

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Dominik Hricik

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Světlostálost tištěných vrstev obsahujících  
stilbenové luminofory  
Bakalářská práce

2024

Dominik Hricik

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology

Photostability of printed layers containing stilbene  
luminophores  
Bachelor thesis

2024

Dominik Hricik

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Dominik Hricik**  
Osobní číslo: **C21064**  
Studijní program: **B0531A130014 Polygrafie**  
Téma práce: **Světlostálost tištěných vrstev obsahujících stilbenové luminofory**  
Téma práce anglicky: **Photostability of printed layers containing stilbene luminophores**  
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na luminescenci.
2. Literární rešerše zaměřená na stilbenové luminofory.
3. Experimentální práce zaměřena na formulaci tiskových barev, resp. laků, obsahujících stilbenové luminofory, provedení tisku, měření barevnosti, měření excitačních a emisních spekter, studium světlostálosti při vystavení urychlenému a přirozenému stárnutí.
4. Závěrečná část práce zahrnující diskuzi dosažených výsledků a perspektivu pro další studium v této oblasti.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Jazyk zpracování: **Slovenština**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Halenkovič, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **15. února 2024**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Světlostálost tištěných vrstev obsahujících stilbenové luminofory jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Dominik Hricik



## **POĎAKOVANIE**

Touto cestou vyslovujem poďakovanie svojmu školiteľovi Ing. Tomášovi Halenkovičovi, Ph.D. a konzultantovi Ing. Bohumilovi Jašúrkovi, Ph.D. za ich odborné vedenie, cenné rady a podporu počas celého procesu tvorby tejto bakalárskej práce. Vaša pomoc bola neoceniteľná.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



## **ANOTACE**

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom svetlostálosti tlačných vrstiev obsahujúcich DPA–DSB stilbén. Boli formulované dva typy tlačových farieb, ktoré majú rozdielny spôsobom zasychania. Pripravené farby boli natlačené na štandardizovaný papier APCO a následne bola meraná fluorescencia, reflexné spektrá, súradnice CIE L\*a\*b\* a farebná odchýlka  $\Delta E$ . Bol posudzovaný vplyv urýchleného starnutia v prístroji Q-sun Xe-1-B na zmenu fluorescencie v pripravených vzorkách.

## **KLÚČOVÉ SLOVA**

svetlostálosť, fluorescencia, stilbén.

## **ANNOTATION**

This bachelor work deals with the study of photostability of printed layers containing DPA–DSB stilbene. The two different inks were formulated with differing drying principles. The prepared inks were printed on standardized APCO paper on which fluorescence, reflectance spectra, CIE L\*a\*b\* coordinates, and color deviation  $\Delta E$  were measured. The influence of accelerated aging in Q-sun Xe-1-B test equipment on the fluorescence was considered.

## **KEYWORDS**

photostability, fluorescence, stilbene,

## Obsah

1	ÚVOD .....	17
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	18
2.1	Luminiscencia.....	18
2.2	Fotoluminiscencia.....	18
2.2.1	Typy elektrónoch prechodov v molekulách.....	19
2.2.2	Jablonského diagram .....	21
2.2.3	Stokesov posun .....	23
2.2.4	Fluorescencia .....	23
2.2.5	Fosforescencia .....	25
2.3	Stilbény .....	25
2.3.1	Metódy prípravy stilbénov.....	26
2.3.2	Príprava 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl) benzén (DPA–DSB) .....	28
2.3.3	Charakteristika DPA–DSB .....	28
3	Experimentálna časť .....	30
3.1	Použité materiály .....	30
3.1.1	Papier APCO .....	30
3.1.2	Farba SunChemical Pantone Transparent White .....	30
3.1.3	Flexotlačová farba 816-891 .....	30
3.1.4	Stilbén DPA–DSB .....	30
3.2	Použité prístroje .....	31
3.2.1	Aminco Bowman Series 2 .....	31
3.2.2	HunterLab UltraScan VIS.....	31
3.2.3	Q-SUN Xe-1-B Xenon Test CHamber .....	32
3.2.4	Elcometer 4340 .....	33
3.3	IGT Amsterdam 2 .....	33
3.4	Experimentálny postup .....	33
4	Výsledky a diskusia.....	36
4.1	Diskusia k experimentálnemu postupu .....	36
4.2	Výsledky fluorescence pre Ofsetovú farbu.....	37
4.3	Výsledky fluorescence Flexotlačovej farby po urýchlenom starnutí .....	38
4.4	Spektrum ofsetovej farby.....	43
4.5	Spektrum flexotlačovej farby.....	43
4.6	Hodnoty $CIE L^*a^*b^*$ a farebná odchýlka $\Delta E$ .....	46
4.7	Zhrnutie výsledkov .....	50
5	Záver.....	52
6	LITERATURA .....	<b>Chyba! Záložka nie je definovaná.</b>
7	Prílohy .....	<b>Chyba! Záložka nie je definovaná.</b>



# ZOZNAM OBRÁZKOV, TABULIEK A ROVNÍC

## OBRÁZKY

Obrázok 1 Schematické znázornenie molekulových orbitálov, prechodov a absorpčných vlnových dĺžok. Upravené z [8].....	19
Obrázok 2 rozloženie elektrónových prechodov pre konjugované systémy. Upravené z [8] ..	21
Obrázok 3 Trans-stilbén [5].....	26
Obrázok 4 Cis-stilbén[5].....	26
Obrázok 5 schéma prípravy DPA–DSB upravené z [18] .....	28
Obrázok 6. Aminco-Bowman series 2.....	31
Obrázok 7. HunterLab Ultrascan VIS.....	32
Obrázok 8. Q-SUN Xe-1-B .....	32
Obrázok 9. Elcometer 4340 .....	33
Obrázok 10. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,5 hm. % .....	38
Obrázok 11. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,1 hm. % .....	39
Obrázok 12. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,05 hm. % .....	40
Obrázok 13. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,01 hm. % .....	41
Obrázok 14. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,005 hm. % .....	42
Obrázok 15. Spektrum ofsetovej farby po zaschnutí.....	43
Obrázok 16. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,5 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom. ....	44
Obrázok 17. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,1 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom. ....	44
Obrázok 18. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,05 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom. ....	45
Obrázok 19. . Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,01 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom .....	45
Obrázok 20. . Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,005 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom. ....	46
Obrázok 21. závislosť intenzity fluorescencie na čase strávených v komore Q-sun Xe-1-B...53	

## TABUĽKY

Tabuľka 1. Navážené hodnoty pre ofsetovú a flexotlačovú farbu.....	34
Tabuľka 2. hodnotenie fluorescencie voľným okom po ožiarení UV lampou .....	37
Tabuľka 3. hodnoty Excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,5 % .....	39
Tabuľka 4. hodnoty excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,1 % .....	39
Tabuľka 5. hodnoty excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,05 % .....	40

Tabuľka 6. hodnoty excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,01 % .....	41
Tabuľka 7. hodnoty excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,005 % .....	42
Tabuľka 8. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,5 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter.....	46
Tabuľka 9. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,5 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter.....	47
Tabuľka 10. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,1 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter.....	47
Tabuľka 11. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,1 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter.....	47
Tabuľka 12. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,05 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter.....	48
Tabuľka 13. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,05 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter.....	48
Tabuľka 14. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,01 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter.....	48
Tabuľka 15. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,01 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter.....	49
Tabuľka 16. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,005 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter.....	49
Tabuľka 17. experimentálne hodnoty CIE L*a*b a farebnej odchýlky $\Delta E$ pre flexotlačovú farbu s 0,005 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter.....	49

## ROVNICE

- Rovnica 1. Kvantový výťažok ..... **Chyba! Záložka nie je definovaná.**  
Rovnica 2. Sternovou-Volmerovou rovnica ..... **Chyba! Záložka nie je definovaná.**



# 1 ÚVOD

Luminofory sú skupinou chemických zlúčenín, ktoré sú schopné vyžarovať svetlo, keď sú excitované rôznymi druhmi energie, ako je UV žiarenie, elektrické pole alebo chemické reakcie. Tento jav, známy ako luminiscencia, nachádza široké uplatnenie v rôznych oblastiach vedy a techniky.[1]

V polygrafickom priemysle nachádzajú luminofory využitie najmä ako zložky bezpečnostných prvkov. Pridávajú sa do farieb za cieľom zamedziť falšovaniu dokumentov či cenín. Ďalej sa používajú ako optické zjasnovače. Tieto látky sú pridávané do papiera na zvýšenie jeho belosti. Optické bieliace činidlá absorbujú ultrafialové žiarenie a reemitujú ho ako modré svetlo, čím kompenzujú žltý odtieň spôsobený prítomnosťou a degradáciou lignínu v buničine. [2][3]

Ďalšou významnou aplikáciou je použitie v organických diódach emitujúcich svetlo (organic light-emitting diode, OLED), kde sa luminofory na báze stilbénov používajú na zlepšenie farebnosti emitovaného svetla, a to vďaka vysokému kvantovému výťažku a schopnosti produkovať jasné a intenzívne farby. [4][5]

Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom svetlostálosti tlačených vrstiev obsahujúcich stilbénové luminofory. Svetlostálosť je kritickým faktorom, ktorý ovplyvňuje životnosť a kvalitu tlačených materiálov, najmä v prípade bezpečnostných prvkov, kde je trvanlivosť a odolnosť proti falšovaniu zásadná. Cieľom práce je analyzovať a zhodnotiť svetlostálosť 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl)benzénu a možnosti jeho aplikácie v polygrafickom priemysle.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Luminiscencia

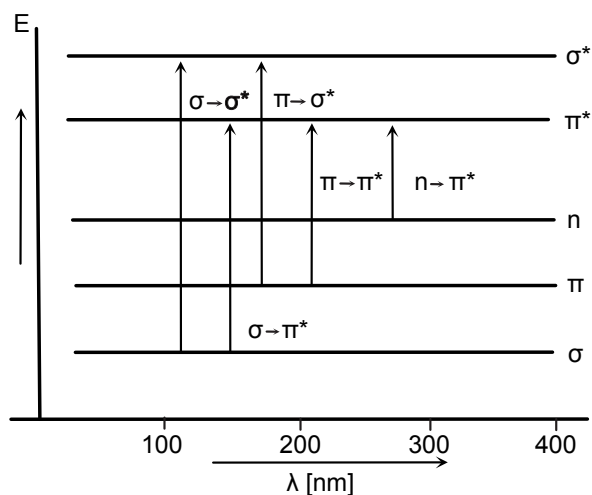
Luminiscencia je vlastnosť molekuly, ktorá vzniká z elektrónových excitovaných stavov, keď molekula absorbuje energiu, tak ju prevedie na vyžiarený fotón. Z hľadiska termodynamiky vyplýva, že luminiscencia je nerovnovážnym žiarením. To znamená, že látke je potreba dodať nejakým spôsobom energiu, ktorá sa následne vzájomne vymení so svojim okolím prostredníctvom vyžiarenia fotónu. Dodaná energia ktorá sa premení na luminiscenčnú emisiu nazývame excitačnú či budiacu energiu. [6; 7]

Podľa spôsobu akým energiu dodávame do látky možno luminiscenciu deliť na viac druhov: *fotoluminiscenciu*, dochádza absorbovaním elektromagnetického žiarenia. *Elektroluminiscenciu*, vzniká dôsledkom priloženia elektrického poľa a priechodom cez látku. *Chemiluminiscenciu a bioluminiscenciu*, sú typy luminiscencie pri ktorej ide o chemické exotermické reakcie a rozdiel medzi nimi je tým, že bioluminiscencia vzniká v živom organizme. *Mechanoluminiscencia* zasa vzniká pri deformácií pevnej látky. Pri *termoluminiscencii* je látka najprv ochladená a potom ožiarená krátkovlnným žiarením, čím dochádza k emisií. *Sonoluminiscencia* je budená akustickými či ultrazvukovými kmitmi. *Triboluminiscencia* zasa vzniká trením pevnej látky. [6]

### 2.2 Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia je druh luminiscencie, ktorá vzniká po absorpcii vhodnej vlnovej dĺžky žiarenia. Po absorbovaní fotónu, prechádza molekula do excitovaného elektrónového stavu. Excitované stavy sú pre molekuly energeticky nevýhodné a preto majú tendenciu sa rýchlo vrátiť do stavov energeticky výhodnejších. Strata prebytočnej energie sa môže prejavíť ako žiarivý prechod, vibračná relaxácia alebo prenos energie. Žiarivé prechody sú špecifické tým, že prechodom z vyššieho energetického stavu do nižšieho sa uvoľňuje energia v podobe vyžiarenia fotónov. Poznáme tri základné typy luminiscencie a to fluorescenciu, fosforescenciu a oneskorenú fluorescenciu. Tieto žiarivé prechody popisuje jablonského diagram, ktorý je bližšie popísaný v kapitole 2.2.2 tejto práce.[1]

## 2.2.1 Typy elektrónových prechodov v molekulách



Obrázok 1 Schematické znázornenie molekulových orbitálov, prechodov a absorpčných vlnových dĺžok. Upravené z [8]

U väčšiny organických molekúl, ktoré neobsahujú ťažšie atómy možno nájsť energetické hladiny odpovedajúce väzbovým molekulovým orbitálom  $\sigma$ ,  $\pi$  a neväzbovým  $n$  orbitálom. Po absorpcii UV (ultrafialového žiarenia) alebo viditeľného žiarenia môže dôjsť k excitácii elektrónu z niektorých obsadených hladín orbitálov do niektorých neobsadených protiväzbových orbitálov  $\sigma^*$  alebo  $\pi^*$ . Elektrónovým prechodom sa molekula zo základného stavu dostane do excitovaného stavu s vyššou energiou, ktorá sa prejavuje v absorpčnom páse molekuly. Hladina absorpčného pásu je vlastne množstvo energie, ktorá je potrebná na prenos do excitovaného stavu molekuly. Potrebná energia elektrónových hladín rastie v poradí  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ . Nárast potrebnej energie, ktorú potrebujeme k excitácii možno vidieť na obrázku 1.

