

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

STUDIUM MECHANICKÝCH
VLASTNOSTÍ UV-CITLIVÝCH FOLIÍ
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Tomáš Němec

Vedoucí práce: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

Odborný konzultant: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR SUBSTANCES

STUDY OF A MACHANICAL PROPERTIES
UV-SENSITIVE FILMS

Bachelor's Thesis

Author: Tomáš Němec

Supervisor: Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

Expert consultant: Ing. Petr Knotek, Ph.D.

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Němec**
Osobní číslo: **C14001**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Studium mechanických vlastností UV-citlivých folií**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

1. V teoretické části se zaměřte na problematiku foto-polymerace a využití v praxi.
2. V literární rešerši přehledně popište problematiku foto-polymerace se zaměřením na UV oblast spektra.
3. Stanovte základní mechanické vlastnosti vybraných komerčních UV-senzitivních fólií (RapidMask, MicroMask a APC Ultra Vinyl), před expozicí a po expozici vybranými světelnými zdroji UV záření.
4. Studujte vliv jednotlivých typů folií a zdrojů UV záření na změně mechanických vlastností.
5. Srovnajte a diskutujte zjištěné změny mechanických vlastností u jednotlivých druhů folií. Zhodnoťte vliv vyvolaných změn na praktické použití studovaných folií.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie


Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 27. 6. 2018

Tomáš Němec

Poděkování

Rád bych poděkoval mému vedoucímu práce mé bakalářské práce, Ing. Jiřímu Schwarzovi, Ph.D., za vedení, inspiraci, rady a připomínky, které mí během celého vypracování práce poskytoval. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. a Ing. Dr. Luboši Prokúpkovi, Ph.D. za pomoc, ochotu a odborné rady při interpretaci a Františku Jandurovi za pomoc při měření vzorků. Nakonec bych chtěl poděkovat rodině a přátelům za podporu při studiu.

Anotace

Tato bakalářská práce je věnována studiu vlivu různých zdrojů záření na mechanické vlastnosti UV citlivých folií.

Folie byly exponovány třemi typy záření: umělým denním světlem (D-65), UV-A a UV-B. Záření UV-A bylo používáno nejvíce, protože tento zdroj byl doporučen v uživatelské příručce od dodavatelské firmy. Stupeň přeměny/změna absorbance byla studována pomocí UV/VIS spektroskopie. Změny mechanických vlastností byly studovány pomocí tahové zkoušky na trhacím stroji.

Práce je zaměřena na porovnání hodnot mechanických vlastností, před a po expozici. Dále ověření funkčnosti zdroje záření a času expozice, pro praktickou aplikaci UV citlivých folií. Vhodnost určené aplikační metody, byla pozitivně ověřena vypískováním vzoru na laboratorní sklo.

Klíčová slova: Fotopolymerace, UV záření, UV citlivé folie, mechanické vlastnosti

Annotation

This bachelor thesis deals with the studying the influence of different sources of radiatiton on mechanical properties of UV-sensitive films, before and after the exposition.

The UV-sensitive films were exposed by three types of radiation: by artificial daylight (D-65), UV-A and UV-B. The radiation UV-A was used the most, because this source was recommended in an user guide from the supplier company. The degree of conversion/transformation of absorbance was studied by the UV/VIS spectroscopy. The modifications of mechanical properties were studied by the tensile test on a tensile machine.

The thesis is focused on comparing of mechanical properties, before and after the exposition. Further verification of the radiation sources and exposure time for the practical application of UV sensitive films. The suitability of determined application method was positive verified by sandblasting of a pattern on a glass.

Keywords: photopolymerization, UV radiation, UV-sensitive films, mechanical properties

Obsah

1. ÚVOD	11
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1 Polymer	13
2.2 Polyreakce	13
2.2.1 Stupňovité polyreakce	14
2.2.2 Řetězová polymerace	14
2.2.2.1 Radikálová polymerace	15
2.2.2.2 Iontová polymerace	16
2.2.3 Fotopolymerace	16
2.3 Vytvrzování zářením	17
2.3.1 Fotoiniciátory	18
Jednomolekulární	18
Dvoumolekulární	18
2.3.2 Monomery	19
2.3.3 Oligomery	20
2.3 Elektromagnetické záření	20
Foton	21
2.3.1 UV záření	21
2.3.2 Vliv UV záření na polymer	22
Oblasti UV záření	22
2.4 Mechanické vlastnosti polymeru	22
Krátkodobé zkoušky	23
2.4.1 Tahová zkouška	23
2.5 Analyzované folie	25
2.5.1 Rapid Mask	25
Aplikace	26
2.5.2 Ultra vinyl	26
Aplikace	26
2.5.3 Micro Mask	27
Aplikace	27
3. Experimentální část	28
3.1 Použité zdroje záření	28
3.2 Přístrojové vybavení	28
3.3 Příprava vzorku	29

3.4 Expozice a tahová zkouška	29
4. Výsledky a diskuze	30
4.1 Expozice folie.....	30
4.2 Tahová zkouška.....	32
4.3 Výsledné hodnoty tahových zkoušek.....	33
4.3.1 Hodnoty tahových zkoušek pro celou folii, nosnou folii a dvojvrstvu jádra s krycí folií.	33
4.3.2 Vliv zdroje záření na některé parametry tahové zkoušky	36
4.4 Vypískování vzorů na laboratorní sklo	38
5. Závěr	40
6. Seznam použité literatury.....	41

1. ÚVOD

Polymerní materiály jsou v dnešní době téměř všude kolem nás. Jejich historie není dlouhá, ale využití lidstvem je velmi hojné. Jsou ve velké míře využívány v medicíně, kosmetice, potravinářství, strojírenství a stavebnictví. Jsou to materiály s velkou budoucností, jelikož mohou díky svým vlastnostem nahrazovat různé materiály. Dále díky svým unikátním vlastnostem a jejich kombinace, poskytují nové možnosti užití ve všech různých oborech. V této práci budeme pojednávat o fotorezistech, což jsou materiály citlivé na světlo.

Fotorezist je materiál, který reaguje s elektromagnetickým zářením určitého typu a je používán v několika procesech, jako například fotolitografie a fotografické gravírování. Fotorezisty se vyskytují v podobě emulze nebo ve formě pevné látky, například jako folie.

Fotorezisty jsou rozděleny na pozitivní a negativní

- **Pozitivní**

po expozici fotorezistu tohoto typu dojde k polymerizaci v oblasti nezakryté šablonou, která zkréhne a po je možné tento exponovaný vzor vypískovat na substrát.

- **Negativní**

po expozici fotorezistu tohoto typu dojde k polymerizaci v oblasti nezakryté šablonou, která díky tomu získá větší tuhost. Docílením větší tuhosti exponované oblasti materiálu, je možné neexponovanou část vypískovat na substrát.

Fotopolymerační rezist

Folie RapidMask, kterou jsme použili pro experiment, je typem pozitivního fotorezistu. Je tvořen akrylovými monomery, které po osvětlení poskytnou volný radikál a ten volný dále iniciuje fotopolymeraci a vzniká polymer. [13]

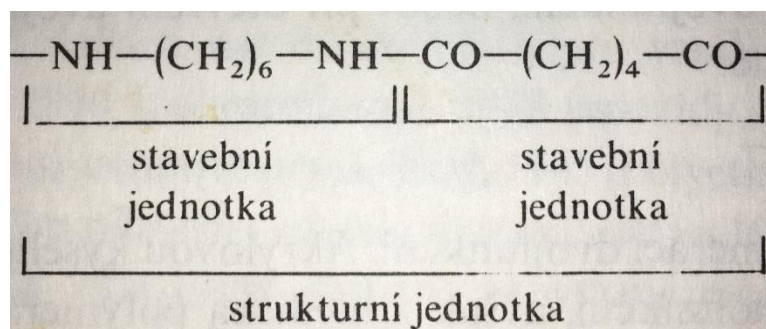
Folie jsou tedy UV-citlivé a jejich užití je pro pískování různých obrazců na sklo nebo keramické desky. UV-citlivé folie jsou složeny z více vrstev. Tyto folie byly osvětleny v osvitové komoře a poté zkoumány změny mechanických vlastností na trhacím přístroji.

Cílem této práce bylo zjištění vlivu UV záření na změnu mechanických vlastností folií. Závěrem byla vyzkoušena aplikovatelnost folie po osvitu, kdy bylo pár vzorů vypískováno na substrát v podobě laboratorního skla.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymer

Polymerní (poly = mnoho, meros = část) látka vzniká vhodným spojováním malých molekul, ze kterých se utvářejí molekuly větší neboli makromolekuly. Charakteristikou makromolekul je mnohonásobné opakování atomů, nebo skupin atomů (*konstitučních jednotek*). Konstituční jednotky jsou navzájem spojeny v tak velkém množství, že odebráním nebo přidáním jedné nebo několika konstitučních jednotek nemá vliv na vlastnosti makromolekuly. Relativní molekulová hmotnost makromolekul je kolem 10^3 až 10^4 $g \cdot mol^{-1}$, není zde pevná hranice. Nízkomolekulární látka, která se opakuje v řetězci, se nazývá jako základní **stavební jednotka**. **Strukturní jednotka** je nejmenší opakující se seskupení v polymerním řetězci. Na obrázku 1 je znázorněna základní stavební jednotka a strukturní jednotka polyamidu 6,6. [2] [3]



Obrázek 1- Stavební a strukturní jednotka polyamidu 6,6[1]

2.2 Polyreakce

Reakce vedoucí k makromolekulárním produktům, uskutečněné výstavbou monomerních molekul, zpravidla opakováním základních kroků. Elementárními kroky jsou *iniciace*, *propagace*, *terminace* a *transfer*. Dále jsou polyreakce děleny na *stupňovité* a *řetězové*.

