

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Vliv iodoniových fotoiniciátorů na vytvrzování kationtově
polymerujících pojiv pomocí UV LED

Bc. Kateřina Vlčková

Diplomová práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Graphic Arts and Photophysics

The Influence of Iodonium Photoinitiators on Curing of Cationically
Polymerizable Binders Using UV LED

Bc. Kateřina Vlčková

Master Thesis

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Vlčková**
Osobní číslo: **C17478**
Studijní program: **N3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Vliv iodoniových iniciátorů na vytvrzování kationtově polymerujících pojiv pomocí UV LED zdroje**
Zadávací 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 seznámte s problematikou vytvrzování kationtově polymerujících barev a laků vytvrzovaných pomocí UV záření.
2. Prostudujte problematiku vytvrzování UV zářením tvrditelných systémů pomocí diod emitujících záření v ultrafialové oblasti spektra (UV-LED)
3. Vytipujte vhodné iodoniové iniciátory a senzibilátory pro iniciaci kationtové polymerace monomerů. Pomocí FTIR spektroskopie posuďte vhodnost vybraných iniciátorů/senzibilátorů iniciovat polymerační reakci a stanovte stupeň dosažené konverze po expozici vzorků pomocí UV-LED a střednětlaké rtuťové výbojky jako referenčního zdroje záření.
4. Dosažené výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

27. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 27. února 2019

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 2. 5. 2019

Kateřina Vlčková

Poděkování

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

Anotace

Tato diplomová práce je zaměřena na kationtovou polymeraci indukovanou diodami emitujícími v ultrafialové oblasti spektra (UV LED). Pro studium byly vybrány tři iodoniové fotoiniciátory dodávané pod komerčními názvy Sylanto 7MP, Sylanto 7MS a Irgacure 250 a dále senzibilizátor isopropylthioxanton. Těmto fotoiniciátorům a senzibilizátoru byly změřeny absorpční spektra UV-VIS spektroskopii a stanoveny molární absorpční koeficienty. Pro kationtovou polymeraci byla použita epoxidová pojiva Uvacure 1500 a S-27 a oxetanové pojivo S-221. Jako referenční zdroj k UV LED s maximem emise při 365 nm byla použita středotlaká rtuťová výbojka. U vzorků byl stanovován dosažený stupeň konverze pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. V další části se práce zabývá dlouhodobou stabilitou vzorků při skladování. Do vzorků byl přidáván stabilizátor triethanolamin a byl sledován jeho vliv na stabilitu vzorků a dosažený stupeň konverze.

Klíčová slova

UV LED, kationtová polymerace, iodoniová sůl, UV vytvrzování

Annotation

This Master thesis is focused on cationic polymerization induced by diodes emitting ultraviolet light (UV LED). Three iodonium photoinitiators supplied under the tradenames Sylanto 7MP, Sylanto 7MS and Irgacure 250 and sensitizer isopropylthioxanthone were chosen for the study. The absorption spectra were measured by UV-VIS spectroscopy and molar absorption coefficients were determined for these photoinitiators and sensitizer. The epoxy binders Uvacure 1500 and S-27 and oxetane binder S-221 were used for cationic polymerization. A medium-pressure mercury lamp was used as a reference UV radiation source with an emission maximum of 365 nm. Fourier transform infrared spectroscopy was used to determine the achieved degree of conversion. The next part of the thesis is focused on the long-term stability of samples during storage. Stabilizer triethanolamine was added to the samples and was monitored its influence on stability and achieved a degree of conversion.

Key words

UV LED, cationic polymerization, iodonium salt, UV curing

Obsah

Úvod	12
1 Teoretická část	13
1.1 UV zářením tvrditelné barvy a laky	13
1.1.1 Složení UV zářením tvrditelných barev a laků	13
1.2 Radikálová polymerace	13
1.2.1 Radikálové fotoiniciátory a koiniciátory	14
1.2.2 Monomery a oligomery používané pro radikálovou polymeraci.....	15
1.3 Kationtová polymerace	15
1.3.1 Faktory ovlivňující kationtovou polymeraci.....	16
1.3.2 Kationtové fotoiniciátory	16
1.3.3 Monomery a oligomery používané pro kationtovou polymeraci.....	18
1.3.4 Srovnání kationtové a radikálové polymerace	18
1.4 Senzibilizace	19
1.4.1 Senzibilizátory kationtové polymerace.....	19
1.5 Stabilizace	20
1.6 Zdroje UV záření.....	20
1.6.1 Středotlaké rtuťové výbojky	21
1.6.2 UV LED.....	22
1.6.3 Porovnání UV LED s konvenčními zdroji.....	23
1.7 UV-VIS spektroskopie	24
1.8 FTIR spektroskopie	24
2 Experimentální část.....	26
2.1 Experimentální materiál	26
2.1.1 Pojiva	26
2.1.2 Fotoiniciátory.....	27

2.1.3	Další experimentální materiál.....	27
2.2	Experimentální přístroje.....	28
2.2.1	UV-VIS spektrometr Specord 210.....	28
2.2.2	FTIR spektrometr Avatar 320.....	28
2.2.3	UV LED zdroj záření LF-M12	29
2.2.4	UV tunel Miniterm UV 220.....	29
2.2.5	Spektrální UV radiometr UVpad	30
2.2.6	UV-integrator.....	30
2.3	Experimentální metody	30
2.3.1	Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů.....	30
2.3.2	Stupně konverze a sledování stability vzorků.....	32
2.4	Výsledky a diskuze	35
2.4.1	Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů.....	35
2.4.2	Stupně konverze.....	36
2.4.3	Stabilita a vliv TEA na dosažený stupeň konverze.....	38
3	Závěr	45
4	Použitá literatura	46

Seznam ilustrací a tabulek

Obr. 1 Benzoylový chromofor [8]	14
Obr. 2 Vznik Brønstedovy kyseliny z iodoniové soli [7]	15
Obr. 3 Průběh kationtové polymerace epoxidů [7]	16
Obr. 4 Příklad komerčně dostupných oniových solí a vlnové délky maxim jejich absorpce [15]	17
Obr. 5 Chemická struktura monomerů pro kationtovou polymeraci [16]	18
Obr. 6 Spektrální citlivost radiometru pro širokopásmové zdroje (vlevo) a spektrálního radiometru (vpravo) [19]	21
Obr. 7 Schéma elektrodové rtuťové výbojky [7]	22
Obr. 8 Komponenty vzduchem chlazeného UV LED zařízení (pouzdro s elektronikou, chladič, pole UV LED a emisní okénko) [20]	23
Obr. 9 Strukturní vzorec pojiva Uvacure 1500 [26]	26
Obr. 10 Strukturní vzorec pojiva S-27 [27]	26
Obr. 11 Strukturní vzorec pojiva S-221 [32]	27
Obr. 12 Strukturní vzorec fotoiniciátoru Irgacure 250 [7]	27
Obr. 13 Strukturní vzorec 2-isopropyl thioxantonu (ITX) [7]	28
Obr. 14 Strukturní vzorec triethanolmaninu	28
Obr. 15 Emisní spektrum UV LED zdroje LF-M12	29
Obr. 16 Emisní spektrum UV tunelu Miniterm UV 220	30
Obr. 17 Ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu ($5161 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pro Sylanto 7MP při 254 nm	31
Obr. 18 Ukázka změny trojpásmu epoxidové skupiny v IČ spektru (vzorek: Uvacure 1500, Irgacure 250, ITX)	33
Obr. 19 Ukázka změny pásu odpovídající epoxidové skupině v IČ spektru (vzorek: S-27, Irgacure 250, ITX)	34
Obr. 20 Ukázka změny dvojpásmu oxetanového kruhu v IČ spektru (vzorek: S-221, Irgacure 250, ITX)	34
Obr. 21 UV-VIS absorpční spektra fotoiniciátorů a senzibilizátoru	35
Obr. 22 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem Uvacure 1500	37
Obr. 23 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-27	37
Obr. 24 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-221	38
Obr. 25 Stabilita jednotlivých formulací	39

Obr. 26 Stupně konverze u vzorků z pojiva Uvacure 1500, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přídavkem 0,1; 0,3; 0,5 a 1 hm. % TEA	41
Obr. 27 Stupeň konverze u vzorků z pojiva Uvacure 1500 a fotoiniciátoru Sylanto 7MS bez TEA a s přídavkem 0,3 a 0,5 hm. % TEA	42
Obr. 28 Stupeň konverze u vzorků z pojiva S-221, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přídavkem 0,1 a 0,5 hm. % TEA	43
Obr. 29 Stupeň konverze u vzorků z pojiva S-27, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přídavkem 0,1 a 0,5 hm. % TEA.....	43
 Tabulka 1 Molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů a senzibilizátorů (v závorkách hodnoty spolehlivosti).....	 36

Úvod

Barvy a laky vytvrzované ultrafialovým zářením jsou perspektivní oblastí. V polygrafickém průmyslu našly uplatnění ve všech tiskových technikách. Mezi jejich hlavní výhody patří nižší energetická náročnost, absence odpařování VOC (těkavé organické látky), dále pak vysoká mechanická a chemická odolnost, adheze [1] a vysoký lesk výsledného filmu [2] a v neposlední řadě také rychlé vytvrzení [3].

Zatímco objem tisknuté produkce od roku 2012 klesá o 3 % ročně, objem produkce vytvrzované zářením má rostoucí charakter. Mezi lety 2012–2022 je očekáván nárůst objemu o 25 % [4]. Nejrychleji rostoucím segmentem UV vytvrzování je UV inkjet, trh s produkty UV inkjetového tisku vzrostl z 3,9 mld. dolarů v roce 2008 na 6,7 mld. dolarů v roce 2018 [5]. Technologie UV inkjetu se rychle rozvíjí, zvyšuje se kvalita tisku vývojem tiskových hlav a inkoustů.

Ačkoliv stále převládá používání konvenčních středotlakých rtuťových výbojek, prosazuje se použití nových zdrojů UV záření. Velmi perspektivní oblastí je vytvrzování pomocí diod emitujících záření v UV oblasti spektra (UV LED). Výkon UV LED se za poslední roky zvýšil, tak že mohou nahradit konvenční zdroje pro UV vytvrzování, zároveň došlo také ke snížení jejich ceny. V roce 2008 byl podíl UV LED na trhu s UV zdroji pouze 8 %. V roce 2018 jejich podíl dosáhl 25 %. Je predikováno, že trh UV LED dosáhne v roce 2020 hodnoty 320 mil. dolarů, oproti 160 mil. v roce 2017 [6]. Nevýhodou UV LED vytvrzování je omezené množství barev a laků určených pro toto použití a také jejich poměrně vysoká cena [4]. V této oblasti dochází v poslední době ke značným pokrokům, což spolu s výhodami, které UV LED přináší, tvoří předpoklad dalšího rozšíření.

1 Teoretická část

1.1 UV zářením tvrditelné barvy a laky

Po ozáření UV zářením kapalná barva či lak zesítuje v pevnou látku (polymer). Tato reakce je iniciována fotoiniciátory absorbujícími záření (především UV záření), které se následně rozpadají na reaktivní částice. Tyto částice zahajují polymerizační reakci. V případě UV tvrditelných barev a laků se primárně využívají dva mechanismy polymerace: radikálová a kationtová. Tyto mechanismy jsou pojmenované dle povahy částice zahajující polymerizační reakci.

1.1.1 Složení UV zářením tvrditelných barev a laků

Mezi hlavní složky UV tvrditelných barev/laků patří fotoiniciátory, monomery a oligomery. Dále pak mohou obsahovat různá aditiva a pigmenty. Volba jednotlivých složek a jejich koncentrace ovlivňuje nejen výsledné vlastnosti polymerního filmu, ale také rychlost a účinnost samotné polymerizační reakce [7].

Fotoiniciátory bývají ve formulacích zastoupeny 3–8 hm. % [2]. Fotoiniciátor musí obsahovat skupiny schopné absorbovat UV záření. Mezi důležité parametry fotoiniciátorů patří jejich absorpční rozsah a míra této absorpce (molární absorpční koeficient) [8]. Fotoiniciátor musí být vhodně zvolen vzhledem k emisnímu spektru použitého zdroje UV záření. Často je pro lepší využití dopadajícího záření používáno několik typů fotoiniciátorů zároveň [9]. Mezi další zvažované parametry fotoiniciátorů patří jejich cena, rozpustnost, stabilita, migrace a toxicita [10].

Největší část je tvořena oligomery, ve formulacích je jich obvykle 40–60 hm. % [2]. Volba oligomerů ovlivňuje vlastnosti výsledného filmu. Monomerů je typicky 10–20 hm. %. Fungují jako reaktivní ředidla, snižují viskozitu formulací.

Aditiva bývají přidávána pouze v malém množství (do 3 hm. %) [2]. Mezi aditiva patří např. stabilizátory, odpěňovače a smáčedla. V případě UV tvrditelných barev jsou do formulací přidávány pigmenty. Pigmenty UV záření absorbují (zvláště kratší vlnové délky), což je nutné zohlednit při výběru fotoiniciátoru, aby došlo k účinnému vytvrzení [7].

1.2 Radikálová polymerace

Většina UV zářením tvrditelných barev je vytvrzovaná radikálovým mechanismem polymerace. U UV inkjetu je radikálová polymerace zastoupena přibližně 95 % [1].

Radikálové fotoiniciátory můžeme rozdělit podle mechanismu vzniku radikálů na dva typy. Typ I po absorpci UV záření přechází do excitovaného stavu a následně se rozpadá za vzniku radikálů. Typ II po excitaci UV zářením reaguje s koiniciátorem (donorem vodíku) za vzniku donorového radikálu [7].

