



Středoškolská technika 2014

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

DEGRADACE BARVIV OZÓNEM

Irena Felkelová, Dominik Zavadil

Střední průmyslová škola chemická,
Brno, Vranovská 65

ÚVOD

Elektrofotografie patří mezi moderní a široce využívané digitální tiskové techniky, a to od domácích tiskáren až po velké produkční stroje. Je proto pochopitelné že elektrofotografické výtisky jsou předmětem zkoumání jejich trvanlivosti, respektive odolnosti vůči atmosférickým vlivům, zejména vůči světlu, ultrafialovému záření a vzdušným polutantům. Nejnebezpečnější ze vzdušných polutantů je bezpochyby ozón. Ozón je všeobecně podceňovaným polutantem, přestože jeho účinek na lidské zdraví a všech materiálů vystavených jeho působení je významný. Běžná koncentrace ozónu v exteriéru nebývá větší než $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a proto se jeho účinek na výtisky a fotografie projeví teprve až po několika týdnech až letech. Pro hodnocení účinku ozónu na výtisky se proto používají urychlené testy, což znamená, že se vzorky výtisků podrobí působení ozónu o několikanásobně větší koncentraci než je běžná koncentrace v ovzduší. Je tak možné posoudit odolnost výtisků vůči ozónu již po několika desítkách až stovkách hodin urychleného testu. Studium odolnosti elektrofotografických výtisků s tonery Konica Minolta je předmětem této práce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Světlo, barva a barvový prostor

1.1.1 Světlo

Světlo je elektromagnetické vlnění, které je lidské oko schopné vnímat, tedy viditelná část spektra elektromagnetických vln. Elektromagnetické záření může mít jak vlnový, tak částicový charakter. Částicový charakter se projevuje tím, že emise i absorpce zářivé energie molekulami a atomy látek může probíhat jen v tzv. kvantech, nazývaných fotony. Energie fotonu je definována vztahem

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta a ν je frekvence kmitů elektromagnetické vlny.

Energii fotonu je potom možné vyjádřit jako

$$E = h \cdot c / \lambda, \quad (2)$$

kde λ je vlnová délka a c je rychlost šíření světla ve vakuu. Je tedy nepřímo úměrná vlnové délce, a tak např. foton záření s vlnovou délkou 360 nm má dvakrát vyšší energii než foton záření s vlnovou délkou 720 nm. [1]

1.1.2 Barva

Slovo barva používáme v mnoha různých významech, my se však zaměřujeme na barvu jako subjektivní vjem a objektivní vyjádření tohoto vjemu, kterým se zabývá kolorimetrie.

Vjem barvy závisí na podmínkách pozorování. Přitom se uplatňují psychologické, fyziologické a fyzikální jevy, které nelze obecně specifikovat. Pro popis barev byly zavedeny kritériální vlastnosti – atributy barvy, s jejichž pomocí lze barvu charakterizovat. V kolorimetrii se pro jednoznačný popis barvy používají objektivní veličiny korelující s jejími subjektivně vnímanými atributy. [1]

Barva jako taková je produktem vizuálního vjemu daného kombinací chromatických a achromatických složek. Obvykle je popsána názvem (žlutá, fialová, černá, tyrkysová a tak dále) případně dalším přívlastkem specifikující danou složku (světlá, tmavá, sytá aj.). Barva je subjektivní vjem, který vzniká po dopadu světla na sítnici oka díky různé spektrální citlivosti tří druhů čípků. Podle současné teorie nejsou signály červené, zelené a modré složky přímo

přenášeny do mozku, jak dříve uvažovala trichromatická teorie barevného vidění, ale jsou nejdříve zpracovány v neuronech sítnice, kde vzniká jeden signál odpovídající jasové složce a dva signály reprezentující barevnost.[3]

Jak již víme, zrakový vjem ovlivňují adaptační vlastnosti oka. Díky adaptačním mechanismům se odezva mění v závislosti na podmínkách, kdy kromě osvětlení má vliv také pozorovaná scéna. Tyto jevy nazýváme optické klamy. Vnímaná světlost objektu je ovlivněna jasovým kontrastem, tedy rozdílem jasů pozorovaného objektu a jeho okolí. Určitý objekt se na tmavším pozadí zdá být větší než stejně velký tmavý objekt na světlém pozadí. Podobně se projevují rozdíly barevnosti. Barevný objekt je vnímán jako pestřejší, když je na méně jasném pozadí. Tento jev nazýváme chromatický kontrast.[1]

Vnímání pozorovaného obrazu ovlivňuje také jeho struktura a členění detailů, což znamená že, vnímaná velikost, poloha a tvar objektů závisejí na jejich okolí. Při vyhodnocování vizuálního vjemu centrálním nervovým systémem se uplatňují rovněž zkušenosti pozorovatele. U dobře známých předmětů s typickou barvou se při změně osvětlení vjem tyto barvy nemění, dokud změna spektrálního složení zdroje nepřesáhne určitou mez. Za příklad těchto paměťových barev lze uvést citronově žlutou, olivově zelenou či modrou barvu oblohy.

1.1.3 Kolorimetrie

Jedná se o optickou metodu, která je založena na porovnávání intenzity zabarveného roztoku o neznámé koncentraci s roztokem téže látky o známé koncentraci.

Jsou známé tři způsoby stanovení:

- srovnávací metoda,
- zřed'ovací metoda,
- vyrovnávací metoda.

Barvou neboli barevným vjemem rozumíme vlastnost zrakového počítku, která umožňuje pozorovateli zjistit rozdíl mezi dvěma ploškami zorného pole, jež mají stejnou velikost, tvar i strukturu, přičemž tento rozdíl má stejnou povahu jako rozdíl, který by vznikl změnou spektrálního složení světla.

Světlo vnikající do oka a budící barevný vjem nazýváme barevným podnětem. Jeho barevná jakost takzvaná chromatičnost, je určena spektrálním složením, což znamená, že podněty téhož spektrálního složení budí též barevný vjem. Avšak stejný barevný vjem může být vyvolán i podněty odlišného spektrálního složení. Tento jev se nazývá metamerie. Podněty odlišného spektrálního složení, avšak působící též barevný vjem, označujeme jako metamerní. Spektrální složení tedy nevystihuje bezprostředně chromatičnost podnětu, protože nepřihlíží k metamerii. Proto zavádíme zvláštní kolorimetrické soustavy, které umožňují popsat barevnou jakost podnětu s ohledem na metamerii, což znamená, že stejným barevným vjemům přísluší stejné hodnoty kolorimetrických veličin dané soustavy nezávislé na spektrálním složení podnětů. [10]

Měření barvy je založeno na systémech a standardech, které vypracovala a vydala Mezinárodní komise pro osvětlování (Commission Internationale de l'Eclairage – CIE). Roku 1931 vydala CIE standard, který se týkal nejdůležitějších prvků systému měření barvy, definice standardních zdrojů osvětlení, podmínek osvětlování vzorků a detekce odraženého světla, definice spektrální citlivosti detektorů zavedením standardního pozorovatele, doporučení k vyhodnocování získaných primárních údajů. Byly stanoveny tři spektrální funkce – trichromatické členitelé $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ a $\bar{b}(\lambda)$ pro standardního dvoustupňového pozorovatele. Tyto funkce popisují barevné vidění pozorovatele při pozorování objektu pod zorným úhlem 2°. Tyto hodnoty nabývají záporných hodnot, proto byly převedeny na nezáporné trichromatické členitele $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ a $\bar{z}(\lambda)$. [3], [7]

Trichromatické členitele mají zásadní význam při výpočtech trichromatických hodnot X , Y a Z , které jednoznačně popisují každou barvu. Tyto hodnoty v sobě mají zahrnutu spektrální distribuci osvětlení $\Phi^0(\lambda)$ světelného zdroje, spektrální odrazivost $R(\lambda)$ povrchu vzorku a samotné trichromatické členitele $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ a $\bar{z}(\lambda)$. [7]

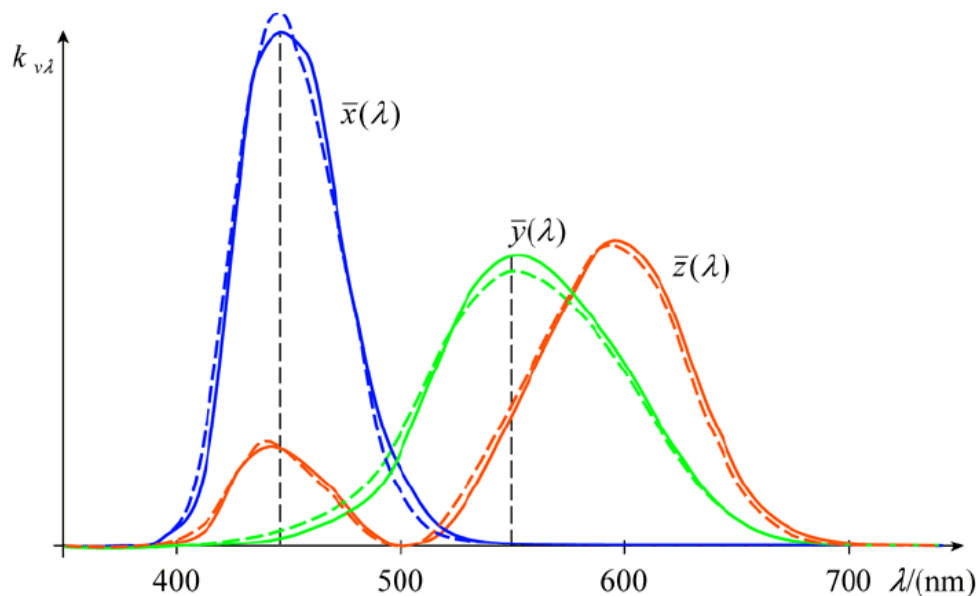
$$Y = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (3)$$

$$Y = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (4)$$

$$Z = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (5)$$

kde K je normalizační konstanta, která je získána dosazením hodnoty 100 za Y (dokonale bílý předmět – ideální, nefluorescentní předmět s izotropickým rozptylem světla, jehož reflektance je pro celé spektrum jednotková) a platí pro ni vztah:

$$K = \frac{100}{\sum \Phi^0(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)} \quad (6)$$