2.2.1 Stupňovité polyreakce

Tyto reakce mají stejnou rychlost a stejný mechanismus ve všech elementárních krocích, a proto je proces charakterizován jediným typem reakce. Při reakci tímto mechanismem, jsou velice brzy spotřebovány monomerní molekuly a po té jsou ve směsi přítomny jen oligomerní či polymerní molekuly, které se spolu dále spojují. Při *stupňovité polymeraci* je růst makromolekulárního řetězce pomalý a pro dosažení velkého polymeračního stupně je potřeba relativně dlouhá doba a vysoká konverze funkčních skupin. Díky relativně stálým reakčním stupňům, mohou být tyto stupně izolovány. Stupňovité polymerace se dělí na:

- polykondenzace (vzniká nízkomolekulární produkt, jako třeba voda, alkohol, HCl a atd.),
- polyadice (charakteristická pro přesun vodíkového atomu v každém kroku, nevzniká nízkomolekulární produkt). [3]

2.2.2 Řetězová polymerace

Sloučeniny polymerující řetězovým mechanismem musí obsahovat heterocyklickou strukturu nebo dvojnou vazbu. Vznik makromolekuly je umožněn otevřením cyklu nebo rozpadem dvojně vazby, a po té se monomerní molekuly pospojují do polymerního řetězce. Odlišné rychlosti a reakční mechanismy jednotlivých kroků bývají typické pro řetězové polyreakce, mají také řadu společných rysů:

- Iniclace bývá uskutečněna reakcí monomerní molekuly s volným radikálem, aktivním katalytickým centrem nebo iontem.
- Při propagaci reaguje monomerní molekula s aktivním centrem (radikál, iont), na konci rostoucího řetězce. Propagace probíhá velmi rychle a meziprodukty nelze izolovat.
- Makromolekuly s vysokým polymeračním stupněm mohou vznikat ihned po zahájení reakce.
- Časový interval mezi iniciací a terminací (jestliže probíhá), se pohybuje ve zlomcích nebo jednotkách sekund.

- Po dobu polymerace jsou v polymerační směsi přítomny monomerní molekuly, které jsou postupně spotřebovávány a makromolekuly s konečným polymeračním stupněm, které se v podstatě dále, vyjma transferu, reakce dále nezúčastní.

Řetězové polyreakce jsou dle mechanismu dále rozděleny na radikálové, iontové, koordinační a polymerace s otevřením kruhu. [3]

2.2.2.1 Radikálová polymerace

Iniciátorem a propagátorem této polymerace jsou volné radikály, které se označují jako aktivní centrum. Výhodou je rychlost, necitlivost na nečistoty v reakční směsi a jednoduchá ovladatelnost. Radikálová polymerace má různé způsoby provedení, tyto způsoby jsou nazývány polymerační techniky, jako například: suspenzní, emulzní, roztoková, srážecí a polymerace v plynné fázi. Základními elementárními pochody pro mechanismus radikálové polymerace jsou iniciace, propagace, terminace a transfer.

- **Iniciace** – Při iniciaci dochází k procesu, který má dva kroky. Prvním krokem je rozpad iniciátoru a druhým krokem je iniciační reakce. Iniciace radikálové polymerace může být vyvolána elektrolyticky, tepelně nebo **fotoiniciátorem**.
- **Propagace** – Jedná se o reakci monomeru s rostoucím radikálem, která je mnohokrát opakovaná. Při růstu jedné makromolekuly se počet opakování pohybuje ve stovkách a až tisících.
- **Terminace** – Reakce mezi hlavním a rostoucím radikálem. Radikály mohou reagovat dvěma způsoby, disproportionací a rekombinací.
- **Transfer** – Růstové centrum nemusí reagovat pouze s molekulami monomeru, ale může dojít reakci s molekulami iniciátoru, rozpouštědla, monomeru nebo makromolekulou. Důsledkem toho na rostoucí molekule zanikne aktivní centrum a radikál se přenesení na jinou molekulu. [3,11,19]

2.2.2.2 Iontová polymerace

Je řetězovou polymerací, kde aktivním centrem není radikál, ale centrum je iontového charakteru. Je-li aktivní centrum nesoucí kladný náboj, mluvíme o kationtové polymeraci a je-li aktivní centrum se záporným nábojem, tak se jedná o aniontovou polymeraci. Pro iontovou polymeraci monomeru, který obsahuje dvojnou vazbu $C=C$, záleží na stupni polarizace dvojně vazby. Sloučeniny schopny heterolyticky štěpit polarizovanou dvojnou vazbu, jsou iniciátory pravých iontových reakcí a můžeme je charakterizovat jako báze a kyseliny. [3]

2.2.3 Fotopolymerace

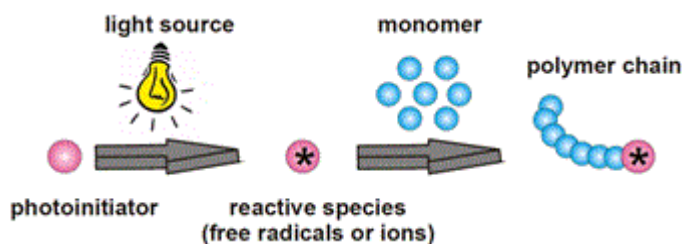
Je řetězová polyreakce, která je fotoiniciována (častěji fotopolymerace) a vznikají zde aktivní centra vlivem fotochemického děje. Fotopolymerační proces je zahájen iniciací, kde fotony o vhodné vlnové délce vytvoří aktivní centra, dále navazuje propagace, ve které aktivní centra začínají reagovat s monomerními jednotkami, které jsou zapojovány do polymerního řetězce. Celý tento proces je zakončen terminací, kde zanikají aktivní centra a vznikají kovalentní vazby.

Jen během iniciace je záření absorbováno fotocitlivou složkou a probíhá zde tvorba primárně reaktivních částí. Jestli-že monomer absorbuje foton přímo bez účasti iniciátoru, tak se jedná o přímou fotopolymeraci a když se absorpce účastní iniciátor, tak se jedná o iniciovanou fotopolymeraci. Zdá-li se je jedná o radikálovou či kationtovou fotopolymeraci, je dáno tím, jaké jsou jejich aktivní centra.

Fotoiniciované polymerace fungují v podstatě na stejných principech jako systémy, které jsou tepelně iniciované. Stejně tak, jako tepelně iniciované polymerace, obsahují reaktant, iniciátor a pro požadované vlastnosti i aditiva. Oproti tepelně iniciováným polymeracím má fotopolymerace pár výhod. Výhody jsou zejména při iniciaci, kde je velmi snadná kontrolovatelnost iniciace a vznik aktivních center je teplotně nezávislý, efektivní a rychlý.

V průmyslu se využívá kationtové fotopolymerace, která má oproti radikálové fotopolymeraci výhodu, že není inhibována kyslíkem a pokračuje i po ukončení osvit. Nevýhodou je inhibice vodní parou. Nejvíce se využívá

radikálová polymerace, kde její největší výhodou je rychlý průběh, ale značnou nevýhodou je inhibice kyslíkem. [4]



Obrázek 2 - Schéma fotopolymerace [12]

2.3 Vytvrzování zářením

Foto-indukovaná polymerace je proces, kde pomocí dodané energie fotonů vznikají reaktivní radikály z fotoiniciátorů, které potom zesítují vícefunkční monomery a oligomery. Hojně se využívá vytvrzování UV zářením, jelikož tato technologie má jedinečné výhody (přesnost vytvrzeného obrazce na UV pískovacích foliích, rychlost vytvrzení, práce při okolní teplotě), a proto se začala využívat v celé řadě průmyslových aplikací. Vytvrzování zářením se provádí na rovném podkladu. Jako pojiva se zejména používají akryláty, methakryláty, nenasycené polyestery nebo epoxidy. Každá fotopolymerace potřebuje následující složky:

- Fotoiniciátory (zdroj aktivních center po ozáření).
- Monomery (zavedeny pro snižování viskozity, také ovlivňuje vlastnosti fyzikální a mechanické, dále ovlivňuje rozsah vytvrzení).
- Oligomery (určuje základní vlastnosti a podílí si na tvorbě filmu).

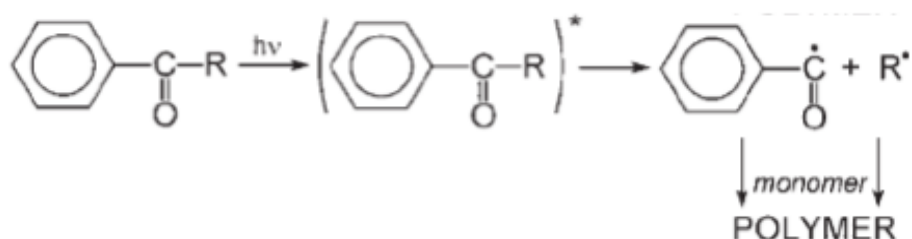
Díky práci Františka Jandury, který se zaměřil na zkoumání polymerace folie Rapid Mask vybranými zdroji UV záření, víme, že složení folie Rapid Mask obsahuje akryláty, tudíž dále budeme popisovat radikálově fotoinicovanou polymeraci. [17,19,20]

2.3.1 Fotoiniciátory

Látky, které díky absorbovanému záření jsou schopny vytvrdit polymerní systém. Absorbací záření se fotoiniciátor přímo štěpí nebo reaguje s jinou molekulou a tím jsou rozděleny do dvou skupin, jednomolekulární a dvoumolekulární:

Jednomolekulární

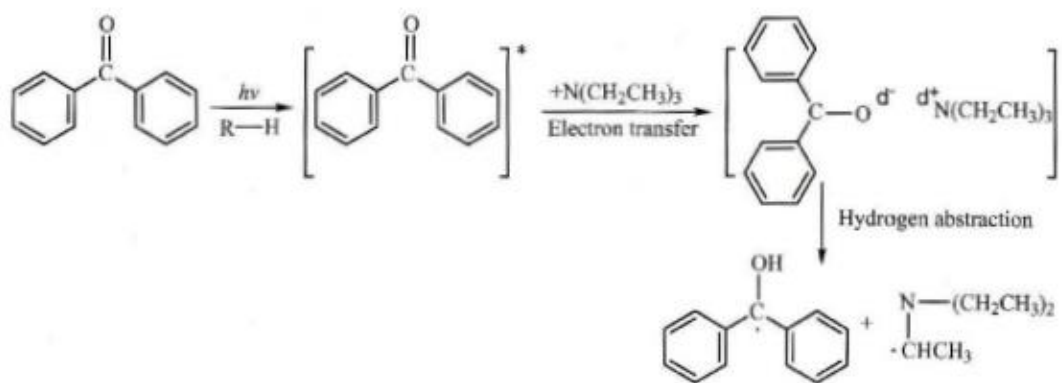
Jsou iniciátory, kde iniciovaný systém obsahuje pouze molekuly, které po ozáření přímo poskytují radikálové aktivní centra (Obr. 3). Jednomolekulární fotoiniciátor nepotřebuje pro štěpení alifatický co-iniciátor, což je pro ně výhodou, jelikož radikál vzniklý z fotoiniciátoru reaguje přímo s monomerem. Typickými fotoiniciátory tohoto typu jsou: benzoinethery, aminoketony, acetofenony atd.



