

PROCES STARNUTIA A HODNOTENIE STABILITY GRAFICKÝCH ZOBRAZENÍ

MILENA REHÁKOVÁ, MILAN MIKULA,
MICHAL ČEPPAN a BORIS MALEC

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: rehakova@chelin.chtf.stuba.sk*

Došlo 29.1.02, prepracované 10.4.02, prijaté 1.8.02.

Kľúčové slová: urýchlené starnutie, papier, tlačová farba, svetlostálosť, stabilita grafických zobrazení, metódy urchleného starnutia

Obsah

1. Úvod
2. Faktory ovplyvňujúce stabilitu grafického obrazu
 - 2.1. Nosné médium
 - 2.2. Obrazotvorné médium
 - 2.3. Vzájomné interakcie
 - 2.4. Vonkajšie podmienky
3. Metódy používané pri sledovaní stability grafických zobrazení
 - 3.1. Metódy starnutia
 - 3.2. Metódy hodnotenia zmien

1. Úvod

Materiálna stránka grafickej informácie je realizovaná komplexným systémom zloženým z nosného materiálu, ktorým najčastejšie býva papier, prípadne polymérna alebo kovová fólia, a obrazového média – farby, tušu, tlačovej farby, atramentu, tonera či svetlocitlivej vrstvy. Všetky zložky a ich vzájomné interakcie významnou mierou ovplyvňujú vlastnosti výsledného grafického zobrazenia. V poslednom desaťročí zaznamenala oblasť tvorby a výroby grafických obrazov – polygrafický priemysel – značný kvalitatívny technologický pokrok. Vďaka digitálnym technológiám napredujú i klasické tlačové techniky, a to v oblasti prenosu dát, riadenia, obsluhy, kontroly a kvality tlače. Popritom vznikajú principiálne nové technológie, z ktorých mnohé dokážu konkurovať klasickým, ba v niektorých prípadoch ich aj predčia¹. Kritériá výberu optimálnej technológie sú rôzne, najčastejšie rozhoduje cena a kvalita finálneho výrobku. Jedným z najdôležitejších meradiel kvality grafického obrazu je jeho stabilita – schopnosť v primeranej kvalite uchovať pôvodný obsah. Samozrejme, že pri jej posudzovaní je nutné brať do úvahy aj účel použitia: to, či je informácia vystavovaná účinku denného svetla, prípadne priameho a intenzívneho slnečného žiarenia, spojeného s tvorbou tepla a má slúžiť len krátky čas, alebo opačný extrém – či je informácia určená na archiváciu a dlhodobé používanie.

V prvom prípade je rozhodujúca stabilita obrazového média, v druhom rozhoduje najmä stálosť nosného materiálu. Celkovo je stálosť grafických obrazových materiálov ovplyvnená vnútornými a vonkajšími faktormi.

2. Faktory ovplyvňujúce stabilitu grafického obrazu

Vnútorné faktory zahŕňajú zložky tvoriace objekt, t.j.:

- prijímacia vrstva, väčšinou papier a jeho komponenty (celulóza, lignín, aditíva, plnidlá, glejivá),
- tlačová farba a jej zložky (pigmenty, farbivá, spojivá, filmotvorné látky, aditíva, rozpúšťadlá),
- faktory vytvárajúce vzájomný vzťah medzi nosným a obrazotvorným médiom (vrstva náteru, charakter prijímacej vrstvy, fyzikálne a chemické väzby medzi papierom a tlačovou farbou).

Vonkajšie faktory tvoria teplota, relatívna vlhkosť, znečistenie v atmosfére, intenzita a typ zdroja osvetlenia.

2.1. Nosné médium

Rozklad papiera starnutím je dôsledkom kyslej hydrolyzy, t.j. hydrolytického rozkladu glukozidickej väzby celulózo-ých a hemiceľulózo-ých makromolekúl, katalyzovaného prítomnými vodíkovými iónmi a oxidácie za spolupôsobenia nečistôt prostredia, vlhkosti a svetla na jednej strane a zosieťovania polysacharidických reťazcov na strane druhej. Podľa podmienok uchovávania sa môže prejaviť okrem chemickej tiež termická, biologická a mechanická deštrukcia. Vo väčšine prípadov sa jedná o kombinácie uvedených dejov. Ich výsledkom je degradácia makromolekúl celulózy, hemiceľulóza a lignínu, zvyšovanie podielu nízkomolekulových frakcií s vysokým zastúpením karbonylových a karboxylových skupín, ktoré majú nepriaznivé dôsledky pre zmenu mechanických vlastností (zníženie pevnosti) a optických vlastností² (vznik farebných chromofórov, meniacich zafarbenie papiera).