Obr. 1 Funkce standardního kolorimetrického pozorovatele CIE (plně 2°, čárkovaně 10°) [7]

1.1.4 Barvový prostor

Spektrální barvy lze charakterizovat např. hodnotou jasu při dané vlnové délce. Pro popis všech barev včetně barev nespektrálních nebo méně pestrých se často využívá jejich číselné vyjádření v souřadném systému určitého barvového prostoru (v normě ISO 12467 se používá označení barevný prostor). Všechny barvové prostory definované pomocí trichromatických hodnot X , Y a Z (CIEXYZ) popisují barvy na základě jejich vnímání lidským zrakem. Tyto prostory jsou označovány jako nezávislé na zařízení. Při definici barvy v některém z prostorů závislých na zařízení barvové souřadnice jednoznačně nevypovídají o barvě tak, jak bude vnímána. Výsledná barva je vždy závislá na konkrétních podmínkách její realizace, například na typu a nastavení monitoru nebo na použitých tiskových barvách. [1]

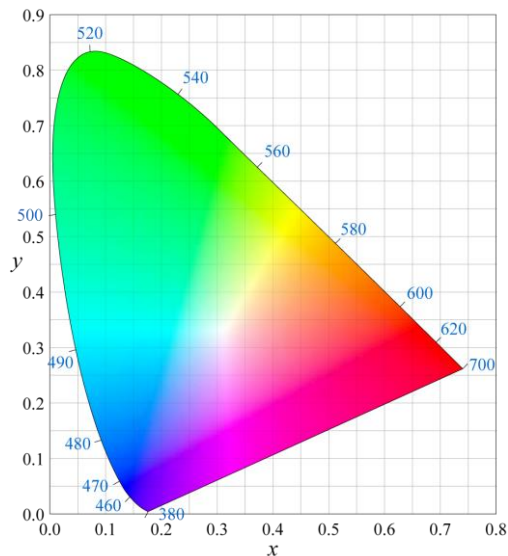
Mezinárodní komise pro osvětlování (Commission Internationale de l'Éclairage – CIE) v r. 1931 definovala chromatický diagram (diagram chromatičnosti) CIEY_{xy}, který vymezuje množinu všech barev vnímaných standardním pozorovatelem. Každá barva je jednoznačně určena svými barvovými souřadnicemi x , y a hodnotou Y přiřazenou jasů, které vycházejí z trichromatických hodnot X , Y a Z definovaných rovnicemi:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (7)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (8)$$

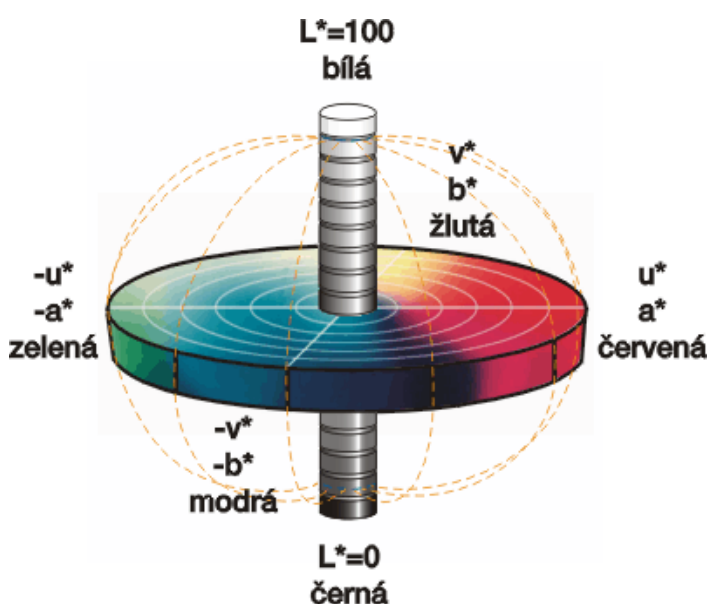
$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (9)$$

K popisu barev nám postačí jen dvě souřadnice. Chromatický diagram CIEY_{xy} je ohraničen křivkou spektrálních barev a úsečkou nespektrálních barev spojujících červený a modrý hraniční bod. Přibližně v těžišti diagramu se nachází achromatický (neutrální) bod pro $X = Y = Z$. Barva tohoto bude záviset na hodnotě Y – mění se od bílé pro $Y = 100$ přes stupně šedé po černou pro $Y = 0$. Trichromatické souřadnice x a y se používají také k vyjádření chromatičnosti, která vyjadřuje barevné vlastnosti prvotních (aktivních) zářičů a je určena spektrální intenzitou vyzařování. Chromatický diagram CIEY_{xy} vykazuje nelineární rozdělení barev. Barvy, které pozorovatel navzájem rozliší, mají v chromatickém diagramu různé vzdálenosti. Z tohoto důvodu byly vyvíjeny transformace do souřadného systému s rovnoměrnějším rozdělením barev. Komise CIE přijala jako standart diagram CIE 1960 UCS (Uniform chromaticity scale) navržený D. MacAdamem, s označením souřadnic u a v . [10]



Obr. 2 Chromatický diagram CIEYxy

Barvový systém CIE xyY však není úplně dokonalý, protože barevné rozdíly odpovídající stejným rozdílům barevného vjemu se v této rovině zobrazují nestejně dlouhými úsečkami. Proto roku 1976 CIE vytvořila dva alternativní barevné prostory CIELAB a CIELUV. Hodnoty souřadnic těchto barevných prostorů se získávají přepočtem z trichromatických složek dané barvy podle vztahů (10), (11), (12). Tyto prostory jsou pravoúhlé s nepestrými barvami (bílá, černá, stupně šedé) na vertikální ose, která je označena L^* a reprezentuje měrnou světlost. Chromatické osy a^* a b^* , resp. u^* a v^* leží ve směru červená zelená (a^* , u^*) a ve směru žlutá modrá (b^* , v^*).



Obr. 3 Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$, CIE $L^*u^*v^*$ [7]

$$L^* = 116 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (10)$$

$$a^* = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (11)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (12)$$

Při hodnocení odlišnosti nebo shodnosti barev má klíčový význam číselné vyjádření rozdílu barev. Veličina charakterizující tento rozdíl barev se nazývá barvová odchylka – ΔE^*_{ab} . Barvová odchylka definuje celkovou barevnou odlišnost dvou barev, bere do úvahy i rozdíl světlosti a rozdíl v chromatické rovině, proto je vhodná pro posuzování kvality tisku. Hodnota ΔE^*_{ab} se vypočítá podle vztahu (13)

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (13)$$

V barvovém prostoru CIELAB jsou v horizontální rovině osy a^* a b^* , přičemž na ose a^* odpovídají záporné hodnoty zelené a kladné červené barvě, na ose b^* odpovídají záporné hodnoty modré a kladné žluté barvě (to respektuje systém opozičních barev). Souřadnice a^* a b^* jsou definovány na základě normalizovaných trichromatických hodnot (stejně jako měrná světlost L^*). Pro číselné vyjádření rozdílu mezi dvěma barvami se definuje barvová odchylka. K definované barvové odchylce rovnoměrně přispívají rozdíly hodnot ve všech souřadnicích. [3]

Protože lidský zrak je citlivější na změnu barevného tónu oproti změně světlosti či pestrosti barvy, byly vztahy pro barvovou odchylku různě modifikovány. Vždy je proto nutné uvádět hodnoty barvové odchylky spolu se specifikací, o kterou odchylku se jedná.

1.1.5 Denzitometrie

Jedná se o metodu měření optické hustoty především fotografických materiálů citlivých na světlo nebo předloh pro reprodukci. Odpovídající měřicí přístroj se nazývá denzitometr, který se používá na měření optických hustot filmů a fotografií na transparentních (transmisní

denzitometrie) nebo odrazivých podložkách (reflexní, odrazová denzitometrie). Součástí denzitometru je stabilizovaný zdroj osvětlení v oblasti viditelného záření, filtry (optické, polarizační, tepelné), fotodetektor, elektronické obvody a displej pro zobrazení naměřených hodnot. [1], [14]

Pojmem optická hustota (angl. optical density, zkratka OD) se označuje míra absorpce světla dopadajícího na předlohu. Čím je materiál tmavší, tím více pohlcuje světlo a tím je jeho optická hustota vyšší. Optickou hustotu při odraženém světle lze vyjádřit rovnicí:

$$D = \log \frac{1}{R}, \quad (14)$$

kde R je reflektance.

