

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Kationtová polymerace epoxidů indukovaná UV LED

Kateřina Vlčková

Bakalářská práce

2017

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of Graphic Arts and Photophysics

Cationic polymerization epoxides induced UV LED

Kateřina Vlčková

Bachelor thesis

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Vlčková**
Osobní číslo: **C14180**
Studijní program: **B3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Kationtová polymerace epoxidů indukovaná UV LED**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznamte s problematikou vytvrzování UV barev a laků pomocí rtuťových výbojek a diod emitujících záření v ultrafialové části spektra (UV LED).
2. Vytipujte vhodné iniciátory a senzibilátory pro iniciaci kationtové polymerace epoxidů. Pomocí FTIR spektroskopie posuďte vhodnost vybraných kationtových iniciátorů iniciovat polymerační reakci a stanovte stupeň dosažené konverze po expozici vzorků pomocí UV-LED a střednětlaké rtuťové výbojky.
3. Získané výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23. 6. 2017

Kateřina Vlčková

Poděkování

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a vstřícnost.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá kationtovou polymerací barev/laků indukovanou diodami emitujícími záření v UV oblasti (UV LED). Experimentální část je zaměřena na vytvrzování epoxidového pojiva Uvacure 1500 s třemi typy kationtových fotoiniciátorů (železoarénový iniciátor Irgacure 261, iodoniový iniciátor Irgacure 250 a sulfoniový iniciátor Irgacure 270). Pro dosažení vyššího stupně konverze byly dále použity senzibilizátory ITX, antracen a radikálový fotoiniciátor Irgacure 819. Jako referenční zdroj UV záření byla použita středotlaká rtuťová výbojka. Polymerace vzorků byla vyhodnocována prostřednictvím dosaženého stupně konverze pomocí infračervené spektroskopie.

Klíčová slova

UV LED, kationtová polymerace, UV vytvrzování, epoxid

Annotation

This bachelor thesis is focused on cationic polymerization of inks/varnishes induced by diodes emitting ultraviolet light (UV LED). Experimental part is focused on curing of epoxy resin Uvacure 1500 with three types of cationic photoinitiators (ferrocenium salt Irgacure 261, iodonium salt Irgacure 250 and sulphonium salt Irgacure 270). There were also used sensitizers ITX, anthracene and radical photoinitiator Irgacure 819 to achieve higher conversion degree. Medium-pressure mercury lamp was used as reference UV light source. Polymerization of samples was evaluated by the conversion degree with infrared spectroscopy.

Key words

UV LED, cationic polymerization, UV curing, epoxide

Obsah

Úvod	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Polymerace	13
1.1.1 Radikálová polymerace.....	13
1.1.2 Kationtová polymerace	15
1.2 Složení UV zářením tvrditelných barev a laků	19
1.3 Infračervená spektroskopie	20
1.4 UV-VIS spektroskopie	21
1.5 Zdroje UV záření.....	21
1.5.1 Elektromagnetické spektrum	21
1.5.2 Středotlaké rtuťové výbojky	22
1.5.3 LED.....	23
1.5.4 Porovnání UV LED s konvenčními zdroji UV záření	24
1.5.5 Klíčové parametry zdrojů záření.....	25
2 Experimentální část.....	26
2.1 Experimentální materiál	26
2.1.1 Pojivo	26
2.1.2 Fotoiniciátory.....	26
2.1.3 Senzibilizátory	28
2.1.4 Další experimentální materiál	28
2.2 Experimentální přístroje.....	28
2.2.1 FTIR spektrometr Avatar 320.....	28
2.2.2 UV-VIS spektrometr Specord 210.....	29
2.2.3 Spektrální UV radiometr UVpad	29
2.2.4 UV-Integrator.....	29

2.2.5	UV LED FireFly	29
2.2.6	UV tunel Miniterm UV 220.....	29
2.3	Experimentální metody	30
2.3.1	Měření absorpčních spekter a stanovení molárních absorpčních koeficientů	30
2.3.2	Měření stupně konverze.....	31
2.4	Výsledky a diskuze	34
2.4.1	Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty	34
2.4.2	Vytvrzování pojiva Uvacure 1500.....	37
3	Závěr	42
4	Použitá literatura	44

Seznam ilustrací a tabulek

Obr. 1 Rozpad radikálového iniciátoru typu I (Darocur 1173) po ozáření [2]	13
Obr. 2 Vznik radikálů z iniciátoru typu II (benzofenon) po ozáření za přítomnosti donoru vodíku [2].....	14
Obr. 3 Obecné schéma akrylátu [3]	15
Obr. 4 Vznik Brønstedovy kyseliny z jodoniové soli [2]	16
Obr. 5 Průběh kationtové polymerace epoxidu [2].....	16
Obr. 6 Triarylsulfoniová sůl (vlevo) a diaryljodoniová sůl (vpravo)[2].....	17
Obr. 7 Přenos reakčního centra pomocí alkoholu (ROH)[2]	18
Obr. 8 Elektromagnetické spektrum (nm)[2].....	22
Obr. 9 Schéma středotlaké rtuťové výbojky [2]	22
Obr. 10 Schéma geometrie reflektorů [2]	23
Obr. 11 Chemická struktura pojiva Uvacure 1500 [15].....	26
Obr. 12 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 261[15].....	26
Obr. 13 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 250 [2]	27
Obr. 14 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 819 [16]	27
Obr. 15 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 270 [17]	27
Obr. 16 Chemická struktura ITX [19]	28
Obr. 17 Chemická struktura antracenu	28
Obr. 18 Chemická struktura propylen karbonátu [20]	28
Obr. 19 Emisní spektra zdrojů záření UV LED FireFly a UV tunelu Miniterm UV 220.....	30
Obr. 20 Ukázka změny trojpásmu epoxidové skupiny v IČ spektru (96 % U1500 + 3 % Irg270 + 1 % ITX).....	33
Obr. 21 Ukázka dekonvoluce IČ spektra vzorku před expozicí	33
Obr. 22 UV–VIS absorpční spektra fotoiniciátoru Irgacure 261	34
Obr. 23 UV–VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 250	34
Obr. 24 UV–VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 819	34
Obr. 25 UV–VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 270	35
Obr. 26 UV–VIS absorpční spektrum ITX.....	35
Obr. 27 UV–VIS absorpční spektrum antracenu	35
Obr. 28 Ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu Irgacure 261 při 254 nm.....	36
Obr. 29 Stupně konverze vzorků skládajících se z 97 mol % U1500 a 3 mol % Irg261	37
Obr. 30 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 a Irgacure 819.....	39

Obr.31 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 a ITX	39
Obr. 32 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 a antracénem.....	40
Obr. 33 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 270.....	41
Tabulka 1 Přehled složení měřených formulací (molární procenta).....	31
Tabulka 2 Molární absorpční koeficienty sledovaných látek (v závorkách jsou uvedeny hodnoty spolehlivosti).....	36

Úvod

Stále častěji se v polygrafickém průmyslu používají barvy a laky vytvrzované ultrafialovým zářením. Jejich hlavní výhodou je vysoký lesk a mechanická i chemická odolnost výsledného filmu. Další výhodou je velmi rychlé vytvrzení, které u radikálově polymerujících barev trvá zlomky vteřin. Tyto laky a barvy neobsahují rozpouštědla, tudíž při jejich vytvrzování nedochází k uvolňování VOC (těkavé organické látky).

UV vytvrzovanými barvami a laky nelze potiskovat savé substráty, kde by došlo k penetraci a nedokonalému vytvrzení. Cena vstupních materiálů a vybavení tiskového stroje je oproti ostatním běžně používaným typům laků a barev vyšší. Tiskový stroj je třeba vybavit válci odolnými vůči působení UV barev a laků a dále zdrojem UV záření. Nejčastěji se jako zdroj UV záření používá středotlaká rtuťová výbojka, ale stále častěji se používají také UV LED zdroje (diody emitující záření v UV oblasti). Princip a porovnání těchto zdrojů je uveden dále v teoretické části této práce.

UV vytvrzované barvy a laky lze rozdělit dle mechanismu vytvrzení do dvou kategorií a to na barvy vytvrzované radikálovou nebo kationtovou polymerací. Většina UV zářením tvrditelných barev a laků je vytvrzována radikálovou polymerací a to zejména proto, že probíhá rychleji a cena vstupních materiálů je nižší. Kationtová polymerace má oproti radikálové polymeraci některé výhody (lepší adhezi k potiskovaným substrátům, není inhibována vzdušným kyslíkem atd.) a nachází specifické uplatnění. Tato oblast není ještě plně rozvinuta.

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat vhodnost použití vybraných kationtových fotoiniciátorů a senzibilizátorů pro iniciaci kationtové polymerace pomocí UV LED. Jako referenční zdroj UV záření byla použita středotlaká rtuťová výbojka.

1 Teoretická část

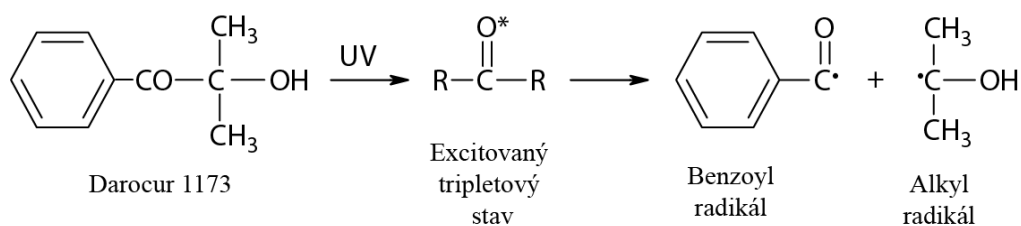
1.1 Polymerace

Pro vytvrzování barev a laků UV zářením se v současné době využívají dva mechanismy polymerace a to polymerace radikálová a kationtová. V obou případech jde o řetězovou polyreakci, kdy z nízkomolekulárních látek, které mají dvojně vazby nebo heterocyklickou strukturu, vznikají polymerní řetězce. Řetězové polymerace probíhají obvykle ve třech krocích. Jsou zahájeny iniciací, následuje propagace a končí terminací. [1] Vzhledem k náplni experimentální části práce, je dále probíraná kationtová polymerace podrobněji než polymerace radikálová.

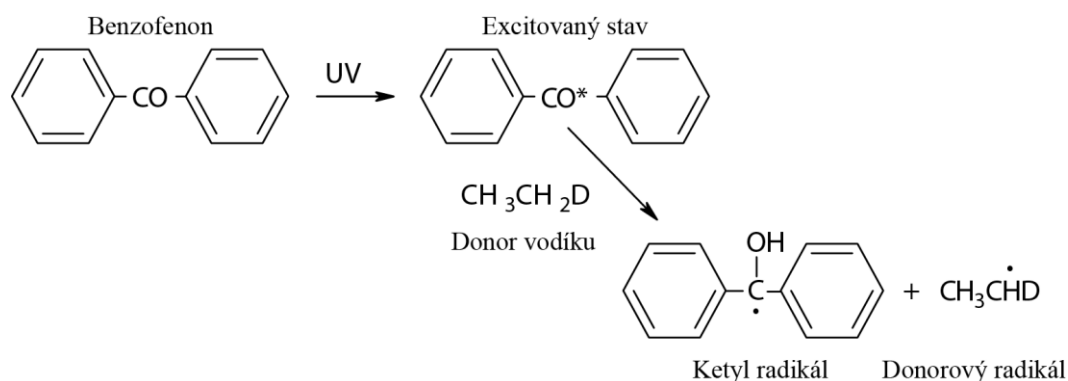
1.1.1 Radikálová polymerace

Většina UV zářením vytvrzovaných laků a barev je vytvrzována radikálovým mechanismem. Jeho výhodou je především vysoká rychlost vytvrzení (zlomky sekund). Další výhodou je pak to, že tyto laky a barvy jsou levnější a dostupnější. Základem formulace jsou většinou akrylové monomery nebo oligomery.