Zatiaľ, čo čistá celulóza, ako hlavná zložka všetkých druhov papiera, pomerne málo podlieha starnutiu, komerčné druhy buničín a vlákni sa svojou stálosťou veľmi líšia. Dôvodom je prítomnosť látok, ktoré môžu mať vplyv nielen na výsledný farebný vnem výtlačku, ale aj na jeho stálosť voči expozícii svetlom. Percentuálne zastúpenie prídavných látok v papieri je závislé od technologických procesov a podmienok pri výrobe papiera. Jedná sa najmä o vplyv lignínu, spôsob bielenia, prítomnosť plnív, glejív, aditív a optických zjasňovacích prostriedkov.

Vplyv lignínu

Drevovina vykazuje v dôsledku vysokého obsahu lignínu menšiu stabilitu voči zmenám zafarbenia, ale zachováva si pevnostné vlastnosti. Norma ISO 9706, týkajúca sa zloženia a vlastností stálych a trvanlivých papierov (cit.³) dovoľuje len 1% obsah lignínu v papieri; vysoký obsah lignínu spolu s prí-

tomnosťou vápnika môže spôsobiť zhoršenie chemických, fyzikálnych a optických vlastností, čo nie je pre uchovanie informácií žiaduce. Skupina kanadských odborníkov však vrátila teóriu o jednoznačne nepriaznivom vplyve lignínu a na konferencii ASTM v roku 1994 v Philadelphii⁴ prezentovala pomerne prekvapivé výsledky, dokazujúce, že lignín nemá negatívny vplyv na zachovanie pôvodnej pevnosti ani pri hodnote pH < 5. Podľa nich papiere s určitým obsahom lignínu sú stabilnejšie voči vplyvu škodlivín v ovzduší, ozón zvyšuje súdržnosť vlákien papiera, ak obsahuje lignín, no rozrušuje papier pri absencii lignínu. Lignín má antioxidačné vlastnosti a chráni celulózu pred oxidačnými činidlami⁵. Obsah lignínu neovplyvňuje trvanlivosť papiera, pokiaľ je papier zneutralizovaný lúhom alebo uhličitanom vápenatým.

Vplyv bielenia

Vysoko bielené sulfítové buničiny sú menej stále ako bielené, a buničiny bielené oxidom chloričitým sú stálejšie ako bielené chlórnanom^{6,7}. Nepanuje však názorová jednota o tom, či sú sulfátové buničiny stálejšie ako sulfítové. To závisí hlavne od režimu a intenzity bielenia, čo v prípade sulfátových buničín môže viesť pri rovnakom stupni belosti k hlbšiemu odbúraniu celulózy a k vytváraniu karbonylových a karboxylových skupín, ktoré môžu byť príčinou zvýšenej kyslosti papiera⁴.

Vplyv plnidiel

K najpoužívanejším plnidlám patrí kaolín a uhličitan vápenatý. Zistilo sa, že ich prídavok zvyšuje odolnosť vláknitých materiálov voči tepelnému starnutiu. Kladný účinok CaCO₃ sa prejavuje na sulfítovej i ľanovej buničine, menej na bavlně. Zistilo sa, že CaCO₃ a kaolín kladne vplyvajú na medné číslo pri starnutí papiera a nezúčastňujú sa na degradácii celulózy vlákien. CaCO₃ tlmí narastanie medného čísla sledovaného sulfítového papiera, preto možno o ňom uvažovať ako o komponente zvyšujúcom odolnosť sulfítového papiera voči starnutiu⁸. TiO₂ sa neprejavil ako činidlo stabilizujúce stav vlákien.

Vplyv glejenia

Proces glejenia v podstatnej miere ovplyvňuje životnosť papiera a jeho odolnosť voči starnutiu⁸. Skupina tzv. klasických glejidiel vyžaduje na svoju fixáciu na vlákna papieroviny prítomnosť hliníkových iónov. Na dosiahnutie optimálneho procesu glejenia je technologicky správne viesť proces glejenia pri pH okolo 4,8 (cit.⁹). Z hľadiska stálosti a trvanlivosti papiera je však takéto prostredie nevhodujúce, a preto sa usiluje o uskutočňovanie procesu glejenia v neutrálnom prostredí.

K prejavu starnutia papiera okrem straty pevnostných vlastností patrí hlavne zmena farby pôsobením svetla. Zafarbenie môžu spôsobovať chromofóry, vznikajúce chemickými reakciami zložiek z vlákien celulózy, fluorescencia zložiek vlákien, látky tvoriace komplexy s prítomnými kationmi, ktoré absorbujú vo viditeľnej a blízkej UV oblasti¹⁰.

V procese starnutia polysacharidy prejdú transformáciami vedúcimi ku vzniku zlúčenín typu pentóz a hexóz, ktoré ďalej reagujú za vzniku aromatických fenolových a furánových zlúčenín. Hlavnými produktami premeny sú 5-(hydroxyme-

tyl)-2-furaldehyd a 2-furaldehyd¹¹. Tieto môžu jednak kondenzovať s polysacharidmi a lignínom, jednak sú nestále a menia sa na živicové produkty tmavej farby.

