

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY

Hybridní polymerace nízkoviskózních laků vytvrzovaných pomocí
UV záření

Bc. Liubou Mukha

Diplomová práce

2019

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GRAPHIC ARTS AND PHOTOPHYSICS

Hybrid polymerization of low viscosity varnishes cured by UV radiation

Bc. Liubou Mukha

Master thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Liubou Mukha**
Osobní číslo: **C16596**
Studijní program: **N3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Hybridní polymerace nízkoviskózních laků vytvrzovaných pomocí UV záření**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

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

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznamte s problematikou vytvrzování barev a laků UV zářením pomocí kationtového, radikálového i hybridního mechanismu.
2. Prostudujte problematiku vytvrzování UV zářením tvrditelných systémů pomocí diod emitujících záření v ultrafialové oblasti spektra (UV-LED) a pomocí středotlakých rtuťových výbojek.
3. Vytipujte vhodná pojiva pro přípravu hybridně polymerujících nízkoviskózních laků a dále iniciátory/senzibilátory pro jejich iniciaci. Pomocí FTIR spektroskopie stanovte stupně dosažené konverze připravených hybridně polymerujících nízkoviskózních laků po expozici UV zářením.
4. Porovnejte mechanické vlastnosti (pružnost, adheze) vytvrzených, hybridně polymerujících, laků.
5. 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**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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 10.05.2019

Liubou Mukha

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



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



Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala panu Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnoval.

Anotace

Tato práce je zaměřena na studium hybridních (radikálově/kationtově polymerujících) UV záření vytvrzovaných nízkoviskózních laků pro inkjetový tisk. V teoretické části je popsán princip inkjetového tisku, specifika inkjetových laků a barev, mechanismy polymerace iniciované UV zářením, FTIR jako metoda studia vytvrzení laku a mechanické vlastnosti vytvrzených tiskových vrstev.

Experimentální část práce spočívala v přípravě hybridních laků na základě vybraných reaktivních pojiv a fotoiniciátorů, zkoumání průběhu jejich polymerace a stupňů konverze, testování přilnavosti a flexibility vytvrzených laků. Kromě hybridních laků byly studované radikálově a kationtově polymerující laky připravené z jednotlivých pojiv, použitých pro přípravu hybridních formulací. Na závěr byly provedené tiskové testy vybraných hybridních laků na inkjetovém lakovacím stroji.

Klíčová slova: inkjet, UV záření, hybridní polymerace, kationtová polymerace, radikálová polymerace, FTIR.

Annotation

This thesis is focused on the study of hybrid (free radical/cationic) polymerization initiated by UV radiation of low viscosity varnishes for inkjet printing technique. Theoretical part describes the inkjet printing technique, specifics of inkjet inks and varnishes, process of UV initiated polymerization, FTIR spectroscopy and mechanical properties of cured printing films.

Experimental part included preparation of hybrid varnishes based on selected reactive binders and photoinitiators, study of the polymerization process, conversion degree, adhesion and flexibility tests of cured varnishes. Radically and cationically polymerizable varnishes based on single binders that were used for hybrid systems were studied as well. Finally, the printing tests of selected hybrid varnishes were performed on inkjet varnishing machine.

Keywords: inkjet, UV radiation, hybrid polymerization, cationic polymerization, radical polymerization, FTIR.

Obsah

Seznam obrázků a tabulek	10
Seznam zkratk	10
Úvod.....	14
1 Teoretická část	15
1.1 Inkjet.....	15
1.1.1 Inkoust a typy injetových inkoustů	16
1.1.2 Problematika UV laků pro inkjetový tisk	18
1.2 Radikálová a kationtová polymerace.....	22
1.3 Hybridní polymerace	23
1.4 Zdroje záření.....	25
1.5 FTIR	27
1.6 Mechanické vlastnosti tiskových laků	30
2 Experimentální část.....	32
2.1 Experimentální materiály	32
2.1.1 Filtotvorné látky	32
2.1.2 Fotoiniciátory	34
2.1.3 Aditiva.....	37
2.2 Experimentální zařízení	38
2.3 Postup a metody experimentálních prací	40
2.4 Výsledky a diskuze.....	49
3 Závěr	61
4 Seznam literatury	63

Seznam obrázků a tabulek

Obr. 1: Hybridní polymerace se vznikem IPNs [16]	24
Obr. 2: Emisní spektra zdrojů UV záření [34].....	27
Obr. 3: Infračervené spektrum oxetanového pojiva S-221	28
Obr. 4: Schéma FTIR spektrometru s Michelsonovým interferometrem	30
Obr. 5: Strukturní vzorec TMPTA.....	32
Obr. 6: Strukturní vzorec NPGPDA	32
Obr. 7: Strukturní vzorec POEA.....	33
Obr. 8: Strukturní vzorec THFA	33
Obr. 9: Strukturní vzorec DVE-3.....	34
Obr. 10: Strukturní vzorec S221	34
Obr. 11: Fotoiniciátor Irgacure 250	35
Obr. 12: Fotoiniciátor Irgacure 819	35
Obr. 13: Fotoiniciátor Darocur 1173	36
Obr. 14: Fotoiniciátor Isopropylthioxanton	36
Obr. 15: Fotoiniciátor Additol BP	36
Obr. 16: Absorpční spektra fotoiniciátorů: a) Irgacure 250, b) Irgacure 819, c) Darocur 1173, d) ITX, e) Additol BP	37
Obr. 17: Strukturní vzorec Triethanolaminu.....	38
Obr. 18: a) Absorpční dvojpás vibrace akrylátové dvojně vazby s maximy 1618, 1637 cm^{-1} ; b) Absorpční spektrum kationtových a radikálových experimentálních laků (měřeno ATR FTIR)	47
Obr. 19: Tokové křivky monomerních pojmiv S-221 a TMPTA při teplotě 40 °C	49
Obr. 20: Vzorčky tisku hybridních laků H1–H3 na inkjetovém lakovacím stroji vytvrzené v UV tunelu	59
Tab. 1: Vlastnosti základních radikálově polymerujících pojmiv uvedené výrobcí.....	33
Tab. 2: Složení dvoukomponentních hybridních systémů.....	42
Tab. 3: Složení 1. sady experimentálních laků měřených pomocí FTIR.....	43
Tab. 4: Složení 2. sady experimentálních laků	44
Tab. 5: Seznam použitých pojmiv a stanovené dynamické viskozity při smykové rychlosti 1500 s^{-1} (22 a 40 °C), povrchové napětí γ (laboratorní teplota), tokové chování, vyřazení pojmiv v průběhu experimentu. N – Newtonská kapalina, Pp – pseudoplastická kapalina, a – pojiva vyřazená po měření viskozity, b – pojiva vyřazená po zkouškách vytvrzení	50
Tab. 6: Stupně konverze 1. sady laků po expozici UV zářením (850 mJ/cm^2), stanovené pomocí FTIR metodou zrcadlového odrazu; označí „-“ – měření nebylo možné provést, σ – směrodatná odchylka	51
Tab. 7: Stupně konverze (K) 2. sady experimentálních laků po expozici v UV tunelu, stanovené pomocí FTIR metodou zrcadlového odrazu, σ – směrodatná odchylka, k – kationtová polymerace, r – radikálová polymerace	53
Tab. 8: Stupně konverze (K) 2. sady experimentálních laků po expozici v UV tunelu, stanovené pomocí FTIR metodou ATR, σ – směrodatná odchylka, k – kationtová polymerace, r – radikálová polymerace	54

Tab. 9: Tloušťka vrstev 2. sady experimentálních laků nanesených spirálou Sheen pro hodnocení vytvrzení a zkoušky mechanických vlastností vytvrzených filmů, σ – směrodatná odchylka.....	57
Tab. 10: Výsledky zkoušek mechanických vlastností vytvrzených tenkých vrstev experimentálních laků, vzorky jsou vytvrzené dávkou 2600 mJ/cm ²	57
Tab. 11: Průměrná tloušťka lakového filmu vzorků H1–H3 při změně rozlišení tisku a počtu vrstev, σ – směrodatná odchylka	60

Seznam zkratek

A_0 – podíl ploch měřeného pásu a vnitřního standardu před expozici

A_t – podíl ploch měřeného pásu a vnitřního standardu v různém čase po expozici

ATR – (Attenuated Total Reflectance) metoda zeslabené totální reflexe

BP – benzofenon

dpi – (dot per inch) bodů na palec

DRIFTS – (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) Metoda difuzní reflexe

DVE-3 – triethylenglycol divinyl ether

EBC – (Electron Beam Curing) vytvrzování elektronovým svazkem

F – síla

FTIR – (Fourier-Transform Infrared) infračervená spektroskopie s Fouriřovou transformací

H-UV – technologie vytvrzování UV zářením v rozsahu 250-450 nm

IČ – infračervené záření

IPNs – (Interpenetrating Polymer Networks) interpenetrující propojené polymerní sítě

ITX – isopropylthioxanton

K – stupeň konverze

l – délka

LED – (Light Emitting Diode) světlo emitující dioda

MID – (Mid Infrared) střední infračervená oblast spektra

NPGPDA – propoxylovaný neopentyl glycol diakrylát

POEA – fenoxethyl akrylát

RT-FTIR – (Real Time Fourier-Transform Infrared) infračervená spektroskopie s Fouriřovou transformací v reálném čase

S-221 (DOX) – bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether

SR – (Specular Reflection) metoda zrcadlového odrazu

TEA – triethanolamin

THFA – tetrahydrofurfuryl akrylát

TMPTA – trimethylolpropan triakrylát

TPGDA – tripropylenglykol diakrylát

UV – (Ultraviolet) ultrafialové záření

UV LED – (Ultraviolet Light Emitting Diode) dioda emitující záření v ultrafialové oblasti

UV-A, UV-B, UV-C – oblastí UV záření (viz kapitola 1.4)

VIS – viditelná oblast spektra

VOC – (Volatile Organic Compound) – těkavá organická látka

VUV – vakuové ultrafialové záření

γ , γ_s , γ_b , γ_{sl} – povrchové napětí, povrchové napětí pevné látky, kapaliny, na rozhraní pevné látky a kapaliny

θ – úhel

σ – směrodatná odchylka

Π – rozprostírací síla

Úvod

Inkjet je digitální tiskovou technikou, která se používá pro široké spektrum aplikací. K jeho výhodám patří vysoká kvalita tisku (rozlišení, nános barvy, soutisk apod.), zjednodušená tisková příprava, flexibilita procesu, velká nabídka tiskových strojů, možnost tisku na různé typy povrchů atd. Je vhodný pro malonákladový tisk, jelikož nevyžaduje přípravu tiskových forem a pracnou přípravu tiskového stroje. Často se používá ve velkoformátovém tisku díky konstrukci tiskového stroje s pohyblivou tiskovou hlavou. Do obalového průmyslu přináší další možnost personalizace tisku. Je vhodný pro potisk různých typů substrátů (tvarovaných, tvrdých, křehkých, s texturním povrchem atd.). V inkjetu mohou být použité různé typy barev a laků (inkoustů): vodové, rozpouštědlové, tavné a zářením tvrditelné.

UV zářením tvrditelné inkousty mají řadu výhod, mezi které patří vysoká rychlost vytvrzení, nepřítomnost těkavých rozpouštědel, úspora energie a kompatibilita s různými typy substrátů (neporézní, plastové apod.). V tiskových barvách a lacích se používají dva mechanismy UV zářením iniciované polymerace: radikálová a kationtová. Nejčastěji se používají radikálově polymerující barvy a laky na bázi akrylátových pojiv, které mají vysokou reaktivitu, širokou nabídku dostupných komponent a přijatelnou cenu. Jedním z významných problémů radikálově polymerujících systémů je inhibice polymerace vzdušným kyslíkem, která se výrazně projevuje u nízkoviskózních systémů. Inkjetové laky mají velmi nízkou viskozitu a tím vzniká problém povrchového vytvrzení radikálově polymerujících inkoustů.

Přidání kationtově polymerující složky k inkoustům je jedním ze způsobů snížení inhibičního efektu kyslíku na radikálovou polymeraci. Kationtová pojiva jsou méně reaktivní, ale mají dobrou adhezi, flexibilitu, polymerují i po ukončení ozařování a mohou mít pozitivní vliv na vlastnosti vytvrzených filmů při kombinaci s radikálově polymerujícími pojivy.

1 Teoretická část

1.1 Inkjet

Inkjetový tisk byl vyvinutý jako první bezkontaktní tisková technika. Konstrukce zařízení a princip tisku dovoluje používat tuto techniku pro širokou škálu aplikací jak v domácnosti, tak i v průmyslu. Tiskové stroje se pro různé účely radikálně liší, princip tisku ale zůstává stejný. Základem každého tiskového stroje je tisková hlava, nebo více tiskových hlav, umístěných nad povrchem potiskovaného materiálu. V každé tiskové hlavě se nachází řady trysek o průměru 10 až 70 μm [1]. Působením vysoké teploty, deformací piezo-kryystalu nebo vlivem statické elektřiny se z trysek vypuzují kapky inkoustu. Čím menší jsou vytvořené kapky, tím lepší kvality obrazu je možné dosáhnout při tisku. Objem kapek se pohybuje řádově v jednotkách pikolitru. V některých případech (lakování, materiálový tisk, zrychlení tisku) se vyžaduje větší velikost kapek pro nanášení silnějších vrstev materiálu, proto je v pokročilých zařízeních parametr velikosti kapek nastavitelný [2]. Technologie a hlavní principy inkjetu jsou popsány podrobněji například ve zdrojích [1; 3; 4].

V současné době inkjet v mnoha oblastech průmyslu konkuruje konvenčním tiskovým technikám, používá se v materiálovém tisku i při nanášení lakových vrstev. Dané široké uplatnění inkjetový tisk našel díky následujícím výhodám [5]:

- nepoužívají se tiskové formy (úspora materiálu, času na přípravu tisku, menší náklady na údržbu, výhodné pro menší tiskové náklady);
- variabilita grafického zpracování a možnost personalizace produkce, jednoduché a levné střídání tiskových produktů;
- široká škála tiskových formátů;
- vysoká produktivita, možnost tisku na požádání (on demand) i tisku do skladu;
- bezkontaktní technologie umožňuje tisk na různé typy povrchů (drsne, tvarované, křehké, tvrdé, flexibilní apod.);
- nastavitelná kvalita tisku (rozlišení, barevnost);
- redukce odpadu inkoustů a potiskovaných materiálů;

- možnost nanášení přesného množství materiálu na konkrétně definovaném místě (důležité pro materiálový tisk);
- efektivní tisk malého množství produkce (od 1 kusu) na rozdíl od konvenčních technik, kdy je výroba zaměřena na tisk velkého množství stejného produktu;
- široká nabídka tiskových strojů.

V současnosti lze říci, že technologie inkjetu je schopna reprodukovat obraz v maximální kvalitě, kterou je schopno vnímat lidské oko (rozlišení, velikost bodů – kapek inkoustu, přesnost jejich umístění). Proto jsou současnými trendy zrychlení vystřelování inkoustu z tiskové hlavy, zvýšení kvality (vybarvení) obrazu po jednom průchodu tiskovým strojem, zvýšení spolehlivosti tiskových hlav, přizpůsobení potřebám průmyslového tisku, rozšíření předtiskových a dokončovacích úprav (např. vytvrzování barev a laků pomocí LED), zvýšení produktivity, vývoj nových tiskových formulací apod. [3].

1.1.1 Inkoust a typy injetových inkoustů

Díky své flexibilitě se inkjet používá nejen na barevný tisk papírových materiálů, ale často taky pro speciální aplikace: potisk obalů, keramiky, textilie, nábytku atd. Pro všechny typy inkjetového tisku se používají nízkoviskózní tiskové barvy a laky (případně funkční materiály). Důvodem je nutnost průchodu inkoustu tenkými tryskami tiskové hlavy, z nichž jsou vysokou rychlostí vypuzovány malé kapky. Důležitý je také vliv viskozity na tvar a rozprostírání kapek inkoustu při dopadu na potiskovaný povrch [6]. Obvykle má UV zářením tvrditelný inkoust v tiskové hlavě viskozitu 10–15 mPa·s při pracovní teplotě 40 °C [7].

Hlavní typy inkoustů jsou vodové, rozpouštědlové, tavné a UV/EB tvrditelné. Inkousty mohou existovat ve formě hybridů (nejčastěji kombinace rozpouštědlové/vodové barvy s UV vytvrzováním, vodové s přídavkem rozpouštědel). Existují také olejové inkousty nebo tekuté tonery, ale jejich použití je omezené [8].

Tavné inkousty (barvy a laky) se působením teploty převádějí z pevné podoby do kapalného stavu bezprostředně před tiskem, jejich výhodami je velmi rychlé schnutí (ztuhnutí), ekologický proces tisku, velká opacita a vhodnost aplikace na neporézní materiály. Na druhou stranu mají malou trvanlivost a nízkou odolnost vůči poškrábání. Rozpouštědlové inkousty jsou hodně používaný typ pro tisk velkých formátů díky stálosti a dobré kvalitě obrazu, kompatibilitě

s různými substráty a rychlému schnutí. K nevýhodám patří používání rozpouštědel a s tím spojená opatření likvidace škodlivých výparů, dále také rychlé schnutí, které může způsobit znehodnocení tiskové hlavy, a proto je potřeba provádět pečlivou údržbu tiskového stroje. Vodové inkousty jsou používány především v kompaktních tiskárnách, a to vzhledem ke své bezpečnosti a relativně nízké ceně. Avšak vodové barvy se mohou používat pouze na pórovité nebo upravené substráty a mají nižší barevnou stabilitu obrazu [3].

UV zářením tvrditelné inkousty se používají v mnoha aplikacích: velkoformátový tisk, obalový tisk, potisk plastových substrátů, lakování, speciální efekty na tiskovinách apod. UV zářením tvrditelné systémy obvykle neobsahují VOC (tzn. těkavé organické látky z angl. volatile organic compound), maximálně v jednotkách procent a v průběhu polymerace tak nedochází k uvolňování těkavých látek. Veškeré složky přítomné v původní formulaci zůstávají ve filmu i po vytvrzení, což snižuje nároky na bezpečnost práce a zpracování odpadů [9]. Další předností UV vytvrzování je velmi rychlý průběh reakce za pokojové teploty (u radikálové polymerace jsou to zlomky vteřin), a to znamená nižší energetické náklady a zjednodušení výrobního procesu. UV zářením tvrditelné inkousty jsou vhodné nejen pro potisk papírů a kartónů, ale i pro potisk substrátů s uzavřeným povrchem, což jsou např. různé polymerní fólie. Potištěný film vytvoří na povrchu pevnou vrstvu, aniž by docházelo k zapíjení kapalné složky do potiskovaného materiálu. Velkou předností UV tvrditelných inkoustů je kompatibilita s různými typy substrátů.

