



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM KINETIKY FOTOCHEMICKÝCH REAKCÍ V
TENKÉ TIŠTĚNÉ POLYMERNÍ VRSTVĚ**

KINETIC STUDY OF PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN THIN PRINTED LAYER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Andrea Rudická

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1482/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Andrea Rudická**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název diplomové práce:

Studium kinetiky fotochemických reakcí v tenké tištěné polymerní vrstvě

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracujte literární rešerši na téma fotochemické reakce diaryliodoniových a triarylsulfoniových sloučenin.
- 2) Připravte tenké vrstvy polymerních materiálů s barvivy zachytávající produkty rozpadu studovaných sloučenin.
- 3) Pomocí spektrálních měření určete kinetiku fotochemických reakcí studovaných sloučenin.
- 4) Provéřte spektrální citlivost tištěného fotochemicky aktivního systému.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Andrea Rudická
student(ka)

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce pojednává o studiu kinetiky fotochemických reakcí v tenké tištěné polymerní vrstvě. Experimentální část se zabývá přípravou a nanesením vrstev. Připravené vrstvy byly exponovány a následně studovány jejich barevné odezvy na osvit. Cílem práce bylo připravit fotocitlivou vrstvu s výraznou barevnou změnou mezi jednotlivými dávkami záření, zlepšit mechanickou odolnost vrstev, regulovat citlivost kompozice vůči UVB záření a prostudovat kinetiku využitě fotochemické reakce.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with a study of kinetics of photochemical reactions in a thin printed polymer layer. The experimental part deals with the composition preparation and layers coating. The prepared layers were exposed and subsequently studied for their colour response to the light. The aim of this work was to prepare a photosensitive layer with a significant colour change between individual doses of radiation, to improve the mechanical resistance of the layers, to adjust the sensitivity of the compositions to UVB radiation and to study the kinetics of the photochemical reaction used.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotochemie, fotoiniciátor, UV záření, UVB záření, tenké vrstvy

KEY WORDS

Photochemistry, photoinitiator, UV radiation, UVB radiation, thin layers

RUDICKÁ, Andrea. *Studium kinetiky fotochemických reakcí v tenké tištěné polymerní vrstvě*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124054>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho veškerou pomoc, věnovaný čas, trpělivost a cenné rady. Velké poděkování patří mé rodině za podporu během studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
	2.1 Základní poznatky fotochemie	8
	2.1.1 Fotochemické reakce.....	8
	2.1.1.1 Dělení fotochemických reakcí.....	8
	2.2 Fotochemie polymerních látek	9
	2.2.1 Fotopolymerizace.....	9
	2.2.2 Fotoiniciátor.....	9
	2.2.2.1 Fotoiniciovaná kationtová polymerizace.....	12
	2.3 Ultrafialové záření	14
	2.3.1 Zdroje ultrafialového záření.....	15
	2.4 Fotocitlivé detekční proužky pro ultrafialové záření	18
	2.5 Erytemální odezva lidské kůže	21
	2.6 Absorbéry ultrafialového záření	24
	2.7 Příprava tenkých vrstev	25
	2.7.1 Bakerovo natahovací pravítko.....	25
	2.7.2 Mayerova tyč.....	25
	2.7.3 Dip-coating.....	26
	2.7.4 Spin-coating.....	28
	2.8 Techniky materiálového tisku vrstev	29
	2.8.1 Tamponový tisk.....	29
	2.8.2 Sítotisk.....	30
	2.8.3 Flexotisk.....	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
	3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software	34
	3.1.1 Použité chemikálie.....	34
	3.1.2 Použité laboratorní vybavení.....	34
	3.1.3 Použitý software.....	35
	3.2 Příprava kompozic pro naměření UV spekter	35
	3.2.1 Příprava zásobních roztoků.....	35
	3.2.2 Příprava kompozic pro proces nanášení vrstev.....	35
	3.2.3 Proces nanášení vrstev.....	36
	3.2.4 Měření spektrofotometrem Helios α	36
	3.3 Příprava fotocitlivých kompozic	36
	3.3.1 Příprava zásobních roztoků.....	36
	3.3.2 Příprava kompozic.....	37
	3.3.3 Proces nanášení vrstev.....	38
	3.3.4 Měření spektrální intenzity ozáření zdrojů UV LED a UVB Lumenica.....	38
	3.3.5 Ozařování zdroji UV LED, UVB Lumenica a měření.....	41
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	43
	4.1 Ozařování vzorku 4.1 UV LED zdroji	44
	4.1.1 Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3.....	44
	4.1.2 Ozařování zdrojem UVLUX310-HL-3.....	45

4.1.3	Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně.....	46
4.1.4	Ozařování zdrojem UVLUX340-HL-3	47
4.2	Ozařování vzorku 2.1 zdroji UV LED a UVB Lumenica	49
4.2.1	Ozařování zdrojem UVLUX340-HL-3	49
4.2.2	Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3	49
4.2.3	Ozařování zdrojem UVLUX310-HL-3	51
4.2.4	Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně.....	52
4.2.5	Ozařování zdrojem UVB Lumenica.....	53
4.2.6	Ozařování vzorku s vrstvou roztoku polymeru F zdrojem UVB Lumenica ..	55
4.2.7	Ozařování vzorku s vrstvou laku Q1 zdrojem UVB Lumenica	56
4.2.8	Ozařování vzorku s vrstvou laku Q2 zdrojem UVB Lumenica	58
4.3	Ozařování vzorku 2.2 zdroji UV LED a UVB Lumenica	59
4.3.1	Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3	59
4.3.2	Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně.....	60
4.3.3	Ozařování zdrojem UVB Lumenica.....	62
4.4	Ozařování vzorku 2.3 zdrojem UVB Lumenica	63
4.5	Přehled výsledků	65
5	ZÁVĚR.....	67
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	68
7	SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ	73

1 ÚVOD

Přestože jsou známy pozitivní fyziologické účinky ultrafialového záření B vyhovující požadavkům lidského těla, může znamenat toto záření pro lidský organismus také velké nebezpečí.

Záření tvoří např. v letním dni 6 % pozemského světla a z 80 % přispívá ke škodlivým účinkům spojených se sluncem, tudíž při dlouhodobější expozici může dojít ke zdravotním problémům. Může dojít nejen k poškození zraku v rámci narušení čípků a nervových zakončení na rohovce, ale také ke špatným následkům v souvislosti s lidskou kůží. Při krátkodobé expozici UVB záření dochází ke zčervenání kůže, nicméně při dlouhodobější expozici jsou zde rizika mnohem větší a závažnější, mezi největší riziko pak patří samozřejmě rakovina kůže.

Z toho důvodu vznikla poptávka především v dermatologickém odvětví po způsobu levného a veřejnosti snadno dostupného monitorování dávky UVB ozáření. K tomu by mohl posloužit barevný proužek monitorující množství dávky záření, který by uživateli poskytl vizuální vyhodnocení.

Cílem práce tedy byla snaha o vytvoření tenkovrstvového proužku monitorujícího UVB záření a poskytujícího barevné varování pro daného jedince o ukončení expozice, který by byl umožněn vyrobit levným způsobem. K tomu jsou nám schopny posloužit nejen ovrstvocí, ale také tiskové techniky.

Tato práce se snahou o vytvoření tenkovrstvového proužku monitorujícího UVB záření probíhala v rámci projektu, tudíž není možné uvést klíčové složky kompozic s ohledem na závazky řešitelů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základní poznatky fotochemie

Obor chemie zvaný fotochemie je multidisciplinární obor, jenž využívá teoretické poznatky jak z chemie a fyziky, tak i z biologie, věd o životním prostředí a v neposlední řadě z věd medicínských. Pod pojmem fotochemie pak rozumíme samostatnou oblast chemie, zabývající se nejen chemickými reakcemi, ale také fyzikálními změnami, jež jsou způsobeny interakcí mezi látkou a zářením. Jedním z hlavních rozdílů od zbytku chemických oblastí je studium vlastností částic. Studuje totiž vlastnosti částic v jejich elektronově excitovaných stavech, nikoliv v základních elektronových stavech. Základní zákony fotochemie byly zformulovány v 19. a 20. století, ačkoliv vliv záření na jisté látky a živé organismy byl znám již mnoho tisíciletí.

Mezi základní pojmy ve fotochemii patří bezesporu **látka**. Jedná se o formu existence hmoty s nenulovou hmotností, která se uvažuje na úrovni částic, chemických látek a směsí chemických látek. Dalším důležitým pojmem je **záření**, což je proud částic s nenulovou hmotností či proud fotonů neboli částic s nulovou hmotností označený jako elektromagnetické záření.¹

2.1.1 Fotochemické reakce

Fotochemické reakce jsou reakce, které probíhají z excitovaného stavu sloučenin. Do značné míry závisí průběh jejich reakcí na energii, struktuře a délce života excitovaného stavu těchto částic. S fotochemickými reakcemi úzce souvisí fotoreaktivita neboli schopnost látek podléhat fotochemickým reakcím.

Primárními fotochemickými ději se označují takové reakce, kterých se přímo účastní elektronově excitované částice jako reaktanty. Za sekundární fotochemické děje jsou považovány následné termické reakce produktů primárních procesů v základním elektronovém stavu. Na základě těchto informací se pod pojmem fotochemické reakce rozumí celý soubor chemických reakcí, začínající primárním fotochemickým dějem, pokračující sekundárními ději a končící finálními produkty.

Fotochemické reakci může podléhat částice, jež absorbuje foton při fotoexcitaci nebo také částice excitující se přenosem energie z primárně excitované částice. Tímto způsobem probíhající fotochemické reakce jsou označovány jako fotosenzibilizované. Pod názvem fotosenzibilizátor pak rozumíme primárně excitovanou částici.^{1,2}

2.1.1.1 Dělení fotochemických reakcí

V častých případech není studium fotochemických reakcí příliš podrobné, tudíž není zcela zřejmé, jaké reakce jsou primární nebo sekundární. Pokud jsou však brány jako primární děj, lze tyto reakce rozdělit do čtyř skupin. První skupinou je **fotodisociační** reakce neboli také fotolýza, při níž dochází k rozpadu částice na více fragmentů, a to v důsledku vzniku excitovaného stavu. Za druhou skupinu je brána **fotoasociační** reakce, při které vznikají větší útvary spojením menších částic v důsledku změn elektronového systému způsobených vznikem excitovaného stavu minimálně jedné reagující částice. Do třetí skupiny patří **fotoizomerační**

reakce způsobující vznik částic v důsledku excitace bez rozpadu částic reaktantu. Poslední skupinou je reakce **přenosu elektronu**, která může proběhnout mezi částicí a prostředím, nebo inter- či intračásticově.¹

2.2 Fotochemie polymerních látek

Nedílnou součástí fotochemických a fotofyzikálních procesů je využití především v oblasti fotoreaktivních polymerů, fotodegradaci a fotostabilizaci polymerních materiálů. Do oblasti technologie fotoreaktivních polymerů spadá **fotopolymerace** neboli tvorba polymerů a dále **fotosíťovací reakce** čili iniciace reakcí v polymerních materiálech díky působení elektromagnetického záření. Z oblastí záření se nejvíce využívá záření ultrafialové, v menší míře pak infračervené či viditelné.³

2.2.1 Fotopolymerizace

Pokud chceme blíže vysvětlit fotopolymerizaci neboli fotoinicovanou polymerizaci, mluvíme o řetězové reakci, při níž dochází ke vzniku aktivních center fotochemickými ději. Těmito aktivními centry mohou být kationty či radikály. Díky absorpci fotonu dochází k výraznému nárůstu molekulové hmotnosti sloučeniny. Proces fotopolymerizace obsahuje tři hlavní kroky a to iniciaci, propagaci a terminaci. Iniciace je zprostředkována fotochemickým vytvořením aktivních center a reaktivních částic. Následná propagace se projevuje reakcí aktivních center s monomerními jednotkami jejich zapojením do polymerního řetězce za pomoci kovalentních vazeb. Zakončení probíhá terminací, kdy dochází k zániku aktivních center.^{4,5}

Proces fotopolymerizace se dělí na základě dvou kritérií. První dělení nastává na základě toho, která složka systému foton absorbuje. Jedná se buď o přímou absorpci fotonu monomeru bez účasti iniciátoru a označuje se jako **přímá fotopolymerizace**. Pokud je však přítomen fotoinicátor, jedná se tak o druhou možnost, zvanou **inicovaná fotopolymerizace**. Druhým kritériem je dělení na základě typu aktivního centra. Může tedy nastat fotopolymerizace **kationtová** nebo **radikálová**.⁵

Právě radikálová fotopolymerizace je v průmyslu nejvíce využívána, hlavně díky její rychlosti. Ovšem její nevýhodou je inhibice kyslíkem a prudké snížení rychlosti po ukončení působení záření. U kationtové fotopolymerizace se však objevuje nízká citlivost k atmosférickému kyslíku a schopnost po UV ozáření pokračovat i v temnotě, tudíž získává oproti radikálové fotopolymerizaci jistou výhodu. Avšak i u ní se objevují určité nevýhody a mezi ně patří inhibice vodní parou a také poměrně malý výběr fotoinicátorů schopných vytvořit aktivní centra nutná pro propagaci. Lze také zmínit aniontovou fotopolymerizaci, nicméně je využívána pouze zřídka a není velmi rozšířená.⁴

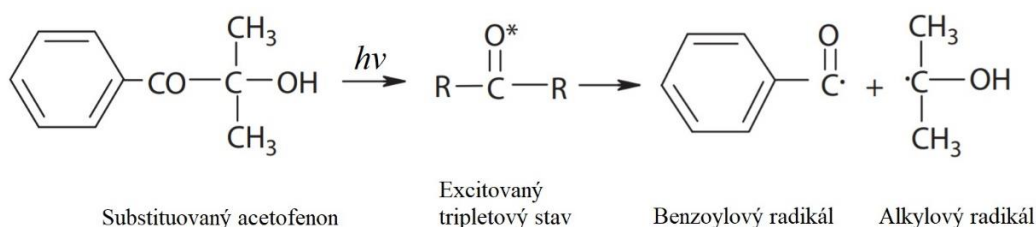
2.2.2 Fotoinicátor

Jedná se o sloučeninu, jež podléhá fotoreakci po absorpci záření a produkuje reaktivní částice. Tyto druhy jsou schopny iniciovat či katalyzovat chemické reakce, které vedou ke značně významným změnám v rozpustnosti a fyzikálních vlastnostech, jelikož sloučenina působící jako fotoinicátor může přetvářet fyzikální energii světla na vhodnou chemickou energii ve formě meziproductů, které jsou reaktivní.⁶

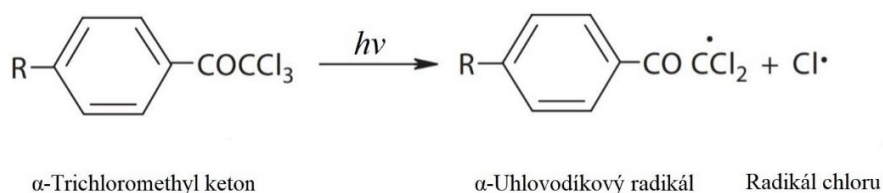
Ačkoliv pro radikálovou fotopolymerizaci byly fotoiniciátory známy delší dobu, pro kationtovou fotopolymerizaci bylo známo jen malé množství kationtových fotoiniciátorů citlivých pro UV záření a nebyla jim věnována větší pozornost, což způsobilo pomalý rozvoj této oblasti.⁷

Při **radikálové fotopolymerizaci** je potřeba vytvořit fotoiniciátor, jenž absorbuje záření o určité vlnové délce kvůli vytvoření radikálu. Nejčastěji se využívá záření ultrafialové, a to v rozsahu 300 až 400 nm. Doposud nejrozšířenější aplikací této polymerizace je provedení na bázi akrylátu nebo styrenu a bylo vyvinuto rozsáhlé spektrum radikálových fotoiniciátorů. Inicie radikálové fotopolymerizace využívá fotoiniciátory jednomolekulární a dvoumolekulární. Fotoiniciátory jednomolekulární neboli iniciační systémy obsahující pouze molekuly jednoho druhu, které interakcí se zářením poskytují radikálové aktivní centra, se pak dále dělí na fotoiniciátor prvního a druhého typu.^{4,6}

Prvním typem jsou iniciátory, jež se vlivem záření rozpadají a vytváří radikály. Proces štěpení probíhá v poloze α nebo β , vzhledem ke karbonylové skupině. Pokud dochází ke štěpení v poloze α , dochází k rozpadu vazby, jež přiléhá ke karbonylové skupině, a vznikají dva radikály. Příkladem takového iniciátoru je benzoin nebo poměrně často využívaný 1-hydroxycyklohexylfenylketon, případně 2,2-dimethyl-2-hydroxyacetofenon (**Obrázek 1**). Štěpení v poloze β většinou dochází u sloučenin, jež mají vedle ketoskupiny methyl substituovaný halogeny. Vzniká tak uhlovodíkový a halogenový radikál. Příkladem β -štěpení bývá například trichloromethylacetofenon (**Obrázek 2**). Může také být substituován kyslíkem, případně sírou, nicméně k takovým případům dochází zřídka.^{4,8,9,10}

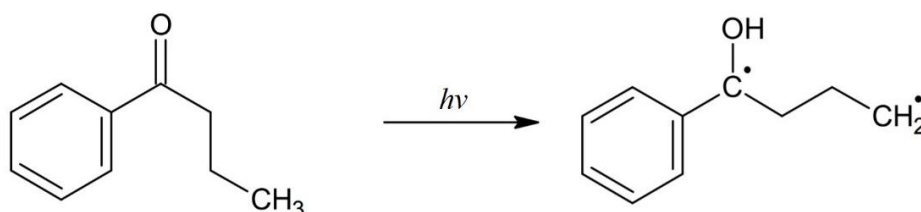


Obrázek 1 Příklad α -štěpení u 2,2-dimethyl-2-hydroxyacetofenonu¹⁰



Obrázek 2 Příklad β -štěpení u trichloromethylacetofenonu¹⁰

Druhým typem jsou iniciátory, které vytváří biradikál intramolekulární abstrakcí neboli přenosem vodíku, k čemuž dochází u ketonů s vodíkovým atomem v poloze γ neboli tři od ketoskupiny.^{4,9}

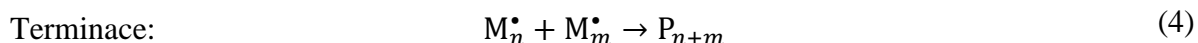
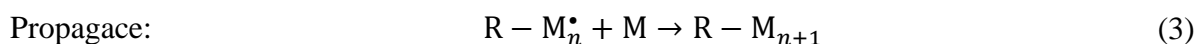
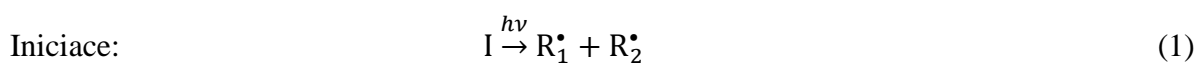


Obrázek 3 Příklad fotoiniciátoru II. typu-Butyrofenon¹¹

Dvumolekulární fotoiniciátory zahrnují takové iniciátory, u kterých se vyžaduje přítomnost vodíkového donoru. Poté co dojde k excitaci, reaguje totiž iniciátor s donorem vodíku neboli také koiniciátorem, kterým může být například terciární amin nebo ether, za vzniku vysoce reaktivního donorového radikálu. Do této skupiny iniciátorů patří například deriváty acetofenonu a thioxantony.^{10,11}

Mechanismus radikálové polymerizace iniciované zářením je shodný s ostatními typy radikálových polymerací. Prvním krokem procesu radikálové polymerizace je iniciace, při níž dochází k absorpci záření molekulou fotoiniciátoru, který reaguje na záření a dochází k rozpadu na radikály (1), které napadají molekuly monomeru (2) a tím zahajují propagační část reakce (3). V této části mechanismu dochází k připojování monomerů k rostoucímu polymernímu řetězci. Posledním krokem neboli také ukončením reakce je tzv. terminace, jež může nastat vícero způsoby a to rekombinací, při které dochází ke spojení dvou řetězců za vzniku jednoho delšího řetězce (4). Druhou variantou je disproportionace, kdy jeden z rostoucích polymerních řetězců se chová jako donor vodíku a druhý jako akceptor. Řetězec akceptoru přijme vodík a tím zaniká jeho růstové centrum. To ale zaniká také u řetězce donoru kvůli vytvoření dvojně vazby (5).^{5,11,12}

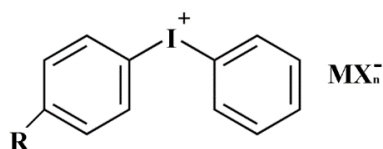
Výše popsaný mechanismus radikálové polymerizace je popsán rovnicemi uvedenými níže.



2.2.2.1 Fotoinicovaná kationtová polymerizace

Jak již bylo zmíněno výše, kationtové fotopolymerizaci nebyla věnována až tak velká pozornost jako pro fotopolymerizaci radikálovou. Prvním úspěšným krokem v možných použitelných iniciátorech se staly diazoniové soli, nicméně na základě různých defektů se začalo od aplikace takového fotoinicátoru upouštět. Následně se však do popředí dostaly jodoniové a sulfoniové fotoinicátory, díky nimž bylo významně přispěno do vývoje a výzkumu kationtové fotopolymerizace.¹³

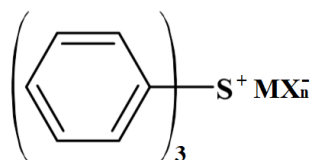
Jodoniové soli jako efektivní fotoinicátory byly objeveny o něco dříve, krátce po jejich objevu se k jejich oblíbenosti přidaly také sulfoniové soli, jež s sebou nesou stejnou řadu výhod. Jedná se o soli, které jsou stabilnější za nepřítomnosti světla i při laboratorních teplotách a nedochází k jejich degradaci vlivem vlhkosti. Mezi nejvíce využívanou jodoniovou sůl patří diaryljodoniová sůl a mezi sulfoniovými soli se stala jedna z oblíbenějších triarylsulfoniová sůl. Molekulární strukturu diaryljodoniové soli lze vidět na obrázku níže (**Obrázek 4**),



Obrázek 4 Struktura diaryljodoniové soli

kde R představuje substituent, který je zvolený tak, aby došlo ke zvýšení rozpustnosti v daném monomeru nebo ke zvýšení absorpce elektromagnetického záření zdroje, MX_n^- znázorňuje komplexní anion.^{5,7}

Na následujícím obrázku (**Obrázek 5**) je zase vyobrazena molekulární struktura triarylsulfoniové soli, u které platí stejné vysvětlení jako u výše zmíněné struktury diaryljodoniové soli.

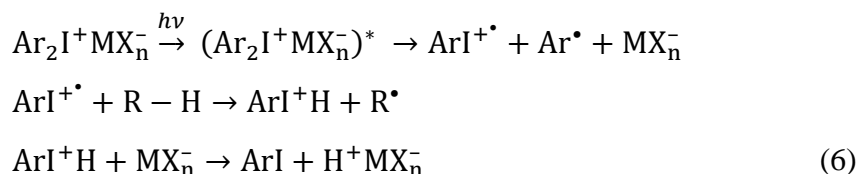


Obrázek 5 Struktura triarylsulfoniové soli

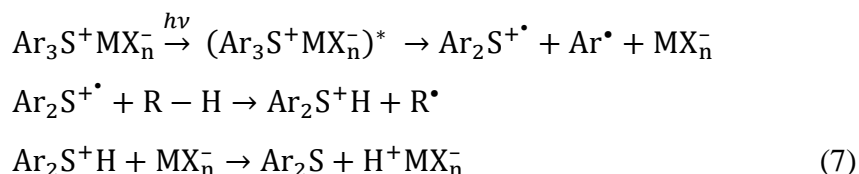
Při nesubstituované jodoniové soli se vyskytuje absorpční maximum kolem 220 nm, při nesubstituované sulfoniové soli zase kolem 320 nm. Jednou z dalších vlastností struktury kationtu je ovlivnění množství aktivních center, která vzniknou absorpcí jednoho fotonu, jež je nazýváno kvantovým výtěžkem. Dochází taktéž k ovlivnění tepelné stability fotoinicátoru.

Tak jako hraje důležitou roli v iniciaci kationt, ovšem v propagaci již nepatrnou, hraje anion důležitou roli právě v propagaci. Je nutno snadného přístupu aktivního centra k monomeru, s nímž by mohlo reagovat a nebylo zatíženo připojeným protiiontem a to k dosažení rychlého průběhu propagace. Poměrně častými anionty schopnými fotolýzou poskytnout Lewisovu nebo Brønstedovu kyselinu jsou například $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ nebo $[\text{SbF}_6]^-$.^{5,14}

Vznik aktivních center je ukázán v následujícím mechanismu znázorňujícím dané rovnice s využitím diaryljodoniové soli (6).⁷



Taktéž je znázorněn mechanismus vzniku aktivních center, tentokrát s využitím triarylsulfoniové soli (7).