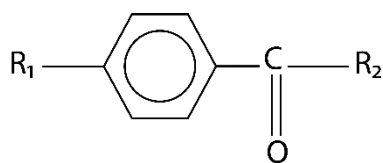
Vzniklý radikál reaguje s monomerem/oligomerem za vzniku monomerního/oligomerního radikálu, který zahajuje řetězovou reakci. Dochází k růstu polymerního řetězce – propagaci. Během reakce může dojít k přenosu aktivního centra a to tak, že původní reaktivní centrum reaguje s donorem vodíku, nové aktivní centrum pak vzniká na molekule tohoto donoru. Růst řetězce je ukončen buď spojením dvou řetězců kovalentní vazbou (tj. rekombinací), nebo disproportionací, při které vznikají dvě makromolekuly (jedna s dvojnou vazbou na konci řetězce) [2].

Hlavní nevýhodou radikálového mechanismu polymerace je inhibice vzdušným kyslíkem. Kyslík buď zhasí excitovaný stav fotoiniciátorů a zabraňuje tak vzniku radikálů, nebo reaguje s radikálem za vzniku málo reaktivních peroxy radikálů. Výsledkem je zpomalení nebo zastavení růstu polymerního řetězce. Na inhibici kyslíkem jsou obecně více náchylnější formulace o nižší viskozitě a tenčí vrstvy filmu. Tomuto jevu je možné zabránit použitím inertního plynu (např. dusíku), nebo ho potlačit přidáním terciálního aminu, který reaguje s peroxy radikálem za vzniku nových reaktivních radikálů na molekule terciálního aminu [7].

1.2.1 Radikálové fotoiniciátory a koiniciátory

Komerčně dostupných radikálových fotoiniciátorů je celá řada. Jejich absorpční spektra pokrývají celou UV oblast a zasahují až do viditelné oblasti spektra [7].

Fotoiniciátory typu I jsou většinou založeny na benzoylovém chromoforu (Obr. 1) [8]. Příkladem těchto fotoiniciátorů jsou hydroxyacetofenony, benzoin ethery a fosfin-oxidy [7]. Fotoiniciátory typu II jsou obvykle deriváty benzofenonu nebo thioxantonu [9]. Jako koiniciátory se používají například terciální aminy, thioly a ethery.



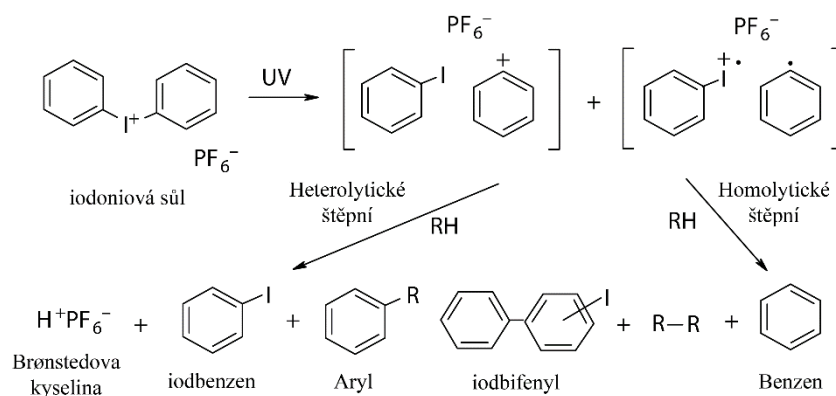
Obr. 1 Benzoylový chromofor [8]

1.2.2 Monomery a oligomery používané pro radikálovou polymeraci

Monomery a oligomery pro radikálovou polymeraci obsahují dvojnou vazbu mezi uhlíky, typicky jsou to akryláty. Oproti jiným typům (např. methakryláty) vykazují akryláty vyšší rychlost vytvrzení při pokojové teplotě a vyšší odolnost proti inhibici kyslíkem [11]. Používanými oligomery jsou například epoxyakryláty, urethanakryláty a polyesterakryláty.

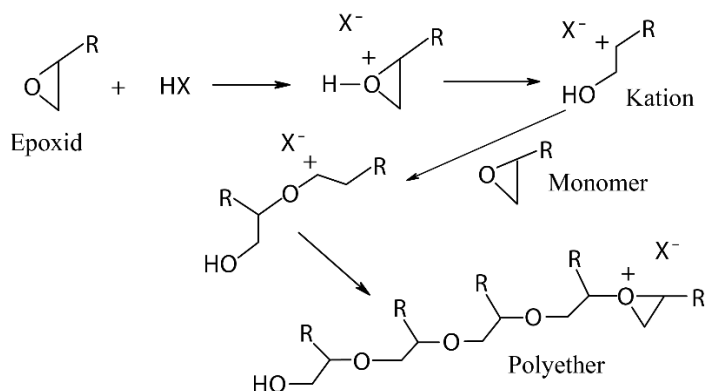
1.3 Kationtová polymerace

Kationtové fotoiniciátory jsou nejběžněji sulfoniové a iodoniové soli. Po absorpci UV záření se tyto soli excitují a dochází k homolytickému nebo heterolytickému štěpení vazby uhlík-síra nebo uhlík-jód (Obr. 2). Vzniklý arylový kationt za přítomnosti donoru vodíku poskytuje proton, který s aniontem tvoří silnou Brønstedovu kyselinu [7]. Používají se také jiné typy fotoiniciátorů, ty mohou poskytovat místo Brønstedovy Lewisovu kyselinu.



Obr. 2 Vznik Brønstedovy kyseliny z iodoniové soli [7]

Brønstedova nebo Lewisova kyselina je schopná zahájit polymerizační reakci vinylových nebo heterocyklických sloučenin, tedy sloučenin bohatých na elektrony nebo protony [10]. Mezi běžně používané heterocyklické monomery patří epoxidy. Brønstedova nebo Lewisova kyselina otevře oxiránový kruh a vznikne karbokationt, který dále reaguje s další epoxidovou skupinou (Obr. 3) [7]. Při polymeraci vinylových monomerů, typicky vinyl etherů, nejprve dochází k adici protonu na dvojnou vazbu [12]. Zahájení a růst polymerního řetězce je termálně řízený proces, může probíhat dlouho po ukončení expozice UV zářením. K úplnému vytvrzení dochází v závislosti na podmínkách po 2–24 hodinách [7].



Obr. 3 Průběh kationtové polymerace epoxidů [7]

1.3.1 Faktory ovlivňující kationtovou polymeraci

Fotochemickou reakcí je pouze vznik Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny. Samotná polymerizační reakce je řízená tepelně. Teplota má tedy na průběh kationtové polymerace velký vliv. Míra teplotního vlivu je ovlivněna strukturou monomerů [13].

Bazické látky, např. aminy, uretany a bazické pigmenty, působí na kationtovou polymeraci jako inhibitor [7].

Větší množství vody (nad 5 %) ve formulaci nebo vysoká vzdušná vlhkost může způsobovat významný přenos reakčního centra. Zpomaluje tak rychlost reakce a snižuje výslednou molekulovou hmotnost a tvrdost. Malé množství vody může v některých případech polymerizační reakci urychlit tím, že poskytuje potřebné protony [7].

Obdobným způsobem jako voda působí na kationtovou polymeraci i alkoholy. Malé množství alkoholu může významně zrychlit rychlost reakce. Použitím 3–5 % ethylenglykolu nebo butandiolu se rychlost vytvrzení kationtové formulace může až zdvojnásobit [7]. Nadbytek alkoholu ovšem vede k nedostatečnému vytvrzení.

Radikály mohou podporovat tvorbu kationtů redoxním mechanismem s oniovou solí [7]. Použitím radikálových fotoiniciátorů lze rozšířit absorpční rozsah formulace [14], nejúčinnější jsou pro toto použití radikálové fotoiniciátory typu I hydroxyacetofenony [7].

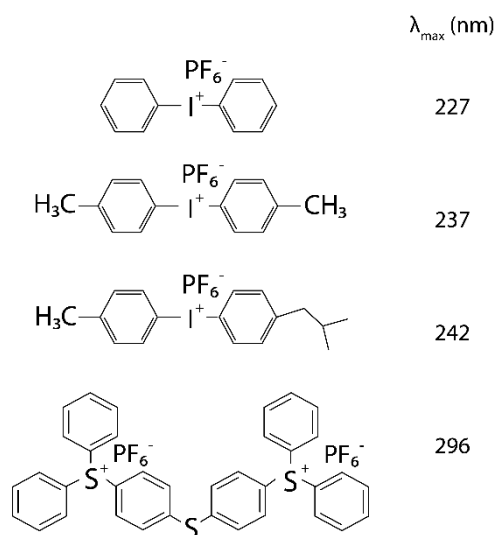
1.3.2 Kationtové fotoiniciátory

Kationtové fotoiniciátory jsou obvykle tvořeny z organického kationtu a anorganického aniontu. Kationt je zodpovědný za absorpci záření a rozpad fotoiniciátoru. Aniont na to nemá žádný vliv, ale v závislosti na jeho nukleofilitě a velikosti je ovlivněna rychlost polymerizační reakce. Reaktivita aniontů vzrůstá takto: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^- \dots \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ [7].

Oniové soli představují nejpočetnější a nejpoužívanější skupinu kationtových fotoiniciátorů. Používají se především diaryliodoniové a triarylsulfoniové soli. Diaryliodoniové soli jsou velice reaktivní, ale jsou obvykle špatně rozpustné v nepolárních monomerech a oligomerech. Proto se některé komerčně využívané iodoniové soli dodávají jako roztok v prolylenkarbonátu. Rozpustnost může být zlepšena zavedením např. dlouhých alkylových nebo hydroxyalkylových řetězců na aryl iodoniové soli, tím se ovšem sníží jejich reaktivita [15]. Nesubstituovaná diaryliodoniová sůl vykazuje nejvyšší absorpci při 227 nm (molární absorpční koeficient: $18\,000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [7]. Substitucí lze zvýšit absorpci a reaktivitu a posunout absorpční maximum směrem k delším vlnovým délkám.

Triarylsulfoniové soli vykazují ještě vyšší reaktivitu než diaryliodoniové soli a jsou také tepelně stabilnější. Nesubstituovaná triarylsulfoniová sůl nejvíce absorbuje mezi 220–230 nm (molární absorpční koeficient: $17\,500\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [7] a vykazuje špatnou rozpustnost v aromatických uhlovodících [15]. Absorpci a reaktivitu lze zvýšit obdobně jako u iodoniových solí substitucí na arylu.

Na Obr. 4 jsou některé komerčně dostupné oniové fotoiniciátory a vlnová délka maxima jejich absorpce. Stále probíhá vývoj nových fotoiniciátorů jejichž absorpční rozsah sahá až do viditelné oblasti.

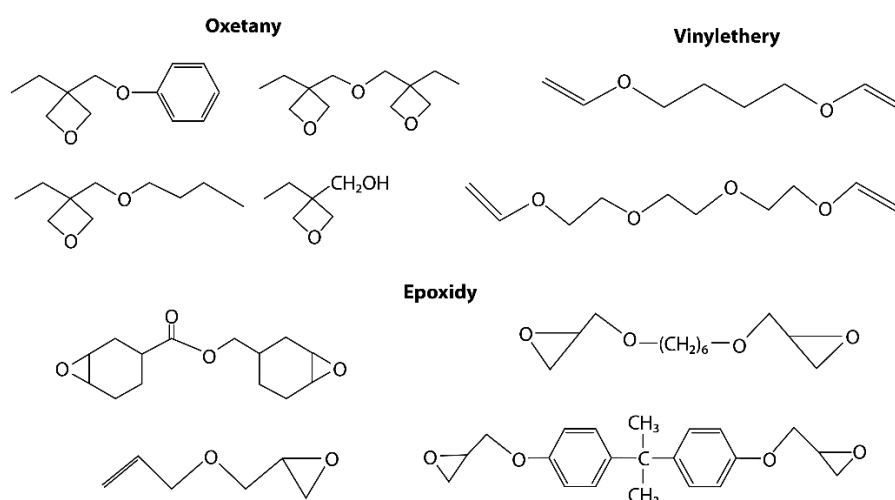


Obr. 4 Příklad komerčně dostupných oniových solí a vlnové délky maxim jejich absorpce [15]

Kromě oniových fotoiniciátorů se používají také železoarénové soli. Železoarénové soli jsou velmi stabilní, ale mohou být hůře rozpustné, místo Brønstedovy kyseliny poskytují méně reaktivní Lewisovy kyseliny [7].

1.3.3 Monomery a oligomery používané pro kationtovou polymeraci

Jako monomery a oligomery lze pro kationtovou polymeraci použít vinylethery a heterocyklické sloučeniny jako např. epoxidy, laktony a oxetany [7]. Příklady monomerů jsou na Obr. 5.



Obr. 5 Chemická struktura monomerů pro kationtovou polymeraci [16]

Epoxidy obsahují oxiránovou skupinu, tj. tříčlenný heterocyklus. Existují tři hlavní třídy epoxidů – cykloalifatické epoxidy, alifatické epoxidy a glycidylethery. Pouze cykloalifatické epoxidy získaly značný komerční význam, a to pro jejich vysokou reaktivitu, přilnavost a chemickou a mechanickou odolnost výsledného filmu [17].

Vinylethery mají velmi vysokou reaktivitu a vykazují vyšší rychlost vytvrzování než epoxidy [8]. Nejsou však moc komerčně využívány, a to především pro vysokou cenu a horší mechanickým vlastnostem výsledného filmu [17]. Slouží především jako vysoce reaktivní ředidla do epoxidových formulací [11].

1.3.4 Srovnání kationtové a radikálové polymerace

Kationtová polymerace je používána výrazně méně, ale díky jejím výhodám nachází i ona své uplatnění. Výhodou kationtové polymerace oproti radikálové je, že kyslík na ni nepůsobí jako inhibitor. Mezi další výhody patří lepší vlastnosti výsledného filmu – vysoká mechanická a chemická odolnost a lepší adheze k substrátům. Také smrštění filmu během polymerace je

nižší, zpravidla 4–6 % [11]. Na rozdíl od radikálové, může kationtová polymerace po iniciaci pokračovat dlouho po ukončení expozice UV zářením. To je způsobeno relativně dlouhou dobou života Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny. Nevýhodou je zejména vyšší cena vstupních materiálů a inhibice bazickými látkami [7].

