

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Tepelná stabilita UV záření tvrditelných systémů a možnost jejich formulace  
s perylenovými pigmenty

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Pavína Šeborová**  
Osobní číslo: **C20172**  
Studijní program: **B0531A130014 Polygrafie**  
Téma práce: **Tepelná stabilita UV záření tvrditelných systémů a možnost jejich formulace s perylenovými pigmenty**  
Zadávací katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

## Zásady pro vypracování

1. S využitím odborné literatury se v potřebném rozsahu seznámte s problematikou UV záření tvrditelných systémů a vlastnostmi pigmentů ze skupiny perylenových derivátů i s metodami jejich charakterizace.
2. Připravte vzorky vybraných UV záření tvrditelných systémů a následně formulace se zvoleným typem perylenového pigmentu.
3. Sledujte jejich chování při tvrzení UV záření a následně při různých režimech zahřívání, příp. chlazení zejména s ohledem na změnu barevnosti a stabilitu systémů v závislosti na teplotě a času. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte, včetně vlivu složení jednotlivých formulací.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Markéta Držková, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky  
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
děkan

---

**doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Tepelná stabilita UV záření tvrditelných systémů a možnost jejich formulace s perylenovými pigmenty 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2023

Pavλίna Šeborová v. r.

Chtěla bych poděkovat Ing. Markétě Držkové, Ph.D., za vstřícnost a trpělivost při vedení této bakalářské práce a za rady k provádění a vyhodnocování experimentů. Dále bych chtěla poděkovat konzultantovi práce, Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D., za rady v oblasti přípravy formulací a měření infračervených spekter.

Bakalářská 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

**MS  
MT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## Anotace

Cílem této bakalářské práce bylo sledovat, jaký vliv má složení vybraných UV zářením tvrditelných formulací na jejich termální stabilitu a jak je chování formulace ovlivněno přidavkem perylenového pigmentu. Konkrétně byl zvolen C.I. Pigment Black 31. V rámci teoretické části je popsáno složení a princip vytvrzování použitých formulací. Dále jsou popsány perylenové pigmenty a jejich vlastnosti. V neposlední řadě jsou popsány metody používané ke sledování termální stability a vytvrzování. Praktická část se zabývá přípravou formulací a jejich vizuální, spektrální (IČ) a kolorimetrickou charakterizací před a po termálním namáhání a v případě sledování změn barevnosti i v jeho průběhu.

## Klíčová slova

Termální stabilita, UV zářením tvrditelný systém, C.I. Pigment Black 31, IČ spektra, kolorimetrie

## Title

Thermal stability of UV-curable systems and the possibility of their formulation with perylene pigments

## Annotation

This bachelor thesis aimed to investigate the effect of the composition of selected UV-curable formulations on their thermal stability and how the formulations' behavior is affected by the addition of perylene pigment. In particular, C.I. Pigment Black 31 was chosen. The theoretical part describes the components and the curing principle of UV-curable formulations. Perylene pigments and their properties are also described, as well as the methods used to study thermal stability and curing. The practical part deals with the preparation of the formulations and their visual, spectral (IR) and colorimetric characterization before and after thermal treatment; color change was monitored also during thermal treatment.

## Key words

Thermal stability, UV-curable system, C.I. Pigment Black 31, IR spectra, colorimetry

# Obsah

Seznam ilustrací.....	10
Seznam tabulek.....	14
1 Úvod.....	15
2 Teoretická část.....	16
2.1 UV zářením tvrditelné formulace.....	16
2.1.1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných formulací .....	16
2.1.2 Složení UV zářením tvrditelných formulací.....	16
2.1.3 Zdroje UV záření .....	18
2.1.4 Princip vytvrzování nanášených vrstev .....	18
2.2 Perylenové pigmenty.....	19
2.3 Termální stabilita .....	20
2.3.1 Sledování změny barevnosti s teplotou .....	20
2.3.2 Metody termální analýzy .....	22
2.4 Infračervená spektroskopie .....	23
2.4.1 Metoda vícenásobného vnitřního zeslabeného odrazu (ATR).....	23
3 Experimentální část .....	24
3.1 Použité materiály a přístroje.....	24
3.1.1 Použité chemikálie.....	24
3.1.2 Použité materiály, přístroje a software .....	27
3.2 Experimentální metody .....	28
3.2.1 Příprava laků a barev .....	28
3.2.2 Nanášení vrstev a jejich vytvrzování .....	31
3.2.3 Měření FT-IR spekter, stanovení stupně konverze.....	31
3.2.4 Termální namáhání .....	32
3.2.5 Kolorimetrické vyhodnocování .....	32
3.3 Výsledky a diskuse.....	33