Při výpočtu optické hustoty ze spektra se využívá obecný vzorec:

$$D = -\log \left(\frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) \cdot I(\lambda)}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)} \right). \quad (15)$$

Pro výpočet optické hustoty pro jednotlivé barvy můžeme využít vzorce (16) pro žlutou, (17) pro purpurovou a (18) pro azurovou barvu:

$$D_Y = -\log \left(\frac{\sum_{400}^{510} R(\lambda) \cdot I(\lambda)}{\sum_{400}^{510} I(\lambda)} \right), \quad (16)$$

$$D_M = -\log \left(\frac{\sum_{480}^{610} R(\lambda) \cdot I(\lambda)}{\sum_{480}^{610} I(\lambda)} \right), \quad (17)$$

$$D_C = -\log \left(\frac{\sum_{580}^{760} R(\lambda) \cdot I(\lambda)}{\sum_{580}^{760} I(\lambda)} \right), \quad (18)$$

kde $R(\lambda)$ je reflektance a $I(\lambda)$ je spektrální produkt příslušného senzimetrického statusu.

Podle použití rozdělujeme na:

- bodové měření optické hustoty – hodnota absorpce světla se měří v jednom bodě,
- lineární měření optické hustoty – hodnoty po sobě jdoucích bodů jsou vyjádřeny v grafu,
- dvourozměrné měření optické hustoty – hodnoty absorpce světla jsou vyjádřeny jako 2D syntetický obraz, obvykle za použití stínování nepravých barev.

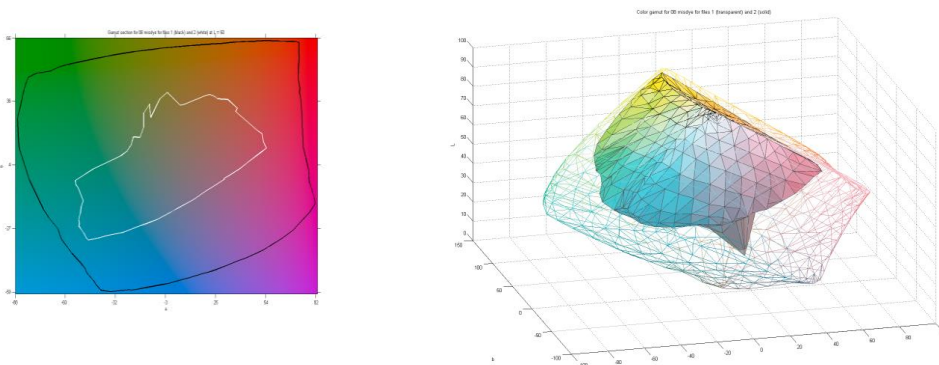
Optickou hustotu každého barviva v jednotlivých vrstvách barevné fotografie, je možné měřit denzitometrem s pomocí barevných filtrů, a to postupně pro každý filtr. Sada filtrů se nazývá denzitometrický status. Pro měření optických hustot klasických fotografií je předepsán status a maxima křivek spektrálního produktu se kryjí s maximy absorpance barviv v jednotlivých vrstvách. Barevné negativy mají mírně odlišné absorpční charakteristiky, a proto je předepsán denzitometrický status M. [14]

Moderní denzitometry už nepoužívají skutečné filtry, ale digitální filtry a umožňují měření všech tří optických hustot najednou. Každý digitální filtr se nazývá spektrální produkt.

1.1.6 Barvový gamut

Barvový gamut je vyjadřován mnohoúhelníkem v barvovém prostoru, který zobrazuje rozsah barev, které je schopné dané zařízení reprodukovat. Gamuty jsou běžně zobrazovány v CIE 1931 diagramu chromatičnosti, avšak plné zobrazení gamutu musí být zobrazeno v 3D barvovém prostoru. K tomuto zobrazení je preferováno použití CIE Lab barového prostoru. Barvový gamut bývá doprovázen 2D „řezem“ z CIE Lab prostoru v různých hodnotách měrné světlosti, nejčastěji při hodnotě $L=50$. Toto trojrozměrné těleso má svůj objem, závislý především na existenci nejpestřejších barev výtisku. Jenže právě ty se při ozonové degradaci výtisku nejrychleji ztrácí, a tak je objem barvového gamutu citlivým indikátorem degradace obrazu. [11]

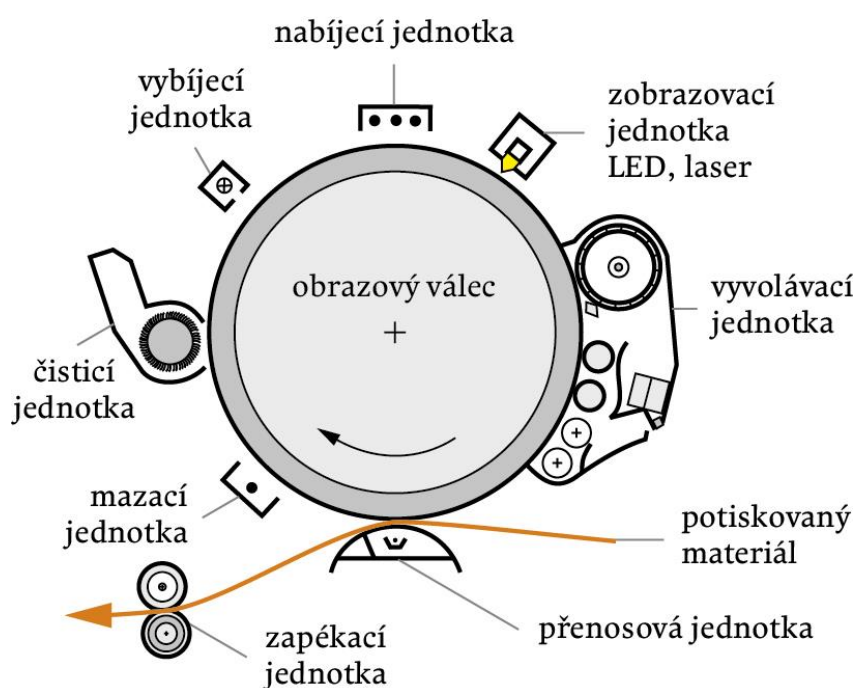
Výpočet objemu gamutu je možné použitím programu VolGa 4.0, který pracuje v prostředí MatLabu. Výpočet vychází z dat $L^*a^*b^*$ naměřených barevných políček, které se nachází uvnitř nebo na hranici barvového gamutu. Tento program kromě výpočtu objemu gamutů nabízí i další funkce; vizualizaci gamutu v 2D, vizualizaci gamutu v 3D v $L^*a^*b^*$ prostoru, výpočet koeficientu rychlosti blednutí, atd. [11]



Obr. 4 Řez barvovým gamutem (vlevo) a změna barvého gamutu (vpravo) [11]

1.2 Elektrofotografie

Nástupem počítačů koncem 70 let 20. století vznikla potřeba vhodného výstupního zařízení. Analogový postup vytvoření obrazu u elektrofotografických kopírovacích zařízení byl u tiskáren nahrazen digitálním řízením světelného zdroje. Byl použit He-Ne laser s akustooptickým světelným modulátorem. Z toho pochází pojem laserový tisk. Obecně se tiskové techniky, především klasické, rozdělují na tisk z výšky, z hloubky, z plochy a na průtisk. Z tohoto pohledu je elektrofotografie tiskem z plochy. Využívá se fotovodivý materiál což je materiál, který se ve tmě chová jako nevodič, ale po absorpci záření při osvětlení se stává vodivým. [1], [10]



Obr. 5 Schéma uspořádání elektrofotografické jednotky[1]

Na obrázku (Obr. 5) můžeme vidět elektrofotografickou tiskovou jednotku. Fotovodivý povrch obrazového válce je nejprve nabit v nabíjecí jednotce. Osvitem jsou vybita určitá místa, čímž dojde k vytvoření latentního obrazu, který je následně vyvolán pomocí elektricky nabitého toneru. Z vyvolaných míst je toner přenesen na potiskovaný materiál, kde je zafixován pomocí vysoké teploty. Latentní obraz je z povrchu obrazového válce odstraněn mazací jednotkou a zbytky toneru jsou mechanicky odstraněny v čistící jednotce. Posledním krokem tiskového cyklu je odstranění zbytkového náboje z povrchu válce expozicí světlem ve vybíjecí jednotce. [1]

Obrazový válec, otáčející se konstantní rychlostí, je nabíjen pomocí koronového výboje. Povrch válce je pokryt fotovodivou vrstvou se specifickým odporem, který po osvětlení poklesne. Generování definovaného množství náboje na obrazovém válci je základním krokem elektrofotografického procesu. Využívá se několik typů zařízení pro koronový výboj. V základním uspořádání je nabíjecí jednotka tvořena elektrodou (kterou je tenké pozlacené wolframové vlákno), umístěnou v uzemněném krytu. Na elektrodu je přiváděno napětí několika kilovoltů.

1.2.1 Princip elektrofotografie

Jednou z běžných technologií používaných při digitálním tisku je elektrofotografická technologie. Tato technologie je také často používána ve většině barevných laserových tiskáren a kopírek, které naleznete v domácnostech, kancelářích, kopírovacích centrech a rovněž v profesionálních tiskařských závodech.