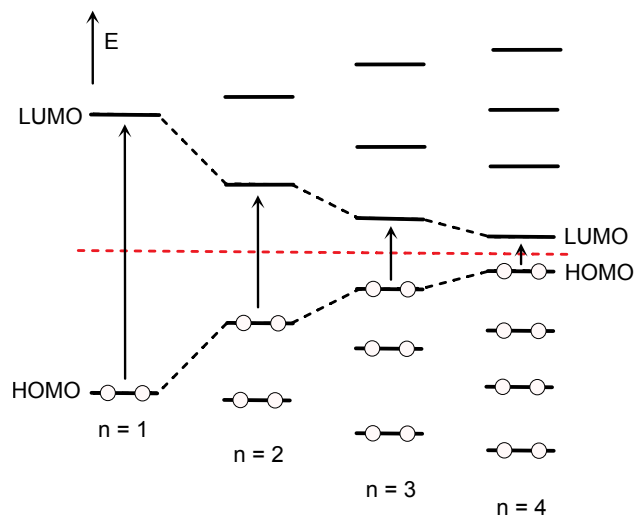
Prechod  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  vyžaduje vysokú energiu excitačného žiarenia, tento prechod sa prejavuje v UV oblasti elektromagnetického žiarenia, približne 150 nm. Tieto prechody sa nachádzajú takmer vo všetkých organických molekulách, čo znamená, že veľmi nenapovedajú o štruktúre molekuly, pretože súvisí s prítomnosťou jednoduchých väzieb.

Prechod  $n \rightarrow \sigma^*$  vyžadujú nižšiu energiu ako  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , avšak môžu sa prejavíť prechody aj v bližšej oblasti UV, ak obsahujú heteroatómy s voľným elektrónovým párom. Poloha absorpčného pásu v spektre súvisí aj s elektronegativitou heteroatómu a pevnosťou neväzbových elektrónových párov. S klesajúcou elektronegativitou sú neväzbové orbitály menej priťahované a teda vyžadujú nižšiu energiu k excitácii, čo sa prejaví posunom smerom k vyšším vlnovým dĺžkam. Napríklad v rade alkylhalogenidov  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  sa posúva absorpcia k vyšším vlnovým dĺžkam v poradí 173 nm, 204 nm, respektíve 258 nm.

Elektrónové prechody  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  sú z hľadiska luminescencie v organických molekulách najvýznamnejšie. Tieto prechody sa prejavujú v takých molekulách, ktoré majú dvojité a trojité väzby. Prechody  $\pi \rightarrow \pi^*$  sa prejavujú u všetkých nenasýtených zlúčenin. Molekuly s izolovanou dvojitou väzbou majú absorpciu pri 175 nm. Pre molekuly, ktoré obsahujú väčšie množstvo dvojitých väzieb sa absorpcia posúva k vyšším vlnovým dĺžkam. Absorpčné maximum sa výrazne posunie k vyšším UV vlnovým dĺžkam, až do viditeľnej oblasti elektromagnetického spektra pri väčšom počte konjugovaných dvojitých väzieb v molekule. Pri prechode  $n \rightarrow \pi^*$  dochádza k excitácii n protiväzbového orbitálu. Tento prechod sa prejavuje aj u molekúl, ktoré obsahujú dvojité a trojité väzby, na ktorých je aspoň jeden heteroatóm.

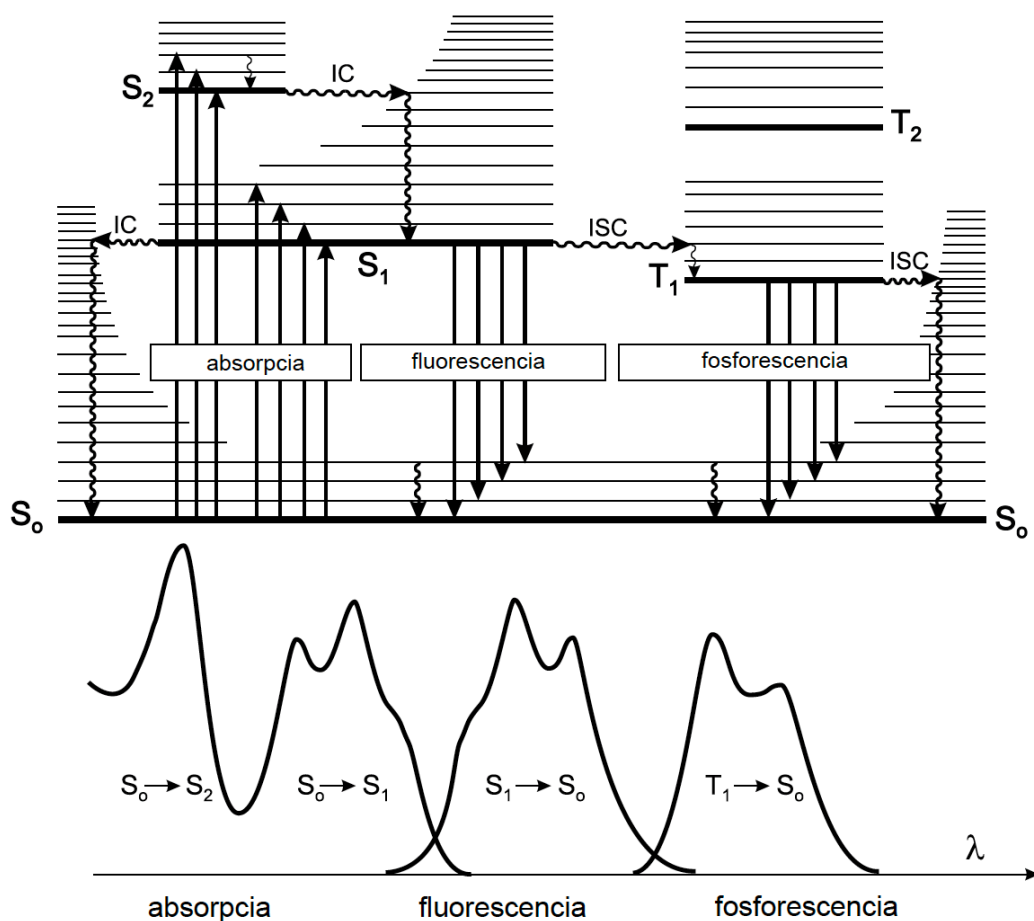
Najväčší význam pre charakteristiku absorpčných pásov organických molekúl majú HOMO (najvyšší obsadený molekulový orbitál, Highest Occupied Molecular Orbital) a LUMO (najnižší voľný molekulový orbitál, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitály. Reprezentujú elektrónový prechod do voľného orbitálu s najnižšou energiou. Energia prechodu je ovplyvnená štruktúrou molekuly a počtom dvojitých väzieb. Zatiaľ čo molekuly s izolovanou dvojitou väzbou majú absorpčné maximum pod 200 nm. Pokiaľ má molekula dve dvojité väzby a sú izolované jednou alebo viacerými metylovými skupinami, tak sa vzájomne ovplyvňujú veľmi málo. Charakteristikou sú podobné adičnému spektru ekvimolárnej zmesi dvoch látok, ktoré obsahujú dva rozličné chromofóry (funkčné skupiny v molekule, absorbujúce svetlo).

U konjugovaných systémov v molekule dochádza k delokalizácii  $\pi$  elektrónov, ktoré sú rozdelené v celom konjugovanom systéme. Z pôvodných orbitálov po konjugácii vzniká nový spoločný orbitál s odlišnými energetickými hladinami, ktorý znižuje energetický rozdiel medzi najvyšším obsadeným molekulovým orbitálom HOMO a najnižším voľným molekulovým orbitálom LUMO. Tento vplyv možno vidieť na obrázku 2. Násobnosťou dvojitých väzieb sa potrebná energia pre prechod znižuje, čo ovplyvňuje absorpčný pás molekuly, ktorý môže prechádzať až do viditeľnej časti spektra látky a teda určuje jej farbu. [8][1]



Obrázok 2 rozloženie elektrónových prechodov pre konjugované systémy. Upravené z [8]

## 2.2.2 Jablonského diagram



Obrázok 3. Perrinov-Jablonského diagram a relatívne polohy absorpčných, fluorescenčných a fosforescenčných spektier komplexnej organickej molekuly. Upravené z [9]

Jablonského diagram (obrázok 3) vyznačuje prechody organických molekúl na vyššie energetické hladiny, spôsoby excitácie a deexcitácie. Základným stavom je hladina  $S_0$ , pričom látka je v energetický výhodnom stave.

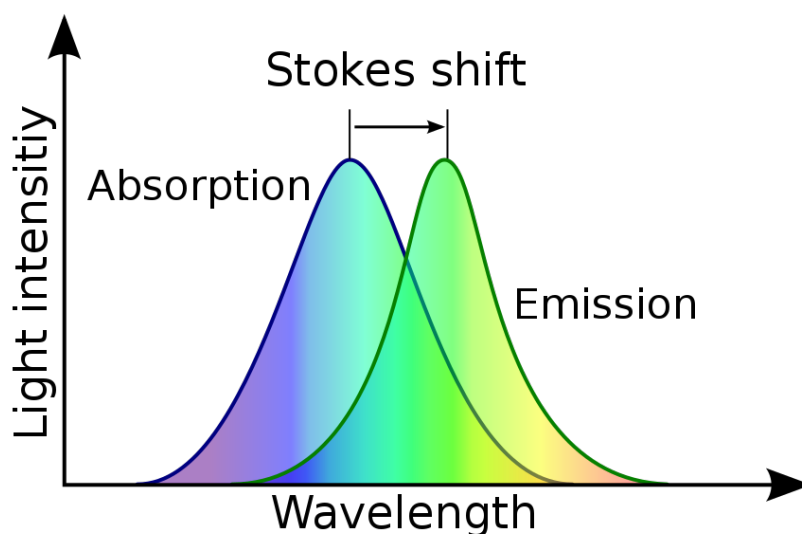
Po absorpcii elektromagnetického žiarenia ( $10^{-15}$  s) môže dôjsť k niekoľkým procesom. Lumínofor je po absorpcii žiarenia excitovaný do singletového stavu  $S_1$  alebo  $S_2$ . Pri prechode zo stavu  $S_2$  na nižší singletový stav  $S_1$  dochádza k vnútornej konverzii (Internal conversion, IC). Vnútoraná konverzia je nežiarivý prechod medzi hladinami s rovnakou energiou a rovnakou spinovou multiplicitou. Tieto prechody sú veľmi rýchle ( $10^{-11}$  s –  $10^{-9}$  s).

Po vnútornej konverzii nasleduje proces vibračnej relaxácie, čo je prechod do nižšej vibračnej hladiny, ktorý nezahŕňa zmenu elektrónovej energie. Vibračná relaxácia má dobu prechodu ( $10^{-12}$  s –  $10^{-10}$  s).

Molekula v excitovanom stave  $S_1$ , môže prejsť do základného stavu  $S_0$  za súčasnej emisie fotónu, prípadne môže dôjsť k medzisystémovej konverzii na tripletový stav  $T_1$ . Prechod medzi singletovým stavom  $S_1$  na tripletový  $T_1$  sa nazýva medzisystémový prechod (Intersystem crossing, ISC). Medzisystémový prechod je prechod medzi dvomi stavmi molekuly s tou istou energiou, ale s rôznou spinovou multiplicitou. dochádza k zmene spinovej orientácie elektrónu.

Energia tripletového stavu  $T_1$  je v porovnaní so singletovým stavom  $S_1$  nižšia. Rozdiel medzi energiami singletových a tripletových stavov sa označuje ako singlet-triplet splitting (štiepenie), S – T interval. Príčinou sú tzv. výmenné interakcie, v dôsledku ktorých sú elektróny v tripletových stavoch od seba vzdialenejšie ako v singletových stavoch, preto sa uplatňuje elektrostatické odpudzovanie rovnakých pólov. [10]

### 2.2.3 Stokesov posun



Obrázok 4. Stokesov posun; [11]

Stokesov posun predstavuje rozdiel medzi maximami absorpčného a emisného spektra. Vlnová dĺžka emitovaného svetla má nižšiu energiu ako vlnová dĺžka svetla absorbovaného. Je to spôsobené vplyvom nežiarivých procesov deexcitácie, ktoré spôsobujú stratu energie excitovanej molekuly. Tieto straty sú vibračné relaxácie, vplyv rozpúšťadla či jeho polárny charakter. Výsledkom je posun emisného spektra smerom k vyšším vlnovým dĺžkam. Tento jav opísal v roku 1852 George Gabriel Stokes. Pri experimente roztoku chinínu nechal prechádzať ultrafialovú zložku svetla roztokom, ktorý emitoval v modrej časti spektra. Tento jav opísal ako fluorescenciu. Toto zistenie sa stalo základom pri opise Stokesoveho posunu, ktorý nesie jeho meno. [9; 1]

### 2.2.4 Fluorescencia

Fluorescencia je žiarivý prechod medzi energetickými hladinami molekuly s rovnakou spinovou multiplicitou. To znamená, že pri excitácii elektrónu nedochádza ku zmene spinu elektrónu. Vyžiarenie fotónu je rýchly proces s dobou trvania v rozsahu od desiatín nanosekúnd až mikrosekúnd ( $10^{-10}$  až  $10^{-7}$  s). Vo väčšine organických molekúl odpovedá fluorescencii prechod  $S_1 \rightarrow S_0$ , hoci sa môže vyskytnúť aj prechod  $S_2 \rightarrow S_0$ . Ako je možné vidieť v Jablonského diagrame na obrázku 3, môže tiež nastať prechod z hladiny  $S_2$  na  $S_1$ . Tento prechod je vnútorná konverzia s následnou relaxáciou na hladinu  $S_1$ . Preto môže doba tohoto prechodu nadobúdať hodnoty od  $10^{-10}$  do  $10^{-7}$ s. [10]

### 2.2.4.1 Kvantový výťažok fluorescencie

Kvantový výťažok fluorescencie charakterizuje stupeň premeny absorbovaného svetla na svetlo emitované. Vyjadruje podiel fotónov emitovaných fluorescenciou k počtu fotónov absorbovaných počas procesu excitácie. Čím vyššia je hodnota kvantového výťažku, tým účinnejšie molekula reaguje na excitáciu a emituje svetlo. Kvantový výťažok môže ovplyvniť množstvo faktorov vrátane prítomnosti zhášadla, teploty, rozpúšťadla a vlastností molekúl. Molekuly ktoré majú vyšší kvantový sú vhodné pre použitie ako biologické sondy pre zviditeľnenie tkaniva v tele. Kvantový výťažok je popísaný rovnicou 1:[7]

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + \sum k_{nr}} \quad (1)$$

$Q$  je kvantový výťažok,  $\Gamma$  je rýchlostná konštanta žiarivého prechodu a  $k_{nr}$  je rýchlosť zúčastnených nežiarivých prechodov.[7][1]

### 2.2.4.2 Zhášanie fluorescencie

Zhášanie fluorescencie možno opísať ako mechanizmus, pri ktorom sa znižuje kvantový výťažok fluorescencie bez zmeny emisného spektra. Rozlišujeme *dynamické* a *statické zhášanie*, a ďalej *samozhášanie*.