1.4 Senzibilizace

Většina kationtových fotoiniciátorů silně absorbuje v oblasti krátkých vlnových délek (200–300 nm). Delší vlnové délky buď absorbují málo nebo vůbec. Jsou tedy málo účinné v pigmentovaných formulacích [7]. Pro lepší využití záření z širokopásmového zdroje (např. středotlaká rtuťová výbojka), nebo při použití úzkopásmového zdroje (UV LED) by bylo potřeba použít fotoiniciátory, jejichž absorpční rozsah sahá do delších vlnových délek. Takových kationtových fotoiniciátorů je málo. Jejich syntéza bývá složitá a obvykle jsou méně reaktivní [14]. Další možností je využití tzv. senzibilizace.

U radikálové polymerace se používá nejčastěji senzibilizace přenosem energie, kdy molekula senzibilizátoru absorbuje záření a předá energii fotoiniciátoru, přičemž se sama chemicky nemění. K tomu je třeba, aby excitovaný senzibilizátor měl vyšší energii než fotoiniciátor. Existuje jen málo zdokumentovaných příkladů senzibilizace přenosem energie u kationtové polymerace, protože kationtové fotoiniciátory mívají příliš vysokou singletovou a tripletovou energii [14].

U kationtové polymerace je nejúčinnější senzibilizace přenosem elektronů. Nejdříve senzibilizátor absorbuje záření. Reakcí excitovaného senzibilizátoru a oniové soli vznikne excitovaný komplex (exciplex). Rozpad exciplexu probíhá přenosem elektronu ze senzibilizátoru na oniovou sůl. Senzibilizátor je tak oxidován na kation radikál a oniová sůl je redukována na nestabilní radikál. Kation radikály mohou buď přímo zahájit polymeraci monomerů nebo reagují s donorem protonu za vzniku Brønstedovy kyseliny [14].

1.4.1 Senzibilizátory kationtové polymerace

Pro oniové soli fungují jako účinné senzibilizátory polynukleární aromatické uhlovodíky např. antracen, pyren a jejich deriváty. Ovšem mnoho z těchto sloučenin je považováno za toxické. Nesubstituované polynukleární aromatické uhlovodíky mají omezenou rozpustnost ve většině běžných monomerů. Alkyl- a hydroxyl- substituované deriváty antracenu mají nejen lepší rozpustnost, ale vykazují také vyšší účinnost senzibilizace [14].

Dále mohou být jako senzibilizátory použity heterocyklické sloučeniny jako např. thioxantony a fenothiaziny [15]. Thioxantony jsou velice používané senzibilizátory, zvláště díky tomu, že jsou používány jako radikálové fotoiniciátory typu II a jsou tedy komerčně snadno dostupné [14].

1.5 Stabilizace

Jedním z důležitých požadavků na UV tvrditelné barvy a laky je jejich stabilita. Během převozu a skladování nesmí dojít k předčasné polymeraci. Zvýšení viskozity by negativně ovlivňovalo kvalitu tisku, v horším případě dojde ke zgelovatění celé formulace. Stabilita formulace je ovlivněna skladovací teplotou, reaktivitou složek a tepelnou stabilitou fotoiniciátorů [18]. Zvláště iodoniové fotoiniciátory mívají nízkou tepelnou stabilitu, což výrazně snižuje životnost barvy/laku [16].

Pro zvýšení stability se do formulací přidávají stabilizátory. Obvykle jsou přidávány v malých množstvích řádově 0,01–0,1 hm. % [18]. Pro kationtovou polymeraci se jako stabilizátory používají obecně nukleofilní látky např. aminy. Vzniklé kationty reagují přednostně se stabilizátory a je tak zabráněno předčasné polymeraci. Radikálově polymerující formulace bývají obvykle stabilnější, a to díky krátké době života radikálů a inhibici kyslíkem.

1.6 Zdroje UV záření

Pro UV vytvrzování se používají především středotlaké rtuťové výbojky a UV LED. Mezi další používané zdroje UV záření patří xenonové výbojky a excimerové zdroje [7]. Pro výběr vhodného zdroje záření pro UV vytvrzování je třeba znát jeho parametry. Zdroje záření lze charakterizovat emisním spektrem, což je závislost relativní intenzity záření na vlnové délce [12]. Ultrafialovou oblast elektromagnetického záření lze rozdělit na UVA (400–315 nm), UVB (315–280 nm) a UVC (280–100 nm). Oblast od UVA sahající do viditelného světla bývá někdy označována jako UVV (400–450 nm). Čím je vlnová délka vyšší, tím je energie záření nižší a záření proniká hlouběji do vytvrzované vrstvy [19].

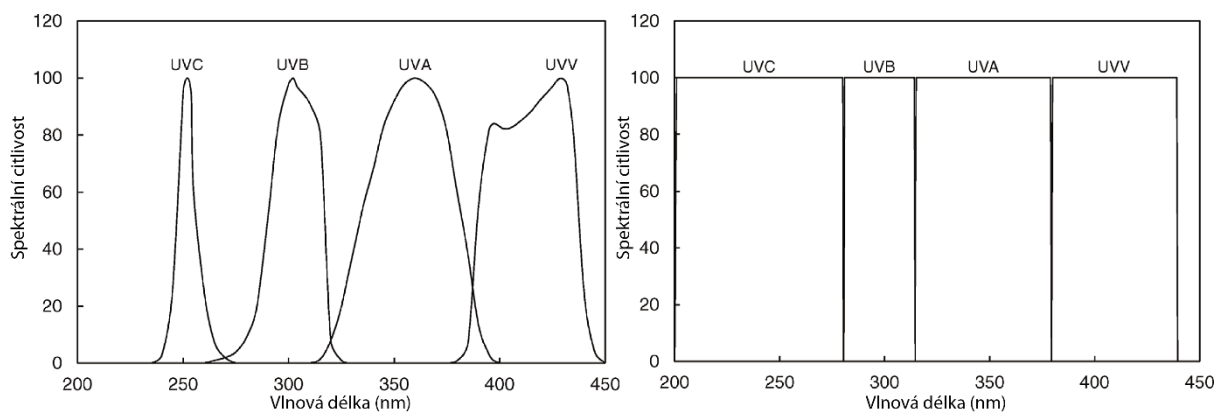
Výkon UV zdrojů lze popsat několika způsoby. Snadno může dojít k záměně či nesprávné interpretaci jednotlivých parametrů. Zatímco výkon středotlakých rtuťových výbojek se udává na centimetr délky zdroje u UV LED je výkon udáván na centimetr čtvereční emisního okénka. Proto nejsou výkony těchto zdrojů jednoduše porovnatelné [20].

Intenzita ozáření není závislá na rychlosti tisku (době expozice). Je charakteristická pro daný zdroj záření a jeho geometrii. Intenzita ozáření je definována jako výkon přenášený zářením

(zářivý tok) dopadající na jednotku plochy. Jednotkou je W/cm^2 [7]. Je udávána pro daný rozsah vlnových délek nebo častěji jako maximální intenzita [21].

Dávka ozáření je integrálem intenzity ozáření podle času. Udává tedy hustotu dopadající energie, tzn. celkový zářivý tok dopadající na jednotku plochy. Jednotkou dávky ozáření je J/cm^2 . Dávka ozáření je nepřímo úměrná rychlosti pohybu ozařovaného materiálu a přímo úměrná počtu průchodů [7]. Obdobná dávka ozáření dvou různých zdrojů záření neznamena, že vytvrzování bude stejně účinné. K porovnání je třeba znát emisní spektra zdrojů, protože záření o jednotlivých vlnových délkách nemá stejný účinek [21].

K měření intenzity a dávky ozáření se používají radiometry. Radiometrů existuje několik druhů, liší se od sebe rozsahem měřených vlnových délek, typem detektoru, filtry apod. Radiometry pro měření širokopásmových zdrojů mají několik širokopásmových filtrů s rozsahem 50–100 nm (Obr. 6). Tyto radiometry nejsou vhodné pro měření výstupu UV LED, protože emise UV LED se nachází v hraniční oblasti filtrů, kde dochází k poklesu spektrální citlivosti. Spektrální radiometry měří UV záření v kroku několika nanometrů nebo až 0,5 nanometru, získané hodnoty jsou poté integrovány. Kromě hodnot intenzity a dávky ozáření pro různé vlnové délky lze těmito přístroji získat i emisní spektrum zdroje [19].



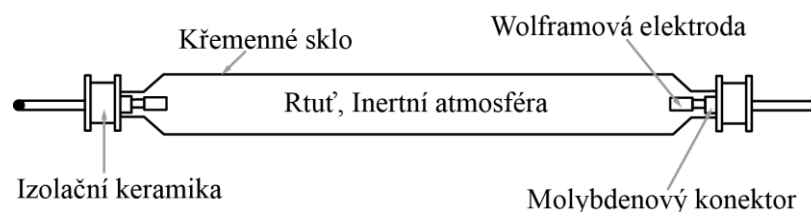
Obr. 6 Spektrální citlivost radiometru pro širokopásmové zdroje (vlevo) a spektrálního radiometru (vpravo) [19]

1.6.1 Středotlaké rtuťové výbojky

Středotlaká rtuťová výbojka byla vynalezena v roce 1932 a je nejpoužívanějším zdrojem záření pro UV vytvrzování [9]. Její emisní rozsah sahá od UV přes viditelnou oblast až po infračervené záření. Pouze asi 28 % dodané elektrické energie je přeměněno na UV záření, z toho 14 % tvoří UVC a po 7 % UVB a UVA [19]. Přibližně 50 % energie je přeměněno na

teplo, je tedy nutný účinný chladicí systém [7]. Záření je směřováno na substrát pomocí reflektorů. Výkon standardních středotlakých rtuťových výbojek bývá kolem 180 W/cm [7].

Standardní elektrodové rtuťové výbojky (Obr. 7) jsou tvořeny hermeticky uzavřenou křemičitou trubicí s rtuťí a startovacím plynem (argon) na jejichž koncích jsou wolframové elektrody [7]. Po přivedení napětí na elektrody se kapalná rtuť ohřeje, odpaří a následně ionizuje. Excitované atomy rtuti přecházejí do nižších energetických stavů, což je doprovázeno emitováním fotonů, jejichž vlnová délka je závislá na typu tohoto přechodu [22]. Dosažení stabilního výkonu trvá několik minut. Před opětovným zapnutím výbojky je ji třeba nechat zcela vychladnout. Při zážehu se malé množství wolframu usazuje na trubici, častým zapínáním se tedy snižuje její životnost [7].



Obr. 7 Schéma elektrodové rtuťové výbojky [7]

Klasické emisní spektrum středotlaké rtuťové výbojky může být upraveno přidáním dopantů například galium halogenidu. V emisním spektru takto dopované výbojky se objevují další pásy v UVA a UVV oblasti [19]. Mezi další používané dopanty patří halogenidy železa, kobaltu nebo antimonu [22].

U bezelektrodových rtuťových výbojek je používáno k vytvoření výboje mikrovlnné záření. Jejich výhodou je delší životnost, vyšší výkon a velice rychlá excitace rtuti. Lze je prakticky okamžitě zapnout a vypnout [7].

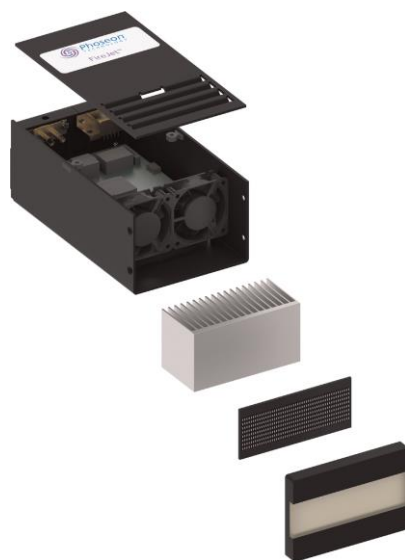
1.6.2 UV LED

První UV LED nebyly pro UV vytvrzování dostatečně výkonné, až s posledními pokroky ve vývoji jsou schopné plně konkurovat konvenčním zdrojům. UV LED emitují velmi úzký pás vlnových délek, přibližně 16–30 nm [19]. Maxima emise nejpoužívanějších UV LED jsou 405, 395, 385 a 365 nm.

Dioda je tvořena polovodičovým čipem s PN přechodem. P-strana obsahuje kladně nabitě díry a tvoří tak pozitivně nabitou elektrodu (anodu). V n-straně převládají elektrony a tvoří tak záporně nabitou elektrodu (katodu). Proud může téci pouze z p-strany na n-stranu

(elektrony se tedy pohybují z n-strany na p-stranu). Při zapojení diody v propustném směru (kladný pól zdroje k p-straně a záporný pól k n-straně) dojde k proniknutí elektronů na p-stranu a k tzv. rekombinaci děr a elektronů. Rekombinace je u LED spojená s vyzářením elektromagnetického záření, jehož vlnová délka je závislá na složení polovodičového čipu [23].

UV LED přeměňují asi 25–35 % dodané energie na UV záření, zbytek je transformován na teplo [20]. Zařízení pro UV LED vytvrzování musí být tedy vybaveno vzduchovým nebo kapalinovým chlazením. Kromě systému chlazení je toto zařízení tvořeno pouzdem, elektronikou, polem UV LED a emisním okénkem (Obr. 8). Výkon UV LED může dosahovat až 20 W/cm² [20].



Obr. 8 Komponenty vzduchem chlazeného UV LED zařízení (pouzdro s elektronikou, chladič, pole UV LED a emisní okénko) [20]

1.6.3 Porovnání UV LED s konvenčními zdroji

Zásadním rozdílem mezi UV LED a konvenčními zdroji je emisní rozsah, který je u UV LED velmi úzký. Tím se značně snižuje množství fotoiniciátorů, které lze použít pro UV LED vytvrzování.