Většina komerčně používaných radikálových fotoiniciátorů absorbuje v UV oblasti mezi 200 a 400 nm. [2] Podle mechanismu rozpadu můžeme radikálové fotoiniciátory rozdělit na dva typy. Typ I se po absorpci záření dostává do excitovaného singletového stavu, přejde do tripletového stavu a následně se rozpadne za vzniku radikálů (Obr. 1). Typ II je také zářením excitován, ale poté reaguje s donorem vodíku tj. koiniciátorem (např. terciárním aminem, etherem, esterem, thiolem atd.) za vzniku vysoce reaktivního donorového radikálu (Obr. 2).



Obr. 1 Rozpad radikálového iniciátoru typu I (Darocur 1173) po ozáření [2]



Obr. 2 Vznik radikálů z iniciátoru typu II (benzofenon) po ozáření za přítomnosti donoru vodíku [2]

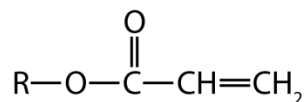
Následně radikál reaguje s monomerem za vzniku monomerního radikálu. Ten zahajuje polymeraci. Na reakční centra se velikou rychlostí připojují monomery a oligomery, polymerní řetězec tak roste. Pokud dojde během polymerizace k reakci reakčního centra s donorem vodíku, dojde k zastavení růstu řetězce na původní molekule a vznikne nový radikál na molekule donoru. Tento radikál reaguje opět s monomerem a vznikne nový polymerní řetězec. Dojde tedy k přenosu reakčního centra na jinou molekulu. K terminaci, tedy ukončení růstu řetězce, může dojít buď rekombinací, nebo disproportionací. Při rekombinaci dojde ke spojení dvou radikálů kovalentní vazbou, zatímco při disproportionaci dojde k přenosu vodíku z jednoho rostoucího řetězce na druhý, přičemž jedna ze vzniklých makromolekul má na konci řetězce dvojnou vazbu.

Hlavní nevýhodou radikálové polymerace je to, že vzdušný kyslík na ni působí jako inhibitor a to dvěma způsoby. Jednak zhasí excitovaný stav fotoiniciátoru, takže nedojde ke vzniku volných radikálů. Na to jsou více náchylné fotoiniciátory typu II, protože mají delší životnost tripletového stavu. Dále také může kyslík reagovat s volnými radikály za vzniku peroxy radikálů, které jsou málo reaktivní. Inhibici kyslíkem lze zabránit například použitím inertního plynu (dusíku) nebo snížit její vliv použitím vyšší koncentrace fotoiniciátoru. Další možností je např. přidání terciárního aminu, který je silným donorem vodíku a je tedy schopen reagovat s peroxy radikály za vzniku hydroperoxidu a donorového radikálu, který je schopen v polymeraci pokračovat. Míru inhibice ovlivňuje také viskozita polymerujícího systému, kdy u méně viskózních systémů je inhibice vzdušným kyslíkem výraznější díky jednodušší difuzi vzdušného kyslíku do vytvrzované vrstvy. [2]

Další nevýhodou je, že vytvrzený film se v průběhu polymerace smršťuje až o 20 %. [2] S tím souvisí i horší adheze vytvrzované vrstvy. Smrštění může vést až k deformaci substrátu. Míru smrštění lze ovlivnit volbou monomerů a oligomerů, kdy méně funkční pojiva vykazují obecně nižší míru smrštění. Horší adheze může být také způsobena nadbytkem fotoiniciátorů.

1.1.1.1 Monomery a oligomery používané pro radikálovou polymeraci

Nejpoužívanějšími monomery a oligomery pro radikálovou polymeraci jsou akryláty (Obr. 3). Typy použitých oligomerů a monomerů ve formulaci ovlivňují výsledné vlastnosti vytvrzeného filmu. Například alifatické uretan akryláty zvyšují pružnost a chemickou odolnost vytvrzeného filmu zatímco epoxy akryláty zvyšují tvrdost. Dalšími typy používaných akrylátů jsou např. aromatické uretan akryláty a polyester akryláty. Mimo akrylátů je možné použít také metakryláty, allyly a vinyly, ale jsou méně reaktivní. [3]

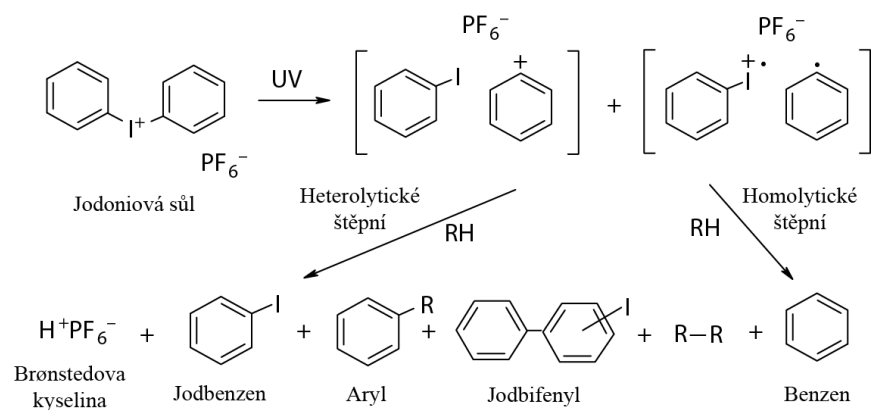


Obr. 3 Obecné schéma akrylátu [3]

1.1.2 Kationtová polymerace

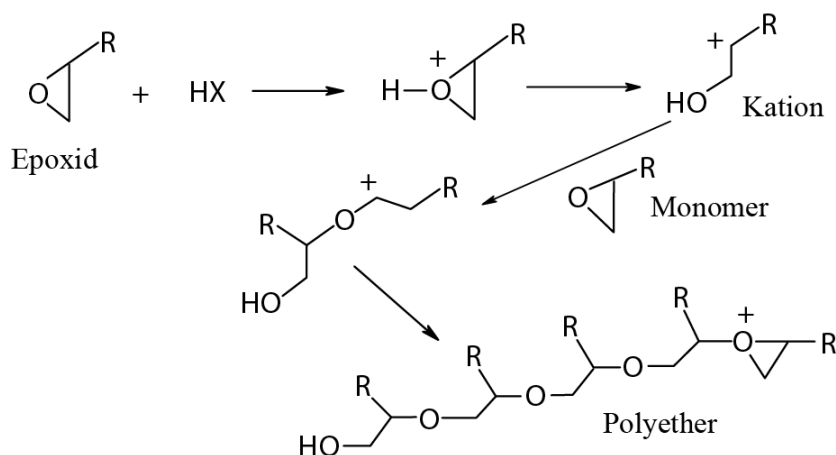
Kationtový mechanismus vytvrzování je používán oproti radikálovému mechanismu výrazně méně. Cena vstupních materiálů je značně vyšší, ale na rozdíl od radikálové polymerace nejsou kationtově polymerizující systémy citlivé na působení kyslíku, mají velmi dobrou adhezi, chemickou odolnost a malé smrštění polymerního filmu v průběhu polymerace (zpravidla do 5 %). U kationtové polymerace se používají nejčastěji epoxidové nebo vinyl etherové monomery a oligomery, které mají nižší úroveň toxicity oproti akrylátům používaných u radikálově vytvrzovaných systémů. [4]

Jako kationtové fotoiniciátory se používají především oniové soli jako jsou sulfoniové a jodoniové soli. Po absorpci UV záření se dostávají do sigletového excitovaného stavu a rozštěpí se vazba uhlík-síra nebo uhlík-jód. Může dojít jak k heterolytickému, tak homolytickému štěpení (Obr. 4). Vzniklý arylový kation společně s aniontem a donorem vodíku poskytuje Brønstedovu kyselinu. Jako fotoiniciátor lze použít také železoarenové soli, ale jsou méně účinné. V tomto případě vznikají Lewisovy kyseliny. [2]



Obr. 4 Vznik Brønstedovy kyseliny z jodoniové soli [2]

Lewisova nebo Brønstedova kyselina otevře oxiránový kruh za vzniku karbokationtu, který pak reaguje s další epoxidovou skupinou (Obr. 5). Tento proces je už tepelně řízený a je označován v anglické literatuře jako „dark reaction“ (reakce probíhající ve tmě), protože silná Brønstedova kyselina je velice stabilní a může iniciovat polymeraci dlouho po ukončení expozice UV zářením. [4] Maximálního vytvrzení je dosaženo po 2–24 hodinách v závislosti na teplotě, expozici a dalších podmínkách. [2]



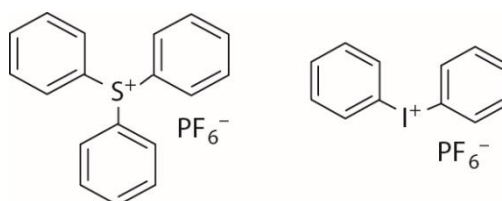
Obr. 5 Průběh kationtové polymerace epoxidu [2]

1.1.2.1 Fotoiniciátory používané pro kationtovou polymeraci

Oniové fotoiniciátory jsou iontové sloučeniny, které se skládají z organického kationtu a anorganického aniontu. Za absorpci UV záření je zodpovědný organický kationt, jehož struktura ovlivňuje absorpční charakteristiku. Anion naproti tomu ovlivňuje stabilitu vzniklé Lewisovy nebo Brønstedovy kyseliny a její účinnost během iniciace. Reaktivita aniontu vzrůstá takto: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$. [4] Přestože jsou SbF_6^- a AsF_6^- více reaktivní

a poskytují tedy větší stupeň konverze, nejsou pro svoji toxicitu používány. BF_4^- je primárně určený pro použití s epoxidovými pryskyřicemi na bázi silikonu, kde dosahuje největší reaktivity. [2]

Mezi nejvíce používané oniové soli patří diaryljodoniové a triarylsulfoniové soli (Obr. 6). Jde o velmi stabilní a efektivní fotoiniciátory. Sulfoniové soli obecně vykazují oproti jodoniovým solím intenzivnější absorpci v UV oblasti s delšími vlnovými délkami. [5] Rychlost vytvrzování jodoniových solí je nejméně o 50 % pomalejší. [2]



Obr. 6 Triarylsulfoniová sůl (vlevo) a diaryljodoniová sůl (vpravo)[2]

Kromě oniových solí lze jako fotoiniciátory pro kationtovou polymeraci použít také organokovové fotoiniciátory např. železoarénové soli. Ty poskytují méně reaktivní Lewisovy kyseliny. Železoarénové soli vynikají především vynikajícím hloubkovým vytvrzením a mohou tak být použity i pro vytvrzování velmi silných vrstev. Nevýhodou je jejich horší rozpustnost. [2]

1.1.2.2 Monomery používané pro kationtovou polymeraci

Epoxidy jsou pro kationtovou polymeraci nejvíce používanými monomery. Jsou tvořeny oxiránovou skupinou tj. tříčlenným heterocyklickým kruhem. Struktura monomeru výrazně ovlivňuje jeho reaktivitu. Existují tři hlavní druhy epoxidových monomerů – glycidyl ethery, cykloalifatické a alifatické epoxidy. Pro UV vytvrzování se používají především cykloalifatické monomery, které vykazují nejen dostatečnou reaktivitu, ale také následně vynikající přilnavost, chemickou odolnost a dobré mechanické vlastnosti výsledného filmu. [6]

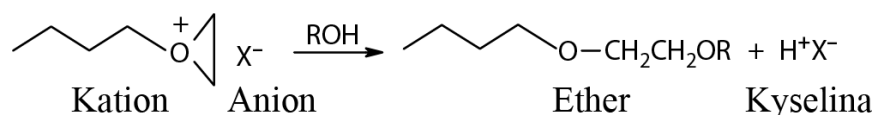
Vinylethery vykazují větší rychlost vytvrzení a reaktivitu než epoxidové monomery. Vinyletherové monomery nacházejí jen malé uplatnění díky jejich vysoké ceně a relativně špatným vlastnostem vytvrzeného filmu. [4] Během polymerace vinyletherů dochází k adici protonu na dvojnou vazbu. Dalším typem monomerů, které se využívají pro kationtovou polymeraci jsou např. oxetany.