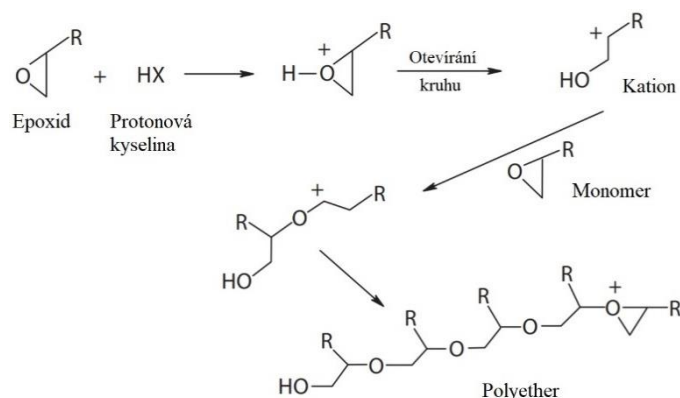


Ve výše uvedených rovnicích lze pozorovat vznik kationtového radikálu jodia a sulfonia vlivem rozpadu molekuly iniciátoru. Tento kationtový radikál je schopen odštěpit atom vodíku z kterékoliv náležitě vhodné molekuly. Díky tomu vznikne aryljodoniový, případně diarylsulfoniový kation a neutrální organický radikál, jenž je schopen iniciovat radikálovou polymerizací. Následně dochází ke kroku, kdy aryljodoniový či diarylsulfoniový kationt odevzdá proton a dojde k vytvoření neutrální jodarylové nebo diarylsulfonové molekuly. Přijetím protonu protiiontem vzniká také superkyselina, jež iniciuje kationtovou polymerizaci adicí na monomer.⁷

Dalšími poměrně často využívanými typy kationtových fotoiniciátorů jsou organokovové sloučeniny, efektivní při polymerizaci epoxidových monomerů a do této skupiny se zařazují například organokovové sloučeniny typu železoarenových solí.¹⁰

Pro kationtovou polymerizaci jsou často jako monomery využívány epoxidy, které jsou tvořeny oxiranovou skupinou. Mezi hlavní druhy epoxidových monomerů patří například alifatické epoxidy, cykloalifatické epoxidy a také glycidyl ethery. Mezi další monomery patří vinyllethery, siloxany, oxetany a další.¹⁵

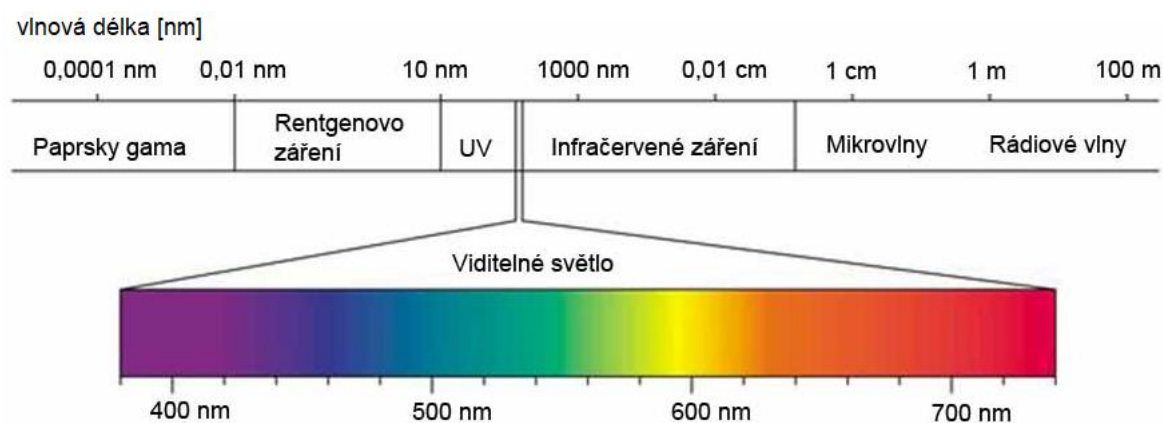
Pokud vezmeme jako příklad epoxid obsahující oxiranovou skupinu, způsobí Lewisova nebo Brønstedova kyselina otevření oxiranového kruhu za vzniku karbokationtu, jenž je schopen reagovat s další oxiranovou skupinou a pokračuje za vzniku polyetheru (**Obrázek 6**).¹⁰



Obrázek 6 Kationtová polymerizace metodou ring-opening

2.3 Ultrafialové záření

Chceme-li se zabývat problematikou v souvislosti s ultrafialovým zářením, je nezbytné si přiblížit základní údaje a poznatky. Důležitým pojmem je **světlo**. Jedná se o elektromagnetické záření, jež je vyzařováno a pohlcováno jako částice a šíří se jako vlny. Mluvíme tak o korpuskulárně-vlnovém dualizmu záření. Světlo patří do oblasti optického záření spolu s ultrafialovým zářením a infračerveným zářením. Ultrafialové a infračervené záření mohou mít z fyzikálního hlediska podobné vlastnosti jako viditelné záření, avšak zrak jej nedokáže vnímat, z čehož vyplývá, že světlo je elektromagnetické záření schopné vybudit zrakový vjem. Spektrum elektromagnetického záření zahrnující i rozsah viditelného světla lze vidět na obrázku níže (**Obrázek 7**).^{16,17,18}



Obrázek 7 Spektrum elektromagnetického záření¹⁹

Díky výše uvedeným informacím se dostáváme k **ultrafialovému záření**. Jak již bylo zmíněno, jedná se o formu elektromagnetického záření a má delší vlnovou délku než rentgenové záření a kratší vlnovou délku než viditelné světlo. Je důležité rozlišovat mezi jednotlivými typy ultrafialového záření, a to z důvodu rozdílných vlastností a druhů rizik, které kvůli nim vykazují na objekty citlivé na tento druh záření. Rozsah vlnové délky ultrafialového záření se pohybuje v rozmezí od 10 nm do 400 nm, nejmenší oblast vlnové délky poskytuje vakuové ultrafialové záření a největší oblast vlnové délky zase ultrafialové záření A (**Tabulka 1**).^{20,21}

Tabulka 1 Dělení ultrafialového záření dle parametrů ISO 21348²²

Název záření	Značení	Vlnová délka [nm]
Ultrafialové A	UVA	400–315
Ultrafialové B	UVB	315–280
Ultrafialové C	UVC	280–100
Blízké Ultrafialové	NUV	400–300
Střední Ultrafialové	MUV	300–200
Daleké Ultrafialové	FUV	200–122
Vodíkové Lyman-alfa	H Lyman- α	122–121
Extrémní Ultrafialové	EUV	121–10
Vakuové Ultrafialové	VUV	200–10

Ve fotodermatologii je nejvíce diskutováno ultrafialové záření s vlnovými délkami od 100 nm do 400 nm čili pásma tohoto záření značená UVC, UVB a UVA.

Pásmo ultrafialového záření C neboli **UVC** s vlnovou délkou od 100 nm do 280 nm je zcela absorbováno atmosférou a v běžně terestriálním záření se nevyskytuje. Tento typ záření se často využívá k prostorové dezinfekci operačních sálů nebo laboratoří.

Pásmo ultrafialového záření A nebo jinak řečeno **UVA** s vlnovou délkou v rozmezí 315 nm až 400 nm patří mezi nejběžnější formu ultrafialového záření, ale také mezi lidmi nejvíce povědomou. Záření dopadá na zemský povrch bez interakce s ozonem a považuje se za málo škodlivý druh záření. Z toho důvodu našlo velké uplatnění především v soláriích a dermatologické fototerapii. Proniká hlouběji do kůže a dokáže ovlivnit strukturu ve škáře v podobě imunopresivního efektu neboli záměrného či nezáměrného snížení imunitní reaktivity organismu, nebo také zrychlení aktinického stárnutí. I přes to, že je tento druh záření vnímám jako méně škodlivý, jak je již zmíněno výše, je schopno vyvolat erytém, i když ve sto- či tisícinásobné dávce než ultrafialové záření B.

A právě to vzbudilo v posledních letech velký zájem o studium ultrafialového záření B neboli značením **UVB** s rozsahem vlnové délky 280–315 nm. Přestože jsou známy pozitivní fyziologické účinky tohoto záření díky vyhovujícím požadavkům lidského těla na vitamín D, může vystavení ultrafialovému záření B znamenat pro lidský organismus velké nebezpečí. Energie záření dokáže poškodit bílkoviny a také metabolismus. Je schopen zlikvidovat jednobuněčné organismy. Mimo jiné má tento typ záření nebezpečný dopad na oči, kdy dochází k narušení čípků, nervových zakončení na rohovce a jiné. Co se týče lidské kůže, může v lepším případě způsobit krátkodobá expozice ultrafialového záření B zčervenání kůže v podobě erytému, v tom horším dlouhodobějším případě expozice může vést až k následné rakovině kůže. Nejen UVA záření ale i UVB záření se používá v dermatologické fototerapii.²³

2.3.1 Zdroje ultrafialového záření

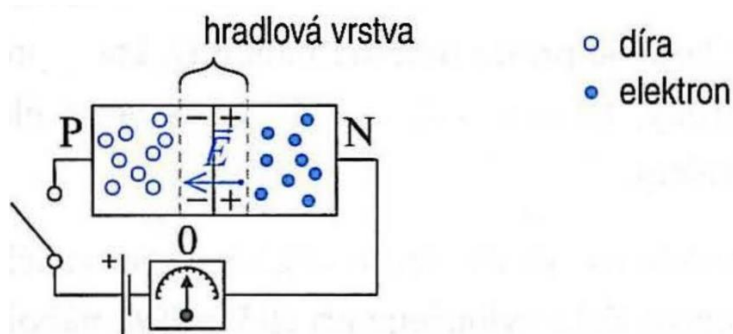
Ultrafialové záření je šířeno dvěma zdroji, a to přirozeným a umělým. Přirozeným a současně nejvýznamnějším zdrojem tohoto záření je Slunce. Záření ale lze poskytnou i uměle, čehož se dosti často využívá třeba v medicíně pro léčbu ekzému a lupénky. Zdroje ultrafialového záření také našly využití v oblasti dezinfekce vody, vzduchu, povrchů, ale také pro vytvrzování UV barev, laků a antikoročních vrstev. U přístrojů produkujících umělý typ ultrafialového záření je mimo jiné nutná dlouhodobá provozní spolehlivost a možnost regulace intenzity ozáření.

Mezi přístroje uměle produkující ultrafialové záření patří mimo jiné především dioda emitující světlo.²⁴

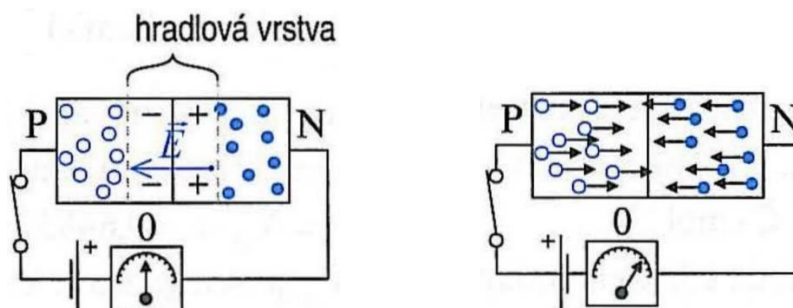
LED neboli **Light Emitting Diode** patří mezi světelné diody spadající do oblasti velmi se rozvíjejících světelných zdrojů. Od uvedení těchto světelných zdrojů na trh se velmi rychle vyvíjí množství nových materiálů a dochází ke zdokonalování procesů vedoucích především ke zvýšení výkonu, udržení světelných parametrů či prodloužení jejich životnosti.²⁵

Obecně se jedná o polovodičovou součástku obsahující P-N přechod. Přechod P-N je rozhraní polovodiče typu P a polovodiče typu N a vzniká v místě dotyku. Pro výrobu polovodičových přechodů se používají nejčastěji polovodičové součástky s velmi vysokou čistotou, legované menším množstvím příměsí. V místě dotyku těchto obou polovodičů dochází k difúzi děr z polovodiče typu P do N a elektronů z polovodiče typu N do P čili dochází k rekombinaci. To znamená, že u P-N přechodu se polovodič P nabije záporně a odpuzuje další elektrony. Vzniká tzv. hradlová vrstva s elektrickým polem, jehož intenzita brání dalšímu proniknutí děr a elektronů do oblasti přechodu a přechod má velký elektrický odpor.^{18,26}

Vnější zdroj elektrického napětí lze poté připojit ve směru závěrném nebo propustném. V závěrném směru je odpor přechodu značně velký, dochází k rozšiřování hradlové vrstvy, jež brání vedení proudu. Dioda zapojená v elektrickém obvodu ale má tu vlastnost, že právě ve směru P-N elektrický proud propouští a odpor přechodu je značně snížen, kdy vnějším polem jsou díry z oblasti P a elektrony z oblasti N uvedeny do pohybu směrem k přechodu čili je dioda zapojena v propustném směru. Pokud tímto přechodem prochází elektrický proud, nastává emise elektromagnetického záření.^{18,26,27}

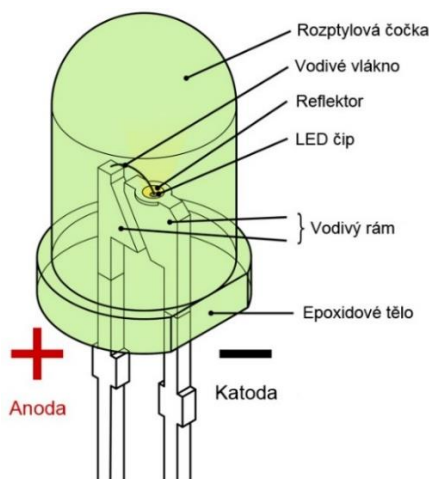


Obrázek 8 Ukázka P-N přechodu s hradlovou vrstvou¹⁸



Obrázek 9 Polovodičová dioda zapojená v závěrném směru (vlevo) a propustném směru (vpravo)¹⁸

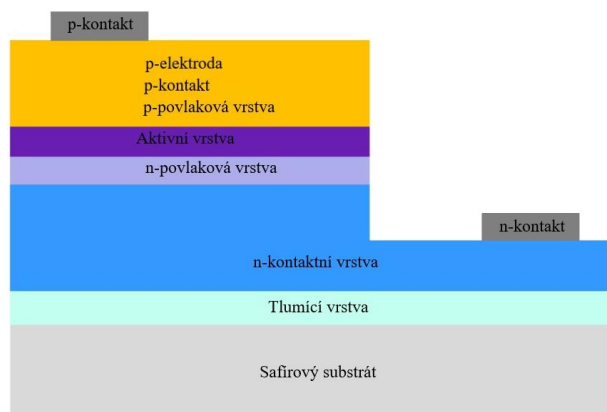
Na níže znázorněném obrázku lze vidět popis konstrukce LED diody (**Obrázek 10**). Přes anodu je přiváděn vodičem kladný náboj do vlákna. Druhá část diody je zapojena k vodivému rámu, který vede k zápornému pólu z katody. Dále se zde také nachází epoxidové tělo, jež má tři hlavní funkce. První je ochrana LED před okolními vlivy, dále také úprava úhlu, pod kterým se světlo šíří a v neposlední řadě její navržení tak, aby byl dovolen průchod maximálnímu množství světla.²⁸



Obrázek 10 Popis konstrukce LED diody²⁸

Základní charakteristikou LED diody je závislost výkonu záření na proudu a jeho regulací lze řídit intenzitu ozáření. Diody poskytují záření o několika určitých vlnových délkách a díky energii záření může pak LED vyzařovat určitý druh záření. Spektrum světla je pásové.

Mezi jedny z nejvýznamnějších LED diod patří právě **UV LED** neboli **Ultraviolet Light Emitting Diode**, které emitují ultrafialové světlo. Tyto diody přitahovaly značnou pozornost v oblasti životního prostředí, vědy a průmyslu a v mnohých dalších odvětvích. Jedná se o kompaktní, robustní zařízení, jež je laditelné na vlnové délce a rozděluje se na dvě hlavní skupiny právě dle ultrafialového záření. První skupinou UV LED zdrojů jsou NUV LED s emisní vlnovou délkou 300–400 nm a druhou skupinou jsou DUV LED s emisní vlnovou délkou 210–300 nm. Zatímco se NUV LED široce využívají v inkoustovém tisku, DUV LED nachází své uplatnění například v čištění a dezinfekci vody a vzduchu, lékařském ošetření nebo biochemické kontrole. Strukturní složení běžné UV LED lze vidět níže (**Obrázek 11**).²⁹

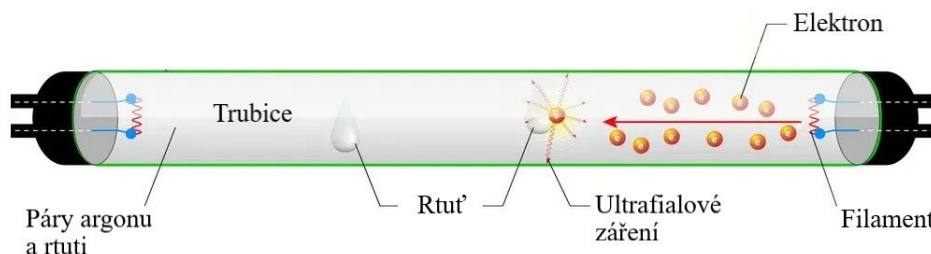


Obrázek 11 Strukturní složení běžné UV LED³⁰

Oproti běžným UV obloukovým lampám činí u těchto diod o 80 % nižší spotřebu energie, což jim přisuzuje velkou výhodu. Mimo to vyniká také malým rozměrem, možností regulace výkonu, vysokým jasnem, velkou účinností a poměrně dlouhou životností. Nežádoucím jevem u LED je ovšem jejich stárnutí, které se projeví snížením celkového vyzářeného výkonu a vysoká pořizovací cena.

Dalším zdrojem ultrafialového záření mohou být například **výbojky** a **zářivky**, které také emitují ultrafialové záření.^{22,26,31}

V případě zářivky (**Obrázek 12**) základ tvoří nejčastěji skleněná trubice se žhavicími elektrodami, která je naplněna rtuťovými parami a argonem. Zářivky používají elektrody neboli žhavicí vlákna, jež při startu nažhavením způsobí ionizaci v trubici a tím zvětší vodivost par rtuti. Nízký tlak a nasycení parami rtuti v zářivkách způsobí doutnavý výboj, jenž vyvolá ultrafialové záření. U základních typů tohoto zdroje se navíc ještě využívá luminofor, který je na stěnách trubice.^{32,33}



Obrázek 12 Schéma UV zářivky³⁴

2.4 Fotocitlivé detekční proužky pro ultrafialové záření

V poslední době se stalo velmi diskutovaným tématem ultrafialové záření B, které jak uvádějí i výše zmíněné informace může poměrně nebezpečně ohrozit lidský organismus. V letním dni tvoří 6 % pozemského světla a z 80 % přispívá ke škodlivým účinkům spojených se sluncem, a protože při dlouhodobější expozici může dojít k zarudnutí kůže, tvorbě puchýřů, případně k rakovině kůže, vznikla poptávka především ze strany dermatologů na indikátor, který by dokázal monitorovat dávku UVB ozáření.

Možným řešením takového indikátoru je vynález v podobě detekčního proužku. Je potřeba, aby takový detekční proužek definoval dávku ultrafialového záření dobře rozpoznatelnou barevnou změnou, umožnil spolehlivé měření za všech běžných okolností, ve kterých se uživatel nachází. Taktéž je nutné, aby detekční proužek vykazoval mechanickou odolnost a v žádném případě nijak neohrozil uživatele, například poraněním kůže. Musí být voděodolný, snadno dostupný a za co nejnižší možnou cenu.³⁵

Indikátor neboli detekční proužek je také často nazvaný jako tzv. barevné hodiny. Jak již bylo zmíněno výše, indikace detekčního proužku by měla být založena na barevné změně. Tato barevná změna pak bude v případě ultrafialového záření vyvolána fotochemickým systémem a lze ji využít k vizuální indikaci absorbované expoziční dávky. Mezi základní vyhodnocovací parametry patří především kinetika barevné změny a forma barevného přechodu. Parametry

souvisí nejen se strukturními, chemickými a fyzikálními vlastnostmi aktivní tenké vrstvy, ale také s celkovou optimalizací detekčního systému.³⁵

Různé detekční proužky nebo jiné typy dozimetrů nejen pro ultrafialové záření mohou fungovat a pracovat na jiných principech. Záleží na reakci, jež v systému probíhá.

Pro indikaci ultrafialového záření a varování osob před tímto zářením je k dispozici dermatologický dozimetr s názvem ColorClock Derma (**Obrázek 13**). Jedná se o detekční proužky dostupné pro skupiny fototypů 1 a 2 nebo 3 a 4. U první skupiny fototypů dochází k barevnému přechodu proužku z růžové barvy na béžovou, kdy béžová barva vyzývá jedince k ukončení slunění. U druhé skupiny fototypu se jedná o přechod z fialové opět do béžové barvy, zde má béžová barva stejný význam.³⁵



Obrázek 13 Dozimetr pro bezpečnější opalování ColorClock Derma pro fototypy 1 a 2 nebo 3 a 4

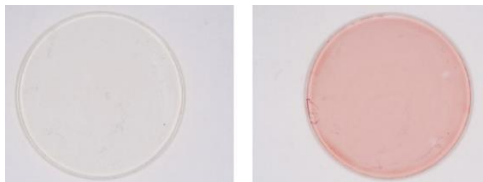
Dalším veřejně známým dozimetrem je také dozimetr Smartsun (**Obrázek 14**). Dochází zde k přechodu žluté barvy na béžovou a následně růžovou barvu. V případě béžové barvy by se měl jedinec znovu natřít opalovacím krémem, nicméně v případě růžového zbarvení dochází k varování a vyzvání opuštění místa ozáření. Indikační prostředek mohou využít lidé s fototypem I nebo II a mohou si vybrat mezi využitím tohoto indikátoru ve formě náramku nebo nálepky.³⁶



Obrázek 14 UV nálepky a náramky Smartsun

Mezi známé vyvinuté jednorázové chemické dozimetry pro UVB záření patří SUNTEST neboli dozimetr založený na suspenzi oxalátu stříbra a rtuti. Dozimetr SUNTEST zohledňuje proměnné ovlivňující délku opalování (typ kůže, zeměpisná šířka, roční období, denní doba a další). Dávku ozáření lze hodnotit na barevné změně, kdy dochází vlivem záření k přechodu z bílé na tmavě hnědou barvu.³⁷

Pro UVB záření je také vyvinut dozimetr na bázi neotetrazoliumchloridu, jehož barevný přechod před a po expozici lze vidět na obrázku (**Obrázek 15**). Zmíněný dozimetr obsahuje tetrazoliové barvivo a polymer polyvinylalkohol. Jedná se o bledě žlutý až bezbarvý dozimetr, jenž se po expozici mění na světle červenou barvu. Odezva dozimetru je teplotně nezávislá v rozmezí 20–40 °C.³⁸



Obrázek 15 Ukázka barevného přechodu dozimetru před a po ozáření³⁸

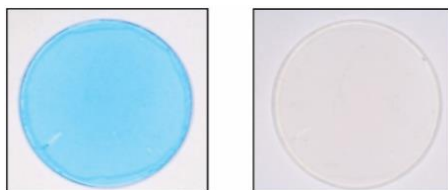
Do skupiny indikátorů pro UVB je také zahrnut dozimetr na bázi benzyl viologenu (BV^{2+}), zapouzdřený v polyvinylalkoholu. Po vystavení záření mění zbarvení na výrazně fialovou barvu (**Obrázek 16**). Obvyklá citlivost BV^+ radikálu na kyslík je výrazně snížena v důsledku nízké propustnosti enkapsulačního polymeru PVA. Jednou z hlavních nevýhod tohoto dozimetru je toxicita viologenu. Dále je také na výrobu dozimetru využito ve vodě rozpustných látek, tudíž probíhá snaha využití ve vodě nerozpustného polymeru a eliminace těchto problémů.³⁹



Obrázek 16 Ukázka barevného přechodu dozimetru před a po ozáření³⁹

Pro reakce na UVB záření je také vyvinut dozimetr SunSignal UV senzor od SunHealth LCC. Dozimetr obsahuje hexachloroethan a jako indikátor je zde využita methyloranž. Vlivem záření dochází k přechodu ze žluté barvy do červené a tím je uživateli naznačen doporučený odchod z místa pobytu na slunci.⁴⁰

Dalším možným dozimetrem na dávku UVB záření je například dozimetr s indikátorem dichlorindofenolem a složením v podobě oxidu cíničitého, hydroxyethylcelulózy a glycerolu. V tomto případě dochází k redukci aktivované pomocí polovodiče při vystavení UVB ozáření. Dozimetr má modré zbarvení v nepřítomnosti ozáření, nicméně při jeho vystavení dochází ke ztrátě barvy. Tento jev je možné pozorovat na obrázku níže (**Obrázek 17**). Tento typ dozimetru je poskytován pro typ kůže II.⁴⁰



Obrázek 17 Ukázka barevného přechodu dozimetru před a po ozáření⁴⁰

Vzhledem k výše zmíněné informaci v souvislosti s možným rozdělením typu lidské kůže, je potřeba si toto téma více přiblížit v kapitole (**Kapitola 2.5**).

2.5 Erytemální odezva lidské kůže

Je všeobecně známo, že reakce při výskytu na slunci není u každého člověka zcela stejná. Jednak závisí na klimatologických faktorech, ale především na osobní citlivosti na záření. Tento fakt je v důsledku nejen rasové odlišnosti, ale hlavně odchylkami fototypu lidské kůže. Na základě vědomosti o své skupině fototypu a informací s ní spojených, je poté pro daného jedince jasnější nejen délka bezpečného pobytu na slunci. Takové stanovisko je velmi důležité například pro lidi zaměstnané ve venkovních podmínkách. Ti jsou často značně vystaveni slunečnímu záření a v důsledku toho dochází ke zvýšenému riziku nepříznivých účinků kvůli nadměrné expozici.^{41,42}

Tabulka 2 Rozdělení fototypů lidské kůže⁴²

Fototyp kůže	Citlivost na slunce	Citlivost na spálení	Dosažené opálení	Třídy jednotlivců
I	velmi citlivý	extrémně citlivý <2 SED	žádné	melanově ohrožený
II	mírně citlivý	vysoce citlivý 2–3 SED	světlé	melanově ohrožený
III	mírně necitlivý	mírně citlivý 3–5 SED	střední	melanově kompetentní
IV	necitlivý	málo citlivý 5–7 SED	hnědé	melanově kompetentní
V	necitlivý	velmi málo citlivý 7–10 SED	přirozeně hnědá kůže	melanově chráněný
VI	necitlivý	extrémně málo citlivý >10 SED	přirozeně tmavá kůže	melanově chráněný

Fototypy rozdělujeme do šesti základních skupin (**Tabulka 2**). Do skupiny **fototypu 1** patří jedinci s velmi světlou až bílou kůží, světlými očmi a blond či zrzavými vlasy. Jejich kůže je velmi citlivá a při expozici slunečnímu záření dochází v řádu pár minut k červenému zarudnutí kůže.

Následující skupinou je **fototyp 2**. Jedná se o lidi se světlou kůží, světlými očmi a světlejšími vlasy, které již bývají spíše tmavé blond nebo světle hnědé barvy. U této skupiny lidí dochází opět k rychlé reakci na slunce, nicméně o několik minut později než u fototypu 1. Navíc není pobyt na slunci pro tuto skupinu lidí doprovázen již pouze zarudnutím kůže, ale také lehkým zhnědnutím.