3.3.1	Vizuální hodnocení nanesených vrstev.....	33
3.3.2	Stupeň konverze.....	37
3.3.3	Infračervená spektra vytvrzených vzorků.....	38
3.3.4	Vizuální hodnocení termálně namáhaných vrstev .....	42
3.3.5	Infračervená spektra vzorků po termálním namáhání.....	43
3.3.6	Kolorimetrické vyhodnocení .....	50
3.3.7	Pozorování fluorescence .....	65
4	Závěr.....	66
	Použitá literatura .....	68

## Seznam ilustrací

Obr. 1 – Barvový prostor CIELAB, upraveno [15] .....	21
Obr. 2 – Vzorec Irgacure 1173 .....	24
Obr. 3 – Vzorec Omnirad 819 .....	24
Obr. 4 – Vzorec Photomer 4035 .....	25
Obr. 5 – Vzorec Photomer 4127 .....	25
Obr. 6 – Vzorec TMPEO( <i>n</i> )TA .....	25
Obr. 7 – Vzorec triethanolamin .....	26
Obr. 8 – Vzorec C.I. Pigment Black 31 .....	26
Obr. 9 – Schéma aparatury pro termální namáhání vzorků .....	27
Obr. 10 – Fotografie ukázky nerovnoměrného rozlivu a vytvrzení povrchu vzorku obsahujícího pouze dvoufunkční monomer NPGPDA; barevnost nebyla kalibrována, zobrazen celý povrch vzorku .....	33
Obr. 11 – Ukázka povrchu vzorku formulace s pigmentem a) před dodatečnou dispergací; b) po ní .....	34
Obr. 12 – Povrch vrstvy vzorku PBk31 v třífunkčním monomeru TMPEO(3)TA, zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu .....	35
Obr. 13 – Povrch vrstvy vzorků PBk31 ve formulaci směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním POEA v poměru 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) a 3 : 1 (c), zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu .....	35
Obr. 14 – Povrch vrstvy vzorků PBk31 ve formulaci směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s dvoufunkčním NPGPDA v poměru 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) a 3 : 1 (c), zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu .....	36
Obr. 15 – Ukázka spekter vzorků, u nichž byl stupeň konverze a) blízký 100 % (vz. 4 – TMPEO(9)TA); b) nižší (vz. 3 – TMPEO(3)TA); (n) je spektrum nevytvrzeného vzorku, barevné spektrum patří vzorku po vytvrzení .....	37
Obr. 16 – Spektra vzorků formulací s jediným třífunkčním monomerem; TMPEO(3)TA (nahore), TMPEO(9)TA (dole).....	39
Obr. 17 – Spektra vzorků formulací s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(3)TA, porovnání laku (nahore) a barvy (dole) .....	39
Obr. 18 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA) o poměrech 1 : 3 (nahore), 1 : 1 (uprostřed) a 3 : 1 (dole) .....	40