*Dynamické zhášanie* nastáva vtedy, keď sa molekula v excitovnom stave zrazí s molekulou zhášadla. Po tejto kolízii dôjde k prenosu energie excitovaného stavu na zhášadlo, čím sa molekula vráti späť na základnú hladinu bez emisie fotónu. Zároveň nedochádza k chemickým zmenám luminoforu, respektíve excitovanej molekuly. Zníženie intenzity fluorescencie dynamickým zhášaním popisuje *Sternova-Volmerova* rovnica[7]

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 C_q \quad (2)$$

Kde  $F_0$  – kvantový výťažok fluorescencie v neprítomnosti zhášadla,  $F$  – rovnaký v prítomnosti zhášadla s koncentráciou  $C_q$ ,  $\tau_0$  – čas zhášania fluorescencie bez zhášadla,  $\tau$  – čas zhášania v prítomnosti zhášadla,  $k_q$  – bimolekulárna zhášacia konštanta.

Pri *statickom zhášaní* dochádza ku kontaktu fluoroforu so zhášadlom v základnom stave za vzniku nežiarivého komplexu. Vzniknutý komplex nevykazuje fluorescenciu. Najčastejšími zhášadlami sú molekulárny kyslík, jód a bróm. V prípade halogenidov dochádza k medzimolekulárnej konverzii a zmene elektrónového rozloženia, čím dochádza k zníženiu možnosti komplexu prejsť do excitovaného stavu.

*Samozhášanie* je proces samovoľného zhášania, ktorý môže vznikáť pri vysokej koncentrácii. Dochádza k migrácii energie medzi atómami tej istej látky[7][1]

### 2.2.4.3 Oneskorená fluorescencia

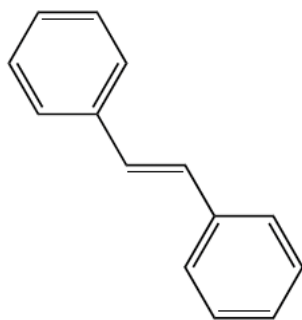
Po excitácii môže elektrón medzisystémovým prechodom prejsť do tripletového stavu, z ktorého sa späť vráti do excitovaného singletového stavu. Po spätnom prechode sa žiarivým prechodom dostane naspäť do základného stavu. Výsledkom tohto procesu je emisia, ktorá sa dobou života podobá fosforescencii (kapitola 2.2.5), jej spektrum je však zhodné so spektrom fluorescencie.[10; 1]

### 2.2.5 Fosforescencia

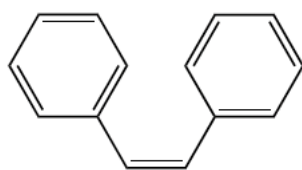
Fosforescencia je podobne ako fluorescencia jedným zo žiarivých deexcitačných procesov. Je to prechod z energeticky vyššej hladiny  $T_1$  na základnú hladinu  $S_0$ . Proces môže trvať  $10^{-6}$  až 10 s. Hlavný rozdiel medzi fosforescenciou a fluorescenciou je v čase žiarenia a zmene spinu elektrónu. Po absorpcii fotónu je doba žiarivého prechodu predĺžená vplyvom rozdielnej spinovej multiplicity. Typický prechod pre fosforescenciu je  $T_1 \rightarrow S_0$ . Pri fosforescencii možno v Jablonského diagrame (obrázok 3) vidieť prechody do excitovaného stavu a následnú medzisystémovú konverziu pri ktorej nastáva zmena orientácie spinového stavu. [10; 8]

## 2.3 Stilbény

Názov Stilbén (1,2difenyletén) je odvodený z gréckeho slova *stilbo*, čo v preklade znamená žiarivý. Stilbény sú spojené najmä s luminiscenčnými vlastnosťami. Stilbény a ich deriváty sa využívajú v mnohých odvetviach chémie, fyziky, či biológie. Ich intenzívne vlastnosti luminiscencie pripisujeme interakcii p-elektrónov konjugovanej eténovej väzby do p-orbitálov. Poznáme dva základné stereoizomerické tvary 1,2- difenyleténa a to E-stilbén, (trans-stilbén) a Z-stilbén (cis-stilbén).[5]



Obrázok 3 Trans-stilbén [5]



Obrázok 4 Cis-stilbén[5]

Tvar týchto stereoizomérov naznačuje ich rozličné fyzikálno-chemické vlastnosti. Za zmienku stojí ich teplota topenia. Cis-stilbén má pre jeho sterické obmedzenie nižšiu stabilitu, a teda jeho teplota topenia je výrazne nižšia ako u trans-stilbénu. Jeho sterické interakcie vytláčajú aromatické kruhy z roviny a bránia konjugácii, čím je jeho teplota topenia cca 6 °C. Trans-stilbén je pevná kryštalická látka, ktorá sa topí až pri teplote okolo 125 °C. Stilbény majú širokú škálu využitia a použitia, napríklad sa používajú na výrobu priemyselných farbív, farbivových laserov, optických zjasňovačov, luminoforov, scintilátorov a iných materiálov. Zohrávajú čoraz dôležitejšiu úlohu vo fotofyzikálnych, fotochemických, biofyzikálnych a biomedicínskych štúdiách.[5; 12]

### 2.3.1 Metódy prípravy stilbénov

Existuje množstvo spôsobov prípravy stilbénových derivátov. Nasledujúci text popisuje osem základných metód pre tvorbu stilbénovej jednotky.

*Aldolová kondenzácia* je reakcia aromatického aldehydu s aktívnym methylarénom alebo s kyselinou fenyloctovou, umožňujúca pripraviť substituované stilbény.[5]

*Metóda Siegrist* má často nižší výťažok v porovnaní s inými metódami, ale je vysoko selektívna. Táto metóda je veľmi výhodná pri príprave špecifických izomérov. Reakcia spočíva v interakcii aromatických aldehydov s kyselinou fenyloctovou za prítomnosti bázičkových

katalyzátorov. Vzniká karboanion, ktorý je trojväzbový uhlík a má záporný náboj, ktorý potom reaguje s karbonylovou skupinou na aldehyde. [13]

*Heckova reakcia*, tiež známa ako Mizoroki-Hecková reakcia, je typ reakcie, pri ktorej reaguje nenasýtený halogenid (vinylchlorid) s alkénom za prítomnosti silnej zásady a Pd katalyzátoru. Táto reakcia má často dobrú čistotu produktu. [14; 15]

*Negeshi–Stille* reakcia sú v organickej chémii dve významné metódy tvorby väzieb uhlík-uhlík. Tieto metódy zahŕňujú kovom katalyzované krížové párovanie, kde obvykle paládium hra kľúčovú úlohu v mechanizme reakcií. Negeshiho reakcia zahŕňa reakciu medzi organozinkom a alkenyl-aryl-halogenidom alebo reakciu medzi *triflátom*, známy aj pod systematickým názvom *triflourmethansulfonát* (OTF). *Stilleho reakcia* je veľmi podobná ako Negeshi, len namiesto organozinku reaguje organocín [16; 17]

*Barton–Kellogg–Staudingerová reakcia*, je sekvenčná reakcia, ktorá kombinuje reakciu medzi thioketómom a diazozmesou za vzniku thioéteru, ktorý následne vedie k vzniku karbénového medziproduktu. Vzniknutý medziprodukt sa následne konvertuje na alkén za účasti fosfinového činidla. [5]

*McMurryho reakcia*, je metóda, ktorá sa používa na tvorbu alkénov z aldehydov a ketónov za použitia titanového činidla (napr. titánové halogenidy).

*Perkinová reakcia* je klasická metóda, ktorá zahŕňa kondenzáciu aromatického aldehydu s anhydridom kyselín v prítomnosti alkalických solí.

*Wittigova reakcia* je reakcia aldehydu alebo ketónu s trifenylfosfoniolidom za vzniku alkénu a oxidu trifenylfosfínu. Reakcia bola objavená v roku 1954, a opísal ju *Georg Wittig* vo svojej publikácii s názvom *Über triphenyl-phosfin-methylene als olefinbildende Reagenzien*, v preklade z nemčiny O trifenyl-fosfin-metylénoch ako olefinotvorných činidlách. Wittigova reakcia sa ukázala ako univerzálna metóda prípravy substituovaných stilbénov. Táto reakcia nie je citlivá na atmosférický kyslík, čo umožňuje lepšie experimentálne metódy prípravy stilbénov. Táto metóda poskytuje trans-izomery v rámci stereologickéj reakcie a výbornú selektivitu cis-izomérov, ktoré majú nižšiu rozpustnosť v reakčnom rozpúšťadle.

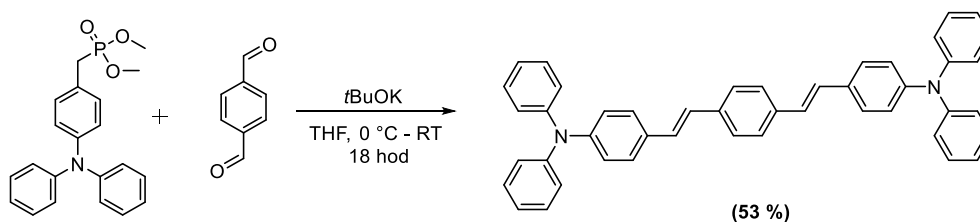
*Horner–Wadsworth–Emmonsova reakcia* je modifikovaná Wittigova reakcia, ktorá má prevažne výtazok E-alkénov. Táto reakcia prebieha so stabilizovaným fosfátovým karboaniónom a aldehydom, prípadne ketómom za vzniku selektívnych E-alkénov. V roku 1958 Horner publikoval modifikovanú wittigovú reakciu s použitím fosfonátových stabilizovaných karbanínov.

*Wadsworth a Emmons* túto reakciu ďalej upravili a rozšírili jej definíciu. Fosfonátom stabilizované karboanióny sú v porovnaní s fosfónium ylidmi používanými vo Wittigovej

reakcii viac nukleofilné a zásadité. Na rozdiel od fosfónium ylidov sa môžu fosfonátom stabilizované karbanióny podrobiť alkylácii. Vedľajší produkt dialkylfosforečnanej soli sa dá jednoducho odstrániť pomocou vodnej extrakcie. [5]

### 2.3.2 Príprava 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl)benzénu (DPA–DSB)

Syntéza 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl)benzénu (DPA–DSB) prebieha pomocou Horner-Wadsworth-Emmonsovej reakcie, výhodnej na selektívne výťažky. Reakcia prebiehala v prítomnosti terciárneho butoxidu draselného (*t*-BuOK). Reakcia prebiehala v bezvodnom tetrahydrofurane (THF). Namiesto Wittigového činidla sa používa fosfátovaný ester. Reakcia prebieha za vzniku fosfonatového ylidia, ktorý sa následne používa na tvorbu alkénov. Pri stave ylidia má uhlík, na ktorom je naviazaný vlastnosti nukleofilu.



Obrázok 5 schéma prípravy DPA–DSB upravené z [18]

Pri syntéze DPA–DSB bol použitý komerčný tereftaldehyd a dimethyl [4(difenylamino)benzol]fosfonát, ktorý bol pripravený viackrokovou syntézou z počiatočného 4-(difenylamino)benzaldehyd. DO 250 ml trojhrdlovej banky, ktorá bola opatrená teplomerom a prívodom dusíka, bolo pridané 4,37 g 4(difenylamino)benzyl]fosfonátu spolu so 40 ml THF (tetrahydrofurán). Zmes bola ochladená na  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po pridaní THF bola zmes miešaná 10 min a potom sa v priebehu 15 min postupne pridával roztok tereftaldehydu v celkovom množstve 0,63 g, rozpustenom v 10 ml THF. Po pridaní tereftaldehydu bola odstránená chladiaca kúpeľ a zmes bola miešaná po dobu 18 hodín pri laboratórnej teplote. Reakcia bola ukončená pridaním 50 ml vody. Vylúčené kryštály boli trikrát filtrované na Büchnerovom lieviku. Celkový výťažok bol 1,44 g, čo predstavuje 53 %.[18]

### 2.3.3 Charakteristika DPA–DSB

Molekula 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl)benzén, skrátene DPA–DSB, je známa zlúčenina, ktorá je schopná dvojfotónovej absorpcie (two-photon absorption, TPA) a zároveň má vysoký výťažok bežnej fluorescencie. Dvojfotónová absorpcia je schopnosť látky

absorbovať dva fotóny s rovnakou (degeneratívna TPA) alebo s rozličnou energiou (nedegeneratívna TPA), ktoré môžu excitovať látku na vyššiu energetickú hladinu. Tento jav má množstvo využití v medicíne, výrobe čipov, 3D polymerizácii apod. DPA–DSB má tendenciu ľahko kryštalizovať, čo vedie k tvorbe diskontinuálnych kryštálov. Molekula má planárnu štruktúru, je usporiadaná v tvare (D- $\pi$ -D), čo znamená že donorovou jednotkou je trifenylamín a konjugovaný mostík pozostáva z fenylnových vinylénov, ktoré majú trans konfiguráciu dvojitéch väzieb. Tento centrálny reťazec je ďalej substituovaný fenylovými jadrami, ktoré zabraňujú interakcii medzi sebou v tuhom stave, a tým obmedzujú zhášanie fluorescencie v tuhom stave. Pre jej problémy so spätnou kryštalizáciou v alkohole bola syntetizovaná molekula 2,5,2',5'-tetra(4'-N,N-difenylamino-styryl)bifenyl TSB-DSB, ktorá sa skladá z dvoch molekúl DPA–DSB, ktoré sú spojené v centre molekuly cez väzbu na substituovaných fenylloch. [19; 20]

### **3 Experimentálna časť**

#### **3.1 Použité materiály**

Materiály pre potrebnú experimentálnu časť boli dodané z Katedry polygrafie a fotofyziky a Ústavu organickej chémie a technológie Univerzity Pardubice. Ide o papier APCO, farbu SunChemical Pantone Transparent White, E/P lacquer 814-806 a Stilbén DPA–DSB.