Do skupiny **fototypu 3** se řadí lidé se středně světlou kůží, nicméně už s tmavšími vlasy a očmi. Při opalování sice dochází k občasnému opálení do červena, nicméně začíná převažovat zhnědnutí kůže.

Další skupinou je **fototyp 4**, kdy člověk patřící do této oblasti lidí má tmavší kůži, tmavé oči a vlasy chytají občas i odstíny černé barvy. Zřídka dochází ke spálení pokožky, většinou výrazně zhnědne. Kůže totiž začíná být necitlivá na slunce.

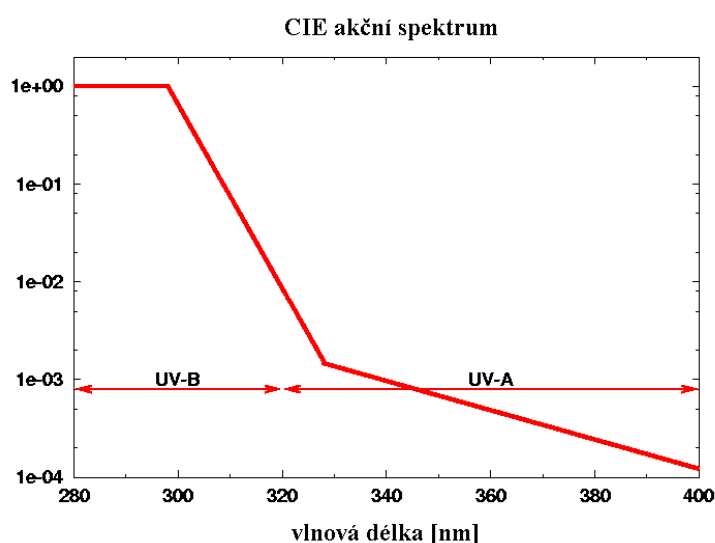
Skupina lidí s tmavou kůží, tmavými oči a hodně tmavými vlasy se nazývá **fototyp 5**. Podobně jako u skupiny čtyři dochází zřídka ke spálení až ojediněle, výrazně dochází k intenzivnímu zhnědnutí a kůže není citlivá na slunce.

Poslední skupinou je **fototyp 6**. Jedná se skupinu lidí s velmi tmavou neboli pigmentovanou pokožkou, velmi tmavými oči a taktéž vlasy. Kůže je necitlivá na slunce a nespálí se.^{43,44}

V uvedené tabulce (**Tabulka 2**) se vyskytuje také zkratka SED. Jedná se o tzv. **Standardní erytemální dávku (SED)**, což je standardizovaná jednotka, jež odpovídá $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ erytemálně efektivního záření mezi 280–400 nm a je využívána zejména v dermatologii, a to pro vyčíslení schopnosti zdroje ultrafialového záření produkovat erytém neboli jinými slovy zčervenání kůže. Jak již bylo zmíněno výše, existuje ovšem několik druhů kůže neboli fototypy, vyznačující se množstvím melaninu, což je určující faktor pro opálení, případné vyvinutí erytému. Prahové hodnoty pro erytém se pohybují od 2 do 20 SED.

Množství ultrafialového záření absorbovaného pokožkou za určitý čas je známo jako **erytemální dávka**, nicméně při kvantifikaci individuálního vystavení jednotlivce ultrafialovému záření je využíván termín **Minimální erytemální dávka (MED)**, jež je definována jako minimální dávka záření, které způsobí erytém, často také jaké minimální dávka energie, která je potřebná k dosažení erytemové odpovědi po jednom dni. Označení Minimální erytemální dávka se využívá pro konkrétní osobu a Standardní erytemální dávka zase jako související standardizovaná jednotka.⁴²

Mezi důležité souvislosti s erytemální odezvou lidské kůže patří také **akční spektrum erytému (Obrázek 18)**. Jedná se o schopnost ultrafialového záření produkovat erytém na lidské kůži, je závislé na vlnové délce záření a také na účincích druhů ultrafialového záření na lidskou pokožku.



Obrázek 18 Akční spektrum erytému definované dle *CIE-International Commission on Illumination*

Spolu s akčním spektrem erytému a celkově v souvislosti s erytemální odezvou a ultrafialovým zářením je často zmiňován **Globální sluneční index UVI**, jenž je také definován pomocí referenčního spektra CIE-International Commission on Illumination neboli Mezinárodní komise pro osvětlení. Index charakterizuje úroveň ultrafialového záření na Zemi s hodnotou, jež poskytuje celkovou indikaci intenzity ultrafialového záření dopadajícího slunečního světla se schopností způsobit erytém. Globální sluneční index UVI plní funkci prostředku ke zvyšování povědomí veřejnosti o riziku nadměrné expozice.

Hodnoty mohou stoupat od nuly, a čím vyšší hodnota, tím větší schopnost způsobit nebezpečí v určitém období. Hodnoty úrovní expozice lze vidět na následujícím obrázku (**Obrázek 19**), kdy hodnoty 1–2 vyznačují nízkou, hodnoty 3–5 střední, 6–7 vysokou, 8–10 velmi vysokou a hodnoty 11+ extrémní úroveň expozice.



Obrázek 19 Rozdělení úrovní UVI⁴⁵

UVI je bráno jako jednotkové množství a je definováno vzorcem

$$I_{UV} = k_{er} \cdot \int_{250 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E_e^\lambda \cdot s_{er}^\lambda d\lambda \quad (8)$$

kde k_{er} je konstanta rovnající se $40 \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, E_e^λ je sluneční spektrální ozáření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$] při vlnové délce a s_{er}^λ je akční spektrum erytému při vlnové délce.⁴⁵

Dalším důležitým vzorcem je výpočet erytemálního efektivního ozáření E_{eff} zdroje ultrafialového záření, kdy se jedná o intenzitu záření způsobující erytém a dostaneme ji výpočtem dle vzorce

$$E_{eff} = \int_{280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E_e^\lambda \cdot s_{er}^\lambda d\lambda \quad (9)$$

kdy jednotka erytemálního efektivního ozáření E_{eff} je $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. Sluneční spektrální ozáření se při dané vlnové délce v jednotkách $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ značí opět E_e^λ a tak stejně s_{er}^λ označuje akční spektrum erytému při vlnové délce.

V závislosti na erytemálním efektivním ozáření lze dále spočítat dávku, která je získaná za čas t v sekundách. Tento výpočet je dán vztahem^{46,47}

$$H_e = E_{eff} \cdot t \quad (10)$$

2.6 Absorbéry ultrafialového záření

Pod pojmem absorbér ultrafialového záření se považuje tzv. UV stabilizátor, jenž je určitá přísada zvyšující odolnost organických materiálů. Jedná se o zvýšení odolnosti vůči degradaci neboli stárnutí, které je způsobeno ultrafialovým zářením, ať už způsobeným samotným slunečním zářením nebo jiným světelným zdrojem. Mezi degradační faktory patří například křehnutí, vznik prasklin, změna barevnosti a mnohé další. Stabilizátory například pro polymery se používají jednotlivě nebo v kombinaci, aby došlo k zabránění oxidace, nekontrolované rekombinaci, štěpení řetězce a dalším.^{48,49}

Absorbéry neboli filtry UV záření rozdělujeme do tří hlavních skupin a to:

1. organické UV filtry
2. organické nerozpustné pigmenty
3. anorganické UV filtry

Většina používaných látek se řadí do první skupiny neboli organických UV filtrů. Patří sem například UV filtry na bázi benzofenonu, paraaminobenzoátu, derivátu kafry, dibenzoylmethanu, salicylátů a dalších. V případě těchto absorbérů neboli filtrů se jedná o látky působící mechanismem absorpce neboli pohlcení ultrafialového záření. Dochází k přeměně absorbované energie na teplo, čímž dochází ke změně molekuly. Schopnost takové změně odolat se nazývá fotostabilita. V případě využití UV filtrů u kosmetických přípravků může změnou struktury dojít ke zvýšení fotoalergizujících vlastností chemického filtru, které jsou častou příčinou fotoalergické kontaktní dermatitidy. Mimo to bývá tato skupina filtrů nestabilní na světle a po působení zvýšené teploty.⁵⁰

Druhou skupinou jsou organické nerozpustné pigmenty. V praxi se využívá pouze jedna látka takového typu. Co se týká například lidské kůže, vykazuje určité znaky chemických a fyzikálních vlastností UV filtrů a poskytuje velkou ochranu v oblasti UVA a UVB. Samotná substance je bezbarvá ve vodě, nerozpustná ve vodě i tucích. Tato skupina je považována za vysoce účinný širokospektrální UV filtr díky kombinaci tří mechanismů účinků, a to UV absorpci fotostabilní organickou molekulou, rozptylu a odrazu UV záření.⁵⁰

Třetí skupinou jsou anorganické UV filtry, které jsou především fyzikálními blokátory rozptylujícími a odrážejícími UV záření. Patří sem například oxid titaničitý nebo zinečnatý. Jsou výhodné v oblasti kosmetiky, jelikož na čisté anorganické fyzikální filtry nebyly zaznamenány alergické reakce a díky tomu jsou vhodné také pro citlivou pokožku nebo ochranné opalovací přípravky pro děti. Dále jsou vysoce fotostabilní i termostabilní, a tudíž poskytují záruku stabilní dlouhodobé ochrany před ultrafialovým zářením.⁵⁰

2.7 Příprava tenkých vrstev

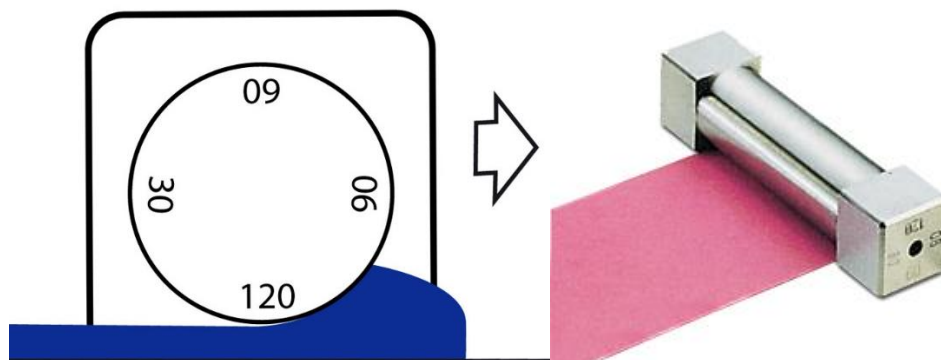
Důležitým krokem v přípravě fotocitlivého detekčního proužku je mimo přípravu kompozice také její správné nanesení v podobě tenké vrstvy. V dnešní době je již známo vícero technik, které se na aplikaci kompozice v podobě tenké vrstvy dají využít, ale záleží samozřejmě na vlastnostech požadované vrstvy.

2.7.1 Bakerovo natahovací pravítko

První technika s využitím **natahovacího pravítka dle Bakera** je velmi často využívána, a to především k nanášení menších rovných ploch. Pravítko je vyrobeno z nerezové oceli a je tvořeno válcovým aplikátorem se čtvercovými aplikačními stěnami o určité tloušťce. Při nanášení je možnost změny tloušťky, a to velmi jednoduše, pouhým otáčením pravítka o 90°.

Tato technika nachází uplatnění spíše u více viskózních roztoků, aby nedocházelo k podtékání roztoku pod aplikační stěnu. Bakerovo pravítko se často spojuje s automatickým aplikátorem filmu TQC, ale lze jej využít i ručně, bez použití automatického přístroje. Nevýhodou pravítka je možnost použití pouze na dokonale rovný substrát a poklad.

Schéma čtvercových aplikačních stěn a reálného Bakerova pravítka na fotografii lze vidět na obrázku (**Obrázek 20**).⁵¹



Obrázek 20 Natahovací pravítko dle Bakera se čtvercovými aplikačními stěnami^{52,53}

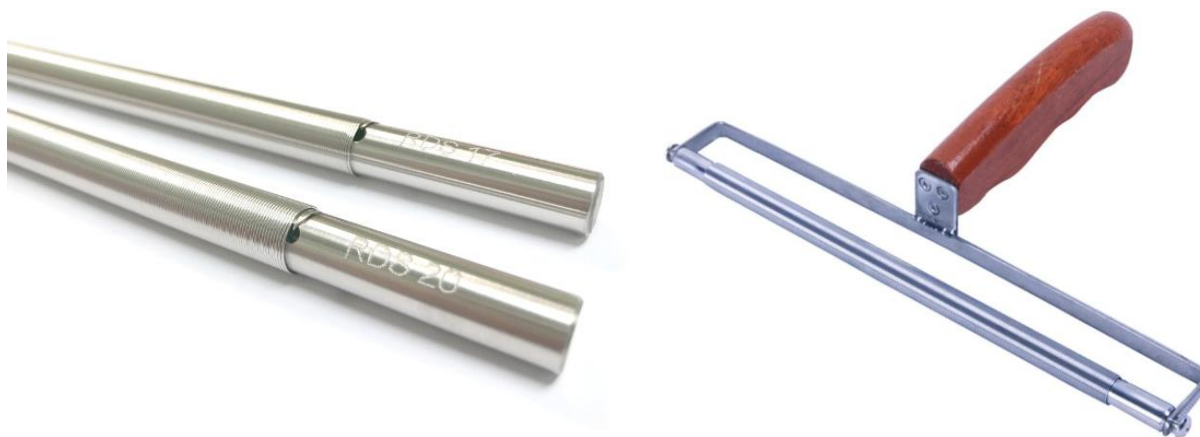
2.7.2 Mayerova tyč

Podobně jako u Bakerova pravítka lze i u **Mayerovy tyče** využít při nanášení tenké vrstvy automatický aplikátor filmu TQC nebo ruční natahování.

Jedná se o tyč z nerezové oceli, jež je omotaná nerezovým drátem. Před tuto tyč je nanášena kompozice a nerezový drát nám předdefinuje tloušťku vrstvy, která může být v rozmezí od 4 μm do 500 μm . Šířka filmu zase závisí na délce tyče. Ta je tažena za současného protékání dané kompozice mezi rýhami drátu a přesto, že díky nim vznikají za tyčí pruhy, dochází na základě povrchového napětí k rychlému slití v homogenní vrstvu.

Na rozdíl od Bakerova pravítka je Mayerova tyč vhodná pro málo viskózní kompozice, jelikož u více viskózních kompozic by nedocházelo k následnému slití a vytvoření homogenní vrstvy.

Stejně jako u Bakerova pravítka je nevýhodou této techniky potřeba naprosto a dokonale rovného substrátu a podkladu. Mezi další nevýhody patří například velmi obtížné čištění této tyče. Mayerovu tyč a možnost ručního aplikování vrstvy pomocí této tyče lze zhlédnout na obrázku (**Obrázek 21**).⁵⁴



Obrázek 21 Mayerova tyč a ruční aplikátor s Mayerovou tyčí^{55,56}

V obou výše zmíněných případech je možnost využití automatického aplikování Bakerova pravítka či Mayerovy tyče za použití **automatického aplikátoru filmu TQC**. Výhodou tohoto přístroje je zajištění přesného a rovnoměrného nanesení kompozice na testovací podložku a vyloučení tak chyby vzniklé lidským faktorem. Nanesení filmu je tedy nejen přesné i rovnoměrné, ale vytvořené nátěry jsou jednoduše opakovatelné a toho je vhodné využít hlavně pro laboratorní vzorky.

V automatickém aplikátoru filmu jsou testovací podložky automaticky zafixovány a po ukončení nátěru dochází k jejich automatickému uvolnění. Jako testovací podložky mohou sloužit například fólie. Ovládání přístroje se provádí skrze digitální menu a díky otočnému krokovému tlačítku se stává nastavení velmi jednoduchým. Lze nastavit rychlost posouvání aplikátoru v rozsahu $2\text{--}500\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Další výhodou tohoto zařízení je velmi snadné čištění skleněné plochy. Stejný typ automatického aplikátoru filmu byl využit v této diplomové práci společně s Bakerovým pravítkem.⁵⁷

2.7.3 Dip-coating

Další technikou nanášení vrstev je **Dip-coating**. Jedná se jednoduchou ovrstvovací techniku, kdy dochází k ponoření substrátu do nádoby s kapalinou pro ovrstvení a k následnému vytahování pomalým tempem za vytváření jednolitěho filmu na povrchu substrátu. Tloušťka filmu je totiž definována nejen obsahem pevných částic, viskozitou kapaliny, ale také rychlostí vytahování substrátu z kapaliny. Platí, že čím je větší rychlost při vytahování substrátu z kapaliny, tím je i větší tloušťka vrstvy na substrátu.

Co se týče viskozity, platí, že pokud je viskozita nízká, bude mít nanesená vrstva malou tloušťku, ovšem pokud bude viskozita vysoká, bude na substrátu vrstva o velké tloušťce.

Pokud je rychlost a viskozita nízká, lze vztah mezi tloušťkou a ostatními parametry vyjádřit dle Landau-Levichovy rovnice (11)

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

kde h je tloušťka vrstvy, η je viskozita, γ je povrchové napětí, v značí rychlost tažení substrátu s vrstvou z ovrstvovací kapaliny, ρ je hustota a g je tíhové zrychlení.

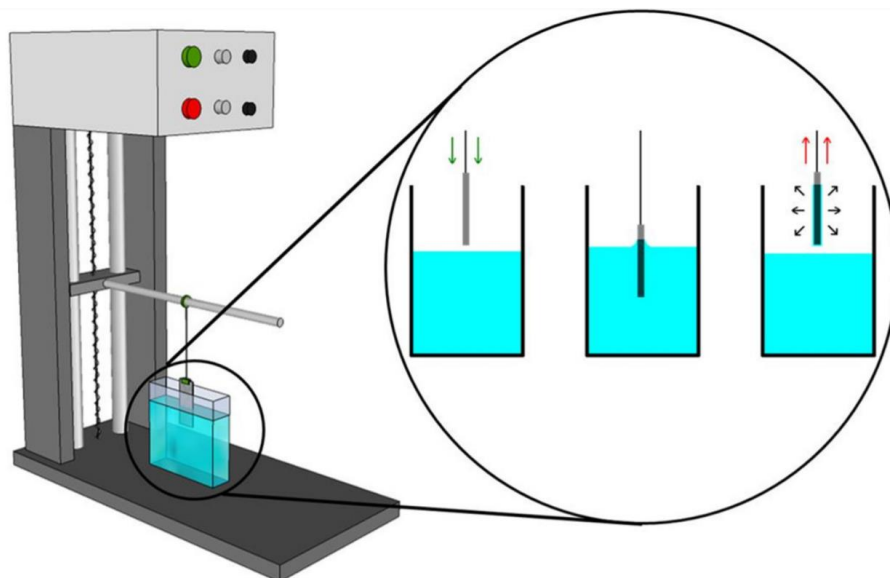
Po vytažení substrátu z kapaliny dochází k vysušení vrstvy za současného odpaření rozpouštědla. Před ponořením substrátu do kapaliny je důležité odstranit veškeré nečistoty ze substrátu, kvůli možnému poškození či nečistotám v konečné vrstvě. Tu by také mohlo znehodnotit vytvoření pěny v nádrži s ovrstvovací kapalinou.

Hlavní výhodou této techniky je její velké využití v průmyslu k nanášení vrstev a hmot na různé substráty a také nepřilíš velká spotřeba množství ovrstvovací kapaliny, nicméně u větších substrátů může být spotřeba velká, což u této techniky činí i jistou nevýhodu.

Proces se skládá ze tří hlavních etap a to:

1. Ponoření substrátu do ovrstvovací kapaliny
2. Vytažení substrátu
3. Odpařování rozpouštědla

a je znázorněn na níže uvedeném obrázku (Obrázek 22).^{58,59,60}



Obrázek 22 Technika Dip-coating⁶¹

2.7.4 Spin-coating

Známou technikou pro nanášení tenkých filmů na substrát je také metoda **Spin-coating**. Využívá se odstředivé síly, jež vzniká při roztočení substrátu s naneseným poměrně malým množstvím kapaliny na pevný substrát a tato síla způsobí celkové pokrytí povrchu substrátu kapalinou. Během otáčení dochází k odpaření rozpouštědla.

Tuto techniku nanášení je možno provést dvěma způsoby. První možností je dynamické rotační nanášení, kdy se substrát roztočí a následně se na něj nanese kapalina. Dochází k menší spotřebě kompozice a je vhodná pouze pro méně viskózní kompozici.

Druhou variantou je technika statická, při níž se nejdříve nanese kompozice a až následně je roztočen substrát. Zde je však důležité nanést kapalinu po celém povrchu substrátu.

Při použití jakékoliv z obou variant tloušťku vrstvy určuje především rychlost rotace, hustota a viskozita. Platí, že čím je vyšší rychlost, tím je vrstva méně tlustá. Pro popis tloušťky vrstvy v závislosti na parametrech slouží rovnice (12)

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

kde h znázorňuje tloušťku vrstvy, ρ_A je hustota rozpouštědla, ρ_{A0} je počáteční hodnota ρ_A , η značí viskozitu, m je rychlost odpařování rozpouštědla a ω je úhlová rychlost.

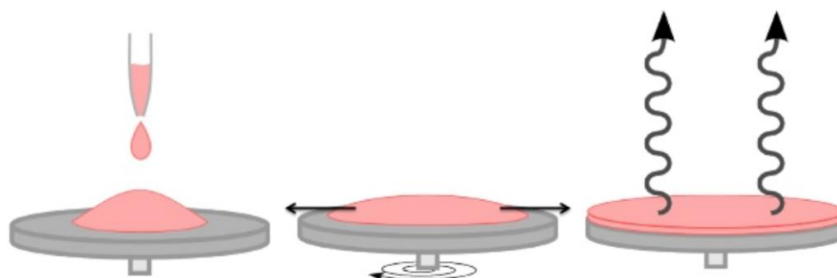
Často je ale používána jednoduchá rovnice popisující tloušťku v závislosti na úhlové rychlosti, a to z důvodu experimentálního stanovení hodnoty m . Vztah pro toto vyjádření je znázorněn níže (13)

$$h = A \cdot \omega^B \quad (13)$$

kde ω je úhlová rychlost, A a B jsou experimentálně stanovené konstanty.

Výhodou zmíněného způsobu nanášení je rychlost a jednoduchost. Využívá se především v mikroelektronice pro výrobu mikroobvodů. Nevýhodou ale zůstává rychlé schnutí kompozice, což může způsobit neúplnou homogenitu vrstvy a taktéž velká spotřeba kompozice, jež je v průběhu rotace odstředěna ze substrátu.

Schéma metody Spin-coating je opět zobrazeno na obrázku (**Obrázek 23**).^{60,62}



Obrázek 23 Schéma procesu statického Spin-coating⁶³

2.8 Techniky materiálového tisku vrstev

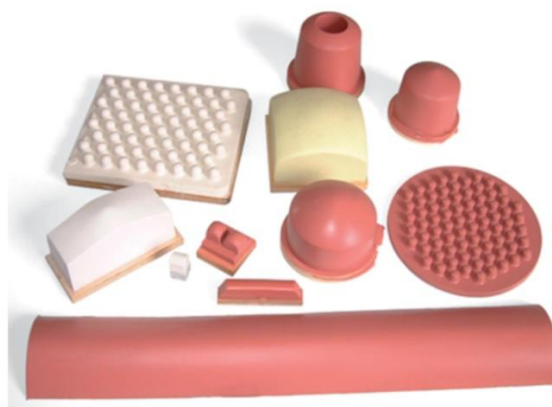
2.8.1 Tamponový tisk

Metoda tamponového tisku je označována jako nepřímý tisk z hloubky, což znamená, že využívá tiskovou formu klišé, jinými slovy zahloubenou tiskovou formu do povrchu, jež může být válcová nebo plochá.

Prvním krokem procesu tamponového tisku je nanesení tiskové barvy z barevníku na klišé pomocí třerky. Stěrkou je setřen přebytek barvy z povrchu klišé tak, aby barva zůstala pouze v tiskových jamkách, a současně dochází k přesunu tamponu na klišé. Ten se přitlačí na povrch formy, následně opět zvedne a posune nad potiskovaný předmět. Mezitím se opět plní forma tiskovou barvou. Tampon přitisknutím přenese obraz na potiskovaný předmět. Tím, že se z barvy na tamponu částečně odpařuje rozpouštědlo, je dosaženo větší lepivosti barvy. Tampon se po otisknutí vrátí opět nad klišé a celý proces začíná nanovo.

Hloubka jamky v tiskové formě se pohybuje v rozmezí 20 až 30 μm . Klišé je z různých materiálů, nejvíce se používá klišé fotopolymerní, díky své jednoduchosti a životnosti 30 tisíc tisků. Větší životnost mají klišé ocelová, jež vydrží až 300 tisíc tisků. Pokud jsou klišé ze speciální oceli, pak výdrž dokáže být až na milion tisků, a proto se využívají především ve velkovýrobě. Pro velké tiskové série jsou také doporučena keramická klišé, jež jsou vyrobena ze speciální keramiky a jejich životnost pak činí až 2 miliony tisků.

Tiskové tampony se liší několika parametry, a to svou tvrdostí, velikostí a tvarem tiskové plochy. Obecně se však vyrábějí ze silikonového kaučuku. Důležitou vlastností takového tiskového tamponu je pružnost a odolnost vůči oděru, mechanickému namáhání, ředidlům a barvám. Je také nutno, aby povrch byl dokonale hladký. Silikonový olej, jenž je obsažen v tamponu, je schopen zajistit dokonalé oddělení tiskové barvy od tamponového povrchu v důsledku přenesení veškeré tiskové barvy na předmět, jenž má být potisknut. Tampony se vyskytují ve vícero barvách, z důvodu jasné odlišnosti tvrdosti. Měkčí verze tamponu se používá především pro potisk velkých ploch a předmětů se strukturovaným povrchem. Tvrdé tampony ale umožňují větší brilantnost tisku, lépe přenáší barvu a mají větší životnost. Obecně se životnost tamponu pohybuje mezi 20–500 tisíc tisků, ale samozřejmě záleží na způsobech zacházení, čištění a skladování.