Obr. 19 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : NPGPDA) o poměrech 1 : 3 (nahore), 1 : 1 (uprostřed) a 3 : 1 (dole).....	40
Obr. 20 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA), porovnání laku (první spektrum) a barvy (druhé spektrum) formulace o poměru 1 : 3 a laku (třetí spektrum) a barvy (čtvrté spektrum) formulace o poměru 3 : 1 .....	41
Obr. 21 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : NPGPDA), porovnání laku (první spektrum) a barvy (druhé spektrum) formulace o poměru 1 : 1 a laku (třetí spektrum) a barvy (čtvrté spektrum) formulace o poměru 3 : 1 .....	42
Obr. 22 – Fotografie vzhledu povrchu vzorku TMPEO(3)TA, vpravo stejná fotografie se zvýrazněným umístěním otvoru držáku.....	42
Obr. 23 – Povrch vzorku formulace se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA 3 : 1) po lineárním termálním namáháním s mírným odštipnutím vrstvy laku na stranách.....	42
Obr. 24 – Odlepení vrstvy při skokovém namáhání při 275 °C, vzorek třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA .....	43
Obr. 25 – Fotografie vzorků směsi TMPEO(3)TA s POEA a směsi téhož s NPGPDA při všech poměrech a samostatného TMPEO(3)TA po skokovém namáhání při 300 °C; bez barevné kalibrace, při osvětlení totožném tomu během namáhání.....	43
Obr. 26 – Spektra vzorku formulace s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(3)TA po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání na 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání na 300 °C (dole).....	45
Obr. 27 – Spektra vzorku formulace s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(9)TA po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole).....	45
Obr. 28 – Spektra vzorků formulací se směsí monomeru (TMPEO(3)TA a POEA) v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole) .....	46
Obr. 29 – Spektra vzorků formulací se směsí monomeru (TMPEO(3)TA a POEA) v poměru 3 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole) .....	46
Obr. 30 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA a NPGPDA) v poměru 1 : 2 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole) .....	47

Obr. 31 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA a NPGPDA) v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole) .....	47
Obr. 32 – Ukázka zvýšení pásu při 1780 cm <sup>-1</sup> u vzorků se směsí třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním monomerem POEA v poměru 1 : 3 při skokovém namáhání (100, 200, 250 a 300 °C).....	47
Obr. 33 – Ukázka zvýšení pásu při 1064 cm <sup>-1</sup> u vzorků se směsí třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním monomerem POEA v poměru 3 : 1 při skokovém namáhání (100, 200, 250 a 300 °C).....	48
Obr. 34 – Spektra vzorků PBk31 ve směsi TMPEO(3)TA a POEA v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole) .....	49
Obr. 35 – Spektra vzorků PBk31 ve směsi TMPEO(3)TA a NPGPDA v poměru 1 : 2 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole).....	49
Obr. 36 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky a) TMPEO(3)TA; b) TMPEO(9)TA; záznam prvního vzorku nebyl kompletní z důvodu chyby programu SpinView .....	50
Obr. 37 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky TMPEO(3)TA : POEA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1 .....	50
Obr. 38 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky TMPEO(3)TA : NPGPDA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1 .....	51
Obr. 39 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA .	51
Obr. 40 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA : POEA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1 .....	51
Obr. 41 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA : NPGPDA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1 .....	52
Obr. 42 – Fotografie povrchu vrstev vzorků s pigmenty před (první řádek) a po (druhý řádek) lineárním termálním namáhání; bez barevné kalibrace, pořízeno při denním světle .....	53
Obr. 43 – Kumulovaná barvová odchylka při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací s třífunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA) a vyšší (TMPEO(9)TA) molekulovou hmotností .....	54

Obr. 44 – Kumulovaná barvová odchylka při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací se směsí trifunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), trifunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech.....	54
Obr. 45 – Kumulovaná barvová odchylka při lineárním termálním namáhání vzorku barvy u formulace s trifunkčním monomerem (TMPEO(3)TA) .....	55
Obr. 46 – Kumulovaná barvová odchylka při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací se směsí trifunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), trifunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech.....	56
Obr. 47 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulací s trifunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA) a vyšší (TMPEO(9)TA) molekulovou hmotností po jejich lineárním termálním namáhání ....	57
Obr. 48 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulací se směsí trifunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), trifunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech po jejich lineárním termálním namáhání .....	57
Obr. 49 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulace PBk31 v trifunkčním monomerem (TMPEO(3)TA) po jeho lineárním termálním namáhání .....	58
Obr. 50 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulací PBk31 ve směsích trifunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), trifunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech po jejich lineárním termálním namáhání .....	58
Obr. 51 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací s trifunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA, horní řádek) a vyšší (TMPEO(9)TA, spodní řádek) molekulovou hmotností .....	59
Obr. 52 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací směsi trifunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním POEA v různých poměrech.	59
Obr. 53 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací směsi trifunkčního monomeru TMPEO(3)TA s dvoufunkčním NPGPDA v různých poměrech .....	60
Obr. 54 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání .....	60
Obr. 55 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorky PBk31 v TMPEO(3)TA : POEA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání .....	60
Obr. 56 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorky PBk31 v TMPEO(3)TA : NPGPDA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání.....	61
Obr. 57 – Diagram $a*b*$ vzorku u formulace samotného trifunkčního monomeru po jeho skokovém termálním namáhání .....	62