##### **3.1.1 Papier APCO**

Papier APCO (APCO paper) je typ papiera, ktorý je špecifikovaný v kontexte noriem, ako je ISO 2846, pre štandardizované testovanie tlačových farieb. APCO je skratka pre "Approved Paper for Color Offset" čo znamená schválený papier pre farebnú ofsetovú tlač. Neobsahuje optické zjasňovače (optical brightening agent, OBA) ,čo zároveň spôsobuje neutrálnu farbu. Papier je vyrobený tak, aby mal konzistentné, spoľahlivé a reprodukovateľné výsledky pri normovanej tlači. Papier APCO bol vyvinutý spoločnosťou IGT v spolupráci s skupinou ISO TC130-WG4. [21][22]

##### **3.1.2 Farba SunChemical Pantone Transparent White**

SunChemical Pantone Transparent White je ofsetová špeciálna transparentná farba, ktorá sa využíva v tlači pre jej požadovanú priehľadnosť a špecifické farebné efekty. Táto farba je bežne používaná k zvýšeniu jasnosti iných Pantone priamych farieb a k dosiahnutiu jemnejších odtieňov. [23]

##### **3.1.3 Flexotlačová farba 816-891**

Flexotlačová farba E/P Lacquer je transparentná farba na báze epoxidových a fenolových živíc rozpustených vo vhodnom rozpúšťadle. Pri práci výrobca METLAC Spa odporúča ochranné prostriedky. Farba je určená na povrchovú úpravu materiálov.

##### **3.1.4 Stilbén DPA–DSB**

Charakteristika použitého stilbénu pre účely tejto bakalárskej práce je bližšie popísaná v kapitole 2.3.3.

## 3.2 Použité prístroje

### 3.2.1 Aminco Bowman Series 2

Na meranie emisných a excitačných fluorescenčných spektier bol použitý jednozväzkový spektrofluorimeter Aminco Bowman Series 2. Zdrojom žiarenia je 150W xenónová výbojka. Merateľný rozsah spektrofluorimetru je v rozmedzí vlnových dĺžok 180–850 nm. Ďalej tiež umožňuje meranie polarizovaných fluorescenčných spektier. Intenzita meraného signálu je optimalizovaná zmenou napätia na fotonásobiči, čím dochádza k zosilneniu detegovaného signálu emisie. [24]



Obrázok 6. Aminco-Bowman series 2

### 3.2.2 HunterLab UltraScan VIS

HunterLab UltraScan VIS je spektrofotometer určený na meranie farebných vlastností materiálov. Spektrofotometer umožňuje meranie v celom rozsahu ľudským okom vnímaných farieb. Prístroj meria odrazivé aj transparentné materiály. Splňa smernice CIE, ASTM a USP pre presné meranie farieb. UltraScan VIS s rozsahom vlnových dĺžok 360 až 780 nm meria celý spektrálny rozsah farieb vnímaných ľudským okom. Prístroj disponuje integračnou guľou, ktorá umožňuje meranie difúznej reflektancie s 8° geometriou.. Zdroj, xenónová výbojka, má dlhú životnosť a simululuje osvetlenie D65, ktoré sa dá v nastaveniach meniť. Ultrascan dokáže merať transmitanciu, reflektanciu, súradnice farieb podľa štandardov CIE, ako aj farebnú odchýlku. Bibliografie[25]



Obrázok 7. HunterLab Ultrascan VIS

### 3.2.3 Q-SUN Xe-1-B Xenon Test Chamber

Prístroj je skúšobná komora, ktorá pomocou žiarenia lampy urýchľuje starnutie vzoriek, čím simuluje starnutie na slnku. Zdrojom žiarenia je xenónová výbojka. Na simuláciu rôznych prostredí sa používajú filtre. Napríklad na simuláciu svetla v interiéri slúži 420 nm filter, na simuláciu denného svetla 340 nm filter, alebo špeciálne filtre určené pre rôzne priemyselné odvetvia. Je tiež možné nastaviť skúšobné cykly, v ktorých sa striedajú intervaly svetla a tmy pre rôzne časy merania. Teplotu čierneho panelu možno regulovať v rozsahu od 45 do 90 °C. Intenzitu žiarenia možno meniť v závislosti od typu použitého UV snímača a filtra. [26]



Obrázok 8. Q-SUN Xe-1-B

### 3.2.4 Elcometer 4340

Elcometer 4340 je automatický motorizovaný aplikátor tenkej vrstvy filmu na prípravu širokej škály vzoriek produktov, vrátane membránových prípravkov Li batérií (LIB), farieb, lakov, kozmetiky, lepidiel atď. S úplnou konzistenciou a reprodukovateľnosťou sa používa na potlač rôznych substrátov vrátane kontrastných tabúl, ocelových plechov, plastových fólií a skla. Všetky modely Elcometer 4340 majú 11 prednastavených priečných rýchlostí od  $0,5$  do  $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  a nastaviteľnú dĺžku zdvihu s rýchlopínacím systémom. Má taktiež nastaviteľný pojazd s "dorazom" na konci pohybu.[27]



Obrázok 9. Elcometer 4340

### 3.3 IGT Amsterdam 2

IGT Amsterdam 2 je plne automatizované skúšobné zariadenie na tlačiteľnosť materiálov, používaný na hodnotenie kvality tlače a vlastností rôznych materiálov, atramentov a farieb. IGT tester je schopný vykonávať široké spektrum testov vrátane hodnotenia farebnej zhody, hustoty, lesku, odolnosti voči opotrebeniu a chemickým látkam, či prerážanie farby papierom. [28]

### 3.4 Experimentálny postup

Pre túto prácu boli zvolené dva typy tlačových farieb podľa typu aplikácie a princípu schnutia, do ktorých bol ručne dispergovaný stilbén DPA–DSB. Pri práci boli použité ochranné prostriedky a to ochranný plašť, nitrilové rukavice a ochranné okuliare. Boli stanovené experimentálne hmotnostné koncentrácie a to 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 hm. %, ktoré boli

prípravované zo zásobného roztoku o 0,5 hm. % a následne riedené čistou farbou pre dosiahnutia požadovanej koncentrácie. Navážka bola navážaná na analytických váhach pre zásobný koncentrát. Hmotnosť stilbénu DPA–DSB bola 0,252 g pre obe zásobné tlačové farby. Ofsetová farba bola pri príprave zahriatá na 35 °C, kvôli zníženiu viskozity a lepšej manipulácii pri navažovaní na požadované koncentrácie. Na rozdiel od ofsetovej farby, príprava flexotlačovej farby prebiehala bez špecifikácií. Pri príprave farieb boli používané analytické váhy pre presné návažky koncentrácií. Navažovanie prebiehalo nasledujúcim postupom. Do pripravených nádob sa najprv navážil zasobný koncentrát, a po stanovení návažky koncentráту bola postupne pridaná farba pre dosiahnutie požadovanej koncentrácie. Pripravená farba bola miešaná ručne po dobu 10 min.

Tabuľka 1. Navážené hodnoty pre ofsetovú a flexotlačovú farbu

Hm. %	Navážka zásobnej ofsetovej farby [g]	Hm. %	Navážka zásobnej flexotlačovej farby [g]
0,5	10	0,5	10
0,1	2	0,1	2
0,05	1,023	0,05	1,011
0,01	0,207	0,01	0,206
0,005	0,119	0,005	0,108

Pripravené farby boli nanosené na papier APCO formátu A4 pomocou aplikátoru Elcometer 4340 a skúšobného zariadenia IGT Amstardam 2. Na prístroji Elcometer 4340 boli pripravené vzorky pre flexotlačovú farbu. Na papier bola nanosená tenká vrstva farby s použitím nanášacej špirály 4  $\mu\text{m}$ . Na prístroji IGT Amstardam 2 boli pripravené vzorky pre ofsetovú farbu. Na vzorkách bola snaha dosiahnuť konštantné plošné pokrytie  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ , čo odpovedá približnému nánosu 2  $\mu\text{m}$ . Z každej koncentrácie boli pripravené 4 hárky, ktoré boli následne ponechané schnúť po dobu 48 hodín laboratórnej teploty.

Pripravené vzorky boli nastrihané na veľkosť  $3 \times 3 \text{ cm}$  pre dve sady vzoriek, ktoré sa následne vložili do prístroja Q-sun Xe-1-B. Prístroj bol prednastavený na 2 hodiny, teplota čierneho panelu bola nastavená na  $60^\circ\text{C}$  a intenzita ožiarenia pre filter 420 nm bola  $1,1 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$  a pre 340 nm filter  $0,51 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ , ktoré boli nastavené podľa normy ČSN EN ISO 4892-2. [29] Čas expozície bol určený na základe predbežných testov svetlostálosti (viď kapitola 4.1) s tým, že bol pre oba filtre rovnaký. Filter 420 nm simuluje spektrálne žiarenie v interiéri (indoor filter). Filter 340 nm simuluje vonkajšie žiarenie (outdoor), ktoré obsahuje aj UV zložku žiarenia. Vzorky boli odoberané z prístroja v časovom intervale 15 minút, z každej koncentrácie sa odložila jedná vzorka. Test sa vykonával vzájomne na dvoch zariadeniach Q-sun Xe-1-B na Katedre polygrafie a fotofyziky a Katedre anorganickej technológie.

Po starnutí boli vzorky merané na sprektrofluorometri Aminco-Bowman series 2, kde boli na základe predbežných meraní určené excitačné a emisné maxima kriviek. Maximum excitácie bolo určené na 421 nm. Emisné spektrum bolo získané nastavením excitačného monochromátora na maximum excitácie 421 nm. Následným meraním emisie sme stanovili maximum emisie 490 nm. Nastavenie signálu fotonásobiča prebiehalo automaticky. Optimálna hodnota napätia na fotonásobiči bola stanovená na 375 V, výstupná štrbina monochromátora bola 4 nm. Vzorky boli merané trikrát z čoho sa spravil aritmetický priemer výsledkov.

Meranie farebnosti vzoriek sa vykonávalo na spektrometri HunterLab Ultrascan VIS v programe EZMQC. Vzorky boli merané 2° pozorovateľom a simulácii osvetlenia D50, kde sme určili reflexné spektrá, hodnoty súradníc  $L^*a^*b^*$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$ . Pred samotným meraním bol prístroj kalibrovaný na Blackbox (čierná komora) a na referenčnú bielu farbu. Každá vzorka bola automaticky meraná 5-krát, z čoho sa spravil aritmetický priemer výsledkov.

## 4 Výsledky a diskusia

### 4.1 Diskusia k experimentálnemu postupu

Po prvotnej kontrole vzoriek bolo zistené, že flexotlačové vzorky, ktoré boli tlačené na stroji Elcometer 4340, nemajú fluorescenciu homogénnu po celom povrchu. Vzorky mali výrazne zhoršenú homogenitu povrchu. Je možné usúdiť, že stilbén DPA–DSB bol vo flexotlačovej farbe 816-891 nedostatočne dispergovaný. Z tohto dôvodu bola pripravená ďalšia sada farieb, ktorá bola homogenizovaná za použitia hriadeľového miešadla (Heidolph Hei-TORQUE Precision 100). Zmes bola miešaná po dobu cca 20 min pri rýchlosti otáčok 400 rpm. Novo pripravené vzorky vykazovali obdobný problém s homogenitou. Spätnou kontrolou prístroja Elcometer bolo zistené, že príčinou nehomogénnej tlače bola podložka, ktorá kopírovala svoj povrch v priebehu tlače, čím zapríčinila deformáciu povrchu papiera.

Pri prvotných vzorkách farieb po zaschnutí bolo cieľom zistiť rozsah merania pre urýchlene starnutie v prístroji Q-sun.Xe-1-B. Preto boli pripravené dva experimenty pre počiatočné zistenie rozsahu merania vzoriek. V prvom experimente sa nechali vzorky exponovať žiarením s filtrom 420 nm v šiestich intervaloch po 30 minút, aby bol zistený približný pokles fluorescencie pre ďalšie stanovenie doby starnutia. Po prvom intervale nevykazovali najnižšie koncentrácie žiadnu fluorescenciu pod UV lampou. Najvyššia koncentrácia (0,5 hm. %) spočiatku nevykazovala výraznejší pokles intenzity florescencie. Po dvoch hodinách (4 cykly expozície) bolo voľným okom vidieť minimálnu intenzitu fluorescencie pod UV lampou. Na základe zistených faktov pri vyššie uvedenom experimente, sa rozhodlo, že doba expozície bude 2 hodiny, rozdelené na 8 intervalov po 15 minút pre 340 nm a 420 nm filter.