Na trhu je nabízený široký sortiment materiálů pro přípravu UV zářením tvrditelných systémů (monomery, oligomery, iniciátory, aditiva). Inkousty se liší svou reaktivitou, fyzikálními vlastnostmi (reologické chování, povrchové napětí, adheze k různým typům materiálů atd.), chemickými vlastnostmi a mechanickými vlastnostmi výsledného filmu. Velkou výhodou pro inkjet je stabilita kapalného inkoustu v tiskové hlavě, kdy k zasychání barvy dochází pouze expozicí záření o určitých vlnových délkách [3]. Díky vysoké rychlosti vytvrzení vytištěné vrstvy existuje možnost víceprůchodového tisku, kdy se po jednom průchodu tiskárnou nanesená vrstva částečně vytvrdí a na její povrch se může nanést vrstva další. Tímto způsobem mohou být vytištěny silné vrstvy a speciální reliéfní efekty. Určitá omezení způsobují nutnost instalace zdroje záření, migrace složek inkoustu z tištěné vrstvy, inhibice vzdušným kyslíkem, vyšší (než u některých jiných mechanismů vytvrzování) náklady na energii (výrazně se snižuje použitím LED jako zdrojů UV záření) a vyšší cena vstupních

surovin. I přes tyto nevýhody UV zářením tvrditelných barev a laků jsou výhody tohoto mechanismu vytvrzování nesporné a v současné době se dále aktivně zkoumají a vyvíjejí. Tato metoda přináší například velké výhody při potisku obalů: tisk se může provádět přímo na obaly (plastové), bez nutnosti etiket nebo vrstvy primeru pro spojení substrátu a inkoustu [7].

Electron Beam Curing (EBC), neboli vytvrzování elektronovým svazkem je alternativou UV vytvrzování, zejména pro potravinový průmysl. Přináší všechny benefity UV vytvrzování, a navíc inkousty neobsahují fotoiniciátory, které by mohly migrovat z tištěného filmu. Významnou nevýhodou jsou vyšší pořizovací náklady, ceny inkoustů, což je pro mnoho podniků hlavním omezujícím faktorem.

1.1.2 Problematika UV laků pro inkjetový tisk

Inkjet má vysoké a specifické nároky na používané tiskové barvy. Formulace inkoustů je složitá a je spojena s celou řadou komplikací, což také ovlivňuje výslednou cenu produktu. Pro používané formulace se řeší jejich stabilita při skladování a během tisku, průchod tryskami, barevnost, smáčení a přilnavost k potiskovanému substrátu [3].

V případě UV zářením tvrditelných inkoustů jsou hlavními složkami formulací:

- reaktivní monomery nebo oligomery (pojivový systém),
- fotoiniciátory polymerní reakce,
- pigmenty, barviva,
- aditiva.

Nejdůležitější, z hlediska tiskových vlastností inkoustů a mechanických vlastností výsledného vytvrzeného filmu, je vhodná volba pojiv. Monomery se volí podle požadavků kladených na výsledný film, tedy na jeho tvrdost, pružnost, přilnavost, odolnost vůči mechanickým a chemickým vlivům. Podle zdroje záření používaného pro vytvrzení, použitých pigmentů ve formulaci inkoustu (různá propustnost UV záření) a použitých monomerů/oligomerů se volí vhodný fotoiniciátor nebo kombinace fotoiniciátorů. Důležitá jsou také aditiva, protože upravují vlastnosti inkoustů, jako jsou povrchové napětí, smáčení, stabilita atd. Pro bezproblémový tisk patří mezi hlavní parametry inkoustu dynamická viskozita, povrchové napětí, rychlost vytvrzení, stabilita (při skladování, při tisku).

Jak již bylo řečeno, důležitou charakteristikou tiskových inkoustů je jejich nízká viskozita. Viskozita je veličina charakterizující vnitřní tření a schopnost kapaliny ho překonávat. Viskozita udává odpor, který kladou dvě sousední vrstvy kapaliny vzájemnému pohybu. Většina pojiv používaných pro inkjetový tisk má newtonské chování, kdy viskozita zůstává konstantní při změně tečného napětí (namáhání v tiskovém stroji). Výsledná formulace inkjetového laku však většinou vykazuje částečně viskoelastické chování [4]. Newtonské, případně mírně pseudoplastické chování lze považovat jako přednost laku. Ačkoliv ve stavu klidu může mít kapalina vyšší viskozitu, než je u inkjetu vyžadováno, během tisku a působením vyššího tečného napětí a teploty získá lak potřebnou viskozitu [3].

Teplota má významný vliv na viskozitu kapaliny, kdy v důsledku zrychlení pohybu částic při zahřátí se snižuje kohezí energie molekul, a tak dojde k výraznému poklesu viskozity. Při pokojové teplotě mohou mít inkousty viskozitu do 50 mPa·s, ale při pracovní teplotě tiskové hlavy okolo 40 °C klesá na potřebných 10–15 mPa·s [4].

Potřebné viskozity UV zářením tvrditelných inkoustů se dosahuje použitím reaktivních monomerů a iniciátorů s nízkou molekulovou hmotností. Často to znamená nutnost použití v systému méně reaktivní monomery s jen jednou nebo s málo funkčními skupinami, zkombinovat více monomerů s různou reaktivitou a vlastnostmi nebo navýšit množství iniciátorů a dalších aditiv (např. senzibilátorů).

Další komplikace způsobená nízkou viskozitou UV zářením tvrditelných inkoustů je zvýšená inhibice radikálové polymerace vzdušným kyslíkem. Do nízkoviskózních formulací kyslík snadněji difunduje a jeho reakcí s aktivními radikály vznikají nereaktivní peroxyradikály. Důsledkem může být nevytvrzená nebo jen částečně vytvrzená formulace s lepivým povrchem [10]. Existuje několik způsobů, jak omezit inhibici kyslíkem – zvýšení tloušťky filmu, zvýšení intenzity ozáření, vyšší koncentrace fotoiniciátorů, ochrannou atmosférou (dusíkovou), přidáním chemických aditiv (thiolových monomerů) nebo přidáním kationtově polymerující složky [11]. Každý z těchto způsobů má však své nedostatky, např. zvýšení množství fotoiniciátoru může způsobit malou hloubku průniku záření, nedostatečné vytvrzení spodních vrstev filmu a špatnou adhezi [10]. Nízká viskozita a chemická struktura pojiv je důvodem špatné dispergace nerozpustných částic v pojivovém systému, zejména u tiskových barev. Takový problém nastává u pigmentovaných barev, které jsou vzhledem k jejich vyšší světelné stabilitě a odolnosti žádanější než barvivové systémy. U tiskových laků však tento

problém není tak výrazný, protože iniciátory a aditiva v pevném skupenství se volí tak, aby byly dostatečně rozpustné ve vybraném systému. Navíc jsou obsaženy ve formulaci v menším množství než pigmenty.

Dalším důležitým parametrem inkjetových barev a laků je povrchové napětí. Povrchové napětí kapalin γ je síla F , která působí kolmo na délku myšleného řezu povrchem, dělená touto délkou l , a která leží v tečné rovině k povrchu v daném bodě [4].

$$\gamma = \frac{d\bar{F}}{dl} \quad (1.1)$$

Molekuly na povrchu kapaliny (cca 1 nm) mají vyšší kohezní energii a chovají se jinak než molekuly vnitřních vrstev. Kromě soudržných kohezních sil má kapalina také adhezni energii, charakterizující schopnost přilnout k povrchu jiné látky. Rozdíl těchto energií určuje, zda daná kapalina bude smáčet pevný povrch. Při vypuzování malého množství inkoustu z trysek se právě díky kohezní energii tvoří jednotlivé kapky. Kapky dopadají vysokou rychlostí na potiskované médium a při dopadu na ně působí rozprostírací síla Π :

$$\Pi = \gamma_s - \gamma_{ls} - \gamma_l \cos\theta, \quad (1.2)$$

kde γ_s je povrchové napětí pevné látky, γ_{ls} je mezipovrchové napětí na rozhraní kapaliny a pevné látky, γ_l je povrchové napětí kapaliny, θ je úhel tvořený tečnou k povrchu přisedlé kapky v bodě rozhraní kapalina/atmosféra/pevná látka a povrchem pevné látky [12].

Čím vyšší je rozprostírací koeficient, tím lépe kapalina smáčí povrch a z Rovnice 1.2 je zřetelné, že na to má přímý vliv rozdíl povrchového napětí kapaliny (inkoustu) a pevné látky (potiskovaného média). Pro nízkoviskózní kapaliny se povrchové napětí měří v jednotkách mN/m a pro bezproblémový tisk by minimální rozdíl mezi γ_s a γ_l měl činit 10 mN/m [12]. Ale ani splnění této podmínky nezaručuje dobrou přilnavost vrstvy inkoustu na potiskovaný materiál, protože na to má významný vliv polární složka povrchového napětí a struktura povrchu potiskovaného materiálu (poréznost, hladkost). Na rozdíl od viskozity se povrchové napětí jen málo mění v závislosti na teplotě, většinou nepatrně klesá při zahřívání [13].

Povrchové napětí UV laků určuje zejména použitý pojivový systém (monomery a oligomery) a aditiva pro úpravu povrchového napětí. UV laky mají poměrně dobrou smáčecí schopnost, organická pojiva mají relativně nízké povrchové napětí (okolo 30–40 mN/m). Pro srovnání –

voda má povrchové napětí 72 mN/m. Tisk na pórovité papírové substráty je poměrně bezproblémový, kdežto potisk polymerních fólií a plastů je hodně náročný. Povrchové napětí běžně používaných plastů má často hodnotu 30–40 mN/m (polyethylen, polyvinylchlorid polystyren). Proto se pro dodatečné snížení povrchového napětí inkoustu do formulace inkoustu přidávají povrchově aktivní látky (surfaktanty, smáčedla), které jsou schopné znatelně ovlivnit smáčení a adhezi. Dalším způsobem, jak zabezpečit dobrou adhezi, je úprava povrchu potiskovaného média, které jsou zmíněné v kapitole 1.6.

Významným parametrem kvality inkjetových barev a laků je stabilita systému. Tím se rozumí jak skladovatelnost formulace, tak její chování v průběhu tisku. Stabilita během skladování znamená, že všechny vlastnosti systému zůstávají stálé po dobu delšího časového intervalu. Při absenci nerozpustných pevných částic (pigmentů) v inkoustu, jako v případě tiskových laků, mohou nastat následující problémy: částečná polymerace zářením tvrditelných laků, rozdělení fází (např. vytvoření sraženiny z důvodu skladování při nízké teplotě a změně rozpustnosti), interakce s materiálem nádoby při její špatné volbě [3]. Zahájením polymerizační reakce UV laku během skladování vznikají oligomery/polymery, které zvyšují viskozitu kapaliny, což může vést k vážnému problému při tisku a průchodu inkoustu tiskovou hlavou. Proto u tohoto typu inkoustu může být počáteční viskozita nižší než kritická viskozita pro použití v tiskovém stroji. Kromě toho se do formulace, zejména do kationtově polymerujících systémů, přidávají stabilizátory neboli inhibitory předčasné polymerace, která by mohla nastat během zpracování, používání i skladování účinkem nežádoucího světla, atmosférického kyslíku a tepelné energie. Nejčastěji používané inhibitory předčasné kationtové polymerace jsou terciární aminy a pro radikálovou polymeraci např. hydrochinony. K různým typům UV laků se také přidávají světelné stabilizátory, antioxidanty a antiozonanty.

Jedním z dalších problémů, který se u nízkoviskózních inkoustů může objevit, je pění kapaliny. Řeší se to přidáním anti-surfaktantů s různými mechanismy působení [3].

Výhodou UV zářením tvrditelných inkoustů je nepřítomnost odpařujících se komponent (vody, rozpouštědel), což přináší možnost nechávat inkoust v tiskové hlavě delší čas bez rizika jeho zaschnutí.

1.2 Radikálová a kationtová polymerace

Zářením iniciovaná polymerace je proces síťování reaktivních monomerů (či oligomerů) za pomoci příslušných iniciačních látek. Podle mechanismu polymerace reakce se dělí na radikálovou, kationtovou, aniontovou a hybridní.

Radikálová polymerace je založena na rozpadu fotoiniciátorů na volné radikály, které následně reagují s dvojnými vazbami akrylátových nebo methakrylátových funkčních skupin monomerů nebo oligomerů. Podle mechanismu rozpadu existují dva druhy radikálových fotoiniciátorů – Typ I a Typ II. U Typu I je karbonylová skupina iniciátoru působením záření excitovaná do tripletového stavu, ze kterého se tvoří reaktivní radikál rozpadem molekuly (Norrishovo štěpení Typu I). Příkladem jsou acetofenony, benzylketaly, benzoin a jejich deriváty. Rychlost iniciační reakce iniciátorů Typu I je obecně větší, ale absorpce krátkovlnného záření bývá omezujícím faktorem pro některé aplikace. Iniciátory Typu II absorbují UV záření včetně blízké viditelné UV oblasti. U iniciátorů Typu II dochází k excitaci fotoiniciátorů stejným způsobem jako u Typu I, ale dodaná energie nestačí na štěpení vazby, proto je v systému přítomen tzv. koiniciátor – donor vodíku (např. terciární amin, ether, ester, thiol), který reaguje s excitovaným iniciátorem za vzniku radikálu. Jako iniciátor Typu II slouží deriváty aromatických ketonů: benzofenon, thioxanton [14; 15].

Při kationtové polymeraci vznikají působením UV záření z fotoiniciátorů Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny. Vzniklý proton pak reaguje s monomery nebo oligomery a způsobuje otevírání epoxidového nebo oxetanového kruhu (nejčastější reaktivní funkční skupiny kationtové polymerace) nebo rozpad dvojně vazby vinyl etheru – tím se zahajuje řetězová polymerizace. Jako iniciátory se převážně používají oniové (diaryliodoniové, triarylsulfoniové) soli, které tvoří dostatečně silné protické kyseliny pro rychlou polymerační reakci. Vlastnosti výsledného filmu se liší od radikálově polymerujících systémů, kdy kationtově polymerující systémy vykazují obecně lepší adhezi k různým typům potiskovaných substrátů. Kationtově polymerující systémy jsou málo toxické, mají schopnost poexpozičního dotvrzení, tzv. živá polymerace, kdy reaktivní centra zůstávají aktivní i po ozáření filmu a síťovací reakce může probíhat i dlouho po jejím zahájení (i několik dnů). Na proces vytvrzování mají negativní účinek bazické látky (aminy, vzdušná vlhkost) přítomné ve formulaci nebo v atmosféře, kdy jejich reakcí s iniciačními kyselinami dochází k inhibici síťovací reakce [14].

Největší uplatnění v oblasti polygrafie má radikálová polymerace. K jejím výhodám patří vysoká rychlost vytvrzování, široká nabídka komerčně dostupných reaktivních monomerů, oligomerů a fotoiniciátorů, nižší cena vytvrzovaných formulací oproti systémům polymerujícím kationtovým mechanismem. Na druhou stranu kationtová technologie se jeví jako perspektivní řešení některých problémů vyskytujících se při radikálové polymeraci [16].

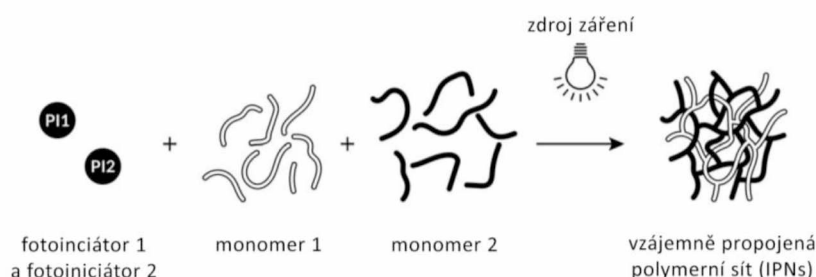
1.3 Hybridní polymerace

Hybridní radikálově/kationtově polymerující systémy se vyvinuly ve snaze překonat některá omezení jednotlivých druhů polymerace. Podle četných studií (uvedených dále v textu) dokáže hybridní polymerace snížit některé negativní efekty jednotlivých polymeračních mechanismů a kombinuje jejich výhody [10]. V porovnání s kationtovými systémy se hybridní systémy rychleji vytvrzují, mají vyšší chemickou odolnost, širší nabídku složek při sestavení formulací [9], snižuje se inhibiční efekt hydroxylových skupin [10]. Zároveň mají oproti čistě radikálově polymerujícím systémům menší objemovou deformaci [17], lepší adhezi [9], větší flexibilitu a sníženou citlivost na vzdušný kyslík [10; 18]. V sérii výzkumů Decker a kolektiv [19; 20; 21] potvrzují snížení inhibičního efektu vzdušného kyslíku v hybridních formulacích a jako možnou příčinu uvádí zvýšení viskozity formulace během kationtové polymerace, která snižuje průnik kyslíku do hloubky vytvrzovaného filmu.

Radikálově kationtová polymerace funguje na principu současné polymerace oběma mechanismy a ve výsledku vznikají nové typy polymerů IPNs – interpenetrující polymerní sítě (Interpenetrating Polymer Networks) [18; 22] (na Obr. 1 je znázorněn princip jejich tvorby), nebo blokové kopolymerní sítě [23; 24]. Formulace hybridního laku se skládá ze dvou typů monomerů (radikálových a kationtových), fotoiniciátorů pro oba typy reakcí a aditiv (surfaktanty, stabilizátory, senzibilátory atd.).

Pro UV zářením iniciovanou hybridní polymeraci se používají kombinace komerčně dostupných kationtových a radikálových fotoiniciátorů (kapitola 1.2) nebo hybridní iniciátory schopné zahájit oba mechanismy polymerace [25]. V některých případech dochází ke zvýšení efektivity fotoiniciátorů při jejich použití v hybridních systémech. Například některé oniové soli (arylsulfoniová sůl) se během fotolýzy rozpadají jak na volné radikály, tak na Brønstedovy kyseliny a tím se aktivuje kationtová a zároveň radikálová polymerační reakce [9].

Pro hybridní systémy je vhodná většina komerčně dostupných radikálových a kationtových reaktivních monomerních/oligomerních poživ. Díky tomu existuje možnost ovlivnění vlastností výsledného filmu pomocí kombinace vhodných poživ s odlišnými vlastnostmi v různých poměrech [16]. Existují také tzv. hybridní monomery, jejichž molekuly obsahují jak radikálově, tak kationtově polymerující funkční skupiny, při použití konkrétního typu fotoiniciátorů polymerují oběma mechanismy současně. Mezi hybridní pojiva patří například: glycidylmethakrylát, glycidylvinylether, butadienmonoxid [26], vinyloxyethoxyethyl (meth)akrylát [27], epoxy-cyclohexyl-methyl methakrylát [10].



Obr. 1: Hybridní polymerace se vznikem IPNs [16]

Při kombinaci některých poživ dochází k vzájemnému ovlivnění průběhu obou typů polymerací. Například použití divinyl etheru polymerujícího kationtovým mechanismem zároveň urychluje radikálovou polymeraci akrylátů. V průběhu kationtové polymerace je vinyl ether zároveň ochotným donorem vodíku a zvyšuje produkci reaktivních radikálů aryl sulfoniového iniciátoru, který iniciuje radikálovou polymeraci akrylátů [9]. Pozitivní vliv může mít také přidání oxetanového pojiva do systému, které napomáhá polymeraci glycidyl etherů a zároveň může sloužit díky nízké viskozitě oxetanů jako ředidlo a snižovat viskozitu polymerujících systémů [16]. Dále pak při hybridní polymeraci vícefunkčního akrylátu s oxetanem napomáhá malý přídavek epoxidového pojiva zkrátit indukční periodu oxetanu, a tím zvýšit rychlost polymerace [28].