Elektrofotografický proces je založen na principu kladných a záporných nábojů

1. Fotocitlivý válec je nabíjen statickou elektřinou.
2. Fotocitlivá vrstva válce je vystavena působení světla, v tomto případě ve formě rotujícího laserového paprsku.
3. Tam, kde se světlo dotkne vrstvy, dojde k uvolnění náboje a plochy, které se mají vytisknout, zůstanou elektrostaticky nabitý.
4. Toner (který je nabitý opačným nábojem) je poté přitahován k nabitým plochám fotonosiče. [10]

Fotonosič, který nyní nese tištěný obraz, se otáčí stejnou rychlostí, jakou se pohybuje papír procházející tiskárnou nebo kopírkou. Jak se papír, který nese opačný náboj než toner, pohybuje pod fotonosičem, jsou částice toneru přitahovány na povrch papíru, a vytvářejí tak viditelný obraz. V závěrečném kroku je toner pevně uchycen na papír působením tepla a tlaku. Základními barvami, obvykle používanými v barevném laserovém tisku, jsou azurová, purpurová, žlutá a černá. [10]

1.3 Polygrafické materiály pro digitální tisk

Polygrafické materiály zahrnují velkou skupinu materiálů, do které patří potiskové barvy, tiskové desky, materiály pro zušlechťování a dokončování tiskovin. Vlastnosti materiálů obvykle rozhodují o úspěšnosti tiskového procesu. Ovlivňují kvalitu tisku i celkový vzhled a funkčnost tiskovin.

1.3.1 Tonery

Barvy používané pro digitální tisk jsou výrazně odlišné od barev pro klasické tiskové techniky. Liší se svým složením i způsoby zachycení na potiskový materiál. Řada digitálních tiskových technik využívá tonery – práškové, nebo kapalně barvy, které jsou fixovány pomocí laku a teploty na potiskový materiál.

Práškový toner je obvykle tvořen 80-90 % m/m pojiva, 5-15 % m/m pigmentu, 1-3 % m/m příměsí ovlivňujících velikost náboje. Dále mohou být přítomna různá aditiva pro optimalizaci vlastností (cena, kvalita, funkčnost). Vlastnosti toneru ovlivňuje především struktura makromolekul pojiva. Základní pojivem toneru bývá kopolymer polystyrenmethakrylát, nebo polyester. Při výrobě toneru jsou základní komponenty míchány, zvláčňovány, homogenizovány a mlety na požadovanou střední velikost částic (5-15 μm).

Kapalinové tonery jsou tvořeny disperzi pigmentů, aditiv a někdy polymerů v elektricky nevodivé kapalině. Velikost částic je v tomto případě menší než 2 μm a tloušťka výsledné barvové vrstvy nepřesahuje 3 μm . [1]

1.3.2 Potiskové materiály

Potiskové materiály zahrnují celou řadu materiálů, na něž se tiskovou technikou nanášejí tiskové barvy, inkousty nebo laky. V oblasti klasické polygrafie zůstává nejčastěji používány

papír. Tiskové papíry, kartony, lepenky teda představují základní polygrafickou surovinu. Polygrafické suroviny ovlivňují svými vlastnostmi tiskové procesy i konečnou kvalitu tisku.

Existuje také řada odvětví (obalový průmysl, textilní průmysl, potisk reklamních a dárkových předmětů) ve kterých objevuje velké množství dalších materiálů. Nejpoužívanějším materiálem pro výrobu obalů a jiných speciálních materiálů jsou plasty. Plastové materiály se vyskytují ve formě folií, desek nebo jiných prostorových předmětů. [1]

1.4 Vliv prostředí na živost výtisků

Je obecně známo, že tiskové barvy jako takové jsou nejstabilnější ve vakuu, avšak při kontaktu s okolím, jako například světlem, vzduchem, vlhkostí a různými nečistotami, dále pak s materiálem, na který jsou aplikovány, nebo také dalším inkoustem, dochází k reakci mezi nimi. To má většinou za následek jejich rozklad, který se projevuje jako blednutí. Celý proces blednutí je většinou kombinací téměř všech vlivů, které se navzájem ovlivňují. Jeden mechanismus degradace se může vlivem různých dalších faktorů buď urychlovat, nebo také zpomalovat. Proto je těžké určovat archivní stálost výtisků. V současné době je největší snahou zabránit degradaci výtisků, které způsobuje více faktorů navzájem. [12]

1.4.1 Vliv ozónu

S rozvojem tiskových technologií vystoupil do popředí požadavek na zvýšení odolnosti výtisků vůči přízemnímu ozónu a na testování jeho účinku. Zkoumání blednutí vytištěných fotografií způsobeného přízemním ozónem nám poskytuje informaci o jejich trvanlivosti. Ozón v atmosféře se dle místa svého výskytu obvykle rozděluje na dvě skupiny, a to na stratosférický a troposférický ozón. Při archivní stálosti je problémový právě troposférický neboli také přízemní ozón, jakožto sekundární polutant, který je součástí fotochemického smogu. Fotochemický smog je výsledkem složitých interakcí mezi těkavými organickými sloučeninami (VOC) a oxidu dusičitého (NO_2) v přítomnosti slunečního záření. Ozónem jsou proto zatíženy hlavně oblasti městských aglomerací s velkou hustotou dopravy. Znečištění troposféry ozónem je vážný problém z několika důvodů: vznik ozónu je složitý komplex reakcí, a jelikož se jedná o sekundární polutant, je množství ozónu těžko kontrolovatelné. [4]

Zdroje NO_x a VOC je také obtížné kontrolovat. Kromě chemického složení atmosféry mají na množství ozónu vliv i meteorologické podmínky a rychlost depozice ozónu na povrchu

Země. Koncentrace ozónu se pohybuje v rozmezí 20 až 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v létě a v zimním období klesá na 30 až 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Bylo zjištěno, že také kancelářské stroje jsou zdrojem ozónu atěkavých organických sloučenin a semi-těkavých organických sloučenin. VOC a SVOC mohou být také emitovány při tisku a kopírování. Emise VOC uvolňované z kopírek a tiskáren jsou všeobecně vyšší než z počítačů, zejména pro styren, toluen, xylen a další alkylbenzeny. [2]

Interakcí VOC a molekul NO_2 v přítomnosti slunečního záření dojde k následujícímu sledu reakcí, které mají za následek vznik další molekuly O_2 . Pokud jsou ale v prostředí prchavé organické látky a jejich radikály, které jsou schopné nahradit O_3 při reakci s oxidem dusnatým, vznikne NO_2 a reakce jeho rozkladu účinkem slunečního záření produkuje další molekulu O_3 . [4]



1.4.2 Mechanismus degradace výtisků vlivem ozónu

Ozón je tedy velmi významný v degradačním procesu všech druhů výtisků. Působením ozónu dochází k jevu, který nazýváme gas-fading. Tento jev je všeobecně přisuzován vzdušným polutantům a může probíhat jak na světle tak i ve tmě. Dlouhodobé vystavení výtisků a fotografií vůči ozónu způsobuje degradaci barviv, žloutnutí tiskových médií a praskání přijímacích vrstev.

Velmi důležitá je také struktura přijímací vrstvy a to především její porozita, která má hlavní vliv na absorpci plynů z prostředí a na následné reakce s barvivou nebo pigmenty. Absorbované plyny, v našem případě ozón, startují degradaci barviv/pigmentů. Velký vliv na absorpci plynu přijímací vrstvou má také rychlost průtoku vzduchu nad vzorkem. Rychlost plynu v blízkosti vzorku při testování stálosti musí být taková, aby rychlost blednutí

či žloutnutí byla nezávislá na rychlosti proudu vzduchu nad vzorkem. Sorbovaný ozón si zachovává svou vysokou reaktivitu a napadá přítomné molekuly barviva či částice pigmentu. Barviva jsou potom velice rychle oxidována. [8], [12]

Ozón je silné oxidační činidlo a můžeme ho považovat za relativně nestálý plyn. Ozón při kontaktu přijímací vrstvy s inkoustem se rychle rozkládá na molekulový či atomární kyslík nebo reaguje s vlhkostí za vzniku hydroxylového radikálu. Tento proces můžeme vyjádřit rovnicemi:



Existuje mnoho různých skupin barviv, které jsou využívány v inkoustech, které se liší jak strukturou tak i podle typu chromoforu. Lze je rozdělit například na azobarviva, ftalocyaniny, antrachinonová barviva. [4]

1.5 Způsob hodnocení trvanlivosti

1.5.1 Způsob hodnocení dle ISO

Informace o trvanlivosti vtištěných fotografií získáváme zkoumáním blednutí výtisků. Díky testu urychleného stárnutí lze simulovat podmínky, v kterých se výtisk bude vyskytovat, lze tak pravděpodobně předpovědět jeho životnost. Spotřebitelé si díky standardizovaným testům mohou vybrat nejvýhodnější a nejodolnější materiál v závislosti na ceně a výsledné kvalitě. Tyto testy potřebují znát i výrobci tiskáren, inkoustů a papírů, aby mohli nadále zlepšovat vlastnosti svých výrobků. Zároveň je taky důležité umět předpovědět životnost výtisků pro archivní účely.

Nejpřesnější výsledky testování stálosti barviv dosáhneme vystavením vzorků přímo v reálných podmínkách. Musíme ovšem počkat až úplně vyblednou. Tento postup je velmi zdoluhavý, proto se používají testy pro urychlené stárnutí. Tyto testy simulují stárnutí výtisků za určitých podmínek. Testy probíhají mnohem rychleji a poskytují mnohem dříve data k vyhodnocení.