1.1.2.3 Faktory ovlivňující kationtovou polymeraci

Teplota: Zatímco rozpad iniciátoru je fotochemická reakce, samotná polymerizace je řízená tepelně. Teplota výrazně ovlivňuje rychlost reakce. Při vyšší teplotě je vytvrzení rychlejší a výsledný film vykazuje větší tvrdost. Vzorky polymerující při teplotě zvýšené na 60 °C vykazují o 30 % vyšší tvrdost. [2]

Voda: Voda může při kationtovém vytvrzování působit jako činidlo způsobující přenos řetězců (podporuje růst nových řetězců), snižuje výslednou molekulovou hmotnost a tvrdost. Reakce je tak pomalejší. Větší účinek než voda přímo ve formulaci (do 5 hm. %) má vzdušná vlhkost. Negativní účinky vody lze omezit zvýšením teploty nebo přidáním malého množství derivátu silikonu. V některých případech může mít však malé procento vody kladný účinek na vytvrzování a to tím, že poskytuje protony nutné pro vznik Brønstedovy kyseliny. [2]

Alkoholy: Alkoholy také způsobují přenos reakčního centra (Obr. 7). Bylo prokázáno, že malé procento alkoholu ve formulaci zvyšuje rychlost reakce. Použitím 3–5 % ethylenglykolu nebo butandiolu se zvýší rychlost vytvrzování kationtové formulace o 30–50 %. [2] Polyoly mohou také prodlužovat polymerní řetězec, zvyšovat hustotu polymerní sítě a tvrdost výsledného filmu. Přebytek ale může vést k nízkým molekulovým hmotnostem eventuálně malé hustotě zesílení.



Obr. 7 Přenos reakčního centra pomocí alkoholu (ROH)[2]

Volné radikály: Volné radikály mohou redoxním mechanismem podporovat tvorbu kationtů. Kation vytvořený radikálem může iniciovat polymeraci nebo produkovat proton.

Bazické látky: Bazické látky působí jako inhibitor kationtové polymerace (např. amin) a to tak, že reagují se vzniklou kyselinou a neutralizují ji.

1.1.2.4 Senzibilizace

Většina kationtových fotoiniciátorů absorbuje v krátkovlnné oblasti UV záření do 300 nm. Jsou tedy málo účinné pro pigmentované systémy, protože pigmenty v této oblasti také silně absorbují, takže pro iniciaci zbývá méně energie a dále krátkovlnné UV záření neproniká do větších hloubek. Při použití senzibilizátorů, které absorbují v dlouhovlnné oblasti, se záření emitované středotlakou rtuťovou výbojkou lépe využije a dojde ke zvýšení rychlosti

polymerace. Stále častěji se také používají úzkopásmové zdroje UV záření např. UV LED. V tomto případě je také vhodné upravit absorpci formulace pomocí senzibilizátorů.

Principem senzibilizace je to, že senzibilizátor absorbuje záření, které fotoiniciátor absorbuje neúčinně nebo vůbec a předá fotoiniciátoru získanou energii. Přidáním vhodného senzibilizátoru do formulace UV tvrditelných barev nebo laků se může výrazně zvýšit účinnost a rychlost polymerace.

Zatímco senzibilizace u radikálové polymerace probíhá většinou přes přenos energie, u kationtového mechanismu to není většinou možné. Pro přenos energie je totiž nutné, aby excitovaný stav senzibilizátoru měl vyšší nebo stejnou tripletovou energii jako excitovaný stav iniciátoru. Kationtové fotoiniciátory mívají většinou příliš vysokou singletovou a tripletovou energii. [2]

Pro kationtovou polymeraci je nejúčinnějším mechanismem senzibilizace přenos pomocí elektronu, kdy je senzibilizátor přímo zapojen do reakce. Nejprve dojde k absorpci záření senzibilizátorem, čímž se dostane do excitovaného stavu. Reakcí oniové soli a excitovaného senzibilizátoru vznikne excitovaný komplex tzv. exciplex. Mezi reakčními partnery dojde k přenosu elektronu, kdy senzibilizátor působí jako donor, zatímco sloučenina produkující kyselinu (oniová sůl) působí jako akceptor.

Další méně častou možností je, že exciplex je podroben rozštěpení vazby mezi aromatickým kruhem a heteroatomem (Ar-I). K zahájení polymerace může dojít buď přímo reakcí monomeru se vzniklým radikál-kationtem nebo nepřímo vytvořením Brønstedovy kyseliny reakcí radikál-kationtu s nukleofilem. [5]

Pro všechny typy oniových fotoiniciátorů fungují jako účinné senzibilizátory polynukleární aromatické uhlovodíky (např. antracen, pyren), které jsou však považovány za toxické. Pro senzibilizaci jodoniových solí se používají deriváty dialkoxyantracenu (např. 2-ethyl-9,10-dimethoxyantracen; 9,10-dimethoxyantracen atd.) a thioxanthony (např. isopropyl thioxanton). Senzibilizace sulfoniových solí je méně účinná, kvůli jejich většímu redox potenciálu. [2]

1.2 Složení UV zářením tvrditelných barev a laků

Rychlost a účinnost polymerizace UV tvrditelných barev a laků závisí na mnoha faktorech a souvisí s formulací jako celku. Laky vytvrzované UV zářením se obvykle skládají

z monomerů, oligomerů, fotoiniciátorů a různých aditiv. V případě UV tvrditelných barev jsou do formulace přidávány také pigmenty.

Monomery ve formulacích plní primárně funkci reaktivního ředidla snižujícího viskozitu formulace. Monomery se účastní polymerizace a v případě použití vícefunkčních monomerů také ovlivňují hustotu zesílení. Typicky je jich v barvách 15–20 hm. %.

Oligomery ovlivňují především výsledné vlastnosti vytvrzeného filmu, jako je pružnost, tvrdost, odolnost vůči oděru apod. Oligomery mají vyšší molekulovou hmotnost než monomery. Ve formulaci jsou zastoupeny zpravidla 40–60 hm. %.

Aditiv je ve formulaci jen malé množství (typicky 0,1–3 hm. %). Používají se pro zlepšení určitých vlastností. Mezi používaná aditiva patří například stabilizátory, které mají zabránit předčasné gelaci při skladování, dále odpěňovače, smáčedla apod. [1]

1.3 Infračervená spektroskopie

Jednou z metod stanovování stupně konverze polymerizujících formulací je infračervená spektroskopie. Při této metodě je na vzorek použito elektromagnetické záření v oblasti vlnočtů $12500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Infračervená spektroskopie se dělí na blízkou, střední a vzdálenou, kdy nejčastěji se používá střední infračervená oblast tj. $5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. [7]

Absorpce infračerveného záření způsobuje v molekulách změnu rotačně-vibračních energetických stavů. Molekula může absorbovat pouze to kvantum elektromagnetického záření, jehož frekvence se shoduje s frekvencí vibrace. Po absorpci záření přejde molekula ze základního do vyššího vibračního energetického stavu, a to je doprovázeno řadou rotačních přechodů. Vibrační přechody se projevují v infračervených spektrech jako absorpční pásy, které obsahují řadu linií rotačních přechodů.

Při porovnávání infračervených spekter velkého počtu organických látek bylo zjištěno, že jednotlivé funkční skupiny mají svoje charakteristické frekvence a vibrace, které se projevují v určitém rozmezí vlnočtů v závislosti na struktuře celé molekuly. Infračervená spektra se vyhodnocují pomocí integrované absorpční intenzity, tzn. plochy absorpčního pásu získané počítačovou integrací.

Dnes se většinou pro infračervenou spektroskopii používají infračervené spektrometry s Fourierovou transformací tzv. FTIR spektrometry. Mají oproti konvenčním disperzním spektrofotometrům řadu výhod – jsou rychlejší, přesnější a citlivější. [7]

1.4 UV-VIS spektroskopie

UV-VIS spektroskopie je metoda pro měření absorpce záření v ultrafialové a viditelné oblasti elektromagnetického spektra (190–800 nm). Používá se například pro určování struktury organických látek a kvantitativní analýzu.

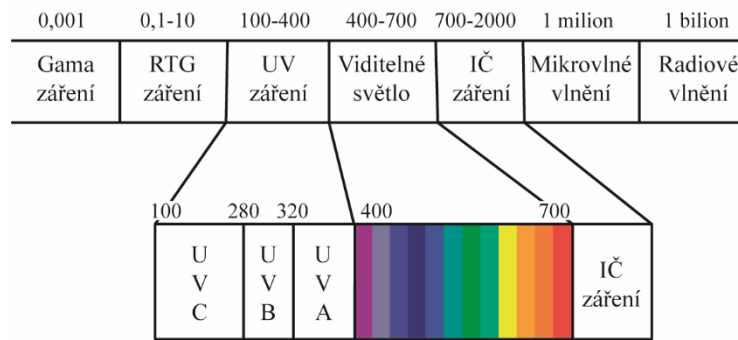
Míra absorpce elektromagnetického záření molekulou je dána strukturou molekuly. Za normální teploty je molekula v základním elektronickém stavu. Absorpcí UV záření nebo viditelného světla dojde k přechodu elektronu z obsazené energetické hladiny na nějakou dosud neobsazenou hladinu odpovídající vyšší energii. Molekula se tak dostává ze základního stavu do excitovaného. Tento přechod se ve spektru projeví jako absorpční pás, jehož energie odpovídá rozdílu energií obou stavů molekuly. Mimoto dojde i ke změně rotačních a vibračních stavů molekuly. [7]

1.5 Zdroje UV záření

Nejrozšířenějším zdrojem UV záření jsou v polygrafickém průmyslu středotlaké rtuťové výbojky. Před 15 lety (2002) se začaly používat také UV LED (diody emitující záření v UV oblasti spektra). [8] Jejich vývoj jde rychle vpřed, zvyšuje se jejich účinnost a výkon, zatímco cena klesá. S nejnovejšími pokroky ve vývoji jsou schopny konkurovat konvenčním zdrojům a přinášejí řadu výhod. Minimum formulací používaných pro vytvrzování konvenčními zdroji je vhodné i pro vytvrzování pomocí UV LED. Vzácněji jsou jako zdroje UV záření pro vytvrzování barev a laků používány excimerové zdroje a xenonové výbojky. [1]

1.5.1 Elektromagnetické spektrum

Elektromagnetické spektrum se skládá z radiového a mikrovlnného vlnění, infračerveného záření, viditelného světla, ultrafialového, rentgenového a gama záření (Obr. 8). Jednotlivé oblasti spektra lze nejlépe charakterizovat vlnovou délkou. Většinu těchto oblastí záření lze uměle generovat a mají široké uplatnění. Viditelná oblast se nachází v rozmezí 400–700 nm, přičemž 700 nm odpovídá červené barvě a 400 nm modré. Oblast 400–450 nm, nacházející se na okraji viditelného světla, se označuje jako UVV. UV záření se nachází v rozmezí 100–400 nm a můžeme ho dále dělit na UVA (320–400 nm), UVB (280–320 nm) a UVC (100–280 nm). Záření s kratší vlnovou délkou má vyšší energii. [2]

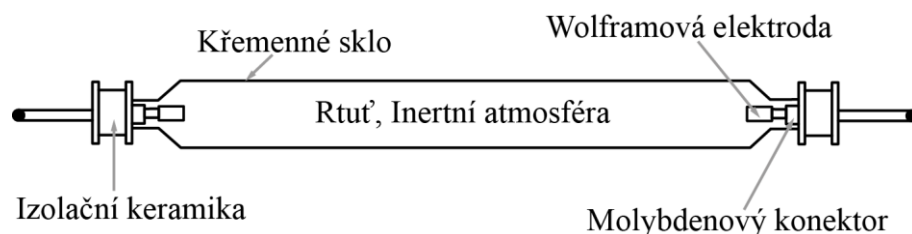


Obr. 8 Elektromagnetické spektrum (nm)[2]

1.5.2 Středotlaké rtuťové výbojky

Středotlaké rtuťové výbojky patří mezi výbojové zdroje záření. Páry rtuti jsou excitovány zdrojem energie a elektrony rtuti se dostávají na vyšší energetickou hladinu. Při návratu do základního energetického stavu je přebytečná energie uvolňována ve formě záření. Emisní spektrum je čárové. Nejsilnější jsou emisní pásy 254, 313, 366, 404 a 436 nm. Část záření je emitována také ve viditelné a IČ oblasti.