Obrázek 24 Ukázka tamponů pro rovinný tisk

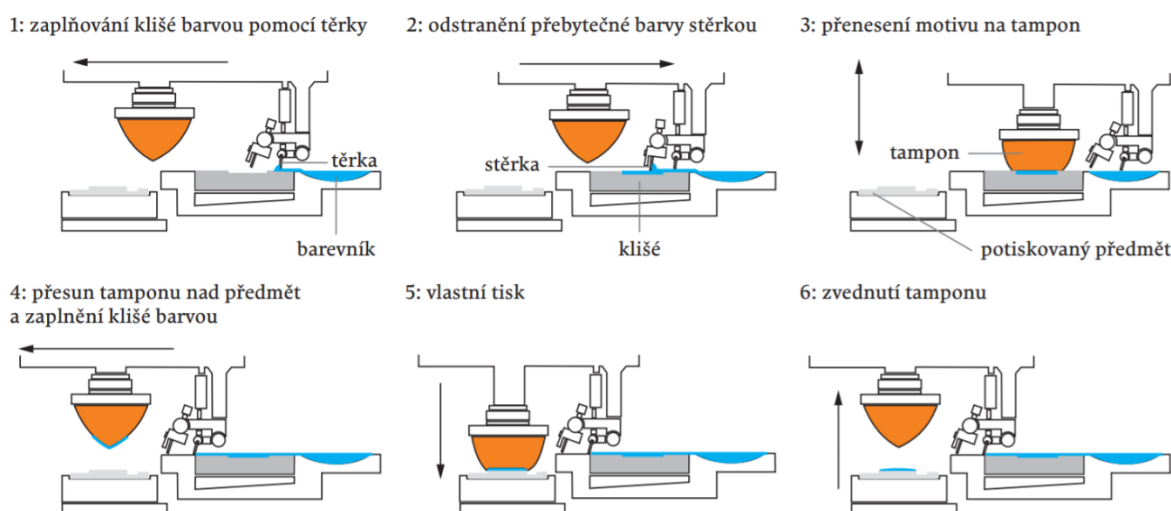
Rozmanitý rozsah využití tamponového tisku je především zásluhou širokého sortimentu tiskových strojů pro tuto techniku. Stroje se liší na základě několika kritérií přes velikost potiskové plochy, typ barevníku, počet barev až po stupeň automatizace.

Dle konstrukce barevníku se rozlišuje barevník otevřený a uzavřený. Při výběru otevřeného barevníku je nádobka s tiskovou barvou otevřená a během tisku dochází k odpařování rozpouštědla a tím ke změně vlastností barvy. Pokud se využívá druhá varianta s uzavřeným barevníkem, je tato nádobka buďto oválného nebo obdélníkového tvaru a svými hranami přiléhá těsně k tiskové hraně. Barva je v této nádobce uzavřena, tudíž nedochází v průběhu tisku ke změně jejích vlastností.

Na základě rozdělení dle stupně automatizace se pak tiskové stroje dělí na poloautomaty, automaty, ale také na ruční tisková zařízení. Při poloautomatickém ovládní vkládá a vykládá obsluha předměty k potisknutí, nicméně tisk již probíhá automaticky. Pokud je zvoleno plně automatického procesu, zde probíhá vše automaticky a přístroj se dá dle nastavení regulovat. Nejjednodušším a zároveň také nejlevnějším způsobem je ruční zařízení. Jak pohyb tamponu, tak i nanášení či stírání barvy probíhá ovládním rukou jednou nebo dvěma pákami.

Tento způsob tisku se využívá například k potisku menších reklamních předmětů, keramických předmětů, skleněných předmětů, potřeb do autopříslušenství, sportovních potřeb, označení součástek v elektronice, lékařských přístrojů, obalů nebo také hraček.⁶⁴

Proces postupu tamponového tisku je znázorněn na obrázku níže (**Obrázek 25**).



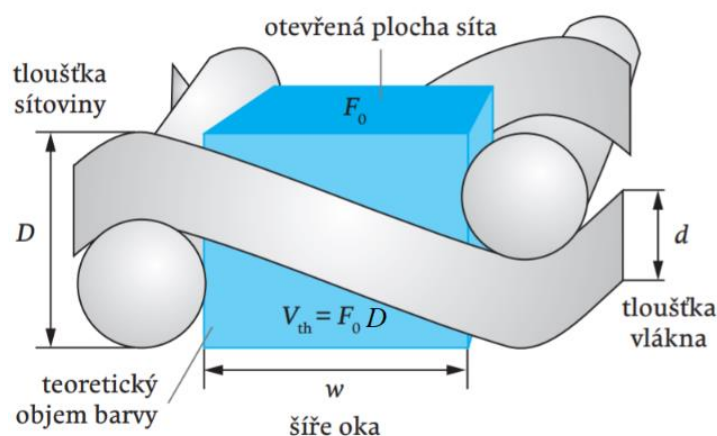
Obrázek 25 Postup procesu tamponového tisku⁶⁴

2.8.2 Sítotisk

Sítotisk neboli také technika průtisková spadá do nejstarších tiskových technik, kdy první zárodky síťového tisku byly zjištěny v Německu roku 1870. Roku 1907 byl ohlášen patent na síťový textilní tisk v Manchesteru. Principy sítotisku byly objeveny pro ruční aplikaci, později se začaly vyrábět stroje. Dnešní sítotisk využívá tiskovou formu z materiálu, jenž umožňuje protlačení barvy na potiskovaný materiál jenom v místech tvorby obrazu.

Metoda sítotisku využívá průtiskovou formu, kdy šablona pokrývá síťovinu v netisknoucích místech, tisknouce místa jsou volná a propustí tiskovou barvu. Síťovina je tkaná síť ze syntetických vláken nebo kovových drátů. Často se využívají síťoviny z polyesterových nebo polyamidových vláken. Vlákná z polyesteru jsou pevnější a umožňují větší přesnost tisku, nicméně polyamidová vlákna jsou zase pružnější a lépe se přizpůsobí potiskovanému povrchu a využívají se například pro potisk skla či keramiky. Dle způsobu tkaní rozlišujeme síťovinu s plátňovou nebo keprovou vazbou.

Geometrii síťoviny souhrnně značí následující parametry, které lze vidět na obrázku (**Obrázek 26**). Síťovinu především charakterizuje tloušťka vláken d [μm], šíře oka značená w [μm], udávající vzdálenost mezi dvěma sousedními vlákny, dále tloušťka síťoviny D [μm], hustota síťoviny vyjádřená jako počet vláken na jednotku délky, dalším parametrem je otevřená plocha síta F_0 [%] = $100 w^2 (d+w)^{-2}$ vyjadřující podíl otevřené plochy síťoviny k její celkové ploše a díky těmto parametrům odvozený teoretický objem barvy V_{th} [cm^3m^{-2}].

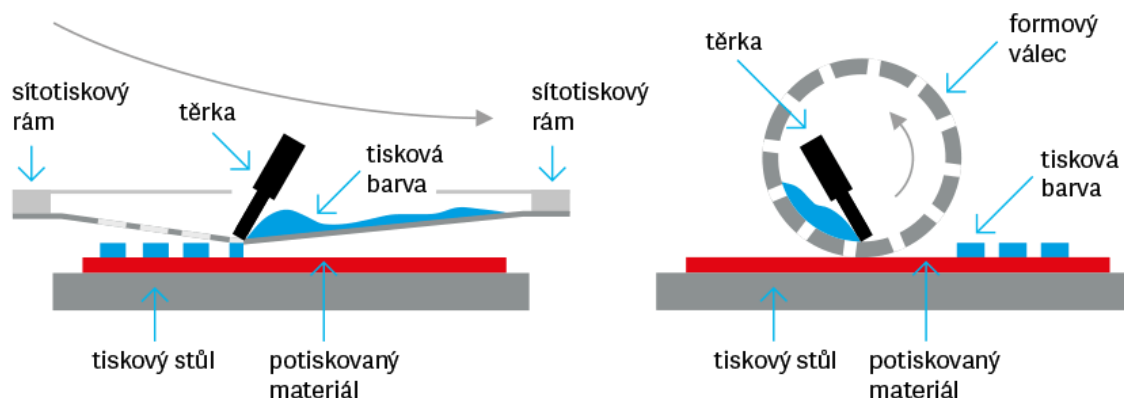


Obrázek 26 Parametry geometrie síťoviny⁶⁴

Sítový rám musí mít dostatečnou pevnost a odolnost vůči prohnutí či zkroucení, a to z důvodu jeho úkolu zabránění deformacím šablony způsobených tlakem či tahem při tisku. Musí být také odolný vůči tiskové barvě, ředidlům a dalším chemikáliím. V dnešní době se využívají rámy pevné nebo samonapínací. Pevné rámy jsou nejčastěji vyrobeny z hliníkového profilu čtvercového nebo obdélníkového průřezu a síťovina se na rámy napíná pomocí speciálního napínacího zařízení a po napnutí se na rám přilepí. Dalším materiálem pro výrobu tohoto druhu rámu je ocel, kdy rámy z tohoto materiálu jsou stabilnější a méně se deformují tahem síťoviny. Nicméně oproti hliníkovým ráům rychle korodují. Samonapínací rámy jsou zase vyrobeny z trubek z lehkého kovu s rohovými spoji a síťovina se uchyťí do zářezu v trubce a upne se pomocí šroubového mechanismu. Tyto rámy jsou ale cenově dražší.

V průmyslu se vyskytuje spousta druhů sítotiskových strojů. U strojů s rovinnou tiskovou formou se barva nalije na horní stranu tiskové formy, které se říká barviště. Tlakem těrky se tisková forma prohne a v místě hrany těrky se dotkne potiskovaného materiálu. Na tento materiál se pohybem těrky protlačí barva. Těrka se zvedne a předtěrka bez tlaku na šablonu rozetře barvu po tiskové formě. U strojů rotačních se využívá trochu jiný postup a to takový, že těrka je uvnitř válcové šablony spolu s tiskovou barvou a protlačuje barvu přes šablonu na materiál, jenž má být potisknut. Obě varianty strojů jsou znázorněny na obrázku (**Obrázek 27**).

Využití techniky sítotisku se rozděluje do tří hlavních skupin a těmi je sítotisk umělecký, textilní a technický. V umění najde uplatnění jako výsledek v podobě výtvarného díla nebo série autorizovaných grafických listů. V textilním průmyslu se zase sítotisk využívá pro potisk triček, textilií, vlajek, potisku pásů tkanin nebo také různých reklamních předmětů. V technické oblasti se sítotisk využije především na potisk plastových obalů, optických disků, autoskel a palubních desek automobilů, keramiky a dalších výrobků.^{64,65}



Obrázek 27 Schéma síťotiskových strojů⁶⁶

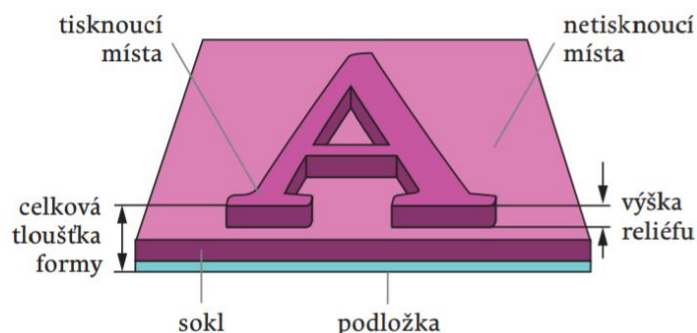
2.8.3 Flexotisk

Technika Flexotisk využívá pružné tiskové formy a také rychleschnoucí barvy. Jedná se o tiskovou metodu z výšky. To znamená, že tisknouce místa na tiskové formě jsou vyvýšená oproti místům netisknoucím. Tisková jednotka obsahuje válec tlakový, aniloxový a formový. Válec aniloxový obsahuje na povrchu pravidelné jamky a noří se do zásobního roztoku s barvou a odtud je barva přenesena na formový válec a z toho válce se proti válci tlakovému přenáší barva na substrát. Za každou takovou tiskovou jednotkou se barva, jež je nanášená, suší.

Co se týká flexotiskových forem, ty se dělí na pryžové a fotopolymerní. Formy tiskové pryžové se vyrábí pomocí přímého vypalování reliéfů zářením laseru. Působením laserového paprsku se materiál formy na exponovaných místech následkem vysoké teploty částečně převede do plynného stavu a zčásti se uvolní v podobě tuhých částic. Vznikající plyn a prach se odsávají, pevné částice pak zachytí filtr a plynné zplodiny se adsorbují na aktivním uhlí. Povrch tiskové formy se následně očistí od zbytků spáleného materiálu.

Výroba fotopolymerních forem má ale dva kroky a těmi jsou přenos obrazu a vyvolání obrazu za současného uvolnění reliéfu odstraněním přebytečného materiálu, jež nezpolymerizoval. Přenos obrazu může být vykonán vytvořením černého filmu krycím netisknouce místa, nebo klasickým ultrafialovým ozářením. Následuje krok, kdy na ozářených místech vznikají zesíťované polymery. Na neozářených místech k zesíťování polymeru nedošlo, a tak se fotopolymer vymyje vhodným rozpouštědlem.

Fotopolymerní flexovou formu lze vidět na obrázku (Obrázek 28).



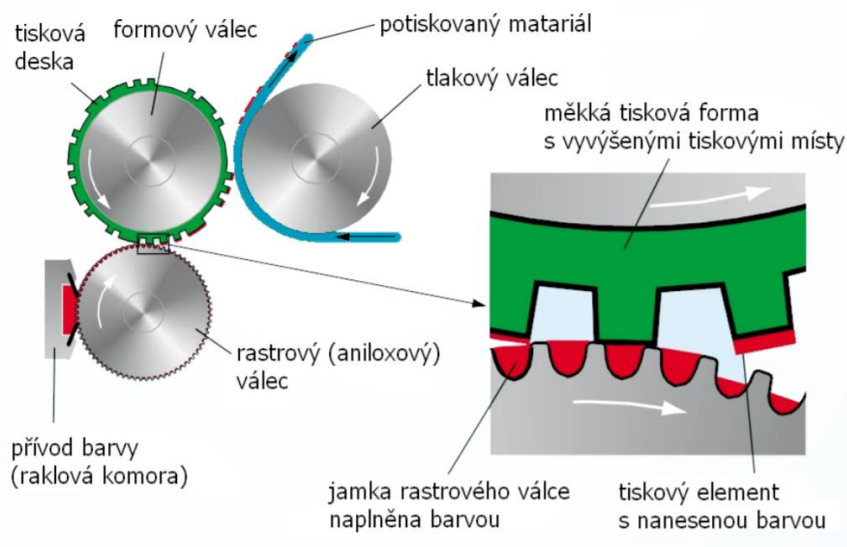
Obrázek 28 Ukázka jednovrstevné fotopolymerní flexotiskové formy⁶⁴

Základními vlastnostmi flexotiskových forem jsou tloušťka, hloubka reliéfu, dále tvrdost a mechanická či chemická odolnost. Při měření tloušťky a hloubky u flexotiskových forem se využívají tzv. tloušťkoměry, které mají velkou dotykovou plochu a také se vyznačují velmi mírným tlakem na materiál proměřované desky. Nejtenčí desky se používají ke kvalitnímu potisku materiálů s hladkým povrchem, především jde o výrobky typu plastových a hliníkových fólií. Tlustší desky se pak využívají k potisku hlubších materiálů, jako jsou papírové sáčky, pytle a tašky.

V současné době je vyráběn široký sortiment flexotiskových strojů, do kterých jsou nainstalovány řídicí systémy pro plnou automatizaci jednotlivých výrobních cyklů, diagnostiku a jiné výrobní operace. Pro výrobu samolepicích etiket a flexibilních obalů se využívá tiskový stroj kotoučový, který má tiskové jednotky umístěné v řadě za sebou nebo satelitní uspořádání. Dalšími stroji mohou být archové tiskové stroje a ty se využívají pro potisk vlnitých lepenek. Pro in-line tisk více tiskových technik se používají stroje hybridní.

Metoda našla uplatnění při potisku materiálů například plastových či kovových. Tisk není příliš nákladný, a tak si získal v dnešní době poměrně oblibu.⁶⁴

Schéma flexotisku je zobrazeno na obrázku (**Obrázek 29**).



Obrázek 29 Schéma flexotisku⁶⁷

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software

3.1.1 Použité chemikálie

- Barvivo Methyloranž (MO)
- Roztok polymeru E
- Roztok polymeru F
- Diaryljodoniový fotoiniciátor (dále jen fotoiniciátor)
- Kalibrační činidlo F (KČ_F)
- Kalibrační činidlo L (KČ_L)
- Kalibrační činidlo Q (KČ_Q)
- Dimethylsulfoxid
- Ethanol
- Dowanol PM

3.1.2 Použité laboratorní vybavení

- Laboratorní sklo
- Analytické digitální váhy Sartorius Entris 224I – 1S
- Ultrazvuk – Ultrasonic compact cleaner PS 02000A, Power Sonic
- Magnetická míchačka, Heidolph
- Automatický aplikátor filmu TQC, Bakerovo natahovací pravítko
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.
- Spektrofotometr RED TIDE USB650UV, Kalibrační lampa UV+VIS, Ocean Optics
- Spektrofotometr Eye-One Pro, X-Rite
- Spektrofotometr Helios α , Spectronic Unicam
- UV LED – UVLUX285-HL-3, Roithner Laser Technik
- UV LED – UVLUX310-HL-3, Roithner Laser Technik
- UV LED – UVLUX340-HL-3, Roithner Laser Technik
- UVB Lumenica KN4006, Kernel
- Sítotiskový poloautomat RokuPrint 05
- PC
- PET fólie Tenolan – bílá, 50 μm , parafilm, alobal

3.1.3 Použitý software

- Key Wizard, Gretag Macbeth
- Microsoft Excel
- Microsoft Word
- Origin 2018b
- Adobe Photoshop CS2, verze 9.0
- Vision V3.50

3.2 Příprava kompozic pro naměření UV spekter

3.2.1 Příprava zásobních roztoků

Roztok polymeru E

- 15 % hm. v destilované H₂O

Roztok fotoiniciátoru

- 40,304 % hm. v ethanolu

3.2.2 Příprava kompozic pro proces nanášení vrstev

Jednotlivé kompozice byly připraveny do kádinek. Kompozice obsahovaly cca stejné množství roztoku polymeru E a dále bylo přidáváno různé množství roztoku fotoiniciátoru a ethanolu.

Tabulka 3 Navážky jednotlivých kompozic

Číslo vzorku	Roztok 15% polymeru E [g]	Roztok 40,3% fotoiniciátoru [g]	Ethanol [g]
1	2,830	0,127	2,389
2	2,830	0,252	2,268
3	2,839	0,632	1,896
4	2,839	1,268	1,261
5	2,839	1,893	0,637
6	2,832	2,525	

Výsledné roztoky byly následně pro lepší homogenizaci vloženy na 5 minut do ultrazvukové lázně a poté uzavřeny laboratorním parafilmem a alobalem.

3.2.3 Proces nanášení vrstev

Jednotlivé kompozice byly ručně nanášeny na podložní sklíčko pomocí Bakerova pravítka s aplikační stěnou pro tloušťku vrstvy 120 μm . Nanesené vrstvy byly sušeny na vzduchu po dobu 30 minut.

3.2.4 Měření spektrofotometrem Helios α

Spektrální charakteristika jednotlivých kompozic byla měřena spektrofotometrem Helios α za současného použití softwaru Vision, kterým byla zaznamenávána jednotlivá měření. Základní nastavení baseline bylo nastaveno pro měření sklo proti sklu. Měření probíhala při zapnuté deuteriové lampě v rozpětí vlnových délek $\lambda=280\text{--}380\text{ nm}$. Pro měření byla použita sklíčka, jedno čisté jako standard a na druhé byl nanesen měřený vzorek.



Obrázek 30 Spektrofotometr Helios α

3.3 Příprava fotocitlivých kompozic

3.3.1 Příprava zásobních roztoků

Roztok barviva MO

- 0,103 % hm. v dimethylsulfoxidu

Roztok fotoiniciátoru

- 40,182 % hm. v downolu

Roztok kalibračního činidla F

- 29,974 % hm. v downolu

Roztok kalibračního činidla Q

- 83,873 % hm. v downolu

3.3.2 Příprava kompozic

Na základě proměření roztoku fotoiniciátoru byla nejdříve vytvořena kompozice s navážkami uvedenými v tabulce (**Tabulka 4**), na základě vzorku číslo 4 (**Tabulka 3**). Od této kompozice bylo následně upuštěno, vzhledem k velmi rychlé reakci při ozáření UV LED zdrojem (**Kapitola 4.1**).

Tabulka 4 Navážky kompozice na základě vzorku číslo 4

Číslo vzorku	Roztok polymeru F [g]	KČ_L [g]	Dowanol [g]	Roztok 40,2% fotoiniciátoru [g]	Roztok 30% KČ_F [g]	Roztok MO [g]
4.1	2,013	0,003	1,2605	1,261	0,021	0,507

Pro nanášení vrstev byly tedy připraveny kompozice na základě vzorku číslo 2 (**Tabulka 3**) do kádinek, případně vialek. Kompozice obsahovaly 2 g roztoku polymeru F, bylo přidáno 0,5 g roztoku barviva MO, dále 0,02 g roztoku kalibračního činidla F, také 0,252 g roztoku fotoiniciátoru a cca stejné množství dawanolu okolo 2,268 g až 2,269 g. Přidávané množství kalibračního činidla L bylo různé.

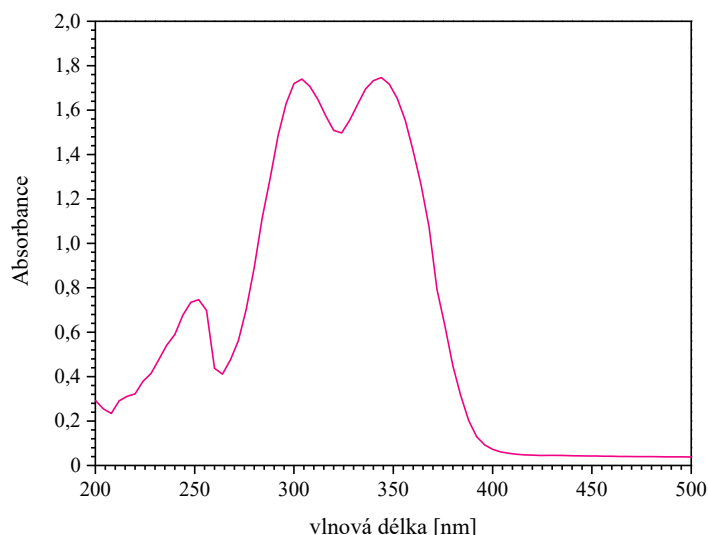
Tabulka 5 Navážky kompozic na základě vzorku číslo 2

Číslo vzorku	Roztok polymeru F [g]	KČ_L [g]	Dowanol [g]	Roztok 40,2% fotoiniciátoru [g]	Roztok 30% KČ_F [g]	Roztok MO [g]
2.1	2,023	0,003	2,268	0,252	0,021	0,504
2.2	2,012	0,006	2,269	0,252	0,021	0,518
2.3	2,037	0,009	2,269	0,252	0,020	0,510

Z důvodu regulace rychlosti reakce bylo využito UV absorbéru (**Obrázek 31**). Byl připraven lak s UV absorbérem, na bázi roztoku polymeru F. Byla tak vytvořena série laků Q.

Tabulka 6 Složení laku řady Q

Značení laku	Roztok 83,9% kalibračního činidla Q [g]	Roztok polymeru F [g]
Q1	0,132	9,873
Q2	0,740	9,264



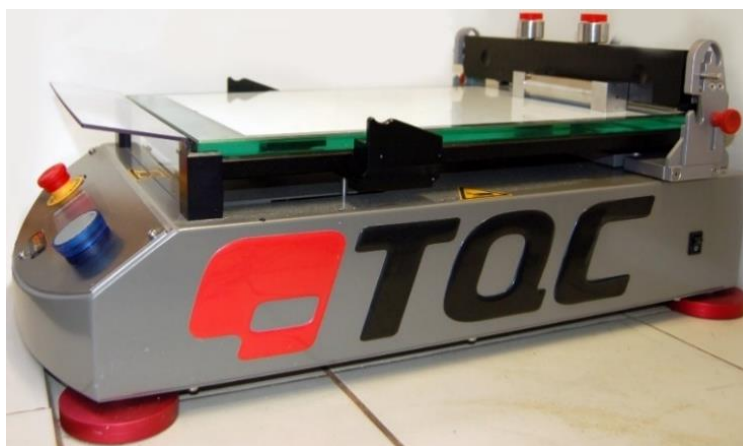
Obrázek 31 Spektrum roztoku kalibračního činidla Q

Všechny připravené kompozice byly pro lepší homogenizaci vloženy na 5 minut do ultrazvukové lázně a následně uzavřeny laboratorním parafilmem či uzávěrem a alobalem.

3.3.3 Proces nanášení vrstev

Připravené kompozice (**Tabulka 3**) byly nanášeny na bílou PET tiskovou fólii o tloušťce 50 μm , jež byla uchycena na automatickém aplikátoru filmu TQC (**Obrázek 32**). Současně s tímto přístrojem bylo využito Bakerovo pravítko s aplikační stěnou pro nanesení vrstvy o tloušťce 120 μm . Vrstvy byly sušeny v sušárně při teplotě okolo 70 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut.

Některé suché vrstvy vzorku číslo 2.1 byly následně přetisknuty vrstvou laku obsahující čistý roztok polymeru F nebo vrstvou laku Q1 nebo Q2 pomocí sítotiskového stroje. Pro přetisk lakem bylo použito síto 90-48Y.