Oproti konvenčním zdrojům přinášejí UV LED řadu výhod. Mezi hlavní patří to, že neemitují záření o nežádoucích vlnových délkách, jako IČ záření, které by způsobovalo ohřev substrátu nebo UVC záření (nevzniká tedy ani ozón). Další výhodou je delší životnost. Zatímco středotlaké rtuťové výbojky mají životnost 500–2 000 hodin, u UV LED může životnost přesáhnout 20 000 hodin [24] a během této doby, poskytují oproti konvenčním zdrojům

stabilní výkon. UV LED jsou také energeticky úspornější. Lze je okamžitě vypnout a zase zapnout. Není třeba čekat na ustálení výkonu.

1.7 UV-VIS spektroskopie

Pomocí UV–VIS spektroskopie je měřena absorpce elektromagnetického záření v ultrafialové a viditelné oblasti (190–800 nm). V této oblasti má záření dostatečnou energii na to, aby po absorpci excitovalo valenční elektrony. Energie absorpčního pásu ve spektru odpovídá rozdílu energií základního a excitovaného stavu dané molekuly [25]. Míra absorpce záření molekulou je závislá na její struktuře.

Absorbance záření (A) se řídí Lambertovým–Beerovým zákonem (1) [25].

$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (1)$$

kde ϕ_0 je zářivý tok dopadající na měřený vzorek, ϕ je zářivý tok vystupující po absorpci z kyvety s měřeným vzorkem, ε ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) je molární absorpční koeficient při vlnové délce λ , l (cm) je délka optické dráhy (tj. tloušťka kyvety) a c ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je molární koncentrace měřené látky ve vzorku.

1.8 FTIR spektroskopie

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je nejpoužívanější metodou pro sledování polymeračních reakcí. Při infračervené spektroskopii se měří absorpce infračerveného záření vyvolávající změnu rotačně-vibračních energetických stavů molekul. Nejčastěji se používá střední infračervená oblast ($5000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$) [25]. Jednotlivé funkční skupiny se v infračerveném spektru projevují charakteristickými absorpčními pásy. Charakteristické vibrace se neprojevují vždy při zcela stejných vlnočtech, ale v určitém rozsahu v závislosti na struktuře zbytku molekuly. Aby došlo k charakteristickým vibracím, musí se energie (frekvence) vibrace příslušné vazby v atomovém seskupení výrazně lišit od energie vibrací sousedních vazeb. V případě podobných energií vibrací by celá molekula nebo její velká část vibrovala jako celek.

Pomocí FTIR spektroskopie lze stanovit dosažený stupeň konverze dle rovnice (2) [12].

$$K (\%) = 100 \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \quad (2)$$

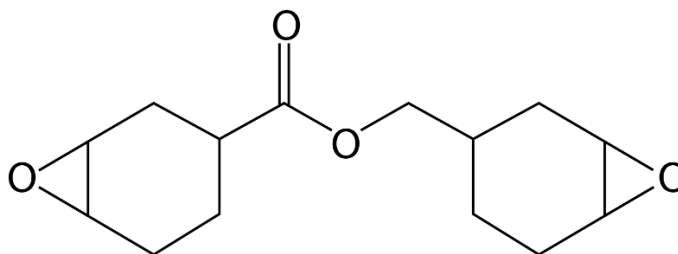
kde A_0 a A_t je plocha pásu příslušné funkční skupiny před expozicí (A_0) a po určitém čase od expozice UV zářením (A_t). Stupeň konverze říká, kolik procent funkčních skupin se přeměnilo.

2 Experimentální část

2.1 Experimentální materiál

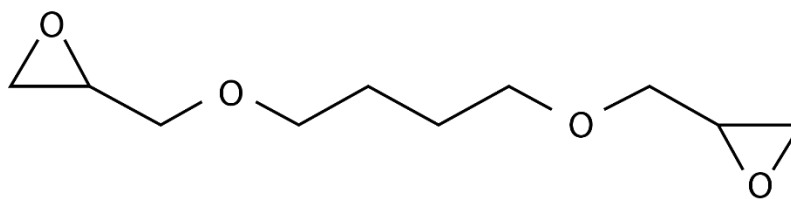
2.1.1 Pojiva

Uvacure 1500 – (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexan karboxylát) (Obr. 9) je cykloalifatický epoxid s molekulovou hmotností 252,3 g/mol. Uvacure 1500 je dodáván společností Cytec. Toto pojivo vykazuje vyšší viskozitu (239 mPa·s při 25 °C), vysokou odolnost a přilnavost k substrátům [26]. Je dodáváno také dalšími společnostmi pod jinými obchodními názvy např. S-21 f. Synasia [27]. V odborné literatuře bývá často označován názvem EPOX [28, 29, 30].



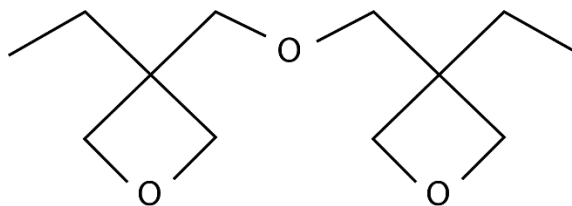
Obr. 9 Strukturální vzorec pojiva Uvacure 1500 [26]

S-27 – (1,4-butandiol diglycidyl ether) (Obr. 10) je alifatický epoxid od f. Synasia, který má molekulovou hmotnost 202,2 g/mol. Jde o bezbarvou kapalinu s poměrně nízkou viskozitou (20 mPa·s při 25 °C) [31].



Obr. 10 Strukturální vzorec pojiva S-27 [27]

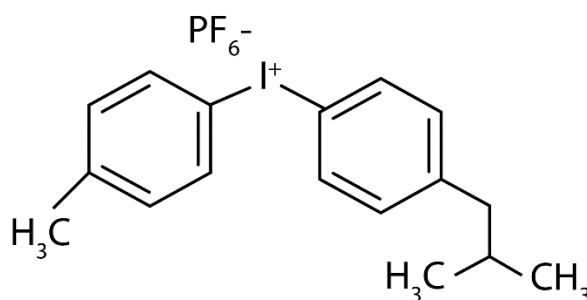
S-221 – (bis{[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl} ether) (Obr. 11) je oxetanové pojivo f. Synasia s molekulovou hmotností 214 g/mol [32]. S-221 je bezbarvá až lehce nažloutlá kapalina s nízkou viskozitou (14 mPa·s) [27]. Toto pojivo je také známé pod pojmem DOX.



Obr. 11 Strukturní vzorec pojiva S-221 [32]

2.1.2 Fotoiniciátory

Irgacure 250 – (4-isobutylfenyl-4'-methylfenyliodonium hexafluorofosfát) (Obr. 12) tento iodoniový fotoiniciátor je dodáváný společností BASF jako 75% roztok v propylen karbonátu. Molekulová hmotnost fotoiniciátoru Irgacure 250 je 496,2 g/mol [7].

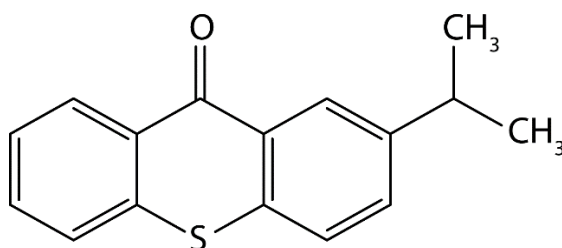


Obr. 12 Strukturní vzorec fotoiniciátoru Irgacure 250 [7]

Sylanto 7MP a Sylanto 7MS – tyto iodoniové fotoiniciátory byly uvedeny na trh společností Synthos Specialties v roce 2017. Přesný strukturální vzorec těchto látek výrobce neuvádí. Sylanto 7MP je diaryliodonium hexafluorofosforečnan s molekulovou hmotností 538 g/mol a Sylanto 7MS je diaryliodonium hexafluoroantimoničnan s molekulovou hmotností 629 g/mol. Oba tyto fotoiniciátory mají emisní maximum při 250 nm a silně absorbují i při 365 nm. Dále vykazují dobrou rozpustnost a vysokou reaktivitu [33].

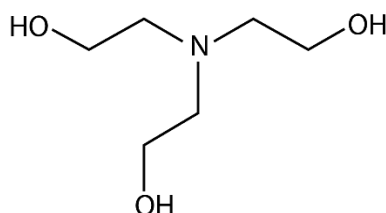
2.1.3 Další experimentální materiál

2-isopropyl thioxanton – (ITX) (Obr. 13) je nažloutlý krystalický prášek o molekulové hmotnosti 254,3 g/mol. Využívá se jako radikálový fotoiniciátor II. typu [7]. Kromě toho ho lze použít jako senzibilizátor kationtové polymerace.



Obr. 13 Strukturní vzorec 2-isopropyl thioxantonu (ITX) [7]

Triethanolamin – (TEA) (Obr. 14) je vysoce viskózní bezbarvá až lehce nažloutlá kapalina s molekulovou hmotností 149,2 g/mol [34].



Obr. 14 Strukturní vzorec triethanolmaninu

BYK-UV 3570 – je látka podporující smáčení a zvyšující kluznost UV zářením tvrditelných formulací. Jedná se o polydimethylsiloxan rozpuštěný v propoxylovaném neopentylglykol diakrylátu [35].

2.2 Experimentální přístroje

2.2.1 UV-VIS spektrometr Specord 210

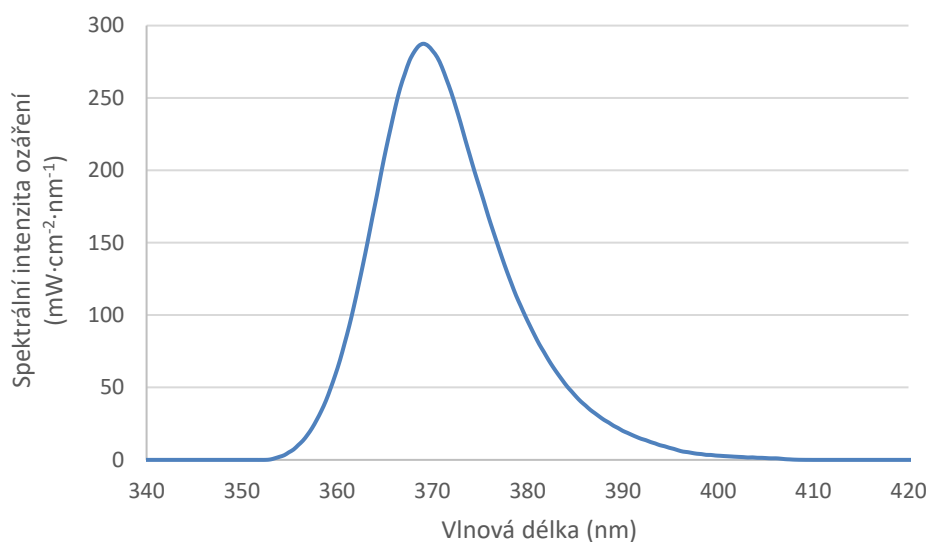
Specord 210 f. Analytik Jena je dvoupraskový spektrofotometr měřící v rozsahu 190–1100 nm. Pro měření v UV oblasti slouží jako zdroj záření deuteriová výbojka a ve viditelné oblasti je pak zdrojem světla halogenidová žárovka. Přejít mezi těmito zdroji záření nastává při 320 nm.

2.2.2 FTIR spektrometr Avatar 320

Avatar 320 FT-IR je jednopaprskový spektrometr od firmy Nicolet měřící v rozsahu vlnočtů 4000–400 cm^{-1} . Přístroj je ovládán pomocí programu OMNIC, ve kterém lze infračervená spektra i vyhodnotit. V přístroji lze měnit nastavce umožňující vkládat kyvety se vzorky, měřit metodou ATR (zeslabené totální reflexe) či metodou zrcadlového odrazu (spekulární reflexe).

2.2.3 UV LED zdroj záření LF-M12

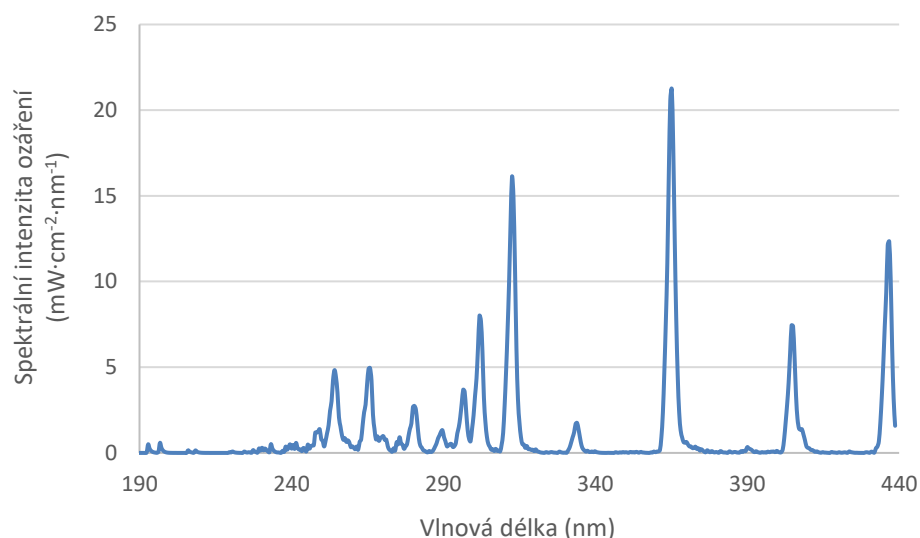
LF-M12 je zařízení pro UV vytvrzování vybavené UV LED s maximem emise 365 nm od společnosti Shenzhen Lamplac Technology, jehož maximální intenzita dosahuje 5 W/cm^2 . Toto zařízení využívá vzduchového chlazení. Emisní okénko má rozměr $150 \times 12 \text{ mm}$. Na Obr. 15 je emisní spektrum tohoto zdroje (měřeno spektrálním radiometrem UVpad).