Při formulaci hybridně polymerujících systémů je třeba také dbát na typ používaného akrylátového pojiva a poměr radikálových/kationtových poživ. Bylo zjištěno, že akryláty obsahující etherové nebo uretanové funkční skupiny negativně ovlivňují polymeraci epoxidu při vyšším molárním poměru akrylátu k epoxidu. K tomu dochází v důsledku zadržování

protonů generovaných kationtovým fotoiniciátorem, aminovými a karbonylovými skupinami uretanů, které mají výrazně bazický charakter [29].

Komplikace, která může vzniknout při radikálově-kationtové polymeraci, je také snížení dosaženého stupně konverze kationtově polymerujících složek systémů způsobené rozdílem rychlostí těchto reakcí. Radikálová polymerace má velmi krátkou indukční periodu a téměř hned po ozáření se vytváří polymerní síť, která omezuje mobilitu kationtově polymerujících složek, které reagují až po určité době od zahájení iniciace [17]. To ale nemusí mít vliv na výslednou kvalitu polymerní vrstvy a při celkovém propojení polymerních sítí může být vytvrzení dostačující.

1.4 Zdroje záření

Pro zahájení polymerační reakce musí být vrstva UV zářením tvrditelného inkoustu nejprve ozářena (nejčastěji UV zářením). Ultrafialové záření je vysokoenergetické záření o vlnových délkách v oblasti 40–400 nm a může být rozdělené do 4 typů [9]:

- Vakuové UV (VUV): 40–200 nm
- UV-C: 200–280 nm
- UV-B: 280–315 nm
- UV-A: 315–400 nm

VUV oblast se nepoužívá pro vytvrzování zářením, a to z toho důvodu, že je absorbováno křemičitým sklem používaným pro výrobu rtuťových výbojek, molekulami vzduchu a také kvůli malé hloubce průniku tohoto záření do vytvrzované látky [9].

Pro zahájení polymerace je nutný výkonný zdroj UV záření. Prozatím nejvíce používaným zdrojem UV záření v polygrafickém průmyslu zůstává středotlaká rtuťová výbojka, kdy tlak uvnitř výbojky je $1,33 \times 10^4$ – $1,33 \times 10^6$ Pa. Výbojka představuje uzavřenou trubici ze žáruvzdorného křemičitého skla, uvnitř které je argonová atmosféra a menší množství kapalné rtuti. Na obou koncích trubice jsou umístěné wolframové elektrody, mezi nimiž se zapojením do obvodu vytvoří obloukový výboj. Atomy par rtuti jsou excitovány srážkami s elektrony procházejícími mezi elektrodami. Při návratu excitovaných atomů na svou původní energetickou hladinu se vyzařuje UV, viditelné a infračervené záření [30]. Tento zdroj má polychromatické záření s širokým emisním spektrem v rozsahu od VUV oblasti do infračervené

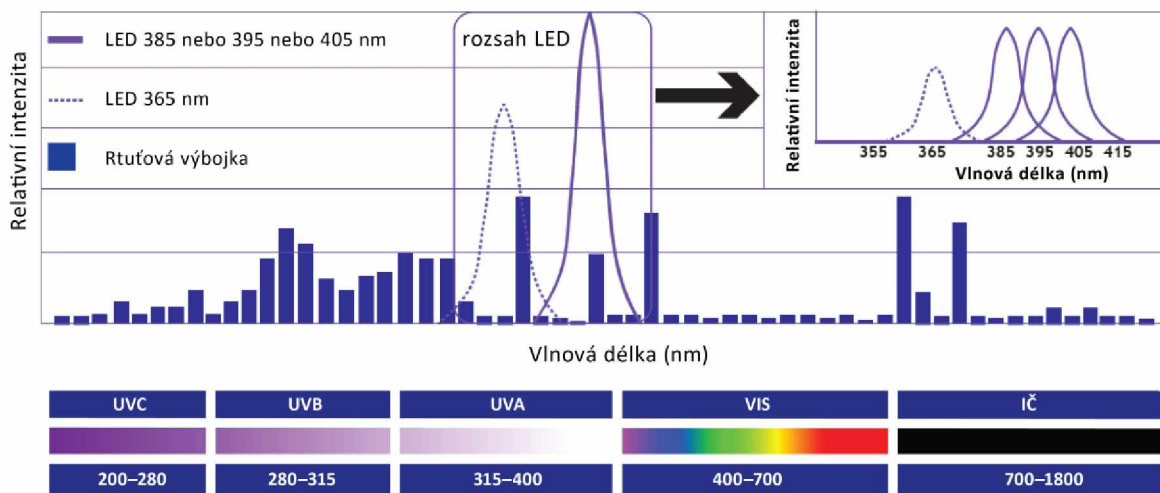
oblasti (Obr. 1). Pro vytvrzování barev a laků jsou důležité emisní pásy v UV a blízké viditelné části spektra. Jedná se zejména o emisní pásy s maximy 254, 313, 366, 404 a 436 nm [14]. Středotlaká rtuťová výbojka má největší energetický pík vyzařování při vlnové délce 365 nm a vysokou intenzitu vyzařování v UV-A a UV-B oblastech, ve kterých je schopná absorbovat většina komerčně dostupných fotoiniciátorů, což je jedním z důvodů jejího širokého použití. Rtuťové výbojky jsou výkonné a jsou schopné za krátkou dobu produkovat dostatečnou dávku ozáření pro vytvrzení barvových/lakových filmů. Tato vlastnost je v polygrafickém průmyslu důležitá, protože vytvrzení barev a laků probíhá většinou ve velkých rychlostech (u rotačních strojů běžně 60 m/min i více). Nedostatkem rtuťových výbojek je emise záření v infračervené oblasti, nutnost chlazení výbojek a dbaní zvýšené opatrnosti při potisku tepelně citlivých materiálů (např. polymerních fólií). V průběhu vytvrzování se také vlivem emise krátkovlnného UV záření tvoří zdraví škodlivý ozon a je nutno ho odsávat. Další komplikací při použití těchto zdrojů záření je pozvolný náběh, kdy výbojka dosáhne plného výkonu až po několika minutách od jejího zapnutí. Při vypnutí výbojky ji nelze okamžitě znova zapnout. Z dlouhodobého hlediska používání výkon výbojek s časem klesá, a to nerovnoměrně v různých oblastech spektra.

V roce 2009 byla japonskou společností Komori prezentovaná tisková technologie H-UV, která dokáže eliminovat některé nedostatky UV vytvrzování. Princip H-UV technologie je založen na tom, že používá spektrum vlnových délek 250–450 nm. Tak se vyhýbá kratším vlnovým délkám, jejichž působením vzniká ozon a z velké části dochází i k eliminaci tvorby tepla [31]. Zdrojem záření jsou zde středotlaké rtuťové výbojky dopované železem, které způsobuje posun emisního spektra k delším vlnovým délkám.

Se zavedením na trh světlo emitujících diod (LED) vyzařujících v UV a blízké viditelné části spektra (UV LED) našel tento zdroj také širší uplatnění v polygrafii jako perspektivní náhrada konvenčních rtuťových výbojek. Při zavedení na polygrafický trh měli UV LED intenzitu vyzařování $1,1 \text{ watt/cm}^2$ v dnešní době dosahuje 24 watt/cm^2 [32].

Použití UV LED místo rtuťových výbojek sebou nese výhody ekologické, energetické a provozní. Mezi hlavní výhody UV-LED patří nižší spotřeba elektrické energie, dlouhá životnost (až 20000 hodin), okamžité zapnutí/vypnutí zdroje, UV LED neemitují IČ záření, neobsahují rtuť a při používání nedochází ke vzniku ozonu. Mezi nevýhody patří zejména celkově nižší výkon UV-LED, který se zatím nevyrovnal rtuťovým výbojkám. Absence

vyzařování v UV-C oblasti, podporující povrchové vytvrzení polymerních vrstev, zvyšuje inhibici polymerace akrylátů vzdušným kyslíkem [32]. Jejich nevýhodou je také vyzařování pouze v úzké oblasti spektra (šíře emisního pásu je přibližně 20 až 30 nm) viz Obr. 2, což omezuje možnosti volby fotoiniciátorů absorbujících záření ve stejné oblasti. Pro UV vytvrzování se v současné době používají UV-LED s emisními maximy 365, 385, 395 a 405 nm [33]. V polygrafii jsou nejpoužívanější UV-LED s emisním maximem 395 nm. UV-LED s maximem 365 nm mají zatím výrazně vyšší cenu a nižší intenzitu vyzařování [32].



Obr. 2: Emisní spektra zdrojů UV záření [34]

1.5 FTIR

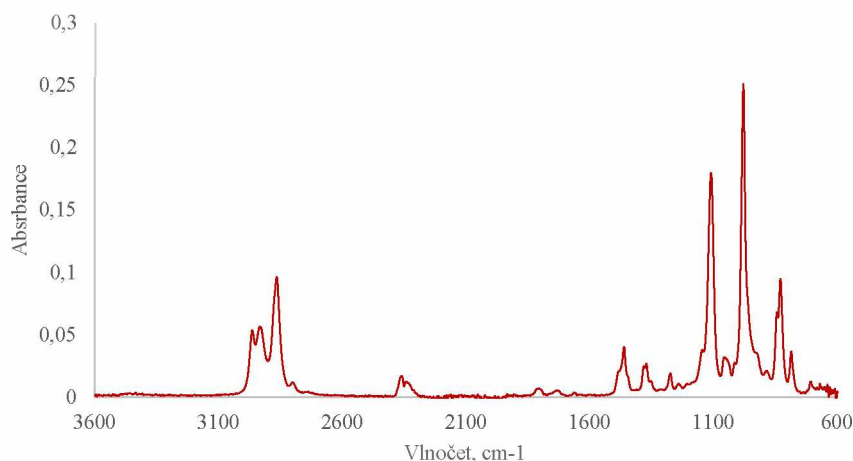
Pro studium vlastností UV záření vytvrzovaných tenkých polymerních vrstev se převážně používá Ramanova spektroskopie [35], UV–VIS spektroskopie (Ultraviolet–visible) [25], FTIR spektroskopie (Fourier-transform Infrared Spectroscopy) [36], RT-FTIR spektroskopie (Real Time Fourier-transform Infrared Spectroscopy) [21]. V práci byla použita metoda Infračervené spektroskopie s Fouriřovou transformací.

FTIR je absorpční molekulová rotačně-vibrační spektroskopie. Funguje na principu interference infračerveného záření a vibračních pohybů jednotlivých částí molekul měřené látky. Převážně se používá střední infračervená oblast spektra (mid infrared, MID) která zahrnuje vlnové délky od 2,5 do 25 μm (odpovídá vlnočtu 4000–400 cm^{-1}) [37]. Zejména

v oblasti 4000–625 cm^{-1} odpovídá frekvence záření vibračním frekvencím vazeb v organických sloučeninách [38].

Charakteristické pásy funkčních skupin molekuly odpovídají buď valenčním vibracím (změna délky vazeb při vibraci) nebo deformačním vibracím (změny valenčních úhlů). Valenční vibrace se nejčastěji vyskytují v oblasti 4000–1500 cm^{-1} , oblast deformačních vibrací je 1500–500 cm^{-1} . Takovéto rozdělení nemá ostrý charakter a oblasti se vzájemně překrývají [37].

Při dopadu IČ záření na měřený vzorek vazby molekul absorbují záření s frekvencí shodnou s jejich vlastní vibrační frekvencí. Podmínkou pro absorpci záření je změna dipolmomentu při vibraci. V důsledku absorpce záření se zvyšuje amplituda vibrace a tato změna je zachycená infračerveným spektrometrem (nejčastěji jako závislost absorbance nebo transmitance na vlnočtu). Absorpce záření probíhá také za rotace vazeb, což ovlivňuje tvar absorpčních pásů, které pak mají tvar křivky s ostrými píky místo úzkých čárových pásů [38]. Ukázka infračerveného spektra organické látky je uvedena na Obr. 3.



Obr. 3: Infračervené spektrum oxetanového pojiva S-221

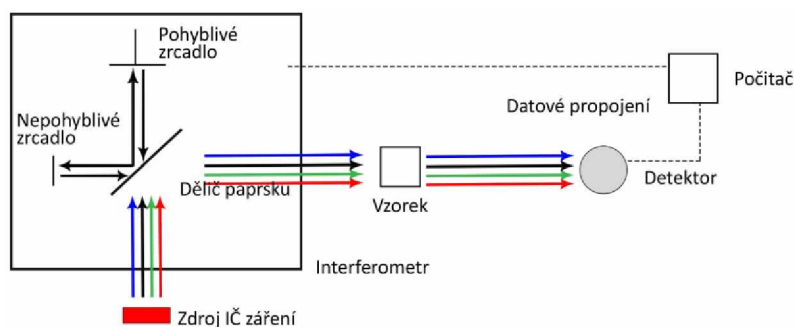
Frekvence vibrace každé funkční skupiny jsou dané silou vazby, geometrií molekuly a hmotností propojených atomů. Tím pádem se charakteristické pásy vibrací funkčních skupin vyskytují ve spektrech v určitých konkrétních oblastech. Podle polohy, symetrie, velikosti pásu lze odvodit přítomnost konkrétních vazeb nebo je naopak vyloučit. V menší míře mohou polohu pásů ovlivnit další faktory, jako jsou vazby vodíkovým můstkem, resonance, přesun elektronů apod. [38]. Oblasti umístění charakteristických pásů jednotlivých funkčních skupin lze dohledat

v digitalizovaných knihovnách infračervených spekter. Absorpční pásy v intervalu 4000–1500 cm^{-1} odpovídají funkčním skupinám, v rozmezí 1500–400 cm^{-1} se nacházejí pásy charakteristické pro molekulu jako celek (nazývané jako oblast „otisku palce“) [37].

Metodou IČ spektroskopie se mohou proměřovat vzorky ve všech skupenských stavech. Obecně lze rozdělit měření IČ spekter na metody transmisní a reflexní, používané u různých typů vzorků. Reflexní techniky měření [37]:

1. Metoda zrcadlového odrazu (SR, Specular Reflection) je nedestruktivní reflexní metoda založená na zrcadlovém odrazu na povrchu vzorku. Je vhodná pro měření odrazových/absorpčních spekter tenkých filmů na zrcadlové podložce.
2. Metoda difuzní reflexe (DRIFTS, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) – nedestruktivní metoda vhodná především pro měření pevných vzorků. Hlavní výhodou této metody je možnost měření malých množství těžko zpracovatelných materiálů.
3. Metoda zeslabené totální reflexe (ATR, Attenuated Total Reflectance) – metoda, která využívá jednoduchého či vícenásobného vnitřního odrazu IČ paprsku v hranolu (optická destička). Jde o techniku vhodnou pro silně absorbující viskózní kapalné vzorky, gely, polymerní vrstvy a prášky. Hranol se vyrábí z materiálu s vysokým indexem lomu (germánium, křemík, diamant apod.).

Starším typem přístroje pro měření infračervených spekter byly disperzní spektrofotometry, které měly řadu nedostatků (např. časová náročnost, komplikace při měření pevných vzorků, vysoký podíl šumu). S vývojem výpočetní techniky došlo k použití Fourierovy transformace (FT) pro infračervenou spektroskopii. FTIR spektrometry pracují na principu interference spektra, měří interferogram polychromatického svazku po průchodu vzorkem a pomocí inverzní FT se interferogram převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnočtové. Hlavními výhodami jsou vysoká rychlost měření, vyšší citlivost přístroje a menší šum. Základními částmi FTIR spektrometru jsou zdroj záření, interferometr, prostor pro umístění vzorku, detektor, zesilovač, analogovo-digitální převaděč a počítač [39]. Schéma FTIR spektrometru je uvedeno na Obr. 4.



Obr. 4: Schéma FTIR spektrometru s Michelsonovým interferometrem

1.6 Mechanické vlastnosti tiskových laků

Vytvrzená tenká vrstva tiskové barvy nebo laku podléhá mechanickému namáhání během zpracování a následného používání produktu. V současné době se neustále zvyšuje tisková rychlost a rychlost zpracování zakázek, potištěný povrch musí být odolný vůči namáhání při výrobě a zachovat své vlastnosti během celé doby životnosti produktu. Pro hodnocení kvality tenkých vrstev tiskových barev a laků z hlediska mechanických vlastností se používají různé typy zkoušek. Parametry mechanické odolnosti vytištěných barvových a lakových filmů nejsou přesně stanovené žádnými oficiálními normami, užité vlastnosti jsou však nesmírně důležité pro výrobce i zákazníka. Proto se kvalita vytvrzených tenkých filmů musí testovat a jednou z možností je adaptace norem používaných pro nátěrové hmoty. Mezi základní mechanické vlastnosti, které se hodnotí u tiskových vrstev, patří přilnavost (adheze), tvrdost a pružnost.

Přilnavost představuje adhezní sílu mezi vrstvami vytvrzeného filmu a tiskového substrátu. Může se volit jeden nebo více způsobů testování:

- Odrhová zkouška přilnavosti (peel test): příklad normy – [40]. Principem je aplikace lepicí pásky o definovaných vlastnostech a po jejím stržení se testuje jaké množství barvy/laku na pásce ulpí.
- Mřížková zkouška: příklad normy – [41]. Na zkušebním vzorku se vytváří mřížka proříznutím nátěru na podklad. Vizualně se hodnotí přilnavost nátěru v místech řezu.
- Zkouška ohybem: příklad normy – [42]. Měřením se zjišťuje adheze nátěru při ohnutí pružného podkladu.

Důvody špatné adheze UV inkoustu jsou převážně smrštění tiskové vrstvy během vytvrzení nebo špatné smáčení povrchu při nedodržení podmínek smáčení potiskovaného materiálu (především u plastových substrátů).

Povrch polymerních potiskovaných materiálů je tvořen převážně nepolárními molekulami, což má za následek nízké povrchové napětí. Pro zlepšení smáčení se do formulace inkoustů přidávají aditiva pro snížení povrchového napětí (surfaktanty) a/nebo potiskovaný materiál podléhá chemické úpravě, úpravě korunou, plazmou nebo plamenem, mechanické abrazi, nanesení primeru, čištění povrchu rozpouštědly za účelem zvýšení jeho povrchového napětí [43]. Je třeba brát ohled na omezenou trvanlivost povrchových úprav pevných látek. Většinou se efekt zachovává maximálně do několika měsíců v závislosti na druhu ošetření.

Smrštění tiskové vrstvy při vytvrzování UV inkoustů je způsobeno náhradou slabších Van der Waalových sil za silnější a kratší kovalentní vazby mezi uhlíky různých monomerních jednotek, a to zejména v radikálově polymerujících pojivech [43].

Testování adheze je podrobně popsáno např. A. Firasem [43] a B. Duncanem [44], a v závěrečné diplomové práci H. Havlátové [45].