Obrázek 3- Schemá reakce jednomolekulárního fotoiniciátoru [18]

Dvoumolekulární

Dvoumolekulární iniciace, je systém obsahující molekuly dvou druhů – iniciátor a co-iniciátor. Co-iniciátor je látka, která je donorem elektronu nebo vodíku. Při vzájemné reakci iniciátoru a co-iniciátoru vznikne excitovaný komplex. Excitovaný komplex se po té štěpí na dva radikály, kde vzniklý donorový radikál iniciuje polymeraci a ketylový radikál, který dále terminuje s dalším vzniklým ketylovým radikálem. Schéma této reakce je znázorněn na obrázku č. 4. Typickým iniciátorem je benzofenon, dále chinony či xantony. Co-iniciátorem obvykle jsou terciární aminy.



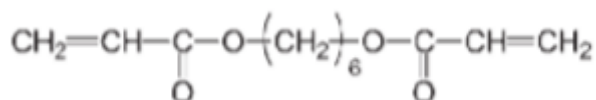
Obrázek 4- Schéma dvoumolekulárního iniciátoru [17]

2.3.2 Monomery

Monomery používané pro radikálově iniciovanou UV fotopolymeraci, ovlivňují rychlost vytvrzení, polymerizační rozsah, adhezi, dále ovlivňují hodnotu viskozity pryskyřice a formují konečné vlastnosti polymerní folie. Díky různým požadavkům, je monomer vybírán podle svých vlastností:

- **Akryláty** – pro vysokou reaktivitu a univerzálnost.
- **N-vinyl-pyrrolidon** – pro nízkou toxicitu a ohebnost po zesíťování.
- **Styren** – pro nízkou cenu a rychlost vytvrzení.

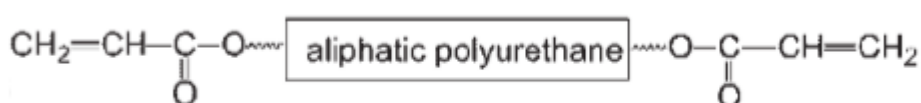
Akrylátové monomery jsou nejpoužívanějšími. Jsou univerzální, mají velmi vysokou reakční rychlost a díky tomu jsou vhodné pro tenké filmy. Dále jsou hojně využívány pro jejich strukturní rozmanitost a multifunkčnost (jedno, dvoj, tři a čtyřfunkční). Na obrázku číslo 5 je znázorněn vzorec hexan-1,6-diol-diakrylátu.



Obrázek 5- hexan-1,6-diol-diakrylát [18]

2.3.3 Oligomery

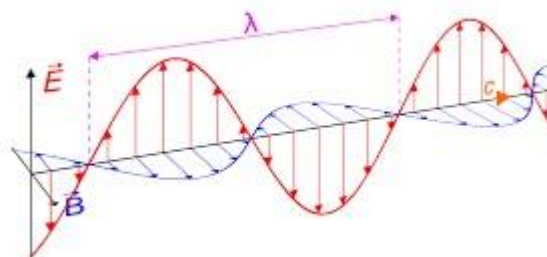
Oligomery je molekula skládající se z několika monomerních jednotek. Když oligomer obsahuje dva, tři nebo čtyři monomery, hovoříme o di, tri a tetrameru. Při fotopolymeraci jsou to látky vytvářející základní kostru sítě se základními vlastnostmi. Obvykle jsou ve vytvrzovaných systémech použity telechelické oligomery, které mají stejné koncové reaktivní skupiny. Nejběžněji používané oligomery bývají polysiloxany, polyurethany (Obr. 6), polyethery a polyestery.



Obrázek 6 - Polyurethanový oligomer [18]

2.3 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření neboli vlnění, je tvořeno dvěma neoddělitelnými složkami. První složka elektrická a charakterizuje ji vektor elektrického pole \vec{E} a magnetickou složku charakterizuje ji vektor magnetické indukce \vec{B} . Na obrázku 2 je vidět kolmé postavení vektorů \vec{E} a \vec{B} , dále jejich fáze jsou totožné a jejich kmity probíhají napříč ke směru šíření vlnění. [5]



Obrázek 7 - Elektromagnetické vlnění [6]

Elektromagnetické vlnění má vlastnosti vlnové a částicové a je definováno frekvencí f , což je počet kmitů za jednotku času a vlnovou délkou λ . Pro určení

vlnové délky je nutno uvést rychlost šíření elektromagnetického vlnění ve vakuu je $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. [4] Vlnová délka se určí dle vztahu:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (1)$$

kde λ je vlnová délka (m), f je frekvence (Hz) a c je rychlost světla ve vakuu ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Foton

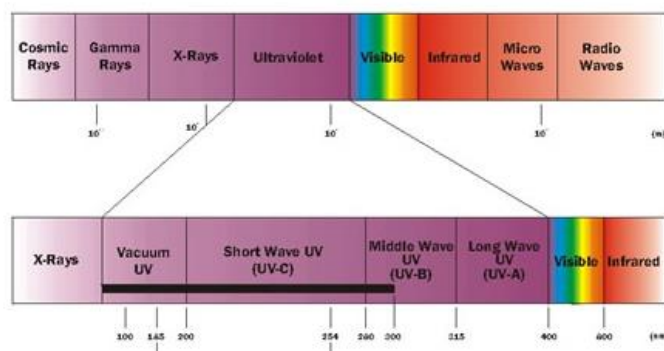
Částice nesoucí světelné kvanta se nazývají fotony. Energie jednoho světelného kvanta se značí ε a je dána vztahem:

$$\varepsilon = h \cdot f \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta a její hodnota je: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ a f je frekvence (Hz). [6] Dále se budeme věnovat UV záření, jelikož jsme toto záření využívali pro polymerací folií.

2.3.1 UV záření

UV (ultrafialové) záření je elektromagnetické záření o vlnové délce, která je kratší než vlnová délka viditelného světla. Člověk ho pouhým okem nevidí, přirozeným zdrojem je Slunce, umělými zdroji jsou obvykle rtuťové nebo deuteriové lampy. Rozsah záření je od 100–400 nm . UV záření je rozděleno dle vlnové délky do čtyř oblastí UVA, UVB, UVC a VUV. Na obrázku číslo 8 je zobrazeno celé spektrum elektromagnetického záření s popsány UV oblastmi. [8]



Obrázek 8 - Spektrum elektromagnetického záření [7]

2.3.2 Vliv UV záření na polymer

Foto indukovaná polymerace využívající pro vytvrzování UV záření, kde působením záření fotoiniciátory vytvoří radikály, které pak reagují s monomery/oligomery a poté vzniká vytvrzený polymer. Pro fotopolymeraci daného materiálu, se musí vybrat UV záření o požadované intenzitě, jelikož může docházet k jiným nežádoucím fotochemickým reakcím, které místo polymerace mohou daný materiál degradovat. Tím se změní optické a mechanické vlastnosti, které jsou zvláště pro pískovací folie důležité. Polymery obecně bývají pod dlouhodobým vlivem záření o vlnové délce 290-400nm, záření o kratších vlnových délkách je filtrováno atmosférou. Téměř většina polymeru podléhá chemickým reakcím vyvolanými UV zářením, jelikož obsahují chromoforní skupiny (C=O, C=C nebo aromatické kruhy), které jsou schopny záření absorbovat. [3,10]

Oblasti UV záření

- **VUV (100 – 200 nm)** – nebývá používán pro UV vytvrzování.
- **UVC (200 – 290 nm)** – rozsah vlnové délky je od 200 do 290 nm, toto UV záření, je prokazatelně zhoubné pro všechny organismy a je zcela absorbován ozonovou vrstvou. Benzofenonové iniciátory využívají absorpci této části UV oblasti
- **UVB (280 – 320 nm)** – většina ho je absorbováno ozónem ve stratosféře, ve velké míře způsobuje popáleniny.
- **UVA (320 – 400 nm)** – díky své hluboké penetraci materiálu a tomu, že není pro člověka v malé míře nijak výrazně nebezpečné je ve fotopolymeraci velmi využíváné. [9,16]

2.4 Mechanické vlastnosti polymeru

Mechanické vlastnosti polymeru jsou prakticky čtyři (pružnost, pevnost, houževnatost a plasticita), které polymer vykazuje působením vnějších (mechanických) sil. Tyto vlastnosti jsou závislé na fázovém stavu, na čase, na

teplotě, na směru a velikosti vnější působící síly. Při volbě materiálu pro různé aplikace, se většinou řídíme podle mechanických vlastností, jako například rázová pevnost, ohyb nebo pevnost v tahu.

Dle časového průběhu se dělí mechanické vlastnosti materiálu na krátkodobé a dlouhodobé. Pro krátkodobé testování je typický nejhojněji využívána tahová zkouška a pro dlouhodobé je to krepová a relaxační zkouška. [15]

Krátkodobé zkoušky

Tato část zkoušek je nejrozšířenějším způsobem testování materiálů a podstatou tohoto testování je krátkodobé působení na zkušební vzorek definovaným zatížením. Ve skupině krátkodobých zkoušek je zkouška v tahu, tlaku, ohybu, smyku, trhání a krutu.

2.4.1 Tahová zkouška

Pro materiál je tahová charakteristika jednou z nejzákladnějších charakteristik. Tahová zkouška může mít různé přístupy k provedení, jelikož se vyskytuje velké množství modifikovaných materiálů, pro které je rozdílná úprava vzorku, upínací zařízení, rychlost posunu nebo zatížení.

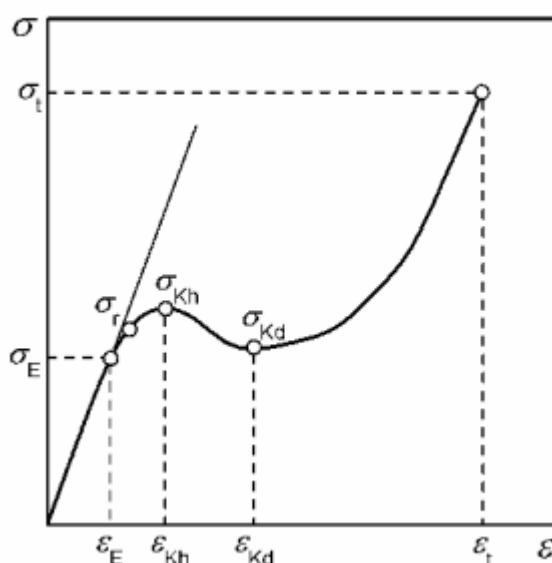
Zkouška tahem je prováděna na trhacím stroji, kde se zkoumaný vzorek umístí do upínacích čelistí, které jsou nastaveny v předem dané vzdálenosti. Tvar vzorku je dán normou pro daný materiál, pro folie je to *oboustranná lopatka* o předepsané velikosti, kde je tahové napětí soustředěno na zúženou část. Vzorek je po té vystaven konstantní rychlosti roztahování upínacích čelistí, která deformuje vzorek. Přístroj zaznamenává závislost síly F na relativním prodloužení vzorku. Průběh deformace je zaznamenáván v podobě **deformační křivky**. Deformační křivka je dána závislostí napětí σ na relativním prodloužení ε .

