49 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici s Acid Blue 83.

3.6.2 Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy R2R

Rozdíly optických hustot od průměrné hodnoty pro jednotlivé tiskové rychlosti nevykazují žádný trend. Každá ovrstvená kompozice má originální rozložení optických hustot vůči střední hodnotě.

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro nejnižší tiskovou rychlost je zobrazena na Obr. 50. Na levé a horní části grafu jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, naopak uprostřed mají optické hustoty přibližně průměrnou velikost. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,02 optické hustoty, což značí na poměrně dobrou homogenitu vrstvy.



Obr. 50 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost $0,1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 51. Na levé a pravé části grafu jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, uprostřed mají optické hustoty přibližně průměrnou hodnotu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty.



Obr. 51 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost 0, 2 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 52. Na pravé části grafu jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, vlevo a uprostřed mají optické hustoty přibližně průměrnou hodnotu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. Homogenita vrstvy při rychlosti $0,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je již méně homogenní než vrstvy při nižších rychlostech.



Obr. 52 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 53. Na středu pravé a levé části grafu jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší. Zbytek optických hustot má přibližně průměrnou hodnotu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. Homogenita vrstvy při rychlosti 0,4 m·min⁻¹ je již přibližně stejná jako u vrstvy při rychlosti 0,4 m·min⁻¹.



Obr. 53 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost 0,4 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 54. Rozdílné hodnoty optických hustot od střední hodnoty jsou jen na levé a dolní části grafu. Zbytek optických hustot má přibližně průměrnou hodnotu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. Homogenita vrstvy při rychlosti 0,5 m·min⁻¹ je lepší než u předchozích dvou rychlostí tisku.



Obr. 54 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,6 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 55. Rozdílné hodnoty optických hustot od střední hodnoty jsou ve střední, levé i pravé části grafu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty.



Obr. 55 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost 0,6 m\cdotmin⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost $0,7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 56. Rozdílné hodnoty optických hustot od střední hodnoty jsou nejpatrnější v pravé a střední části grafu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,08 optické hustoty.



Obr. 56 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost $0,7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tiskovou rychlost 0,8 m·min⁻¹ je zobrazena na Obr. 57. Rozdílné hodnoty optických hustot od střední hodnoty jsou nejpatrnější v pravé části grafu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně

v hodnotách 0,08 optické hustoty. Vrstvy připravené rychlostí 0,8 m \cdot min⁻¹ a 0,7 m \cdot min⁻¹ jsou s přihlédnutím na rozdíly optických hustot od středních hodnot nejméně homogenní.



Obr. 57 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (tisková rychlost 0,8 m min⁻¹).*

3.6.3 Vliv mezery mezi válci na tloušťku vytištěné vrstvy R2R

Rozdíly optických hustot od průměrné hodnoty pro různou mezeru mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem nevykazují žádný předpovídatelný průběh.

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 50 µm je zobrazena na Obr. 58. Na levé a pravé straně mapy jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, naopak uprostřed mají optické hustoty přibližně průměrnou hodnotu. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,01 optické hustoty, vrstva je tedy poměrně homogenní.



Obr. 58 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 50 μm).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 100 µm je zobrazena na Obr. 59. Téměř všechny hodnoty optických hustot jsou svou velikostí blízko průměrné hodnotě optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,02 optické hustoty, vrstva se tedy vyznačuje poměrnou rovnoměrností.



Obr. 59 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 100 μm).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 150 µm je zobrazena na Obr. 60. V levé horní a pravé dolní části jsou hodnoty aktuálních optických hustot nejvíce odlišné od průměrné hodnoty optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,02 optické hustoty.



Obr. 60 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 150 μm).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 200 µm je zobrazena na Obr. 61. Mapa optických hustot je velmi podobná mapě pro mezeru mezi válci

150 μm. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,02 optické hustoty. Ovrstvené kompozice pro tyto dvě hodnoty mezery mezi válci vykazují podobnou rovnoměrnost.