Obrázek 32 Automatický aplikátor filmu TQC s Bakerovým pravítkem

3.3.4 Měření spektrální intenzity ozáření zdrojů UV LED a UVB Lumenica

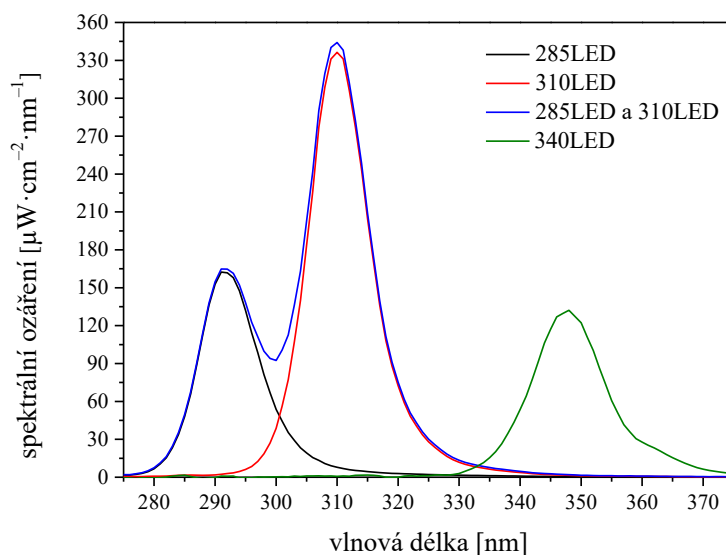
Měření bylo provedeno ve světlotěsném měchu, s přesně nastavitelnou vzdáleností UV LED zdroje od kosinového sběrače vlákna spektrofotometru. Ten byl nakalibrován na absolutní hodnoty spektrální intenzity ozáření.

Byly vybrány UV LED zdroje UVLUX285-HL-3, UVLUX310-HL-3 a UVLUX340-HL-3, jímž byly změřeny spektrální intenzity ozáření v závislosti na procházejícím proudu a na vzdálenosti od ozařované plochy. Při měření spektrální intenzity ozáření v závislosti na vzdálenosti byl nastaven konstantní procházející proud 50 mA a při proměřování spektrální intenzity ozáření v závislosti na procházejícím proudu byla nastavena konstantní vzdálenost 15 mm mezi zdrojem ozáření a kosinovým sběračem optického vlákna spektrofotometru. Tato vzdálenost pak byla následně využívána také při ozařování vzorků.



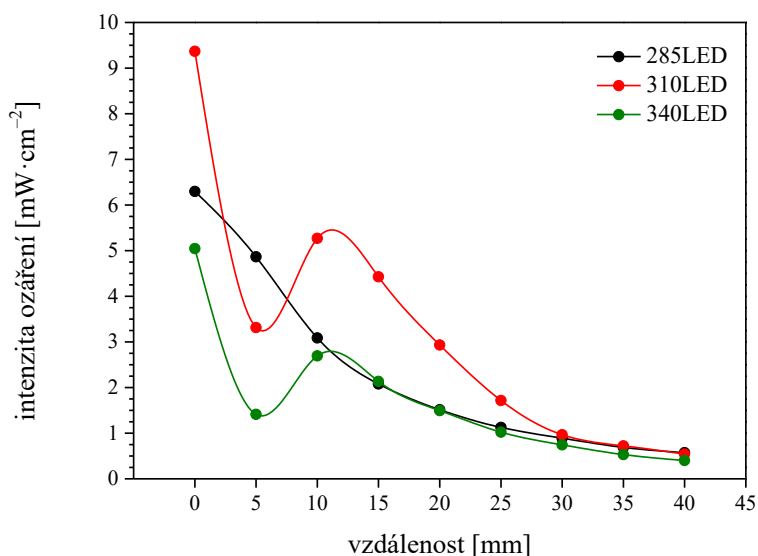
Obrázek 33 Měření spektrální intenzity ozáření UV LED zdrojů

Naměřená spektrální intenzita ozáření byla integrována v rozsahu 280–310 nm pro UVLUX285-HL-3, v rozsahu 295–335 nm pro UVLUX310-HL-3 a pro UVLUX340-HL-3 v rozsahu 320–380 nm. Pro společnou intenzitu zdrojů UVLUX285-HL-3 a pro UVLUX310-HL-3 byla naměřená spektrální intenzita ozáření integrována v rozsahu 280–335 nm.

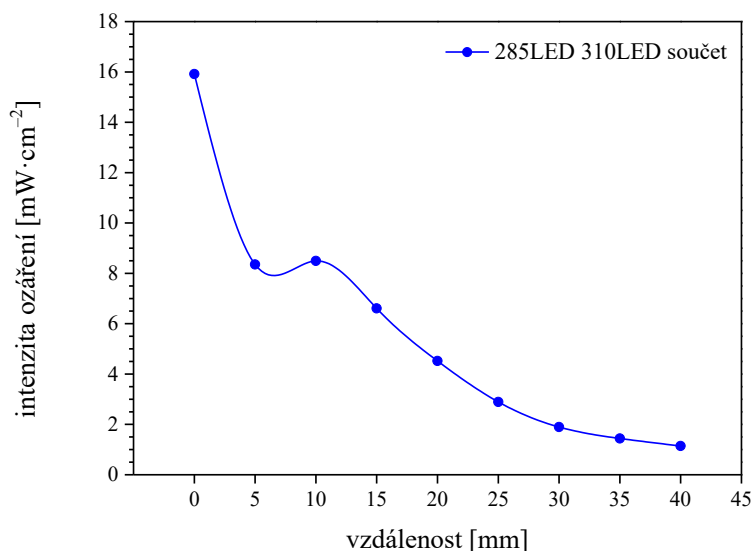


Obrázek 34 Spektrální intenzita ozáření pro UVLUX285-HL-3, UVLUX310-HL-3 a UVLUX340-HL-3

Níže lze vidět závislost intenzity ozáření na vzdálenosti UV LED zdrojů od kosinového sběrače vlákna spektrofotometru (**Obrázek 35**, **Obrázek 36**). U zdroje UVLUX310-HL-3 a UVLUX340-HL-3 se vyskytuje hodnota při 5 mm nižší, což je způsobeno vlivem fyzikálních charakteristik těchto UV LED zdrojů (Hemispherical lens). Součet hodnot intenzit ozáření při určitých vzdálenostech pro UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 je prezentován na obrázku (**Obrázek 36**).



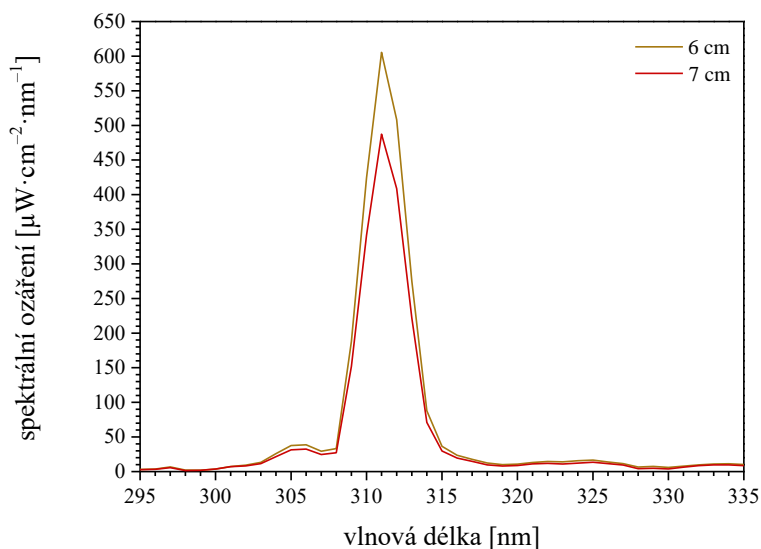
Obrázek 35 Závislost intenzity ozáření UVLUX285-HL-3, UVLUX310-HL-3 a UVLUX340-HL-3 na vzdálenosti



Obrázek 36 Závislost intenzity ozáření UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 dohromady na vzdálenosti

Použité UV LED zdroje projevily velmi krátkou životnost, v řádu desítek hodin i při středních napájecích proudech. Proto bylo využito UVB zdroje Lumenica s dvěma výbojkami Philips PL-S 9W/01 narrow-band. V tomto případě bylo také využito kosinového sběrače vlákna spektrofotometru, jenž byl nakalibrován na absolutní hodnoty spektrální intenzity

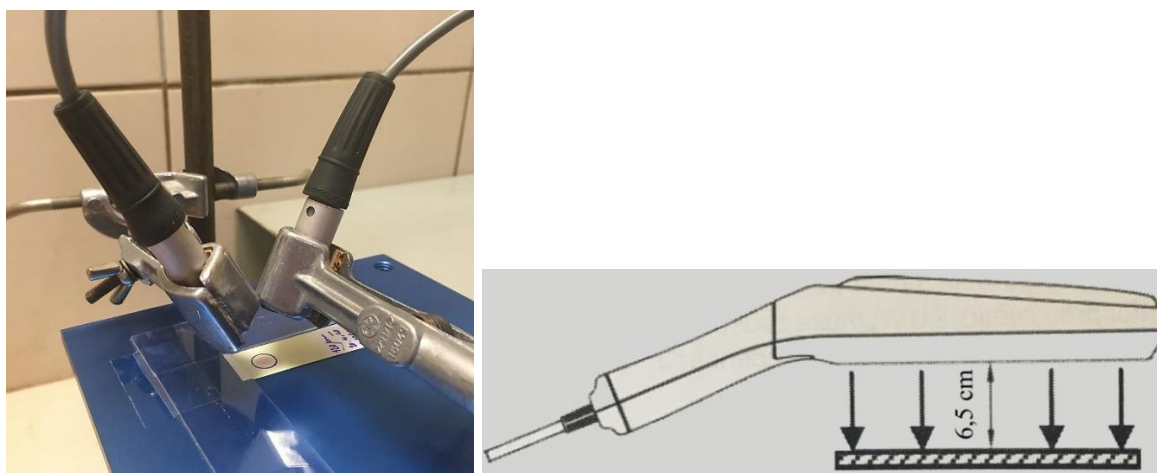
ozáření. Bylo potřeba, aby při vlnové délce 310 nm byla spektrální intenzita co nejvíce shodná se spektrální intenzitou při této vlnové délce se zdrojem UV LED. Tomu odpovídala spektrální intenzita při vzdálenosti 6,5 cm od kosinového sběrače vlákna spektrofotometru a tato hodnota byla získána interpolací v intervalu od 6 cm do 7 cm. Na obrázku níže je prezentováno naměřené emisní spektrum zdroje UVB Lumenica (**Obrázek 37**).



Obrázek 37 Spektrální ozáření zdroje UVB Lumenica

3.3.5 Ozařování zdroji UV LED, UVB Lumenica a měření

Ultrafialové záření B bylo provedeno pomocí UV LED diody s použitím intenzity ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro UVLUX285-HL-3, dále cca $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro UVLUX310-HL-3 a $2,13 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro UVLUX340-HL-3 při konstantním proudu 50 mA a vzdálenosti 15 mm. Po nevratném poškození UV LED zdrojů byl využit zdroj nový, a to UVB Lumenica. Jak již bylo zmíněno výše, na základě interpolace byla vybrána intenzita pro použití tohoto zdroje, konkrétně $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ při vzdálenosti 6,5 cm.



Obrázek 38 UV LED zdroje UVLUX310-HL-3, UVLUX285-HL-3 (nalevo) a UVB Lumenica (napravo)

V obou případech byl vystřižen proužek z připravené kompozice, na kterém bylo označeno místo pro měření spektrofotometrem. Ozařování s využitím zdrojů UV LED probíhala pod úhlem 40°, aby bylo možno ozařit vzorek také dvěma UV LED zdroji současně.

Měření bylo provedeno spektrofotometrem Eye-One Pro (**Obrázek 39**). Byl nastaven pro 2° pozorovatele s osvětlením D50, spektrum bylo měřeno v rozsahu 400–730 nm s krokem 10 nm. Před zahájením měření byla provedena kalibrace spektrofotometru pomocí bílého standardu. Jednotlivé kompozice pak byly měřeny na vyznačených místech a na bílé podložce, aby byly sjednoceny podmínky měření.

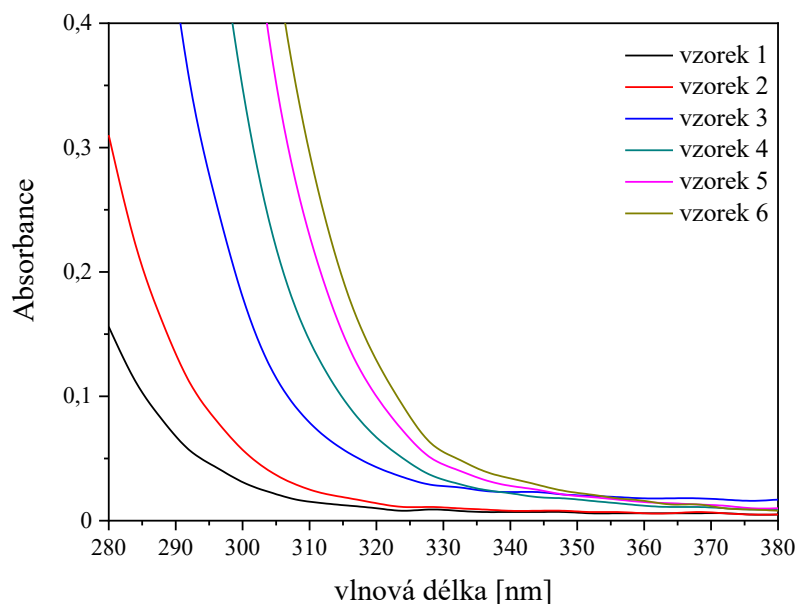
Ozařování probíhalo po dobu několika minut a po stejném časovém úseku bylo změřeno odrazové spektrum a souřadnice barvového prostoru $L^*a^*b^*$, většinou po půl minutě, jedné minutě nebo třech minutách. Naměřená data byla zaznamenávána a současně ukládána v programu Microsoft Excel. Získané souřadnice barvového prostoru poskytly lepší vizuální představu na základě vytvoření barevných stupnic v programu Adobe Photoshop. Tyto stupnice znázorňující barevný přechod měřeného vzorku jsou následně přiloženy k jednotlivým grafům.



Obrázek 39 Spektrofotometr Eye-One Pro

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro sestavení vhodné kompozice fotocitlivého proužku monitorujícího dávku ozáření bylo potřeba proměřit spektra fotoiniciátoru v tenké vrstvě. Proto byla změřena UV spektra vrstev fotocitlivé kompozice na skle spektrofotometrem Helios α (Kapitola 3.2.4). Výsledky jsou uvedeny na obrázku (Obrázek 40).



Obrázek 40 Naměřená spektra fotoiniciátoru

Cílem bylo zjistit koncentraci fotoiniciátoru ve vrstvě, při které fotoiniciátor absorbuje od 280 až do 320 nm, ale vykazuje minimální nebo žádnou absorpenci při vlnových délkách větších než 340 nm. Na základě proměřených roztoků fotoiniciátoru a následně znázorněného grafu (Obrázek 40) bylo poté vybráno vhodné množství roztoku fotoiniciátoru, a to dle vzorku číslo 2. Roztok fotoiniciátoru obsahoval jiné rozpouštědlo a také roztok polymeru E nahradil roztok polymeru F z důvodu optimalizace a lepších mechanických vlastností vrstvy. Kompozice vytvořená podle předlohy množství roztoku fotoiniciátoru dle vzorku číslo 4 (Tabulka 4) nebyla vhodná z důvodu nesplnění požadavků po ozáření (Kapitola 4.1). Ostatní vzorky číslo 1,3,5 a 6 roztoku fotoiniciátoru také nesplnily požadavky.

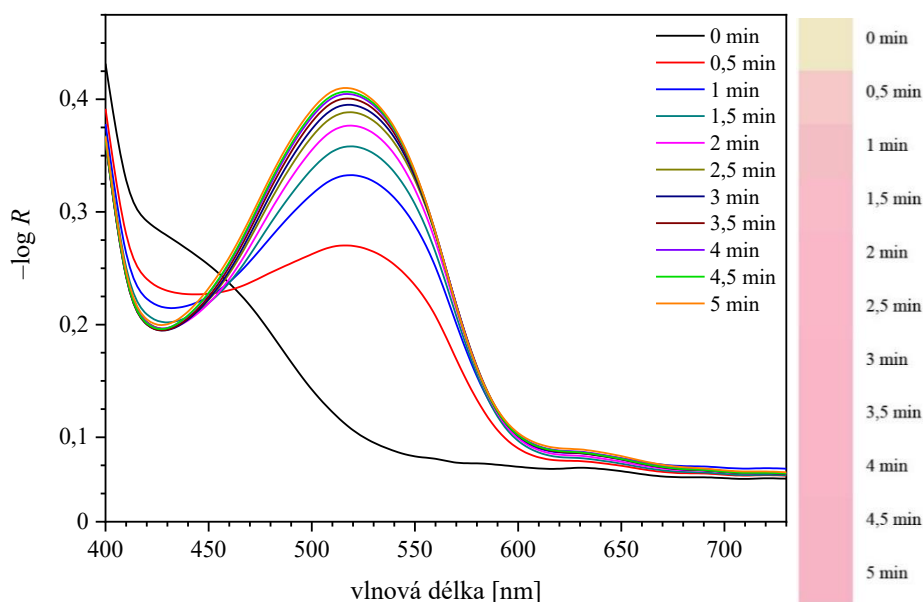
Pro vytvoření fotocitlivé vrstvy bylo vybráno barvivo Methyloranž z důvodu barevné změny, která nastane v důsledku reakce s fotogenerovanými meziproducty aktivních látek ve vrstvě, viz rovnice (6),(7). Tato barevná změna je okem dobře viditelná. Bylo připraveno velké množství kompozic, lišící se použitými látkami, jejich koncentracemi a množstvím. Nejlépe splňující požadované vlastnosti měly kompozice připravené dle složení uvedených v tabulce (Tabulka 5). Výsledné kompozice byly nanášeny o tloušťce 120 μm na PET fólii (Kapitola 3.3.3) a vzorky byly usušeny při 70 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. Vzorek číslo 2.1 byl následně ještě přetisknut vrstvou roztoku polymeru F nebo vrstvou laku Q1 či Q2 (Tabulka 6).

Suché vzorky byly ozařovány zdroji UV LED, konkrétně UVLUX285-HL-3, UVLUX310-HL-3 a UVLUX340-HL-3. Po jejich nenávratném poškození byl použit zdroj UVB Lumenica (**Kapitola 3.3.5**). Po každé expozici byla změřena závislost reflektance na vlnové délce a souřadnice barvového prostoru $L^*a^*b^*$. Získané spektrum bylo přepočítané na záporné logaritmy reflektance, tedy na spektrální optickou hustotu. Na základě těchto měření byly vytvořeny barevné stupnice, nebo byly vypočteny potřebné údaje, jako je barvová odchylka nebo dávka ozáření. Tištěná UVB fotocitlivá vrstva by totiž měla vykazovat okem dobře rozpoznatelnou barevnou změnu, jež odpovídá žádané dávce ozáření. Z toho důvodu byly vybrány již zmíněné vzorky.

4.1 Ozařování vzorku 4.1 UV LED zdroji

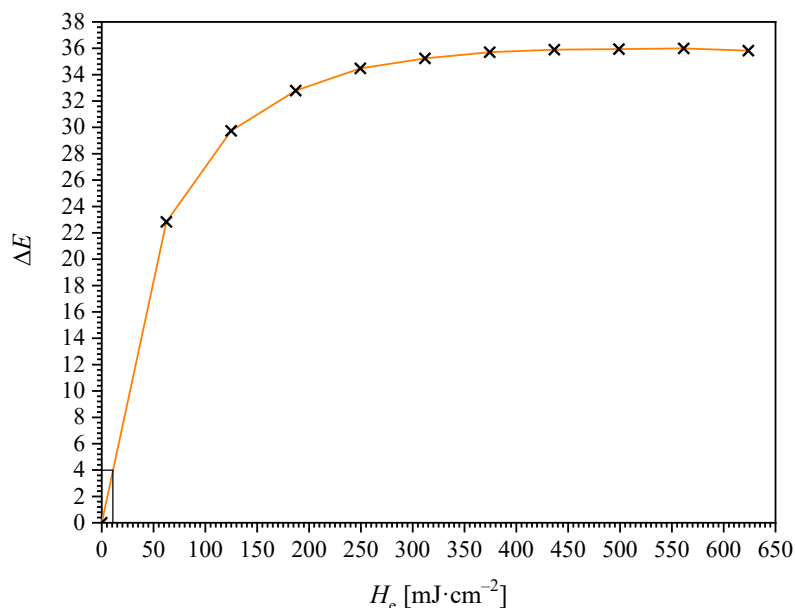
4.1.1 Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3

Na obrázku (**Obrázek 41**) je uvedeno spektrum vzorku číslo 4.1 obsahující barvivo MO. Po ozáření zdrojem UVLUX285-HL-3 dochází s využitím MO k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou. Ze spektra je zřejmé, že k přeměně na růžovou barvu dochází již po půl minutě. Největší pík ozáření kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování totiž dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Vedle spektra je přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu.



Obrázek 41 Odráživé spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

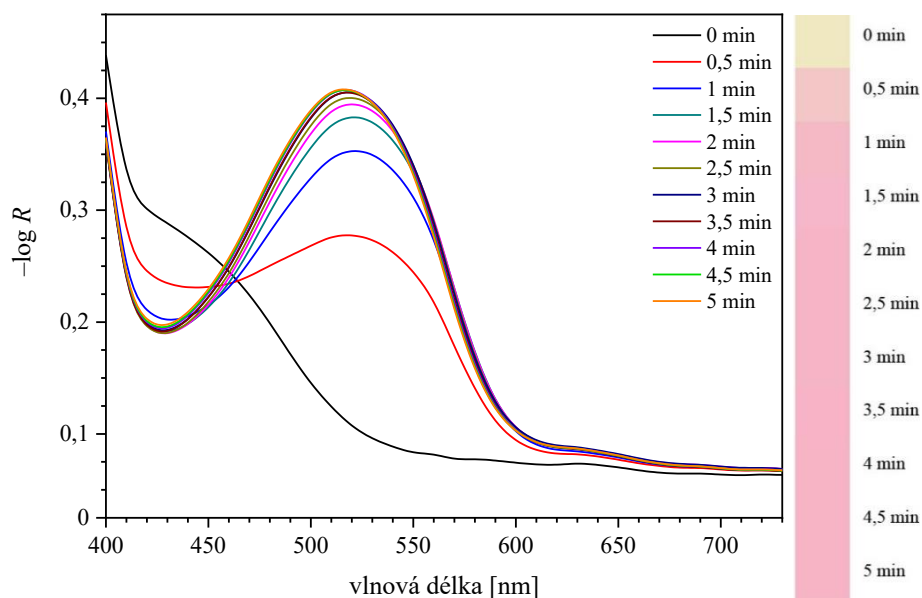
Na obrázku (**Obrázek 42**) je pro tentýž vzorek znázorněna závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření cca $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Obrázek 42 Závislost barvé odchytky na dávce ozáření vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

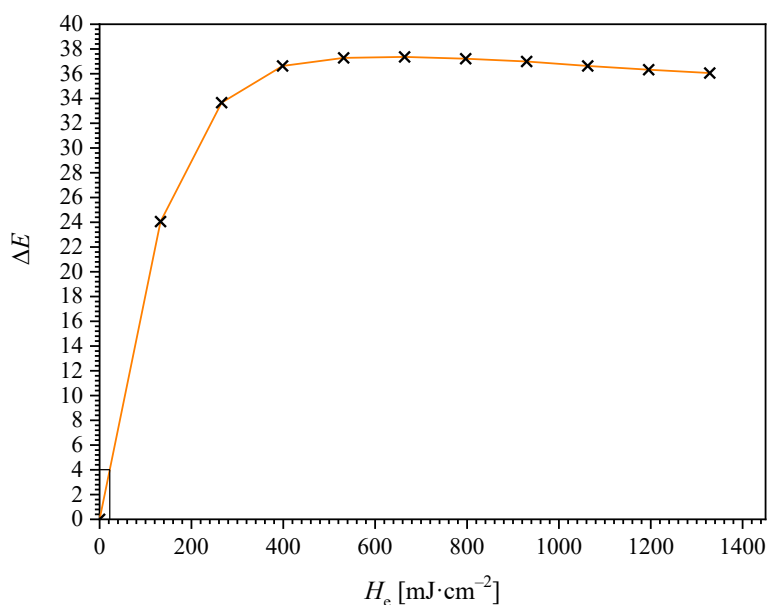
4.1.2 Ozařování zdrojem UVLUX310-HL-3

Na dalším obrázku (**Obrázek 43**) je opět uvedeno spektrum vzorku číslo 4.1 obsahující barvivo MO, tentokrát s jiným zdrojem ozáření a to UVLUX310-HL-3. V tomto případě také dochází s využitím MO k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou a ze spektra je zřejmé, že k přeměně na růžovou dochází opět již po půl minutě. Největší pík ozáření kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Vedle spektra je přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$.