Tabuľka 2. hodnotenie fluorescence voľným okom po ožiarení UV lampou

Filter	hm. %	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	105 min	120 min
420 nm	0,5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	–
	0,1	✓	✓	✓	✓	–	×	×	×
	0,05	✓	✓	✓	✓	×	×	×	×
	0,01	✓	–	–	×	×	×	×	×
	0,005	✓	×	×	×	×	×	×	×
340 nm	0,5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	–	–
	0,1	✓	✓	✓	–	×	×	×	×
	0,05	✓	✓	✓	×	×	×	×	×
	0,01	✓	–	×	×	×	×	×	×
	0,005	×	×	×	×	×	×	×	×

legenda znakov: ✓ výrazná fluorescencia; – nevýrazná fluorescencia; × žiadna fluorescencia

Po zistení voľným okom, sme sa rozhodli, že výsledné merania budú prebiehať do 2 hodín, čo prezentujeme časovými úsekmi po 15 min.

## 4.2 Výsledky fluorescence pre ofsetovú farbu

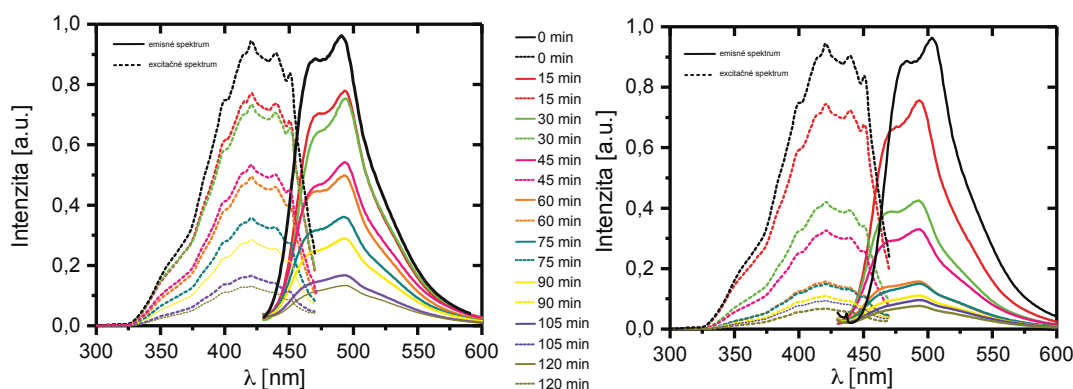
Ofsetová farba, tlačaná na IGT Amsterdam 2, po úplnom zaschnutí nevykazovala výraznejšiu luminiscenciu, preto bola z ďalších experimentov štúdia urýchleného starnutia vylúčená. Zmeny v intenzite fluorescence možno vyčítať z reflektančných spektier v kapitole 4.1.3 na (obrázok 15), kde je vidieť, že ofsetová farba po zaschnutí vykazovala minimálnu fluorescenciu vo vyšších hm. %. V porovnaní s flexotlačovou farbou (obrázok 16) je vidieť značný rozdiel v spektrálnej výške reflektancie pri 510 nm oproti ofsetovej farbe. Zmeny možno pripísať rozdielnemu princípu schnutia týchto farieb. Flexotlačová farba zasychá odparením rozpúšťadla, zatiaľ čo pri schnutí ofsetovej farby dominuje reakcia so vzdušným kyslíkom (oxypolymerizácia). Pri oxypolymerizácii reaguje vzdušný kyslík s rastlinnými olejmi. Reakčné centrum reakcie je na uhlíku v blízkosti dvojitej väzby v reťazci nenasýtených mastných kyselín nazývaný alylový uhlík. Energia, ktorá je potrebná na reakciu je 335 kJ pre jednu izolovanú dvojnú väzbu. S násobnosťou izolovaných dvojných väzieb potrebná energia na reakciu klesá, napríklad pre dve izolované dvojnú väzby je to 289 kJ, pre tri 167 kJ. Energia je dodaná napríklad žiarením či teplom. Počas procesu sa najprv tvorí peroxoradikál, čo je vysoko reaktívna molekula obsahujúca kyslík. Tento peroxoradikál následne reaguje a vytvára hydroperoxid, ďalšiu nestabilnú molekulu. Hydroperoxid sa rýchlo rozkladá, čo vedie k vzniku rôznych radikálov. Tieto radikály sú vysoko reaktívne a spôsobujú zosieťovanie molekúl

rastlinného oleja, čím sa zvyšuje jeho viskozita a tuhosť až vzniká flexibilný film. K urýchleniu reakcie môžu dopomôcť sušidlá, ktoré sú pridávané do farieb pri výrobe. [30]

Je možné predpokladať, že schnutie ofsetovej farby mechanizmom oxypolymerizácie prispieva k zhášaniu fluorescence stilbénu.

### 4.3 Výsledky fluorescence flexotlačovej farby po urýchlenom starnutí

Táto kapitola je venovaná experimentálnym výsledkom pre flexotlačovú farbu, tlačенú na Elcometri 4340 . Boli pripravené grafy, na ktorých je vidieť závislosť excitačných a emisných spektier fluorescence DPA–DSB na čase expozície v prístroji Q-sun-Xe-B, s dvoma filtermi a to indoor 420 nm filtrom a outdoor 340 nm. Všetky vzorky boli merané v rozsahu od 300 do 600 nm pri nastavení 375 V na fotonásobiči, excitačný monochrómator bol nastavený na 420 nm a emisný 490 nm, štrbina 4 nm. Výsledky sú uvedené v tabuľkách 3,4,5,6,7.

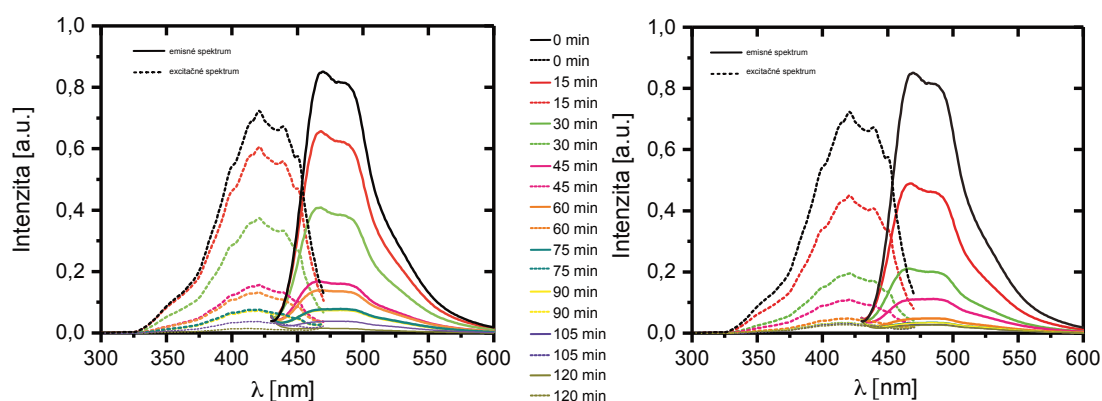


Obrázok 10. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtermi. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,5 hm. %

Flexotlačové farby s prídavkom DPA–DSB 0,5 hm. %, na ktorých bol sledovaný pokles intenzity fluorescence po dobe ožiarenia. Štandard (farba bez expozície v Q-sun Xe-1-B) mal pre obe sady excitačné maximum pri 420 nm a hodnota intenzity (v a.u.) bola 9,4458. Emisné maximum bolo pri 503nm a hodnota intenzity a.u. bola 9,6383.

Tabuľka 3. hodnoty Excitačných a emisných maxim a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,5 %

Čas ožiarenia [min]	Excitačné 420 nm		Emisné 420 nm		Excitačné 340 nm		Emisné 340 nm	
	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]
0	0,9445	420	0,9638	503	0,9445	420	0,9638	503
15	0,7712	421	0,7790	493	0,7442	420	0,7572	493
30	0,7354	421	0,7536	494	0,4201	420	0,4255	493
45	0,5320	420	0,4991	493	0,3261	422	0,3300	493
60	0,4932	420	0,4912	493	0,1571	421	0,1576	494
75	0,3564	421	0,3611	493	0,1489	421	0,1500	494
90	0,2859	420	0,2891	493	0,1083	421	0,1108	494
105	0,1659	421	0,1676	493	0,0940	420	0,0957	494
120	0,1314	421	0,1333	494	0,0682	420	0,0758	492

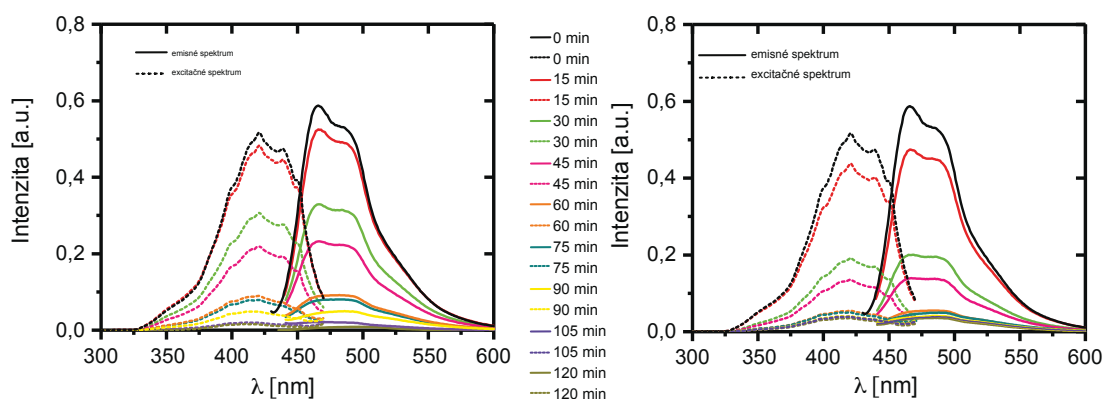


Obrázok 11. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-I-B s filterami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,1 hm. %

Flexotlačové farby s prídavkom DPA–DSB 0,1 hm. %, na ktorých bol sledovaný pokles intenzity fluorescencie po dobe ožiarenia. Štandard mal pre obe sady excitačné maximum pri 420 nm a hodnota intenzity a.u. bola 7,2259. Emisné maximum bolo pri 503 nm a hodnota intenzity a.u. bola 8,5104.

Tabuľka 4. hodnoty excitačných a emisných maxim a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,1 %

Čas ožiarenia [min]	Excitačné 420 nm		Emisné 420 nm		Excitačné 340 nm		Emisné 340 nm	
	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]	intenzita [a.u.]	$\lambda$ [nm]
0	0,72259	420	0,85104	470	0,72259	420	0,85104	470
15	0,6041	421	0,6572	468	0,4461	421	0,4884	470
30	0,37366	421	0,408	468	0,1956	420	0,2111	466
45	0,156	420	0,1673	465	0,1090	420	0,1112	480
60	0,1319	420	0,1390	469	0,0475	421	0,0479	478
75	0,0762	420	0,0772	470	0,04721	419	0,0348	480
90	0,0642	420	0,0653	470	0,0340	419	0,346	480
105	0,0371	421	0,0375	470	0,0320	420	0,0280	480
120	0,0137	421	0,0153	471	0,0272	419	0,0263	480

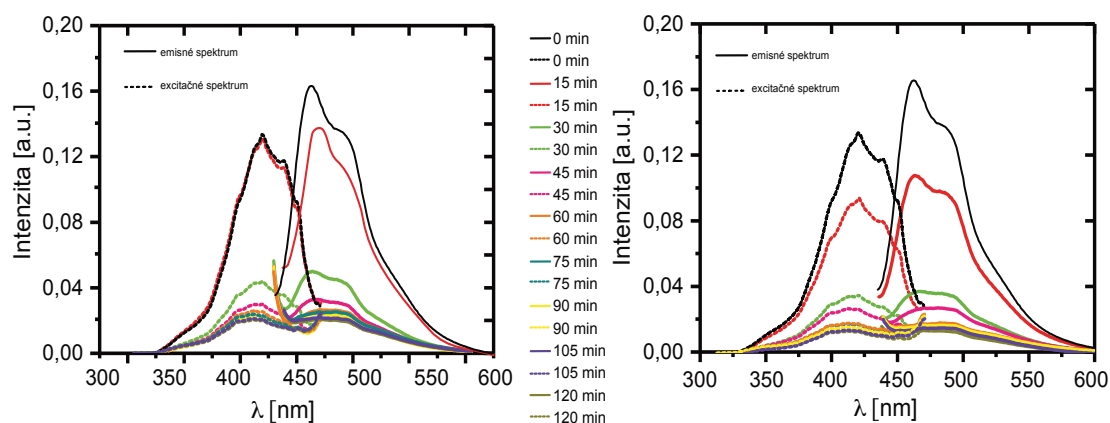


Obrázok 12. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-I-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,05 hm. %

Flexotlačové farby s prídavkom DPA–DSB 0,05 hm. %, na ktorých bol sledovaný pokles intenzity fluorescencie po dobe ožiarenia. Štandard mal pre obe sady excitačné maximum pri 421 nm a hodnota intenzity a.u. bola 0,5163. Emisné maximum bolo pri 466 nm a hodnota intenzity a.u. bola 0,5871.