Testy urychleného stárnutí se používají ze tří hlavních důvodů. Prvním důvodem je získání hodnocení kvality materiálů, získání informací o chemické stabilitě výtisků a celkové výdrži barviv a materiálů. Druhým důvodem je předpověď životnost materiálu v předpokládaných podmínkách. A třetím důvodem je odhalení mechanismů degradace materiálů a jejich následné zpomalení nebo odstranění.[5]

Pro testy urychleného stárnutí jsou tvořeny normy. Tyto normy se snaží zhodnotit všechny podmínky testů a umožnit jejich lepší reprodukovatelnost. Výsledky nemusí odpovídat běžnému stárnutí, protože při testech urychleného stárnutí se mohou projevat i jiné degradační mechanismy.

1.5.2 ISO 18941

Hodnocením stárnutí fotografických výtisků vlivem ozónu se zabývá Mezinárodní Standard ISO 18941:2011. Principem je vystavení vzorku zvýšeným hladinám ozónu při specifikovaných podmínkách. Předpokládá se, že se zvyšováním koncentrace ozónu se proporcionálně zvyšuje rychlost blednutí. Tato metoda je vhodná pouze v tom případě, že hlavním činitelem v gas-fadingu je ozón.

Testovací škály k testování jsou uvedeny v normě ISO 18944 spolu s požadavky a doporučeními k přípravě vzorku. Další doporučení k přípravě vzorku jsou obsažena v normě ISO 18909. K testování mohou být také použity fotografické výtisky. K testování musí být připraveny alespoň dva vzorky. Během testování dochází k barevným změnám, a proto musí být naměřeny kolorimetrické hodnoty vzorku L^* , a^* , b^* a optická hustota (denzitometrický Status A) před a po zkoušení. Vzorky musí být před měřením a mezi zkušebními fázemi uchovávány v temnu při teplotě 23 ± 2 °C, relativní vlhkosti 50 ± 10 % a v prostředí bez ozónu (≤ 2 $\text{nl}\cdot\text{l}^{-2}$ za 24 h). Testování musí být prováděno při relativní vlhkosti 50 %, při teplotě 23 °C a koncentraci ozónu $1 \mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$ ($\pm 0,1 \mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$). Pokud je koncentrace vyšší než $1 \mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$ je nutné provést test reciprocity. Pokud testovací podmínky měření budou odlišné, musí odpovídat podmínkám použití vzorku (v praxi) a podmínky musí být zaznamenány.[5]

Všeobecně mohou být využity dva typy zařízení pro testování ozónu. Každý z nich, svým unikátním způsobem doručuje ozón k testovaným vzorkům. Návrh zařízení se skládá z komory s atmosférickým tlakem, do které může být současně umístěno více zkušebních

vzorků a ozonizovaný vzduch může být dodáván při požadované koncentraci, teplotě, relativní vlhkosti, objemu a proudění. Zkušební komora může být opatřena otvorem, přes který lze vzorek pozorovat. V tomto uzavřeném systému ozonizovaný vzduch dokola cirkuluje komorou.[1]

1.5.3 JEITA CP-3901

Další normou zabývající se testováním fotografických materiálů je japonská JEITA CP-3901. Tato norma rovněž standardizuje intenzitu osvětlení a okolní podmínky pro testování fotografií. Doporučená velikost vzorku je velikost pohlednice a vzorky by měly obsahovat neutrální pole a pole barev CMY s danou optickou hustotou. V tomto dokumentu jsou také zmíněny podmínky testování "gas-fading". Během testování vlivu ozónu by mělo být možno měnit koncentraci ozónu a zároveň také průtok plynu aparaturou. Doporučená koncentrace ozónu touto normou je $1-5 \text{ ppm} \pm 10 \%$. Ozón by po průchodu aparaturou měl být zničen. [6]

Norma doporučuje měření koncentrace ozónu elektrochemicky nebo UV absorpční spektrometrií. Je rovněž doporučeno vyměnit ozón v testovací komoře minimálně třikrát za hodinu. Vzorek má být umístěn čelem k toku plynu a mělo by být zabráněno průniku ozónu do vzorku ze zadní strany.

Norma JEITA doporučuje zaznamenávat změnu optické hustoty neutrálního políčka s výchozí hodnotou $D_N 0,5 \pm 10 \%$, $1,0 \pm 10 \%$, $1,5 \pm 10 \%$ pod filtry RGB a změnu minimální optické hustoty vzorku D_{\min} pod filtry RGB. Dále změnu optické hustoty polí DC, DM, DY pod 21 příslušnými filtry s výchozími hodnotami optických hustot $0,5 \pm 10 \%$, $1,0 \pm 10 \%$, $1,5 \pm 10 \%$. Pokud však zařízení není schopno vytvořit pole o optické hustotě 1,5, použije se jako D_{\max} nejvyšší dosažitelná hodnota. Tato norma rovněž zavádí měření kolorimetrické. Měří se kolorimetrické veličiny $L^*a^*b^*$ a z nich se vypočte barvová odchylka ΔE , která charakterizuje číselně změnu barvy po vyblednutí od původní hodnoty.[6]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použitá zařízení a chemikálie

2.1.1 Použitá zařízení

- Ozonizátor
- Spektrofotometr X-Rite Eye One Xtreme
- Tiskárna Konica Minolta
- Analytické váhy
- Kombinovaný zdroj záření (UV-VIS-NIR) Ocean Optics DT-MINI-2-GS
- Spektrometr Ocean Optics USB650

2.1.2 Použité chemikálie

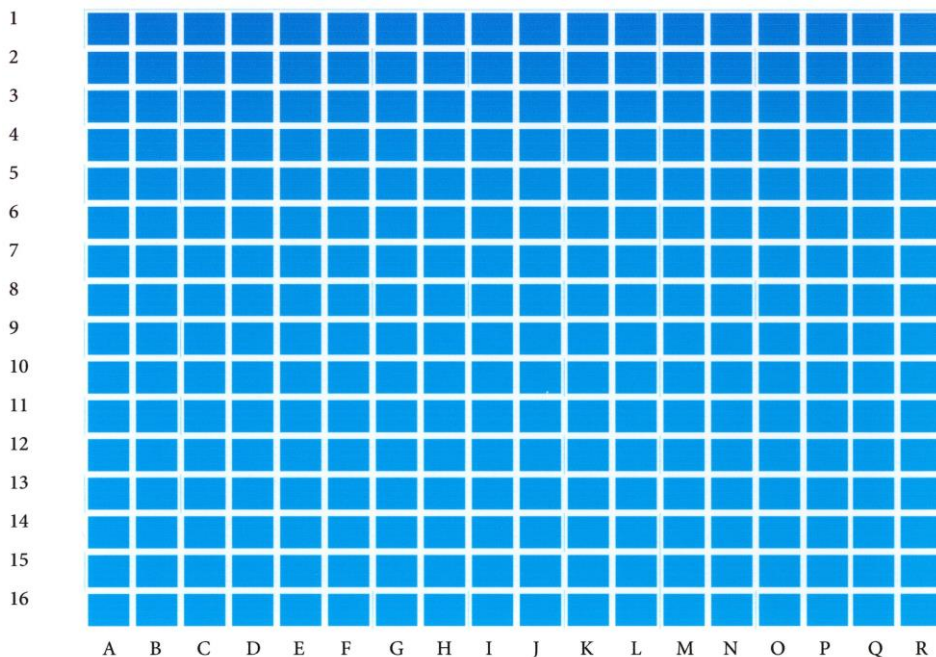
- 0,2M roztok NaI
- HC toner Konica Minolta

2.1.3 Použitý software

- Microsoft Office Word
- Microsoft Office Excel
- Gretag Macbeth Measure Tool 5.0.5
- Ocean Optics SpectraSuite
- Volga 4.0

2.2 Příprava vzorků

K testování byla nejprve připravena škála políček azurové barvy, pro zjištění rovnoměrné expozice ozónem v reakční komoře.



Obr. 6 Testovací škála pro testování rovnoměrnosti expozice ozonem v reakční komoře

Po té byl testován vzorek, který byl vytištěný elektrofotografickým způsobem servisním střediskem Konice Minolta v Brně. Vzorek byl natištěn na univerzální papír formátu A4 (160 g.m⁻²) HC tonerem.



Obr. 7 Testovaný vzorek

U vzorků bylo měřeno odrazové spektrum Spektrofotometrem X-Rite Eye One Xtreme za použití Profile Maker Pro 5.0.5.



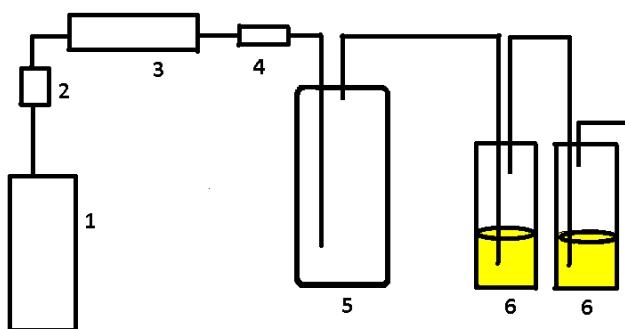
Obr. 8 Spektrofotometr X-Rite Eye One Xtreme

2.3 Aparatura

Byla sestavena aparatura pro urychlené stárnutí vlivem ozónu. Aparatura se skládala z tlakové nádoby se stlačeným vzduchem (nosné médium). Z tlakové nádoby byl vzduch veden přes průtokoměr, přes ozonizátor a spektrometr do reakční komory. Následně byl vzduch veden do dvou po sobě jdoucích promývacích nádob s roztokem 0,2M NaI.