Obrázek 43 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

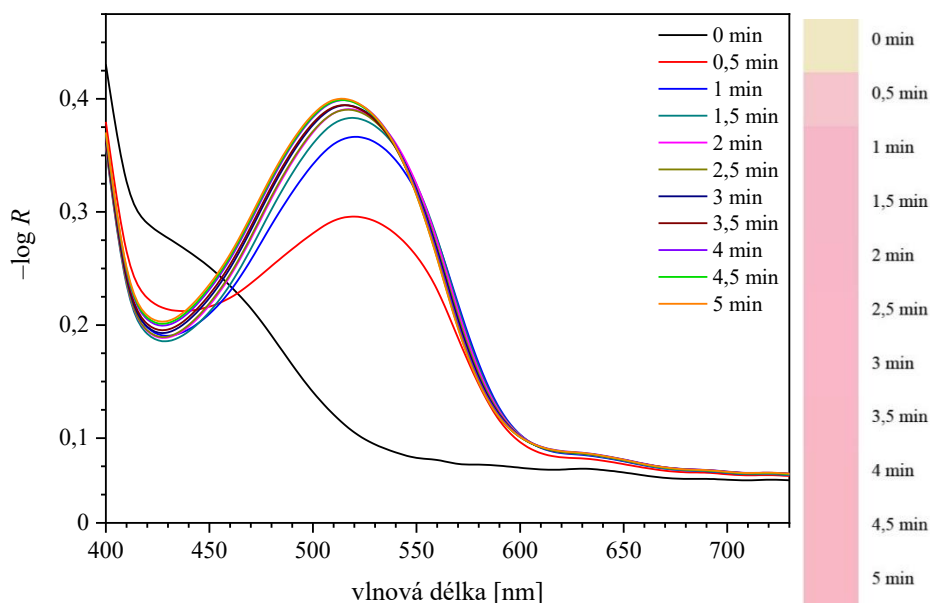
Na obrázku (**Obrázek 44**) je pro tentýž vzorek znázorněna závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna odpovídající dávce ozáření cca $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Obrázek 44 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.1.3 Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně

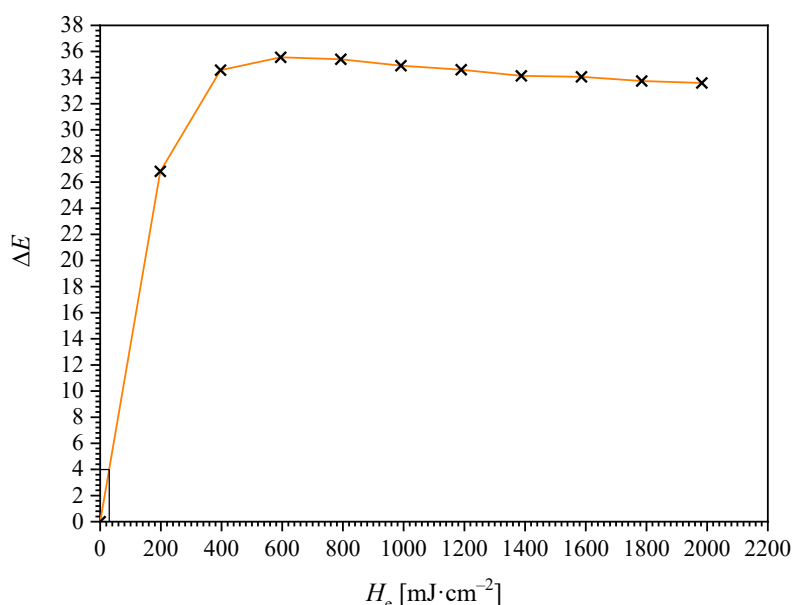
Spektrum vzorku číslo 4.1 obsahující barvivo MO je uvedeno i zde na obrázku (**Obrázek 45**), nyní se dvěma zdroji ozáření zároveň a to UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3.



Obrázek 45 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 4.1 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Také zde dochází s využitím MO k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou a ze spektra je zřejmé, že k přeměně na růžovou barvu dochází opět již po půl minutě. Největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Vedle spektra (**Obrázek 45**) je opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop.

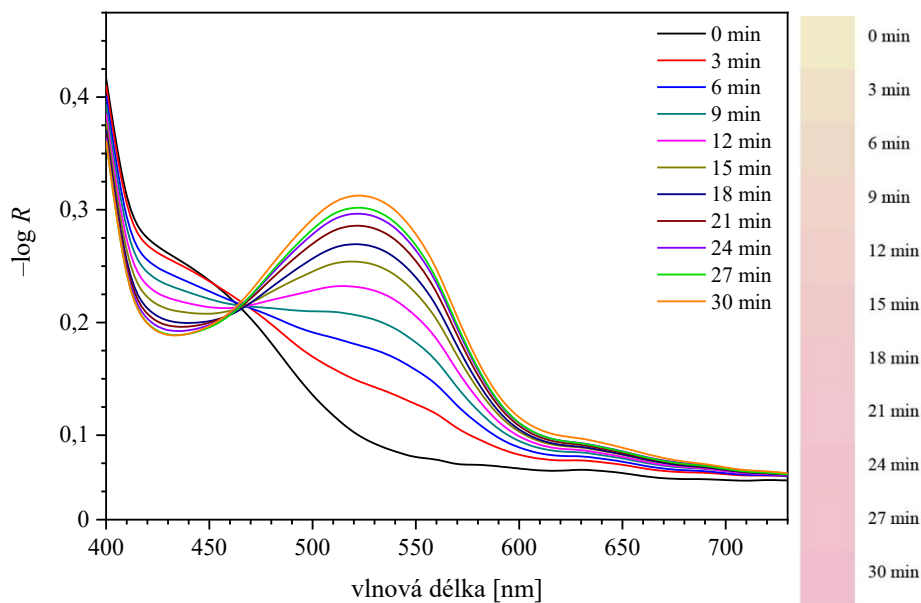
Na obrázku níže (**Obrázek 46**) je opět znázorněna pro tentýž vzorek závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna odpovídající dávce ozáření opět okolo $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Obrázek 46 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 4.1 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

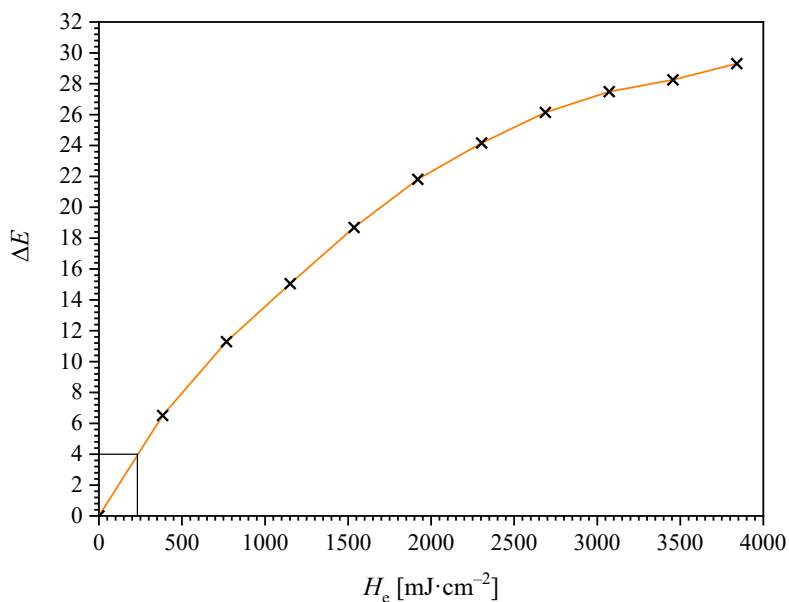
4.1.4 Ozařování zdrojem UVLUX340-HL-3

V tomto případě bylo využito zdroje ozáření UVLUX340-HL-3. V případě ozáření tímto zdrojem by nemělo po ozáření docházet k fotochemické reakci a s tím spojené barevné změně z důvodu rozsahu záření až za vlnovou délkou 340 nm čili mimo oblast UVB. Na obrázku (**Obrázek 47**) je ale ze spektra vzorku číslo 4.1 obsahující barvivo MO vidět, že i v tomto případě dochází k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou a ze spektra je zřejmé, že k přeměně na růžovou barvu dochází již po 3 minutách. Největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá opět růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu, což je nežádoucí. Vedle spektra je i zde přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop.



Obrázek 47 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření 2,13 mW·cm⁻²

I v tomto případě (**Obrázek 48**) je uvedena závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna odpovídající dávce ozáření sice až při cca 240 mJ·cm⁻², nicméně v tomto případě je reakce plně nežádoucí, protože indikační proužek by měl reagovat pouze na UVB záření do 320 nm.

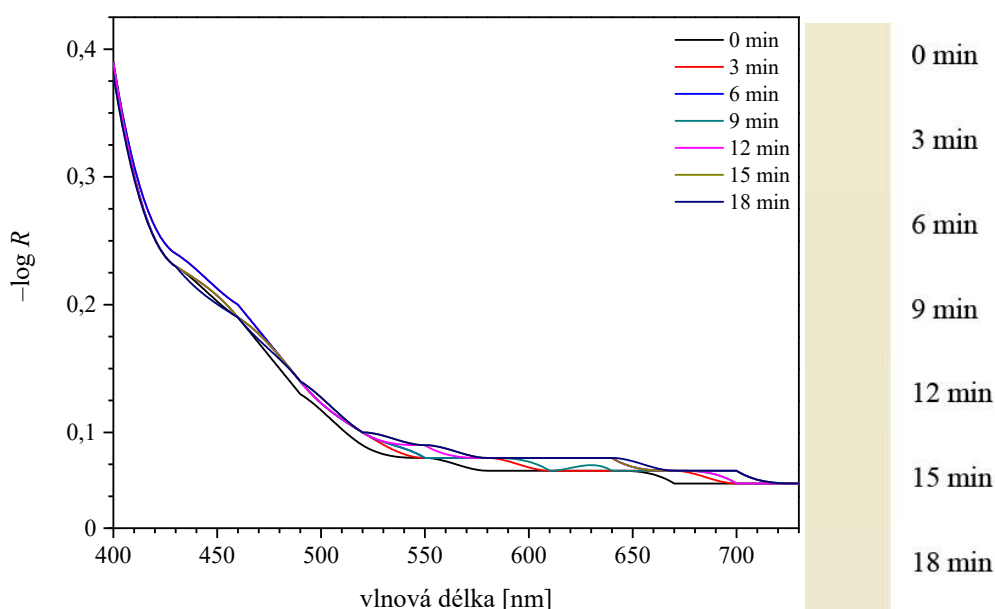


Obrázek 48 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 4.1 při intenzitě ozáření 2,13 mW·cm⁻²

4.2 Ozařování vzorku 2.1 zdroji UV LED a UVB Lumenica

4.2.1 Ozařování zdrojem UVLUX340-HL-3

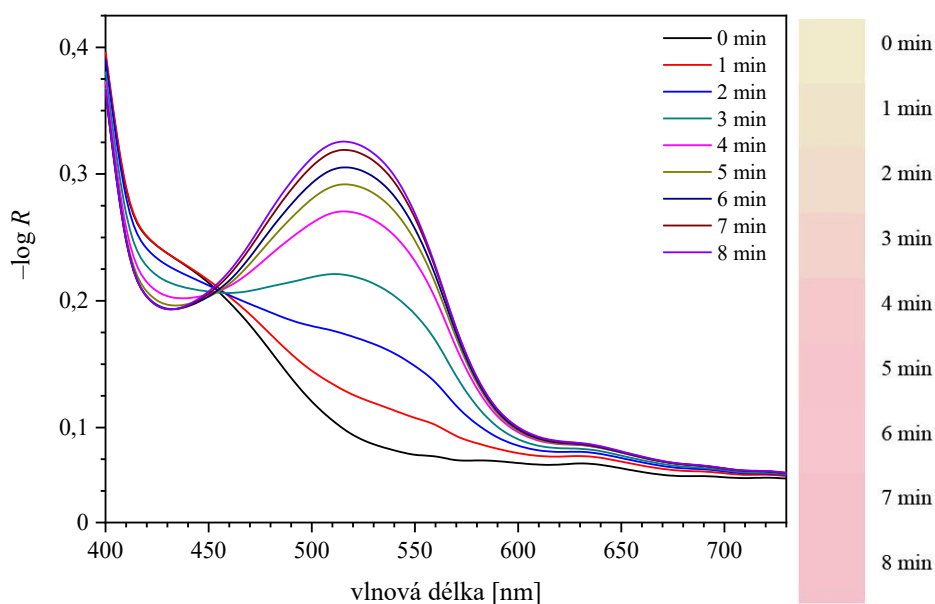
Z předchozích kapitol je zřejmé, že vzorek číslo 4.1 není vhodný pro další experimenty, jelikož vykazuje absorbanci při vlnové délce 340 nm. Z toho důvodu byl vzorek číslo 4.1 nahrazen vzorkem 2.1, který byl nejdříve ozářen zdrojem UVLUX340-HL-3, aby bylo zřejmé, zdali dochází k absorbanci při vlnové délce 340 nm i s touto koncentrací fotoiniciátoru ve vrstvě nebo nikoliv. Na obrázku (**Obrázek 49**) je vyobrazeno spektrum, které dokazuje, že po jednotlivých intervalech ozařování dochází k minimálnímu nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm, tudíž vzorek číslo 2.1 splňuje požadované vlastnosti, co se týče ozáření zdrojem UVLUX340-HL-3. Vedle spektra je opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu o neměnnosti barvy.



Obrázek 49 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,13 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

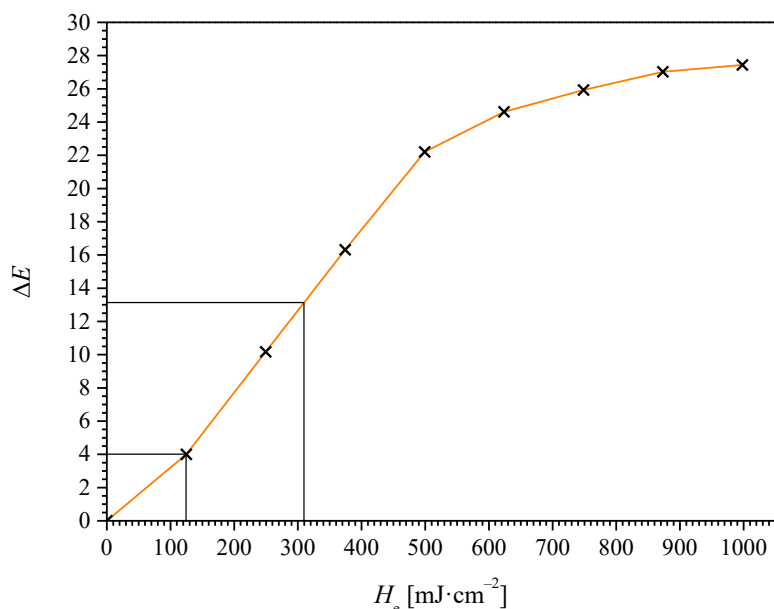
4.2.2 Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3

Jelikož došlo k vykazování minimální absorbance při vlnové délce 340 nm, pokračovalo se v experimentu se vzorkem číslo 2.1. Spektrum tohoto vzorku, obsahující barvivo MO, je zobrazeno po ozáření zdrojem UVLUX285-HL-3 na obrázku (**Obrázek 50**). Dochází zde s využitím MO k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou. Největší pík ozážené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Vedle spektra je přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená programem Adobe Photoshop.



Obrázek 50 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Na základě závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření (**Obrázek 51**) dochází již při $\Delta E=4$ k první vizuálně indikovatelné změně odpovídající dávce ozáření při $125 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, což je oproti vzorku 4.1 (**Kapitola 4.1.1**) způsobeno zpomalením rychlosti reakce díky menší koncentraci fotoiniciátoru ve vrstvě.



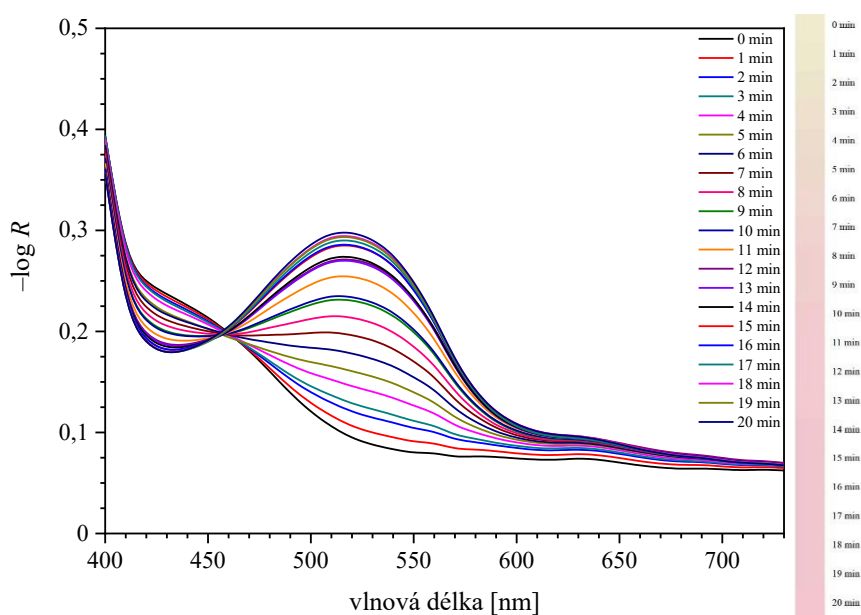
Obrázek 51 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Barvová odchylka s hodnotou 4 je sice mírou vizuálně pozorovatelné změny, ale nevypovídá exaktně o barevném přechodu ze žluté do růžové. Tento přechod je možné pozorovat vizuálně porovnáním s etalonem, nebo zjistit změnu spektrální optické hustoty při vlnové délce 520 nm, jež odpovídá přechodu ze žluté do růžové barvy. Při porovnání všech výsledků se zjistilo, že

této barevné změně, vizuálně hodnocené, odpovídá rozdíl spektrálních optických hustot při 520 nm blízký 0,1 a v tomto případě byl barevný přechod nalezen interpolací hodnot rozdílu spektrálních optických hustot 0,078 a 0,125 čili 0,102 po 2,5 minutách ozařování. Dávka při první vizuální indikaci do růžové barvy je tedy $308 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což odpovídá barvové odchylce $\Delta E=13,2$ taktéž vyobrazené ve spektru (**Obrázek 51**).

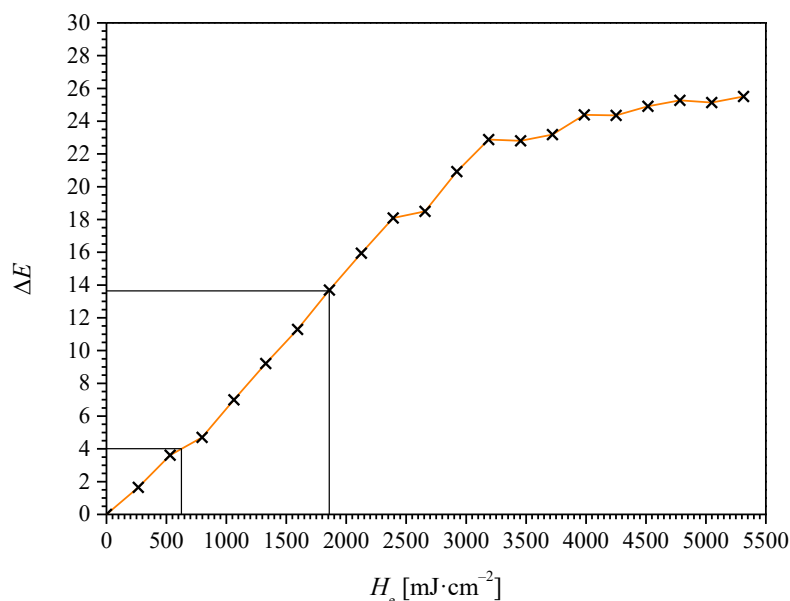
4.2.3 Ozařování zdrojem UVLUX310-HL-3

Na obrázku (**Obrázek 52**) je uvedeno spektrum vzorku číslo 2.1 obsahující barvivo MO. Po ozáření zdrojem UVLUX310-HL-3 dochází s využitím MO k barevnému přechodu ze žluté barvy na růžovou. Největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování totiž dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Vedle spektra je opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop.



Obrázek 52 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

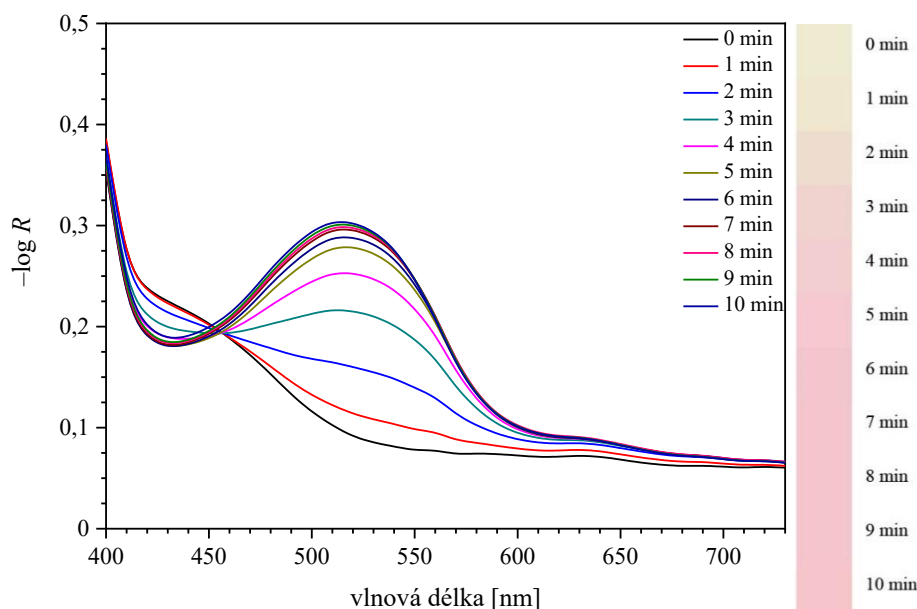
Na obrázku (**Obrázek 53**) je pro tentýž vzorek znázorněna závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $625 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ovšem skutečný vizuálně pozorovatelný přechod do růžové je až při rozdílu spektrálních optických hustot 0,101 po 7 minutách ozařování. Dávka při první vizuální indikaci do růžové barvy je $1860 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, a to odpovídá barvové odchylce $\Delta E=13,7$.



Obrázek 53 Závislost barvé odchytky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.2.4 Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně

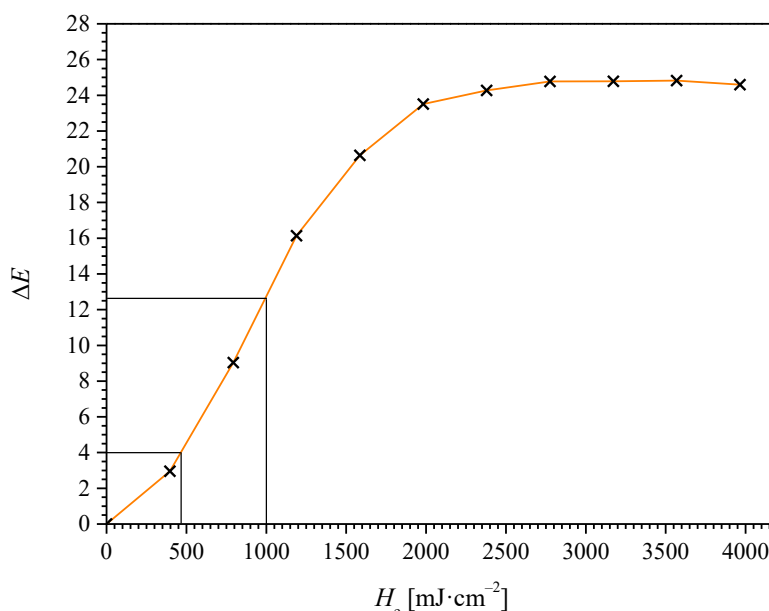
Při současném ozáření vzorku číslo 2.1 zdrojem UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 je zřejmé, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování totiž dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu (**Obrázek 54**).



Obrázek 54 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Také zde je vedle spektra (**Obrázek 54**) přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$, vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop.

Na následujícím spektru (**Obrázek 55**) je pro tentýž vzorek znázorněna závislost barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $460 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, nicméně skutečný vizuálně pozorovatelný přechod do růžové je až při interpolaci získané hodnotě rozdílu spektrálních optických hustot 0,095 po 2,5 minutách ozařování. Dávka při první vizuální indikaci do růžové barvy je potom $1024 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a odpovídá barvové odchylce $\Delta E=12,6$.



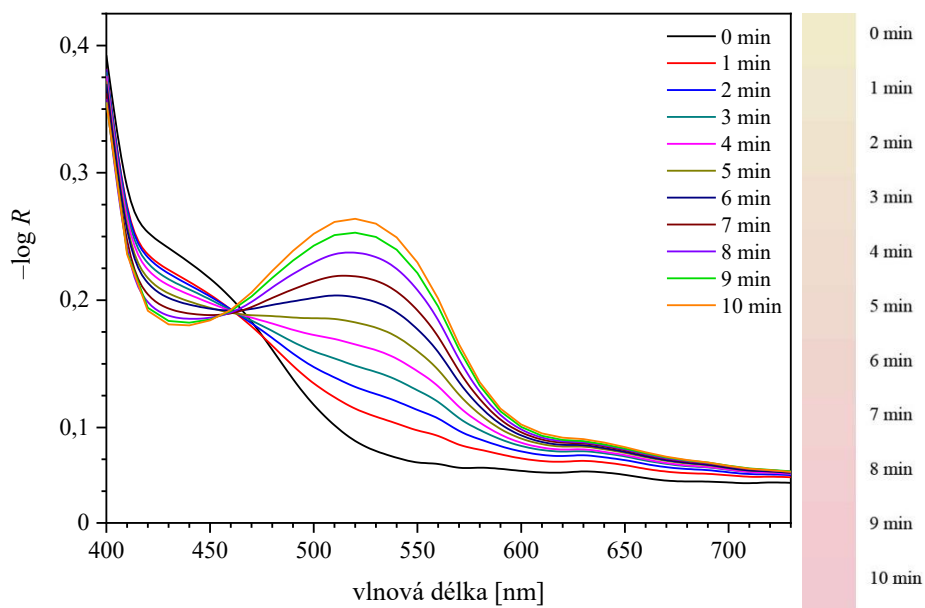
Obrázek 55 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.2.5 Ozařování zdrojem UVB Lumenica

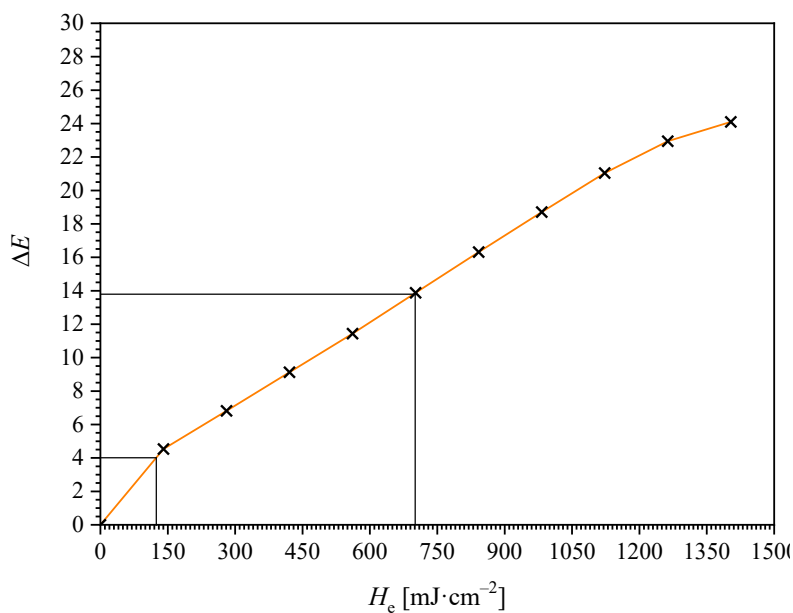
Po nenávratném poškození UV LED zdrojů bylo využito zdroje UVB Lumenica. Vzorek číslo 2.1 byl tudíž ozařován i tímto zdrojem. Ze spektra (**Obrázek 56**) je zřejmé, že i zde platí, že největší pík ozáření kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ byly využity i zde ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření (**Obrázek 57**). Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $125 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

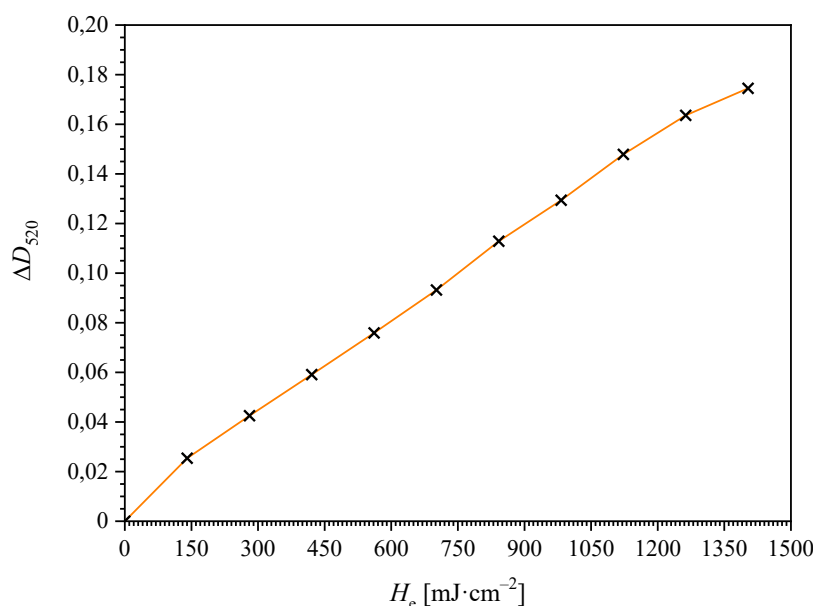
Také zde se při porovnání všech výsledků se zjistilo, že barevné změně, vizuálně hodnocené, odpovídá rozdíl spektrálních optických hustot při 520 nm blízký 0,1 a v tomto případě byl barevný přechod nalezen při rozdílu 0,093 po 5 minutách ozařování. Dávka při první vizuální indikaci do růžové barvy je $702 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což odpovídá barvové odchylce $\Delta E=13,9$ znázorněné ve spektru (**Obrázek 57**).