Obr. 61 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 200 μm).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 250 µm je zobrazena na Obr. 62. Optické hustoty na levé horní a pravé dolní straně se liší od průměrné hodnoty. Políčka, která jsou zhruba uprostřed, mají přibližně stejnou hodnotu, jako je průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. Vrstva je již tedy méně homogenní než předchozí vrstvy.



Obr. 62 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 250 μm).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro mezeru mezi válci 300 µm je zobrazena na Obr. 63. Optické hustoty na levé dolní a pravé horní straně se liší od průměrné hodnoty. Políčka, která jsou zhruba vpravo dole, mají přibližně stejnou hodnotu, jako je

průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. Vrstva je také méně rovnoměrná, tak jako předchozí vrstva.



Obr. 63 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 36 políček pro kompozici se Solvent Violet 11 (mezera mezi válci 300 μm).*

3.6.4 Modelová kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí pro slot-die

Průměrná optická hustota zkušební ovrstvovací kompozice s Acid Red 1 a krystalovou violetí pro slot-die metodu byla $(1,181 \pm 0,050)$ pro M filtr.

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro tuto tiskovou kompozici je zobrazena na Obr. 64. Optické hustoty se od střední hodnoty výrazněji liší jen ve střední části mapy, na ostatních místech jsou svou hodnotou přibližně stejné, jako je průměrná hodnota optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,1 optické hustoty. Vrstva je tedy poměrně nehomogenní (vzhledem k ovrstveným kompozicím metodou R2R).



Obr. 64 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro kompozici s Acid Red 1 a krystalovou violetí (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Nehomogenita ovrstvené PET fólie je způsobena tím, že tato kompozice byla ze všech vyzkoušených kompozic vůbec nejhustší, s nejvyšší dynamickou viskozitou. Při otevření slotu bylo vidět, že kompozice tvořila v ovrstvovací štěrbině pramínky (Obr. 65), taky je ale možné, že se pramínky vytvořily až při samotném úkonu otevření slotu. Kompozice se každopádně neovrstvovala rovnoměrně.



Obr. 65 Otevřený slot s kompozicí s Acid Red 1 a krystalovou violetí.

3.6.5 Vliv tiskové rychlosti na tloušťku vytištěné vrstvy pro slot-die

Rozdíly optických hustot od průměrné hodnoty pro jednotlivé tiskové rychlosti nevykazují opět žádný trend pro žádný modelový roztok. Každý vzorek ovrstveného modelového roztoku vykazuje jedinečné rozložení optických hustot vůči střední hodnotě.

Pro spektrofotometrickou charakterizaci homogenity byly proto vybrány vrstvy připravené tiskovou rychlostí 0,3; 0,5 a 0,7 m \cdot min⁻¹.

3.6.5.1 Modelový roztok I

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok I pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 66. Na levé spodní části grafu jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, naopak na pravé straně mají optické hustoty přibližně průměrnou velikost. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,2 optické hustoty, což značí na poměrnou nerovnoměrnost vrstvy. Je to zřejmě způsobeno tím, že při nejnižší rychlosti je vrstva nejtlustší.



Obr. 66 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok I (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok I pro tiskovou rychlost $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 67. Políčka uprostřed vykazují hodnoty optických hustot přibližně stejných jako je průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,04 optické hustoty, což značí mnohem lepší rovnoměrnost této vrstvy v porovnání s předchozí vrstvou.



Obr. 67 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok I (tisková rychlost $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok I pro tiskovou rychlost 0,7 m·min⁻¹ je zobrazena na Obr. 68. Políčka na levé straně mapy vykazují hodnoty optických hustot přibližně stejných jako je průměrná optická hustota. Optické hustoty uprostřed a na pravé straně fólie se liší od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl
optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty. U tohoto roztoku tedy platí, že jeho vrstva připravená nejvyšší rychlostí vykazuje nejlepší homogenitu.



Obr. 68 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok I (tisková rychlost 0,7 m·min⁻¹).

3.6.5.2 Modelový roztok II

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok II pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 69. Na levé spodní části grafu a uprostřed nahoře jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, naopak na pravé straně mají optické hustoty přibližně průměrnou velikost. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,25 optické hustoty, což značí na poměrnou nerovnoměrnost vrstvy. Jedná se opět o nejtlustší vrstvu vykazující nejmenší homogenitu v řadě vrstev připravených různými tiskovými rychlostmi.