Standartní (elektrodová) středotlaká rtuťová výbojka je tvořena hermeticky uzavřenou křemičitou trubicí, na jejíchž koncích jsou wolframové elektrody (Obr. 9). V trubici je mimo rtuti také malé množství startovacího plynu, nejčastěji argonu. Ten je snadno ionizován a umožňuje zahřát lampu na provozní teplotu 600–800 °C. [2] Po přivedení vysokého napětí na elektrody se kapalná rtuť ohřeje a odpaří. Dosažení stabilního výboje i výkonu trvá několik minut. Po vypnutí lampy páry rtuti kondenzují. Je potřeba nechat lampu zcela vychladnout, než je ji možné znova zapnout. Během zážehu se malé množství wolframu z elektrod odpaří a usazuje na stěnách trubice, tím se snižuje životnost výbojky. Je tedy zapotřebí omezit její zbytečné zapínání a vypínání.

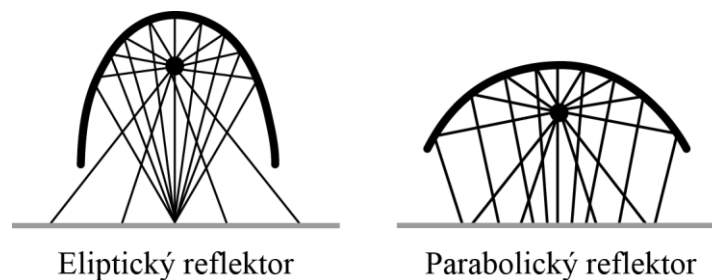


Obr. 9 Schéma středotlaké rtuťové výbojky [2]

K vytvoření výboje může být také použité mikrovlnné záření. Toho se využívá u bezelektrodových rtuťových výbojek. Mikrovlnné záření o frekvenci 2450 MHz je generováno dvojicí magnetronů, které jsou chlazeny vzduchem. Lampa je tvořena také

hermeticky uzavřenou trubicí se rtuťí a startovacím plynem ale bez elektrod. Excitace par rtuťí je velice rychlá, tyto výbojky lze prakticky okamžitě zapnout a zase vypnout. Velikost výbojky je omezena a pohybuje se v rozsahu 15 a 25 cm. Oproti standardním výbojkám mají bezelektrodové delší životnost. [2]

Jen asi 45% záření emitovaného výbojkou dopadá přímo na povrch vytvrzovaného substrátu, zbytek je odražen pomocí reflektoru. Reflektory se dodávají ve dvou základních tvarech (Obr. 10). Eliptické reflektory fokusují paprsky do jednoho ohniskového bodu na substrátu, zatímco parabolické reflektory poskytují rovnoběžné svazky paprsků. Asi 50 % energie produkované středotlakou rtuťovou výbojkou je ve formě tepla, je tedy potřeba účinné chlazení. [2] Jednou z možností je použití dichroického reflektoru, tedy reflektoru s dichroickou vrstvou. Tato vrstva odráží výhradně UV záření. IČ záření je propouštěno do vnitřního chlazeného prostoru reflektoru. Na substrát pak dopadá pouze malá část IČ záření, to které směřuje přímo z výbojky na substrát. [1]



Obr. 10 Schéma geometrie reflektorů [2]

1.5.3 LED

LED (z angl. Light Emitting Diode) je dioda emitující světlo. Základem diody je PN přechod, tvořený dopovaným polovodičovým krystalem a tvoří tak p-stranu a n-stranu. Z p-strany se stává pozitivně nabitá elektroda (anoda) a z n-strany záporně nabitá elektroda (katoda). Hranice, kde se polovodiče p typu a n typu setkávají, se nazývá depletiční neboli vyprázdněná oblast. Pokud je anoda připojena ke kladnému pólu zdroje napětí a katoda je připojena k zápornému pólu, je dioda zapojena v propustném směru. P-strana přechodu se skládá z kladně nabitých děr, zatímco n-strana obsahuje záporně nabité elektrony. Účinkem napětí jsou kladně nabitá díry tlačeny směrem k vyprázdněné oblasti. To výrazně snižuje šířku této oblasti, což způsobí, že elektrony na n-straně reagují na přitažlivou sílu děr na p-straně. Pokud je napětí dostatečné, elektrony pronikají skrz bariéru a vyplňují díry na p-straně, dojde k tzv. rekombinaci. [8]

Opačná situace by nastala v případě zapojení v závěrném směru. V tomto případě je záporný pól zdroje napětí zapojen k anodě a kladný pól ke katodě. Kladně nabitě díry a záporně nabitě elektrony jsou přitahovány k pólům zdroje a vyprázdňená oblast se tak rozšiřuje a elektrický proud neprochází. [8]

Rekombinace je u LED PN přechodu spojená s vyzářením přebytečné energie ve formě elektromagnetického záření. Vlnová délka závisí na složení polovodičového čipu. Nejčastěji se používají slitiny nitridu hliníku, galia a india. Zvýšení koncentrace india způsobí, že LED emitují modré nebo zelené světlo. Snížení koncentrace india a zvýšení koncentrace hliníku způsobí, že se vlnová délka emitovaného záření posune do UV oblasti. Úpravou složení nitridového polovodiče lze vyrobit čip, který může emitovat v zásadě libovolnou vlnovou délku od 250 nm (UVC) do 570 nm (žlutozelená). Modré LED jsou neúčinnější ze všech nitridových diod, se zkracující se vlnovou délkou účinnost rychle klesá. [9] Zbytek energie je přeměněn na teplo a je tedy nutné chlazení. Kvalitní chladicí systém je důležitý zejména pro dlouhou životnost UV LED, kde je účinnost přeměny elektrické energie na UV záření nízká. [10]

Vytvrzování barev vyžaduje dodání koncentrované energie. Toho může být dosaženo u UV LED systémů prostřednictvím optiky a/nebo spojováním polí tvořenými jednotlivými LED čipy. Tím se zvýší ozáření dopadající na vytvrzovanou plochu, ale také množství tepla a spotřeba elektrické energie. [11]

1.5.4 Porovnání UV LED s konvenčními zdroji UV záření

Zásadním rozdílem je, že UV LED emitují pouze úzký pás vlnových délek v rozsahu přibližně 20 nm. Běžné vlnové délky maximální emise jednotlivých UV LED jsou 365, 375, 385, 395 a 405 nm, zatímco emisní spektrum středotlakých rtuťových výbojek se skládá z široké škály pásů v celé UV oblasti.

Výhodou UV LED ve srovnání s konvenčním vytvrzováním pomocí středotlakých rtuťových výbojek je, že nevzniká záření o nežádoucích vlnových délkách, například škodlivé UVC záření nebo IR záření, které by způsobovalo ohřev potiskovaného substrátu. Nevzniká také ozon. Zatímco rtuťové výbojky mají životnost 500–2 000 hodin, LED mají udávanou životnost 10 000 hodin, může však přesáhnout i 20 000 hodin. [12] Během této doby se jejich výkon oproti rtuťovým výbojkám prakticky nemění. Dalším rozdílem je to, že emise UV LED

je závislá na množství proudu procházejícím čipem a je tak možné jednoduše ovládat množství emitovaného záření. Při manipulaci je pak výhodou, že UV LED zdroje bývají menší a lehčí. [12]

V současné době jsou již UV LED více účinné, než konvenční zdroje. Například účinnost UV LED s emisním maximem v 365 nm je typicky 35 %. Se zvyšující se vlnovou délkou výkon a účinnost roste. Výkon vzduchem chlazených UV LED s maximem emise při 365 nm dosahuje až 12 W/cm² a UV LED chlazených kapalinou potom až 18 W/cm². [10] Oproti konvenčním zdrojům je možné ušetřit 50–75 % energie na tom, že lze LED okamžitě vypnout a zapnout. Není třeba čekat na ustálení výkonu. [12] Standardní středotlaká rtuťová výbojka přemění pouze asi 25 % dodané elektrické energie na UV záření a jejich výkon dosahuje 180 W/cm. [2]

U rtuťových výbojek je největší intenzita ozáření ve vzdálenosti několika centimetrů od výbojky, kam je záření zaostřováno reflektorem. U UV LED je nejvyšší intenzita ozáření těsně u čipů a se vzdáleností se snižuje. Z tohoto důvodu bývá vytvářený substrát umístován blíže k UV LED. [13]

1.5.5 Klíčové parametry zdrojů záření

Znat parametry zařízení pro UV vytváření je důležité nejen pro optimalizaci vytváření, ale také pro porovnávání různých zdrojů apod. Důležitá je také kontrola těchto parametrů v průběhu času. Klíčovými parametry jsou intenzita ozáření, dávka ozáření, spektrální distribuce a množství produkovaného tepla.

Intenzita ozáření (angl. irradiance) se udává v W/cm². Je to zářivá energie (tedy výkon přenášený zářením) dopadající na jednotku plochy. Intenzita ozáření je charakteristická pro daný zdroj záření případně také geometrii reflektoru. Není závislá na rychlosti pohybu vytvářeného materiálu. Pokud je intenzita ozáření měřena v určitém rozsahu vlnových délek, označuje se jako efektivní intenzita ozáření.

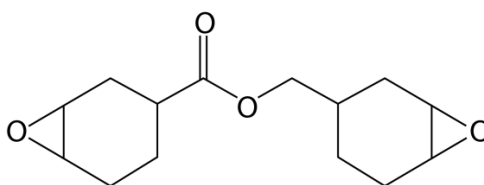
Dávka ozáření (angl. energy density) udává hustotu dopadající energie, tzn. celkovou zářivou energii dopadající na jednotku plochy. Je to integrál intenzity ozáření podle času. Obvykle se vyjadřuje v mJ/cm². Dávka ozáření je nepřímo úměrná rychlosti pohybu materiálu a přímo úměrná počtu průchodů pod zářičem. Pro kontrolu dávky ozáření se používají radiometry. Obecně lze říci, že radiometry určené pro měření širokopásmové rtuťové výbojky nejsou vhodné pro měření UV LED (záleží na spektrální citlivosti čidla). [13]

2 Experimentální část

2.1 Experimentální materiál

2.1.1 Pojivo

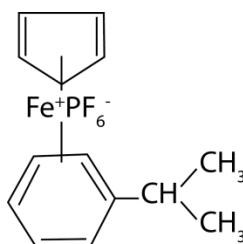
Uvacure 1500 – (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexan karboxylát) (Obr. 11) tento cykloalifalický epoxid s relativní molekulovou hmotností 252,3 je dodáván společností Cytec. Vyznačuje se malou smrštitivostí, velmi dobrou odolností a přilnavostí k různým substrátům včetně plastů a kovů. [14] Dále v textu je používána zkratka pro toto pojivo U1500.



Obr. 11 Chemická struktura pojiva Uvacure 1500 [15]

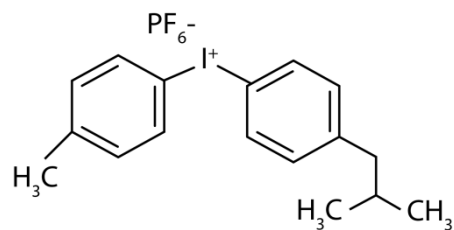
2.1.2 Fotoiniciátory

Irgacure 261 – Hexafluorofosforečnan (η^5 -2,4-cyclopentadien-1-yl)[(1,2,3,4,5,6- η)-(1-methylethyl)benzen] železnatý (Obr. 12). Jde o fotoiniciátor železoarénového typu s relativní molekulovou hmotností 386,1. [15] Je dodáván jako žlutý prášek společností BASF. Má nižší reaktivitu než oniové soli.