Obr. 58 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulací směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání.....	62
Obr. 59 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulací směsi třífunkčního a dvoufunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání.....	63
Obr. 60 – Diagram $a*b*$ vzorku u formulace PBk31 v třífunkčním monomeru po jeho skokovém termálním namáhání .....	64
Obr. 61 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulace PBk31 ve směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání .....	64
Obr. 62 – Diagram $a*b*$ vzorků u formulace PBk31 ve směsi třífunkčního a dvoufunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání .....	65

## Seznam tabulek

Tab. 1 – Formulace laků s jediným monomerem .....	29
Tab. 2 – Formulace směsných laků .....	29
Tab. 3 – Formulace směsných laků, modifikované aminem .....	30
Tab. 4 – Formulace připravených barev .....	31
Tab. 5 – Hodnocení povrchů barevných vrstev vzorků ze snímků z mikroskopu (složení vzorků viz tab. 4) .....	36
Tab. 6 – Stupně konverze vzorků laků a barev .....	38

# 1 Úvod

Tato práce se věnuje formulaci nových ultrafialovým (UV) zářením tvrditelných systémů založených na radikálové polymeraci a možnosti jejich modifikace perylenovými pigmenty (konkrétně C.I. Pigment Black 31). Perylenové pigmenty mají významnou termální stabilitu, u většiny derivátů je pozorována stabilita minimálně do 300 °C. Další vlastností těchto pigmentů je jejich odrazivost v blízké infračervené oblasti, jejich termochromie a luminiscence.

Termochromní materiály reagují na změnu teploty změnou své barvy. Tiskové barvy, které tuto vlastnost vykazují, jsou důležité pro bezpečnostní tisk, oblast chytrých obalů a pro všeobecný obalový průmysl jako způsob propagace výrobků s vyšší hodnotou. Význam v bezpečnostním tisku mají i materiály vykazující luminiscenci, tj. fluorescenci nebo fosforescenci. Takové materiály absorbují záření určité vlnové délky a emitují záření o delší vlnové délce. Rozdíl mezi fluorescencí a fosforescencí je v délce pozorovatelné emise záření.

V polygrafii (a především v obalovém průmyslu) mají velký význam barvy a laky tvrditelné ultrafialovým zářením. Je to především dáno vysokým leskem, mechanickou a chemickou odolností výsledného filmu nátěru. Také je možné je rychle vytvrdit a není třeba čekat s dokončovacími pracemi.

Pokud se zkombinují UV zářením tvrditelné formulace s termochromními pigmenty s cílem využít této vlastnosti, je důležité vědět, jak spolu budou složky formulace interagovat a jaká je termální stabilita pojiv. V případě méně termálně stabilních pojiv by mohlo docházet působením teploty k znehodnocení nanesené vrstvy (drolení, praskání, zežloutnutí atd.), což by ovlivnilo barevný přechod termochromního materiálu a celkově efektivnost využití formulace. Termálním působením může docházet také ke změnám nadmolekulární struktury polymerní matrice i dispergovaných pigmentů. Termochromní chování způsobené takovýmito změnami se nazývá agregachromií.

Hlavním cílem této práce je sledovat, jaký vliv má složení pojivového systému na jeho termální stabilitu a jak je chování formulace ovlivněno přidávkem perylenového pigmentu. K tomu byla využita infračervená spektroskopie a kolorimetrie v rámci barvového prostoru nezávislého na zařazení.