Obr. 69 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok II (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok II pro tiskovou rychlost $0.5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 70. Skoro všechna políčka vykazují odchylku od průměrné hodnoty optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,09 optické hustoty, což značí trochu lepší rovnoměrnost této vrstvy v porovnání s předchozí vrstvou.



Obr. 70 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok II (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok II pro tiskovou rychlost 0,7 m·min⁻¹ je zobrazena na Obr. 71. Políčka na levé a pravé straně mapy vykazují odlišné hodnoty optických hustot od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,12 optické hustoty. U tohoto modelového roztoku tedy neplatí, že nejtenčí vrstva je nejhomogennější.



Obr. 71 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok II (tisková rychlost 0,7 m·min⁻¹).*

3.6.5.3 Modelový roztok III

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok III pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 72. Na pravé spodní části grafu a uprostřed nahoře jsou rozdíly optických hustot od střední hodnoty největší, zbývající políčka vykazují přibližně stejné hodnoty jako průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,09 optické hustoty, znamená to poměrně homogenní vrstvu.



Obr. 72 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok III (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok III pro tiskovou rychlost $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 73. Skoro všechna políčka vykazují odchylku od průměrné hodnoty optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,055 optické hustoty, což značí lepší rovnoměrnost této vrstvy v porovnání s předchozí vrstvou.



Obr. 73 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok III (tisková rychlost* $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok III pro tiskovou rychlost $0.7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 74. Políčka na levé straně mapy vykazují odlišné hodnoty optických hustot od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,045 optické hustoty. U tohoto modelového roztoku tedy znovu platí, že nejtenčí vrstva je nejrovnoměrnější.



Obr. 74 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok III (tisková rychlost $0,7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.6.5.4 Modelový roztok V

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok V pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 75. Tato vrstva vykazuje ve své ploše přibližně stejné hodnoty optických hustot jako je průměrná hodnota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,035 optické hustoty.



Obr. 75 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok V (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok V pro tiskovou rychlost $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 76. Skoro všechna políčka vykazují hodnoty přibližně stejné jako je průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,03 optické hustoty, což značí podobnou rovnoměrnost této vrstvy v porovnání s předchozí vrstvou.



Obr. 76 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok V (tisková rychlost $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok V pro tiskovou rychlost $0,7 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 77. Políčka vesměs vykazují hodnoty optických hustot přibližně stejné jako je průměrná optická hustota. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,04 optické hustoty. Pro tento modelový roztok platí, že všechny vrstvy připravené různými tiskovými rychlostmi jsou poměrně homogenní.



Obr. 77 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok V (tisková rychlost 0,7 m·min⁻¹).*

3.6.5.5 Modelový roztok VI

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VI pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 78. Tato vrstva vykazuje ve své ploše přibližně stejné hodnoty optických hustot jako je průměrná hodnota, mírné odchylky jsou pouze na pravé horní straně fólie. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,06 optické hustoty.



Obr. 78 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VI (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VI pro tiskovou rychlost $0,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 79. Skoro všechna políčka vykazují malé odchylky od průměrné hodnoty optické hustoty, ale maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,03 optické hustoty, což značí podobnou rovnoměrnost této vrstvy v porovnání s předchozí vrstvou.



Obr. 79 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VI (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VI pro tiskovou rychlost $0.7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 80. Políčka vykazují odlišné hodnoty optických hustot od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,85 optické hustoty, což je pro tuto tiskovou rychlost odlišné od předchozích modelových roztoků.



Obr. 80 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VI (tisková rychlost 0,7 m·min⁻¹).

3.6.5.6 Modelový roztok VII

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VII pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 81. Políčka na pravé a levé straně fólie vykazují odlišné optické hustoty od průměrné hodnoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,045 optické hustoty.



Obr. 81 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VII (tisková rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VII pro tiskovou rychlost $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 82. Optické hustoty na levé straně mapy mají odlišné hodnoty od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně jen v hodnotách 0,06 optické hustoty.