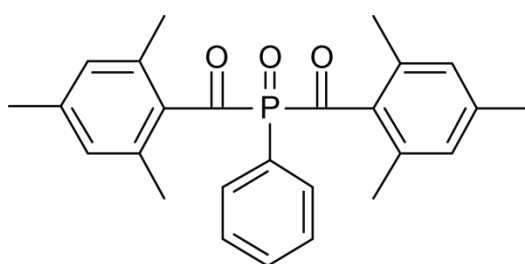
Obr. 12 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 261[15]

Irgacure 250 – 4-izobutylfenyl-4'-methylfenyljodoniumhexafluorofosfát je fotoiniciátor jodoniového typu (Obr 13). Je dodáván společností BASF jako 75% roztok v propylen karbonátu. [2] Relativní molekulová hmotnost tohoto fotoiniciátoru je 496,2.



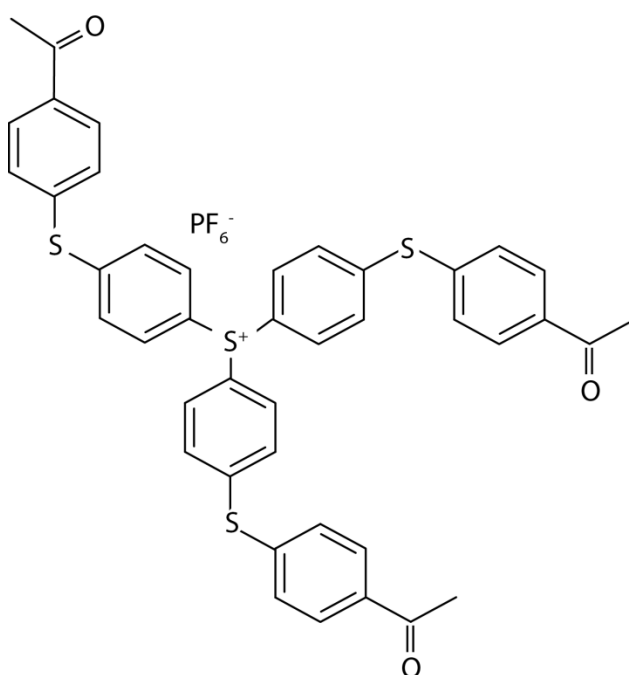
Obr. 13 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 250 [2]

Irgacure 819 – bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-fenylofosfinoxid se běžně používá jako fotoiniciátor pro radikálovou polymeraci (Obr. 14). Jde o žlutý prášek dodávaný společností BASF. Jeho relativní molekulová hmotnost je 418,5. [16]



Obr. 14 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 819 [16]

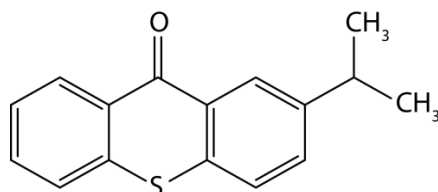
Irgacure 270 – je sulfoniová sůl o molekulové hmotnosti 858, která je díky nízkému zápachu a migraci vhodná i pro potisk obalů na potraviny (Obr. 15). Je dodávána ve formě prášku společností BASF. Nevýhodou tohoto fotoiniciátoru je horší rozpustnost. [17]



Obr. 15 Chemická struktura fotoiniciátoru Irgacure 270 [17]

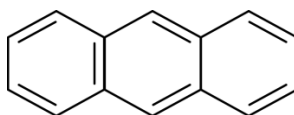
2.1.3 Senzibilizátory

ITX – Isopropyl thioxanton je lehce nažloutlý krystalický prášek s dobrou rozpustností (Obr. 16). Jeho relativní molekulová hmotnost je 254,3. Používá se jako účinný fotoiniciátor typu II u radikálově polymerizujících systémů. Mimoto může plnit funkci senzibilizátoru. Je dodáván pod různými obchodními názvy (např. SpeedCure ITX společností Lambson). [18]



Obr. 16 Chemická struktura ITX [19]

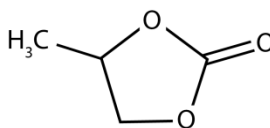
Antracen – jde o krystalickou látku, jejíž molekula je tvořena třemi na sebe navázanými benzenovými jádry (Obr. 17). Relativní molekulová hmotnost antracenu je 178,2. Funguje jako účinný senzibilizátor, je však považován za toxický.



Obr. 17 Chemická struktura antracenu

2.1.4 Další experimentální materiál

Propylen karbonát – jde o bezbarvou kapalinu bez zápachu, kterou lze použít jako účinné polární rozpouštědlo (Obr. 18). [20]



Obr. 18 Chemická struktura propylen karbonátu [20]

2.2 Experimentální přístroje

2.2.1 FTIR spektrometr Avatar 320

Avatar 320 FT-IR od firmy Nicolet je standartní jednopaprskový infračervený spektrometr, pracující v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm^{-1} . Tento FTIR spektrometr je ovládán pomocí programu OMNIC, ve kterém jsou také infračervená spektra vyhodnocována. Bylo používáno dvou nástavců, jeden pro metodu zeslabeného úplného odrazu (ATR), kdy je vzorek nanášen

na povrch diamantového krystalu, a druhý pro metodu zrcadlového odrazu. Před samotným měřením vzorku je nutné nejprve změřit pozadí. V infračerveném spektru se tím eliminuje vliv prostředí.

2.2.2 UV-VIS spektrometr Specord 210

Specord 210 je dvoupráskový spektrofotometr vyráběný firmou Analytik Jena. Tento přístroj je schopný měřit absorpční spektra v rozsahu 190–1100 nm. Je vybaven dvěma zdroji záření – deuteriovou výbojkou pro UV oblast a halogenovou žárovkou pro viditelnou oblast. Přechod mezi těmito zdroji nastává při 320 nm.

2.2.3 Spektrální UV radiometr UVpad

Spektrální UV radiometr UVpad je vyráběný společností Opsytec. Tento přístroj měří v rozsahu 200–440 nm. Zaznamenává dávku ozáření a intenzitu ozáření, jak celkovou v daném rozsahu, tak pro jednotlivé oblasti záření (UVC, UVB, UVA a viditelnou oblast). Dále také měří spektrum zdroje záření tj. intenzitu ozáření měřenou po 0,5 nm. Výsledky měření je možné si přímo prohlédnout na displeji, jsou ale také ukládány do paměti, do které se vejde až 50 měření. Prostřednictvím USB portu lze výsledky přenést do počítače a pomocí počítačového programu dodávaného spolu s přístrojem je dále analyzovat. [21]

2.2.4 UV-Integrator

UV-Integrator od společnosti UV-technik je přístroj pro kontrolu výkonu UV zářičů. Na zadní straně přístroje se nachází měřící sonda, která měří v rozsahu 250–380 nm. Naměřenou hodnotu dávky ozáření v mJ/cm^2 lze přímo odečíst z LCD displeje. [22]

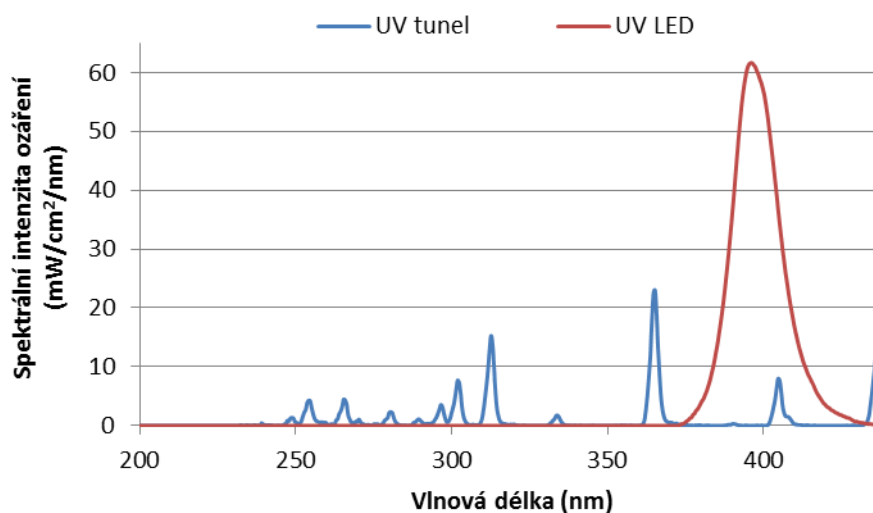
2.2.5 UV LED FireFly

FireFly od společnosti Phoseon je zařízení pro vytvrzované pomocí UV LED. Použité UV LED dosahují maxima emise při 395 nm a jejich výkon je $4 \text{ W}/\text{cm}^2$. Toto zařízení využívá vzduchového chlazení. Velikost emisního okna je $150 \times 20 \text{ mm}$. Dávku ozáření lze regulovat pomocí rychlosti posuvného pásu a množstvím proudu procházejícím LED čipem. Na Obr. 19 je emisní spektrum tohoto zdroje změřené spektrálním radiometrem UVpad.

2.2.6 UV tunel Miniterm UV 220

UV tunel Miniterm UV 220 od společnosti Aeroterm je vybaven nedopovanou středotlakou rtuťovou výbojkou o výkonu $120 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dávku ozáření lze regulovat pomocí rychlosti posuvného pásu. Dále je toto zařízení vybaveno vzduchovým chlazením a doplněno zařízením

pro odsávání ozónu. [23] Při práci s UV tunelem je nutné používat osobní ochranné pomůcky (ochranné brýle a rukavice). Na Obr. 19 je emisní spektrum tohoto zdroje změřené spektrálním radiometrem UVpad.



Obr. 19 Emisní spektra zdrojů záření UV LED FireFly a UV tunelu Miniterm UV 220

2.3 Experimentální metody

2.3.1 Měření absorpčních spekter a stanovení molárních absorpčních koeficientů

Absorpční spektra fotoiniciátorů a senzibilizátorů byla měřena pomocí UV-VIS spektrometru Specord 210. Na přístroji byl nastaven krok 2 nm a rychlost měření spekter 10 nm/s.

Byly připraveny roztoky rozpuštěním jednotlivých látek v acetonitrilu. Nejprve byl připraven a změřen testovací vzorek a podle zjištěné absorbance byla připravena koncentrační řada tak, aby se absorbance měřených vzorků pohybovala přibližně od 0,2 do 1,5. Pro jednotlivé fotoiniciátory a senzibilizátory to byly následující koncentrace:

Irgacure 261: $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Irgacure 819: $6 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Irgacure 250: $1,5 \cdot 10^{-5}$; $3,3 \cdot 10^{-5}$; $6,8 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Irgacure 270: $2,4 \cdot 10^{-5}$; $5,3 \cdot 10^{-5}$; $8,4 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

ITX: $2 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Antracen: $2 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Pro měření byly použity křemenné kyvety o tloušťce 0,2; 0,5 a 1 cm. Před proměřením vzorku bylo vždy měřeno pozadí tj. daná kyveta pouze s acetonitrilem. Ze zjištěných absorbancí byly graficky podle Lambert-Beerova zákona (rovnice 1) stanoveny molární absorpční koeficienty při vlnových délkách odpovídajícím emisním pásům použitých zdrojů záření (254, 266, 280, 298, 304, 314, 366, 396, 406 nm).

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

kde A je absorbance, ε molární absorpční koeficient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), c molární koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a l je tloušťka kyvety (cm).

2.3.2 Měření stupně konverze

Z pojiva Uvacure 1500 a dostupných fotoiniciátorů případně senzibilizátorů byly připraveny jednotlivé UV záření tvrditelné formulace. Dohromady bylo připraveno a proměřeno 15 různých formulací. Jejich přehled je uveden v Tabulce 1. Se všemi fotoiniciátory, senzibilizátory a vzorky bylo manipulováno za tmy, aby nedošlo k předčasné iniciaci polymerace. Rozpuštění práškových složek bylo podpořeno ultrazvukovou lázní.