Okrem priamej hydrolyzy celulóзовých materiálov dochádza za prítomnosti O₂ ku tvorbe peroxidov, ktoré sa ľahko rozkladajú za tvorby voľných radikálov, spôsobujúcich ďalšie štiepenie základného polymérneho reťazca a urýchľujúcich ďalšiu oxidáciu. Pravdepodobnosť vzniku karbonylových a karboxylových skupín na základnom reťazci, ktoré prispievajú k farebným zmenám (žltnutiu a hnednutiu), je znásobená prítomnosťou prídavných nízkomolekulových látok v papieri slúžiacich ako potenciálny zdroj radikálov¹².

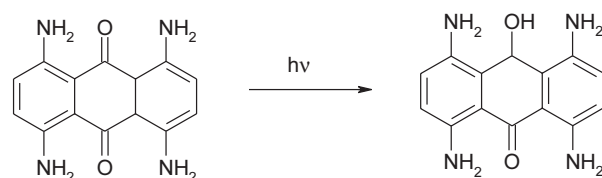
Z hľadiska prijímania farby, ale i celkovej stability vytvoreného grafického obrazu je významná úprava povrchu. Natieranie papiera umožňuje vytvoriť vysokú kvalitu tlače zvýšením kontrastu, optickej hustoty, odolnosti voči vode a variability povrchových vlastností. Použitie aktívnych látok v laminovacom médiu, príp. ďalších zložiek spojiva nesie však so sebou riziko početnejších fotochemických reakcií na povrchu papiera. Túto skutočnosť možno ovplyvniť cieľenou prítomnosťou látok, znižujúcich rýchlosť oxidácie látok na povrchu – antioxidantov, lapačov radikálov a pod.²¹

2.2. O b r a z o t v o r n é m é d i u m

Fotolytické starnutie organických farbív je hlavným faktorom blednutia tlače, keď je vystavená svetlu a UV žiareniu. Svetelné žiarenie dopadá na molekulu farbiva. Časť energie molekula absorbuje a časť sa odráža. Odrazená časť po dopade na sieťnicu oka spôsobuje farebný vnem. Absorbovaná energia zapríčiňuje zvýšenie teploty, predovšetkým excituje molekulu do vzbudeného stavu, jej vnútorná energia sa zvýši. V cykle pozostávajúcom z prechodov medzi vyššími a nižšími energetickými stavmi, sa farbivo väčšinou vracia do pôvodného stavu bez zmeny v molekulovej štruktúre.

Ak je molekula dlhšie exponovaná, zvyšuje sa pravdepodobnosť zmeny v štruktúre molekúl farbiva pri návrate do základného stavu, čoho výsledkom môže byť modifikácia charakteru farebnej absorpcie. Ak sa štiepia dvojité väzby, konjugovaný systém molekuly sa redukuje, čo vedie k zmene absorpčnej a reflexnej schopnosti. To znamená, že rozdielne množstvo svetla (fotónov) je absorbované v danom intervale vlnovej dĺžky, a teda iné množstvo svetla dopadá do nášho oka, čo my vnímame ako zmenu intenzity farebného tónu (vo väčšine prípadov ako blednutie)¹³. Zmena konjugácie systému môže viesť tiež k posunu intervalu absorpčnej vlnovej dĺžky, čo spôsobuje farebný posun. Príkladom je chemická reakcia uvedená na obr. 1.

Z hľadiska základných poznatkov teórie svetla a farby najmenej stále sú žlté farby a naopak, najstabilnejšie sú azú-



Obr. 1. Redukcia ketónovej dvojitej väzby vedúca k porušeniu konjugácie s následkom modifikácie farebného vjemu

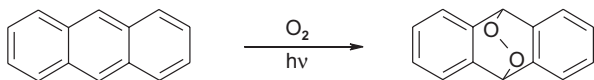
rové. Je však nutné podotknúť, že svetlostálosť sa mení aj v závislosti od druhu pigmentu vo farbe. Práve na základe chemickej povahy pigmentu a jeho reakcie na svetlo by bolo možné sledovať chemické mechanizmy blednutia farieb. Problémom však je, že výrobcovia tlačových farieb neudávajú chemické zloženie, ale len svetlostálosť farby. Všeobecne platí, že stabilnejšie pigmenty sú tie, ktoré obsahujú menej skupín schopných oxidácie (OH), obsahujú skupiny neschopné hydrolyzy (NH_2), neobsahujú karbonylové skupiny na aromatickom jadre, majú menej sulfátových a iných funkčných skupín schopných prenosu náboja (NH_3^+ , COO^-), neobsahujú chinónové štruktúry, príp. obsahujú aj stabilizujúce skupiny (NO_2) (cit.¹⁴).

Veľký význam má prítomnosť kyslíka pri fotochemicky iniciovaných reakciách vedúcich k porušeniu aromatických, resp. konjugovaných systémov¹⁵. Tieto reakcie je možné ilustrovať na príklade oxidácie antracénu, ktorý pri expozícii konštantnému svetelnému toku vytvára za prítomnosti aktívneho kyslíka endoperoxidy (obr. 2). Tento kyslík, ak sa dostane do tesnej blízkosti chromofórového systému, spôsobuje transfer elektrónov z excitovaného chromofórového systému (napr. ďalšia molekula antracénu), príp. radikálového systému (napr. prostredie, ktoré obklopuje pigment)¹⁶.