Obr. 82 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VII (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VII pro tiskovou rychlost 0,7 m·min⁻¹ je zobrazena na Obr. 83. Políčka na pravé straně mapy vykazují odlišné hodnoty optických hustot od průměrné optické hustoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,04 optické hustoty, což je nejmenší rozdíl pro modelový roztok VII.



Obr. 83 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VII (tisková rychlost 0,7 m·min⁻¹).

3.6.5.7 Modelový roztok VIII

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VIII pro tiskovou rychlost $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 84. Políčka na pravé, levé a spodní straně fólie vykazují odlišné optické hustoty od průměrné hodnoty. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,08 optické hustoty.



Obr. 84 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VIII (tisková rychlost 0,3 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VIII pro tiskovou rychlost $0.5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 85. Optické hustoty vesměs vykazují přibližně stejné hodnoty uprostřed fólie. Na levé a pravé straně jsou jejich hodnoty od průměrné optické hustoty odlišné. Maximální rozdíl optických hustot od střední hodnoty je přibližně v hodnotách 0,05 optické hustoty.



Obr. 85 *Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VIII (tisková rychlost 0,5 m·min⁻¹).*

Mapa rozdílu optických hustot od střední hodnoty pro modelový roztok VII pro tiskovou rychlost $0,7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ je zobrazena na Obr. 86. Políčka na celé ploše vykazují podobné hodnoty optické hustoty s maximálním rozdílem optických hustot od střední hodnoty přibližně v hodnotách 0,05 optické hustoty. Tato poslední vrstva vykazuje nejlepší homogenitu v porovnání s předchozími vrstvami připravenými nižšími tiskovými rychlostmi.



Obr. 86 Mapa rozdílu optické hustoty od průměrné hodnoty optické hustoty pro 24 políček pro modelový roztok VIII (tisková rychlost $0,7 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tisková rychlost a mezera mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem při R2R tiskovém procesu mají velice podobný vliv na homogenitu připravených vrstev. Rozdíly optických hustot od průměrných hodnot se jak při změně tiskové rychlosti, tak při změně mezery mezi válci liší maximálně o hodnoty optických hustot až na druhém desetinném místě, jedná se tedy o jednotky procent vzhledem k průměrné optické hustotě. Bylo zjištěno, že vždy platí, že vrstvy s menší průměrnou optickou hustotou jsou rovnoměrnější (z hlediska optických hustot) než vrstvy s vyšší průměrnou hodnotou optické hustoty. Homogennější jsou tedy vrstvy připravené vyššími tiskovými rychlostmi a menší mezerou mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem pro R2R.

Při změně tiskové rychlosti pro slot-die metodu ovrstvování platí, že rovnoměrnější vrstvy (z hlediska optické hustoty) jsou ty, které mají opět menší hodnotu průměrné optické hustoty. Jedná se tedy o vrstvy připravené vyššími tiskovými rychlostmi. Konkrétní rozdíly optických hustot od průměrných hodnot jsou pro jednotlivé modelové roztoky rozdílné a jsou v jednotkách až desítkách procent od průměrné hodnoty optické hustoty.

Odchylky optických hustot od průměrných hodnot u vrstev s vyšší průměrnou optickou hustotou jsou způsobeny tím, že tyto vrstvy jsou tlustší než vrstvy s nižší průměrnou optickou hustotou. Při tiskovém procesu se mohou vytvářet aglomeráty částic, které mají potom vyšší optickou hustotu než samotné rozptýlené částice. Navíc zde hraje roli i jakákoli nečistota na ovrstvovacím (pro R2R) nebo hladkém ocelovém válci (pro slot-die), na kterou se chytá tiskový roztok nebo kompozice, což také způsobí vyšší optickou hustotu daného místa.

4 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou materiálového tisku a vybranými parametry, které tiskový proces ovlivňují.

Teoretická část práce shrnuje tři druhy materiálového ovrstvování hladkým nebo gravírovaným válcem (metoda R2R, slot-die ovrstvování a hlubotisk), kompozicemi, vhodnými pro ovrstvování a jejich přijímacími substráty.