Obr. 9 Fotografie aparatury pro expozici ozónem

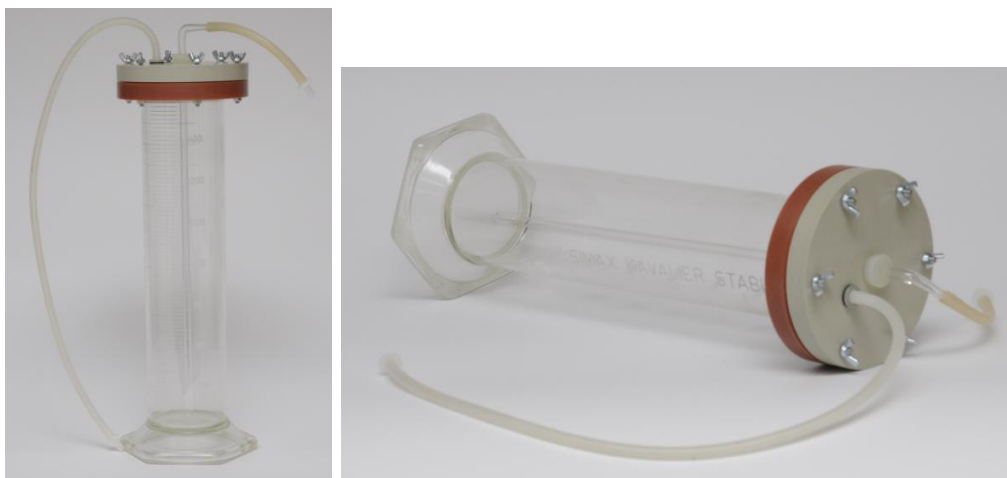


Obr. 10 Schéma aparatury pro expozici ozónem. 1 – tlaková lahev se stlačeným vzduchem, 2 – průtokoměr, 3 – ozonizátor, 4 – spektrometr, 5 – reakční komora, 6 – promývací nádoby s roztokem 0,2M NaI

Po té byl testován vzorek, který byl vytištěný elektrografickým způsobem servisním střediskem Konica Minolta v Brně. Vzorek byl natištěn na univerzální papír (160 g.m^{-2}) HC Tonerem. U vzorků bylo měřeno odrazové spektrum X-Rite Eye One Xtreme za použití softwaru Profile Maker Pro 5.0.5. Vzorek byl umístěn do reakční komory, kde byl vystaven expozici ozónu o známé koncentraci. Koncentrace ozónu byla naměřená spektrofotometrem.

2.3.1 Reakční komora

Byla tvořena z odměrného válce o objemu 1600 cm^3 a utěsněna pomocí šesti šroubů. Ozón byl do komory přiváděn shora pomocí tenké dlouhé skleněné trubičky procházející silikonovým těsněním (přibližně 1 cm ode dna nádoby). Na dně komory bylo umístěno magnetické míchadlo a celá reakční komora byla umístěna na magnetickou míchačku. Rychlost průtoku ozónu byla zvolena tak, aby nedocházelo ke kumulaci ozónu na dně.



Obr. 11 Reakční komora

2.4 Pracovní postupy

Pro optimalizaci aparatury byla zkoumána azurová tabulka (Obr. 6), kde byla sledována rovnoměrnost expozice ozónem. Nejprve byla tabulka přeměřená spektrofotmetrem X-Rite Eye One Xtreme, kdy bylo pomocí softwaru ProfileMaker Pro 5.0.5. naměřeno odrazové spektrum a hodnoty L^* , a^* , b^* . Poté byla tabulka vložena do reakční komory, kde byla vystavena expozici ozónem. Po expozici byla tabulka znovu přeměřena. Z naměřených hodnot byly vypočítány barvové odchylky, podle vztahu (13), díky kterým bylo možné určit rovnoměrnost expozice.

Dávka ozónu byla vypočítána z hodnot naměřené absorbance, pro kterou bylo využito spektrometru Ocean Optics USB650, zdroje deuteriového záření Ocean Optics DT-MINI-2-GS a softwaru Ocean Optics Spectra Suite.

Po optimalizaci aparatury byl zkoumán vlastní vzorek, který byl natištěn v servisním centru Konica Minolta v Brně na univerzální papír ($160 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) HC tonerem. Vzorek byl po určité dávce vždy přeměřen.

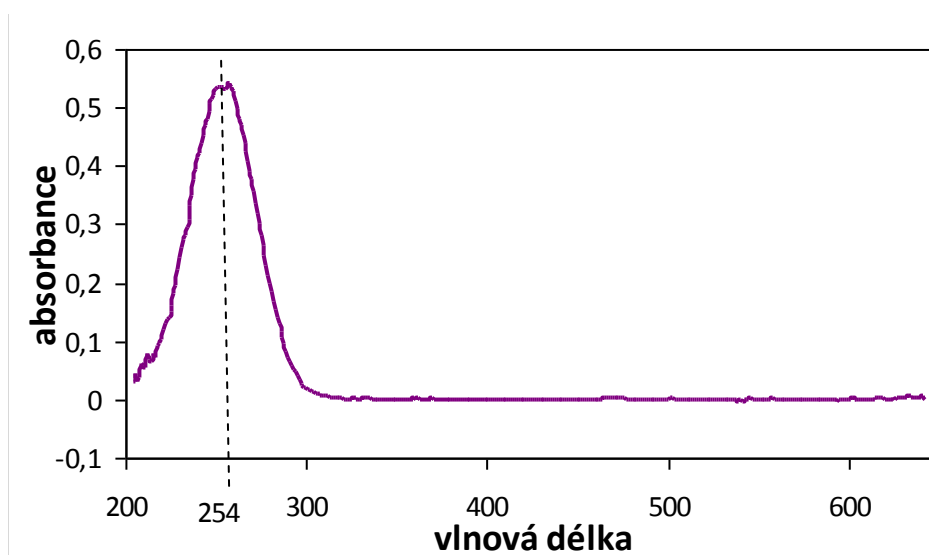
K vyhodnocení barvových změn vzorku byly použity dvě metody, a to denzitometrie a kolorimetrie. Při denzitometrické metodě byla vypočítána optická hustota z hodnot odrazového spektra azurového, purpurového a žlutého políčka, jejichž optická hustota měla výchozí hodnotu blízkou 1,0. Při kolorimetrické metodě byla vypočítána a vykreslena změna objemu barvového gamutu z hodnot L^* , a^* , b^* pomocí programu Volga 4.0.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Vyhodnocení vzorků

Koncentrace generovaného ozónu byla stanovena spektrometrickou metodou. Tato metoda má výhodu v přesném absolutním stanovení množství ozónu. Při výpočtu koncentrace ozónu se vychází z hodnot absorbance naměřených spektrometrem za použití Lambert–Beerova zákona (26). Kdy délka kyvety l je 10 cm a hodnota molárního absorpčního koeficientu ε pro 254 nm je $3000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. [9], [13]

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (26)$$



Obr. 12 Absorpční spektrum ozónu

Z koncentrace ozónu pak byla vypočítána dávka ozónu v jednotkách ppm·h. Při této úvaze se vycházelo ze stavové rovnice pro ideální plyn, kdy chování ozónu bylo považováno za chování ideálního plynu.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (27)$$

hodnoty stavové rovnice jsou $p = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$.

Nejdříve byla vypočítána koncentrace ozónu:

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$$

$$c = \frac{0,1}{3000 \cdot 10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (28)$$

$$c = 3,333 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Poté bylo z koncentrace vypočítáno látkové množství, při úvaze $V = 1 \text{ dm}^3$:

$$n = c \cdot V$$

$$n = 3,333 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ mol} \quad (29)$$

$$n = 3,333 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Pak byl zjištěn objem ozónu v reakční komoře pomocí stavové rovnice ideálního plynu:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

$$V = \frac{3,333 \cdot 10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298,15}{101325} \text{ m}^3 \quad (30)$$

$$V = 8,15 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$$

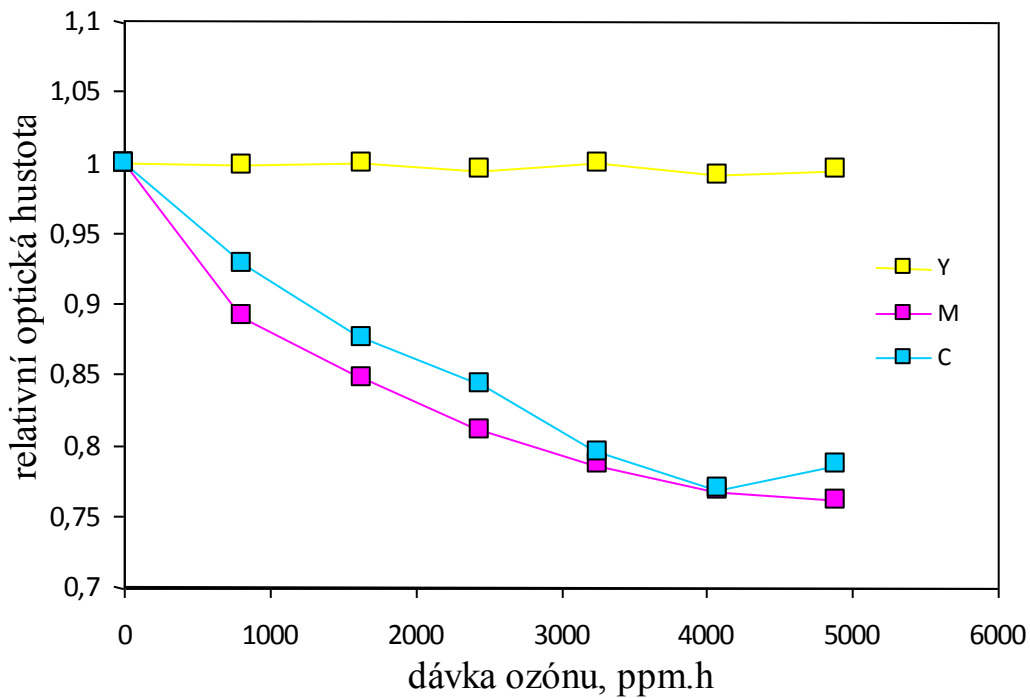
Koncentrace ozónu pak byla převedena na hodnoty ppm (parts per million), což činí 81,5 ppm.