Tvrдость vrstvy vytvrzeného filmu určuje jeho odolnost vůči poškrábání, úderům a dalším mechanickým namáháním. Primárně se definuje použitým pojivovým systémem. Výrobci často uvádějí u každého konkrétního produktu monomeru či oligomeru některé jejich vlastnosti, včetně tvrdosti po vytvrzení [46]. Známými metodami testování jsou:

- Tužková metoda: příklad normy – [47]. Jedná se o schopnost nátěru odolávat vtažení hrotu tužky do povrchu nátěrového filmu.
- Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla: příklad normy – [48]. Kyvadlo spočívající na povrchu vzorku se uvádí do pohybu a měří se doba, za kterou se zmenší amplituda výkyvu.

Obecně mají větší výslednou tvrdost radikálově polymerující pojiva, kationtově polymerující pojiva bývají pružnější, proto je také výhodné kombinovat několik druhů pojiv s různými vlastnostmi. Důležité rovněž je dodržování technologie vytvrzení. Změna dávky ozáření či rychlosti vytvrzování může mít za následek změnu mechanických vlastností filmu.

Pružnost je schopnost materiálu reagovat na deformaci, záleží na složení formulace laku, dodržování podmínek skladování, tisku a vytvrzení. Pro zvýšení pružnosti se do systému přidávají zvláčňovadla. Pružnost je možné hodnotit při zkouškách tvrdosti a přilnavosti nátěru podle vzhledu a vlastností filmu.

2 Experimentální část

2.1 Experimentální materiály

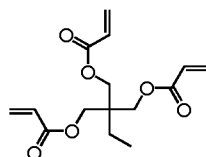
2.1.1 Filmotvorné látky

Filmotvorné látky (radikálově a kationtově polymerující funkční monomery) byly vybrány na základě studia odborné literatury a výzkumných prací s ohledem na dostupnost komponent a jejich vlastností.

Radikálově polymerující monomery

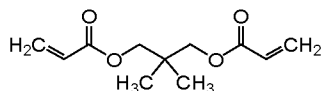
Pro základní formulace hybridních laků byly použity akrylátové monomery s různou funkčností:

TMPTA – trimethylolpropan triakrylát (Obr. 5). Třífunkční akrylátový monomer s vysokou reaktivitou, mechanickou a chemickou odolností a vysokou tvrdostí zpolymerovaného filmu [49]. Je široce používán v přetiskových lacích a nátěrech, je schopný také snižovat viskozitu UV zářením polymerujících systémů [32].



Obr. 5: Strukturální vzorec TMPTA

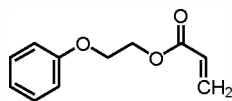
NPGPDA – propoxylovaný neopentyl glycol diakrylát (Obr. 6). Nabízí kompromis mezi pružností filmu a tvrdostí, při nízké viskozitě má zároveň poměrně vysokou reaktivitu [50]. Používá se pro přípravu UV a EB zářením vytvrzovaných nátěrů, inkoustů a lepidel. Má nízkou viskozitu, dobrou adhezi a flexibilitu, malou smršťivost [51]. Nemá toxický efekt a nezpůsobuje závažné podráždění kůže [52].



Obr. 6: Strukturální vzorec NPGPDA

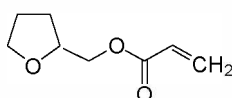
POEA – fenoxetyl akrylát (Obr. 7). Jednofunkční akrylátový monomer, má nižší reaktivitu, ale zároveň dobrou adhezi na plasty a jiné typy povrchů a velmi vysokou (pro

akrylátová pojiva) flexibilitu vytvrzeného filmu [49]. Je doporučován pro použití v inkjetových inkoustech [53].



Obr. 7: Strukturální vzorec POEA

THFA – tetrahydrofurfuryl akrylát (Obr. 8). Nízkoviskózní jednofunkční cykloalifatický akrylátový monomer s dobrou adhezí, rozpustností a chemickou odolností vytvrzeného filmu [54]. Má velmi dobrou adhezi k plastovým materiálům a doporučuje se pro použití v inkjetových inkoustech [55].



Obr. 8: Strukturální vzorec THFA

Akrylátové a methakrylátové monomery jsou obecně nepoužívanějším druhem radikálově polymerujících poživ díky jejich vysoké reaktivitě, dosažení vysokých stupňů konverze a širokých možností úpravy struktury. Na trhu jsou zastoupené v mnoha modifikacích, schopných produkovat polymery s odlišnými vlastnostmi.

V případě reaktivních akrylátových monomerů má velký význam jejich funkčnost. L. Burak ve své práci [50] prokazuje, že funkčnost monomeru je přímo spojena s takovými základními vlastnostmi polymerujících systémů jako viskozita, stupeň (povrchového) vytvrzení, chemická a mechanická odolnost, tvrdost a flexibilita.

Z nabídky dostupných poživ pro danou studii byla volena přednostně pojiva nízkoviskózní, s nízkým povrchovým napětím, s přijatelnou reaktivitou a pružností vytvrzeného filmu. Tyto vlastnosti základních poživ, vybraných pro experiment jsou shrnuté v Tab. 1.

Tab. 1: Vlastnosti základních radikálově polymerujících poživ uvedené výrobci

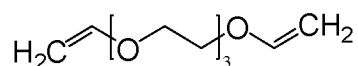
Pojivo	Molární hmotnost, [g/mol]	Reaktivita	Flexibilita
TMPTA [49]	300	vysoká	střední
NPGPDA [54]	252	vysoká	vysoká
POEA [49]	190	střední	vysoká
THFA [54]	156	střední	vysoká

Kationtově polymerující monomery

Nejčastěji používané pro radikálově kationtové hybridní systémy jsou kombinace poživ vinyl ether/akrylát a epoxid/akrylát popsané v řadě odborných prací [10; 18; 23; 27; 35; 56]. Oxetan je další reaktivní pojivo, vyvinuté pro kationtovou polymeraci. Strukturně je čtyřčlenným cyklickým etherem a jeho polymerace probíhá za otevření oxetanového kruhu. Oxetany mají vysokou reaktivitu a bylo potvrzeno jejich efektivní využití v hybridních systémech [57; 58; 59]. Oxetany dále účinně snižují viskozitu formulace a napomáhají vytvrzení glycidyl etherů [60].

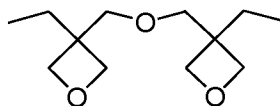
Jako kationtově polymerující pojiva byla zvolena:

DVE-3 – triethylenglycol divinyl ether (Obr. 9). Nizkoviskózní reaktivní vinyl etherové pojivo. Dobře rozpouští fotoiniciátory typu oniových solí a má vysokou pružnost vytvrzeného filmu [61]. Vhodné pro vytvrzování UV-LED [16].



Obr. 9: Strukturní vzorec DVE-3

S-221 (DOX) – dioxetanyl ether (Obr. 10). Monomer se dvěma reaktivními oxetanovými funkčními skupinami. Je dobře mísitelný, má vysoký stupeň zesítení. Vytvrzený film má vysokou pružnost a chemickou odolnost [62].



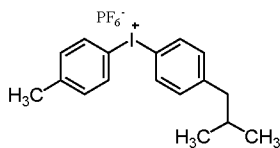
Obr. 10: Strukturní vzorec S221

2.1.2 Fotoiniciátory

Iracure 250

Pro zahájení kationtové polymerace ve formulacích byl použit iniciátor Iracure 250 dodávaný společností BASF jako 75% roztok v propylen karbonátu. Strukturní vzorec iniciátoru je uveden na Obr. 11. Patří do skupiny diaryliodoniových solí, které jsou jedním z nejpoužívanějších typů fotoiniciátorů pro kationtovou polymeraci díky své termické stabilitě, rozpustnosti ve většině kationtově polymerujících poživ a účinné tvorbě reaktivních částic během fotolytické reakce [60]. Navíc, kromě aktivních iontů, tvoří volné radikály a podporuje

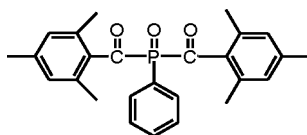
radikálovou polymeraci v hybridních systémech [19]. Absorpční maximum Irgacure 250 se nachází na 242 nm. Absorpční spektrum iniciátoru Irgacure 250 je uvedeno na Obr. 16.



Obr. 11: Fotoiniciátor Irgacure 250

Irgacure 819

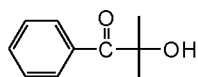
Bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-fenyl fosfin oxid (Obr. 12) je dodávaný společností BASF v podobě bílého prášku. Podle technických charakteristik je vhodný pro hloubkové vytvrzení, má vysokou reaktivitu a je citlivý v UV a v blízké viditelné oblasti spektra. Omezujícím faktorem pro použití v přetiskových lacích je žloutnutí formulace způsobené absorpcí iniciátoru v modré části viditelného záření [49]. Absorpční maxima Irgacure 819 se nachází na 295 a 370 nm (absorpční spektrum iniciátoru Irgacure 819 je uvedeno na Obr. 16).



Obr. 12: Fotoiniciátor Irgacure 819

Darocur 1173

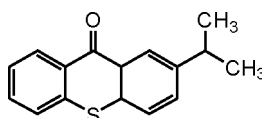
Hydroxyphenylketone (Obr. 13), dodávaný společností BASF v podobě čiré kapaliny. Jedná se o radikálový fotoiniciátor typu I. Absorbuje převážně v krátkovlnné UV oblasti spektra s maximy v 245, 280 a 331 nm, je vhodný pro vytvrzování polymerních vrstev rtuťovou výbojkou. Výrobce, společnost BASF, uvádí tento fotoiniciátor jako vysoce reaktivní radikálový fotoiniciátor s nízkým efektem žloutnutí. Je dobře kompatibilní s jinými iniciátory, včetně schopnosti Darocure 1173 částečně rozpouštět práškový iniciátor Irgacure 819. Je účinný pro povrchové vytvrzení tenkých vrstev, používá se pro přetiskové laky a je vhodný pro inkjetovou technologii [49]. Tento fotoiniciátor již byl efektivně používán v hybridních radikálově kationtových systémech [19].



Obr. 13: Fotoiniciátor Darocur 1173

ITX

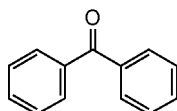
Isopropylthioxanthon (Obr. 14) je dodávaný např. firmou Sigma-Aldrich. ITX může zahájit polymerační reakci dvěma způsoby. Za prvé se jedná o iniciátor typu II, který v přítomnosti donoru vodíku se během působení vhodného záření rozpadá na reaktivní radikály schopné zahájit polyreakce akrylátů. Dále působí rovněž jako senzibilátor pro některé iniciátory, jako jsou např. jodoniové soli, a zvyšuje tak množství volných radikálů a protických kyselin vytvořených iodoniovým iniciátorem a absorbuje záření v oblasti 350–400 nm (maxima emise rtuťové výbojky) [19].



Obr. 14: Fotoiniciátor Isopropylthioxanton

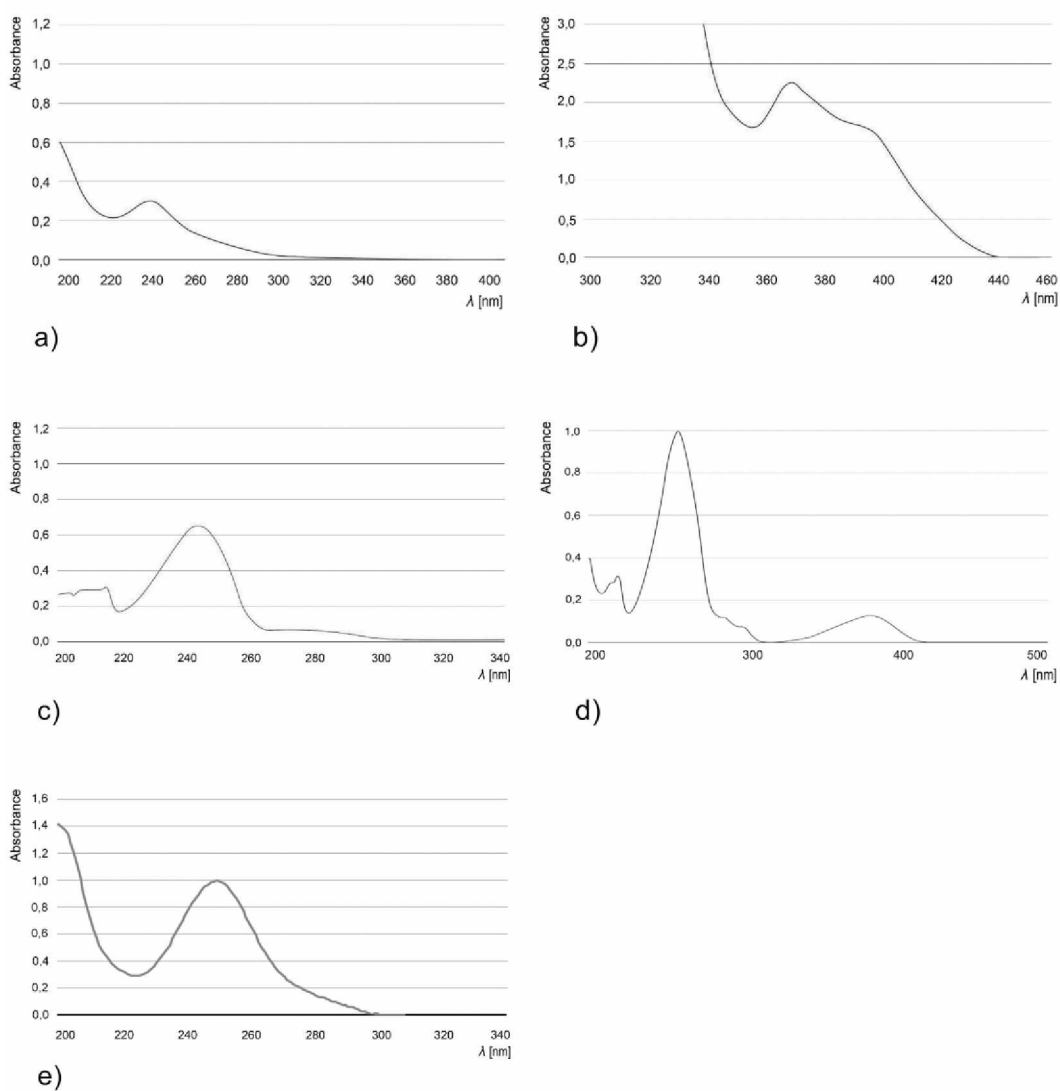
Additol BP

Benzofenon (Obr. 15) je bílá krystalická látka, dodávaná např. firmou Allnex. Jedná se o radikálový iniciátor typu II, který je vhodný pro UV zářením tvrditelné nátěry, barvy a přetiskové laky. Je dobře rozpustný a zaručuje dobré povrchové vytvrzení tenkých filmů [63]. Má malý efekt žloutnutí a nízkou inhibici kyslíkem [49]



Obr. 15: Fotoiniciátor Additol BP

Absorpční spektra všech použitých iniciátorů jsou uvedena na Obr. 16.



Obr. 16: Absorpční spektra fotoiniciátorů: a) Irgacure 250, b) Irgacure 819, c) Darocur 1173, d) ITX, e) Additol BP

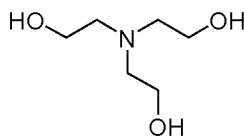
2.1.3 Aditiva

Inhibitory předčasné polymerace

Po přidání fotoiniciátorů kationtově i radikálově polymerující pojiva podléhají nežádoucí předčasné polymeraci. Aby se tomu zabránilo, k formulacím se přidávají inhibitory předčasné polymerace. Za tímto účelem byly použity:

Triethanolamin (TEA)

Triethanol amin (Obr. 17) je dodávaný např. firmou Sigma-Aldrich v podobě čiré viskózní kapaliny. Efektivita TEA jako inhibitoru předčasné polymerace kationtově polymerujících formulací byla potvrzená např. v práci [64].



Obr. 17: Strukturální vzorec Triethanolaminu

Genorad 22

Nízkoviskózní stabilizátor UV zářením tvrditelných radikálově polymerujících inkjetových barev a laků, dodávan firmou RAHN v podobě nažloutlé nízkoviskózní kapaliny. Neovlivňuje viskozitu a reaktivitu formulace a je kompatibilní s fotoiniciátory, monomery a oligomery [65].

Povrchově aktivní látky

BYK-UV 3570

Jedná se o aditivum společnosti BYK, které je na bázi modifikovaného polydimethylsiloxanu, dodávaného ve formě 70% roztoku v propoxylovaném neopentyl glykol diakrylátu. Slouží jako smáčedlo (povrchově aktivní látka), které snižuje povrchové napětí. Přítomnost akrylátových funkčních skupin dovoluje látce se zabudovat do polymerní sítě. Aditivum je primárně určeno pro bezrozpuštědlové UV zářením tvrditelné systémy [66].

2.2 Experimentální zařízení

Viskozimetr

Měření dynamické viskozity bylo provedeno rotačním rheometrem Haake RotoVisco 1 za použití měřících nástavců geometrie válec–válec (DG43) pro nízkoviskózní kapaliny a kužel-deska pro výševiskózní kapaliny (kužel o průměru 20 mm a zkosení 1°).

Temperování měřených kapalin na potřebnou teplotu bylo zabezpečené termostatem HAAKE A25.

Tenziometr

Tenziometr je přístroj na měření povrchového napětí kapalných látek statickou metodou Du Noüy Ring (metoda odtrhového kroužku). Kroužek z tenkého Pt–Ir drátu je zavěšen na rameni vah a je ponořen do měřené kapaliny. Měří se síla potřebná k odtržení kroužku z povrchu kapaliny. Výsledek se odečítá ze škály přístroje a je počítán v mN/m. Přesnost stanovení je 0,5 mN/m.

Zdroje UV záření

Pro vytvrzování tenkých vrstev laků byl použit UV vytvrzovací tunel Miniterm UV 220 firmy Aeroterm. Jako zdroj záření obsahuje nedopovanou střednětlakou rtuťovou výbojku s výkonem 120 W/cm a s možností přepínání na plný nebo poloviční výkon. UV tunel je vybavený posuvným pásem pro umístění vytvrzovaných vzorků, ventilátorem pro chlazení výbojky a odtahem ozonu. Dávka ozáření se nastavuje výkonem zdroje záření (50 nebo 100 %) a rychlostí pohybu pásu.

Dalším zdrojem záření byl UV LED zdroj Firefly od firmy Phoseon Technology, který má maximum emise při 395 nm. Intenzita vyzařování je 4 W/cm². Zdroj je chlazený vzduchem a velikost emisního okna je 150 × 20 mm.

Radiometr UV Integrátor

Pro měření dávky ozáření byl použit UV Integrátor od firmy UV-technik, který je určený k měření dávky ozáření v rozsahu 250–380 nm. Měřicí senzor je umístěn na zadní straně radiometru. Výsledná energie ozáření se zobrazuje na displeji na přední straně zařízení a je udávána v mJ/cm².

Infračervený spektrometr

Sledování průběhu polymerace bylo prováděno na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací Avatar 320 FT-IR od firmy Nicolet. Jedná se o jednopaprskový FTIR spektrometr pracující v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm⁻¹. V práci byly použity nástavce pro měření reflexních spekter metodou zrcadlového odrazu a metodou zeslabeného úplného odrazu (ATR). Ovládání a vyhodnocení měření bylo prováděno v programu Omnic 8.2.0.403.