Obr. 15 Emisní spektrum UV LED zdroje LF-M12

2.2.4 UV tunel Miniterm UV 220

UV tunel Miniterm UV 220 f. Aeroterm je vybaven nedopovanou středotlakou rtuťovou výbojkou, jejíž výkon dosahuje $120 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$. Lampu lze nastavit také na poloviční výkon tedy $60 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dávku ozáření lze regulovat nastavením rychlosti transportního pásu. Zařízení dále obsahuje vzduchové chlazení a jednotku pro odsávání ozonu [36]. Na Obr. 16 je emisní spektrum středotlaké rtuťové výbojky (měřeno spektrálním radiometrem UVpad).



Obr. 16 Emisní spektrum UV tunelu Miniterm UV 220

2.2.5 Spektrální UV radiometr UVpad

Spektrální UV radiometr UVpad f. Opsytec měří v rozsahu 190–440 nm pomocí 512 fotodiod [37]. Naměřená data si lze přímo prohlédnout na displeji nebo pomocí USB portu přenést do počítače a dále zpracovávat. Na displeji si lze prohlédnout dávku ozáření a intenzitu ozáření v celém měřeném rozsahu a také v jednotlivých oblastech záření (UVA, UVB, UVC a viditelná oblast). Paměť přístroje umožňuje zaznamenat až padesát emisních spekter zdrojů záření.

2.2.6 UV-integrator

UV-integrator f. UV-technik slouží ke kontrole výkonu zdrojů UV záření. Sonda na zadní straně přístroje měří v rozsahu 250–380 nm. Naměřená hodnota dávky ozáření v mJ/cm^2 je zobrazena na displeji na přední straně přístroje.

2.3 Experimentální metody

2.3.1 Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů

Pro všechny použité fotoiniciátory a senzibilizátor byla změřena absorpční spektra a stanoveny molární absorpční koeficienty.

Absorpční spektra byla měřena pomocí UV-VIS spektrometru Specord 210 f. Analytik Jena. Jako rozpouštědlo pro přípravu roztoků byl použit acetonitril. Nejprve byl připraven testovací roztok jednotlivých látek a dle naměřených výsledků byla připravena koncentrační řada pro

jednotlivé fotoiniciátory a senzibilizátor tak, aby se měřená absorbance absorpčních pásů pohybovala v rozmezí 0,2–1,5. Byly připraveny následující koncentrace:

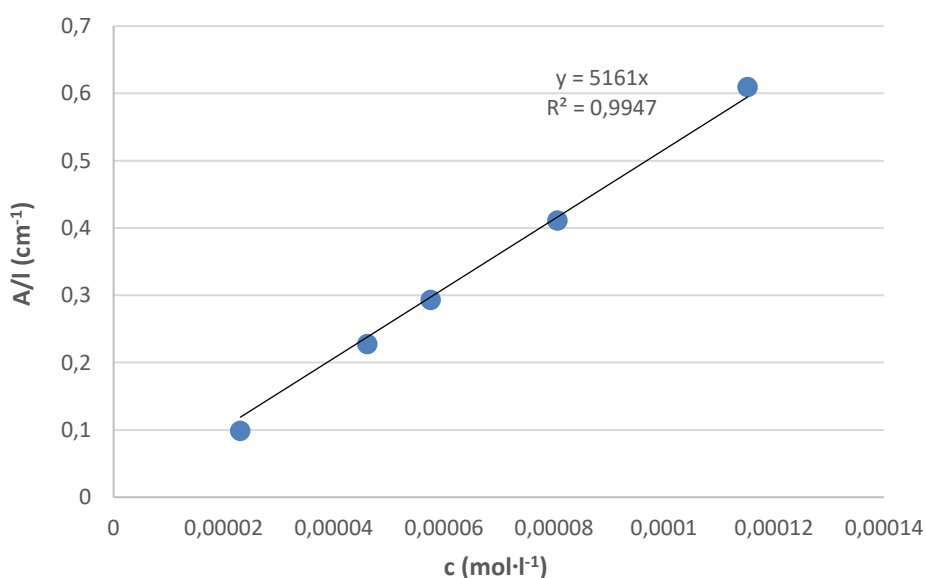
Irgacure 250: $1,5 \cdot 10^{-5}$; $3,3 \cdot 10^{-5}$; $6,8 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

Sylanto 7MP: $8,1 \cdot 10^{-5}$; $5,8 \cdot 10^{-5}$; $4,6 \cdot 10^{-5}$; $2,3 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

Sylanto 7MS: $8,3 \cdot 10^{-5}$; $6,2 \cdot 10^{-5}$; $4,1 \cdot 10^{-5}$; $2,1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

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

Roztoky byly měřeny v křemenných kyvetách o tloušťce 2, 5 a 10 mm v rozsahu 250–600 nm při kroku 2 nm a rychlosti měření 10 nm/s. Před každým měřením roztoku bylo nejprve změřeno pozadí, tzn. kyveta se samotným acetonitrilem. Ze změřených absorbancí byly graficky podle Lambert-Beerova zákona (rovnice 1) stanoveny molární absorpční koeficienty pro vlnové délky odpovídající hlavním emisním pásům použitých zdrojů UV záření. Pro středotlakou rtuťovou výbojku jsou to tyto vlnové délky: 254, 266, 280, 298, 304, 314, 366 a 406 nm. Vrcholu emisnímu pásu použitých UV LED odpovídá 366 nm. Na Obr. 17 je ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu pro fotoiniciátor Sylanto 7MP při 254 nm.



Obr. 17 Ukázka stanovení molárního absorpčního koeficientu ($5161 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pro Sylanto 7MP při 254 nm

2.3.2 Stupně konverze a sledování stability vzorků

Byly připraveny jednotlivé UV zářeními tvrditelné formulace skládající se z pojiva a 2 hm. % fotoiniciátorů. V případě vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 bylo vzhledem k jeho absorpčním charakteristikám (viz kap. 2.4.1) do formulace přidáno 0,5 hm. % senzibilizátoru ITX. Bylo připraveno devět formulací. Se všemi vzorky, fotoiniciátory a senzibilizátorem bylo manipulováno za tmy, eventuálně červeného osvětlení, aby nedošlo k předčasné iniciaci polymerace. K rozpouštění práškových fotoiniciátorů a ITX v pojivech byla využívána ultrazvuková lázeň.

Stupeň konverze jednotlivých formulací byl stanovován pomocí infračervené spektroskopie FTIR spektrometrem Avatar 320 f. Nicolet metodou zrcadlového odrazu. Rozlišení bylo nastaveno na 4 cm^{-1} a počet skenů na 32. Před měřením vzorku bylo nejprve změřeno pozadí, tj. aluminiová fólie na clonce s otvorem o průměru 5 mm, na kterou se poté připevňoval vzorek.

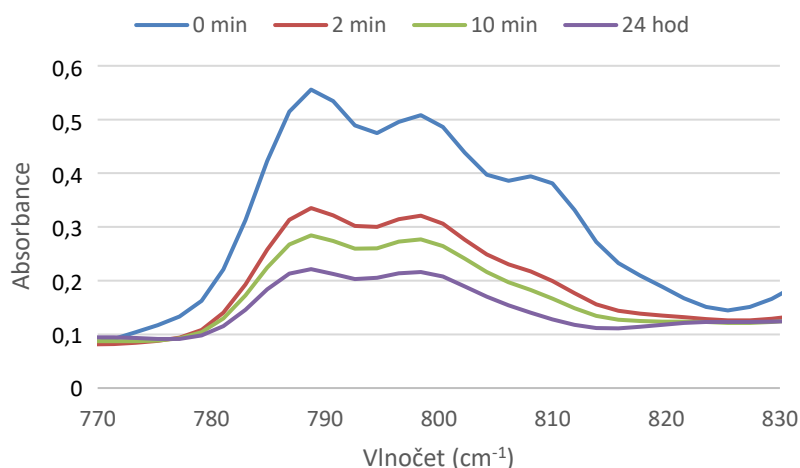
Na odmaštěnou aluminiovou folii byl vzorek nanášen pomocí nanášecí spirály ($10\text{ }\mu\text{m}$). Výřez z této fólie se vzorkem byl přilepen na clonku, která byla následně vložena do spektrometru a bylo změřeno IČ spektrum neozářeného vzorku. Poté byl vzorek exponován jedním ze zdrojů UV záření, tj. UV LED ($\lambda_{\text{max}} = 365\text{ nm}$) f. Shenzhen Lamplinc Technology nebo v UV tunelu Miniterm UV 220 f. Aeroterm. Oba zdroje byly nastaveny tak, aby dávka ozáření byla $1420\pm 30\text{ mJ/cm}^2$. Dávka ozáření byla měřena spektrálním radiometrem UVpad f. Opsytec. Výkon výbojky byl v průběhu práce ověřován přístrojem UV-integrator f. UV-technik.

Po expozici UV zářeními byla měřena IČ spektra vzorku pomocí programu 3DIRS každé dvě minuty po dobu půl hodiny. Další spektrum bylo dále změřeno po 24 hodinách od expozice. Tloušťka vytvrzených vzorků byla měřena tloušťkoměrem f. Karl Schröder s přesností $1\text{ }\mu\text{m}$. Průměrná tloušťka vzorků byla $12,2\text{ }\mu\text{m}$, směrodatná odchylka $4\text{ }\mu\text{m}$.

Naměřená infračervená spektra byla vyhodnocována v programu OMNIC. Byla měřena plocha pásu odpovídající dané funkční skupině, tj. oxetanové nebo epoxidové a plocha referenčního pásu. U formulací s pojivem Uvacure 1500 byl vyhodnocován trojpás odpovídající vibraci epoxidové skupiny ($808, 798, 788\text{ cm}^{-1}$) [30] (Obr. 18) a referenční pás odpovídající vibraci karbonylové skupiny (1732 cm^{-1}) [38]. Referenční pás sloužil k eliminaci vlivu mírných odlišností tloušťky vrstvy vzorku. Stupeň konverze u vzorků s pojivem Uvacure 1500 byl počítán podle rovnice (3) [38].

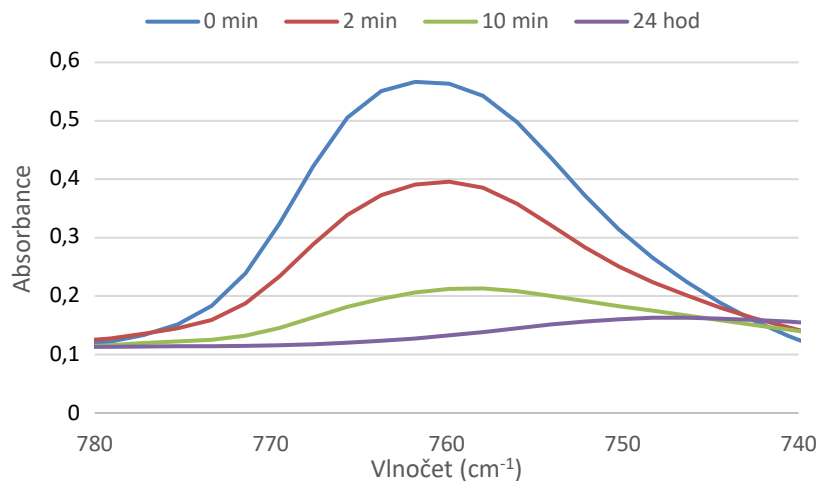
$$K (\%) = 100 \frac{\left(\frac{A_0}{R_0} - \frac{A_t}{R_t}\right)}{\frac{A_0}{R_0}} \quad (3)$$

kde A_0 je plocha pásu příslušné funkční skupiny před expozicí a A_t po určitém čase od expozice UV zářením. R_0 a R_t jsou plochy referenčního pásu před a po expozici.

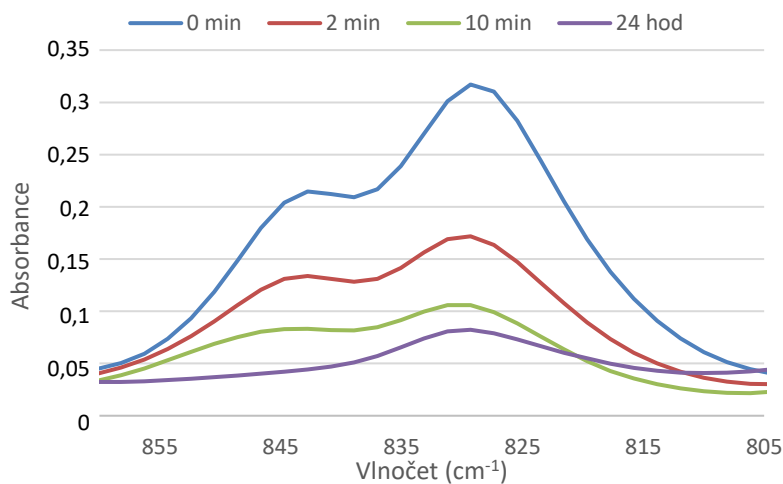


Obr. 18 Ukázka změny trojpásmu epoxidové skupiny v IČ spektru (vzorek: Uvacure 1500, Irgacure 250, ITX)

U formulací s pojivem S-27 byl vyhodnocován pás odpovídající vibraci epoxidové skupiny (760 cm^{-1}) (Obr. 19) a u formulací s pojivem S-221 pás odpovídající vibraci oxetanového kruhu ($843, 829 \text{ cm}^{-1}$) (Obr. 20) [39]. U formulací s pojivy S-27 a S-221 nebyl nalezen žádný vhodný referenční pás. Stupeň konverze z těchto změřených ploch pásů byl spočítán podle rovnice 2.