Ďalšie zložky prítomné v tlačovej farbe sú tiež schopné ovplyvniť stratu celistvosti pigmentovej štruktúry v závislosti od ich schopnosti iniciovať, resp. podporovať zmienené fotochemické reakcie. Väčšina pigmentov je dispergovaná v spojivách, ktoré zabezpečujú rovnomerný nános tlačovej farby na substrát, viazanie na materiál a schnutie, ale zároveň vytvárajú prostredie vhodné pre acidobázické, radikálové a autooxidačné reakcie, resp. vstupujú do procesu oxidačnej polymerizácie, čo môže byť ďalším zdrojom radikálov vstupujúcich do oxidačných reakcií štruktúr pigmentu. Napr. významná zložka živice – kyselina abietová – môže senzibilizovať oxidáciu susednej molekuly pigmentu¹⁷.

V digitálnej tlači sa používajú odlišné druhy spojív ako v klasických tlačových technikách. Tonery obsahujú 5–10 hm.% pigmentu, častice ktorého sú obalené termoplastami s bodom topenia 50–120 °C a slúžia aj ako tavivé lepidlá (polyester, polystyren/polymetakrylát, polybutylakrylát) (cit.¹⁸). Atramenty zas obsahujú odlišné komponenty vplývajúce na kvalitu a stálosť filmu: azofarbivá, organické rozpúšťadlá, vodu, zosilňovač farby, povrchovo aktívne látky udržiavajúce vlhkosť a rovnomernú tvorbu kvapiek počas transportu, komplexotvorné látky a elektrolyty^{19,20}. Všetky spomínané látky sa podieľajú na optických vlastnostiach finálneho výrobku a môžu značne ovplyvniť jeho celkovú svetlostálosť.

Aj látky tvoriace prijímaciu vrstvu potláčaného materiálu majú tendencie reagovať s molekulami farbiva v excitovanom stave, čo môže mať za následok urýchlenie blednutia vzorky alebo farebný posun. Z toho vyplýva, že aj výber vhodnej kombinácie farby a média je jedným z faktorov, ktoré vplývajú na stabilitu tlačeného obrazu²¹.



Obr. 2. Vznik endoperoxidu z antracénu pôsobením kyslíka a UV žiarenia

2.3. Vzájomné interakcie

Je všeobecne známe, že farba sa viaže na povrchu papiera, resp. pod jeho povrchom prevažne fyzikálno-mechanickými silami. Pri pozorovaní dejov odstraňovania farby z papiera sa ale zistilo, že tento proces je tým obtiažnejší, čím je dlhší čas, ktorý uplynie od zhotovenia výtlačku. Tak vzniklo podozrenie, že medzi farbou a papierom ako potláčaným materiálom sa tvoria aj chemické väzby. Bolo zistené²³, že pri použití farieb obsahujúcich rastlinné oleje (prevažne sójový a ľanový), sa skutočne tvoria kovalentné väzby s celulózou v dôsledku oxidačnej polymerizácie. Takéto farby sa najčastejšie používajú v hárkovom a heatsetovom ofsete a pri novinovej tlači.

2.4. Vonkajšie podmienky

Vysoká teplota podporuje zvýšený pohyb molekúl, ktoré tak prichádzajú navzájom do kontaktu, a tým sa zvyšuje ich reakčný potenciál. Zároveň zvýšená relatívna vlhkosť vytvára podmienky vhodné pre urýchlenie reakcií vedúcich k porušeniu pôvodných chromofórových štruktúr prítomného farbiva. Na druhej strane pri nízkych teplotách môže dochádzať ku krehnutiu plastických materiálov a k rozmerovým zmenám, pri ktorých vzniká pnutie medzi podložkou a náterom, a tým sa zvyšuje riziko prasknutia jednej z vrstiev.

Plynné látky v atmosfére ako ozón, peroxidy a exhaláty atakujú molekuly farbív na dvojitych väzbách, ktoré sú zodpovedné za charakter farebného vnemu. Kyslík vo vzduchu môže prijímať energiu z excitácie farbiva a v tom prípade vzniká chemicky agresívny singletový kyslík, silný oxidant, ktorý má schopnosť trhať dvojité väzby, a tak rozkladať, alebo skracovať konjugované systémy.

Ďalším faktorom je samotné svetlo, s ktorým tlačená informácia prichádza do styku. Keďže grafické zobrazenie môže byť umiestnené v interiéri i exteriéri, jeho kvalita v čase bude závisieť od typu, intenzity a spektrálnej charakteristiky použitého svetelného zdroja.

Vonkajšie podmienky priaznivé pre existenciu a rozmnožovanie mikroorganizmov zvyšujú aj pravdepodobnosť biologickej kontaminácie papiera, ktorá je tiež jednou z možných ciest deštrukcie papiera a tlačovín a je samostatnou kapitolou výskumu reštaurátorských a konzervátorských pracovísk.