Tabulka 1 Přehled složení měřených formulací (molární procenta)

Uvacure 1500	Fotoiniciátor	Senzibilizátor
97 %	3 % Irgacure 261	–
97 %	3 % Irgacure 250	–
94 %	3 % Irgacure 250	3 % Irgacure 819
96 %	3 % Irgacure 250	1 % ITX
96,5 %	3 % Irgacure 250	0,5 % ITX
96,75 %	3 % Irgacure 250	0,25 % ITX
96 %	3 % Irgacure 250	1 % antracen
96,5 %	3 % Irgacure 250	0,5 % antracen
96,75 %	3 % Irgacure 250	0,25 % antracen
96,25 %	3 % Irgacure 250	0,75 % antracen
97 %	3 % Irgacure 270	–
96 %	3 % Irgacure 270	1 % ITX
96,5 %	3 % Irgacure 270	0,5 % ITX
96 %	3 % Irgacure 270	1 % antracen
96,5 %	3 % Irgacure 270	0,5 % antracen

Bylo zjištěno, že Irgacure 270 je v použitém pojivu Uvacure 1500 minimálně rozpustný. Byl tedy nejprve rozpuštěn v propylen karbonátu (85 hm. %) a následně až přidán do zmíněného pojiva.

Stupeň konverze jednotlivých formulací byl zjišťován pomocí infračervené spektroskopie FTIR spektrometrem Avatar 320 metodou zrcadlového odrazu. Počet skenů byl nastaven na 32 s rozlišením 4 cm^{-1} . Před samotným měřením bylo vždy měřeno pozadí tj. samotná aluminiová folie, na kterou byl následně nanášen vytvrzovaný vzorek.

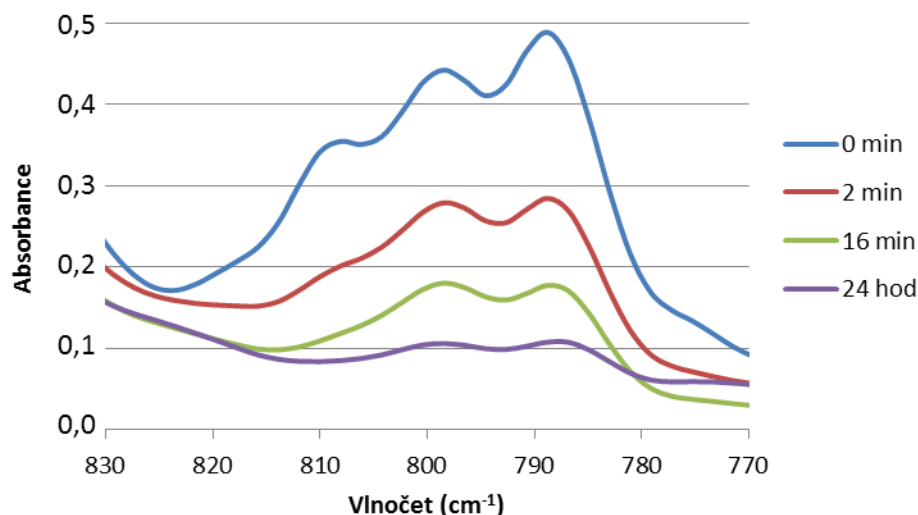
Aluminiová folie byla vždy nejprve odmaštěna chloroformem a po té na ni byla nanesena vrstva vzorku pomocí nanášecí spirály o tloušťce $11 \mu\text{m}$ ($\pm 1,2 \mu\text{m}$). Z folie byl poté vyříznut čtverec o straně přibližně 1 cm a přilepen na clonku s kruhovým otvorem o průměru 5 mm. Tato clonka byla vložena do FTIR spektrometru a vzorek byl proměřen. Následně byl vzorek exponován středotlakou rtuťovou výbojkou nebo UV LED. Obě zařízení poskytující UV záření byla nastavena tak, že dávka ozáření vzorku byla $850 \pm 30 \text{ mJ/cm}^2$ (změřeno radiometrem UVpad).

Po ozáření byl vzorek opět vložen do FTIR spektrometru a pomocí programu 3DIRS automaticky proměřován ve dvouminutových intervalech po dobu jedné hodiny. Vzorky s fotoiniciátorem Irgacure 270 byly měřeny pouze půl hodiny, protože bylo zjištěno, že se jejich konverze po této době již nemění. Jedno další spektrum pak bylo měřeno vždy ještě po 24 hodinách od ozáření.

Infračervená spektra byla vyhodnocována v programu OMNIC. Byla měřena plocha trojpásu odpovídající vibraci epoxidové skupiny ($808, 798, 788 \text{ cm}^{-1}$). Jako referenční byl brán pás odpovídající vibraci karbonylové skupiny (1732 cm^{-1}). Stupeň konverze byl stanovován pomocí rovnice 2.

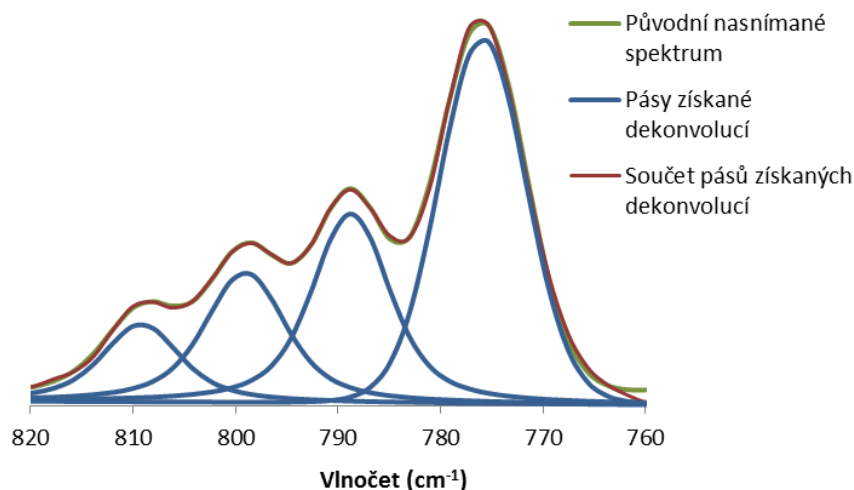
$$K = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \quad (2)$$

kde A_0 je podíl plochy pásu odpovídající epoxidové a karbonylové skupině před expozicí UV zářením a A_x je podíl ploch těchto pásů po daném čase po expozici. Ukázka změny trojpásu odpovídajícímu vibraci epoxidové skupiny po expozici je na Obr. 20.



Obr. 20 Ukázka změny trojpásmu epoxidové skupiny v IČ spektru
(96 % U1500 + 3 % Irg270 + 1 % ITX)

U vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 270 byla spektra z důvodu překryvu pásů odpovídajících vibraci epoxidové skupiny a sousedního pásu vyhodnocena pomocí dekonvoluce spekter a to pomocí nástroje programu OMNIC Peak Resolve. Rozklad pásů je znázorněn na Obr. 21. První tři pásy zleva jsou absorpční pásy epoxidové skupiny.



Obr. 21 Ukázka dekonvoluce IČ spektra vzorku před expozicí
(97 % Uvacure 1500 + 3 % Irgacure 270)

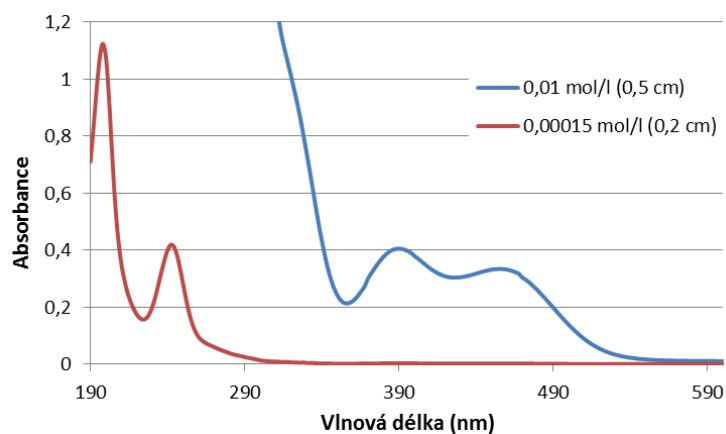
Každá formulace byla proměřena několikrát (nejčastěji 3–6 krát) a výsledky byly zprůměrovány. Vzorky, u kterých došlo k poklesu pásu karbonylové skupiny o více než 10 %, nebo se jinak výrazně odlišovaly od ostatních, byly vyřazeny.

2.4 Výsledky a diskuze

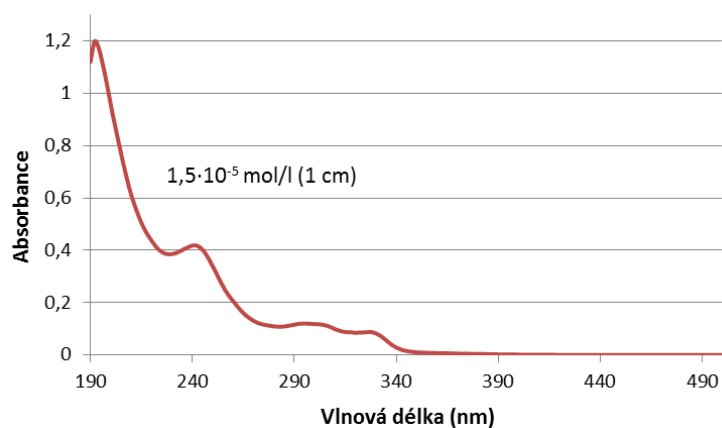
2.4.1 Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty

Na Obr. 22–27 jsou naměřená absorpční spektra jednotlivých fotoiniciátorů a senzibilizátorů.

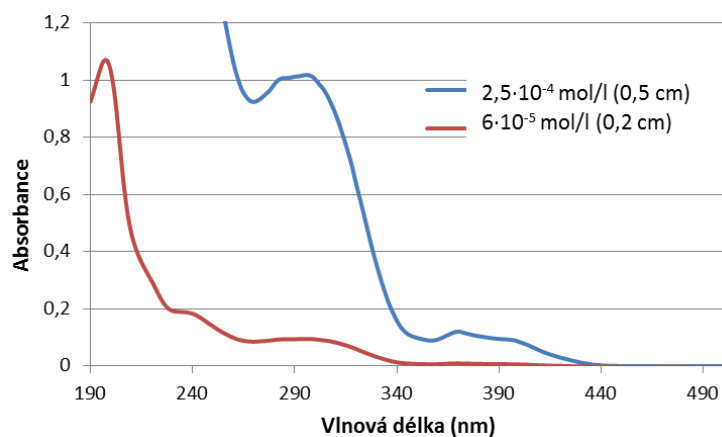
V grafu je vždy uvedena koncentrace roztoku a tloušťka použité kvyety.