Napětí σ se vypočítá podle rovnice (3) a výpočet relativního prodloužení ε je dán rovnicí (4):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (4)$$

kde F je síla působící na vzorek (N), S_0 je průřez vzorku (mm^2), L_0 je počáteční délka vzorku (mm) a ΔL_0 je prodloužení vzorku (mm).



Obrázek 9 – Deformační křivka [14]

Deformační křivka (Obr. 9) nám určí **pevnostní charakteristiky zkoumaného vzorku**, jako mez úměrnosti, mez pružnosti a mez kluzu. První bod na křivce, který vznikne protnutím σ_E a ε_E , je označován jako **mez úměrnosti**, a tímto bodem končí chování materiálu podle Hookova zákona, kde je tahové napětí přímo úměrné relativnímu protažení. Z lineární závislosti deformační (tahové) křivky je stanovena hodnota modulu pružnosti E , který je dán rovnicí (5):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [Pa] \quad (5)$$

S rostoucím zatížením, dochází k zakřivení křivky a bod na křivce, do kterého je deformace ještě vratná, se označuje jako **mez pružnosti**. Mez pružnosti je na křivce dán bodem σ_r . Za mezí pružnosti se i při málem zvýšení napětí dochází

k trvalé deformaci. Tato oblast se nazývá **mez kluzu**, pokud za mezí kluzu napětí poklesne, mluvíme o **horní mezí kluzu** σ_{kh} a minimum na pokračující křivce se označuje jako **dolní mez kluzu** σ_{kd} . Za dolní mezí kluzu opět roste napětí, které dosáhne určitého maxima a dojde k přetržení vzorku, nebo ke skokovému poklesu napětí. Tento bod je označován, jako **mez pevnosti v tahu** σ_t . Mez pevnosti v tahu je dán rovnicí (6),

$$\sigma_t = \frac{F_{max}}{S_0} \quad (6)$$

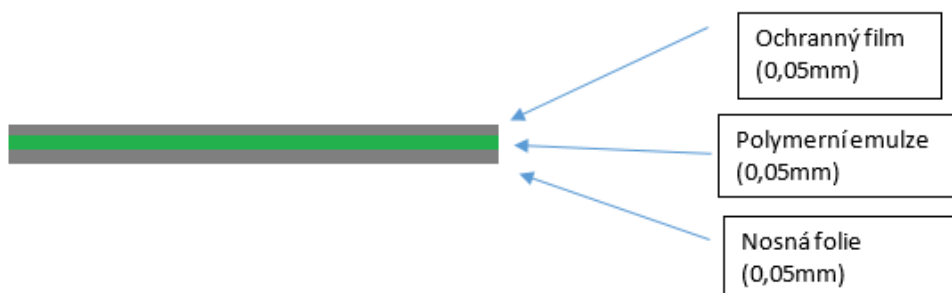
a je to maximální napětí v tahu, které odpovídá největší síle F_{max} naměřené v průběhu zkoušky. [14]

2.5 Analyzované folie

V této kapitole budou blíže popsány použité pískovací folie, které nám poskytla firma GDS Technology s. r. o., Valašské Meziříčí.

2.5.1 Rapid Mask

Rapid Mask (dále jen RM), je fotografický technický film, který se využívá pro pískovací folie. S tímto filmem lze nejlépe kopírovat detaily na různé materiály, jako například sklo, kámen, dřevo a kov. Je vhodný pro pískování nejjemnějších čar a rastrových obrázků, protože se tento film nevymývá a nesuší. Na obr. 10 je znázorněná tří vrstvá struktura folie, jejíž celková tloušťka je 0,15mm.



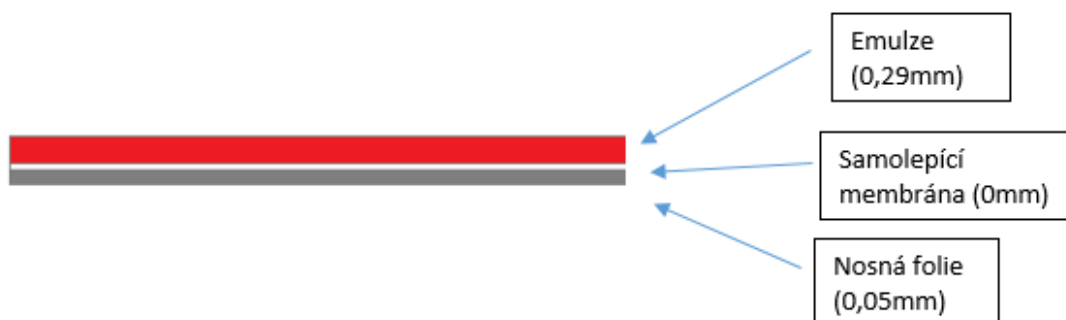
Obrázek 10 - Struktura folie RM

Aplikace

Vzor s folií RM se vloží se do UV osvitky. Vzorek je exponován 55 sekund pod UV-A zářením. Po expozici, se sundá ochranný film a nalepí se na předem očištěný povrch hladký povrch. Válečkem se vyhladí a vytlačí bubliny. Bubliny, které zůstaly, se propíchnou jehlou, dělá se to proto, aby vzniklé bubliny neovlivnily kvalitu pískovaného vzoru. Dále se sundá nosná folie a v pískovací komoře se vypískuje požadovaný vzor. [21]

2.5.2 Ultra vinyl

Je fotografický film, který se hodí pro různé materiály jako například sklo, dřevo, kámen a dřevo. Je velmi odolný a používá se pro hloubkové pískování. Tímto filmem se dá vypískovat obrázkový reliéf. Tři vrstvá struktura má celkovou šířku 0,34mm Obr. 11.



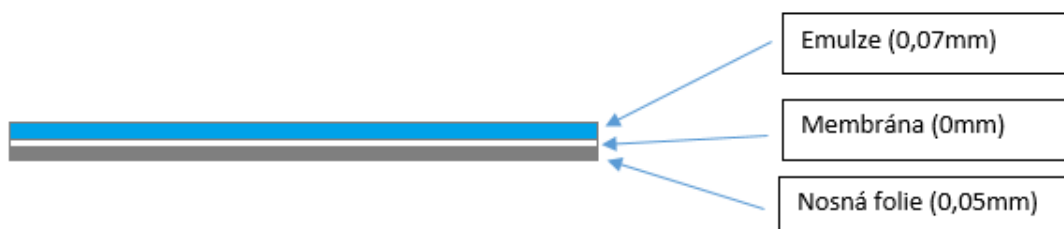
Obrázek 11 – Struktura folie Ultra vinyl

Aplikace

Nejprve se vytiskne vzor na tiskárně. Požadovaný obrazec je černý, okolí je průhledné. Dále se vloží do UV osvitky, kde se exponuje. Ozářená folie se vzorem, se omyje proudem vody a vloží do sušárny. Odstraní se nosná folie, nalepí se na předem očištěný povrch a v pískovací komoře se opískuje. [22]

2.5.3 Micro Mask

Fotografický technický film, který se využívá na různé povrchy. Jeho výhody jsou v rychlé expozici a trvanlivosti. Je odolný vůči vlhkosti, jelikož se dá velice rychle vysušit. Struktura této folie je tří vrstvá a celková šířka je 0,32mm Obr. 12.



Obrázek 12 – Struktura folie Micro Mask

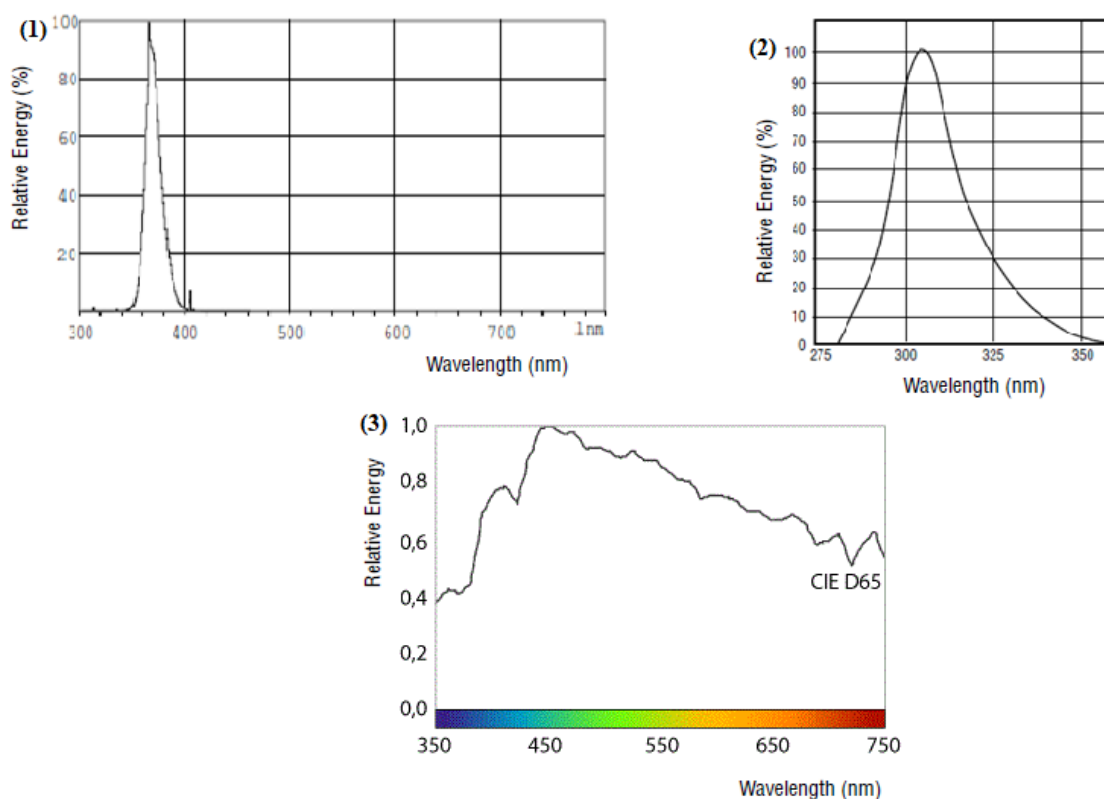
Aplikace

Vzor se umístí i s folií do vakuové UV tiskárny. Expozice trvá 5 sekund. Po té se vymyje neexponovaná část, vysuší a umístí se na očištěnou plochu, která je opatřena lepidlem. Vyhladí se a sundá se nosná folie. Po té se vypískuje v pískovací komoře a nakonec se vodou opláchne emulze. [23]

3. Experimentální část

3.1 Použité zdroje záření

Použité zdroje záření byly: (1) UV-A TL-D 18W BLB 1SL/25, (2) UV-B G25T8E a (3) D-65 T8/CM65. Spektra uvedených zdrojů záření jsou uvedeny na obr. 13. Zdroj (1) emituje v UV oblasti (350-405 nm) a intenzita záření dopadající na vzorek je $5,2 \text{ mW/cm}^2$. Zdroj (2) emituje v UV oblasti (280-355 nm) s intenzitou záření dopadající na vzorek je $6,2 \text{ mW/cm}^2$. Zdroj (3) dosahuje intenzity $5,5 \text{ mW/cm}^2$ při vlnové délce 460 nm.