Obr. 19 Ukázka změny pásu odpovídající epoxidové skupině v IČ spektru (vzorek: S-27, Irgacure 250, ITX)



Obr. 20 Ukázka změny dvojpásmu oxetanového kruhu v IČ spektru (vzorek: S-221, Irgacure 250, ITX)

Každá formulace byla proměřena nejméně třikrát a výsledky byly zprůměrovány. Vzorky, u kterých došlo k poklesu pásu karbonylové skupiny o více než 10 % (u formulací s Uvacure 1500), či došlo k výraznému poklesu všech pásů, byly vyřazeny. Vyřazeny byly také vzorky s výrazně odlišnou absorbancí, což značilo odlišnou tloušťku nanesené vrstvy. Formulace skládající se z pojiva S-221 a fotoiniciátoru Sylanto 7MP nebo 7MS bylo nutné před měřením ochladit v lednici (10 °C), aby byla vrstva na aluminiové folii stabilní a nedocházelo k poklesu všech absorpčních pásů během měření.

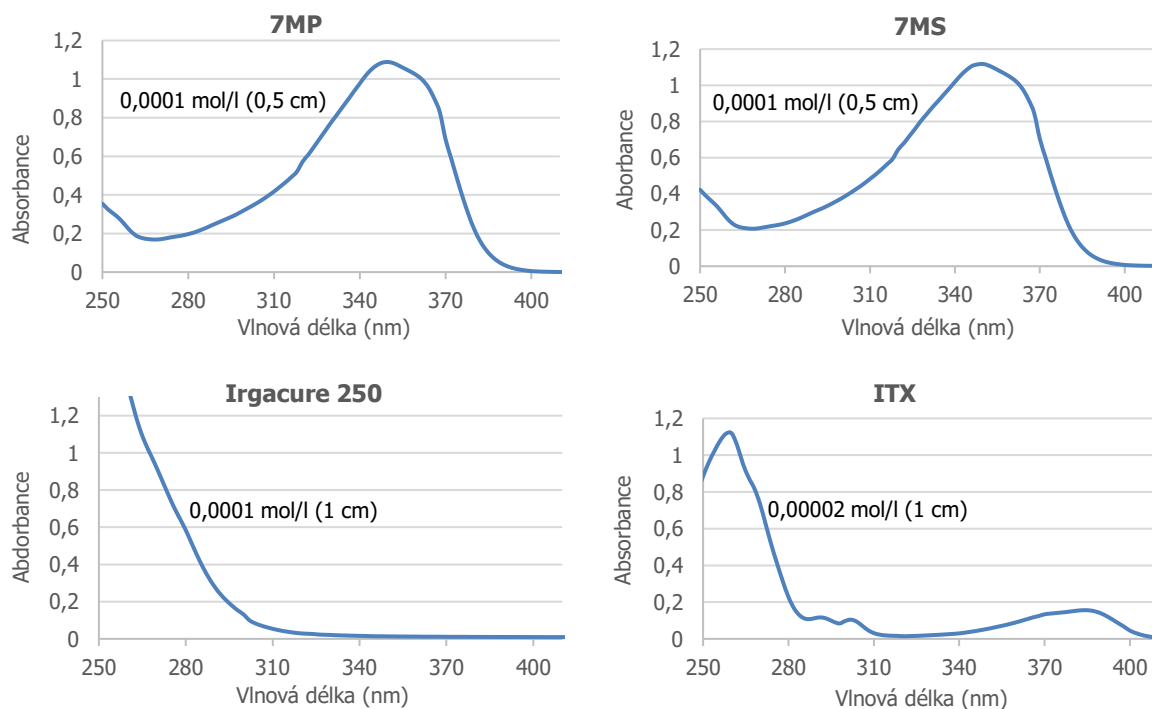
Bylo zjištěno, že vybrané iodoniové fotoiniciátory (zejména Sylanto 7MP a 7MS) mají nízkou stabilitu. Již po týdnu skladování v temnu při pokojové teplotě začaly některé vzorky gelovat. Proto byl do základních devíti formulací přidán pro stabilizaci triethanolamin

(TEA). Následně byl sledován vliv koncentrace TEA na stabilitu a dosažený stupeň konverze. Jednou týdně byly vzorky kontrolovány, zda nedošlo k viditelné změně viskozity či gelaci vzorků. U některých formulací s vysokým podílem TEA (viz kap. 2.4.3) docházelo i přes ochlazení v lednici k poklesu všech pásů, proto do nich byla přidána látka snižující povrchové napětí BYK-UV 3570 (0,2 hm. %). Stabilita vzorků na hliníkové podložce pak byla lepší.

2.4 Výsledky a diskuze

2.4.1 Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů

Na Obr. 21 jsou naměřená absorpční spektra jednotlivých fotoiniciátorů a senzibilizátoru spolu s informací o tloušťce použité kyvety a koncentraci roztoku. V Tabulka 1 jsou uvedeny stanovené molární absorpční koeficienty spolu s hodnotami spolehlivosti pro vlnové délky hlavních emisních pásů středotlaké rtuťové výbojky a UV LED.



Obr. 21 UV-VIS absorpční spektra fotoiniciátorů a senzibilizátoru

Tabulka 1 Molární absorpční koeficienty fotoiniciátorů a senzibilizátoru (v závorkách hodnoty spolehlivosti)

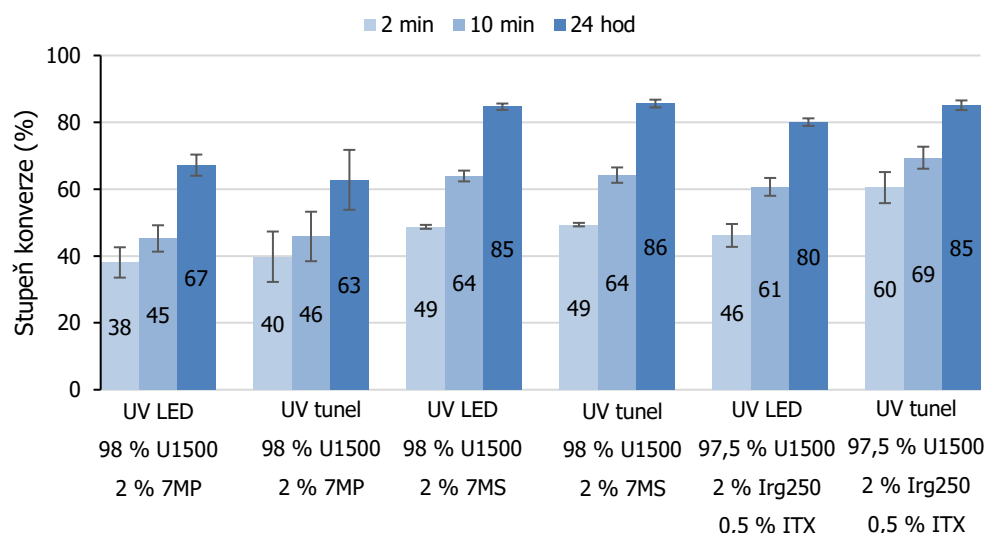
Vlnová délka (nm)	Molární absorpční koeficient ($\cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)			
	7MP	7MS	Irgacure 250	ITX
254	5,16 (0,9947)	6,79 (0,9886)	12,13 (0,9992)	45,79 (0,9981)
266	3,02 (0,9998)	4,06 (0,9989)	7,27 (0,9998)	39,25 (0,9992)
280	3,60 (0,9860)	4,69 (0,9958)	3,81 (0,9992)	10,30 (0,9929)
298	5,56 (0,9923)	7,05 (0,9980)	0,96 (0,9953)	3,92 (0,9762)
304	6,47 (0,9898)	8,18 (0,9970)	0,52 (0,9783)	4,33 (0,9803)
314	8,44 (0,9882)	10,57 (0,9958)	–	0,81 (0,9960)
366	14,49 (0,9625)	16,80 (0,9562)	–	5,20 (0,9955)
406	–	–	–	0,65 (0,9962)

Fotoiniciátory Sylanto 7MP a Sylanto 7MS silně absorbují až do oblasti emise použitého UV LED zdroje ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$). Fotoiniciátor Irgacure 250 v této oblasti neabsorbuje. Tento fotoiniciátor absorbuje UV záření přibližně do oblasti 320–330 nm, ale už na přibližně 310 nm je absorpce záření velmi slabá. UV LED emituje přibližně v rozsahu vlnových délek 355–400 nm (Obr. 15). Proto bylo do formulací s tímto fotoiniciátorem přidán senzibilizátor ITX, který absorbuje až do modré části viditelného světla a umožňuje excitaci fotoiniciátoru Irgacure 250 dlouhovlnným UV zářením. Navíc má v oblasti maxima emise UV LED vysoký molární absorpční koeficient ($5200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

2.4.2 Stupně konverze

2.4.2.1 Vzorky s pojivem Uvacure 1500

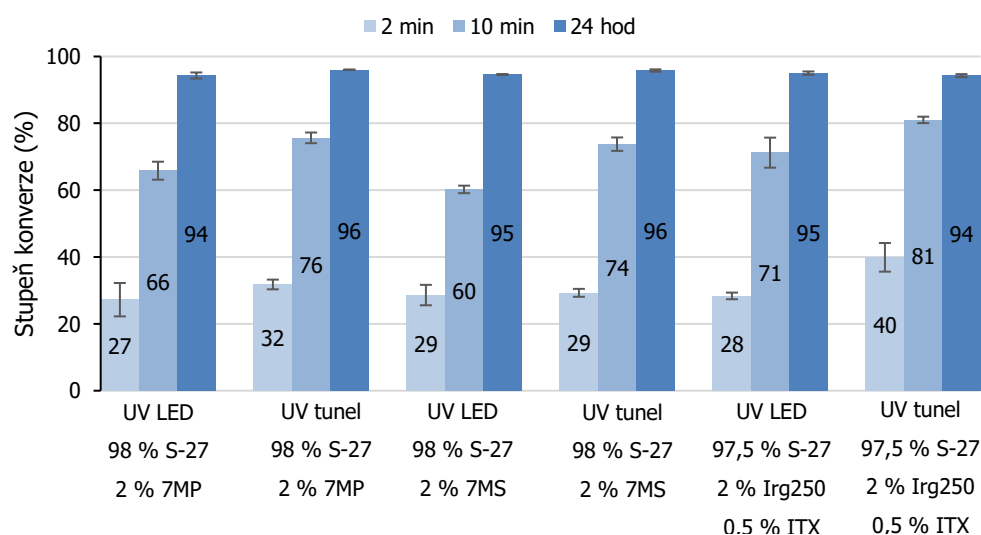
Na Obr. 22 jsou dosažené stupně konverze u vzorků s pojivem Uvacure 1500 (U1500) po 2 a 10 minutách a 24 hodinách od expozice. Mezi vzorky exponovanými UV LED a UV tunelem se středotlakou rtuťovou výbojkou nejsou výrazné rozdíly, které jsou většinou v rámci směrodatné odchylky. Pouze u formulace z pojiva Uvacure 1500 a fotoiniciátoru Irgacure 250 (Irg250) lze v počátku měření pozorovat rozdíl, kdy u vzorků exponovaných UV tunelem je stupeň konverze vyšší. Nejnižších stupňů konverze bylo dosaženo u vzorků s fotoiniciátorem Sylanto 7MP a to jak po 2 a 10 minutách tak po 24 hodinách. Fotoiniciátory Sylanto 7MS a Irgacure 250 s přídatkem 0,5 hm. % senzibilizátoru ITX se jeví jako obdobně účinné.



Obr. 22 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem Uvacure 1500

2.4.2.2 Vzorky s pojivem S-27

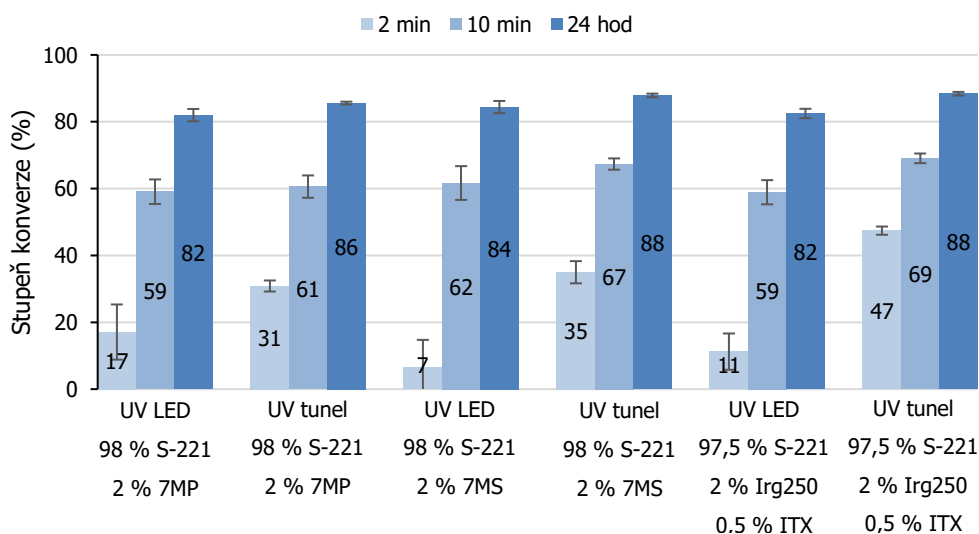
Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-27 jsou na Obr. 23. U tohoto pojiva jsou stupně konverze dosažené po 24 hodinách od expozice srovnatelné, jak pro všechny fotoiniciátory, tak i pro oba zdroje záření. Rozdíly jsou pouze po 2 a 10 minutách od expozice, kdy vyšších stupňů konverze bylo dosaženo středotlakou rtuťovou výbojkou. Nejrychlejší nárůst stupně konverze je patrný u vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 250 v kombinaci s ITX a středotlakou rtuťovou výbojkou jako zdrojem UV záření.