Vzorky byly vystaveny opakovanému testu urychleného stárnutí. Během testování docházelo k barevným změnám. Rozdíl barev byl vyjádřen pomocí barvové odchylky.

3.2 Změny optických hustot

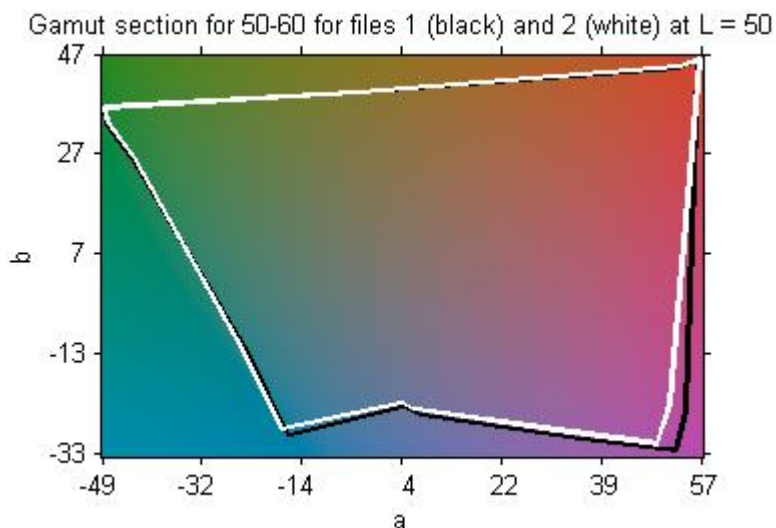
K vyhodnocení barvových změn byla použita denzitometrie. U vzorku byla sledována změna optické hustoty políčka s výchozí hodnotou blízkou 1,0.

V grafu (Obr. 13) jsou znázorněny závislosti relativních optických hustot na dávkách ozónu. Tento obrázek znázorňuje pokles optické hustoty pro jednotlivá políčka s rostoucí dávkou ozónu. Z grafu lze usoudit, že azurové a purpurové barvivo bylo více náchylné k blednutí než žluté barvivo, a proto byl pokles relativní optické hustoty mnohem strmější. Strmé klesání a následné stoupání optické hustoty u azurového barviva mohlo být zapříčiněno následnými reakcemi degradačních produktů barviv ve vzorku.



Obr. 13 Pokles optické hustoty pro jednotlivá políčka azurové, purpurové a žluté barvy

Pokles optické hustoty azurového barviva po dávce 4075 ppm·h u vzorku a následně její nárůst po dávce ozónu 4890 ppm·h není chybou měření. Tato anomálie byla provázána změnami v barvovém gamutu (Obr. 14) ilustrujícími nárůst množství azurového barviva po dávce ozónu 4890 ppm·h.



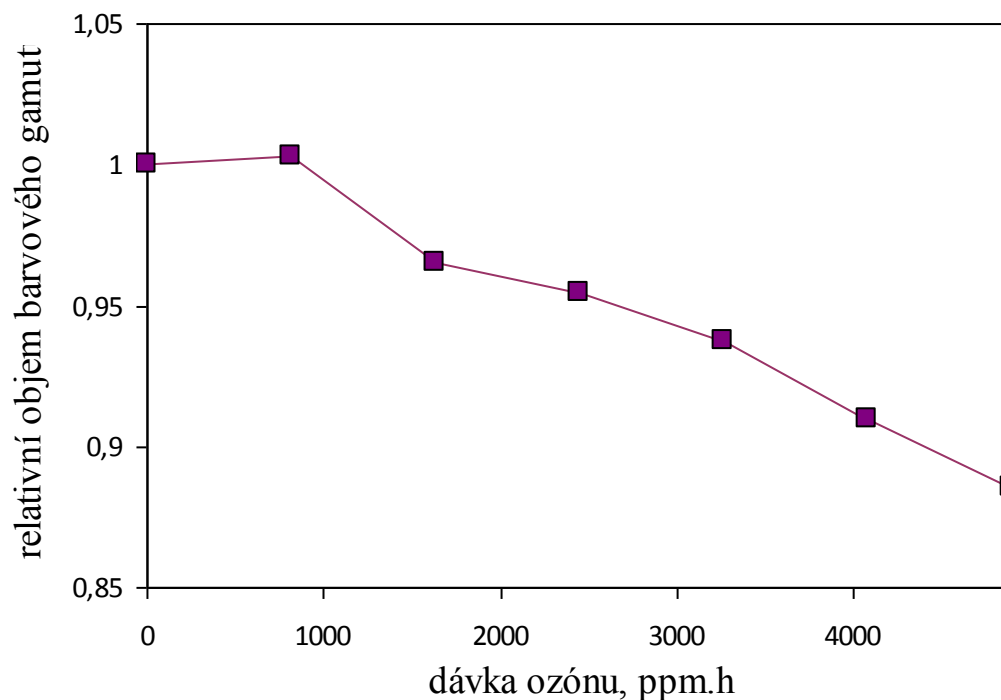
Obr. 14 Řez tělesem barvového gamutu při $L = 50$ mezi dávkami 4075 a 4890 ppm·h. Černý obrys reprezentuje dávku 4075 ppm·h a bílý dávku 4890 ppm·h

Kriteriální hodnota degradace výtisků je podle ISO normy je 30% snížení původní optické hustoty z barevné plošky. Extrapolace křivek na hodnotu relativní optické hustoty 0,7 nebyla možná. Proto je možné odhadovat z grafu (Obr. 13), kriteriální hodnotu relativní optické hustoty 0,7 při dávce ozónu přibližně 8000 ppm·h, odpovídající přibližně 100 hodinám expozice ozónem při daných experimentálních podmínkách.

3.3 Změny barvových gamutů

Vyhodnocení barvové změny bylo provedeno změnou objemu barvových gamutů vzorku, které byly vypočítány a vykresleny z kolorimetrických hodnot L^* , a^* , b^* , pomocí programu Volga.

V grafu jsou znázorněny závislosti relativního objemu gamutu na dávce ozónu. Tyto obrázky znázorňují změnu objemu barvového gamutu s rostoucí dávkou ozónu.



Obr. 15 Změna relativního objemu gamutu vzorku

Extrapolace křivky dosáhne hodnotu relativního objemu barvového gamutu 0,7 při dávce ozónu 15 500 ppm·h, což odpovídá 190 hodinám expozice ozónem při daných experimentálních podmínkách.

3.4 Porovnání metod

Tabulka 1 Porovnání kolorimetrické a denzitometrické metody

Denzitometrická metoda		Kolorimetrická metoda	
výhody	nevýhody	výhody	nevýhody
jednoduché a rychlé měření	měření pouze vybraných barevných polí	zohledňují chování velkého počtu kombinací barev/pigmentů	náročnost měření
jednoduché vyhodnocení	neposuzují se nejtmaší a nejpestřejší barvy	možnost vizualizace vzhledu výtisku pomocí barvových gamutů	velký objem dat

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium degradace elektrofotografických tonerů vlivem ozónu, které bylo zhodnoceno dvěma metodami, a to denzitometrickou a kolorimetrickou.

Bylo zjištěno, že degradaci více podléhá purpurové a azurové barvivo než žluté barvivo, které bylo téměř stabilní, avšak docílit normovanému poklesu 30 % se nepodařilo ani u jednoho barviva. Z toho lze usuzovat, že dané výtisky jsou poměrně stabilní. Při extrapolaci křivky úbytku relativního objemu gamutu bylo zjištěno, že k 30 % poklesu by došlo při dávce 15 500 ppm·h, což při běžné koncentraci ozónu ve vzduchu odpovídá expozici přibližně 90 let.

Závěrem bylo provedeno porovnání obou použitých vyhodnocovacích metod, denzitometrické a kolorimetrické. Zjistilo se, že obě metody poskytují velmi podobné výsledky s tím, že pro rutinní měření je výhodnější denzitometrický přístup, a to díky jednoduššímu jak měření, tak vyhodnocování, ale pro precizní měření s možností předpovědi chování výtisků vystavených působení ozónu je lepší metoda kolorimetrická.