Experimentální část diplomové práce zahrnuje praktické využití materiálové R2R tiskárny SmartCoater SC 17 pro ovrstvování tiskových kompozic a modelových roztoků na plazmochemicky ošetřenou PET fólii. Vyhodnocením kontaktního úhlu smáčení přisedlé kapičky deionizované vody bylo zjištěno, že při plazmochemickém ošetření PET fólie dochází k hydrofilizaci jejího povrchu. Hydrofilizace ale v průběhu času nevydrží stabilně a povrch fólie se vrací do původního stavu, z hodnoty kontaktního úhlu 36,2 ° na hodnotu 58,9 ° (viz. kapitola 3.1).

Při práci byl využíván hladký ovrstvovací válec (R2R metoda) a slot-die metoda ovrstvování. Těmito tiskovými metodami byly ovrstveny tiskové kompozice s dynamickou viskozitou v rozmezí od hodnoty přibližně 30 mPa·s až po hodnotu 480 mPa·s. Vrstvy kompozic byly charakterizovány spektrofotometrem a profilometrem. Spektrofotometricky byla vyhodnocena optická hustota vrstev, která koresponduje s tloušťkou vrstev, což bylo potvrzeno měřením profilometrem. Jako parametr hodnocení homogenity vrstev na PET fólii byla použita optická hustota. Na každém vzorku byla určena průměrná optická hustota a odchylky od ní charakterizovaly homogenitu vrstev.

Tiskový proces zahrnoval velké množství proměnných parametrů, jako rychlost tisku, rychlost otáčení ovrstvovacího válce, vzdálenost mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem, napětí PET fólie, teplota sušárny, výkon korónovací jednotky atd. Tyto všechny parametry měly vliv na tiskový proces, ale pro další experimenty byly vybrány jen některé parametry a byl zkoumán jejich vliv na tloušťku připravených vrstev. Byl potvrzen předpoklad vztahu mezi tiskovou rychlostí a mezerou mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem na tloušťku vrstvy pro R2R ovrstvování a vztah mezi rychlostí tisku na tloušťku vrstvy pro slot-die metodu ovrstvování.

Bylo zjištěno, že s rostoucí tiskovou rychlostí dochází k nárůstu optické hustoty a tloušťky vrstev připravených ovrstvováním hladkým válcem. S rostoucí mezerou mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem při jejich společném otáčení na stejnou stranu dochází také k nárůstu tloušťky připravených vrstev R2R metodou. Vliv rychlosti na tloušťku vrstev je ale větší než vliv mezery mezi válci. Při změně tiskové rychlosti dochází k pětinásobnému nárůstu optické hustoty a při změně tiskové mezery mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem dochází k nárůstu optické hustoty pouze zhruba na dvojnásobnou hodnotu (viz. kap.3.4.2). Při použití slot-die metody bylo zjištěno, že s rostoucí tiskovou rychlostí dochází naopak k poklesu tloušťky připravených vrstev (kap. 3.5.1 až 3.5.7).

Při charakterizaci homogenity připravených vrstev jak metodou R2R, tak metodou slot-die pomocí optické hustoty nebyl objeven žádný trend vývoje rozložení optické hustoty pro různé rychlosti tisku nebo pro různé mezery mezi ovrstvovacím a tlakovým válcem. Při každém ovrstvování při použití různých metod dochází k rozložení optických hustot na povrchu fólie originálním způsobem.