Obr. 23 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-27

2.4.2.3 Vzorky s pojivem S-221

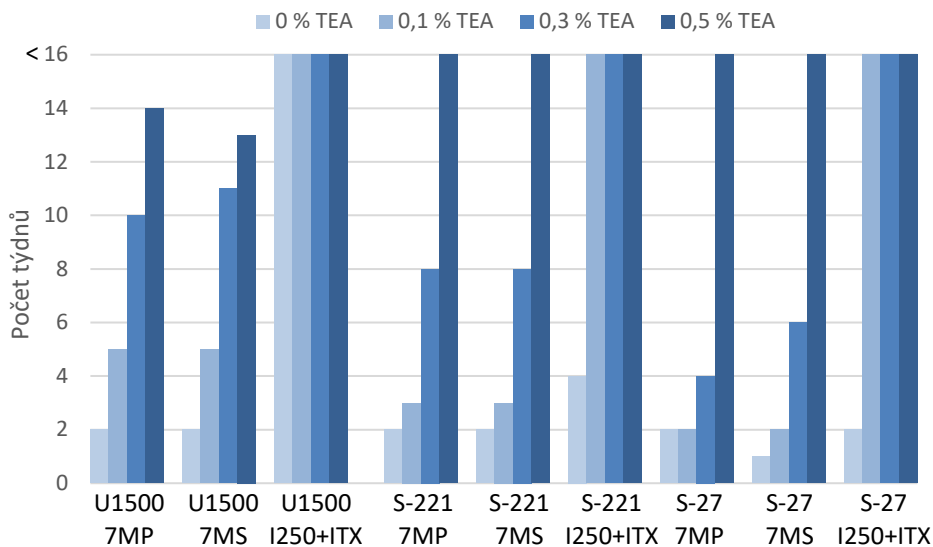
Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-221 jsou na Obr. 24. Po 24 hodinách od expozice lze u vzorků s tímto pojivem pozorovat malé rozdíly (do 6 %) mezi oběma typy zdrojů UV záření. Opět bylo vyšších stupňů konverze docíleno středotlakou rtuťovou výbojkou. Rozdíly mezi zdroji záření zejména po 2 minutách od expozice jsou výraznější než u předcházejících dvou pojiv. U vzorků s fotoiniciátory Sylanto 7MP a 7MS to může být částečně způsobeno nižší počáteční teplotou vzorku. Obecně jsou mezi jednotlivými fotoiniciátory v pojivu S-221 jen malé rozdíly.



Obr. 24 Stupně konverze dosažené u vzorků s pojivem S-221

2.4.3 Stabilita a vliv TEA na dosažený stupeň konverze

Na Obr. 25 je znázorněna stabilita jednotlivých formulací bez přídavku TEA a s přídavkem 0,1; 0,3 a 0,5 hm. % TEA při skladování v temnu za pokojové teploty. V grafu je znázorněn počet týdnů, za který došlo k první viditelné změně, ať už k výrazné změně viskozity, zgelovatění nebo úplnému vytvrzení.

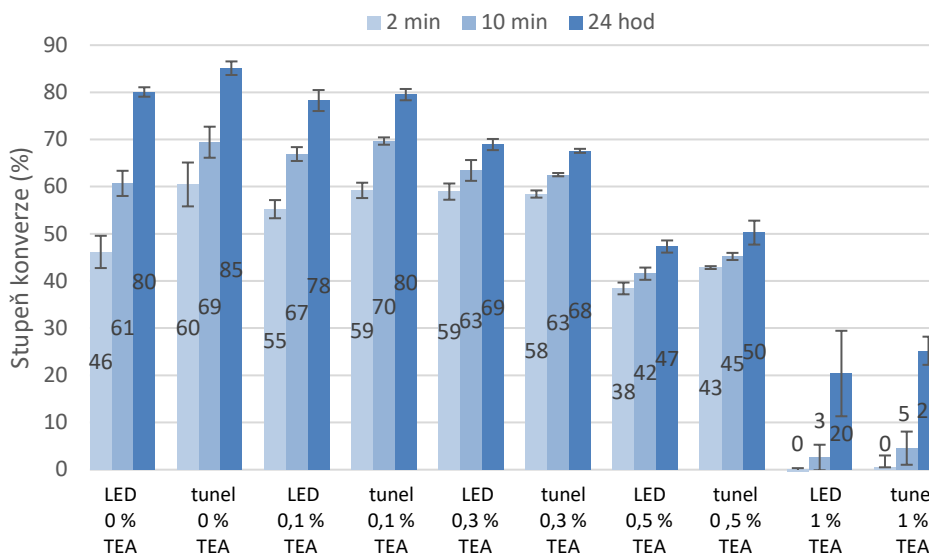


Obr. 25 Stabilita jednotlivých formulací

Již po prvním týdnu došlo k samovolnému vytvrzení formulace skládající se z pojiva S-27, fotoiniciátoru Sylanto 7MS bez přídavku TEA. V druhém týdnu došlo k vytvrzení ostatních formulací bez přídavku TEA, až na formulace s pojivy Uvacure 1500 a S-221 s fotoiniciátorem Irgacure 250 a ITX. Došlo také k vytvrzení formulací s pojivem S-27 a fotoiniciátorem Sylanto 7MP a 7MS s přídavkem 0,1 hm. % TEA. Po třech týdnech zpolymerovaly formulace s pojivem S-221 a fotoiniciátory Sylanto 7MP a 7MS s přídavkem 0,1 hm. % TEA. Ve čtvrtém týdnu došlo k vytvrzení formulace tvořené z pojiva S-221, Irgacure 250 a ITX bez přídavku TEA a dále formulace skládající se z S-27, 7MP a 0,3 hm. % TEA. V pátém týdnu byl zjištěn pozorovatelný nárůst viskozity u formulací z Uvacure 1500 a fotoiniciátorem Sylanto 7MP a 7MS s přídavkem 0,1 hm. % TEA a až v 10. týdnu došlo ke zgelovatění těchto dvou formulací. K vytvrzení formulace z pojiva S-27 a fotoiniciátoru Sylanto 7MS a 0,3 hm. % TEA došlo v šestém týdnu. Osmý týden bylo pozorováno zvýšení viskozity u formulací s pojivem S-221 a fotoiniciátorem Sylanto 7MP a 7MS s přídavkem 0,3 hm. % TEA, ke zgelovatění těchto dvou formulací došlo po deseti týdnech od přípravy. K výraznému zvýšení viskozity došlo u formulací s pojivem Uvacure 1500 a fotoiniciátorem Sylanto 7MP a 7MS s přídavkem 0,3 hm. % TEA v desátém a jedenáctém týdnu. Ve třináctém a čtrnáctém týdnu došlo ke zvýšení viskozity u těchto formulací s přídavkem 0,5 hm. % TEA. Ostatní formulace s přídavkem 0,5 hm. % TEA byly po celou dobu sledování stabilní. Také všechny vzorky skládající se z pojiva Uvacure 1500, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX, ať už s přídavkem TEA nebo bez, se ukázaly jako stabilní a po dobu sledování

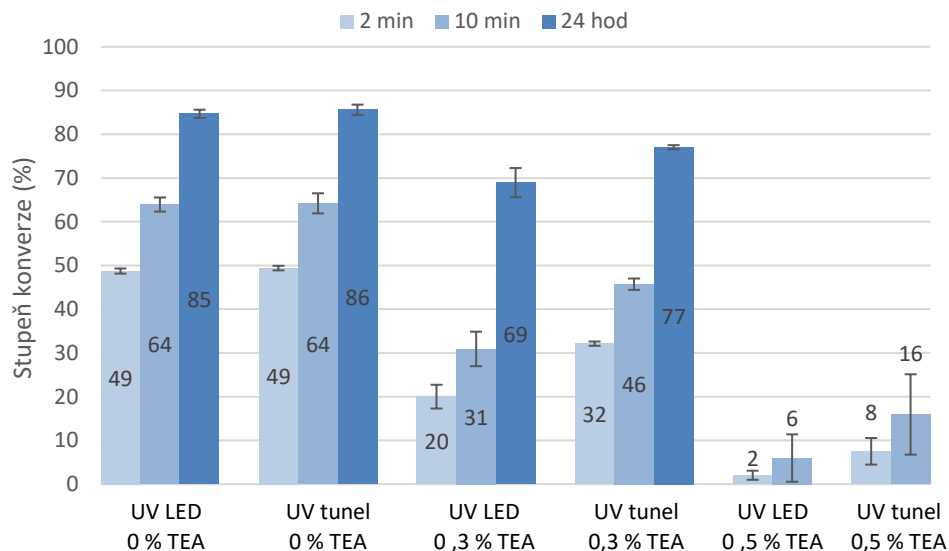
(16 týdnů) nevykazovaly změnu viskozity nebo zgelovatění. Při skladování v lednici se stabilita nestabilních formulací výrazně zvýšila.

U formulace z pojiva Uvacure 1500, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX byly kromě přídavků 0,1; 0,3 a 0,5 hm. % TEA, připraveny a proměřeny také vzorky s přídavkem 1 hm. % TEA. Naměřené stupně konverze u těchto vzorků jsou na Obr. 26, spolu se stupni konverze dosaženými u vzorků bez přídavku TEA. Již přídavek 0,1 hm. % TEA měl na dosažený stupeň konverze malý vliv. U vzorků exponovaných UV tunelem je stupeň konverze po 24 hod průměrně o 5 % nižší. U vzorků exponovaných UV LED je rozdíl v rámci směrodatné odchylky. U vzorků s přídavkem 0,3 hm. % TEA exponovaných oběma zdroji záření je po 24 hodinách již dosažený stupeň konverze výrazně nižší. Rozdíly v dosažených stupních konverze v počátečních fázích měření (2 a 10 min) nejsou mezi vzorky příliš výrazné (bez TEA se rtuťovou výbojkou nebo s obsahem TEA 0,1 nebo 0,3 hm. %). Výraznější inhibiční efekt TEA s těmito koncentracemi se u vzorků projevuje až po delší době. U vzorků s přídavkem 0,5 hm. % TEA došlo ve všech případech (2 a 10 min, 24 hod) k výraznému poklesu dosažených stupňů konverze. Vzorky s přídavkem 1 hm. % polymerovaly jen velmi málo. Po několika minutách od expozice byly dosažené stupně konverze v jednotkách procent a po 24 hod se pohybovaly průměrně okolo 20 nebo 25 % podle typu zdroje záření. Jak bylo psáno výše, formulace z Uvacure 1500, Irgacure 250 a ITX byly stabilní za pokojové teploty i bez přídavku TEA a přídavek 0,1 hm. % TEA může zvýšit stabilitu systému v dlouhodobějším časovém horizontu nebo při zvýšené teplotě, aniž by byla výrazně ovlivněna polymerace systému a dosažené stupně konverze.



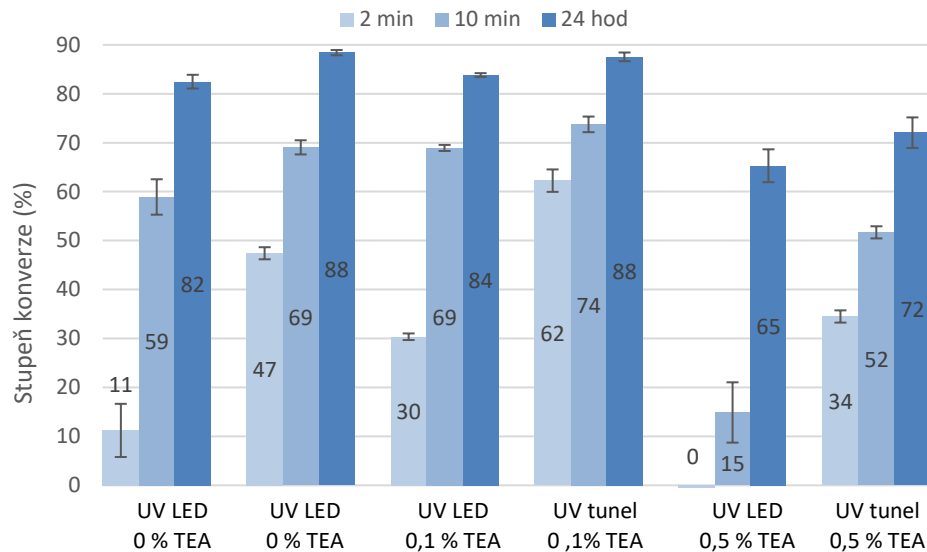
Obr. 26 Stupně konverze u vzorků z pojiva Uvacure 1500, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přidavkem 0,1; 0,3; 0,5 a 1 hm. % TEA

Na Obr. 27 jsou naměřené stupně konverze u vzorků z pojiva Uvacure 1500 a fotoiniciátoru Sylanto 7MS bez TEA a s přidavkem 0,3 a 0,5 hm. % TEA. U této formulace nebyly vzhledem k nízké stabilitě měřeny vzorky s přidavkem 0,1 hm. % a vzhledem k nízkým dosaženým stupňům konverze s přidavkem 0,5 hm. % TEA ani koncentrace 1 hm. %. Po přidání 0,3 hm. % TEA se dosažený stupeň konverze jak po 2 a 10 min, tak po 24 hod významně snížil. Stabilita se u těchto vzorů zvýšila ze dvou týdnů na jedenáct. Vzorky s přidavkem 0,5 hm. % takřka nepolymerovaly a dosažené stupně konverze jsou velmi nízké s vysokou chybou měření. Z tohoto důvodu také nebylo možné tyto vzorky po 24 hod od expozice hodnotit.