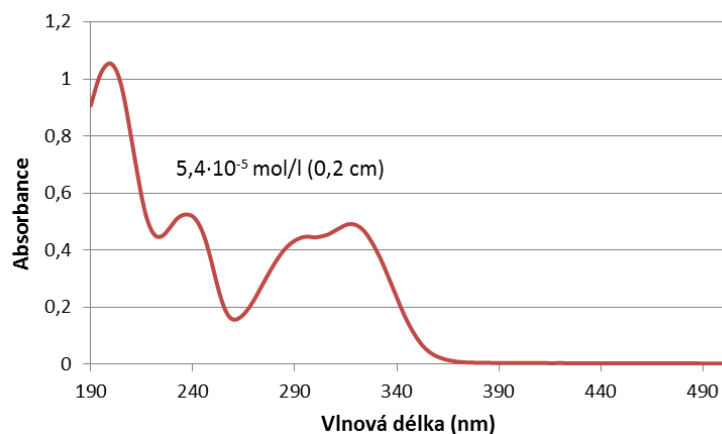
Obr. 22 UV-VIS absorpční spektra fotoiniciátoru Irgacure 261



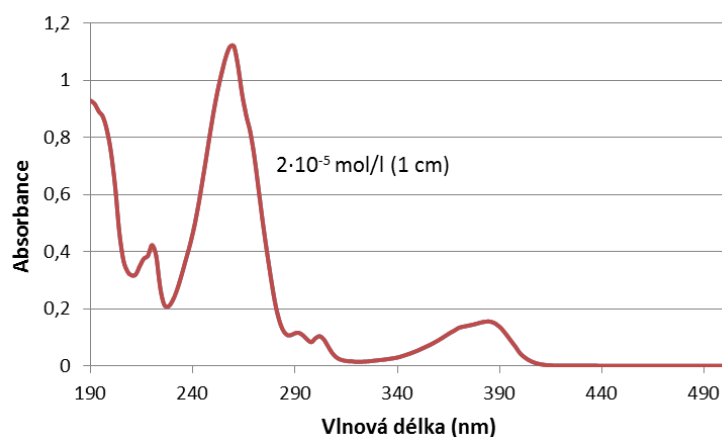
Obr. 23 UV-VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 250



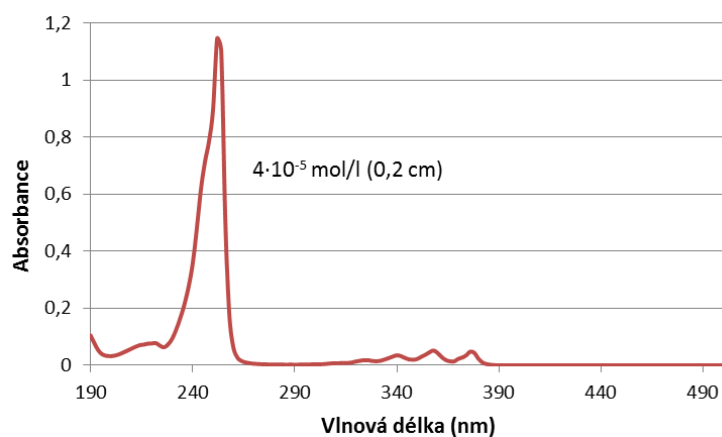
Obr. 24 UV-VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 819



Obr. 25 UV–VIS absorpční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 270

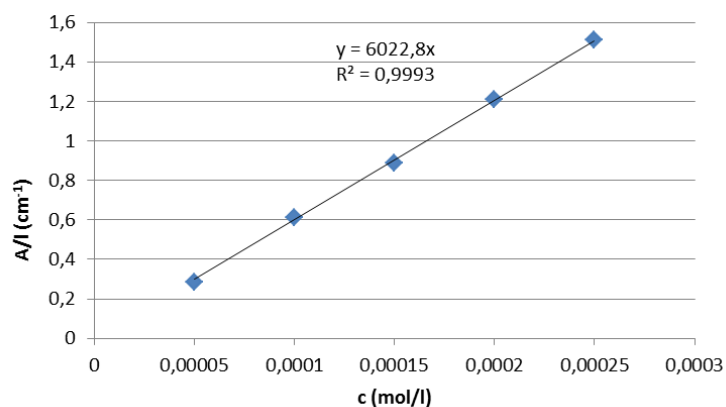


Obr. 26 UV–VIS absorpční spektrum ITX



Obr. 27 UV–VIS absorpční spektrum antracenu

Pro hlavní emisní pásy středotlaké rtuťové výbojky (254, 266, 280, 298, 304, 314, 366, 406 nm) a maximum emise UV LED zdroje (396 nm) byly vypočítány molární absorpční koeficienty. Na Obr. 28 je ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu pro Irgacure 261 a 254 nm. Vypočítané molární absorpční koeficienty jsou uvedeny v Tabulce 2.



Obr. 28 Ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu Irgacure 261 při 254 nm

Tabulka 2 Molární absorpční koeficienty sledovaných látek
(v závorkách jsou uvedeny hodnoty spolehlivosti)

Vlnová délka (nm)	Molární absorpční koeficient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)					
	Irgacure 261	Irgacure 250	Irgacure 819	Irgacure 270	ITX	Antracen
254	6023 (0,999)	12129 (0,999)	9973 (0,997)	25928 (1,000)	45793 (0,998)	157332 (0,974)
266	2403 (0,999)	7265 (1,000)	7510 (0,998)	20811 (1,000)	39251 (0,999)	1499 (0,996)
280	1339 (0,999)	3807 (0,999)	7834 (0,998)	40081 (0,997)	10295 (0,993)	430 (0,995)
298	575 (1,000)	956 (0,995)	8060 (0,999)	51097 (0,996)	3916 (0,976)	519 (0,996)
304	380 (1,000)	519 (0,978)	7693 (0,998)	51442 (0,996)	4333 (0,980)	744 (0,997)
314	231 (0,999)	–	6349 (0,998)	55612 (0,996)	812 (0,996)	1235 (0,996)
366	54 (0,998)	–	929 (0,996)	1036 (0,992)	5196 (0,996)	2234 (0,995)
396	81 (0,999)	–	748 (0,996)	–	3724 (0,999)	–
406	230 (0,999)	–	552 (0,996)	–	646 (0,996)	–

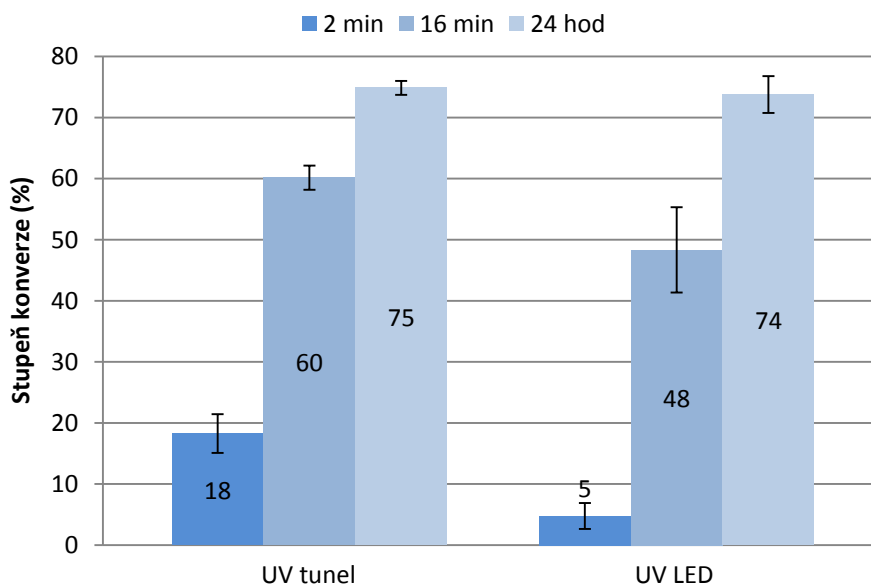
Při 396 nm silně absorbuje senzibilizátor ITX, lze jej tedy pokládat v tomto směru za potenciálně vhodný senzibilizátor pro formulace vytvrzované UV LED s maximem emise při 395 nm. Antracen při 396 nm neabsorbuje, dochází však k částečnému překryvu jeho absorpčního pásu s emisním pásem UV LED. Fotoiniciátory Irgacure 261 a Irgacure 819 v této oblasti absorbují výrazně méně. Fotoiniciátory Irgacure 250 a Irgacure 270 v této oblasti záření neabsorbují. Všechny měřené látky intenzivně absorbují záření v UVC a UVB oblasti.

2.4.2 Vytvrzování pojiva Uvacure 1500

2.4.2.1 Irgacure 261

Jako první byla připravena a proměřena formulace skládající se z 97 mol. % pojiva Uvacure 1500 a 3 mol. % fotoiniciátoru Irgacure 261.

Na Obr. 29 jsou naměřené stupně konverze po 2 a 16 minutách a po 24 hodinách od expozice UV zářením jak UV LED, tak v UV tunelu se středotlakou rtuťovou výbojkou. Po 2 a 16 minutách vzorky exponované UV tunelem vykazovaly větší stupeň konverze oproti vzorkům exponovaným UV LED. Po 24 hodinách jsou dosažené stupně konverze u obou zdrojů UV záření srovnatelné, rozdíl je v rámci směrodatné odchylky. Senzibilizátory nebyly k tomuto iniciátoru přidávány, protože toto bylo proměřeno v rámci diplomové práce Dušana Zvonára [15].



Obr. 29 Stupně konverze vzorků skládajících se z 97 mol % U1500 a 3 mol % Irg261

2.4.2.2 Irgacure 250

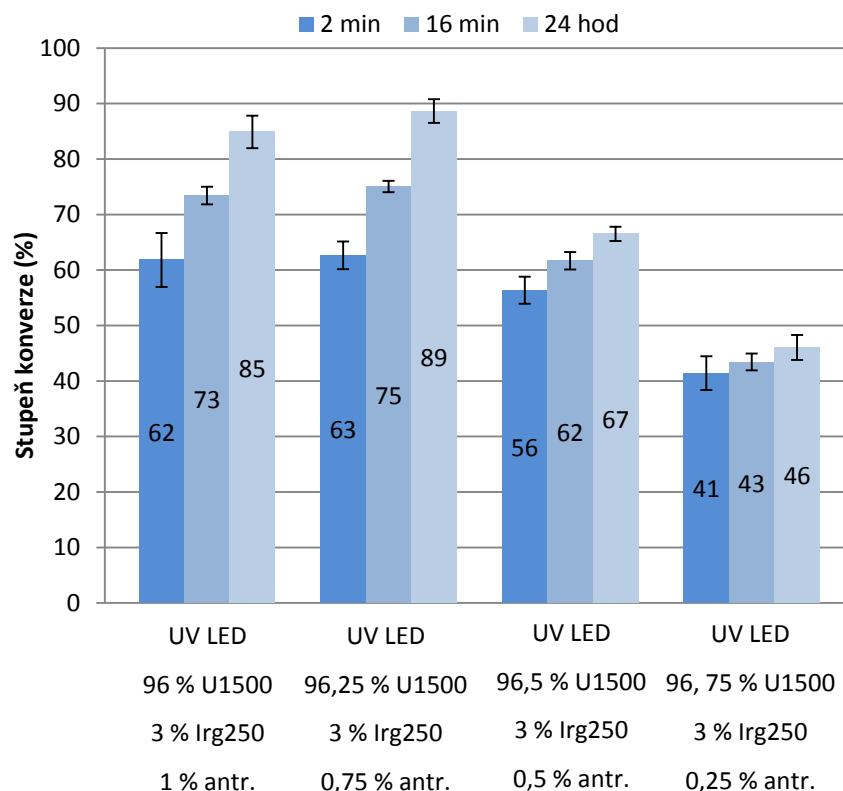
Dále byly připraveny a proměřeny formulace s fotoiniciátorem Irgacure 250. Nejprve bez přídavku senzibilizátoru a poté byly připraveny další formulace s přídavkem fotoiniciátoru Irgacure 819 a senzibilizátorů ITX a antracenu. Koncentrace senzibilizátorů byla zvolena na základě předchozích měření a výsledků uvedených v [15, 24].

Samotné pojivo s fotoiniciátorem Irgacure 250 po expozici v UV tunelu středotlakou rtuťovou výbojkou dosahovalo poměrně vysokých konverzí (94 % po 24 hod.), naproti tomu vzorky po expozici UV LED dosahovaly velice nízkých konverzí (22 % po 24 hod.). Vzorky

s přídavkem radikálového fotoiniciátoru Irgacure 819 po expozici v UV tunelu dosahovaly nižšího stupně konverze, než vzorky bez jeho přídavku. To je pravděpodobně způsobeno tím, že Irgacure 250 a 819 absorbují ve stejné oblasti a na kationtový fotoiniciátor se tak dostává méně záření. Vzorky s fotoiniciátorem Irgacure 819 po expozici UV LED dosahovaly naopak o něco vyšších stupňů konverze, než vzorky pouze z pojiva a fotoiniciátoru Irgacure 250. Vysvětlením může být pomoc při rozpadu fotoiniciátoru Irgacure 250 vzniklými radikály z fotoiniciátoru Irgacure 819. Tyto výsledky jsou uvedeny na Obr. 30.

Po přidání 1 mol. % fotoiniciátoru ITX a expozicí UV LED již vzorky dosahovaly v rámci směrodatné odchylky stejných konverzí, jako po expozici v UV tunelu. Dle naměřených hodnot nemá přídavek ITX při vytvrzování pomocí středotlaké rtuťové výbojky význam. Optimální koncentrace senzibilizátoru ITX byla stanovena na 0,5 mol %, protože stupně konverze dosažené s přídavkem 0,5 a 1 mol. % byly srovnatelné a při použití 0,25 mol. % ITX už bylo dosaženo nižšího stupně konverze po 24 hodinách. Výsledky polymerace vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 a ITX jsou uvedeny na Obr. 31.