Obrázek 13 – Emisní spektra použitých zdrojů [24, 25, 26]

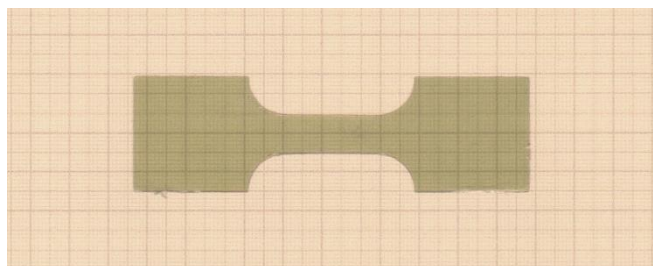
3.2 Přístrojové vybavení

Pro změření absorpance fólie, byl použit spektrofotometr HP UV VIS 8453 měřící v oblasti 190-1100 nm s průměrem měřené plochy 3 mm. Pro expozici fólií byla použita osvitová komora GTI MiniMatcher 4e, firmy Graphic Technology, Inc., která je vybavena pěti různými zdroji záření: umělé denní světlo D-65,

světlo v místnosti (žárovka), volitelný zdroj (CWF nebo TL84), UV-A a UV-B. Dále byl pro trhací zkoušku využit trhací stroj INSTRON 5500R. Intenzita zdrojů záření byla stanovena pomocí detektoru (na principu termosloupce) LM-2 firmy Carl Zeiss.

3.3 Příprava vzorku

Z fólie byl nejprve na raznici vykrojen vzorek, ve tvaru tzv. *oboustranných lopatek* (Obr. 14). Vykrajování vzorku probíhalo při vypnutém světle v místnosti a zatemněných oknech, následně byly vzorky ukryty do neprůsvitné krabičky. Expozice mimo osvitovou komoru by negativně ovlivnila průběh měření a výsledky.



Obrázek 14 - Vzorek oboustranných lopatek folie RM na milimetrovém papíru

3.4 Expozice a tahová zkouška

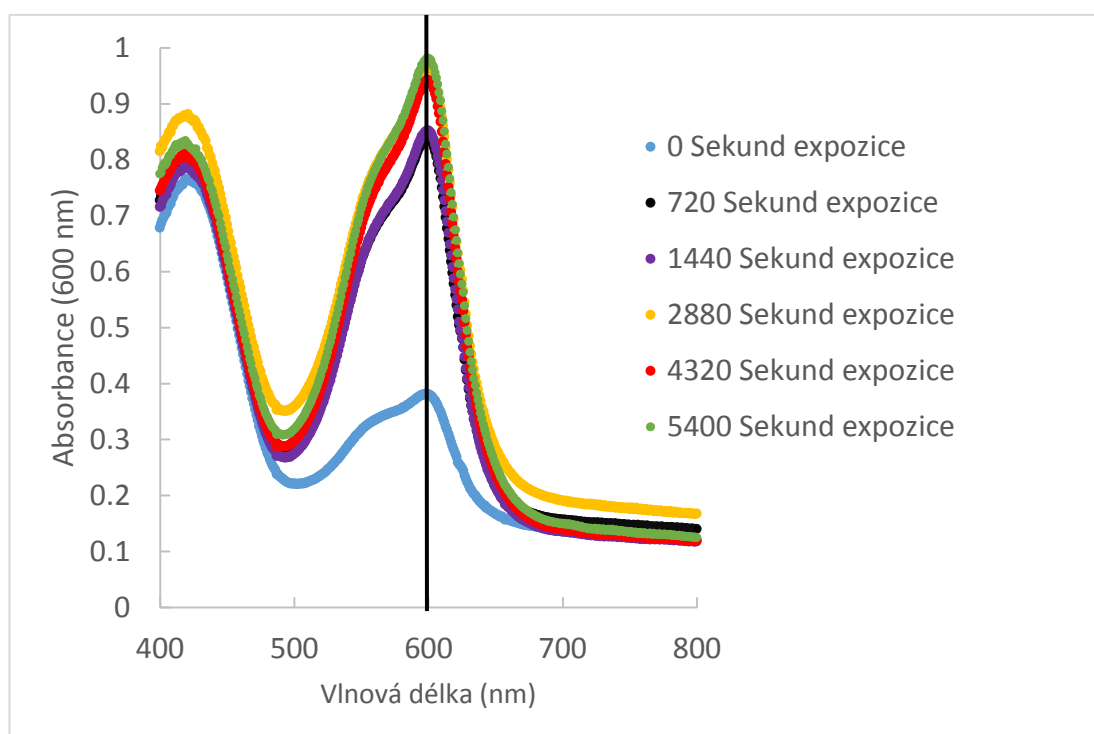
Po přípravě, byly vzorky exponovány v osvitové komoře GTI MiniMatcher 4e, přesně tři centimetry pod zdrojem záření, tak aby byla co nejlépe nasimulována aplikační expozice. Po expozici, byly vzorky vyjmuty a vráceny zpět do neprůsvitné krabičky. Před umístěním vzorku do upínacích čelistí na stroji INSTRON, byla změřena tloušťka a šířka vzorku, dále byla při každém měření nastavena upínací délka mezi upínacími čelistmi na délku 20 mm. Při samotném měření byla nastavena na 10 mm za minutu.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Expozice folie

Folie RM byla exponována třemi lampami (I), (II) a (III), které emitují záření v oblasti vlnových od 275 do 750 nm. Folie byla exponovaná maximálně 96 minut, nebo dokud nebyl dosažen ustálený stav, tedy stav, kdy delší expoziční doba vykazuje minimální měřitelnou změnu absorbance. Průběh reakce, byl pozorován v různých časech expozice pomocí UV-Vis spektrofotometru. Polymerace exponované části folie, byla detekovatelná změnou barvy ze zelené na modrou.

Na absorpčním spektru (Obr. 15) jsou vidět dva absorpční pásy, kde pás s maximem při 425 nm vykazoval po expozici minimální změnu a pravděpodobně odpovídal aditivu. Ve druhém absorpčním pásu s maximem při 600 nm, jsou změny výrazně větší a korelovatelné s délkou expozice. Tyto změny odpovídají barvivu, díky kterému je možné změřit stupeň polymerace.



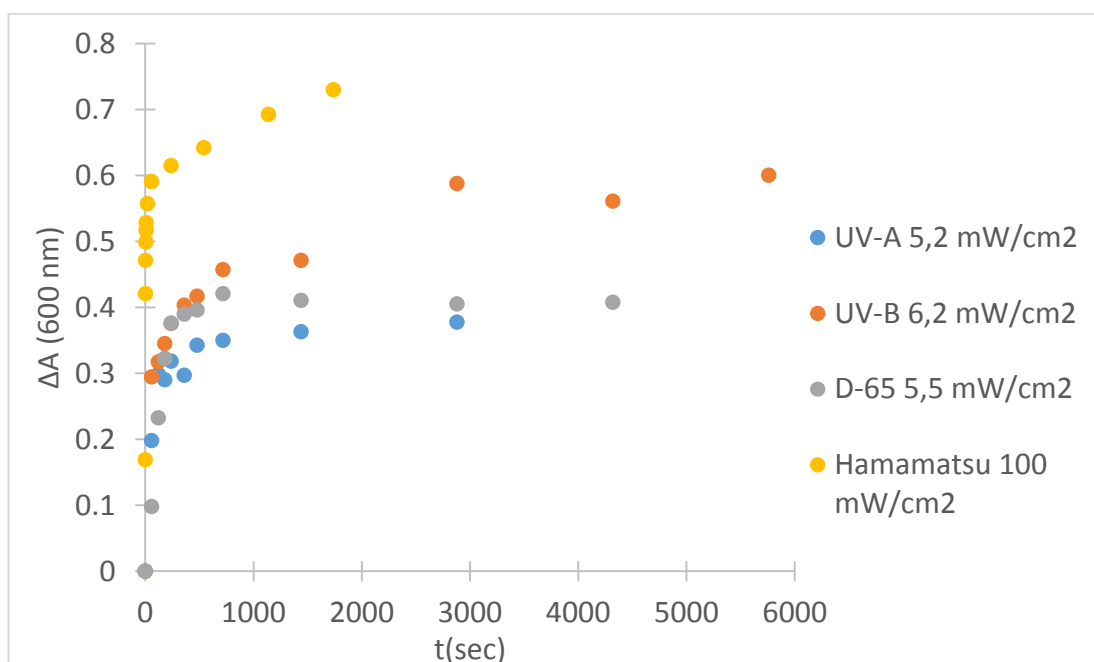
Obrázek 15 – Absorpční spektrum folie RapidMask v průběhu UVB expozice (intenzita $6,2 \text{ mW/cm}^2$), při různých časech expozice

Rychlost reakce (barevná změna/stupeň polymerace) byla pozorována jako časová změna absorbance (ΔA) majoritního pásu s maximem na 600 nm (Obr. 15):

$$\Delta A = A_t - A_0, \quad (6)$$

kde A_0 je absorbance původní neosvícené folie (virgin stav) a A_t je hodnota absorbance exponované folie v čase t , obě hodnoty byly odečítány u vlnové délky 600 nm.

Nejvyšší hodnoty změny absorbance, bylo dosaženo lampou (2), které emituje záření v UV-B oblasti (280–320 nm). Všechny tři zdroje záření dosáhli ustáleného stavu přibližně po 3000 sekundách expozice. Na obr. 16 je uvedena kinetika (časová závislost změny absorbance záření při 600 nm) expozice pro jednotlivé zdroje záření.