3. Metódy používané pri sledovaní stability grafických zobrazení

3.1. Metódy starnutia

Vystavenie nepotlačeného a potlačeného papiera škodlivému prostrediu, ako sú niektoré typy žiarenia, zvýšená teplota, príp. pôsobenie znečistenej atmosféry za určitý čas, poskytuje informácie o možných zmenách v materiáli v priebehu niekoľkých rokov.

Urýchlené tepelné starnutie

Metodika urýchleného starnutia pôsobením tepla je predmetom normy STN ISO 5630 (cit.²²), ktorá stanovuje 4 možnosti kombinácií teploty a relatívnej vlhkosti:

- 1) pôsobenie tepla za sucha pri teplote 105 °C,
- 2) pôsobenie tepla za vlhka pri teplote 90 °C a 25% relatívnej vlhkosti,
- 3) pôsobenie tepla za vlhka pri teplote 80 °C a 65% relatívnej vlhkosti,
- 4) pôsobenie tepla za sucha pri teplotách 120 °C alebo 150 °C.

Svetelné starnutie

Metódy svetelného starnutia v princípe možno rozdeliť na priame a nepriame. Priame využívajú na expozíciu vzoriek prirodzený zdroj svetla. Tzv. „indoor“ alebo „office“ osvetlenie je tvorené bežným žiarovkovým osvetlením (s nižšou farebnou teplotou). Pri tzv. „outdoor“ osvetlení sú vzorky vystavené priamemu slnečnému svetlu v exteriéri. Výhoda spočíva v tom, že nie je potrebné simulovať podmienky starnutia, avšak sme odkázaní na jasné a slnečné počasie. Je tiež nereálne vykonávať priame expozície pri dlhodobých štúdiách, kedy sa sledujú vlastnosti po 10 a viac rokoch. Nepriame metódy (tzv. urýchlené) využívajú na expozíciu vzoriek umelé zdroje svetla. V tomto prípade treba simulovať vonkajšie podmienky starnutia intenzívnym osvetlením blízokým slnečnému, so zodpovedajúcou teplotou a relatívnou vlhkosťou. Metodikou urýchleného svetelného starnutia sa zaoberajú normy, uvedené v zozname literatúry^{23–28}.

Podstatou väčšiny skúšok je vystavenie vzorky pôsobeniu umelého svetla (xenónovej výbojky) spoločne so súpravou modrých vlnených štandardov za predpísaných podmienok (teplota, vlhkosť, dĺžka expozície, rovnomerné otáčanie vzoriek). Stálofarebnosť na svetle sa hodnotí porovnaním zmeny odtieňa vzorky so zmenou odtieňa použitých štandardov v stupnici 1 až 8.

3.2. Metódy hodnotenia zmien

Papier

Norma STN ISO 5630 (cit.²²) doporučuje na sledovanie zmien vplyvom tepla a svetla tieto typické vlastnosti: odolnosť voči ohybu (najcitlivejší indikátor narušenia papiera), pevnosť v ťahu, pevnosť v dotrhnutí, pevnosť v prietlaku, z chemických vlastností stanovenie pH a rozpustnosti v lúhoch a z optických vlastností stanovenie difúzneho činiteľa odrazu²⁹. Ďalšími meniacimi sa parametrami v priebehu starnutia môžu byť hladkosť povrchu, alkalická rezerva, číslo Kappa, meďné číslo, limitné viskozitné číslo buničiny v roztoku, relatívne dekolračné číslo, resp. celková farebná odchýlka od pôvodnej vzorky²⁹. Tieto mechanické, optické, chemické a fyzikálne vlastnosti sú kvalitatívnymi ukazovateľmi akosti papiera a ich zmeny môžu indikovať správanie sa papiera v čase jeho starnutia, ako je to dokumentované na obr. 3. Počet dvojohybov je veličina udávajúca odolnosť pri prehybaní a definuje sa ako schopnosť papiera znášať opakované prehybanie vo forme dvojohybov o 180° za určených podmienok až do porušenia v mieste prehybania³⁰. Stupeň belosti W_{CIE} (označovaný tiež ako jasnosť) udáva belosť opticky zjasnených papierov a je súčtom belosti samotnej buničiny (vzhľadom k bielému štandardu MgO), optických zjasňovacích prostriedkov a pomocných látok pridávaných do papiera počas technologických operácií zušľachtovania. Závislosti týchto veličín od času urýchleného svetelného starnutia na obr. 3 sú namerané pre