Obrázek 56 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$



Obrázek 57 Závislost barvé odchyly na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$



Obrázek 58 Závislost rozdílu spektrálních optických hustot při 520 nm na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Ze závislosti uvedené na obrázku (**Obrázek 58**) je možné určit nejen barevný přechod pro $\Delta D_{(520)}=0,1$, ale pomocí spektrofotometru také dávky ozáření za barevným přechodem. Tím se otevírají možnosti k tvorbě fotocitlivého proužku kalibrovatelného v širokém rozsahu dávek ozáření ve spektrální oblasti UVB a současně při spektrofotometrickém měření i možnosti pro určení dostatečně širokého rozmezí dávek pro mnoho aplikací.

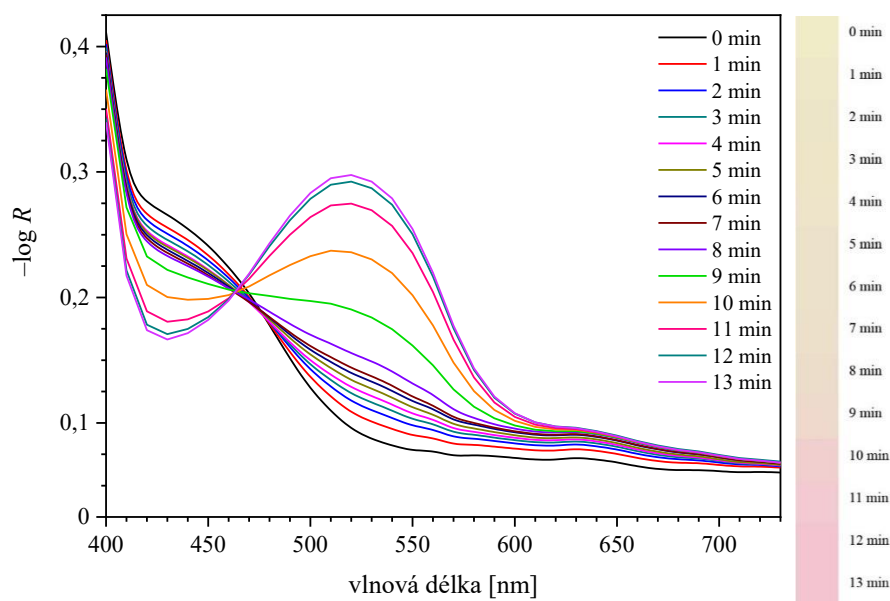
4.2.6 Ozařování vzorku s vrstvou roztoku polymeru F zdrojem UVB Lumenica

Z důvodu zpomalení absorpce dávky ultrafialového záření B bylo využito sítotiskového přetisknutí původní kompozice vzorku číslo 2.1 vrstvou roztoku polymeru F. Ozařování probíhalo zdrojem UVB Lumenica.

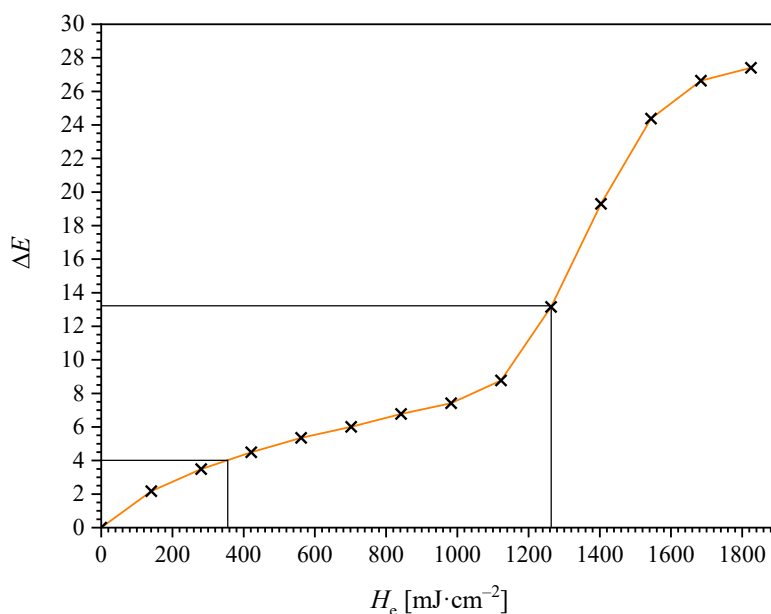
Ze spektra (**Obrázek 59**) lze pozorovat, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ byly i zde využity ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $355 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Skutečně vizuálně pozorovatelný přechod do růžové je ale až při rozdílu spektrálních optických hustot 0,094 po 9 minutách ozařování. Dávka při první vizuální indikaci do růžové barvy je $1263 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a to odpovídá barvové odchylce $\Delta E=13,2$ znázorněné ve spektru (**Obrázek 60**).



Obrázek 59 Odrasové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou roztoku polymeru F při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



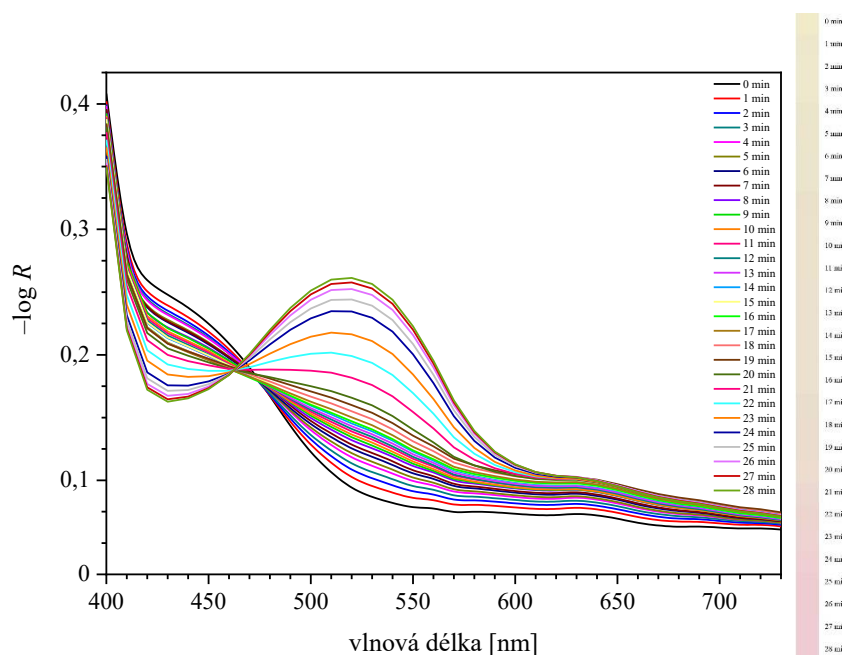
Obrázek 60 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou roztoku polymeru F při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

4.2.7 Ozařování vzorku s vrstvou laku Q1 zdrojem UVB Lumenica

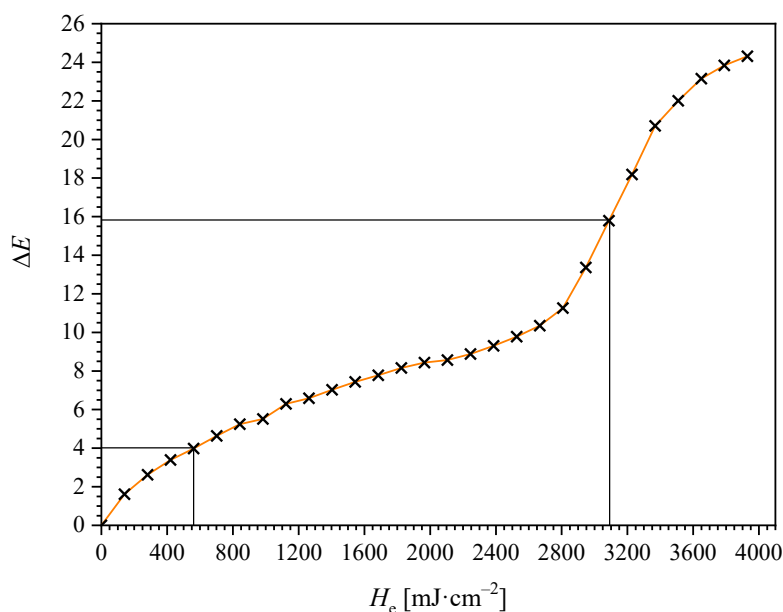
Z důvodu snížení rychlosti reakce čili absorpce ultrafialového záření B bylo také využito sítotiskového přetisknutí původní kompozice vzorku číslo 2.1 vrstvou laku Q1. Ozařování probíhalo opět zdrojem UVB Lumenica.

Ze spektra (**Obrázek 61**) vidíme, že největší pík ozárené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ odpovídá růžové barvě, po jednotlivých intervalech ozařování totiž dochází k nárůstu spektrální

optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená programem Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu.



Obrázek 61 Odrážecí spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou laku Q1 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



Obrázek 62 Závislost barvé odchytky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou laku Q1 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Souřadnice $L^*a^*b^*$ zde také sloužily ke znázornění závislosti barvé odchytky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $560 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

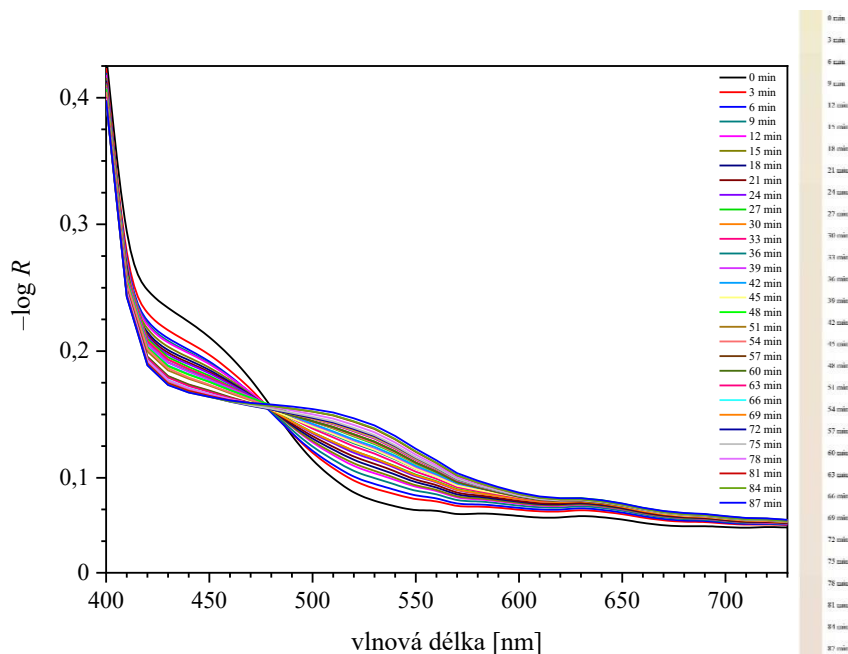
Změna barvy je pozvolná, reakce je zpomalená a je těžké vizuálně určit změnu barvy, ale při rozdílu spektrálních optických hustot 0,105 po 22 minutách ozáření je dávka ozáření $3088 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což odpovídá barvové odchylce $\Delta E=15,8$ znázorněné ve spektru (**Obrázek 62**).

4.2.8 Ozařování vzorku s vrstvou laku Q2 zdrojem UVB Lumenica

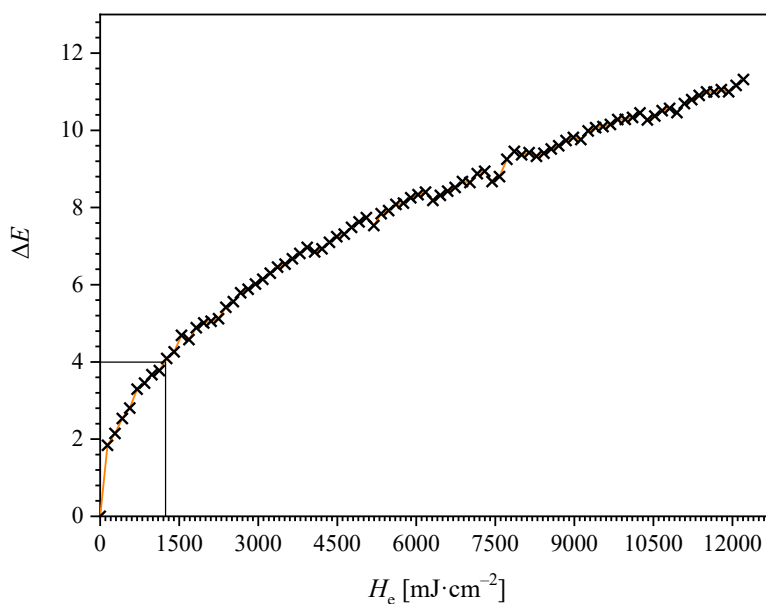
Z důvodu většího zpomalení absorpce dávky ultrafialového záření B bylo opět využito síťotiskového přetisknutí původní kompozice vzorku číslo 2.1 vrstvou laku Q2. Jelikož lak Q2 obsahuje větší množství roztoku 83,9% kalibračního činidla Q, dochází k poměrně razantnímu snížení rychlosti reakce. Ozařování probíhalo opět zdrojem UVB Lumenica.

Ze spektra (**Obrázek 63**) vidíme, že největší pík ozárené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ neodpovídá růžové barvě, tento pík zde není ani tolik vidět. Po jednotlivých intervalech ozáření sice dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm, nicméně ke změně na růžovou barvu nedochází. Vedle spektra je opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ pro lepší vizuální představu.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ zde také sloužily ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuální indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $1250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Obrázek 64**). První vizuální indikace do růžového zbarvení zde nebyla blíže zkoumána, z důvodu nedostatečné přeměny na toto zbarvení.



Obrázek 63 Odráživé spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou laku Q2 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

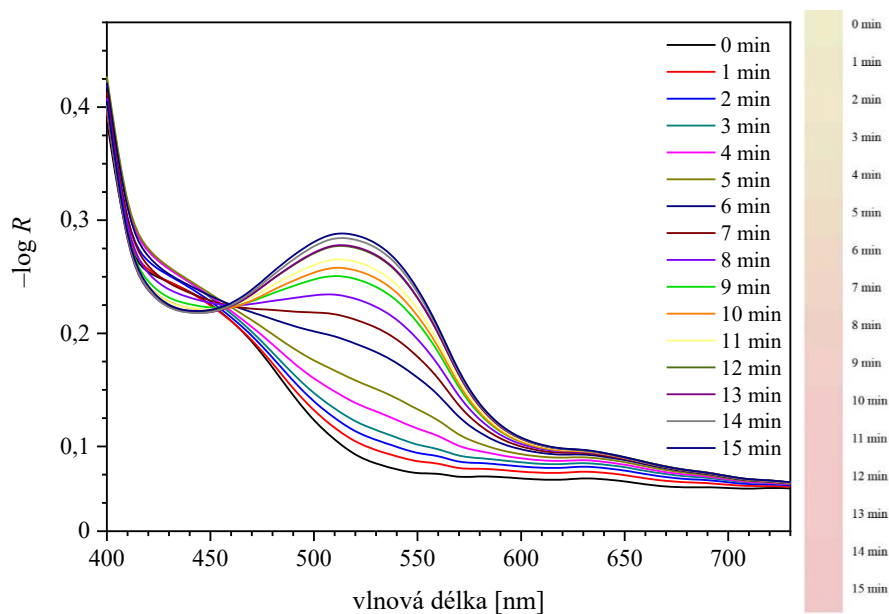


Obrázek 64 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.1 přetisknutého vrstvou laku Q2 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

4.3 Ozařování vzorku 2.2 zdroji UV LED a UVB Lumenica

4.3.1 Ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3

Z důvodu zpomalení absorpce dávky ultrafialového záření B byl připraven vzorek číslo 2.2. Ten neobsahoval přetiskovou vrstvu, nicméně rychlost reakce byla ovlivněna kalibračním činidlem L (**Tabulka 5**). Ozařování probíhalo opět několika zdroji, zde jsou prezentovány výsledky z ozařování zdrojem UVLUX285-HL-3. K ozařování zdrojem UVLUX310-HL-3 samostatně nedošlo, z důvodu nenávratného poškození diody.

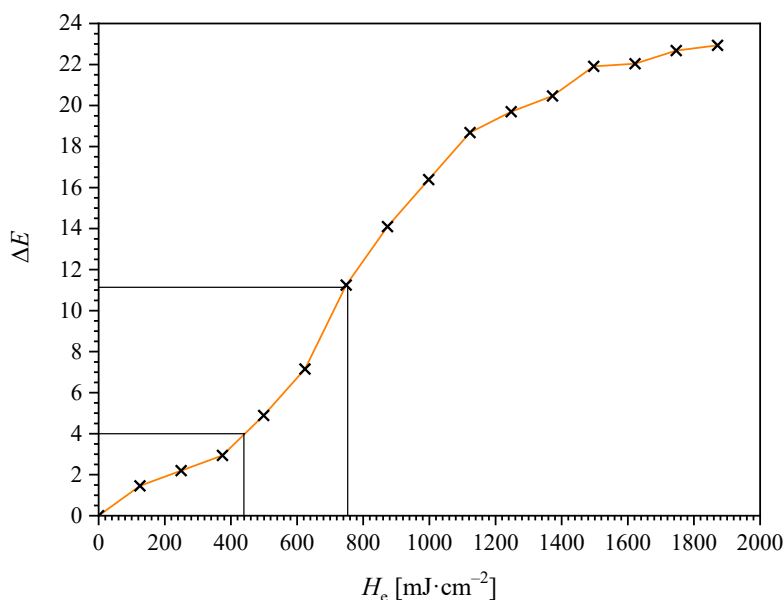


Obrázek 65 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.2 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ze spektra (**Obrázek 65**) je vidět, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá růžové barvě. Po jednotlivých intervalech ozařování opět dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená programem Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ sloužily ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuální indikovatelná změna, ta odpovídá dávce ozáření $420 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Obrázek 66**).

Skutečně vizuálně pozorovatelný přechod do růžové je ale až při rozdílu spektrálních optických hustot 0,098 po 6 minutách ozařování. Dávka ozáření při první vizuální indikaci do růžové barvy je $749 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což odpovídá barvové odchylce $\Delta E=11,2$ znázorněné ve spektru (**Obrázek 66**).

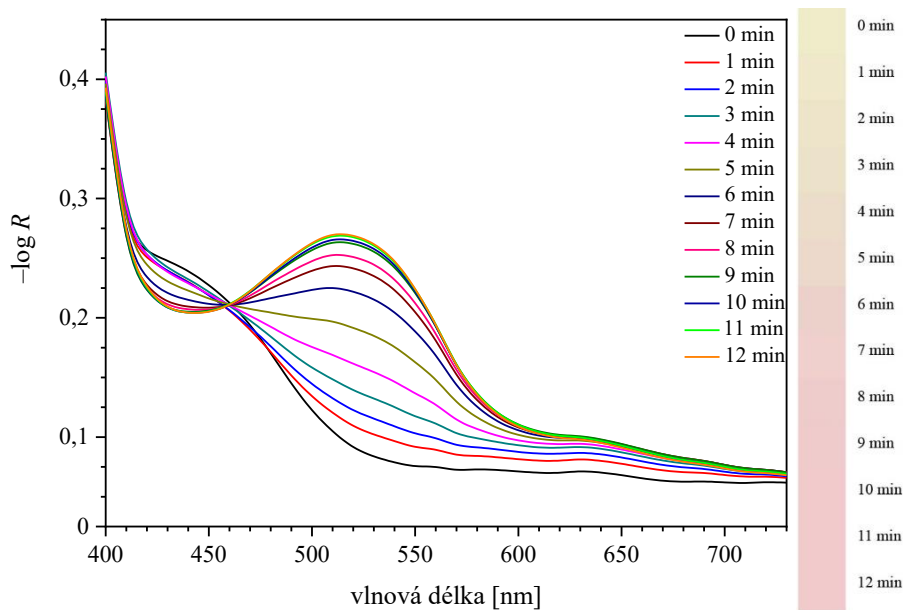


Obrázek 66 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.2 při intenzitě ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.3.2 Ozařování zdroji UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3 současně

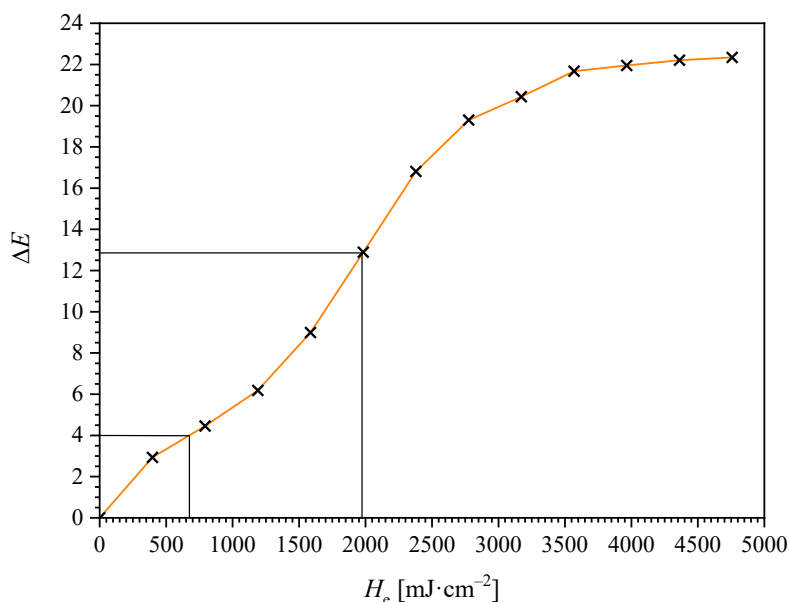
Spektrum vzorku číslo 2.2 obsahující barvivo MO je uvedeno i zde na obrázku (**Obrázek 67**), nyní se dvěma zdroji ozáření zároveň a to UVLUX285-HL-3 a UVLUX310-HL-3.

Spektrum (**Obrázek 67**) znázorňuje, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá růžové barvě. Po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ pro lepší vizuální představu.



Obrázek 67 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.2 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

Souřadnice $L^*a^*b^*$ sloužily také ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $675 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což je znázorněno v grafu (**Obrázek 68**). V tomtéž grafu je také zobrazena barvová odchylka $\Delta E=12,9$ odpovídající dávce ozáření při první vizuální indikaci do růžové barvy, která činí $1982 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Rozdíl spektrálních optických hodnot při 520 nm je 0,1 po 5 minutách ozařování.



Obrázek 68 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.2 při intenzitách ozáření $2,08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $4,43 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

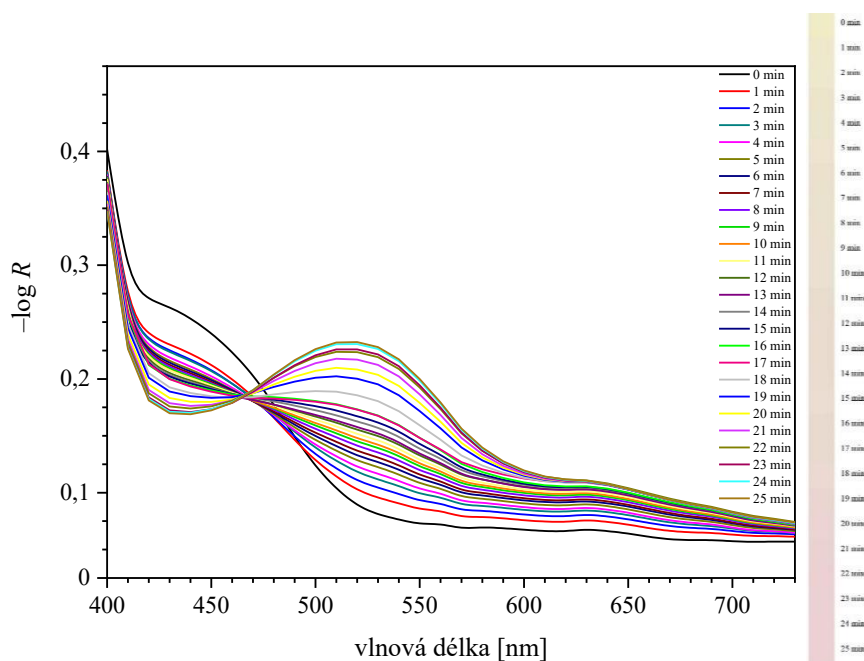
4.3.3 Ozařování zdrojem UVB Lumenica

Spektrum vzorku číslo 2.2 obsahující barvivo MO je uvedeno i zde na obrázku (Obrázek 69), nicméně tentokrát na základě ozáření zdrojem UVB Lumenica.