4 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ^{1.} Allied Dies Slot Die Coating. In., 2015a.
- ^{2.} Coatema. In., 2015b.
- ^{3.} Fortune. In., 2015c.
- ^{4.} Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method. In.: Terms & Conditions Sitemap Print KRÜSS GmbH | Borsteler Chaussee 85 | 22453 Hamburg | Germany, 2015d.
- ^{5.} Polyimide Films | Saint-Gobain Performance Plastics. In., 2015e.
- ⁶. Profilometer Repairs Detector Repairs Probe Repairs Tip Repairs Stylus Repairs -Pick Up Repairs. In., 2015f.
- ^{7.} Slot Die Coating nTact. In., 2015g.
- 8. Surface Profilometry - Surface Science Western. In., 2015h.
- ^{9.} Svět tisku Sítotiskové barvy pro potisk umělých hmot. In., 2015i.
- ^{10.} The Global Print Market. In.: PRIMIR World Wide Market for Print, 2009 Update, 2015j.
- ^{11.} XLIM : Institut de recherche | Xlim. In., 2015k.
- ^{12.} admin. Kapton® polyimide film | DuPont USA. In., 2015.
- ^{13.} Bae, S., H. Kim, Y. Lee AND X. Xu. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. Nature nanotechnologies [Type of Work]. 2010, vol. 5, no. 1, pp. 574-578.
- ^{14.} Bartovská, L. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Edtion ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 80-708-0579-X.
- ^{15.} Ducháček, J. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Edtion ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1995. 381 p. ISBN 80-708-0241-3.
- ^{16.} Eifert, A., J. Petit, T. Baier, E. Bonaccurso, et al. Inscribing wettability gradients onto polymer substrates with different stiffness using corona discharge in point-to-plane geometry. Applied Surface Science [Type of Work]. 2015, vol. 330, no. 1, pp. 104-110. Available from Internet:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214029031>
- 17. Han, S.-H., B.-J. Kim AND J.-S. Park. Effects of the corona pretreatment of PET substrates on the properties of flexible transparent CNT electrodes. Thin Solid Films [Type 73-78. of Work]. 2014. vol. 572. no. 1, pp. Available from Internet: < http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609014009523>.
- ^{18.} Hunt, R. AND M. R. Pointer *Measuring colour*. Editon ed. Hoboken: Wiley, 2011. 469 p. ISBN 978-1-119-97559-5.
- ^{19.} Hösel, M. Large-scale Roll-to-Roll Fabrication of Organic Solar Cells for Energy Production. Technical University of Denmark, 2013.
- ^{20.} ISO. ČSN EN ISO 2431. In Nátěrové hmoty Stanovení výtokové doby výtokovými *pohárky.* 2012, p. 18.
 ^{21.} Kaplanová, M. *Moderní polygrafie*. Edtion ed. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů,
- 2010. ISBN 9788025442302.
- ^{22.} Kipphan, H. Handbook of print media: technologies and production methods. Editon ed. New York: Springer, 2001. ISBN 35-406-7326-1.
- ^{23.} Lapčík, L., M. Pekař, M. Veselý AND M. Čeppan *Fyzikální chemie II: Praktikum*. Edtion ed., 2000. 88 p. ISBN 80-214-1550-9.
- ^{24.} Lee, D.-H. AND N.-G. Cho. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. Measurement Science and Technology [Type of Work]. 2012, vol. 23, no. 10.
- ^{25.} Madsen, M. V. Slot die coating. In., 2015.
- ^{26.} mikroshop.cz. Výtokové pohárky Fordův kelímek : mikroshop.cz. In., 2015.
- ^{27.} Morse, J. D. Nanofabrication technologies for roll-to-roll processing. 2011.