Inkjetový tiskový stroj

Experimentální tisk probíhal na inkjetovém lakovacím stroji upraveném pro laboratorní účely firmy KOMFI spol. s.r.o. Zařízení vychází z lakovacího stroje Spotmatic 36, má 3 statické tiskové hlavy Konica Minolta KM1024 LHB, pohyblivý pás pro umístění potiskovaného materiálu a vytvrzovací jednotku vybavenou UV-LED zdrojem záření s maximem emise při 395 nm. Ovládaní tiskového stroje probíhá z řídicího počítače, kde se nastavuje tiskový motiv a také parametry tisku. Mezi nastavitelnými parametry jsou např. rozlišení (240, 360, 720 dpi), počet průchodů pod tiskovou hlavou (nanášení od 1 do 7 tiskových vrstev na sebe) a zapnutí vytvrzování pro jednotlivé tiskové vrstvy.

Zařízení pro úpravu volné povrchové energie

Testovací vzorky laků byly připravené nanášením tenkých vrstev na laminovaný karton o tloušťce 460 μm . Laminační fólie byla z polypropylenu. Vzhledem k nízkému povrchovému napětí polymerních potiskovaných substrátů bylo provedeno ošetření povrchu lamina koronovým výbojem. Bylo použito zařízení pro úpravu volné povrchové energie Lab Treator typ ASL-400-TUM firmy Ahlbrandt System GmbH. Zařízení má 1 výklopnou koronovací hlavu s 2 keramickými elektrodami (rychlost pohybu koronovací hlavy lze regulovat). Napětí na elektrodách lze měnit v intervalu 400–800 V (krok 50 V). Povrchové napětí vzorků bylo testováno pomocí tužek DYNE s kapalinami o definovaném povrchovém napětí. Povrchové napětí materiálů bylo upraveno na 38 mN/m.

Rýhovací stroj

Pro zkoušky mechanických vlastností vytvrzených lakových vrstev byl použit poloautomatický rýhovací-perforovací stroj GPM 450 SA firmy Cyklos Choltice v.d. Parametry jednotlivých operací (rýhování nebo perforování) se zadávají na dotykovém displeji, vkládání materiálu je manuální a jeho posun zajišťuje krokový motor.

2.3 Postup a metody experimentálních prací

Měření reologických vlastností filmotvorných látek

Nejprve byla u vybraných pojiv proměřena jejich dynamická viskozita. Vyhodnocení bylo provedeno v intervalu smykových rychlostí 100–3000 s^{-1} , bylo zvoleno lineární rozdělení

měřeného intervalu (30 bodů), které je pro nízkoviskózní kapaliny bez meze toku vhodnější než logaritmické. Pro vyhodnocování jsou důležitější hodnoty na konci tokové křivky, při vyšších smykových rychlostech, které jsou bližší chování inkoustu při vystřelování z tiskových hlav. Nastavitelným parametrem byla rychlost deformace a odečítáno bylo tečné napětí. Sestrojením grafu závislosti tečného napětí na smykové rychlosti bylo také zjištěno jejich tokové chování (newtonské, pseudoplastické nebo dilatantní kapaliny). Měření bylo prováděno při teplotách 22 a 40 °C. Důležitá je zejména dynamická viskozita při 40 °C, neboť toto je teplota, na kterou jsou inkousty v tiskové hlavě zpravidla temperovány a dynamická viskozita při vyšších smykových rychlostech, při kterých jsou kapky vypuzovány z tiskové hlavy. Z viskozit poživ bylo vypočítáno poměrové zastoupení jednotlivých poživ v hybridních formulacích na cílovou viskozitu 10 mPa·s.

Povrchové napětí

Měření povrchového napětí všech poživ bylo provedeno statickou metodou Du Noüy Ring na tenziometru K6 při pokojové teplotě. Měřicí nádobka byla do cca dvou třetin naplněna měřenou kapalinou. Měřicí kroužek byl ponořen do hloubky cca 0,5 cm od povrchu kapaliny, a pak opatrně vytahován na povrch otočením kolečka tenziometru. V okamžiku odtrhnutí kroužku od hladiny kapaliny, bylo měření zastaveno a byla odečtena hodnota povrchového napětí. Pro každou kapalinu bylo měření opakováno třikrát, výsledky zprůměrovány a zaokrouhleny na 0,5 mN/m.

Příprava a selekce laků

Po proměření viskozity poživ byly vyřazeny pojiva, která měla příliš vysokou viskozitu a při jejich zakomponování do pojivového systému s cílovou viskozitou 10 mPa·s by se mohla přidávat jen v nepatrném množství. Například kationtové pojivo S-27 s viskozitou 95,1 mPa·s by se při 40 °C nemohlo použít v 50% zastoupení pro nízkoviskózní systém. Polyester akrylátové pojivo PE 9105 s viskozitou 98,2 mPa·s by mohlo mít při 40 °C zastoupení jen okolo 5 %. Z vybraných poživ byly připravené hybridní vzorky následujícího složení (viz Tab. 2).

Tab. 2: Složení dvoukomponentních hybridních systémů

Radikálová pojiva	Radikálový fotoiniciátor	Kationtová pojiva	Kationtový fotoiniciátor
47 %	3 %	47 %	3 %

Veškeré kombinace radikálových a kationtových pojmiv s přidavkem fotoiniciátorů Irgacure 819 a Irgacure 250, stejně jako jednotlivá pojiva s příslušným iniciátorem, byly připravené v menším množství pro zjištění potenciálu jejich využití v hybridních formulacích. Tenké vrstvy byly nanesené na hliníkovou fólii pomocí natahovací spirály Sheen (10 μm) a exponovány v UV tunelu dávkou ozáření 250 a 850 mJ/cm^2 . Vytvrzení vzorků v první etapě bylo hodnoceno pouze vizuálně a na omak (lepivost vrstvy), přičemž byly brány v potaz nejen zcela vytvrzené, ale také částečně vytvrzené vzorky, jelikož při následném doladění iniciačního systému byla možnost zlepšení vytvrzení těchto vzorků. Kromě posuzování vytvrzení laku byl zaznamenáván celkový stav formulace a vytvrzených vrstev: zbarvení laku, rozpustnost pevných částic, roztékání laku na substrátu, smršťení a deformace v průběhu vytvrzení, stabilita kapalných vzorků při skladování (sedimentace, rozdělení fází, předčasná polymerace – gelovatění).

V následující etapě byl zkoumán vliv přidavku dalších fotoiniciátorů, konkrétně Irgacure 261 (hexafluorofosforečnan železnatý), Sylanto 7MP, Sylanto 7MS, Darocur 1173, ITX, Additol EPD, Additol BP. Jako nejperspektivnější se z pohledu vytvrzení a reaktivity v hybridních systémech jevíly pojiva s označením DVE-3, S221, TMPTA, NPGPDA, POEA, THFA a kombinace fotoiniciátorů Irgacure 250, Irgacure 819, Darocur 1173, ITX a Additol BP. V průběhu výzkumu byla část testovaných vzorků proměřena pomocí FTIR spektroskopie pro získání průběžných výsledků a ověření správnosti postupu studie. Složení této sady vzorků je zobrazeno v Tab. 3, výsledky jsou popsány v Kapitole 2.4 .

Dále byla provedena řada zkoušek efektivity spojení více pojmiv v hybridní formulaci. Jejich cílem bylo dosáhnout maximálního vytvrzení, hladkého a nelepivého povrchu vytvrzených tenkých vrstev laků. Zároveň se ladil fotoiniciační systém. Množství každého iniciátoru by mělo být dostatečné pro vytvrzení do hloubky a na povrchu lakové vrstvy, ale nesmí být vyšší, než je potřeba. Jeden z důvodů je skutečnost, že vysoká koncentrace fotoiniciátorů zabrání průniku záření do hlubších vrstev laku, jejich dostatečnému vytvrzení, a výsledkem pak může

být zhoršení přilnavosti laku k potiskovanému substrátu [10]. Optimální přídavek iniciátorů Irgacure 250 a ITX pro kationtově polymerující systémy byl zkoumán v rámci bakalářské práce Kateřiny Vlčkové [67]. Zkoumala se také vhodná dávka ozáření v UV tunelu s rtuťovou výbojkou a schopnost vytvrzení formulací pod UV LED zdrojem FireFly firmy Phoseon Technology s maximem emise při 395 nm. UV tunel byl nastaven na dávku ozáření 250 a 500 mJ/cm² a nanesené vzorky byly ozařovány několika průchody tunelem, dokud se neměnil fyzický stav povrchu (lepivost, hladkost).

Tab. 3: Složení 1. sady experimentálních laků měřených pomocí FTIR

Označení	Složení (hmotnostní %)									
	S-221	DVE-3	NPGPDA	POEA	TMPTA	TPGDA	I-819	I-250	D-1173	ITX
Vzorek 1	94	-	-	-	-	-	-	3	3	-
Vzorek 2	-	94	-	-	-	-	-	3	3	-
Vzorek 3	-	-	94	-	-	-	3	-	3	-
Vzorek 4	-	-	-	94	-	-	3	-	3	-
Vzorek 5	-	-	-	-	94	-	3	-	3	-
Vzorek 6	-	-	-	-	-	94	3	-	3	-
Vzorek 7	46	-	-	-	11	34,5	2,5	2,5	2,5	1
Vzorek 8	-	46	28	-	17,5	-	2,5	2,5	2,5	1
Vzorek 9	-	46	-	24	21,5	-	2,5	2,5	2,5	1

Finální hybridní radikálově kationtové laky byly připraveny z jednoho kationtového pojiva (S221 nebo DVE-3) v kombinaci se dvěma radikálově polymerujícími pojivy (vždy nejreaktivnější trimethylakrylátové pojivo TMPTA a jedno z dalších radikálových pojiv: NPGPDA, POEA nebo THFA). Radikálově a kationtově polymerující monomery jsou zastoupeny v poměru 1:1, tzn. 50 % pojivového systému tvoří 1 kationtově polymerující pojivo a dalších 50 % tvoří dohromady dvě radikálově polymerující pojiva, zastoupení každého z nich bylo vypočítáno pro podmínku výsledné viskozity laku 10 mPa·s. Iniciační systém se skládal z pěti fotoiniciátorů: kationtového Irgacure 250, radikálových Irgacure 819 a Darocur 1173 a fotosenzibilátorů ITX a Additol BP, které rovněž plní funkci radikálových iniciátorů typu II. Kromě toho byl ke každému laku přidán inhibitor předčasné kationtové polymerace TEA a stabilizátor radikálové polymerace Genorad 22. Složení vzorků je shrnuto v Tab. 4.

Tenké vrstvy laků byly nanášeny pomocí kovové natahovací spirály Sheen a ozářené v tunelu s expozicí 850, 1700 a 2600 mJ/cm². Vizuálně a na omak byl hodnocen fyzický stav

povrchu vytvrzené vrstvy (lepivost, hladkost) a bylo rozhodnuto pokračovat ve vyhodnocení stupně vytvrzení pomocí infračervené spektrometrie.

Tab. 4: Složení 2. sady experimentálních laků

Označení	Složení, hmotnostní %												
	Radikálové iniciátory		Kationtový iniciátor	Senzibilátory/ iniciátory		Radikálová pojiva				Kationtová pojiva		Stabilizátory	
	D1173	I819	I250	Ad. BP	ITX	TMPETA	NPGPDA	POEA	THFA	S221	DVE3	TEA	Gen.22
K1			3	1	0,2					95,75		0,05	
K2			3	1	0,2						95,75	0,05	
R1	3	2,5		1	0,2	93,1							0,2
R2	3	2,5		1	0,2		93,1						0,2
R3	3	2,5		1	0,2			93,1					0,2
R4	3	2,5		1	0,2				93,1				0,2
H1	3	2,5	3	1	0,2	10,18	34,85			45,03		0,05	0,2
H2	3	2,5	3	1	0,2	14,95		30,08		45,03		0,05	0,2
H3	3	2,5	3	1	0,2	17,02			28,01	45,03		0,05	0,2
H4	3	2,5	3	1	0,2	19,18	25,84				45,03	0,05	0,2
H5	3	2,5	3	1	0,2	22,69		22,33			45,03	0,05	0,2
H6	3	2,5	3	1	0,2	24,22			20,8		45,03	0,05	0,2

IČ spektroskopie s Fourierovou transformací, postup měření a vyhodnocení

Infračervená spektra vzorků laků byla měřena spektrometrem Avatar 320 FT-IR s následujícím nastavením: počet skenů 32, rozlišení 4 cm^{-1} , měřená veličina absorbance.

Před zahájením měření vzorku bylo měřeno absorpční spektrum pozadí. Měření bylo opakováno podle potřeby, většinou každé půl hodiny nebo častěji, v závislosti na délce měření vzorku a jeho podmínkách.

V průběhu první části výzkumu byly proměřeny některé varianty připravených laků pomocí metody zrcadlového odrazu. Při použití metody zrcadlového odrazu prochází IČ paprsek spektrometru vrstvou laku a odrazí se od povrchu podložky, na kterou je nanesen. To znamená, že výsledné spektrum popisuje absorpncí celé tloušťky vzorku. Při měření se nanášela tenká vrstva laku na zrcadlící podklad (hliníková fólie), která se následně přiložila na měřicí clonku přístroje s otvorem o průměru $0,5 \text{ cm}$. Bylo proměřeno absorpční spektrum nevytvrzeného vzorku, který byl následně ozářen v UV tunelu, vybaveném střednětlakou rtuťovou výbojkou nebo pod UV-LED dávkou ozáření 850 mJ/cm^2 (měřeno radiometrem UV Integrátor).

Radikálově polymerující laky byly proměřené jednou bezprostředně po expozici. Pro posouzení průběhu „živé polymerace“ u kationtově a hybridně polymerujících laků byly spektra proměřována během půl hodiny po expozici s dvouminutovým krokem a následně po 24 hodinách. Měření bylo vždy zopakováno pět až sedmkrát. Některé vzorky byly následně vyřazeny z výpočtu stupně konverze, pokud se jeho parametry výrazně lišily od ostatních spekter vzorků. Pomocí programu Omnic byla změřena plocha absorpčních pásů charakteristických funkčních skupin polymerujících systémů. Stupeň dosažené konverze K (%) byl vypočten podle vztahu:

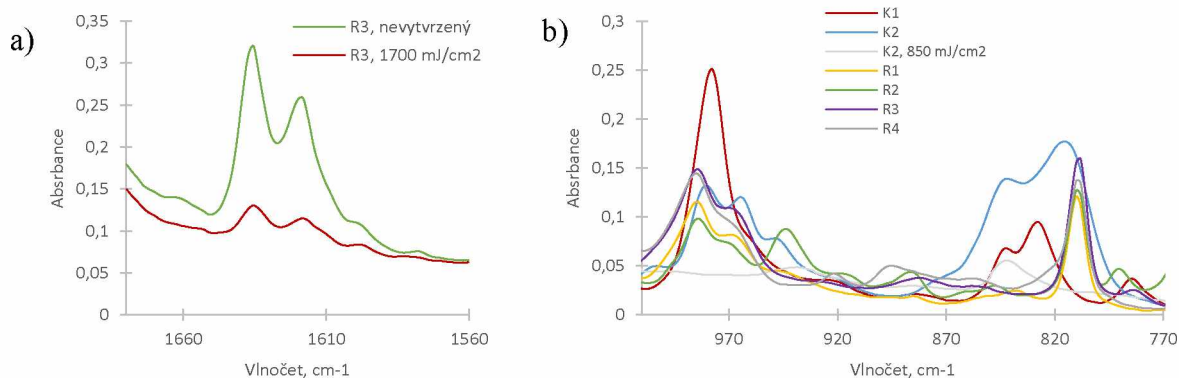
$$K = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100$$

kde A_0 je podíl ploch měřeného pásu reaktivní skupiny a zvoleného vnitřního standardu před expozicí UV zářením, A_t je podíl ploch měřeného pásu reaktivní skupiny a zvoleného vnitřního standardu v různém čase po expozici. Jako vnitřní standard byly zvolené stabilní pásy s minimální změnou v průběhu vytvrzení – pro DVE-3 dvojpás s maximy 2875 a 2927 cm^{-1} (valenční vibrace CH_2 skupiny), pro S-221 pás s maximem 1114 cm^{-1} . Pro radikálově (NPGPDA, POEA, TMPTA) a hybridně polymerující vzorky (Vzorky 7, 8, 9) byl použit absorpční pás odpovídající valenční vibraci ketonové skupiny s maximem absorbance při 1730 cm^{-1} . Reaktivním centrem pojiva S-221 je oxetanový kruh, absorpční pás této funkční skupiny má maximum 830 cm^{-1} , plocha tohoto pásu před a po vytvrzení vzorku byla použita pro výpočet stupně konverze u Vzorku 1. Pro kationtový Vzorek 2 obsahující pojivo DVE-3 byla měřena plocha absorpčního dvojpásu s maximy 1618, 1636 cm^{-1} odpovídající deformační vibraci dvojných vazeb. Stejný dvojpás byl použit u čistě radikálově polymerujících vzorků (Vzorek 3–6). U hybridních vzorků s pojivem DVE-3 (Vzorky 8 a 9) byla měřena celková konverze dvojných vazeb, jak akrylátových, tak vinyl etherových v oblasti dvojpásu s maximy 1618, 1636 cm^{-1} . U Vzorku 7 bylo možno změřit odděleně stupeň konverze kationtově (absorpční pás s maximem 830 cm^{-1}) i radikálově polymerujících poživ (dvojpás 1618 a 1636 cm^{-1}).

V další části výzkumu se vyhodnocovala 2. sada kationtově, radikálově a hybridně polymerujících laků. Princip a nastavení měření metodou zrcadlového odrazu zůstal stejný. Vytvrzení měřených vzorků probíhalo pouze v UV tunelu s dávkou ozáření 850, 1700 a 2600 mJ/cm^2 . Jako vnitřní standardy se použily pásy s minimální deformací v průběhu

polymerace, byly zvoleny pásy v rozsahu 2750–3020 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci C–H vazeb. Z dostupné literatury byly identifikovány charakteristické pásy zkoumaných monomerů v samostatně radikálově a kationtově polymerujících systémech a hybridních systémech. Pro akrylátová pojiva byl použit absorpční dvojpás odpovídající vibraci akrylátové dvojně vazby s maximy 1618, 1637 cm^{-1} (viz Obr. 18a) uvedený ve zdrojích [36; 68; 69]. Pro sledování polymerace oxetanu nemohl být použitý nejčastěji vyhodnocovaný pás s maximem 980 cm^{-1} [57; 58; 69] z důvodu jeho překryvu s absorpčními pásy akrylátových monomerů v hybridních lacích (Obr. 18b). Byl tedy použit absorpční dvojpás s maximy 828, 843 cm^{-1} , zmíněný jako charakteristický pás pro oxetanovou funkční skupinu v UV polymerujícím systému např. ve studii [70]. V případě vinyl etherového pojiva byl vybrán pás 843 cm^{-1} , reaktivním centrem vinyl etheru je dvojná vazba, stejně jako u akrylátových poživ, což ovlivňuje vyhodnocení absorpčních pásů, avšak pás 842 cm^{-1} je přítomný pouze v absorpčním spektru DVE-3 a neprojevuje se výrazně u žádného z použitých akrylátových poživ (Obr. 18b). Při vyhodnocení stupně konverze hybridních laků s obsahem DVE-3 pokles charakteristického dvojpásu s maximy 1618, 1637 cm^{-1} představuje rozpad dvojných vazeb jak akrylátových, tak vinyl etherových dvojných vazeb. U všech hybridně polymerujících vzorků vyhodnocovaný dvojpás s maximy 828, 843 cm^{-1} se částečně překrýval s vedlejším absorpčním pásem akrylátové dvojně vazby s maximem 810 cm^{-1} , pro oddělení ploch a výpočet stupně konverze kationtově polymerující složky systému byla nejprve použita korekce základní linie a dále metoda dekonvoluce [39] dostupná v programu Omnic.