5 LITERATURA A ZDROJE

1. KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. 1. vydání. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2010. ISBN 978-80-254-4230-2.
2. ŠEC, Karel, František SKÁCEL, Lukáš MALEC, Viktor TEKÁČ. Studium faktorů ovlivňujících vznik a zánik troposférického ozónu. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2007, roč. 101, č. 12, s. 1051–1057 [cit. 2014-01-22]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_12_1051-1057.pdf
3. FRASER, Bertram., Murphy, Ch., Bunting, F.: *Správa barev*. 1. vydání, Brno: Computer Press, 2003. 521 s. Překlad: Milan Daněk. ISBN 80-7226-943-7.
4. Chempoint.cz. VESELÝ, Michal. *Přízemní ozón a jeho účinky na fotografie*. [online]. 2012 [cit. 2014-01-13]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/prizemni-ozon-a-jeho-ucinky-na-fotografie>
5. ISO 18941:2011. Imaging materials – Colour reflection prints – Test method for ozone gas fading stability. BSI, 2011.
6. JEITA CP-3901 *Digital Color Photo Print Stability Evaluation*, Japonsko, 2007.
7. VUTBR.cz. ZMEŠKAL, Oldřich, Michal ČEPPAN a Petr DZIK. *Barvové prostory a správa barev* [online]. 2002 [cit. 2014-01-06]. Dostupné z: http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf [cit. 2013-02-16]
8. Chempoint. VESELÝ, Michal. *Hodnocení vlivu ozónu na fotografie pomocí objemu barvového gamutu* [online]. Brno, 2012 [cit. 2014-01-08]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/hodnoceni-vlivu-ozonu-na-fotografie-pomoci-objemu-barvoveho-gamutu>
9. OPEKAR, František. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 201 s. ISBN 80-246-0553-8.
10. PANÁK, Jan, Michal ČEPPAN, Vladimír DVONKA, Ľudovít KARPINSKÝ, Pavel KORDOŠ, Milan MIKULA a Stefan JAKUCEWICZ. *Polygrafické minimum*. třetí. Bratislava: Typoset, 2008. ISBN 978-80-970069-0-7.

11. DZIK, Petr. How_it_works. *Fakulta chemická VUT v Brně* [online]. 2011 [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/cs/laboratore/volga/how-it-works.html>
12. VESELÝ, Michal, Petr DZIK. Gas- and light fading study of inkjet prints on selected inkjet papers. 13th International conference on printing, design and graphic communications: Blaž Baromić 09: September 30th – October 2nd, 2009: proceedings. Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Croatia [etc.], 2009, s. 1–5. ISSN 978-953-7644-02-4.
13. CHRISTOPHER, Ralph. *Accuracy of high concentration ozone photometry*. Brně [online]. 2011 [cit. 2014-02-02]. Dostupné z: http://www.bmt-berlin.de/Lit-8_RChristopher.pdf
14. Chempoint.cz. VESELÝ, Michal. Proč není vhodné měřit inkoustové výtisky fotografií denzitometricky [online]. 2011 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/proc-neni-vhodne-merit-inkoustove-vytisky-fotografii-denzitometricky>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

VOC	Těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)
SVOC	Semi-těkavé organické látky (Semi-Volatile Organic compounds)
UV	Ultrafialové
VIS	Viditelné
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlování
L^*	Měrná světlost barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$
a^*, b^*	Souřadnice chromatické roviny barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$
R	Červená (red)
G	Zelená (green)
B	Modrá (blue)
C	Azurová (cyan)
M	Purpurová (magenta)
Y	Žlutá (yellow)
K	Černá (key)
X, Y, Z	Trichromatické složky pro jednotlivé barvy
$\Phi(\lambda)$	Spektrální distribuce osvětlení
$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda)$ a $\bar{z}(\lambda)$	Trichromatické členitele pro jednotlivé barvy a 2° standard. pozorovatele
K	Normalizační konstanta
$R(\lambda)$	Reflektance
$I(\lambda)$	Intenzita
T	Transmitance
D	Optická hustota
D_{\max}	Maximální hodnota optické hustoty
D_{\min}	Minimální hodnota optické hustoty
ΔE	Barvová odchylka
ppm	Parts per milion

7 PŘÍLOHY

Degradace výtisků ozónem

Irena Felkelová, Dominik Zavadil

Střední průmyslová škola chemická, Vranovská 65, 614 00, Brno

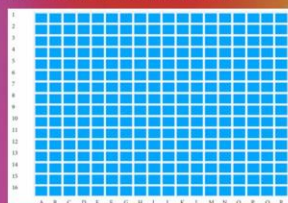
I.Felkelova@gmail.com , Do.Zavadil@gmail.com

ÚVOD

Stálost elektrofotografických tonerů je ovlivňována mnohými okolními vlivy. Jedním z nejvýznamnějších faktorů blednutí je přítomnost ozónu. V připravené aparatuře pro urychlené stárnutí byl prováděn experiment, který zkoumal degradaci daných tonerů.

EXPERIMENT

Nejdříve byla zkoumána rovnoměrnost expozice ozónu v celé reakční komoře pomocí škalý s azurovými políčky.



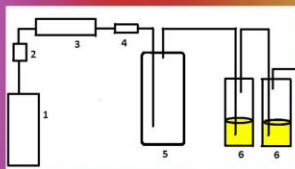
Obr. 1.: Tiskový obrazec pro měření rovnoměrnosti

Po té byl testován vzorek, který nám byl poskytnut fakultou grafického umění Záhřebské univerzity. Vzorek byl natištěn na univerzální papír (160 g·m⁻²) HC tonerem.

U vzorků bylo měřeno odrazové spektrum spektrofotometrem X-Rite Eye One Xtreme za použití softwaru ProfileMaker Pro 5.0.5. Vzorek byl umístěn do reakční komory, kde byl vystaven expozici ozónu o známé koncentraci. Po každé expozici byl vzorek přeměřen.



Obr. 2.: Měřený vzorek



Obr. 3.: Schéma aparatury 1) láhev se stlačeným vzduchem, 2) průtokoměr, 3) ozonizátor, 4) spektrometr, 5) reakční komora, 6) promývací lahve



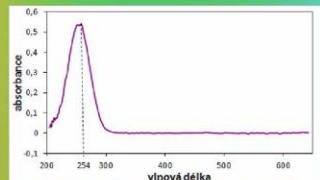
Obr. 4.: Fotografie aparatury a reakční komory

VÝSLEDKY A DISKUSE

Proměřením azurové tabulky byla dokázána rovnoměrnost expozice ozónem, díky rovnoměrnému odbarvení všech polí. Během testování docházelo k barevným změnám, jejich rozdíl byl vyjádřen barvou odchylkou.

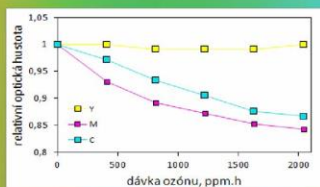
Dávka ozónu byla vypočítána z hodnot absorpance naměřených spektrofotometrem. Kdy délka květy je 10 cm a hodnota ϵ pro 254 nm je 3000 l·mol⁻¹·cm⁻¹.

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad (1)$$



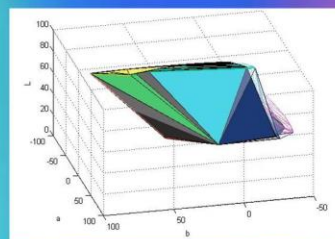
Obr. 5.: Absorpční spektrum ozónu

K vyhodnocení barvových změn vzorku byla použita denzitometrie, kdy byla sledována změna optické hustoty políček s výchozí hodnotou blízké 1,0. V grafu (Obr. 6.) je znázorněna závislost relativních optických hustot na dávce ozónu. Z grafů lze usoudit, že azurové a purpurové barvivo je více náchylné k blednutí než barvivo žluté.

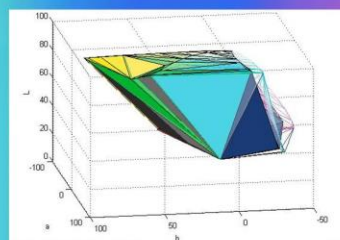


Obr. 6.: Pokles optických hustot pro jednotlivá políčka azurové, purpurové a žluté barvy

Vyhodnocení barvé změny bylo stanoveno pomocí změny objemu barvého gamutu. Tyto změny byly vypočítány a vykresleny z kolorimetrických hodnot L*, a*, b* pomocí programu Volga 4.0.

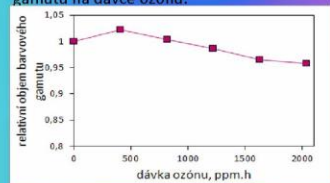


Obr. 7.: Změna barvého gamutu po dávce 1220 ppm.h



Obr. 8.: Změna barvého gamutu po dávce 2040 ppm.h

V grafu (Obr. 7.) je znázorněna závislost relativního objemu gamutu na dávce ozónu.



Obr. 9.: Pokles objemu barvého gamutu

ZÁVĚR

Cílem práce bylo zhodnotit degradaci elektrofotografických tonerů vlivem ozónu. Bylo zjištěno, že degradaci více podléhá purpurové a azurové barvivo než žluté barvivo, které bylo téměř stabilní.

Bylo potvrzeno, že obě metody poskytují velmi podobné výsledky.

Obr. 16 Soutěžní poster