## 2 Teoretická část

Tiskové barvy a laky slouží k přenášení obrazové informace z tiskové formy na potiskovaný materiál. Skládají se z pojiva, rozpouštědla, aditiv a v případě barev i kolorantů. Tyto látky mohou zasychat mnoha způsoby, které ovlivňuje jejich složení. V případě této bakalářské práce se jedná o barvy a laky tvrditelné pomocí UV záření.

### 2.1 UV zářením tvrditelné formulace

#### 2.1.1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných formulací

Oproti konvenčním tiskovým barvám a lakům mají ty UV zářením tvrditelné mnohé výhody. Lze je použít na rozličné substráty od papíru přes plasty po kov. Vytvrzené vrstvy mají vysokou odolnost jak proti oděru, tak i vůči chemickým vlivům a mají vysoký lesk. Jejich vytvrzování je velmi rychlé a je možné výtisky okamžitě zpracovat. Mimo to je využití energie na vytvrzení UV zářením tvrditelných formulací efektivnější oproti např. termálnímu vytvrzování [1 str. 152]. Formulace také obsahují minimální podíl těkavých látek, a tak nedochází k uvolňování vysoce těkavých organických látek, jejichž obsah by musel být v prostředí tiskáren hlídán.

Mezi nevýhody UV zářením tvrditelných formulací patří vyšší pořizovací cena zařízení pro jejich vytvrzování. S pryžovými povrchy dochází k reakci a bobtnání, takže je také nutné investovat do odolných materiálů z ethylen-propylen-dienového kaučuku (EPDM). Některé využívané fotoiniciátory jsou zdraví škodlivé a při procesu vytvrzování může docházet ke vzniku ozonu, který je třeba odsávat. Určité zdroje záření (např. střednětlaké rtuťové výbojky) také mohou produkovat teplo, které může mít negativní vliv na některé substráty. V případě barev pigmenty obsažené v UV zářením tvrditelné formulaci absorbují část UV záření a mohou zpomalovat vytvrzení vrstev (méně UV záření je k dispozici na excitaci fotoiniciátorů).

#### 2.1.2 Složení UV zářením tvrditelných formulací

Formulace tvrditelné UV zářením obsahují oligomery, monomery a fotoiniciátory. Jejich vlastnosti lze ovlivnit aditivami, většinou jde o stabilizátory nebo smáčedla. Barvy obsahují i koloranty.

##### **Monomery**

Základní složkou formulací jsou monomery, které mají nižší molekulovou hmotnost. Polymerační reakcí dochází k rozpadu některých jejich vazeb, čímž se mohou řetězit s dalšími



monomery, popř. oligomery. Existuje více typů monomerů a podle reaktivní funkční skupiny (např. dvojná vazba u akrylátů, epoxidová skupina apod.) reagují rozdílnými polymeračními reakcemi (nejčastěji se využívají radikálová a kationtová polymerace). Obecně monomery snižují viskozitu formulace. Čím je vyšší funkčnost použitých monomerů, tím je vyšší hustota zesílení výsledné formulace a obecně i tuhost/tvrdość vytvrzené vrstvy.

### **Oligomery**

Formulace obvykle obsahují největší podíl oligomerů [1 str. 152], pokud nejde o nízkoviskózní formulace připravované např. pro inkjet. Jedná se o látky s větší molekulovou hmotností a viskozitou. Volí se podle požadovaných vlastností pro vytvrzenou vrstvu. Například, polyesterakryláty dobře smáčí pigmenty a epoxyakryláty zvyšují tvrdost vrstvy [1 str. 152].

### **Fotoiniciátory**

Jsou to látky, které jsou schopné absorbováním UV záření zahájit polymerační reakci. Dělí se na fotoiniciátory I. typu, které se po absorpci UV záření rozpadají na reaktivní částice (např. radikály) a okamžitě po svém rozpadu zahajují polymerační reakci, a na fotoiniciátory II. typu, které potřebují koiniciátor, aby mohla být polymerační reakce zahájena [2]. Fotoiniciátor typu II po absorpci UV záření přechází do excitovaného stavu, a reakcí s koiniciátorem vytvoří reaktivní částici zahajující polymeraci.