Tabuľka 5. hodnoty excitačných a emisných maxim a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,05 %

Čas ožiarenia [min]	Excitačné 420 nm		Emisné 420 nm		Excitačné 340 nm		Emisné 340 nm	
	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]
0	0,5163	421	0,5871	466	0,5163	421	0,5871	466
15	0,4823	421	0,5249	466	0,4383	421	0,4746	466
30	0,3064	421	0,3293	466	0,1903	420	0,1996	466
45	0,2182	420	0,2324	466	0,1356	420	0,1396	467
60	0,0894	420	0,0904	472	0,0541	420	0,0493	490
75	0,0791	421	0,0797	471	0,0502	420	0,0481	488
90	0,0487	420	0,0474	474	0,0404	420	0,0410	485
105	0,0299	421	0,0321	473	0,0388	420	0,0390	487
120	0,0191	421	0,0206	472	0,0354	420	0,0357	485

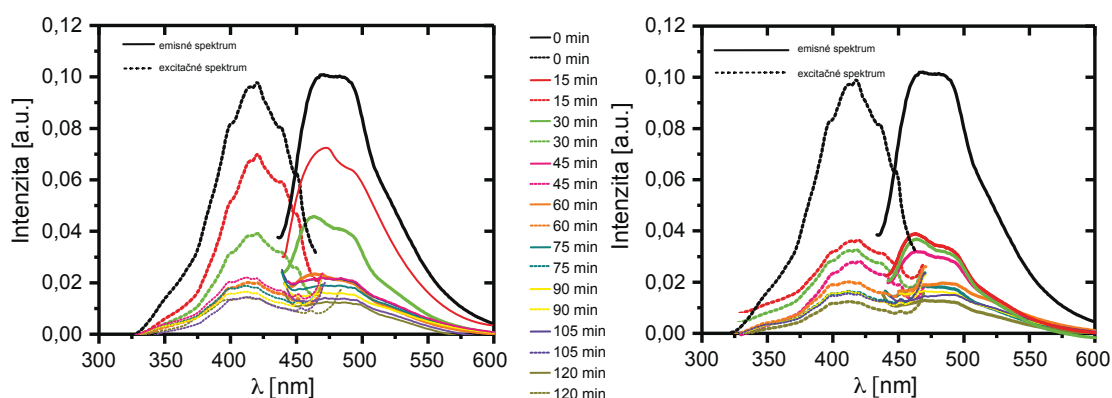


Obrázok 13. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,01 hm. %

Flexotlačové farby s prídavkom DPA–DSB 0,01 hm. %, na ktorých bol sledovaný pokles intenzity fluorescencie po dobe ožiarenia. Štandard mal pre obe sady excitačné maximum pri 421 nm a hodnota intenzity a.u. bola 0,1305. Emisné maximum bolo pri 464 nm a hodnota intenzity a.u. bola 0,1575.

Tabuľka 6. hodnoty excitačných a emisných maxim a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,01 %

Čas ožiarenia [min]	Excitačné 420 nm		Emisné 420 nm		Excitačné 340 nm		Emisné 340 nm	
	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]
0	0,1305	421	0,1575	464	0,1305	421	0,1575	464
15	0,1287	421	0,1298	463	0,0930	420	0,1076	463
30	0,0433	421	0,0497	464	0,0343	421	0,0368	468
45	0,0292	421	0,0323	465	0,0263	413	0,0269	470
60	0,0248	420	0,0275	463	0,0174	414	0,0176	482
75	0,0228	421	0,0248	463	0,0172	414	0,0168	483
90	0,0212	420	0,0231	463	0,0169	413	0,0159	471
105	0,0207	421	0,0227	463	0,0148	414	0,0151	470
120	0,0180	421	0,0199	464	0,0126	412	0,0136	470



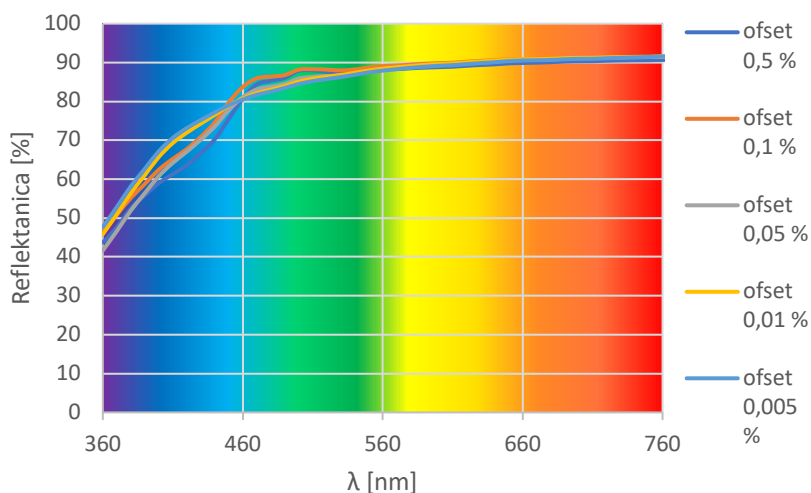
Obrázok 14. závislosť excitačných a emisných spektier na dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B s filtrami. Vľavo 420 nm filter, vpravo 340 nm filter o 0,005 hm. %

Flexotlačové farby s prídavkom DPA–DSB 0,01 hm. %, na ktorých bol pozorovaný pokles intenzity fluorescencie po dobre ožiarenia. Štandard mal pre obe sady excitačné maximum pri 421 nm a hodnota intenzity a.u. bola 0,0979. Emisné maximum bolo pri 475 nm a hodnota intenzity a.u. 0,1015.

Tabuľka 7. hodnoty excitačných a emisných maxím a intenzity pre hmotnostnú koncentráciu 0,005 %

Čas ožarenia [min]	Excitačné 420 nm		Emisné 420 nm		Excitačné 340 nm		Emisné 340 nm	
	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]	intenzita [a.u.]	λ [nm]
–	0,0979	420	0,1015	470	0,0979	420	0,1015	470
0	0,0695	421	0,0754	473	0,0341	421	0,0389	471
15	0,0392	421	0,0457	474	0,0291	421	0,0319	473
30	0,0219	420	0,0231	470	0,0231	420	0,0242	484
45	0,0199	420	0,0202	463	0,0193	420	0,0195	473
60	0,0186	421	0,0189	475	0,0184	421	0,0187	478
75	0,0180	420	0,0185	478	0,0179	419	0,0183	479
90	0,0179	421	0,0181	474	0,0166	420	0,0179	477
105	0,01654	421	0,0173	471	0,0161	418	0,0165	476
120								

#### 4.4 Reflektančné spektrum ofsetovej farby

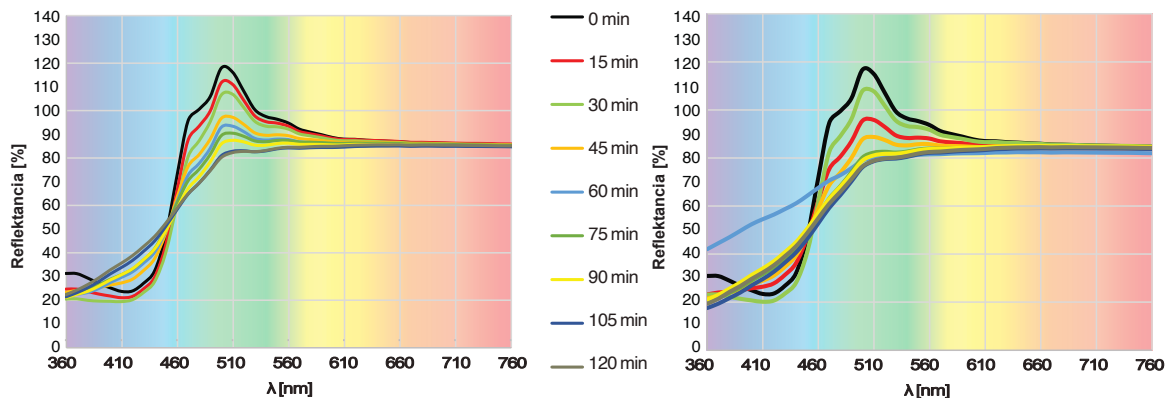


Obrázok 15. Spektrum ofsetovej farby po zaschnutí

Na obrázku 15 možno vidieť spektrum ofsetovej farby po zaschnutí z každej koncentrácie. Výsledné spektrum ofsetovej farby pred urýchlenným starnutím je podobné ako spektrum flexotlačovej farby na obrázku 19 po dobe expozície v prístroji Q-sun Xe-1-B. Menšia zmena pre spektrum ofsetovej farby v 0,5 a 0,1 hm. % je pripísaná zvyškovým stilbénom DPA–DSB, ktorý absorbuje podľa literatúry [19]

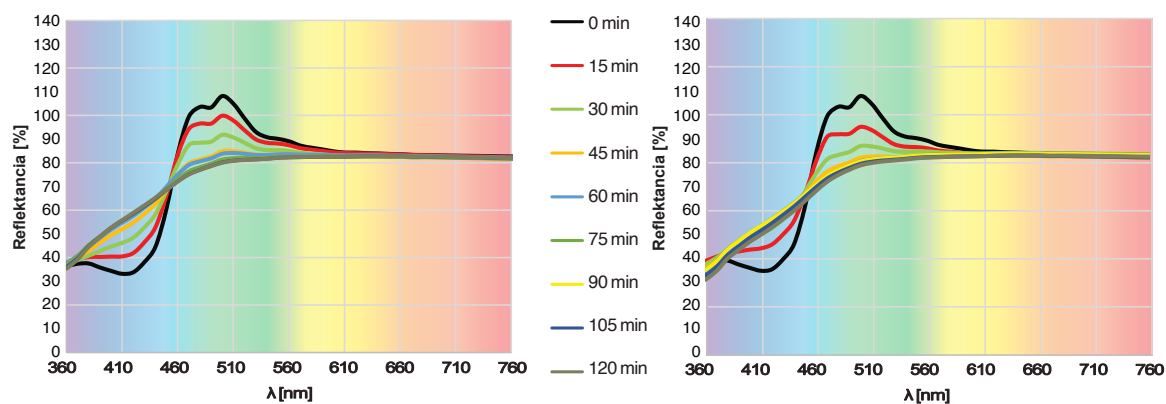
#### 4.5 Reflektančné spektrum flexotlačovej farby

V tejto časti práce možno vidieť zmenu spektier vplyvom urýchlenného starnutia vzoriek pre flexotlačovú farbu, na ktorých možno vidieť vplyv DPA–DSB na reflektančné spektrá vzoriek. Pri vyšších koncentráciách je najviac viditeľná zmena. Všeobecne sú zmeny hlavne v oblastiach okolo 410 nm a 510 nm. Oblasť okolo 410 nm sa vyznačuje zníženou reflektanciou. Ktorú považujeme za excitačné maximum pre DPA–DSB a následné emisné maximum v oblasti okolo 510 nm.



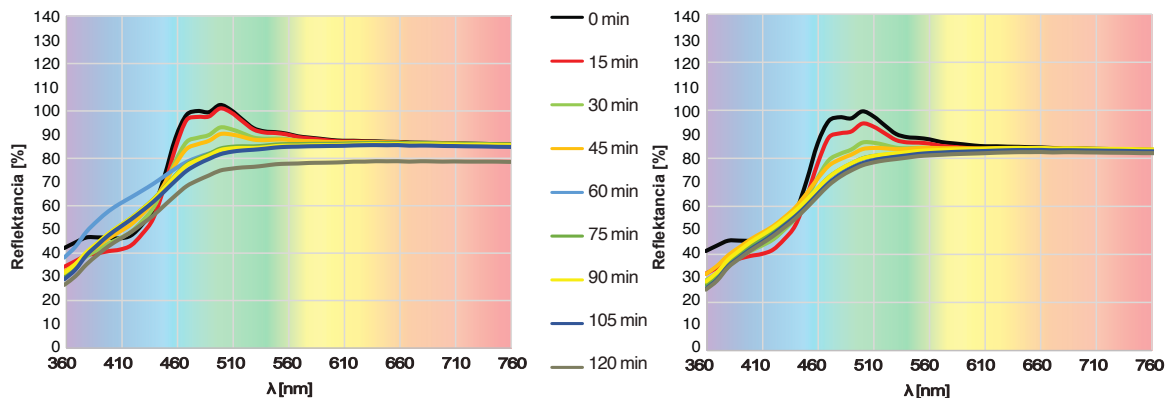
Obrázok 16. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,5 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom.

Obrázok 16 znázorňuje dve vzorky 0,5 hm. % DPA–DSB vo flexotlačovej farbe, na ktorú bola vykonaná expozícia 420 nm filtra (vľavo) a 340 nm filter (vpravo). Možno vidieť vplyv pridaného stilbénu na reflektančné spektrá a zároveň pokles, ktorý je spôsobený expozíciou a degradovaním stilbénu. Maximum reflektancie vidíme približne pri 510 nm a hodnota je 119 %. vzorky, ktoré boli pod expozíciou 340 nm filtra, vykazovali rýchlejšiu zmenu farebného spektra.



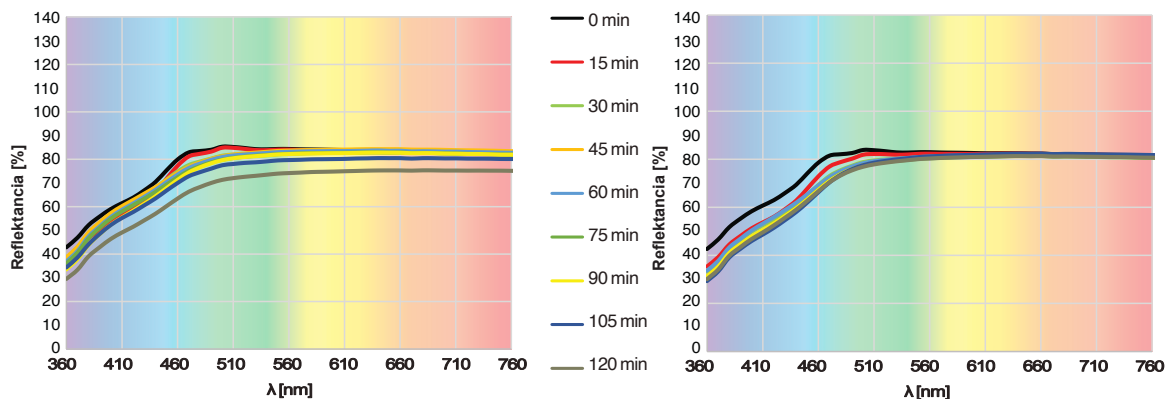
Obrázok 17. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,1 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom.