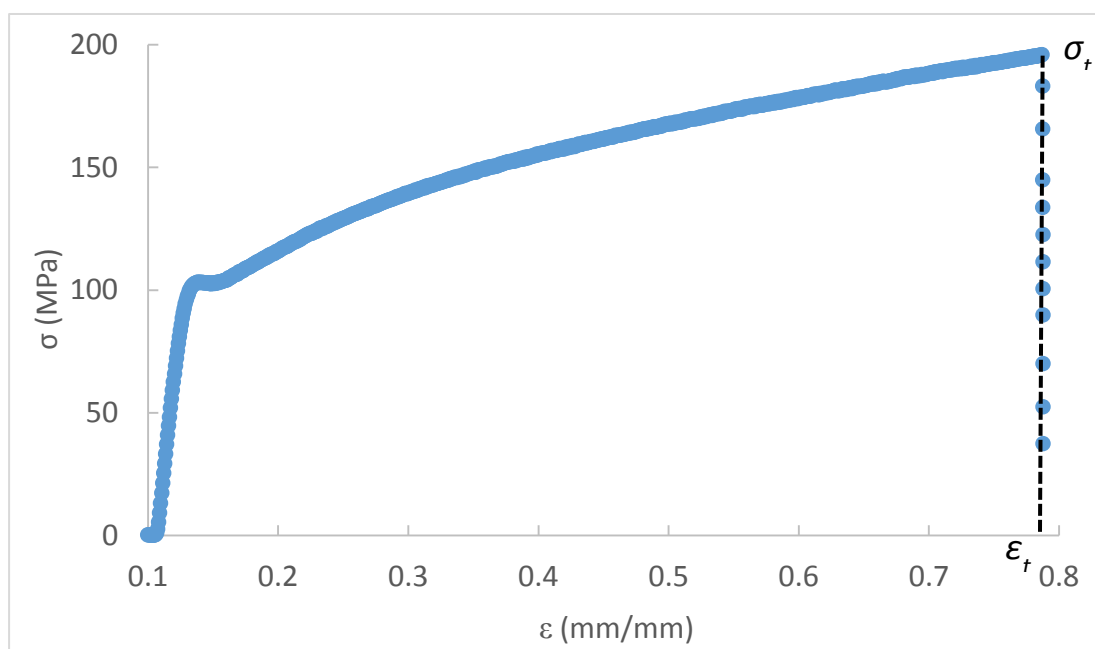
Obrázek 16 - Změna absorbance při 600 nm v čase folie RM při expozici zdroji záření UVA (5,2 mW/cm²), UVB (6,2 mW/cm²) a D-65 (5,5 mW/cm²), porovnání ze zdrojem záření lampy hamamatsu o intenzitě 100 mW/cm² použité ve výzkumu Františka Jandury [20].

Pro porovnání, je zde také vynesena závislost pro laboratorní UV lampu Hamamatsu (100 mW/cm²), která byla převzata z bakalářské práce Františka Jandury. V uvedené diplomové práci byla zjištěna nejvyšší citlivost folie rapidmask pro oblast vlnových délek 300-410 nm, tuto oblast pokrývají všechny použité zdroje záření (UV-A,

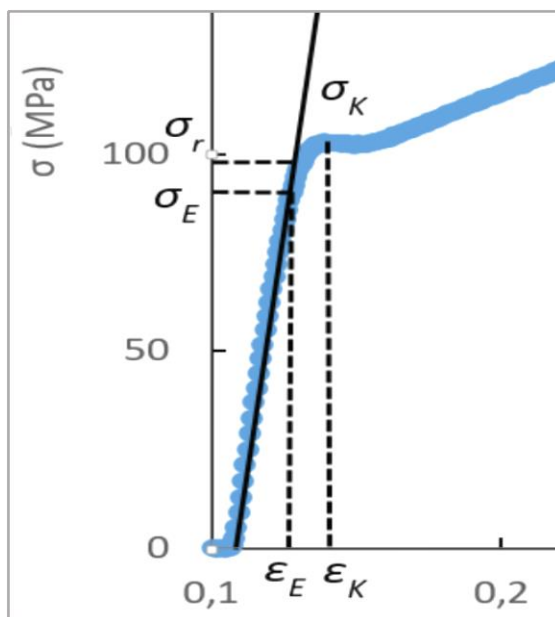
UV-B, D65 i UV lampa Hamamatsu použitá Bc. Jandurou). Kinetika pro výše uvedené zdroje záření bude řízena hlavně jejich intenzitou záření, proto nejrychlejší děj sledujeme pro zdroj s nejvyšší použitou intenzitou a naopak nejpomalejší změna přísluší zdroji s nejnižší intenzitou.

4.2 Tahová zkouška

Mechanické vlastnosti před expozicí a jejich změna po expozici, byly studovány tahovou zkouškou. Tahová zkouška byla provedena na trhacím přístroji a výstupem tahové zkoušky jsou hodnoty zaznamenané deformační křivkou (Obr. 17). Deformační křivka na obr. 17 odpovídá průběhu měření exponované nosné folie, která byla ze tří vrstvého složení folie RM nejpevnější. Detail vyhodnocení uvedené deformační křivky je zobrazen na obr. 18.



Obrázek 17 – Ukázka deformační křivky folie RM, konkrétně pro nosnou folii.



Obrázek 18 – Detail vyhodnocení uvedené deformační křivky

4.3 Výsledné hodnoty tahových zkoušek

Tahové zkoušky byly změřeny pro několik vzorků, ze kterých byla vypočítána střední hodnota a standardní odchylka měření pro modul pružnosti E (MPa), zatížení při mezi pevnosti v tahu F (N), tahové napětí σ (MPa) a tažnost ε (%).

4.3.1 Hodnoty tahových zkoušek pro celou folii, nosnou folii a dvojvrstvu jádra s krycí folií.

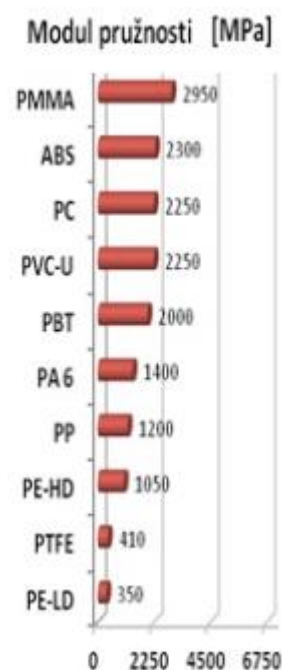
Použitá folie RM má třívrstvou strukturu (viz obr. 10), kde polymerní emulze/rezist (dále jádro) je obklopen ochranným filmem (dále krycí folie) a nosnou folií (viz. kapitola 2.5.1). Každá z těchto vrstev má jiné mechanické vlastnosti, proto byla tahová zkouška provedena pro celou folii (všechny tři vrstvy dohromady) a dále pro nosnou folii a kombinaci jádra s krycí folií. Jednotlivé vrstvy/folie jádra a krycí folie nebylo možné změřit, poněvadž uchycení vrstev jádra a krycí folie do upínacích čelistí trhačického stroje bylo prakticky nemožné. Jádro folie po odstranění nosné a krycí folie, bylo velmi lepkavé a slepovalo se dohromady. Vzorky byly exponovány zdrojem záření (1) s maximem intenzity v UV-A oblasti, po dobu 55 sekund, která doporučena pro aplikaci v uživatelské příručce (viz. kapitola 2.5.1). Výsledky pro neexponované a exponované vrstvy jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 - Střední hodnoty se standardními odchylkami pro neexponované a exponované celé folie a vrstev folie. Folie byly exponovány UVA zářením po dobu 55 sekund.

Vzorek		Modul pružnosti	Mez pevnosti v tahu	Zatížení při mezi pevnosti v tahu	Přetvoření v tahu
		(MPa)	(MPa)	(N)	(%)
Celá	neexp.	504 ± 116	56,7 ± 3,57	41,2 ± 1,93	38,3 ± 7,96
	exp.	907 ± 128	88,5 ± 1,55	65,5 ± 1,15	36,7 ± 4,63
Nosná	neexp.	1023 ± 127	167 ± 5,95	42,2 ± 1,50	53,2 ± 6,97
	exp.	593 ± 29,2	192 ± 3,9	46,6 ± 0,41	79,5 ± 2,57
Krycí+ Jádno	neexp.	13,1 ± 0,59	14,1 ± 0,47	6,77 ± 0,19	193 ± 11,4
	exp.	679 ± 90,4	19,8 ± 1,15	9,48 ± 0,55	5,63 ± 1,08

Z hodnot uvedených v tab. 1 je patrné, že nosná folie je nejpevnější vrstvou z tří vrstvé struktury folie RM. Při tahové zkoušce celé folie, se folie nepřetrhla celá, ale přetrhla se jen vrstva nosné folie, po přetržení pokleslo tahové napětí více jak o 80% a měření se vypnulo. U hodnoty meze pevnosti v tahu pro celou folii RM, je možné vidět, že hodnoty, jsou nižší (přesto že hodnoty měření odpovídají přetržení nosné folie) než hodnoty měření samostatné nosné folie. Domníváme se, že tento jev je způsoben zabráněním dostatečné relaxace nosné folie vůči působícímu napětí, při měření celé folie. Zabránění relaxace je způsobeno vrstvou jádra a krycí folii, které nejsou tak pevné jako nosná folie.