Kromě metody zrcadlového odrazu bylo použito měření vytvrzení povrchu vrstev laku metodou zeslabené totální reflexe (ATR). Speciálním nástavcem byla měřena horní vrstva laku, která je v kontaktu s ATR krystalem (diamantový). Hloubka průniku záření je při 1000 cm^{-1} 2 μm [71]. Nejdřív byla proměřena spektra všech složek laků. Absorpční spektra kapalných vzorků byla měřena nanesením kapky laku/složky laku přímo na ATR krystal. Pro měření stupně vytvrzení byly pak nanесeny tenké vrstvy laků na matně laminovaný karton pomocí spirály Sheen, následně ozářeny v UV tunelu a přiloženy k ATR krystalu. Pomocí přítlačného zařízení byl minimalizován odstup vzorku od ATR krystalu.



Obr. 18: a) Absorpční dvojpás vibrace akrylátové dvojné vazby s maximy 1618, 1637 cm^{-1} ; b) Absorpční spektrum kationtových a radikálových experimentálních laků (měřeno ATR FTIR)

Zkoušky mechanických vlastností

Tenké vrstvy laků byly nanášeny na matně laminovaný karton (polypropylenová fólie) pomocí kovové natahovací spirály Sheen a ozářeny v UV tunelu s dávkou 2600 mJ/cm^2 . Tloušťka nanášených tenkých vrstev byla proměřena tloušťkoměrem, vždy na 3–5 místech u 3–8 vzorků. Pro každou ze třech zkoušek mechanických vlastností byly vybrány tři vzorky s nejrovnoměrnější vrstvou laku.

Jednou ze zkoušek přilnavosti laku k potiskovanému substrátu byla odtrhová zkouška s lepicí páskou. Proužky pásky Tesa 4104 byly aplikované přes celou délku vzorku, důkladně přilepeny a rychlým pohybem pod ostrým úhlem strženy z lamina. Hodnocené bylo množství laku, které ulpělo na pásce a strhlo se z podkladu.

Soudržnost vrstvy laku a potiskovaného substrátu v řezu byla testována rozříznutím vzorku ruční kotoučovou řezačkou a opakovaným pokusem mechanicky oddělit od sebe vrstvu laku a podkladu v místě řezu. Hodnocen byl počet vzorků, u kterých se vrstva laku odlepila od povrchu lamina.

Další zkouškou byla zkouška adheze lakové vrstvy při rýhování a ohybu v místě rýhy, měřením byla zjišťována adheze laku při ohnutí potiskovaného substrátu. Vzorky laku nanášeného na laminovaný karton byly vkládány do rýhovacího stroje GPM 450 SA, ve kterém byly do vzorku vytlačeny dvě rýhy s rozstupem 2 cm a další dvě rýhy příčně k předchozím. Podél každé rýhy byl vzorek ohnut o 180° a hodnocené bylo narušení vrstvy laku při těchto namáháních a adheze vrstvy k podkladu.

Testování na inkjetovém tiskovém stroji

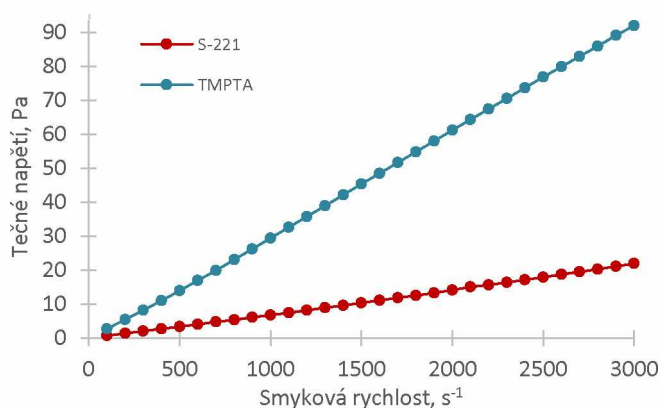
Vybrané vzorky hybridních experimentálních laků byly testované na inkjetovém lakovacím stroji (upravený stroj Spotmatic 36 firmy Komfi). Pro testy byly zvolené vzorky H1–H3 vzhledem k výsledkům předchozích experimentů: vrstvy těchto laků disponovaly dobře vytvrzeným povrchem, vysokým stupněm konverze, vynikajícími mechanickými vlastnostmi a stabilitou při skladování. Vzorky H4–H6 (kde kationtově polymerující část je zastoupená pojivem DVE-3) nemohly být použité kvůli nebezpečí znehodnocení tiskových hlav lakovacího stroje, a to z důvodu nižší stability vzorků. Některé vzorky s obsahem DVE-3 podlely při skladování při pokojové teplotě předčasně polymeraci a zgelovatěly, také v rámci jiných výzkumných prací prováděných na katedře byla zjištěná horší tepelná stabilita tohoto pojiva.

Pro zlepšení roztékání laku na potiskovaném substrátu do testovaných formulací bylo přidáno 0,5 % povrchově aktivní látky BYK-UV 3570 (povrchové napětí všech třech se pohybovalo od 25,5 do 26,5 mN/m). Byl proveden tisk plných ploch a jemných motivů za nastavení rozlišení tisku 360 a 720 dpi s nánosem jedné, dvou a tří tiskových vrstev na sebe s rychlostí tisku 12 m/min. Na konci tisku byly vzorky ozářené UV LED s maximem emise při 395 nm a následně dotvrzené v UV tunelu dávkou ozáření 2600 mJ/cm².

2.4 Výsledky a diskuze

Vlastnosti filmotvorných látek

Měření dynamické viskozity bylo přizpůsobeno požadavkům kladeným na inkjetové laky. Měření se provádělo jak při pokojové teplotě 22 °C, tak při teplotě 40 °C, která odpovídá teplotě UV laků v inkjetových tiskových hlavách. Z měřených závislostí tečného napětí kapaliny na smykové rychlosti byly vytvořeny tokové křivky pojiv. Příklad tokové křivky radikálově a kationtově polymerujícího pojiva je uveden na Obr. 19.



Obr. 19: Tokové křivky monomerních pojiv S-221 a TMPTA při teplotě 40 °C

Z obrázku je vidět lineární závislost tečného napětí na smykové rychlosti kapaliny, což odpovídá newtonskému chování a znamená minimální změnu viskozity při namáhání kapaliny během tisku. Některá výševiskózní pojiva vykazovaly pseudoplastické chování. Pro shrnutí měření reologických vlastností pojiv je uvedeno tokové chování a hodnoty dynamických viskozit při smykové rychlosti 1500 s⁻¹ a teplotě 22 a 40 °C v Tab. 5.

Testování povrchového napětí bylo provedeno statickou metodou Du Noüy Ring (Tab. 5). Povrchové napětí použitých monomerních a oligomerních pojiv se pohybovalo v rozmezí od 25,5 do 47 mN/m. To znamená, že aplikace většiny pojiv na plastový potiskovaný substrát bez jakýchkoliv úprav by byla problematická. Proto byl karton laminovaný polypropylenovou fólií, používaný jako podklad pro nanášení laků, ošetřen koronovým výbojem.

Některá pojiva měla příliš vysokou viskozitu i při zahřátí na 40 °C a nešlo snížit jejich viskozitu pomocí pojiv s nižší viskozitou na viskozitu potřebnou pro inkjetový tisk (10 mPa·s). Tyto vzorky byly z dalšího studia vyřazeny (Tab. 5).

Tab. 5: Seznam použitých pojiv a stanovené dynamické viskozity při smykové rychlosti 1500 s⁻¹ (22 a 40 °C), povrchové napětí γ (laboratorní teplota), tokové chování, vyřazení pojiv v průběhu experimentu. N – Newtonská kapalina, Pp – pseudoplastická kapalina, a – pojiva vyřazená po měření viskozity, b – pojiva vyřazená po zkouškách vytvrzení.

Zkratka	Název	Viskozita (mPa·s)		γ (mN/m)	Tokové chování	a	b
		22 °C	40 °C				
Kationtově polymerující							
DVE-3	triethyleneglykol divinyl ether	3,6	2,5	32,0	N		
S-221	bis[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl ether	13,3	6,9	35,0	N		
S-21	3,4-epoxycyclohexyl methyl 3,4-epoxycyclohexan karboxylát	296,5	95,1	47,0	N	✓	
S-212	ethyl hexyl oxetan	4,2	2,8	25,5	N		✓
S-27	butandiol diglycidyl ether	8,5	5,1	31,0	N		✓
Radikálově polymerující							
TMPTA	trimethylolpropan triakrylát	82,7	30,2	38,5	N		
NPGPDA	neopentylglykol propoxylat	17,5	8,1	32,0	N		
POEA	fenoxy ethylakrylát	9,1	4,6	39,5	N		
THFA	tetrahydrofurfuryl akrylát	3,1	2,7	36,0	N		
UA 9033	alifatický uretan akrylát	10760,0	3038,0	40,0	Pp	✓	
UA 9089	alifatický uretan akrylát	22840,0	5081,5	47,0	Pp	✓	
PE 44F	polyester akrylát	3161,0	834,0	38,5	Pp	✓	
LR 8907	polyester akrylát	1253,5	341,0	37,0	N	✓	
PE 9105	polyester akrylát	312,5	98,2	36,0	N	✓	
LR 8889	aminem modifikovaný polyether akrylát	111,0	37,8	35,0	N		✓
LR 8996	aminem modifikovaný polyether akrylát	85,6	37,1	37,0	N		✓
TPGDA	tripropylenglykol diakrylát	14,0	6,8	31,0	N		✓
DPGDA	dipropylenglykol diakrylát	8,0	4,4	32,0	N		✓
HDDA	hexandiol diakrylát	6,2	3,9	31,5	N		✓
DEGEEA	diethylenglykolethyl ether akrylát	3,3	2,7	33,0	N		✓

U pojiv s vhodnou viskozitou byla testována míra vytvrzení pod UV LED a rtuťovou výbojkou. Současně se zkoumalo samotné pojivo s přidavkem vhodných iniciátorů a kombinace daného pojiva s pojivy polymerujícími odlišným mechanismem (radikálovým a kationtovým mechanismem). V průběhu zkoušek bylo zjištěno, která další pojiva nejsou vhodná k použití v hybridních radikálově-kationtových lacích (Tab. 5) a tato pojiva se v dalších experimentech nepoužívala.

Infračervená spektra a stupně konverze

Stupeň vytvrzení vzorků byl hodnocen pomocí stupně konverze. Měření bylo provedeno pomocí FTIR, konkrétně metodou zrcadlového odrazu. Dosažené stupně konverze 1. sady vzorků jsou shrnuté v Tab. 6.

Tab. 6: Stupně konverze 1. sady laků po expozici UV zářením (850 mJ/cm^2), stanovené pomocí FTIR metodou zrcadlového odrazu; označí „-*“ – měření nebylo možné provést, σ – směrodatná odchylka

Vzorek	Absorpční pás (cm^{-1})	Stupeň konverze (%)											
		Čas po ozáření v UV tunelu						Čas po ozáření UV-LED					
		2 min	σ	30 min	σ	24 h	σ	2 min	σ	30 min	σ	24 h	σ
Vzorek 1	830	47	12	89	5	94	3	2	3	3	4	–*	–
Vzorek 2	1618, 1636	96	3	96	3	94	4	1	2	4	7	–*	–
Vzorek 3	1618, 1636	22	8	–	–	–	–	20	4	–	–	–	–
Vzorek 4	1618, 1636	98	2	–	–	–	–	96	1	–	–	–	–
Vzorek 5	1618, 1636	81	2	–	–	–	–	59	8	–	–	–	–
Vzorek 6	1618, 1636	54	20	–	–	–	–	11	10	–	–	–	–
Vzorek 7	830	20	3	34	14	51	14	10	5	37	9	65	1
	1618, 1636	84	7	–	–	–	–	72	9	–	–	–	–
Vzorek 8	1618, 1636	97	1	98	1	91	1	96	2	96	3	94	6
Vzorek 9	1618, 1636	99	1	100	1	99	1	100	1	100	10	98	3

U Vzorku 1 (kationtově polymerující systém s oxetanovým pojivem S221) je možno pozorovat významný nárůst stupně konverze v průběhu měření („živá polymerace“) – stupeň konverze činí 2 minuty po ozáření v UV tunelu 47 %, po 30 minutách dosahuje 89 % a po uplynutí 24 h byla konverze oxetanových funkčních skupin 94 %. Vzorek 2 (kationtově polymerující systém s vinyletherovým pojivem DVE-3) má vyšší reaktivitu a po 2 minutách po ozáření dosahuje maximálního stupně konverze 96 %, který se časem již nezvyšuje. Radikálově

polymerující systémy (Vzorky 3–6) byly podle dosaženého stupně konverze seřazeny následovně: Vzorek 3 (NPGPDA, konverze 22 %), Vzorek 6 (TPGDA konverze 54 %), Vzorek 5 (TMPETA konverze 81 %), Vzorek 4 (POEA konverze 98 %). Vzorky 3 a 6 měly na omak nevytvrzený lepivý povrch, Vzorky 4 a 5 se jevíly jako vytvrzené a povrch nelepil. Pod UV-LED nebyly kationtově polymerující laky vytvrzené (použité iniciátory neabsorbují v emisní oblasti UV-LED). Radikálově polymerující Vzorek 4 měl vysoký stupeň konverze 2 minuty po ozáření UV-LED (96 %), u Vzorku 5 stupeň konverze klesl na 59 %, u Vzorku 3 zůstal skoro stejně nízký jako při vytvrzení v UV tunelu (20 %) a u Vzorku 6 klesl na 11 %.

U hybridních Vzorků 8 a 9 byl 2 minuty po ozáření zaznamenán vysoký stupeň konverze (96 až 100 %) představující celkový rozpad dvojných vazeb, jak vinyl etherových polymerujících kationtovým mechanismem, tak akrylátových polymerujících radikálovým mechanismem), přičemž polymerace proběhla podobně jak pod rtuťovou výbojkou v UV tunelu, tak pod UV LED. U hybridního Vzorku 7 bylo pozorováno, že stupeň konverze radikálově polymerujících pojiv se zvýšil v porovnání se stupněm konverze samotných radikálově polymerujících pojiv (84 % po UV tunelu u Vzorku 7, 81 % a 54 % u Vzorků 5 a 6). U kationtově polymerujících pojiv stupeň konverze 2 minuty po ozáření z 47 % u kationtově polymerujícího Vzorku 1 klesl na 20 % u hybridního Vzorku 7. Maximální stupeň konverze kationtově polymerující složky Vzorku 7 po 24 hodinách od zahájení polymerace činí 51 % (u Vzorku 1 to je 94 %). Snížení stupně konverze kationtově polymerující složky může být způsobené přítomností radikálově polymerujících monomerů, při kationtové polymeraci je systém už částečně zpolymerovaný a tím je mobilita kationtově polymerujících složek snížena. V další části experimentu byly provedeny úpravy složení pojivového a iniciačního systému laků, byly otestované vícesložkové kombinace pojiv a efektivní množství každého fotoiniciátoru. Byla připravena 2. sada vzorků hybridních laků a jednotlivých radikálově a kationtově polymerujících laků pro porovnání jejich vlastností (Tab. 7 a Tab. 8).

Tab. 7: Stupně konverze (K) 2. sady experimentálních laků po expozici v UV tunelu, stanovené pomocí FTIR metodou zrcadlového odrazu, σ – směrodatná odchylka, k – kationtová polymerace, r – radikálová polymerace

Označení laku	Polymerace	Dávka ozáření (mJ/cm ²)																	
		850						1700						2600					
čas po ozáření						čas po ozáření						čas po ozáření							
2 min		30 min		24 h		2 min		30 min		24 h		2 min		30 min		24 h			
K, %		σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	
K1	k	23	5	37	10	75	5	49	6	61	6	81	3	53	7	61	6	80	4
K2	k	82	3	82	3	83	3	86	1	85	1	86	2	84	2	84	2	84	3
R1	r	83	4	–	–	–	–	86	3	–	–	–	–	88	2	–	–	–	–
R2	r	95	1	–	–	–	–	95	1	–	–	–	–	96	2	–	–	–	–
R3	r	82	4	–	–	–	–	85	3	–	–	–	–	87	3	–	–	–	–
R4	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
H1	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	9	5	29	4	32	10	24	8	23	5	38	6	40	6	41	5	54	6
H2	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	6	3	20	8	33	8	26	9	26	13	49	5	38	7	40	9	51	4
H3	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	10	6	19	5	41	8	23	5	27	7	48	7	36	5	37	7	52	3
H4	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	60	4	59	3	60	1	64	2	64	1	65	2	62	1	60	3	64	9
H5	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	69	4	72	4	73	5	64	5	65	5	72	2	63	4	63	5	68	6
H6	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	70	2	70	3	69	3	69	6	71	5	68	1	68	7	68	9	70	8

Při měření celé tloušťky lakového filmu metodou zrcadlového odrazu se ukázalo, že u vzorku K1, kde byl pojivový systém tvořen pojivem S-221, se opět prokázal významný efekt živé polymerace. Po 2 minutách po ozáření dávkou 850 mJ/cm² v UV tunelu činí stupeň konverze reaktivních oxetanových skupin 23 %, po 30 minutách je již 37 % a po 24 h. dosahuje 75 %. Při zvýšení dávky ozáření na 1700 mJ/cm² po 2 minutách se stupeň konverze ještě zvýšil na 49 %, povrch vzorku se jevil jako vytvrzený a nelepivý. Po 24 h Vzorek K1 dosáhne svého maxima cca 80 %, další zvýšení dávky ozáření se na konverzi neprojeví. Tyto hodnoty jsou nižší než u Vzorku 1 z 1. sady laků, což může být způsobeno změnou iniciačního systému nebo přidávkem aminového inhibitoru do formulace laků. Vzorek K2, kationtově polymerující lak na bázi pojiva DVE-3, dosáhl po 2 minutách po ozáření dávkou 850 mJ/cm² stupně konverze 82 %, který se časem již neměnil (povrch vrstvy laku byl nelepivý, avšak během polymerace došlo k nerovnoměrnému roztečení vzorku). Při zvýšení dávky ozáření na 1700 mJ/cm² se

stupeň konverze zvýšil na 86 % po 2 minutách od expozice. V porovnání se Vzorkem 2 je konverze také nižší, předpokladem jsou stejné důvody jako u vzorku K1. Při měření povrchové vrstvy kationtově polymerujících laků metodou ATR (Tab. 8) se stupeň konverze vzorku K2 podstatně neměnil ani v závislosti na dávce ozáření, ani v průběhu času. Konverze vzorku K1 činila 81–83 %, u K2 dosahovala 89–92 %. Lze předpokládat, že i menší dávka UV záření je efektivní pro rychlé vytvrzení povrchové vrstvy, ale pro větší průnik do hloubky byla vyžadována jak větší dávka ozáření, tak delší čas, a to z důvodu zapojení maximálního množství funkčních skupin do vznikající polymerní sítě.