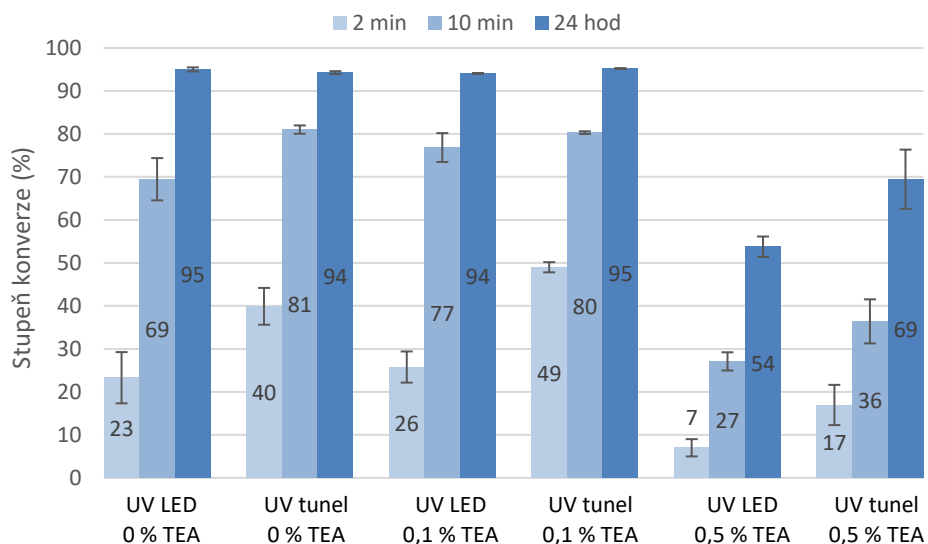
Obr. 27 Stupeň konverze u vzorků z pojiva Uvacure 1500 a fotoiniciátoru Sylanto 7MS bez TEA a s přidavkem 0,3 a 0,5 hm. % TEA

Stupně konverze dosažené u vzorků z pojiva S-221, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez přidavku TEA a s přidavkem 0,1 a 0,5 hm. % TEA jsou na Obr. 28. Po přidání 0,1 hm. % TEA došlo u obou typů zdrojů UV záření k nárůstu stupňů konverze po 2 a 10 minutách od expozice. Zatímco konečný stupeň konverze po 24 hod. zůstal nezměněn (rozdíl v rámci směrodatné odchylky). Přídavek 0,5 hm. % způsobil opět významné snížení dosažených stupňů konverze po 2 a 10 min i po 24 hod. Přídavek 0,1 hm. % TEA ovšem formulaci dostatečně stabilizuje. Do vzorků s 0,5 hm. % TEA musela být přidána látka snižující povrchové napětí BYK-UV 3570, bez ní docházelo zejména u vzorků exponovaných UV LED k významnému poklesu všech pásů a vzorky nebylo možné hodnotit.



Obr. 28 Stupeň konverze u vzorků z pojiva S-221, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přidavkem 0,1 a 0,5 hm. % TEA

Na Obr. 29 jsou dosažené stupně konverze u vzorků z pojiva S-27, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX. U této formulace nedošlo po přidání 0,1 hm. % TEA k výrazné změně dosažených stupňů konverze, rozdíly jsou v rámci směrodatné odchylky. Pouze vzorky exponované UV tunelem vykazují po 2 min o něco vyšší stupeň konverze. Po přidání 0,5 hm. % TEA došlo k výraznému snížení stupňů konverze po 2 a 10 min i 24 hod u obou typů UV zdrojů. Ke značnému zvýšení stability stačí v tomto případě také přidavek 0,1 hm. %.



Obr. 29 Stupeň konverze u vzorků z pojiva S-27, fotoiniciátoru Irgacure 250 a ITX bez TEA a s přidavkem 0,1 a 0,5 hm. % TEA

Formulace s fotoiniciátorem Sylanto 7MS v pojivu S-221 a S-27 po přidání 0,5 hm. % TEA nepolymerovaly. Přídavek 0,1 a 0,3 hm. % TEA nebyl pro nízkou dlouhodobou stabilitu vzorků měřen. U těchto dvou formulací se nepodařilo najít takou koncentraci TEA, která by vzorky dostatečně stabilizovala, a přitom neměla značný negativní dopad na polymeraci. Také nebyly měřeny vzorky s fotoiniciátorem Sylanto 7MS s přídavkem TEA, u těchto vzorů lze očekávat obdobných výsledků jako u vzorků s fotoiniciátorem Sylanto 7MP.

3 Závěr

V rámci této diplomové práce byl sledován vliv vybraných iodoniových fotoiniciátorů Sylanto 7MP, Sylanto 7MS a Irgacure 250 (spolu s ITX) na kationtovou polymeraci pojiv Uvacure 1500, S-221 a S-27.

Účinnost fotoiniciátorů Sylanto 7MS a Irgacure 250 v kombinaci s ITX se ve všech typech pojiv jeví jako obdobná, rozdíly jsou většinou v rámci směrodatné odchylky. Fotoiniciátor Sylanto 7MP v pojivu Uvacure 1500 byl oproti ostatním výrazně méně účinný. Mezi oběma typy zdrojů UV záření byly jen malé rozdíly ve stupních konverze po 24 hod. Výraznější rozdíl lze vidět v počátečních fázích měření (2 a 10 min), kdy vyšších stupňů konverze bylo dosaženo středotlakou rtuťovou výbojkou.

Problémem většiny formulací byla nízká dlouhodobá stabilita. Již po týdnu skladování v temnu při pokojové teplotě začaly některé vzorky gelovatět. Pro zvýšení stability byl do formulací přidáván triethanolamin a byl sledován jeho vliv na stabilitu a dosažený stupeň konverze po expozici UV zářením. Vzorky s pojivem Uvacure 1500, fotoiniciátorem Irgacure 250 a ITX byly stabilní i bez přídavku TEA. Pro formulace s fotoiniciátorem Irgacure 250 a ITX v pojivu S-221 a S-27 byla stanovena optimální koncentrace TEA na 0,1 hm. %, která formulace stabilizuje, ale nemá významný negativní dopad na dosažený stupeň konverze. Po 2 a 10 minutách byl dokonce v některých případech stupeň konverze vyšší. U vzorků z pojiva Uvacure 1500 a fotoiniciátoru Sylanto 7MS byla po přidání 0,3 hm % TEA zvýšena stabilita, ale dosažené stupně konverze se snížily. Pro formulace obsahující fotoiniciátor Sylanto 7MS v pojivu S-221 a S-27 se nepodařilo najít taková koncentrace TEA, která by vzorky stabilizovala, a přitom neměla výrazný negativní dopad na stupeň konverze.

Z vybraných iodoniových fotoiniciátorů je nejvýhodnější použití fotoiniciátoru Irgacure 250 v kombinaci s ITX, který je obecně stabilnější než zbylé dva, a přitom stejně nebo více účinný při polymeraci testovaných pojiv. Z výsledků práce je také patrné, že při zvolení vhodného složení formulace, lze konvenční zdroje plně nahradit UV LED, jejíž použití je v mnoha pohledech výhodnější.

4 Použitá literatura

- [1] GRAINDOURZE, M. UV-Curable Inkjet Inks and Their Applications in Industrial Inkjet Printing, Including Low-Migration Inks for Food Packaging. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. Weinheim, Germany, 2017, s. 129–150. DOI: 10.1002/9783527687169. ISBN 9783527687169.
- [2] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. 3. vydání. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [3] The Future of Radiation Curing Print Markets to 2022 [online]. Smithers Pira, 2017 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.smitherspira.com/industry-market-reports/printing/radiation-curing-for-print-markets-to-2022>
- [4] Five major technology advances in UV/EB curing print market [online]. Smithers Pira, 2018 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.smitherspira.com/resources/2018/january/5-tech-advances-in-curing-print-markets>
- [5] Briefing: The Market for UV Inkjet Printing [online]. Smithers Pira, 2014 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.smitherspira.com/resources/2014/august/uv-inkjet-printing-market>
- [6] UV LEDs - Technology, Manufacturing and Application Trends: Market & Technology report [online]. Yole Développement, 2018 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: https://yole-i-micronews-com.osu.eu-west-2.outscale.com/uploads/2019/01/YD18017_UV_LEDs_May_2018_flyer.pdf
- [7] GREEN, A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Taylor and Francis Group, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [8] BONGIOVANNI, R. a M. SANGERMANO. UV-Curing Science and Technology. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, USA, 2014, s. 1–20. DOI: 10.1002/0471440264.pst621. ISBN 9780471440260.
- [9] DIETLIKER, K. a J. BARO. Photoinitiators. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. Weinheim, Germany, 2017, s. 59–116.

DOI: 10.1002/9783527687169. ISBN 9783527687169.

- [10] GLÖCKNER, P. *Radiation Curing: Coating and Printing Inks*. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008. ISBN 9783866309074.
- [11] SOUCEK, M. D., a X. REN. UV-Curable Coating Technologies. TIWARI, A., ed. a A. POLYKARPOV, ed. *Photocured Materials*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 9781782620013.
- [12] FOUASSIER, J. a J. LALEVÉE. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 3527648275.
- [13] CRIVELLO, J. Effect of Temperature on the Cationic Photopolymerization of Epoxides. [online] *Journal of Macromolecular Science*, Part A. 2008, 45(8), 591–598. DOI: 10.1080/10601320802168710. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601320802168710>
- [14] CRIVELLO, J. Sensitization of Cationic Photopolymerizations. LALEVÉE, J., ed., a J. FOUASSIER, ed. *Dyes and Chromophores in Polymer Science*. John Wiley & Sons, 2015, s. 45–79. ISBN 9781119006671.
- [15] SHI, S., C. CROUTXÉ-BARGHORNA a X. ALLONAS. Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities. *Progress in Polymer Science*. 2017(65), 1–41.
- [16] MADHUSOODHANAN, S. a D. NAGVEKAR. Dual Cure Digital Inks for Industrial Printing [online]. 2008 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2008/papers/067.pdf>
- [17] SANGERMANO, M., N. RAZZA a J. CRIVELLO. Cationic UV-Curing: Technology and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014(299), 775–793.

- [18] TEJKL, M. Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems. *Progress in Organic Coatings*. 2012(74), 215–220.
- [19] DIETLIKER, K. a J. BARO. UV Radiation Sources and UV Radiation Measurement. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. Weinheim, Germany, 2017, s. 117–128. DOI: 10.1002/9783527687169. ISBN 9783527687169.
- [20] EXNER, D. UV LED Ink Curing: UV LED Technology and Solutions for Integration into Industrial Inkjet Printing. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. Weinheim, Germany, 2017, s. 529-542. DOI: 10.1002/9783527687169. ISBN 9783527687169.
- [21] STOWE, R. Comparing Traditional UV Systems with LED UV Systems for UV Curing [online]. 2014 [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: https://www.heraeus.com/media/media/hng/doc_hng/industries_and_applications_1/uv_technology_1/pdfs_1/Comparing_Traditional_UV_Systems_with_LED_UV_Systems_for_UV_Curing.pdf
- [22] KOLESKE, J. *Radiation Curing of Coatings*. ASTM, West Conshohocken, 2001. ISBN 0803120958.
- [23] HEATHCOTE, J. UV-LED Overview Part I — Operation and Measurement. *UV-LED: eBook #1* [online]. RadTech International, 2013, s. 10–20 [cit. 2019-01-29]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/magazinearchives/Publications/RadTechReport/jul-aug-2010/UV-LED%20Basics%20Part%20I-Operation%20and%20Measurement.pdf>
- [24] The State of UV-LED Curing: An Investigation of Chemistry and Applications. KIYOI, E. *UV-LED: eBook #1* [online]. RadTech International, 2013, s. 59–63 [cit. 2019-01-29]. Dostupné z: <https://www.phoseon.com/uploads/pdfs/UV-LED-Curing-Chemistry-and-Applications.pdf>
- [25] JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů: Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Univerzita

Pardubice, 1999. ISBN 80-7194-201-4.

- [26] Radcure Energy Cureble Resins: Product Guide - Coatings and Inks [online]. Cytac Surface Specialities Inc., 2006 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <http://www.engichem.co.in/pdf/Allnex%20-%20UV.pdf>
- [27] Synasia [online]. [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: https://www.pcimag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual_Supplier_Brochures/Synasia.pdf
- [28] MOKBEL, H. et al. Specific Cationic Photoinitiators for Near UV and visible LEDs: Iodonium vs. Ferrocenium Structures. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132(46). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42759>.
- [29] LALEVÉE, J. et al. Efficient dual radical/cationic photoinitiator under visible light: a new concept. *Polymer Chemistry*. 2011(2), 1986–1991.
- [30] ŠKOLA, O., B. JAŠŮREK, D. VESELÝ a P. NĚMEC. Mechanical properties of polymer layers fabricated via hybrid free radical-cationic polymerization of acrylate, epoxide, and oxetane binders. *Progress in Organic Coatings*. 2016, 101, 279–287. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.020.
- [31] 1, 4-Butanediol Diglycidyl Ether/Bddge/Aliphatic Ether/Epoxy Diluent S-27-Hq, CAS No. 2425-79-8 [online]. [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <https://phoenix-zheng.en.made-in-china.com/product/tSoxdbqLEPUw/China-1-4-Butanediol-Diglycidyl-Ether-Bddge-Aliphatic-Ether-Epoxy-Diluent-S-27-Hq-CAS-No-2425-79-8.html>
- [32] Synasia Cycloaliphatic Epoxide/Epoxy Diluent S-221, CAS No. 18934-00-4 [online]. [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <https://phoenix-zheng.en.made-in-china.com/product/yvbmGAsrCLYC/China-Synasia-Cycloaliphatic-Epoxide-Epoxy-Diluent-S-221-CAS-No-18934-00-4.html>
- [33] Sylanto: Cationic Photoinitiators for UV Curing [online]. Synthos S.A., 2017 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: https://photohitech.com/wp-content/uploads/2017/06/Photoinitiators_EN.pdf

- [34] Triethanolamine [online]. PubChem, [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7618>
- [35] BYK-UV 3570 [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/104/3426/BYK-UV-3570>
- [36] Miniterm UV [online]. Aeroterm, [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://www.aeroterm.cz/miniterm-uv/produkt/47/26/>
- [37] UV Radiometer UVPad [online]. Opsytec Dr. Gröbel GmbH, [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://www.opsytec.com/products/spectrometer/uvpad>
- [38] TEJKL, M. UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk. Pardubice, 2012. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [39] COLTHUP, N., L. DALY a S. WIBERLEY. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3rd ed. Elsevier, 1990. ISBN 0080917402.