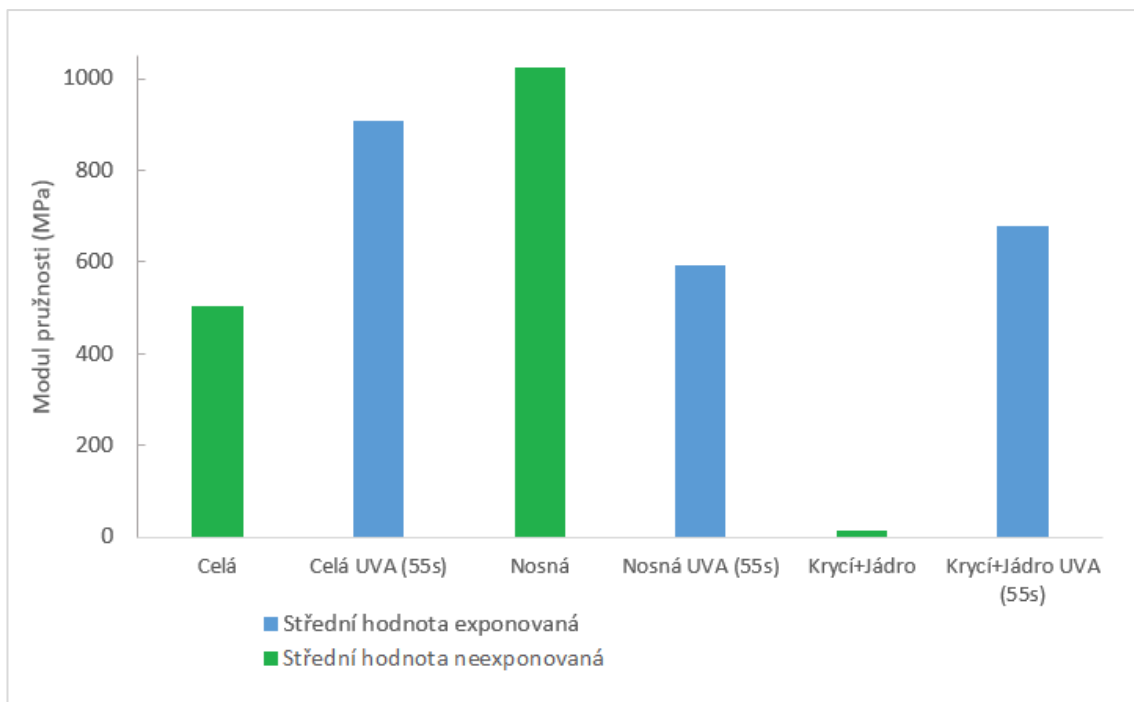
Pro vlastní aplikaci folie RM, jsou důležité hodnoty modulu pružnosti, jelikož pro aplikaci je důležité, aby exponovaná část folie ztuhlala (zvýšil se modul pružnosti) a díky tomu se mohl vypískovat



Obrázek 19 - Moduly pružnosti pro různé polymery [27]

požadovaný vzor. Čím má materiál vyšší modul pružnosti, tím má vyšší tuhost (např. modul pružnosti oceli je 210 GPa). Pro porovnání jsou na obr. 19 uvedeny moduly pružnosti pro různé polymery. Nejvyšší změna modulu pružnosti byla pozorována u dvojvrstvy jádra a krycí folie. Je to dáno tím, že tyto dvě neexponované vrstvy mají podobnou tažnost a díky tomu se zde nevyskytuje výše uvedený jev, který by negativně ovlivňoval měření. Po expozici studované folie se modul pružnosti u dvojvrstvy jádra a krycí folie zvýšil, jelikož vrstva jádra se z elastické stala plastickou (zkřehnutí). Díky tomu je možné vypískování exponované oblasti, která je zrny odstraněna, ale neexponovaná část vypískovat nelze, protože elastická oblast zachycuje zrnka písku a „nepouští je“ na povrch pískovaného předmětu. Naměřené hodnoty (Tab. 1) modulů pružností jsou porovnány v obr. 20. Nosná folie vykazuje po expozici pokles modulu pružnosti, toto si vysvětlujeme částečnou degradací folie, vlivem působení záření. Jak bylo výše uvedeno, po expozici se modul pružnosti dvojvrstvy jádra a krycí folie zvýší a díky tomu pozorujeme pro exponovanou celou folii zvýšení modulu pružnosti v porovnání s neexponovaným vzorkem. Změna modulu pružnosti dvojvrstvy po expozici se významně podílí na modulu pružnosti exponované celé folie. Proto je při studiu vlivu expozice na mechanické vlastnosti studované folie dostačující měření celých folii.

Při tahové zkoušce celé folie se přetrhne pouze vrstva nosné folie a při měření se vyskytuje výše uvedený jev, který díky různým vlastnostem vrstev, negativně ovlivňuje relaxaci nejvíce namáhaného materiálu, v tomto případě nosnou folii, vůči působení napětí. Po expozici dochází ke křehnutí/tuhnutí vrstvy jádra a částečné degradaci vrstvy nosné folie, po expozici se vlastnosti těchto vrstev přibližují a je možné měřit celou folii, které je takto exponovaná při aplikaci.



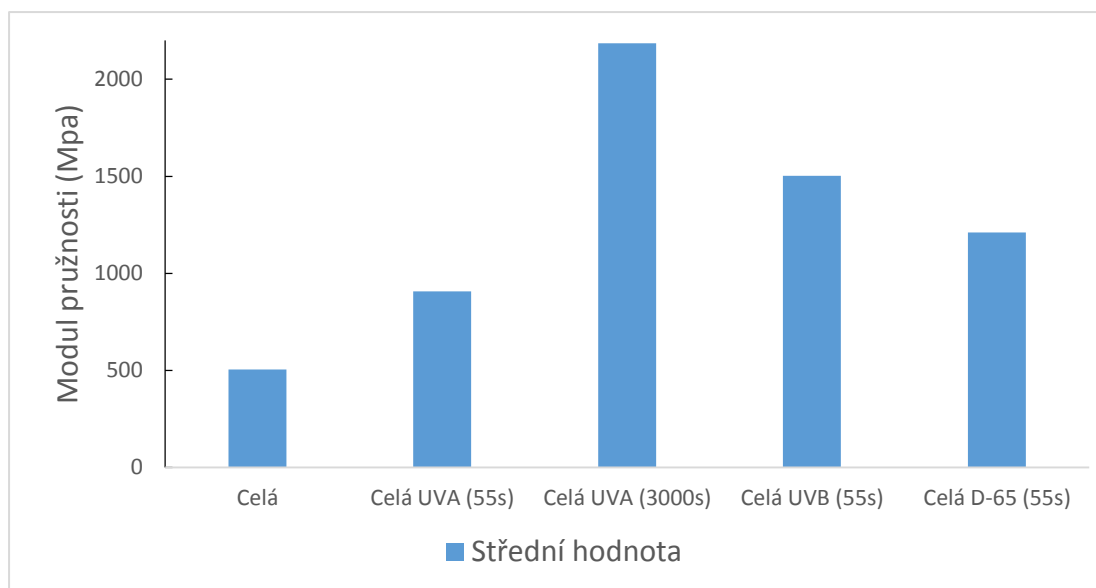
Obrázek 20 - Moduly pružnosti pro hodnoty uvedené tab. 1

4.3.2 Vliv zdroje záření na některé parametry tahové zkoušky

Na základě předchozích výsledků byly provedeny tahové zkoušky celé RM folie exponované výše uvedenými zdroji záření. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 a obrázku 21.

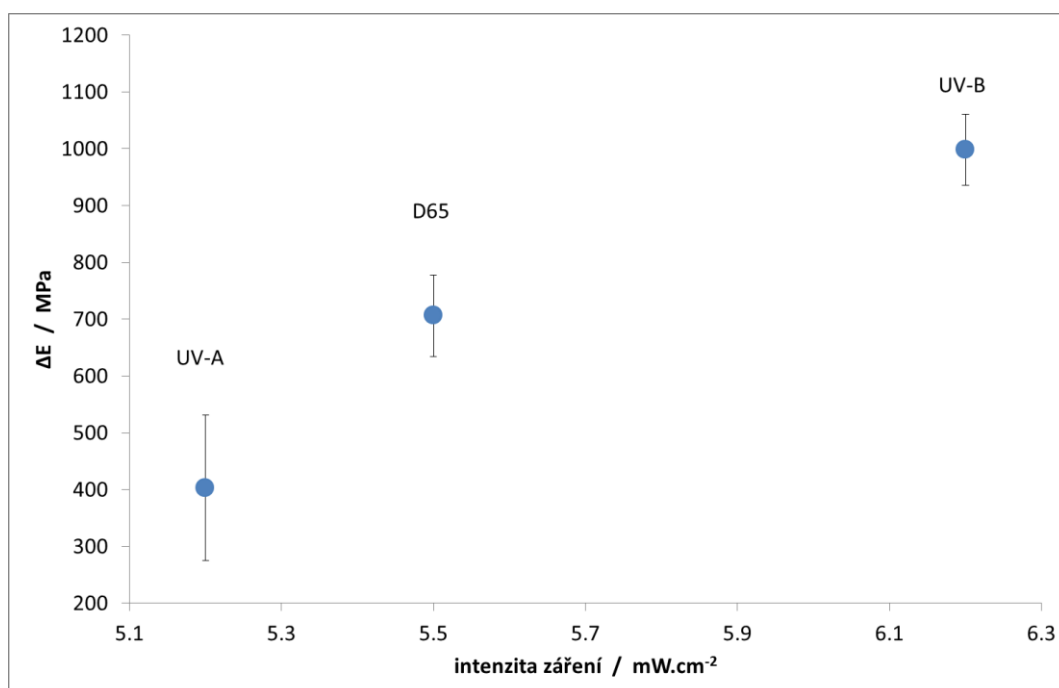
Tabulka 2 - Střední hodnoty se standardními odchylkami pro neexponované a exponované celé folie. Folie byly exponovány UV-A, UV-B zářením a D-65 zářením pro uvedené doby expozice.

Typ záření	Doba expozice	Modul pružnosti	Mez pevnosti v tahu
	(s)	(MPa)	(MPa)
neexponovaný vzorek		504 ± 116	56,7 ± 3,57
UVA	55	907 ± 128	88,5 ± 1,55
UVA	3000	2185 ± 119	59,9 ± 6,39
UVB	55	1502 ± 62,7	71,4 ± 1,55
D-65	55	1210 ± 71,4	75,4 ± 2,00



Obrázek 21 – Moduly pružnosti neexponované folie a exponovaných celých folií různými druhy záření.

Závislost modulu pružnosti na použitém typu zdroje záření je v souladu se studiem kinetiky expozice studované folie (viz. obr. 16). Pro stejnou dobu expozice 55 sekund, je v našem případě nejúčinnější UV-B záření ($6,2 \text{ mW/cm}^2$), následuje D-65 záření ($5,5 \text{ mW/cm}^2$) a nakonec nejmenší změna odpovídá UV-A záření ($5,2 \text{ mW/cm}^2$) (obr. 22). Pro použité zdroje záření a stejnou expoziční dobu (55 s) je patrná přímá úměra, čím vyšší intenzita záření, tím vyšší vyvolaná změna modulu pružnosti (obr. 22).



Obrázek 22 – Vyvolaná změna modulu pružnosti proti neosvícenému vzorku, pro jednotlivé zdroje záření v závislosti na intenzitě záření, pro čas expozice 55 s..