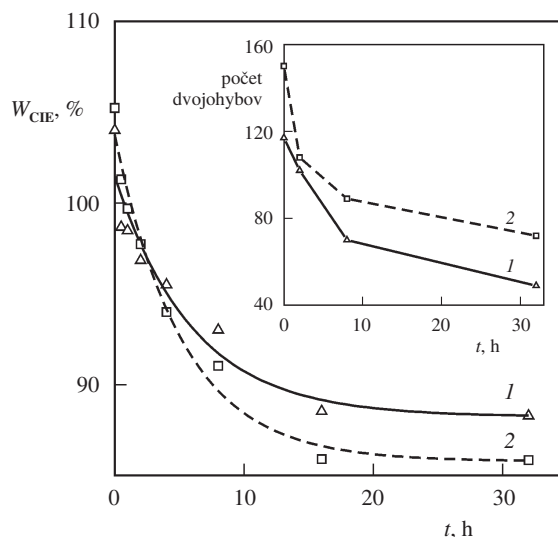
dva rôzne papiere s hmotnosťou 80 g/m² bežne používané pri zhotovovaní grafických obrazov. Z ich priebehu je zrejмый výrazný pokles sledovaných parametrov od samého začiatku expozície.

Farebný výtlačok

Pokiaľ je tlač určená iba na čítanie, nie je potrebné požadovať vysokú svetlostálosť, pretože k pohodlnému čítaniu stačí pomerne slabé osvetlenie a výtlačky nie sú vystavované intenzívnemu osvetleniu. Vyššie požiadavky na svetlostálosť vyžadujú produkty, ktoré sú trvalo vystavované intenzívnemu žiareniu, ako sú napr. plagáty vo výkladoch, na informačných tabuliach alebo billboardy. V týchto prípadoch sa vyžaduje najmenej 5. stupeň podľa medzinárodnej stupnice pre hodnotenie svetlostálosti. To znamená, že pri priemernom dennom osvetlení (priemer z celého roka) sa môže prvá zmena na farebnom filme objaviť najskôr po 40 dňoch expozície, čitateľnosť textu musí byť zaručená po dobu najmenej 100 dní (cit.³¹).

Na farebnom výtlačku je možné sledovať zmeny v tzv. chromatických a achromatických parametroch. Ku chromatickým patria:

- spektrálne odrazové charakteristiky plných, prípadne poltónových plôch³²,
- súradnice farebného priestoru CIE L* a* b* a celková farebná odchýlka ΔE_{ab}^* . Farebný priestor CIE L* a* b* je trojrozmerný priestor, v ktorom každej farbe môžeme priradiť súradnice: na osi x je to súradnica *a* červeno-zelenej farby, na osi y je to súradnica *b* modro-žltej farby a kolmo na túto rovinu ide súradnica svetlosti *L*. Rozdiel dvoch farieb v tomto priestore je geometricky daný úsečkou spájajúcou dva rôzne body. Čím je väčšia farebná odchýlka, tým sú farby rozdielnejšie, tým je kvalita horšia (podrobnejšie vysvetlenie v cit.³²),
- optická farebná hustota (denzita) jednotlivých farieb³².



Obr. 3. Závislosť optických vlastností, reprezentovaných parametrom jasnosti (W_{CIE}), resp. mechanických vlastností – počtu dvojohybov od času expozície (strednotlaková Hg-výbojka) pre ofsetový (1) a univerzálny kancelársky (2) papier

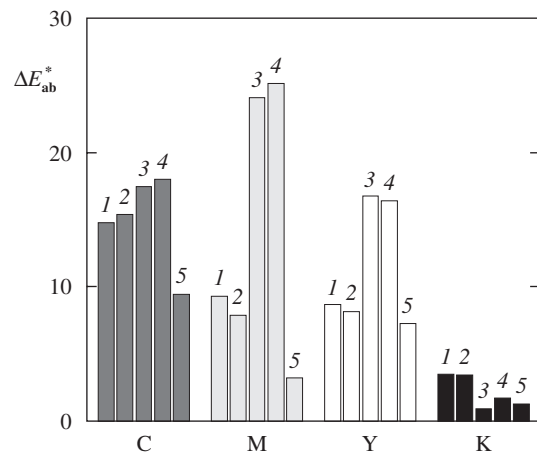
Tabuľka I

Hodnotenie farebného vnemu podľa ΔE_{ab}^*

ΔE_{ab}^*	Hodnotenie farebného vnemu
0–2	farebná zhoda
2–4	prijateľný farebný rozdiel pri priamom porovnaní
4–8	prijateľný farebný rozdiel pri nepriamom porovnaní
8 a viac	výrazný farebný rozdiel – farebná nezhoda

Na základe získaných hodnôt dostávame informáciu o zme-
ne kolorimetrických vlastností sledovanej vzorky, resp. fareb-
nej zhode alebo nezhode. Na obr. 4 sú zobrazené stĺpcové
diagramy dávajúce do vzťahu celkovú farebnú odchýlku (od
pôvodnej natlačenej farby) a čas urýchleného svetelného star-
nutia rôznymi svetelnými zdrojmi. Z obrázku možno posúdiť
stabilitu jednotlivých tlačových farieb – azúrovej (cyan C),
purpurovej (magenta M), žltej (yellow Y) a čiernej (K) a taktiež
vplyv rôzneho osvetlenia na sledované vzorky. Žiaden medzi-
národný predpis neurčuje presne požadované dosiahnuté hod-
noty ΔE_{ab}^* v čase starnutia, tie sa stanovujú podľa účelu použitia
a interných skúseností. Tabuľka I udáva možné začlenenie vzor-
ky podľa dosiahnutej zmeny celkovej farebnej diferencie³².