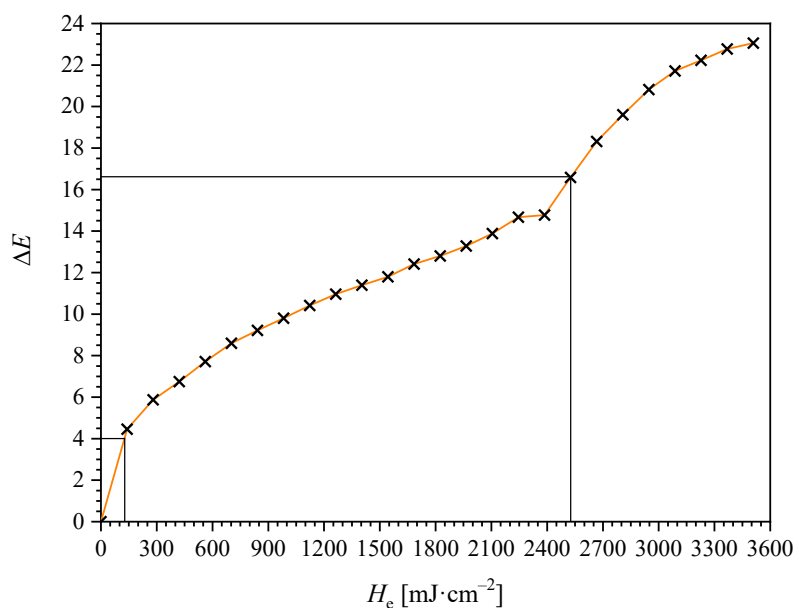
Je znázorněno, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\max}=520$ nm odpovídá růžové barvě, nicméně růžové zbarvení není příliš výrazné. Po jednotlivých intervalech ozařování dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a taktéž k poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm a tedy ke změně na růžovou barvu. Také je vedle spektra opět přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ vytvořená pomocí programu Adobe Photoshop pro lepší vizuální představu.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ sloužily opět také ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $130 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což je znázorněno v grafu (Obrázek 70).

Skutečně vizuálně pozorovatelný přechod do růžové je ale až při rozdílu spektrálních optických hustot 0,096 po 18 minutách ozařování. Dávka ozáření při první vizuální indikaci do růžové barvy je $2526 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což odpovídá barvové odchylce $\Delta E=16,6$ znázorněné ve spektru (Obrázek 70).



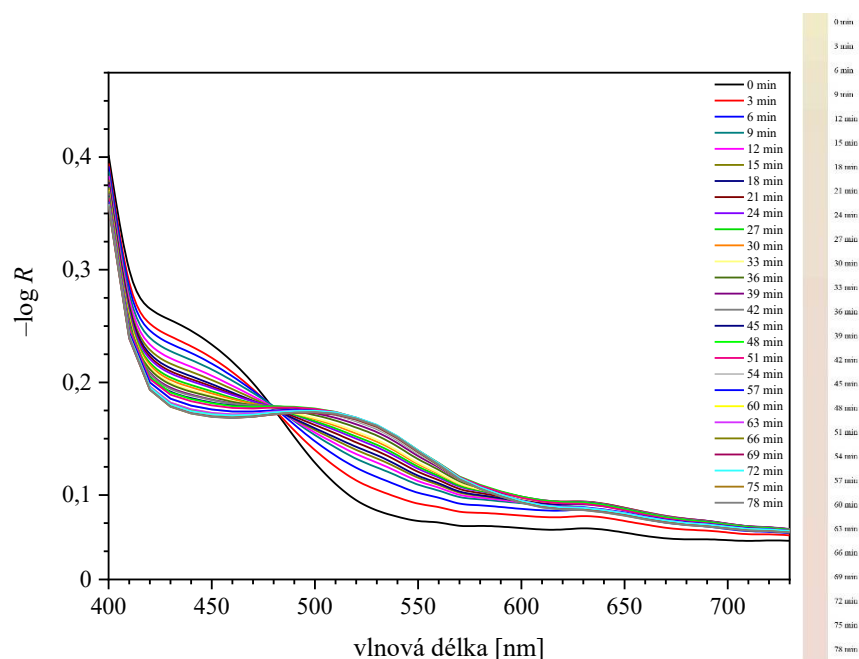
Obrázek 69 Odražové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.2 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$



Obrázek 70 Závislost barvé odchytky na dávce ozáření vzorku číslo 2.2 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

4.4 Ozařování vzorku 2.3 zdrojem UVB Lumenica

Vzorek číslo 2.3 byl ozářen pouze zdrojem UVB Lumenica, jelikož došlo k nenávratnému poškození UV LED zdrojů.

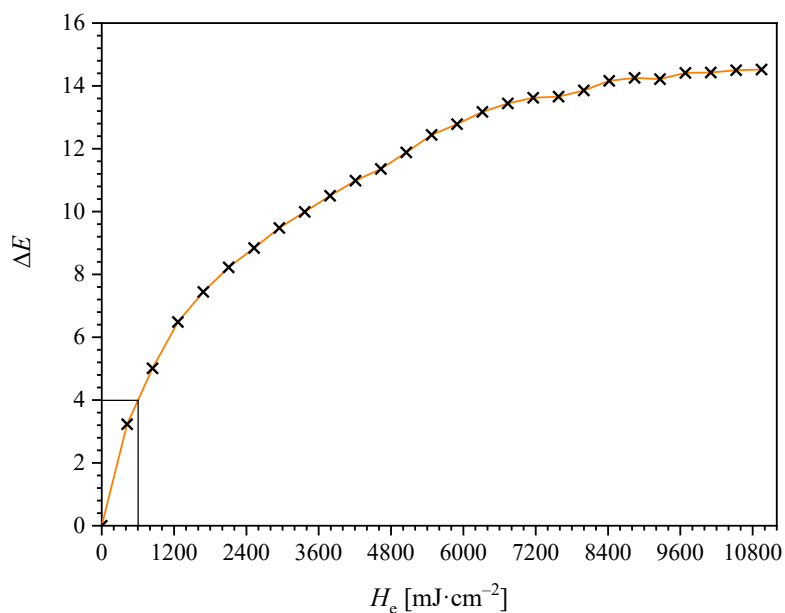


Obrázek 71 Odrazové spektrum a barevná stupnice vzorku číslo 2.3 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ve spektru (**Obrázek 71**) je znázorněno, že největší pík ozářené kompozice při $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$ úplně neodpovídá růžové barvě, jelikož zbarvení nepřešlo přes oranžovou barvu do růžové. Po jednotlivých intervalech ozařování sice dochází k nárůstu spektrální optické hustoty $-\log R$ při 520 nm a poklesu spektrální optické hustoty $-\log R$ v modré oblasti spektra při 430 nm, nicméně

změna na růžovou barvu není dostatečná. To může být způsobeno velkým množstvím kalibračního činidla L. Vedle spektra je přiložena stupnice barevného přechodu pomocí souřadnic $L^*a^*b^*$ pro lepší vizuální představu.

Souřadnice $L^*a^*b^*$ i zde sloužily ke znázornění závislosti barvové odchylky ΔE na dávce ozáření. Při $\Delta E=4$ nastává první vizuálně indikovatelná změna a ta odpovídá dávce ozáření $600 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, což je znázorněno v grafu (**Obrázek 72**). První vizuální indikace do růžového zbarvení zde nebyla blíže zkoumána, z důvodu nedostatečné přeměny na toto zbarvení.



Obrázek 72 Závislost barvové odchylky na dávce ozáření vzorku číslo 2.3 při intenzitě ozáření $2,34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

4.5 Přehled výsledků

V následující tabulce (**Tabulka 7**) se nachází přehled výsledků získaných při ozařování vzorků UV LED zdroji. Získané informace se týkají první vizuální indikace do růžového zbarvení, dávky ozáření, barvové odchylky ΔE a také rozdílu spektrálních optických hustot při 520 nm při této indikaci.

Tabulka 7 Přehled výsledků získaných na základě ozařování vzorků UV LED zdroji

Číslo vzorku	Typ UV LED zdroje	První vizuální indikace růžového zbarvení [min]	Dávka ozáření při první vizuální indikaci růžového zbarvení [$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Rozdíl spektrálních optických hustot (ΔD) při 520 nm	Barvová odchylka ΔE při první vizuální indikaci růžového zbarvení podle ΔD
2.1	285LED	2,5	308	0,102	13,2
2.1	310LED	7	1860	0,101	13,7
2.1	285+310LED	2,5	1024	0,095	12,6
2.1	340LED	Nelze pozorovat			
2.2	285LED	6	749	0,098	11,2
2.2	285+310LED	5	1982	0,100	12,9

Taktéž v další tabulce (**Tabulka 8**) se nachází přehled výsledků získaných při ozařování vzorků, nicméně tentokrát na základě výsledků díky zdroji UVB Lumenica. V tabulce je zobrazena první vizuální indikace do růžového zbarvení, dávka ozáření, rozdíl spektrálních optických hustot při 520 nm a barvová odchylka ΔE při indikaci na růžové zbarvení.

Tabulka 8 Přehled výsledků získaných na základě ozařování vzorků zdrojem UVB Lumenica

Číslo vzorku	První vizuální indikace růžového zbarvení [min]	Dávka ozáření při první vizuální indikaci růžového zbarvení [$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Rozdíl spektrálních optických hustot (ΔD) při 520 nm	Barvová odchylka ΔE při první vizuální indikaci růžového zbarvení podle ΔD
2.1	5	702	0,093	13,9
2.1 + vrstva roztoku polymeru F	9	1263	0,094	13,2
2.1 + vrstva laku Q1	22	3088	0,105	15,8
2.1 + vrstva laku Q2	Nelze pozorovat			
2.2	18	2526	0,096	16,6
2.3	Nelze pozorovat			

5 ZÁVĚR

Cíl diplomové práce byl zaměřen na přípravu tenkovrstvového proužku monitorujícího UVB záření a na studium kinetiky fotochemických reakcí v této vrstvě. Celá studie probíhala v rámci projektu, tudíž nemohou být odtajněny klíčové složky s ohledem na závazky řešitelů.

Bylo připraveno velké množství kompozic obsahujících polymerní filmotvornou složku, fotoiniciátor a barvivo Methyloranž. Jako rozpouštědlo byl použit Dowanol PM. Vlastnosti vrstvy byly regulovány a měněny pomocí roztoků kalibračních činidel. Některé vzorky byly navíc ještě přetisknuty roztoky laku obsahujících UV absorbér.

Finální kompozice byly nanášeny na bílou PET fólii a následně ozařovány UV LED zdroji a úzkospektrálními UVB výbojkami.

Výsledek fotochemické reakce v tenké vrstvě se projevil změnou barvy indikátoru, kterou bylo barvivo Methyloranž. V průběhu expozičních měření byly měřeny odrazové VIS spektra. Rychlost reakce byla ovlivňována přidávkou kalibračních činidel. Bylo zjištěno:

1. Koncentrace fotoiniciátoru v suché vrstvě významně ovlivní spektrální citlivost vrstvy. Podařilo se nalézt koncentraci fotoiniciátoru, která zajišťovala dostatečnou citlivost vrstvy v rozmezí 280–320 nm a přitom spektrální citlivost pro 340 nm byla téměř nulová.
2. S přidávkou kalibračního činidla F a L se rychlost reakce snižuje, nicméně při velkém množství těchto kalibračních činidel nedochází k požadované barevné změně. Kalibračním činidlem L je možné výhodně zpomalovat reakci.
3. Viditelná změna barvy fotocitlivého proužku ze žluté do růžové byla doprovázena změnou spektrální optické hustoty při 520 nm přibližně 0,1. Pomocí kalibračních činidel F a L je možno nastavit požadovanou dávku záření tak, aby odpovídala tomuto barevnému přechodu.
4. Další možností kalibrace je přetisk roztokem polymeru nebo roztokem polymeru s UV absorbérem.
5. Stanovení dávky ozáření pomocí barvové odchylky se ukázalo pro stanovení přechodu barev jako nevhodné. Osvědčilo se stanovení dávky ozáření na základě rozdílu 0,1 spektrální optické hustoty při 520 nm před a po ozáření. Tento rozdíl velmi dobře koresponduje s vizuálním určením přechodu. Měření spektrální optické hustoty při 520 nm umožňuje určení dávky ozáření i za barevným přechodem.

Výsledky diplomové práce otevírají možnosti k tvorbě fotocitlivého proužku kalibrovatelného v širokém rozsahu dávek ozáření ve spektrální oblasti UVB a současně při spektrofotometrickém měření i možnosti pro určení dostatečně širokého rozmezí dávek pro mnoho aplikací, nejen medicínských.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. ŠIMA, J. *Fotochémiá: princípy a aplikácie*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2011. ISBN 978-80-227-3440-0.
2. WARDLE, B. *Principles and applications of photochemistry*. Chichester, U.K.: Wiley, 2009. ISBN 04-700-1494-6.
3. SCRANTON, A. B., Ch. N. BOWMAN a R. W. PEIFFER. *Photopolymerization: fundamentals and applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. ISBN 08-412-3520-1.
4. YAGCI, Y., S. JOCKUSCH a N. J. TURRO. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*. 2010. DOI: 10.1021/ma1007545. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1007545>
5. KUČERA, V. *Fotopolymerace* [Bakalářská práce]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012.
6. *Photoinitiators* [online]. [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: https://www.dispersionspigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556340
7. CRIVELLO, J. V. a J. H. W. LAM. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* [online]. 1977, 10(6), 1307-1315 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1021/ma60060a028. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma60060a028>
8. ARCENEUX, A. and WILLIARD, K. *UV & EB Chemistry and Technology*. [online]. RADTECH: The association for UV & EB technology, [cit. 2020-03-19]. Dostupné z: https://www.radtech.org/images/printers-guide-new/ChemistryPrimer_2016update_PROOF.pdf
9. MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed., Vol 10, Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 925 s. ISBN 0-471-28780-6.
10. GREEN, W. A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Taylor and Francis Group, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
11. SKALICKÝ, J. *Vytváření mikrostruktur dvoufotonovou fotopolymerací* [Bakalářská práce]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015.
12. MAREČEK, A. a J. HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2000. ISBN 80-718-2057-1.
13. CRIVELLO, J. V. 1999. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 37(23): 4241-4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:23<4241::aid-polal>3.3.co;2-i
14. CRIVELLO, J.V. a J. H. W. LAM. 1979. *The Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Resins* [online]. Washington, DC, 16 s. [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1979-0114.ch001>.
15. ATIF, M., R. BONGIOVANNI a J. YANG. Cationically UV-Cured Epoxy Composites. *Polymer Reviews* [online]. 2015, 55(1), 90-106 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1080/15583724.2014.963236. ISSN 1558-3724. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2014.963236>
16. DOSTÁL, J. a Z. JANÁČEK, 1997. *Fyzika*. Vysoké učení technické v Brně.
17. KUCHLING, H., 1980. *Fyzika*. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry.
18. TARÁBEK, P. a P. ČERVINKOVÁ. *Odmaturuj! z fyziky*. Vyd. 2. Brno: Didaktis, c2006. Odmaturuj! ISBN 80-735-8058-6.

19. *Fluorochromy: Elektromagnetické spektrum a viditelné světlo* [online]. [cit. 2020-03-29]. Dostupné z: <https://labguide.cz/fluorochromy/>
20. NEWMAN, P.: *An introduction to stratospheric ozone in Stratospheric ozone: An Electronic Textbook*. [HTML document]. USA: NASA's Goddard Space Flight Center Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch, 2000 [cit. 12. 4. 2020]. Dostupné z: http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_1/index.htm
21. TAN, K. Ch, H. S. LIM a M. Z. MAT JAFRI. Study on solar ultraviolet erythmal dose distribution over Peninsular Malaysia using Ozone Monitoring Instrument. *The Egyptian Journal of Remote Sensing and Space Science*. 2017, 105-110. DOI: 10.1016/j.ejrs.2017.01.001. ISSN 11109823. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110982317300042>
22. STASIAK, M. *Vytvrzování cykloalifatických epoxidů pomocí UV záření* [Diplomová práce]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2014.
23. ETTLER, K. *Fotoprotekce kůže: ochrana kůže před účinky ultrafialového záření*. ISBN 80-725-4463-2.
24. HEERING, W. (2004) *UV Sources - Basics, Properties and Applications*. UV-Karlsruhe 2004 Conference, Germany
25. HABEL, J. A KOL. *Světelná technika a osvětlování*. FCC Public, Praha 2013, 624 stran, ISBN 978-80-86524-21-3
26. VOŠICKÝ, Z., V. LANK a M. VONDRA. *Matematika a fyzika: matematika, cvičení z matematiky, fyzika*. Havlíčkův Brod: Fragment, 2007. ISBN 978-80-253-0523-2.
27. NOVÁK, L., I. UHLÍŘ a S. PAPEŽOVÁ. *Elektronické prvky a obvody ve stojírenství*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2002. ISBN 80-010-2503-9.
28. *LED Solution: Jak LED diody fungují* [online]. [cit. 2020-04-19]. Dostupné z: <https://eshop.ledsolution.cz/led-diody-technicke-udaje/>
29. PENG, Y., R. LIANG, Y. MOU, J. DAI, M. CHEN a X. LUO. Progress and Perspective of Near-Ultraviolet and Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diode Packaging Technologies. *Journal of Electronic Packaging* [online]. 2019, 141(4) [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1115/1.4044624. ISSN 1043-7398. Dostupné z: <https://asmedigitalcollection.asme.org/electronicpackaging/article/doi/10.1115/1.4044624/960581/Progress-and-Perspective-of-NearUltraviolet-and>
30. MURAMOTO, Y., M. KIMURA a S. NOUDA. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2014, 29(8) [cit. 2020-05-16]. DOI: 10.1088/0268-1242/29/8/084004. ISSN 0268-1242. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/29/8/084004>
31. UHLÍŘ, I. a J. CHYSKÝ. *Mikroelektronika*. Praha: Ediční středisko Českého vysokého učení technického, 1988.
32. *K&V Elektro: Světelné zdroje* [online]. [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: <https://www.kvelektro.cz/produkt/trubice/>
33. *Výbojky a zářivky* [online]. [cit. 2020-04-29]. Dostupné z: <http://vmiksik.sweb.cz/vybojky.html>
34. *Electrical idea: How Fluorescent Tube Lights Work* [online]. [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: <http://www.electricalidea.com/how-fluorescent-tube-lights-work/>

35. KLUSOŇ, P., P. DZIK, M. VESELÝ, L. KUBÁČ, J. AKRMAN, V. WERTZOVÁ, K. ETTLER a T. OBR. Barevné hodiny – chemický expoziční dozimetr. *Chemické listy*. 2017, 644-653. ISSN 1213-7103.
Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2017_10_644-653.pdf
36. *Smartsun* [online]. [cit. 2020-04-11]. Dostupné z: <https://smartsunband.com/>
37. HORKAY, I., N. WIKONKÁL, J. PATKÓ, et al. SUNTEST: a chemical UVB radiation dosimeter. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1995, 31(1-2), 79-82. DOI: 10.1016/1011-1344(95)07194-6. ISSN 10111344.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1011134495071946>
38. MILLS, A., P. GROSSHANS a M. MCFARLANE. UV dosimeters based on neotetrazolium chloride. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2009, 201(2-3), 136-141 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.010. ISSN 10106030.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603008004310>
39. MILLS, A., M. MCFARLANE a S. SCHNEIDER. A viologen-based UV indicator and dosimeter. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2006, 386(2), 299-305 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1007/s00216-006-0605-0. ISSN 1618-2642.
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-006-0605-0>
40. Mills AaGP. UV dosimeter based on dichloroindophenol and tin(IV) oxide. 2009;134:845-850
41. *Radiobiologie: Kožní fototypy a přirozená ochrana* [online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/9-kapitola/98/981.html>
42. ICNIRP STATEMENT—PROTECTION OF WORKERS AGAINST ULTRAVIOLET RADIATION. *Health Physics* [online]. 2010, 99(1), 66-87 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1097/HP.0b013e3181d85908. ISSN 0017-9078.
43. *Fototypy* [online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://www.alphega-lekarna.cz/documents/42702/615581/fototypy%20galderma.JPG?t=1460531696349>
44. *Fitzpatrickův přehled šesti fototypů pleti*. [online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: www.dtest.cz
45. *Global solar UV index: a practical guide*. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2002. ISBN 92-415-9007-6.
46. DE PAULA, L. R., A. L. A. PARUSSULO, K. ARAKI a H. E. TOMA. Evaluation of sun protection factor of cosmetic formulations by a simple visual in vitro method mimicking the in vivo method. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2012, vol. 101, issue 2, s. 726-732. DOI: 10.1002/jps.22797.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jps.22797>
47. DIFFEY, B.L., C.T. JANSÉN, F. URBACH a H.C. WULF. The standard erythema dose: a new photobiological concept. *Photodermatology, Photoimmunology*. 1997-0204, vol. 13, 1-2, s. 64-66. DOI: 10.1111/j.1600-0781.1997.tb00110.x.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0781.1997.tb00110.x>
48. *C.T.G. – Zastoupení a distribuce chemikálií* [online]. [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://www.ctg-praha.cz/produkty.php?id=80>
49. *Informační systém - Uvádění výrobků na trh: Absorbér ultrafialového záření* [online]. [cit. 2020-05-05]. Dostupné z: <https://www.nlfnorm.cz/terminologicky-slovník/1331?isCsnId=true>

50. MILETÍN M. *Prostředky na ochranu pokožky proti škodlivým vlivům UV záření*. Prakt lékaren, 2011; 7(1): 34–38.
51. *Gamin: Natahovací pravítko Baker - Elcometer 3520* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.gamin.cz/elcometer-3520/>. Accessed.
52. *TQC sheen: Baker film applicators* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.tqcsheen.com/nl/product/baker-film-applicators/>
53. *Cromocol: Film Applicator BAKER, Model 286* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://cromocol.se/produkter/film-applicator-baker-mod286/>
54. *Gamin: Spirálové natahovací pravítko - Elcometer 4360 a 4361* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.gamin.cz/elcometer-4360-a4361/>. Accessed./
55. *Epak: Drawdown Rods, Drawdown Bars* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: http://www.epakelectronics.com/uvps_curingcontrols_drawdowns_drawdownrodsand_bars.htm
56. *Amazon: BAOSHISHAN Wire Bar Applicator Wire Rod Coater Application Wet Film Applicators Coating Width 200MM* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.amazon.co.uk/BAOSHISHAN-Applicator-Application-Applicators-Coating/dp/B079BHCL7Z>
57. *Proinex instruments: Automatický aplikátor filmu TQC AB3120, AB3220* [online]. [cit. 2020-04-16]. Dostupné z: <https://www.proinex.cz/cs/175-automaticky-aplikator-filmu-tqc.html>
58. JITTAVANICH K, CLEMOS CB, KREIDER KL, ALJARRAH M, EVANS E, YOUNG GW. *Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique*. 2010;65(23):6169-6180.
59. BRINKER, C. J., G. C. FRYE, A. J. HURD a C. S. ASHLEY. *Fundamentals of sol-gel dip coating. Thin Solid Films* [online]. 1991, roč. 201, č. 1, s. 97–108. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://brinkerlab.unm.edu/assets/publications/1991-publications/fundamentals-of-sol-gel-dip-coating-brinkerfundamentals1991.pdf>
60. *The Sol-Gel Gateway: Wet Coating Technologies for Glass* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
61. COAN, T., G. S. BARROSO, G. MOTZ, A. BOLZÁN a R. A. F. MACHADO. Preparation of PMMA/hBN composite coatings for metal surface protection. *Materials Research*. 2013, 16(6), 1366-1372. DOI: 10.1590/S1516-14392013005000140. ISSN 1980-5373.
62. *Ossila: Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques* [online]. [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: https://www.ossila.com/pages/spin-coating?_pos=1&_sid=82425959d&_ss=r
63. *FindLightBlog: AR Coating Techniques: Thin Film Deposition Methods* [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.findlight.net/blog/2017/12/15/ar-coating-techniques/>
64. KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
65. BLÁHA, R. *Přehled polygrafie: pomocná kniha pro odborná učiliště a učňovské školy polygrafických oborů*. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. Edice polygrafické literatury.
66. *ELUC: Tiskové desky (formy)* [online]. [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2553>

67. KIPPHAN, H. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001. ISBN 3-540-67326-1.

7 SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

UV	ultrafialové záření
UVA	ultrafialové záření A
UVB	ultrafialové záření B
UVC	ultrafialové záření C
NUV	blízké ultrafialové záření
MUV	střední ultrafialové záření
FUV	daleké ultrafialové záření
H Lyman- α	vodíkové Lyman-alfa
EUV	extrémní ultrafialové
VUV	vakuové ultrafialové
LED	Světlo emitující dioda
SED	standardní erytemální dávka
MED	minimální erytemální dávka
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlování
UVI (I_{UV})	ultrafialový index
k_{er}	konstanta rovnající se $40 \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$
E_e^λ	sluneční spektrální ozáření
S_{er}^λ	akční spektrum erytému
E_{eff}	erytemální efektivní ozáření
H_e	dávka ozáření
t	čas
h	tloušťka vrstvy
η	viskozita
ν	rychlost tažení substrátu s vrstvou z ovrstvovací kapaliny
γ	povrchové napětí
ρ	hustota
g	tíhové zrychlení
m	rychlost odpařování rozpouštědla
ω	úhlová rychlost

A, B	konstanty
d	tloušťka vláken
w	šíře oka
D	tloušťka síťoviny
F_0	plocha síta
V_{th}	teoretický objem barvy