U vzorků exponovaných UV LED, kde byl jako senzibilizátor použit antracen, bylo dosaženo o trochu nižších konverzí (5–10 % po 24 hod. při použití 1 a 0,75 mol. % antracenu), než u vzorků s senzibilizátorem ITX. Za optimální přídavek antracenu byla stanovena koncentrace 0,75 mol. % (Obr 32). Stupně konverze pojiva Uvacure 1500 s přídavkem 0,5 a 0,25 mol. % byly výrazně nižší než při koncentraci 0,75 mol. %. Při porovnání obou senzibilizátorů (ITX a antracen) se jeví pro fotoiniciátor Irgacure 250 při použití UV LED zdroje jako účinnější ITX.

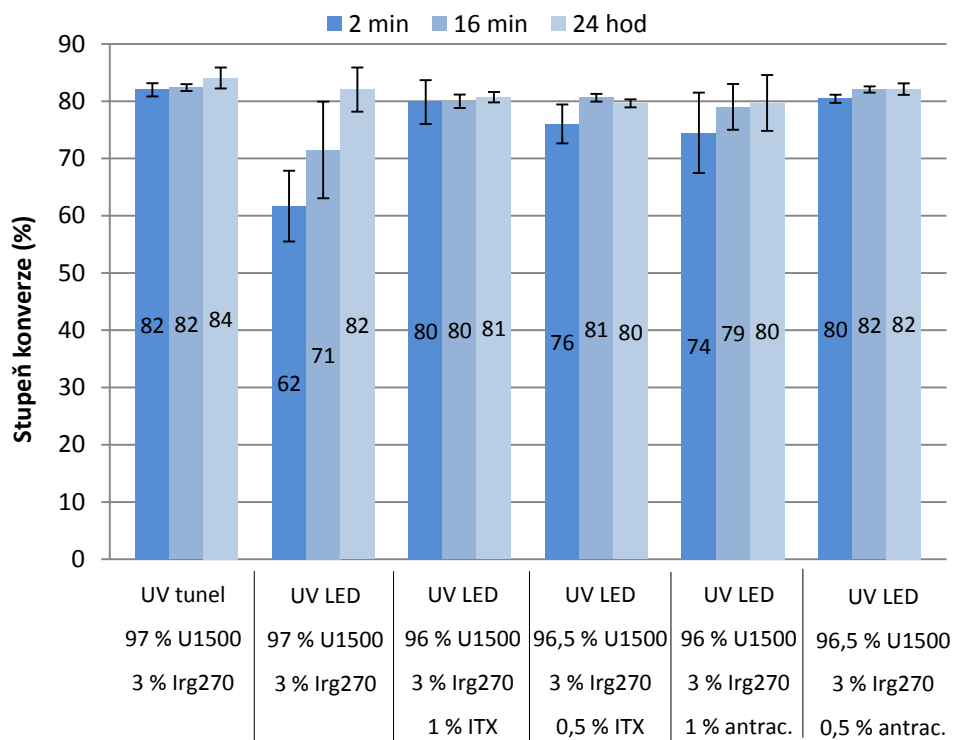


Obr. 32 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 a antracem

2.4.2.3 Irgacure 270

Jako poslední byly připraveny a proměřeny formulace s fotoiniciátorem Irgacure 270. Nejprve bez přídavku senzibilizátoru a poté s přídavkem ITX a antracenu.

Naměřené stupně konverze pro tento fotoiniciátor jsou uvedeny na Obr. 33. U vzorků ze samotného pojiva a fotoiniciátoru bylo po 24 hodinách od expozice, jak UV LED tak UV tunelem, dosaženo stejného stupně konverze (rozdíly jsou v rámci směrodatné odchylky). Vzorky exponované UV LED ovšem vykazovaly pomalejší nárůst stupně konverze, které jsou dosaženy po 2 a 16 minutách po expozici o 20, resp. 11 % nižší. Rovněž rozdíly mezi měřeními v rámci jednoho vzorku byly výraznější, což je dokumentováno vyšší směrodatnou odchylkou vzorků. Přídavek senzibilizátorů ITX a antracenu mělo u vzorků exponovaných UV LED pozitivní dopad na zvýšení stupně konverze v počáteční fázi měření, kdy dosažené stupně konverze po 2 a 16 minutách byly srovnatelné s vytvrzením dosaženým pomocí UV tunelu.



Obr. 33 Stupně konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 270

3 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat vhodnost použití vybraných kationtových fotoiniciátorů a senzibilizátorů pro iniciaci kationtové polymerace pomocí UV LED. Jako referenční zdroj UV záření byla použita středotlaká rtuťová výbojka.

Pro kationtovou polymeraci bylo použito epoxidové pojivo Uvacure 1500, které bylo iniciováno fotoiniciátory Irgacure 261, Irgacure 250 a Irgacure 270. Jako senzibilizátory byly použity ITX a antracen a dále byl rovněž použit radikálový iniciátor Irgacure 819.

U formulací, kde byly použity pouze kationtové fotoiniciátory (Irgacure 261, Irgacure 250 a Irgacure 270) a epoxidové pojivo Uvacure 1500, dosahovaly nejvyššího stupně konverze po expozici UV LED vzorky s fotoiniciátorem Irgacure 270 (82 % po 24 hod.). U této formulace byl dosažený stupeň konverze po 24 hodinách od expozice srovnatelný, jak v případě expozice UV LED, tak středotlakou rtuťovou výbojkou. Přídavek senzibilizátoru neměl na konečný stupeň konverze vliv, ale výrazně se zvýšil stupeň konverze v počáteční fázi měření.

Ačkoliv byl dosažený stupeň konverze vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 po expozici středotlakou rtuťovou výbojkou nejvyšší (94 % po 24 hod.), po expozici UV LED dosahovala tato formulace v porovnání s ostatními naopak nejnižšího stupně konverze. Přídavek 0,5 mol. % ITX (optimalizovaná koncentrace) způsobil, že se dosažený stupeň konverze po expozici UV LED stal srovnatelný se stupni konverze této formulace dosaženými po expozici středotlakou rtuťovou výbojkou. Stupně konverze u vzorků s přídavkem 0,75 mol. % antracenu (optimalizovaná koncentrace) byly o něco nižší (5 % po 24 hod.), než u vzorků s 0,5 mol. % ITX.

Pro vytvrzování pomocí UV LED s maximem emise při 395 nm, lze označit fotoiniciátor Irgacure 250 (bez senzibilizace) za nevhodný, protože tento fotoiniciátor neabsorbuje záření v oblasti emise použitého UV LED zdroje. Naproti tomu fotoiniciátor Irgacure 270 se ukázal, jako vhodný. Vzhledem k dosaženým stupňům konverzí, lze označit senzibilizátory ITX a antracen, za vhodné pro oba typy senzibilizovaných fotoiniciátorů (Irgacure 250 i Irgacure 270). Vliv radikálů vzniklých rozpadem iniciátoru Irgacure 819 na polymeraci vzorků obsahující iodoniový iniciátor Irgacure 250 se ukázal jako nedostatečný (stupeň konverze po 24 hod. od expozice UV LED činil pouze 41 %).

Obecně lze říci, že stupně konverze dosažené po expozici UV LED zdrojem byly o něco nižší, než při použití konvenčního zdroje UV záření, ale při použití vhodného senzibilizátoru a jeho koncentrace lze tento nedostatek eliminovat.

4 Použitá literatura

- [1] KAPLANOVÁ, M. a kol. Moderní polygrafie. 3. vydání. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] GREEN, W. A. Industrial Photoinitiators: A Technical Guide. Taylor and Francis Group, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [3] ARCENEUX, J. A. a K. WILLARD. UV&EB Chemistry and Technology. Printer's Guide [online]. [cit. 2017-06-02]. Dostupné z: <http://72.52.184.8/~radtecho/pdfs/PrinterGuideChemistry.pdf>
- [4] SANGERMANO, M., N. RAZZA a J. V. CRIVELLO. Cationic UV-Curing: Technology and Applications. Macromol. Mater. Eng. 2014, (299), 775–793.
- [5] CRIVELLO, J. V. a K. DIETLIKER. Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation: Volume III: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings. 2nd edition. London: SITA Technology, 1998. ISBN 0471 9823507.
- [6] ATIF, M., R. BONGIOVANNI a J. YANG. Cationically UV-Cured Epoxy Composites. Polymer Reviews. 2015, (55), 90–106.
- [7] JANDERA, P. Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů: Díl B - Molekulová spektroskopie v organické analýze. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1999. ISBN 80-7194-201-4.
- [8] HEATHCOTE, J. UV-LED Overview Part I: Operation and Measurement. RadTechReport [online]. 2010 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.radtech.org/magazinearchives/Publications/RadTechReport/jul-aug-2010/UV-LED%20Basics%20Part%20I-Operation%20and%20Measurement.pdf>
- [9] KARLICEK, R. F., Jr. UV-LEDs and Curing Applications: Technology and Market Developments. RadTechReport [online]. 2009 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.radtech.org/magazinearchives/Publications/RadTechReport/nov-dec-2009/UV-LEDsandCuringApplicationsTechnologyandMarketDevelopments.pdf>
- [10] LEE, P. Advancements in UV LED Curing Technology and Solutions for Print. UV+EB Technology. 2015, (1) [cit. 2017-06-02]. Dostupné také z: http://www.excelitas.com/Downloads/UV_EB_Technology_Article.pdf

- [11] HEATHCOTE, J. UV-LED Overview Part II: Curing Systems. RadTechReport [online]. 2010 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.radtech.org/magazinearchives/Publications/RadTechReport/sep-oct-2010/UV-LED%20Basics%20Part%20II-%20Curing%20Systems.pdf>
- [12] KIYOI, E. The State of UV-LED Curing: An Investigation of Chemistry and Applications. RadTechReport [online]. 2010 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.radtech.org/magazinearchives/Publications/RadTechReport/jun-2013/The%20State%20of%20UV-LED%20Curing%20-%20An%20Investigation%20of%20Chemistry%20and%20Applications.pdf>
- [13] STOWE, R. W. Comparing Traditional UV Systems with LED UV Systems for UV Curing. 2014 [cit. 2017-06-02]. Dostupné z: <http://www.simco-groups.com/wp-content/uploads/2014/11/Comparing-Traditional-UV-Systems-with-LED-UV-Systems.pdf>
- [14] Uvacure 1500. SpecialChem [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://adhesives.specialchem.com/product/p-cytec-uvacure-1500>
- [15] ZVONÁR, D. Vytvrdzovanie UV žiarením vytvrdzovateľných kationových formulácií pomocou UV-LED. Pardubice, 2015. Diplomová práca. Univerzita Pardubice.
- [16] Irgacure 819. Ciba [online]. 2001 [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045602.PDF>
- [17] Highlights: Radiation-curable products Laromer and Irgacure. BASF [online]. s. 41 [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www2.basf.de/basf2/html/e/resins-additives/newsletter/content/1-printing-packaging/20151020-innovative-solutions-for-uv-curable-ink-applications/highlights-brochure.pdf>
- [18] ITX: Technical Data Sheet. Lambson [online]. 2013 [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/06/ITX-Technical-Data-Sheet-Rev-1.pdf>
- [19] Isopropylthioxanthone. Chemicalland21 [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.chemicalland21.com/specialtychem/finechem/ISOPROPYLTHIOXANTHONE.htm>
- [20] Propylene carbonate. Toxnet [online]. [cit. 2017-06-23]. Dostupné z: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6806>

- [21] UV Radiometer UVpad. Opsytec [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.opsytec.com/products/spectrometer/uvpad/>
- [22] UV- integrátor s teplotním štítem. UV-technik [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.uv-technik.cz/cs/clanek/29/uv-integrator-s-teplotnim-stitem.htm>
- [23] Miniterm UV. Finish [online]. 2012 [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.finish-pce.cz/miniterm-uv>
- [24] MICHAL, P. Vytvrzování radikálově polymerujících formulací UV LED technologií. Pardubice, 2015. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.