Na obrázku 17. možno vidieť dve vzorky farieb s pridaním 0,1 hm. % DPA–DSB, ktorá ukazuje spektrálnu závislosť na dobe expozície v Q-sune Xe-1-B. Vzorky ktoré boli pod 340 nm filtrom vykazovali po počiatkovej expozícii rýchlejšiu zmenu spektra, ktorú možno vidieť v oblasti okolo 410 nm ako absorpciu stilbénu ktorá sa mení v čase expozície vzoriek. Maximá reflektancie boli približne na úrovni 110 % a maximum dosahovali v oblasti okolo 510 nm.



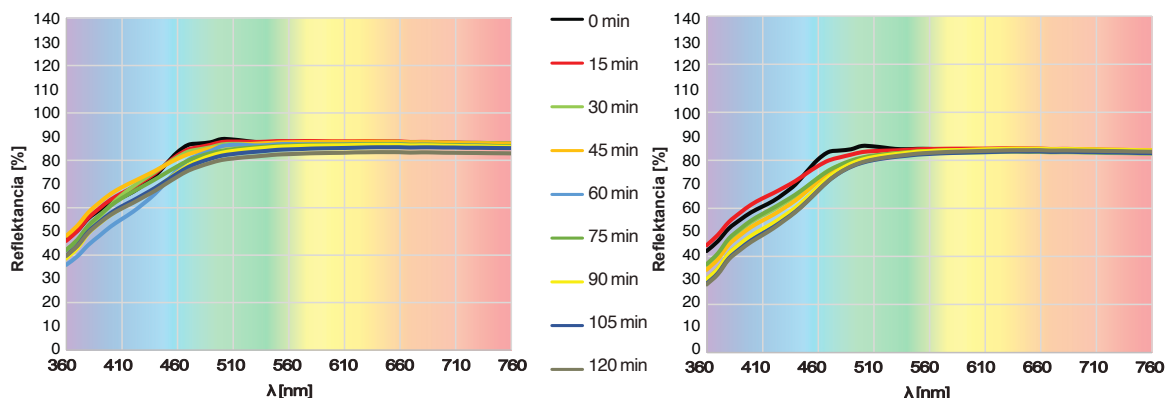
Obrázok 18. Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,05 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom.

Na Obrázku 18 možno vidieť dve vzorky farieb s pridaním 0,05 hm. % DPA–DSB, ktorá ukazuje spektrálnu závislosť na čase expozície v Q-sune Xe-1-B. Je značne vidno, že vzorky vpravo, ktoré boli pod 340 nm filtrom, tak výraznejšie podliehali zmeny spektra ako vzorky pod 420 nm filtrom. Zmenu vo vzorke vľavo po 60 min. expozície považujeme za anomáliu, ktorá môže byť spôsobená nerovnomernou vrstvou filmu na papieri APCO.



Obrázok 19. . Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,01 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom

Na obrázku 19 možno vidieť dve vzorky farieb s prídavkom 0,01 hm. % DPA–DSB, ktorá ukazuje spektrálnu závislosť na dĺžke expozície v Q-sune Xe-1-B. Vzorky, v ktorých bolo 0,01 hm. % DPA–DSB, vykazovali minimálnu zmenu spektra. Najvýraznejšia zmena je vpravo, na vzorkách vystavených expozícii s 340 nm filtrom, kde možno vidieť zmenu už po 15 min. expozície. Maximum je okolo 510 nm a hodnota sa pohybuje okolo 85 %. Vľavo je vidno, že posledná vzorka, ktorá bola po expozícii 120 min, je mierne nižšia ako vzorka vpravo s 340 nm filtrom. Posun je zapríčinený zlou homogenitou vrstvy, podobne ako pri obrázku 18..



Obrázok 20. . Spektrum sady starnutých vzoriek o 0,005 hm. %. Vľavo vzorky starnuté pod 420 nm filtrom, vpravo vzorky starnuté pod 340 nm filtrom.

Na obrázku 20 možno vidieť dve vzorky farieb s prídavkom 0,005 hm. % DPA–DSB, čo bola najnižšia koncentrácia v experimente, ktorá ukazuje spektrálnu závislosť na dobe expozície v Q-sune Xe-1-B. Hodnoty spektier tejto koncentrácie sú veľmi nízke. Maximálna reflektancia sú podobné v oboch grafoch a pohybujú sa okolo 85 %. Jediným rozdielom je, že vzorky, ktoré boli pod 340 nm filtrom podliehali zmene rýchlejšie, čo možno vidieť v oblasti od 400 nm po 520 nm.

#### 4.6 Hodnoty $CIE L^*a^*b^*$ a farebná odchýlka $\Delta E$

Hodnoty boli merané zároveň s reflektančnými spektrami vzoriek na prístroji HunterLab Ultrascan VIS. Ako bolo uvedené v postupe v kapitole 3.4, vzorky boli merané päťkrát automaticky v programe EZMQC, ktorý spravil aritmetický priemer výsledkov pre každú vzorku.

Tabuľka 8. experimentálne hodnoty  $CIE L^*a^*b^*$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,5 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter

flexo 0,5 hm. % 420 nm	$L^*$ D50/2	$a^*$ D50/2	$b^*$ D50/2	$dE^*$ D50/2
0 min	97,82	-18,7	25,17	0
15 min	97,02	-17,55	28,62	3,72
30 min	96,3	-16,76	31,47	6,76
45 min	94,92	-11,84	26,21	7,51
60 min	94,13	-10,31	25,42	9,17
75 min	93,85	-8,95	25,28	10,53
90 min	93,22	-8,05	25,89	11,62
105 min	92,29	-5,92	23,96	13,98
120 min	92,39	-5,25	23,21	14,63

Tabuľka 9. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,5 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter

0,5 hm. % 340 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
Standard 0.5	97,82	-18,7	25,17	0
30 min	94,77	-11,94	26,54	8,83
15 min	96,64	-17,21	30,46	5,42
45 min	93,52	-9,16	26,17	12,66
60 min	91,69	-2,68	12,25	27,47
90 min	92,4	-5,29	24,4	18,03
75 min	92,49	-6,21	25,64	16,62
105 min	91,58	-5,33	27,25	17,66
120 min	91,8	-4,79	25,37	18,48

Tabuľka 10. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,1 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter

0,1 hm. % 420 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
0 min	96,9	-13,24	13,94	0
15 min	95,97	-9,66	11,21	4,6
30 min	94,7	-6,72	9,91	7,97
45 min	93,81	-4,16	9,65	10,5
60 min	93,8	-3,43	9,01	11,4
75 min	93,31	-2,77	9,2	12,04
90 min	93,51	-2,91	9,87	11,61
105 min	93,17	-2,38	9,49	12,31
120 min	93,16	-2,26	9,36	12,47

Tabuľka 11. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,1 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter

0,1 hm. % 340 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
0 min	96,9	-13,24	13,94	0
75 min	92,8	-2,82	13,04	14,84
15 min	95,12	-8,18	10,92	8,22
90 min	92,9	-2,76	11,87	15,32
105 min	93,33	-2,7	11,5	15,44
120 min	93,37	-2,58	11,56	15,53
45 min	93,16	-3,17	12,21	14,61
60 min	93,27	-3,47	10,9	14,76
30 min	94,24	-4,94	10,95	12,57

Tabuľka 12. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky ΔE pre flexotlačovú farbu s 0,05 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter

0,05 hm. % 420 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
0 min	95,8	-8,34	9,16	0
15 min	95,57	-8,78	11,42	2,31
30 min	94,52	-6,17	11,43	3,39
45 min	94,29	-5,04	11,21	4,16
60 min	93,25	-1,98	8,43	6,9
75 min	93,12	-3,04	11,53	6,4
90 min	93,36	-3,2	11,75	6,26
105 min	89,71	-2,66	12,31	8,91
120 min	92,82	-2,87	12,3	6,98

Tabuľka 13. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky ΔE pre flexotlačovú farbu s 0,05 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter

0,05 hm. % 340 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
0 min	95,8	-8,34	9,16	0
30 min	93,82	-5,68	13,44	5,23
15 min	94,84	-8,19	12,68	3,56
45 min	93,74	-4,07	12,35	6,28
60 min	92,87	-3,61	14,15	7,67
75 min	92,95	-3,42	14,17	7,79
90 min	93,17	-3,15	13,94	7,88
105 min	92,61	-3,08	15,14	8,64
120 min	92,17	-3,06	15,22	8,88

Tabuľka 14. experimentálne hodnoty CIE L\*a\*b a farebnej odchýlky ΔE pre flexotlačovú farbu s 0,01 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter

0,01 hm. % 420 nm	L* D50/2	a* D50/2	b* D50/2	dE* D50/2
0 min	94,1	-2,58	5,79	0
30 min	93,95	-3,15	7,82	2,11
15 min	93,35	-2,14	7,54	1,95
90 min	91,89	-1,93	8,83	3,81
60 min	93,43	-2,03	8,48	2,82
105 min	92,98	-2,23	9,6	3,98
120 min	89,33	-1,88	10,09	6,45
45 min	93,66	-1,82	8,2	2,56
75 min	93,06	-1,95	8,69	3,15

Tabuľka 15. experimentálne hodnoty CIE  $L^*a^*b^*$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,01 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter

f 0,01 hm. % 340 nm	$L^*$ D50/2	$a^*$ D50/2	$b^*$ D50/2	$dE^*$ D50/2
0 min	94,1	-2,58	5,79	0
15 min	93,72	-3,18	9,58	4,02
45 min	92,99	-2,78	10,71	5,01
90 min	92,89	-2,79	12,14	6,43
30min	93,11	-2,37	10,77	4,91
60 min	92,75	-2,57	11,8	6,09
75 min	92,83	-2,53	11,96	6,2
120 min	93,04	-2,73	13,24	7,48
105 min	92,67	-2,54	12,22	6,5

Tabuľka 16. experimentálne hodnoty CIE  $L^*a^*b^*$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,005 hm. % DPA–DSB, 420 nm filter

0,005 hm. % 420 nm	$L^*$ D50/2	$a^*$ D50/2	$b^*$ D50/2	$dE^*$ D50/2
0 min	93,91	-2,79	6,1	0
60 min	93,1	-1,76	7,87	2,21
105 min	92,88	-2,21	9,87	3,96
75 min	92,31	-1,83	9,15	3,58
90 min	91,41	-1,75	8,81	3,83
120 min	93,35	-3,45	10,75	4,74
45 min	93,73	-1,57	6,33	1,26
30 min	93,71	-1,78	6,24	1,04
15 min	94,01	-2,19	6,49	0,73

Tabuľka 17. experimentálne hodnoty CIE  $L^*a^*b^*$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$  pre flexotlačovú farbu s 0,005 hm. % DPA–DSB, 340 nm filter

0,005 hm. % 340 nm	$L^*$ D50/2	$a^*$ D50/2	$b^*$ D50/2	$dE^*$ D50/2
0 min	93,91	-2,79	6,1	0
75 min	93,06	-2,8	12,87	6,68
45 min	93,33	-2,18	9,69	3,39
90 min	93,25	-2,77	12,91	6,68
105 min	92,73	-2,84	13,33	7,21
120 min	92,91	-2,85	13,76	7,63
60 min	93,32	-2,5	11,05	4,75
30 min	92,96	-2,27	9,3	3,16
15 min	93,8	-1,78	6,61	1,35

#### 4.7 Zhrnutie výsledkov

Boli merané excitačné, emisné spektrá fluorescencie, reflektačné spektrá a farbená odchýlka. Tieto hodnoty sa sledovali, kvôli štúdiu vplyvu DPA–DSB pred a po vystavení urýchleného starnutia. Výsledné hodnoty pre maximálnu intenzitu excitačného a emisného spektra sú v každej koncentrácii medzi 420 nm a 340 nm filtrom približne ekvivalentné. Jediná odlišnosť je v rozdelení zmeny intenzity, pred, počas a po dobe ožiarenia s outdoor 340 nm filtrom. Napovedá to, že stilbén DPA–DSB pri vonkajšom 340 nm filtri má výraznejšiu zmenu intenzity, čo naznačuje, že dochádza k jeho rýchlejšiemu rozpadu vplyvom žiarenia s vyššou energiou v porovnaní so vzorkami, ktoré boli vystavené starnutiu s indoor 420 nm filtrom.

Prípadné zlepšenie svetlostálosti môže nastať, keď sa aplikuje ochranná vrstva na báze nanočastíc  $\text{TiO}_2$ , ktorá by mohla zvýšiť svetlostálosť a zároveň ochrániť fluorescenčný pigment pred poveternostnými vplyvmi vonkajšieho prostredia. [31]

Ďalšia metóda pre zlepšenie svetlostálosti DPA–DSB, môže byť tzv. zapuzdrenie. Zapuzdrenie do polymérnej matrice môže zvýšiť sterickú stabilitu molekuly a tým zvýšiť jej svetlostálosť a odolnosť voči poveternostným vplyvom vonkajšieho prostredia.[32]

Ďalšia metóda na zvýšenie svetlostálosti DPA–DSB je prídanie UV stabilizátora, ktorý absorbuje UV žiarenie a tým môže predĺžiť životnosť molekuly. DPA–DSB má excitačné maximum pri 420 nm, čo je začiatok viditeľnej časti spektra, ako možno vidieť na obrázku 10. Začiatok excitačného spektra začína pri 340 nm, čo znamená, že vplyv UV stabilizátora nemal účinok na výsledné emisné spektrum, respektíve nezhasínal luminiscenciu DPA–DSB.[33]

V kapitole 4.6 sú zhrnuté výsledky meraní CIE  $L^*a^*b$  a farebnej odchýlky  $\Delta E$ . Pre 0,5 hm. % DPA–DSB pre 420 nm filter je od začiatku 0 min po koniec 120 min  $\Delta E$  14,63. Pre 340 nm filter je hodnota vyššia, a to 18,48. Hodnota 0 min až 60 min je  $\Delta E$  27,48. Hodnotu 27,48 považujeme za chybné meranie čo popisujeme pod grafom (Obrázok 16).

Pre 0,1hm. % DPA–DSB pre 420 nm nám  $\Delta E$  0 min až 120min vyšla 12,47, pre 340 nm filter nám hodnota vyššia 15,53.