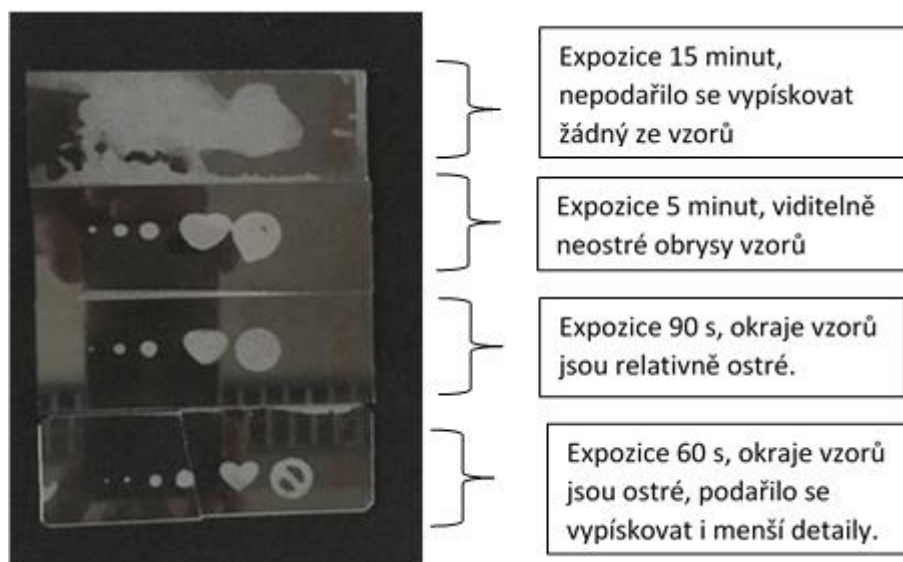
Pro delší čas expozice UV-A zářením (3000 s) pozorujeme očekávané zvýšení modulu pružnosti oproti kratší expoziční době (55 s) všech použitých zdrojů záření.

4.4 Vypískování vzorů na laboratorní sklo

Aplikační podmínky byly ověřeny pomocí pískovací pistole, kterou byly vypískovány, na mikroskopické sklíčko vzory podle předlohy (obr. 23).. Šablona pro vytištění vzorů byla vytvořena v programu WORD a následně vytištěna na průhlednou folii. Folie s vytištěným vzorem byla umístěna na ústřížek RM folie, a poté vloženy do výše popsané osvitky. Jako expoziční záření bylo zvoleno UV-A záření a teoretický čas expozice, byl na základě změřených dat, pomocí UV/VIS spektrometru, stanoven na 15 minut, kdy delší doba expozice již nevyvolal výraznou změnu. Po uplynutí námi určeného expozičního času, byla folie RM vyjmuta z osvitové komory. Čas určený k expozici se ukázal jako příliš dlouhý, poněvadž

folie zmodrala po celém povrchu, tudíž vzory nebylo možno vypískovat. Zmodránění celé folie, bylo zřejmě způsobeno částečnou propustností šablony, při delší expozici.

Tuto hypotézu jsme ověřili malým kusem eloxovaného hliníku, do kterého bylo navrtáno několik děr o různých průměrech. Šablona z eloxovaného hliníku byla



Obrázek 23 - Pískování na laboratorní sklo, expozice UV-A zářením pro 4 různé časy [20]

položena na folii RM, a po té exponována v osvitové komoře po dobu 15 minut. Po vyjmutí z osvitové komory, bylo zřejmé, že polymerace proběhla jen v místech, kde byly otvory v hliníkové šabloně. Tím se potvrdilo, že foliová šablona po delší expozici, částečně propouštěla fotony. Díky tomu byl čas expozice zkrácen na 5 minut, ale i tento čas expozice nepřinesl kýženou ostrost obrazců. Dále byl čas expozice zkrácen na 1,5 minuty. Při této době expozice, byla dosažena lepší ostrost, ale kvalita obrazců nebyla dostačující. Nakonec byla zvolena expozice po dobu 1 minuty (aplikační doba uvedená v uživatelské příručce je 55 sekund). Po tomto expozičním čase, se podařilo vypískovat s poměrně dobrou ostroší všechny vzory to i poměrně nízké konverzi (cca 42%). Pro aplikaci tedy není nutná dlouhá expozice (cca 1 minuta) a příliš vysoký stupeň konverze. [20]

5. Závěr

Tato práce je věnována studiu změny mechanických vlastností fotocitlivé komerční folie Rapid Mask vyvolané různými zdroji záření.

V teoretické části jsou stručně popsány dosavadní znalosti z oblasti polymeračních reakcí, přesněji radikálovou fotopolymeraci. Dále je zde popsán proces fotovytvrzování filmů a komponenty pro tvorbu takového fotorezistu. Nakonec teoretická část popisuje mechanické vlastnosti polymerů. Ze získaných znalostí o fotopolymeraci, aplikaci komerční folie a mechanických vlastností, byly vybrány zdroje záření pro expozici, čas expozice a tahová zkouška pro vyhodnocení mechanických vlastností před a po expozici vzorku zářením.

Pro studium kinetiky fotoreakce/stupni polymerace ozářené folie byla vybrána hodnota absorbance pro vlnovou délku 600 nm. Absorpční pás uvedené vlnové délky přísluší aditivu ve formě barviva, které indikuje stupeň polymerace barevnou změnou (zelená barva přechází v modrou). Studium kinetiky pro jednotlivé zdroje záření byl zjištěn podobný průběh stupně polymerace na čase. To je způsobeno spektrální oblastí použitého záření všech použitých zdrojů záření, která leží v citlivé oblasti studované folie Rapid Mask. Použité zdroje záření se liší svou intenzitou, proto nejvyšší stupeň a rychlost polymerace byla v našem případě zjištěna pro UV-B záření, které mělo nejvyšší intenzitu $6,2 \text{ mW/cm}^2$ z použitých zdrojů záření. Pro porovnání, laboratorní zdroj UV záření Hamamatsu použitý Bc. Jandurou s intenzitou 100 mW/cm^2 vyvolal výrazně vyšší a rychlejší fotoreakci v porovnání s námi použitými zdroji.

Elastická fotocitlivá folie studovaného laminátu (jádro) přechází fotopolymerací ze stavu elastického do stavu plastického, stává se křehčí a tím se snáze „odpískuje“ a vytvoří požadovanou šablonu daného motivu. Tato změna mechanické vlastnosti byla studována pomocí tahové zkoušky, kde byla sledována zejména změna modulu pružnosti v závislosti na druhu použitého záření. Zde bylo zjištěno stejné pořadí co do velikosti vyvolaných změn modulu pružnosti jako u kinetiky. Největší změny bylo tedy opět dosaženo pomocí UV-B záření.

Na závěr byla úspěšně vyzkoušena aplikace studované folie.

6. Seznam použité literatury

- [1] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vydání druhé, přepracované. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie*. Vydání druhé, přepracované. Praha: SNTL, 1986. ISBN 04-621-86.
- [3] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [4] KUČERA, Vladimír. *Fotopolymerace*. Brno, 2012. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.
- [5] *Vlastnosti elektromagnetického vlnění: Elektromagnetické vlnění* [online]. [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: https://sps-cl.cz/public/MatFyz/Soubory/Fyzika/10_elmg_zareni/vlastnosti_elmg_vln.htm
- [6] Elektromagnetická vlna. *RNDr. Vladimír Vaščák* [online]. [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: <http://www.vascak.cz/?p=2757>
- [7] *Material technology: The Electromagnetic (EM) Spectrum* [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20spectrum.html>
- [8] SLAVÍČEK, Emil a Jiří WÁGNER. *Fyzika pro chemiky*. 1. Praha: SNTL, 1971.
- [9] *Zbyněk Mloch: Ultrafialové záření, UV záření - UVA, UVB, UVC - škodlivost, vlastnosti* [online]. [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: <http://www.zbynekmlcoch.cz/informace/texty/technika/ultrafialove-zareni-uv-zareni-uva-uvb-uvc-skodlivost-vlastnosti>
- [10] DECKER CH., *The use of UV irradiation in polymerization*; Polymer International; 45 (1998) 133.
- [11] MATYJASZEWSKI, Krzysztof a Thomas P. DAVIS. *Handbook of radical polymerization*. 2002. Hoboken: Wiley-Interscience, c2002. ISBN 04-713-9274-X.
- [12] *PHOTOPOLYMERIZATION* [online]. [cit. 2018-04-26]. Dostupné z: <http://web.itu.edu.tr/~yusuf/index-1.htm>
- [13] Photoresist. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Photoresist>
- [14] *Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=kzm>
- [15] SNÁŠELOVÁ, Eva. *Mechanické vlastnosti tenkých vysoce plněných elastických polymerních folií*. Zlín, 2015. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- [16] SCRANTON, A. B., BOWMAN, Ch. N., PHEIFFER, R. W. Photopolymerization: fundamentals and applications. Washington, DC: American Chemical Society, 1997, 242 s. ISBN 08-412-3520-1
- [17] MARK, H. F. Encyclopedia of polymer science and technology. 3rd ed., Vol 10, Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 925 s. ISBN 0-471-28780-6.
- [18] DECKER, Christian. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002, **23**(18), 1067-1093. DOI: 10.1002/marc.200290014.
- [19] HOYLE, Ch. E., *Photocurable Coatings: Radiation Curing of Polymeric Materials*, University of Southern Mississippi, 1990, svz. 417, str. 1-16, DOI: 10.1021/bk-1990-0417.ch001, ISBN13: 9780841217300e ISBN: 9780841212732
- [20] JANDURA, František. *POLYMERACE FOLIE RapidMask VYBRANÝMI ZDROJI UV ZÁŘENÍ*. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [21] User Guide for RapidMask. *Harke Group* [online]. [cit. 2018-05-16]. Dostupné z: http://www.harke.com/fileadmin/images/imaging/broschueren/ImageBlast_UserGuides/UserGuide_RapidMask-2014.pdf
- [22] User Guide APM Ultra Vinyl. *Harke Group* [online]. [cit. 2018-05-16]. Dostupné z: http://www.harke.com/fileadmin/images/imaging/broschueren/ImageBlast_UserGuides/UserGuide_APM_I-XE.pdf
- [23] Users Guide APM MicroMask. *Harke Group* [online]. [cit. 2018-05-16]. Dostupné z: http://www.harke.com/fileadmin/images/imaging/broschueren/ImageBlast_UserGuides/UserGuide_MicroMask.pdf
- [24] TL-D Blacklight Blue. *Philips Lighting* [online]. [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: https://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp928048010805-pss-cs_cz
- [25] UV-B, BL & BLB. *USHIO* [online]. [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: <https://www.ushio.com/files/specifications/low-pressure-mercury-arc-blacklight.pdf>
- [26] BARVA PŘEDMĚTŮ A VYVÁŽENÍ BÍLÉ. *FotoRoman* [online]. [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: <http://www.fotoroman.cz/tech2/svetlo07objects.htm>
- [27] Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání. *Publi.cz* [online]. [cit. 2018-06-19]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>