Tab. 8: Stupně konverze (K) 2. sady experimentálních laků po expozici v UV tunelu, stanovené pomocí FTIR metodou ATR, σ – směrodatná odchylka, k – kationtová polymerace, r – radikálová polymerace

Označení laku	Polymerace	Dávka ozáření (mJ/cm ²)											
		850						1700					
čas po ozáření						čas po ozáření							
2 min		30 min		24 h		2 min		30 min		24 h			
K, %		σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	K, %	σ	
K1	k	83	1	82	1	81	1	83	1	81	1	81	1
K2	k	89	1	90	1	90	1	91	2	89	1	92	1
R1	r	98	1	–	–	–	–	98	1	–	–	–	–
R2	r	58	2	–	–	–	–	93	2	–	–	–	–
R3	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
R4	r	97	1	–	–	–	–	98	1	–	–	–	–
H1	r	98	1	–	–	–	–	97	1	–	–	–	–
	k	71	1	72	3	73	3	73	2	73	1	74	1
H2	r	98	1	–	–	–	–	98	1	–	–	–	–
	k	71	3	71	2	84	1	74	2	78	2	86	1
H3	r	96	1	–	–	–	–	96	2	–	–	–	–
	k	71	2	71	2	79	1	73	1	74	1	81	1
H4	r	99	1	–	–	–	–	99	1	–	–	–	–
	k	59	1	63	2	70	2	66	4	66	3	78	1
H5	r	100	0	–	–	–	–	100	0	–	–	–	–
	k	60	2	68	3	85	1	58	4	67	5	85	2
H6	r	99	1	–	–	–	–	99	1	–	–	–	–
	k	50	6	54	4	80	1	61	2	66	2	84	1

Radikálově polymerující vzorek R1 na bázi třifunkčního akrylátového pojiva TMPTA dosahuje podle měření konverze 83 % při dávce ozáření 850 mJ/cm² (stav povrchu se již jevil jako vytvrzený a nelepivý), 86 % při dávce ozáření 1700 mJ/cm² a 88 % při dávce ozáření 2600 mJ/cm². Stupeň konverze tak odpovídá hodnotám Vzorku 5. Vzorek R2, na bázi

dvoufunkčního akrylátového pojiva NPGPDA, při všech dávkách ozáření dosahuje konverze 95–96 %, avšak jeho povrch nebyl zcela vytvrzený, po dávce 850 mJ/cm² se povrchová vrstva při doteku smazávala, při dávkách 1700 mJ/cm² a 2600 mJ/cm² byl povrch mírně lepivý. U Vzorku 3 z 1. sady laků činil stupeň konverze pouze 22 %. Vzorek R3, na bázi pojiva POEA, měl stupeň konverze 82 % při dávce ozáření 850 mJ/cm² a zvyšoval se na 85 % a 87 % po zvýšení dávky na 1700 mJ/cm² a 2600 mJ/cm². Zároveň se povrch zmíněného vzorku nejevil jako zcela vytvrzený a na dotek byl opět mírně lepivý. U Vzorku 4 byl stupeň konverze vyšší – 98 % a stav povrchu se jevil jako vytvrzený. Poslední radikálový vzorek R4 (na bázi pojiva THFA) měl podle IČ spektra konverzi blížící se 100 %, avšak jeho povrch nebyl dotvrzený a na omak zůstal výrazně lepivý. Tento defekt mohl být zapříčiněn výraznější inhibicí vzdušným kyslíkem, a to vzhledem k tomu, že ze všech použitých radikálových pojmiv má THFA nejnižší viskozitu a také byla vrstva laku nanesená spirálou na podložku nejtenčí. Při vyhodnocení absorpčních spekter povrchové vrstvy radikálově polymerujících laků metodou ATR bylo stanoveno, že stupně konverze vzorků R1, R3, R4 dosahují hodnot 97 až 100 %. U vzorků R3 a R4 byl povrch na omak lepivý, důvodem je větší inhibice vzdušným kyslíkem způsobená nízkou viskozitou a nižší reaktivitou pojmiv (viz Tab. 1). Vzorek R2 měl menší stupeň konverze povrchové vrstvy, při dávce ozáření 850 mJ/cm² činil stupeň konverze 58 % a při 1700 mJ/cm² dosáhl 93 %.

Při výpočtu stupňů konverze hybridních laků měřených metodou zrcadlového odrazu bylo zjištěno, že konverze radikálově polymerujících složek všech hybridních laků se blížila 100 % (u vzorků H4–H6 parametr zahrnuje také konverzi vinyl etherových dvojných vazeb). Konverze radikálové složky na povrchu tenké vrstvy (metoda ATR) je nepatrně nižší (95–99 %). Skoro 100% konverze akrylátových pojmiv v hybridních vzorcích může nastat v důsledku pomaleji polymerujících kationtových pojmiv [17].

Stupně konverze kationtově polymerující složky hybridních laků mají větší diverzitu. U vzorku H1 měřeného metodou zrcadlového odrazu se stanovené stupně konverze pohybují od 9 % (2 minuty po ozáření dávkou 850 mJ/cm²), přitom se postupně zvyšují se zvětšením dávky ozáření a s časovým odstupem. Po 2 minutách po ozáření dávkou 2600 mJ/cm² je stupeň konverze 40 % a po 24 h dosahuje 54 %. V povrchové vrstvě dosahuje stupeň konverze 71 až 74 % a vykazuje minimální závislost na dávce ozáření a čase. Uvedené hodnoty jsou nižší, než u samotně polymerujícího pojiva S-221 (K1), nicméně nanesené vrstvy laku jsou hladké a jeví

se jako vytvrzené. To znamená, že daný stupeň konverze je dostatečný pro vytvrzení daného laku. Vzorek H2 má podobné stupně konverze jako vzorek H1. Při měření metodou zrcadlového odrazu byl 2 minuty po expozici zjištěn stupeň konverze 6 %, po 24 h. došlo ke zvýšení na 33 %. Po ozáření dávkou 2600 mJ/cm² tvoří stupeň konverze 2 minuty po ozáření již 38 % a po 24 h dosahuje maxima 51 %. Stupeň konverze v povrchové vrstvě po 2 minutách po ozáření tvoří 71–74 % a v daném případě se po 24 h ještě zvyšuje na 84–86 % a přesahuje hodnoty konverze pojiva K1. Vzorek H3 má rovněž podobné stupně konverze se vzorky H1 a H2 s maximem konverze při měření zrcadlového odrazu 52 % a s konverzí v povrchové vrstvě 81 % po 24 h od expozice. Hybridní vzorky H1–H3 po uplynutí 24 h měly hladký povrch a jeví se jako zcela vytvrzené od ozáření dávkou 850 mJ/cm². U vzorku H4 nevykazoval průběh kationtové polymerace výraznou závislost na dávce ozáření nebo na čase. Při měření metodou zrcadlového odrazu se měnil stupeň konverze od 60 do 65 %. Při měření metodou ATR činil stupeň konverze 2 minuty po ozáření 59 a 66 % (1700 a 2600 mJ/cm² resp.), po 24 h dosáhl 70 a 78 %. U Vzorku H5 se opět stupeň konverze kationtově polymerujících složek v čase a na dávce ozáření neměnil. Při měření metodou zrcadlového odrazu hodnoty stupně konverze průměrně mírně klesly se zvýšením dávky ozáření, ale rozdíly jsou v rámci chyby měření. Metodou ATR bylo zjištěno, že stupně konverze po 24 h vzrostly z 60 % na 85 %. U vzorku H6 byly měřením metodou zrcadlového odrazu zjištěné a vypočítané hodnoty stupně konverze v rozmezí 68–71 %, bez výrazné závislosti na dávce ozáření a čase. Při měření vzorku metodou ATR se závislost na dávce ozáření a čase zřetelně projevuje. Při dávce ozáření 850 mJ/cm² byl stupeň konverze 2 minuty po ozáření 50 %, po 24 h byl zaznamenán 30% nárůst a hodnota činila 80 %. Po dávce ozáření 1700 mJ/cm² dosahoval stupeň konverze již po 2 minutách hodnotu 61 % a po 24 h se zvýšil na 84 %. Konverze kationtově polymerující složky vzorků H4–H6 je nižší než kationtového pojiva DVE-3 (K2). Povrch těchto vzorků se jevil jako nedotvrzený a mírně lepivý. Větší projev „živé polymerace“ kationtové složky v horní vrstvě může být indikátorem toho, že daný stav je způsoben nedostatečným vytvrzením radikálově polymerujících poživ na povrchu vzorků H4–H6, který umožňuje větší pohyb kationtově polymerujících monomerů a jejich polymeraci.

Mechanické vlastnosti

Tloušťka nanesené vrstvy se u vzorků laků lišila v závislosti na složení pojivového systému a viskozitě formulace (viz Tab. 9). Při ručním nanesení vrstev nebyly tloušťky jednotlivých vzorků laků stejné, v Tab. 9 je taky uvedena směrodatná odchylka naměřených hodnot.

Tab. 9: Tloušťka vrstev 2. sady experimentálních laků nanesených spirálou Sheen pro hodnocení vytvrzení a zkoušky mechanických vlastností vytvrzených filmů, σ – směrodatná odchylka

Vzorek laku	K1	K2	R1	R2	R3	R4	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Tloušťka vrstvy, μm	31	21	26	26	23	11	31	23	22	22	25	17
σ	5	5	3	5	5	1	7	5	5	5	6	4

Výsledky zkoušek mechanických vlastností experimentálních laků jsou shrnuté v Tab. 10. Vzorek R4 nebyl testován z důvodu jeho špatného vytvrzení, nevytvrzená vrstva laku nemohla být hodnocena použitými testovacími metodami.

Tab. 10: Výsledky zkoušek mechanických vlastností vytvrzených tenkých vrstev experimentálních laků, vzorky jsou vytvrzené dávkou 2600 mJ/cm^2

Vzorek	Zkouška řezem		Odrhová zkouška	Ohybová zkouška	
	odlepení/ pokusy	řez		rýhování	ohyb 180°
K1	0/3	hladký	0/6	0/0/4	0/1/3
K2	0/3	hladký	0/5	0/0/4	0/0/3
R1	0/3	hladký	0/6	0/3/4	3/3/3
R2	0/3	hladký	3/9	0/0/4	1/1/3
R3	0/3	hladký	1/8	0/0/4	0/0/3
R4	–	–	–	–	–
H1	0/3	hladký	0/5	0/0/4	0/0/3
H2	0/3	hladký	0/5	0/0/4	0/0/3
H3	0/3	hladký	0/6	0/0/4	0/0/3
H4	0/3	hladký	0/6	0/0/4	0/0/3
H5	0/3	hladký	0/5	0/0/4	0/0/3
H6	0/3	hladký	1/9	0/0/4	0/0/3

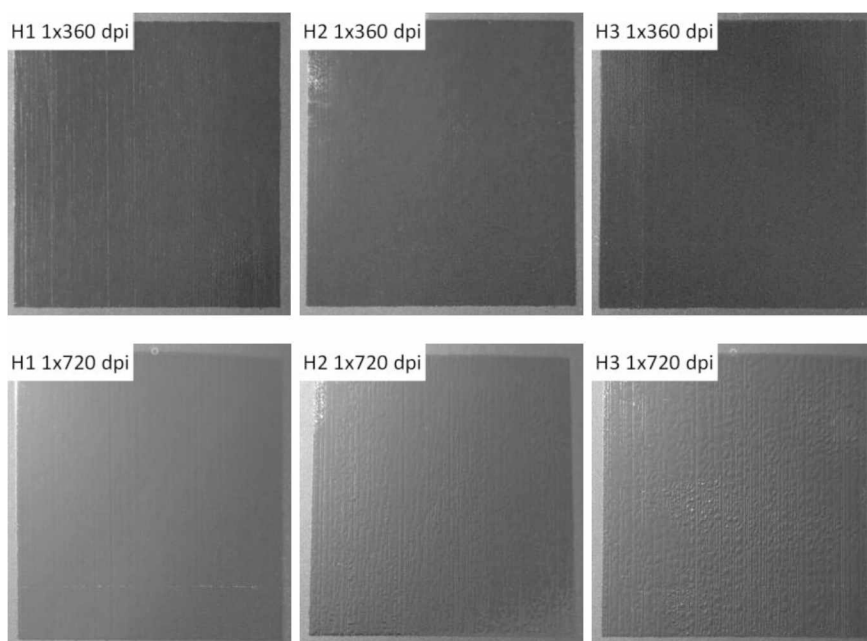
Z výše uvedených výsledků testů mechanických vlastností je patrné, že všechny vzorky disponují dostatečnou adhezí k matně laminovanému kartonu v řezu. Žádná vrstva laku se neodlepila od substrátu ani nepraskla po okrajích řezu.

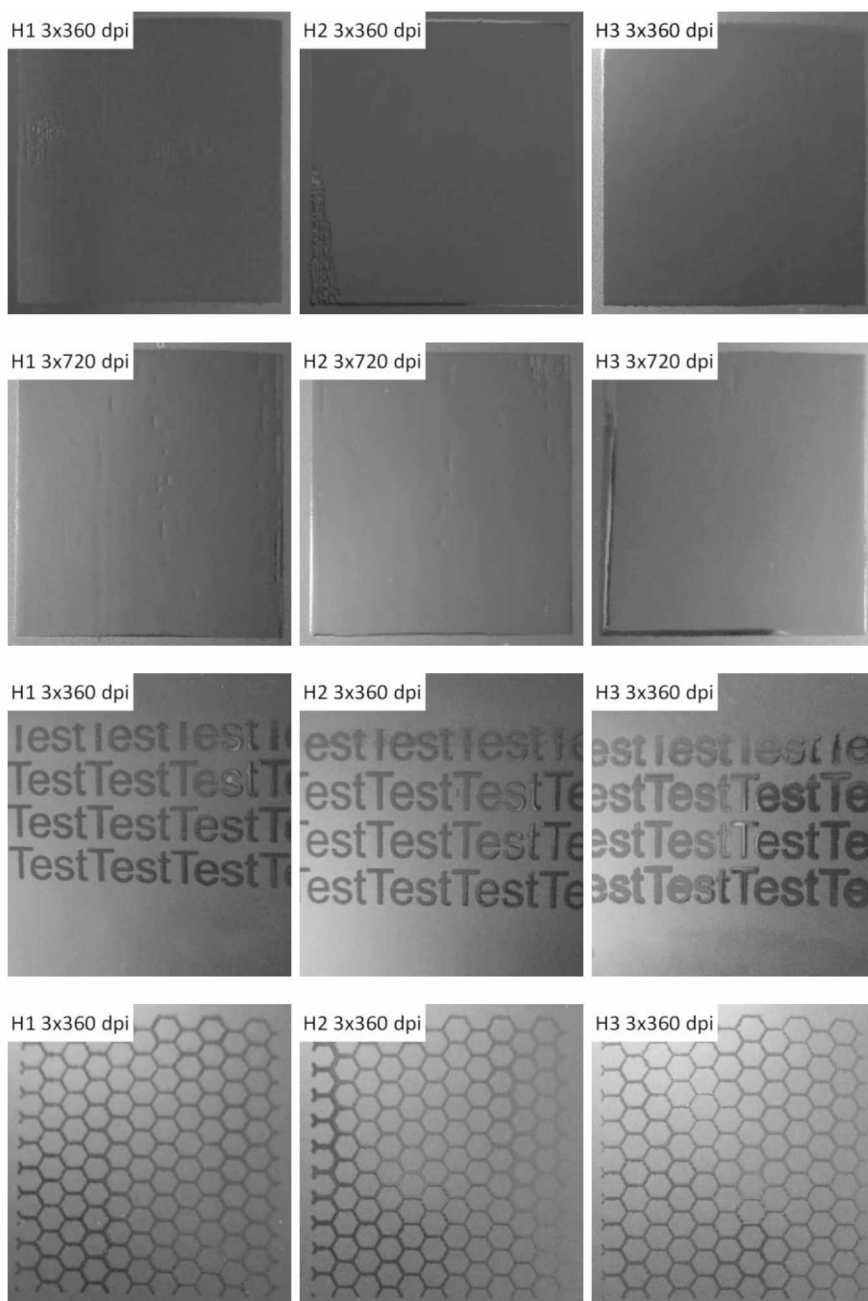
Při odtrhové zkoušce přilnavosti lakové vrstvy se ukázalo, že kationtově a hybridně polymerující vzorky mají výbornou adhezi (strhnutí malého kousku laku u jednoho vzorku laku H6 je výjimkou a může být přiřazeno spíše defektu materiálu). U radikálově polymerujících laků jsou výsledky horší, u vzorku R3 se na 3 z 9 vzorků strhla celá/téměř celá vrstva laku, u vzorku R3 se také vyskytlo strhnutí menší plochy laku.

Při rýhování vzorků došlo k poškození vrstev pouze u jednoho vzorku laku – R1, praskliny se objevily na 3 ze 4 vzorků. Při následném ohybu podkladu se u všech vzorků laku R3 a u jednoho vzorku laku R2 objevilo prasknutí a odlepení nanesené vrstvy od podkladu, menší prasklina vznikla na jednom vzorku laku K1. To svědčí o tvrdosti a nedostatečné pružnosti zkoumaných vrstev.

Testování na inkjetovém lakovacím stroji

Hybridní laky H1, H2 a H3 na základě předchozích experimentů byly vyhodnocené jako nejlepší, a proto byly zvolené pro finální zkoušku tiskových vlastností v inkjetovém lakovacím stroji. Vytisknuté vzorky jsou uvedeny na Obr. 20.





Obr. 20: Vzorčky tisku hybridních laků H1–H3 na inkjetovém lakovacím stroji vytvrzené v UV tunelu

Všechny tři výše zmíněné laky se v tiskovém stroji chovaly bezproblémově, lak nevytékal samovolně z trysek a při tisku se z trysek snadno vypuzoval.

Při tisku jedné vrstvy s rozlišením 360 dpi vytištěné vrstvy měly nerovný povrch, kapky laku se nedostatečně roztékaly na substrátu. Podobný výsledek nastal i při tisku s rozlišením 720 dpi,

jednotlivé linky/kapky byly více rozprostřené, ale stále viditelné. Při tisku třech vrstev na sebe s rozlišením 360 a 720 dpi byl povrch lakové vrstvy převážně hladký a rovný. U laku H1 zůstaly lehce viditelné drážky tvořené řadou trysek při tisku. Na plných plochách se také místy vyskytovaly defekty tisku v podobě kráterů, jamek a špatně rozprostřeného laku. Tyto nedostatky se objevily v důsledku vypadávání trysek lakovacího stroje a vad na povrchu potiskovaného substrátu (použité tiskové hlavy jsou už staršího data a některé trysky nejsou funkční).

Jemné motivy (vzor včelí plástve a textu) je možno hybridními laky vytisknout, ale mají částečně rozpité okraje a výsledný obraz má neostré hranice. Důvodem je pravděpodobně povrchové napětí inkoustů a potiskovaného substrátu, které nebylo vzájemně optimalizováno.