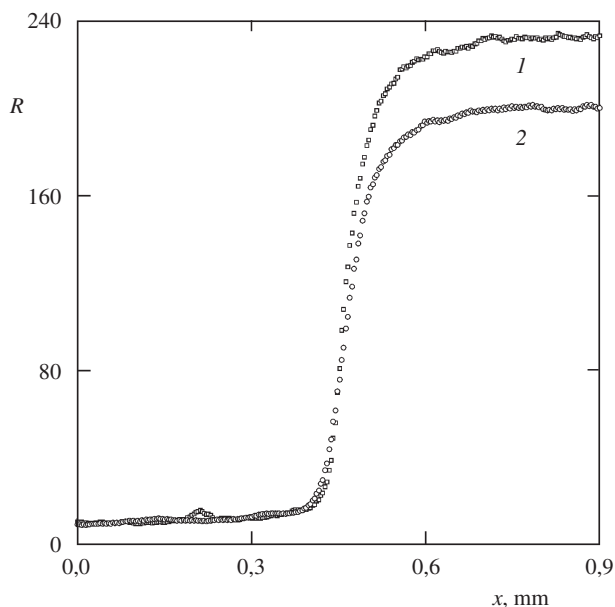
Achromatické parametre tlačenej farby súvisia najmä
s čitateľnosťou (napríklad textu). Okrajová zóna tlačového
bodú je niekoľko μm a hrúbka farby klesá so vzdialenosťou od
jeho stredu. Pri expozícii síce dané farbivo alebo pigment
bledne rovnako, ale najviac sa to prejavuje práve na okrajovej
zóne tlačového bodu. Tento jav môže ľudské oko vnímať ako
zníženie plošného krytia, hranej ostrosti a v neposlednom



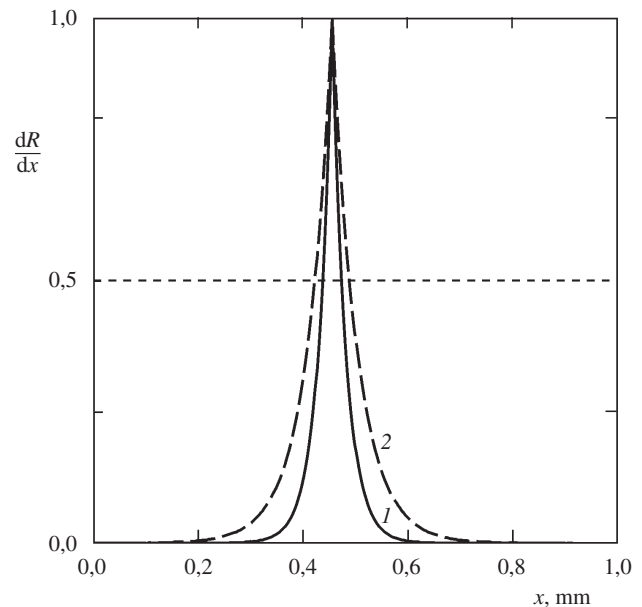
Obr. 4. Zmeny ΔE_{ab}^* v závislosti od času expozície rôznymi svetel-
nými zdrojmi; 1 – 5 h, 2 – 15 h, 3 – 30 h expozície v klimatizova-
nom boxe simulujúcom denné svetlo pomocou metalhalogenidových
a fluorescenčných výbojok, 4 – 48 h expozícia xenónovou lampou,
5 – 80 h expozícia v podmienkach kancelárskeho osvetlenia pre farby
cyan (C), magenta (M), yellow (Y) a black (K) vytlačené nátláč-
kovacím systémom Matchprint digital

rade aj rozlíšenia. Preto pri každom skúmaní starnutia by mali
vzorky obsahovať nielen prvky na vyhodnotenie kolorimet-
rických, ale aj nekolorimetrických vlastností. Napr. na obr. 5a
je znázornená funkcia popisujúca ostrosť prechodu vytvorenej
farebnej hrany (oblasť vysokých hodnôt R , kde R je odozva –
response prvku CCD kamery) na bielom papieri (oblasť veľmi
nízkych hodnôt R). Z porovnania kriviek pred a po starnutí je
zrejmé, že sledovaná hrana farby mení svoju ostrosť tak, ako

a



b



Obr. 5. Parametre ostrosti hrán čiernej farby (Matchprint digital) referenčnej (1) a svetelne exponovanej (30 h v boxe simulujúcom
denné svetlo) vzorky (2); $R = f(x)$ (ESF, funkcia rozšírenia hrany), $dR/dx = g(x)$ (LSF, aproximatívna funkcia rozšírenia čiary)

sa mení sklon krivky 2, a takisto z oblasti farieb je viditeľné jej blednutie. Deriváciou tejto funkcie dostávame funkciu rozšírenia hrany, z ktorej možno vyčítať zmenu geometrického rozmeru rozhrania papier – farba (neostrosť rozhrania) v bode zodpovedajúcom hodnote $dR/dx = 0,5$.