Pre 0,05 h,m% DPA–DSB pre 420 nm  $\Delta E$  , 0 min až 120 vyšla 8,91. Pre 340 nm filter nám hodnota  $\Delta E$  vyšla 8,88.

Pre 0,01 hm. % DPA–DSB pre 420 nm je  $\Delta E$ , 0 min Až 120min 6,45. Pre 340 nm filter hodnota vyšla  $\Delta E$  7,48.

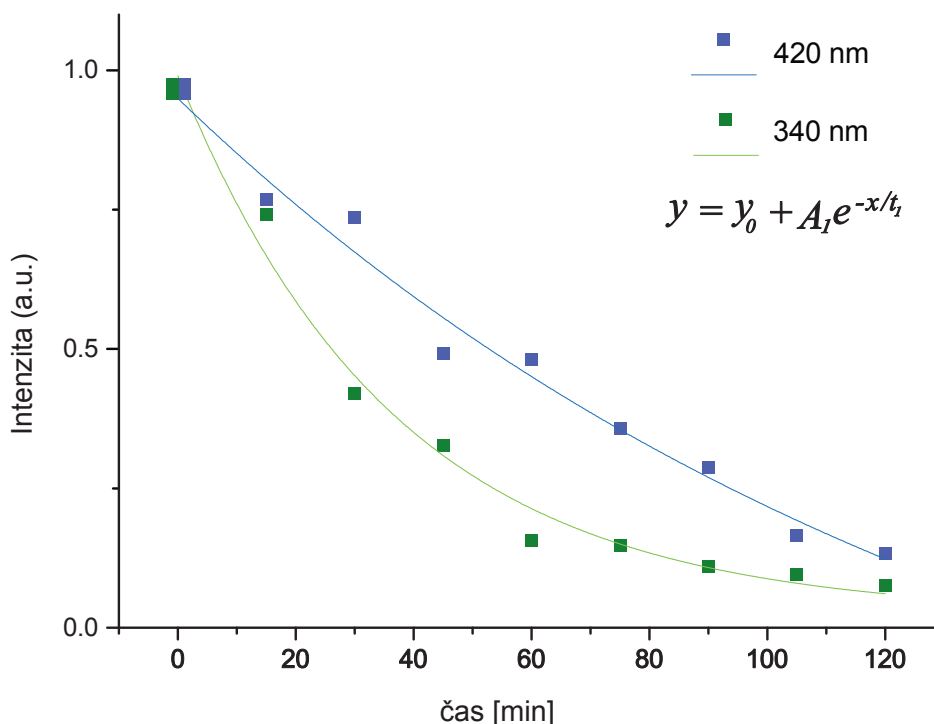
Pre 0,005 hm. % DPA–DSB pre 420 nm filter, nám vyšla  $\Delta E$  4,74. Pre 340 nm filter bola 7,63 nm. Hodnoty  $\Delta E$ , nám s klesajúcou koncentráciou taktiež klesá, čo ukazuje vplyv prídavku stilbénu na zmenu v  $\Delta E$ . Pri 0,5 a 0,1 hm. % vidieť v (Obrázok 16 a 17 ), že absorpcia v oblasti 420 nm a následná emisia v okolí 470 nm má vplyv na  $\Delta E$ .

## 5 Záver

Táto balkarská práca sa venovala svetlostálosti tlačných vrstiev obsahujúcich stilbenové luminofory, konkrétne 1,4-di(4'-N,N-difenylaminostyryl)benzén (DPA-DSB). V rámci teoretickej časti bola vysvetlená fluorescencia, stilbény, a metodika ich prípravy.

Experimentálna časť bola zameraná na urýchlené starnutie tlačných vrstiev pomocou prístroja Q-Sun Xe-1-B a následnú analýzu vzoriek pomocou spektrofluorimetra Aminco-Bowman Series 2, ktorý meral excitačné a emisné spektrá starnutých vzoriek. Merané hodnoty CIE Lab, farebná odchýlka  $\Delta E$  a reflektančné spektrá boli merané na prístroji HunterLab Ultrascan Vis. Experimenty urýchleného starnutia prebiehali v prístroji Q-Sun Xe-1-B s filtrom definujúcim simuláciu vnútorného a vonkajšieho osvetlenia. Teplota čierneho panela bola nastavená na 60 °C a intenzita ožiarenia bola 1,1 Wm<sup>-2</sup>nm<sup>-1</sup> pre 420 nm filter a 0,51 Wm<sup>-2</sup>nm<sup>-1</sup> pre 340 nm filter. Bolo zistené, že použitý DPA-DSB po dvoch hodinách vykazuje minimálnu až takmer žiadnu fluorescenciu. –

Tieto experimentálne hodnoty nám ukazujú zmenu spôsobenú urýchleným starnutím a zároveň vplyv na daný stilbén DPA-DSB. Bol vytvorený graf závislosti, ktorý popisuje zmeny intenzity fluorescencie v závislosti od času expozície pod xenónovou lampou v prístroji Q-Sun Xe-1-B.



*Obrázok 21. závislosť intenzity fluorescencie na čase strávených v komore Q-sun Xe-1-B*

Na obrázku 21 možno vidieť, že intenzita fluorescencie sa mení v závislosti od času expozície, pričom vykazuje klesajúci charakter. Vlnové dĺžky 340 nm a 420 nm reprezentujú dva typy osvetlenia – interiérové svetlo a exteriérové svetlo. Tieto filtre majú za úlohu odfiltrovať UV zložku žiarenia xenónovej výbojky, aby sa spektrálne priblížila slnečnému svetlu. Vzorky osvetlené pri 340 nm mali horšiu svetlostálosť, čo pripisujeme rýchlejšej degradácii stilbénu DPA–DSB. Tento poznatok je dôležitý pre aplikácie, kde je potrebná dlhodobá stabilita fluorescenčných vlastností DPA–DSB. Bolo by vhodné zamerať ďalší výskum na metódy predĺženia svetlostálosti, napríklad postupmi, ktoré sú spomenuté v kapitole 4.7 v tejto bakalárskej práci.

## 6 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] LAKOWICZ, Joseph. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1. 2006/01/01. ISBN 978-0-387-31278-1. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [2] SMULDERS, Eduard a SUNG, Eric. Laundry Detergents, 2. Ingredients and Products. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 20. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011/10/15, s. 427-430. ISBN 3527306730. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/14356007.o15\\_o13](https://doi.org/10.1002/14356007.o15_o13).
- [3] NARASIMHAMURTHY, K.N.; DARUKA PRASAD, B.; LAVANYA, D.R.; KAVYASHREE, D.; DARSHAN, G.P. et al. Functionalized surfaces created by perturbation in luminescent polymer nanocomposites: Materials for forensic and security ink applications: Materials for forensic and security ink applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022, roč. 634, s. 127770. ISSN 0927-7757. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127770>.
- [4] LIJANOVA, Irina V.; MOGGIO, Ivana; ARIAS, Eduardo; KLIMOVA, Tatiana a MARTÍNEZ-GARCÍA, Marcos. Resorcinarene-dendrimers with stilbene moieties for optoelectronics. *Tetrahedron*. 2008, roč. 64, č. 44, s. 10258-10266. ISSN 0040-4020. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.08.007>.
- [5] LIKHTENSHEIN, Gertz. *Stilbenes. Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010. ISBN 978-3-527-32388-3.
- [6] PELANT, Ivan a VALENTA, Jan. *Luminiscenční spektroskopie*. I., Objemové krystalické polovodiče. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0.
- [7] UNIVERZITA KARLOVA. *Principy fluorescenční spektroskopie*. Online. 2009. Dostupné z: <http://psych.lf1.cuni.cz/fluorescence/soubory/principy.htm>. [cit. 2024-03-30].
- [8] JANDERA, Pavel a CHURÁČEK, Jaroslav. *Identifikace a stanovení cizorodých toxikologicky významných látek v materiálech a prostředí*. Vzdělávání v oblasti kontroly životního prostředí a ochrany zdraví člověka. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1999. ISBN 80-7194-201-4.
- [9] VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN isbn35-272-9919-x.
- [10] LAPČÍK, Lubomír; PELIKÁN, Peter a ČEPPAN, Michal. *Fotochemické procesy*. Bratislava: Alfa, 1989. ISBN 8005000499.
- [11] CACTISTACCINGCRANE. *Stokes shift diagram*. Online. 2023. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stokes\\_shift\\_diagram.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stokes_shift_diagram.svg). [cit. 2024-06-30].
- [12] Trans-STILBENE. Online. *Organic Syntheses*. 1943, roč. 23. ISSN 00786209. Dostupné z: <https://doi.org/10.15227/orgsyn.023.0086>. [cit. 2024-04-03].
- [13] SIEGRIST, A. E. Über eine neue Synthese zur darstellung heterocyclisch substituierter Stilbenverbindungen, die Anil-Sythese. Online. *Helvetica Chimica Acta*. 1967, roč. 50, č. 3, s. 906-957. ISSN 0018-019X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/hlca.19670500318>. [cit. 2024-06-30].

- [14] HECK, R. F. a NOLLEY, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. Online. *The Journal of Organic Chemistry*. 1972, roč. 37, č. 14, s. 2320-2322. ISSN 0022-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jo00979a024>. [cit. 2024-06-30].
- [15] MIZOROKI, Tsutomu; MORI, Kunio a OZAKI, Atsumu. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium. Online. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1971, roč. 44, č. 2, s. 581-581. ISSN 0009-2673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1246/bcsj.44.581>. [cit. 2024-06-30].
- [16] NEGISHI, Eiichi; KING, Anthony O. a OKUKADO, Nobuhisa. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. Online. *The Journal of Organic Chemistry*. 1977, roč. 42, č. 10, s. 1821-1823. ISSN 0022-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jo00430a041>. [cit. 2024-06-30].
- [17] STILLE, John K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angewandte Chemie International Edition*. 1986, č. vol 25,6 doi:10.1002/anie.198605081., s. 508-524. ISSN 1433-7851.
- [18] TEICHMANOVÁ, Kateřina. *Syntéza a základní fluorescenční vlastnosti symetrických D- $\pi$ -D bis(difenylamino)-oligofenylvinyleů*. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2021.
- [19] XU, Bin; FANG, Honghua; CHEN, Feipeng; LU, Hongguang; HE, Jiating et al. Synthesis, characterization, two-photon absorption, and optical limiting properties of triphenylamine-based dendrimers. Online. *New Journal of Chemistry*. 2009, roč. 33, č. 12. ISSN 1144-0546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b9nj00393b>. [cit. 2024-06-30].
- [20] HE, F.; TIAN, L. L.; TIAN, X. Y.; XU, H.; WANG, Y. H. et al. Diphenylamine-Substituted Cruciform Oligo(phenylene vinylene): Enhanced One- and Two-Photon Excited Fluorescence in the Solid State. Online. *Advanced Functional Materials*. 2007, roč. 17, č. 9, s. 1551-1557. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600518>. [cit. 2024-06-30].
- [21] *IGT Testing Systems*. Online. 2024. Dostupné z: <https://www.igt.nl/product/igt-reference-paper/>. [cit. 2024-06-21].
- [22] ISO. ISO 2846, *Standards Iteh. ISO 2846-1:2017 Graphic technology — Colour and transparency of printing ink sets for four-colour printing Sheet-fed and heat-set web offset lithographic printing*. 2017. Dostupné z: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/70905/c05c28551f424b818248057221e88549/ISO-2846-1-2017.pdf>.
- [23] *Technical Information SUN CHEMICAL® PANTONE® NPS*. Online. 2001. Dostupné z: <https://atece.nl/tds/drukinkten-en-vernissen/TDS-Pantone-NPS-en-20.01.pdf>. [cit. 2024-06-21].
- [24] *Aminco Bowman Series 2*. Online. 2003. Dostupné z: [https://www2.huberlin.de/biologie/molbp/equipment/Info\\_AB2.pdf](https://www2.huberlin.de/biologie/molbp/equipment/Info_AB2.pdf). [cit. 2024-06-22].
- [25] *HunterLab UltraScan VIS*. Online. 2024. Dostupné z: <https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/ultrascan-vis-spectrophotometer-0002>. [cit. 2024-06-22].

- [26] *Q-Sun Xe-1 Xenon Test Chamber*. Q-Lab. Online. Florida, 2003. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers/q-sun-xe-1>. [cit. 2024-06-22].
- [27] *Elcometer 4340*. Online. 2010. Dostupné z: <https://www.elcometerusa.com/core/media/media.nl/id.1112866/c.ACCT89141/.f?h=yrna uq2sRvr5y4OEVCpt7ha39sdN7cXi7dMtN35PRdjAXiUD>. [cit. 2024-06-22].
- [28] *IGT Amsterdam 2*. Online. 2024. Dostupné z: <https://www.igt.nl/product/ams-2/>. [cit. 2024-06-23].
- [29] UNMZ. ČSN EN ISO 4892-2, *Plasty – metody vystavení laboratorním zdrojům světla – část 2: xenonové lampy*. ČSN EN ISO 4892-2. 2013.
- [30] JARUŠEK, Jaroslav. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-167-7.
- [31] YAN, Baowei; LV, Xiao; SHAO, Yuanyuan; ZHANG, Haiping; ZHANG, Hui et al. Fabrication of Nano TiO<sub>2</sub>-Polymer Encapsulated Fluorescent Pigments for Weatherability Improvement of Powder Coating. Online. *Coatings*. 2022, roč. 12, č. 3. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings12030315>. [cit. 2024-06-25].
- [32] HE, Yiqian; ZHANG, Jiawen; CAI, Ying a YI, Lingmin. Encapsulation of organic pigment via a facile dispersion approach and soap-free miniemulsion polymerization. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2021, roč. 159. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106403>. [cit. 2024-06-30].
- [33] WYPYCH, George. UV Stabilizers. In: WYPYCH, George. *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. 3. ChemTec Publishing, 2020, s. 73-149. ISBN 978-1-927885-57-4.