Při stejných nastaveních tisku tloušťky vrstev jednotlivých vzorků laků kolísaly (Tab. 11). Podobně se jeví laky H1 a H2, rozdílně pak lak H3 (ve vrstvách 1×720 a 3×720 dpi).

Tab. 11: Průměrná tloušťka lakového filmu vzorků H1–H3 při změně rozlišení tisku a počtu vrstev, σ – směrodatná odchylka

Nános laku	Tloušťka filmu, μm					
	H1	σ	H2	σ	H3	σ
1×360 dpi	15	2	11	4	13	1
1×720 dpi	21	6	17	2	29	5
3×360 dpi	21	1	24	1	23	2
3×720 dpi	33	3	37	2	44	2

3 Závěr

V diplomové práci byly testované formulace hybridních radikálově kationtově polymerujících laků vytvrzovaných pomocí UV záření. Bylo vyzkoušeno široké spektrum kombinací reaktivních poživ a fotoiniciátorů pro přípravu hybridních formulací, hlavně z pohledu jejich polymeračních schopností. Na základě provedených testů byly připraveny dvě sady laků, u kterých byl dále studován průběh polymerace, chování kapalin a vlastnosti vytvrzených tenkých vrstev. Současně s připravovanými hybridními vzorky, byly testovány vlastnosti samostatně radikálově a kationtově polymerujících systémů. Hybridně, radikálově a kationtově polymerující systémy byly porovnávány mezi sebou.

U první sady laků, ve které byla použita pojiva DVE-3, S-221, TMPTA, NPGPDA a TPGDA a fotoiniciátory Irgacure 819, Irgacure 250, Darocur 1173 a ITX, bylo dosaženo vysokých stupňů konverze reaktivních funkčních skupin a dobrého vytvrzení vrstev laků. Vytvrzení bylo prováděno pomocí UV LED s emisním maximem 395 nm a UV tunelu vybaveném střednětlakou rtuťovou výbojkou. Za přídavku ITX (senzibilátor a radikálový iniciátoru typu II) bylo dosaženo vysokých stupňů konverze po ozáření UV-LED.

V druhé sadě laků byly tři hybridní vzorky připravené s kationtově polymerujícím pojivem S-221 a další tři s pojivem DVE-3, radikálově polymerující složka byla vždy tvořena pojivem TMPTA a jedním ze třech poživ: NPGPDA, POEA nebo THFA. V iniciačním systému bylo upraveno množství přidávaných iniciátorů a byl dále přidán Additol BP (senzibilátor a radikálový iniciátoru typu II). Dále byly přidány stabilizátory radikálové a kationtové polymerace pro zajištění stability laků při skladování a vytvrzování. Cěla sada laků byla testována z pohledu vytvrzení tenkých vrstev, dosažených stupňů konverze a mechanických vlastností vytvrzených filmů. Pomocí FTIR byla proměřena absorpční spektra laků za různých podmínek vytvrzení a vypočítány stupně konverze. Z naměřených dat vyplynulo, že použitý iniciační systém a podmínky vytvrzování byly dostatečné pro efektivní polymeraci všech vzorků; kationtově polymerující pojivo S-221 vykazuje vyšší závislost stupně konverze na čase po expozici než pojivo DVE-3 a akrylátová pojiva dosahovala v hybridních vzorcích výrazně vyšších stupňů konverze (96–100 %) než kationtově polymerující pojiva.

Hybridní laky s obsahem pojiva S-221 vykazovaly lepší vlastnosti než laky na bázi DVE-3, měly na omak lépe vytvrzený povrch při menších dávkách ozáření, a to krátce po expozici.

Dobře se prokázaly při tisku na inkjetovém lakovacím stroji, bylo možné vytisknout hladké, lesklé a dobře vytvrzené vrstvy.

Významná závislost vlastností hybridních laků na použitých radikálově polymerujících pojivech nebyla pozorována. Svědčí to o efektivitě zvolených kombinací pojiva TMPTA s vybranými nízkoviskózními pojivy v hybridních systémech. Zkoušky mechanických vlastností prokázaly výbornou adhezi všech hybridních laků k potiskovanému substrátu a flexibilitu vytvrzených vrstev.

Jako další krok ve výzkumu hybridních laků by mohlo být provedeno studium průběhu vytvrzování pomocí jiných metod pro doplnění údajů poskytovaných infračervenou spektroskopií. Měla by být důkladněji zkoumána povrchová vrstva hybridních laků a důvody případného horšího vytvrzení. Důležité je rovněž zlepšit tiskové a reologické vlastnosti nízkoviskózních laků pro kvalitní tisk různých druhů lakových vrstev. Mohou být také zkoumány další kombinace reaktivních pojiv pro dosažení požadovaných vlastností laků a možnosti snížení obsahu nebo efektivnějšího použití fotoiniciátorů. V práci byly testovány hybridní formulace pouze s poměrem radikálově a kationtově polymerujících složek 1:1 a dále by bylo možné studovat formulace s jiným zastoupením obou typu pojiv.

4 Seznam literatury

- [1] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. vydání 3. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] N. ROSARIO, Concepts and Strategies to Adapt Inkjet Printing to Industrial Application Requirements. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. vydání 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2018, s. 241–252. ISBN 978-3-527-68720-6.
- [3] MAGDASSI, S., *The Chemistry Of Inkjet Inks*. World Scientific. Singapore: Stallion Press, 2010. ISBN 981-281-821-9.
- [4] HOATH, S., ed. *Fundamentals of inkjet printing: the science of inkjet and droplets*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2016. ISBN 978-3-527-33785-9.
- [5] ZAPKA, W. Pros and cons of inkjet technology in industrial inkjet printing. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, s. 3–7. ISBN 978-3-527-33832-0.
- [6] PERELAER, J., U. S. SCHUBERT, P. J. SMITH, P. H. J. M. KETELAARS, E. VAN DEN BOSCH a S. S. C. VAN GROOTEL. The spreading of inkjet-printed droplets with varying polymer molar mass on a dry solid substrate. *Macromolecular chemistry and physics* [online]. 2009, s. 495–502 [cit. 2019-01-19]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/228052173_The_Spreading_of_Inkjet-Printed_Droplets_with_Varying_Polymer_Molar_Mass_on_a_Dry_Solid_Substrate
- [7] GRAINDOURZE, M. a R. DE MONDT. UV-inkjet printing on food packaging: state of the art and outlook. vydání 1, 2015, s. 12–21 [cit. 2018-12-28]. Dostupné z: http://www.uvebtech.com/stories/091115/uv-inkjet-printing-food-packaging.shtml#.WM_pz2cpmM9
- [8] BALE, M. A System approach to develop new platforms of industrial inkjet inks. ZAPKA, W., ed. *Handbook of Industrial Inkjet Printing*. vydání 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2018, s. 23–57. ISBN 978-3-527-33832.

- [9] DROBNY, J. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003. ISBN 1-58716-108-7.
- [10] CAI, Y. a J. L. P. JESSOP. Investigation of inhibition effects in acrylate/epoxide hybrid systems using Raman confocal microscopy. [online]. [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2006/papers/057.pdf>
- [11] DAVENPORT, A., M. IDACAVAGE a N. CRAMER. The effect of different curing methods on tack-free curing. *UV+EB Technology* [online]. 2017, (4) [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/uncategorized/2017/the-effect-of-different-curing-methods-on-tack-free-curing/>
- [12] VALIŠ, J. *Studijní materiály k předmětu Fyzikálně-chemické děje v tiskových procesech*. Pardubice, 2017, Univerzita Pardubice
- [13] ALART, P., O. MAISONNEUVE a R. ROCKAFELLAR. *Nonsmooth mechanics and analysis: theoretical and numerical advances*. New York: Springer, 2006. ISBN 9780387291963.
- [14] GREEN, W. *Industrial photoinitiators: a technical guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [15] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vydání 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [16] ORTYL, J. Cationic photoinitiators. LALEVÉE, J. a J.P. FOUASSIER ed. *Photopolymerisation Initiating Systems*. United Kingdom: CPI Group Lzd, 2018, s. 74–130. ISBN 978-1-78801-330-7.
- [17] MAGWOOD, L., B. FICEK, A. SCRANTON a C. CORETSOPOULOS. *Stage-curable free radical/cationic photopolymerizations* [online]. RadTech UV & EB Technical Conference, 2008 [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2008/papers/028.pdf>
- [18] CHO, J. a J. HONG. UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, 93(3),

- s. 1473–1483 [cit. 2019-01-23]. ISSN 0021-8995. Dostupné z:
<http://doi.wiley.com/10.1002/app.20597>
- [19] DECKER, C., T. NGUYEN THI VIET, D. DECKER a E. WEBER-KOEHL. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer*. 2001, (42), s. 5531–5541.
- [20] DECKER, C. UV-radiation curing chemistry. *Pigment & Resin Technology*. 2001, 30(5), s. 278.
- [21] DECKER, C. Light-induced crosslinking polymerization. *Polymer International* [online]. 2002, (51), s. 1141–1150 [cit. 2019-04-16]. dostupné z:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.821>
- [22] FOUASSIER, J. P. a J. LALEVÉE. Photochemical production of interpenetrating polymer networks; Simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions. *Polymers*. 2014, (6), s. 2588–2610.
- [23] WEI, H., Q. LI, M. OJELADE, S. MADBOULY, J. U. OTAIGBE a C. E. HOYLE. Photopolymerization and physical properties of thiol-vinyl ether Hybrid. [online]. *RadTech*. [cit. 2019-04-02]. Dostupné z:
<https://www.radtech.org/proceedings/2008/papers/027.pdf>
- [24] M., DEGIRMENCI, HEPUZER Y. a YAGCI Y. One-step, one-pot photoinitiation of free radical and free radical promoted cationic polymerizations. *Applied polymer science*. 2002, (11), s. 2389–2395.
- [25] JAŠŮREK, B. *Hybridní fotoiniciace UV-zářením tvrditelných pojivových systémů*. Pardubice, 2008. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [26] KNOBLOCH, J. *Fotoiniciovaná polymerace hybridních monomerů*. Pardubice, 2010. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [27] YURUGI, K., A. FUKADA, T. GOMI a K. NAKUGAWA. Hybrid monomers 2-(2-vinyloxyethoxy)ethyl(meth)acrylate. [online] *Radtech 2006* [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2006/papers/052.pdf>
- [28] JIMÉNEZ, M. C. a M. A. MIRANDA. Organic aspects. Oxygen-containing functions. ALBINI, A. a E. FASANI, ed. *Photochemistry: volume 44*. United

- Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2017, s. 188–223. ISBN 978-1-78262-695-4.
- [29] SEOP E. H. a J. L. P. JESSOP. The effects of acrylate secondary functionalities on the kinetics of epoxide during epoxide-acrylate hybrid photopolymerizations. *Radtech* [online] [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2010/papers/1475.pdf>
- [30] DIFFEY, B. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* [online]. 2002, 28(1), s. 4-13 [cit. 2019-01-22]. DOI: 10.1016/S1046-2023(02)00204-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1046202302002049>
- [31] KONEČNÝ, G. Technologie UV vytvrzování. *svettisku.cz* [online]. [cit. 2019-01-22]. Dostupné z: http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=7047&buxus_svettisku=
- [32] ARCENEUX, J., C. BUONO a K. POELMANS. Cure speed improvements and yellowing effects in UV LED-curable OPVs and clear coats using acrylated amines. *UV+EB Technology* [online]. 2018, (3) [cit. 2019-04-01]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/articles/2018/cure-speed-improvements-and-yellowing-effects-in-uv-led-curable-opvs-and-clear-coats-using-acrylated-amines/>
- [33] DIETLIN, C., S. SCHWEIZER, P. XIAO, J. ZHANG, F. MORLET-SAVARY, B. GRAFF, J. FOUASSIER a J. LALEVÉE. Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies. *Polymer Chemistry* [online]. 2015, 6(21), s. 3895–3912 [cit. 2019-01-22]. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5PY00258C>
- [34] UV LED Curing solutions. Product overview. *Phoseon.com* [online]. [cit. 2019-01-22]. Dostupné z: <https://www.phoseon.com/products/uv-curing-systems/firefly>
- [35] CAI, Y. a J. L.P. JESSOP. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*. [online] 2006, (47), s. 6560–6566. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106008780>

- [36] LALEVÉE, J., N. BLANCHARD, M.A. TEHFE, M. PETER, F. MORLET-SAVARY, D. GIGMESC a J. P. FOUASSIER. Efficient dual radical/cationic photoinitiator under visible light: a new concept. *Polymer Chemistry*. [online] 2011, (2). Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/255755105_Efficient_dual_radicalcationic_photoinitiator_under_visible_light_A_new_concept
- [37] BOUŠKA, M.. *Studijní materiály k předmětu Fyzikální metody studia tenkých vrstev*. Pardubice, 2017, Univerzita Pardubice
- [38] M. THOMPSON, J. *Infrared Spectroscopy*. vydání 1. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018. ISBN 9814774782.
- [39] STUART, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. vydání 1. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. ISBN 0-470-85427-8.
- [40] ČSN EN ISO 4624. *Nátěrové hmoty: Odtrhová zkouška přilnavosti*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [41] ČSN EN ISO 2409 (673085). *Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [42] ČSN EN ISO 1519. *Nátěrové hmoty: Zkouška ohybem (na válcovém trmu)*. Praha: Český normalizační institut, 2002.
- [43] AWAJA, F., M. GILBERT, G. KELLY, B. FOX a P. PIGRAM. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, 34(9), s. 948–968 [cit. 2019-01-23]. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000501>
- [44] DUNCAN, B. Developments in testing adhesive joints. *Advances in Structural Adhesive Bonding* [online]. Elsevier, 2010, s. 389–436 [cit. 2019-01-23]. DOI: 10.1533/9781845698058.3.389. ISBN 9781845694357. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845694357500146>
- [45] HAVLÁTOVÁ, H. *Studium mechanických vlastností UV zářením tvrditelných systémů*. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.

- [46] Radiation curing with resins and photoinitiators for industrial coatings and graphic arts. *basf.com* [online]. [cit. 2019-01-24]. Dostupné z: <http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid620253/low>
- [47] ČSN EN ISO 15184 (673075) A. *Stanovení povrchové tvrdosti nátěru zkouškou tužkami*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [48] ČSN EN ISO 1522 (673076). *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [49] Highlights radiation curable products laromer and irgacure. *basf.com* [online]. [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://docplayer.net/35283036-Highlights-radiation-curable-products-laromer-and-irgacure.html>
- [50] BURAK, L. Decoding the influence of monomers on the performance properties of oligomers. *Paint & Coatings Industry* [online]. s. 336 [cit. 2019-04-21]. Dostupné z https://www.researchgate.net/publication/297785763_Decoding_the_influence_of_monomers_on_the_performance_properties_of_oligomers
- [51] Propoxylated(2) neopentyl glycol diacrylate, technical data sheet. *emea.sartomer.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://emea.sartomer.com/en/tds-documents/tds-and-literature-search-engine/>
- [52] Propoxylated neopentyl glycol diacrylate, GPS safety summary. *arkema.com* [online]. [cit. 2019-04-22]. Dostupné z: <https://www.arkema.com/export/shared/.content/media/downloads/socialresponsibility/safety-summaries/Photocure-Resins-SR-9003-Propoxylated-neopentylglycol-diacrylate-GPS-2014-01-31-V0.pdf>
- [53] SR339C 2-Phenoxyethyl acrylate, Technical data sheet. *emea.sartomer.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: emea.sartomer.com/en/tds-documents/tds-and-literature-search-engine/
- [54] *Qualipoly Chemical Corporation, TM QualiQure, Energy curable materials catalogue* [online]. 2015 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: https://webbuilder3.asiannet.com/ftp/1948/UV_catalogue_201510.pdf

- [55] SR285 Tetrahydrofurfuryl acrylate, technical data sheet. *Emea.sartomer.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: emea.sartomer.com/en/tds-documents/tds-and-litterature-search-engine/
- [56] LIN, Y. a J. W. STANSBURY. The impact of water on photopolymerization kinetics of methacrylate/vinyl ether hybrid systems. *Polymers for Advanced Technologies*. 2005, (16), s. 195–199.
- [57] SANGERMANO, M. et al. Synthesis and characterization of acrylate–oxetane interpenetrating polymer networks through a thermal-UV dual cure process. *Progress in Organic Coatings*. 2006, (3), s. 225–230.
- [58] SANGERMANO, M. et al. Photopolymerization of oxetane based systems. *European Polymer Journal*. 2004, (2), s. 353–358.
- [59] TEJKL, M. *UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk*. Pardubice, 2012. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [60] KABATC, J. Long-wavelength-sensitive radical photoinitiators. LALEVÉE, J. a J. P. FOUASSIER, ed. *Photopolymerisation Initiating Systems*. United Kingdom, Croydon: CPI Group, Ltd, 2018, s. 14–73. ISBN 978-1-78801-330-7.
- [61] Tri(ethylene glycol) divinyl ether, Specification Sheet. *sigmaaldrich.com* [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/329800?lang=en®ion=CZ>
- [62] Toagosei, OXT technical report, Aron Oxetane OXT-221. *sanyocorp.com* [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: <https://sanyocorp.com/wp-content/uploads/2015/06/ARON-OXETANE-OXT-221.pdf>
- [63] ADDITOL® BP Technical data sheet. *allnex.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: https://allnexproducts.blob.core.windows.net/products/40/635925DD-0387-42B7-9158-8B9C5736EE17/2018-07-29/ADDITOL-BP_Asia_EN.pdf
- [64] TEJKL, M., J. VALIŠ, M. KAPLANOVÁ, B. JAŠÚREK a T. SYROVÝ. Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems. *Progress in Organic Coatings*. 2012, (74), s. 212–220.

- [65] Genorad 22, Technical data sheet. *rahn-group.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://www.rahn-group.com/en/search/?query=Genorad%2022>
- [66] BYK-UV 3570 Technical data sheet. *byk.com* [online]. [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: [http://www.uni-trading.com/sub/support/tds.msds/additive/BYK/BYK_etc/TDS/BYK-UV%203570%20TDS\(EN\).pdf](http://www.uni-trading.com/sub/support/tds.msds/additive/BYK/BYK_etc/TDS/BYK-UV%203570%20TDS(EN).pdf)
- [67] VLČKOVÁ, K. *Kationtová polymerace epoxidů indukovaná UV LED*. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [68] LIN, Y. a J. STANSBURY. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. *Polymer*. 2003, (44), s. 4781–4789.
- [69] EL-GHAYOURY, A., R. VAN DER LINDE, C. BOUKAFTANE a B. DE RUITER. Ultraviolet–ultraviolet dual-cure process based on acrylate oxetane monomers. *Journal of polymer science, Polymer chemistry*. 2003, (4), s. 469–475.
- [70] FANG, S.Q., Y.L. PANG a Y.Q. ZOU. Synthesis, UV-curing behavior and surface properties of new fluorine-containing aromatic oxetane monomers. *Polymer Science*. 2018, (36), s. 521–527. DOI: s10118-018-2048-4.
- [71] Příslušenství k FT-IR spektrometrům: ATR vláknová optika: seminář molekulová spektroskopie. *nicoletcz.cz* [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné z: http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/atr_fibers/ATR%20vlaknova%20optika.pdf