Táto práca bola podporená slovenskou grantovou agentúrou VEGA (č. grantu 1/6156/99 a 9145/02).

LITERATÚRA

- Hue P. L.: *J. Imaging Sci. Technol.* 42, 49 (1998).
- Krkoška P.: *Vlastnosti papiera a lepenky, seminár organizovaný VÚPC Bratislava, október 1996, zborník prednášok*, str. 1.
- ISO 9706: *Information and documentation – Paper for documents – Requirements for permanence and durability* (1997).
- Kastaly B.: *Papiripar* 39, 211 (1995); *Chem. Abstr.* 124, R 205 256.
- Heitner C., Scanio J. C.: *Photochemistry of Lignocellulosic Materials*, str. 2. American Chemical Society, Washington D.C. 1993.
- Chirat C., De la Chapelle V.: *J. Pulp Pap. Sci.* 25, 201 (1999).
- Beyer M., Lind A., Koch H., Fischer K.: *J. Pulp Pap. Sci.* 25, 47 (1999).
- Hanus J.: *Pap. Cel.* 40, 77 (1985).
- Kučera J., Krkoška P., Matton P.: *Pap. Cel.* 37, 99 (1982).
- Vizárová K., Soldán M.: *51. zjazd chemických spoločností, Nitra, 6.–9. september 1999, zborník príspevkov, zv. 3, E–P5*. Vydavateľstvo STU, ISBN 80-227-1250-7.
- Forsskahl I., Tylli H., Olkkonen C.: *J. Pulp Pap. Sci.* 26, 245 (2000).
- Havermans J. B., Dufour J.: *Restaurator* 18, 103 (1997).
- Lapčík L., Pelikán P., Čeppan M.: *Fotochemické procesy*. Alfa, Bratislava 1989.
- Pratt L. S.: *The Chemistry and Physics of Organic Pigments*. Wiley, London 1947.
- Liaohai C., Lucian L., Gaillard E. R., Icli H., Icli S., Whitten D. G.: *J. Phys. Chem. A* 102, 9095 (1998).
- Ragauskas A. J., Lucia L. A.: *Am. Ink Mak.* 119, 52 (1998).
- Dyer J. W.: *Am. Ink Mak.* 48, 57 (1970).
- Le P.-C., Potts M., Hoffer H. H.: *PTS Symposium: Chemical Technology of Papermaking, München 1998, Proceedings of Symposium* (Weigl J., Wilken R., ed.), str. 43-1.
- Ruf F.: *PTS Symposium: Papermaking and Testing of Special Papers, München 1996, Proceedings of Symposium* (Weigl J., Wilken R., ed.), str. 14-1.
- Glitteberg D., Hemmes J. L.: prednesené na *Münchener Papiersymposium, München, 27.–29. March 1996*.
- Jürgens M. C.: *An Investigation for the Capstone Project, Cross-Disciplinary Studies at Rochester Institute of Technology, Rochester, 27. August 1999*, www.know.nl/ccpa/jurgens.html; marec 2001.
- STN ISO 5630: *Papier a lepenka. Urýchlené starnutie* (1996).
- ISO 12 040: *Prints and printing inks. Assessment of light fastness using filtered xenon arc light* (1997).
- ISO 2835: *Prints and printing inks. Assessment of light fastness* (1999).
- STN ISO 105-B02: *Tests for color fastness. Color fastness to artificial light. Xenon arc fading lamp test* (1997).
- ISO 10 977: *Photography – Processed photographic colour films and paper print – Methods for measuring image stability* (1993).
- ISO 2834: *Test print preparation for offset and letterpress inks* (1999).
- DIN 75 220: *Ageing of automobile components in solar simulation units* (1992).
- Souček M.: *Zkoušení papíru*. SNTL, Praha 1977.
- Lébr F., Adámková G., Kolda S.: *Zkušebníctví*. VŠCHT, Pardubice 1983.
- Gondek R.: *Informační servis pro polygrafii IX*, 2 (2000).
- Panáč J., Čeppan M., Dvonka V., Karpinský L., Kordoš P., Mikula M., Jakucewicz S.: *Polygrafické minimum*. Typoset, Bratislava 2000.

M. Reháková, M. Mikula, M. Čeppan, and B. Malec
(Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **The Aging Process and Evaluation of Stability of Graphic Pictures**

The article gives an overview of physicochemical processes occurring in the course of aging of graphic pictures. The multicomponent materials constituting the pictures consist of carriers and picture-forming systems. Depending on the composition of the materials, various mechanisms of loss of original properties can operate. The accelerated aging methods used for assessment of the stability of the materials are discussed.