- ^{28.} Novák, J. P. *Fyzikální chemie II*. Editon ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2001. ISBN 80-708-0436-X.
- ^{29.} O'Hare, L.-A., J. A. Smith, S. R. Leadley, B. Parbhoo, et al. Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated poly(ethylene terephthalate) film. *Surface and Interface Analysis* [Type of Work]. 2002, vol. 33, no. 7, pp. 617-625. Available from Internet:<<u>http://doi.wiley.com/10.1002/sia.1429></u>.
- Pouchlý, J. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. Editon ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-807-0806-746.
- ^{31.} Puetz, M. AND M. A. Aegerter Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils 2008, 516(14), 4495-4501.
- ^{32.} Sarfaz, J., P. Ihalainen, A. Määttänen, R. Bollström, et al. Stable ink dispersions suitable for roll-to-roll printing with sensitivity towards hydrogen sulphide gas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [Type of Work]. 2014, vol. 460, pp. 401-407.
- ^{33.} Stoye, D. *Paints, coatings, and solvents*. Editon ed. New York: VCH, 1993. ISBN 1-56081-809-3.
- ^{34.} Szymczyk, K., A. Zdziennicka, J. Krawczyk AND B. Jańczuk. Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [Type of Work]. 2012, vol. 402, pp. 132-138.
- ^{35.} Tamagaki, H., I. Yoshimitu AND N. Ohba. Roll-to-roll sputter deposition on flexible glass substrates. *Surface and Coatings Technology* [Type of Work]. 2014, vol. 241, pp. 138-141. Available from Internet:<<u>http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897213009900></u>
- ^{36.} Tapio, M., H. Tomi, P. Majander AND A. Jouni. Continuous roll to roll nanoimprinting of inherently conducting polyaniline. In. Microelectronic Engineering, 2007, vol. 84, p. 877-879.
- ^{37.} Vohlídal, J., A. Julák AND K. Štulík *Chemické a analytické tabulky*. Edtion ed. Praha: Grada, 1999. 647 p. ISBN 8071698555.
- 38. <u>www.goodfellow.com</u>. Polyethylene naphthalate Film online catalogue source supplier of research materials in small quantities Goodfellow. In., 2015.
- ^{39.} Zabala, S., Castán, J., Martínez, C. Development of a time-temperature indicator (TTI) label by rotary printing technologies. *Food Control* [Type of Work]. 2015, vol. 50, pp. 57-64.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PET	polyethylentereftalát
R2R	roll-to-roll, tisková technika válec na válec
3D	trojrozměrný
p	plošná hmotnost materiálu na substrát
т	plošná hmotnost tištěného materiálu
а	hladkost povrchu
w_0	maximální plošná hmotnost absorbovaného materiálu
α	faktor dělení tištěného materiálu mezi substrát a tiskový válec
x	přístrojová konstanta
P_{n}	polymerační stupeň
$M_{ m r}$	relativní molekulová hmotnost polymeru
PE	polyethylen
HDPE	vysokohustotní polyethylen
LDPE	nízkohustotní polyethylen
PP	polypropylen
PEN	polyethylennaftalát
PI	polyimid
ITO	směsný oxid india a titanu
v	kinematická viskozita
η	dynamická viskozita
$\eta_{ m rel}$	relativní viskozita
$\eta_{ m i}$	inkrement relativní viskozity
$\eta_{ m red}$	redukovaná viskozita (viskozitní číslo)
$\eta_{ m inh}$	inherentní viskozita
$[\eta]$	limitní viskozitní číslo (vnitřní viskozita)
F_x	třecí síla
A	
	velikost stykové plochy vrstev kapaliny
$ au_{\mathrm{xy}}$	velikost stykové plochy vrstev kapaliny tečné napětí
$ au_{ m xy}$ $ au_{ m s}$	velikost stykové plochy vrstev kapaliny tečné napětí statická mez toku
$ au_{\mathrm{xy}}$ $ au_{\mathrm{s}}$ t	velikost stykové plochy vrstev kapaliny tečné napětí statická mez toku výtoková doba
$ au_{xy}$ $ au_{s}$ t σ	velikost stykové plochy vrstev kapaliny tečné napětí statická mez toku výtoková doba volná povrchová energie

$\gamma_{g,s}$	mezipovrchové napětí na rozhraní plynu a pevné látky
γı,s	mezipovrchové napětí na rozhraní kapaliny a pevné látky
$\gamma_{g,l}$	mezipovrchové napětí na rozhraní plynu a kapaliny
9	kontaktní úhel
$W_{\rm K}$	kohezní energie
W_{A}	adhezní energie
S; HRK	Harkinsův rozestírací koeficient
AFM	mikroskopie atomárních sil
XPS	fotoelektronová rentgenová mikroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TOF	time of flight hmotnostní spektrometrie
$arPhi_0$	intenzita dopadajícího záření
$\Phi_{ m r}$	intenzita odraženého záření
ρ	reflexní faktor
R	reflektance
D	optická hustota
VIS	viditelná oblast vlnových délek slunečního záření (viditelné světlo)
Φ	intenzita záření propuštěná vzorkem
τ	transmisní faktor
Т	transmitance
A	absorbance
С	koncentrace
3	molární absorpční koeficient
l	tloušťka vzorku (popř. délka optické dráhy pro absorpci záření vzorkem)
Ι	denzitometrický status spektrofotometru
С	azurový filtr
М	purpurový filtr
Y	žlutý filtr