### **Pigmenty**

Látky, které dávají formulaci určitý odstín absorbováním a rozptylováním světla, se nazývají pigmenty. Výsledná barva formulace je také ovlivněna morfologií částic pigmentu a samotným substrátem. Pigmenty pro UV zářením tvrditelné formulace by měly mít vyšší stálost vůči UV záření [1]. Také je důležité, aby pigmentové částice byly ve formulaci homogenně dispergovány a nedocházelo k přílišné aglomeraci (popř. aby byla aglomerace homogenní). Některé pigmenty mají na základě své chemické identity speciální vlastnosti, jako je luminiscence nebo termochromie.

### **Aditiva**

Obecně jde o látky, které se ve formulaci vyskytují do jednotek procenta [1]. Ovlivňují některé vlastnosti, jako je povrchové napětí, rychlost sušení, odolnost proti oděru výsledné barvové vrstvy atd. V UV zářením tvrditelných formulacích jsou aditiva nejčastěji stabilizátory (například sféricky stíněné aminy [3]), které zamezují předčasné polymerační reakci při skladování. Dále se jako aditiva používají smáčedla nebo odpěňovače a další.

### 2.1.3 Zdroje UV záření

Pro vytvrzování se používá několik typů zdrojů UV záření. Nejčastější jsou středotlaké rtuťové výbojky (včetně dopovaných) a UV-LED zdroje. V rámci této práce byla jako zdroj záření použita středotlaká rtuťová výbojka. V ní dochází k excitaci par rtuti, kdy se elektrony dostávají na vyšší energetickou hladinu. Excitovaný stav není stabilní, rtuť postupně ztrácí svoji energii a elektrony se vrací do původního stavu. S tím je spojeno uvolnění energie, a to ve formě fotonů o vlnových délkách v UV, viditelné i IČ oblasti. Středotlaká rtuťová výbojka poskytuje několik pásů v UV a viditelné části spektra, nejsilnější z nich jsou 254 nm, 313 nm, 366 nm, 404 nm a 436 nm [4]. Efektivnost tohoto zdroje je kolem 25 % (přeměna elektrické energie na UV záření) [4], zbytek tvoří infračervené a viditelné záření. Z tohoto důvodu je také důležitá regulace teploty výbojky.

### 2.1.4 Princip vytvrzování nanášených vrstev

Jak bylo naznačeno, principem vytvrzení vrstev je polymerační reakce monomerů a oligomerů. Tato reakce je spuštěna v momentě, kdy fotoiniciátor absorbuje energii UV záření a rozpadne se na reaktivní částice reagující s funkčními skupinami monomerů a oligomerů. Iniciována polymerační reakce může být buď radikálová nebo iontová (kationtová, aniontová). V polygrafii se nejvíce využívá radikálových polymerací založených na akrylátových monomerech nebo kationtových založených na epoxidových a vinyletherových monomerech [1]. Tato bakalářská práce se věnuje formulacím založeným na radikálové polymeraci, proto bude blíže vysvětlen tento mechanismus.

#### **Iniciace**

S procesem iniciace souvisí tři základní fotochemické zákony [1]. Zákon fotochemické aktivace stanovuje, že fotoiniciátor reaguje pouze v případě, kdy se jeho absorpční spektrum shoduje s emisním spektrem zdroje UV záření. Zákon fotochemické ekvivalence stanovuje, že počet molekul aktivovaných UV zářením je roven počtu absorbovaných kvant energie. V neposlední řadě jde o zákon reciprocity, který stanovuje, že množství aktivovaných molekul je určeno součinem intenzity a doby ozáření.

Je tedy možné dosáhnout stejného výsledku vytvrzení při použití nižší intenzity ozáření s delší dobou ozařování (nižší rychlost tisku), jako při použití vyšší intenzity ozáření s kratší dobou ozařování (vyšší rychlost tisku). Při zkracování doby ozařování (zvyšování rychlosti tisku) je nutné tedy přiměřeně zvyšovat intenzitu ozáření.

Během iniciace probíhají dva kroky [2]. Nejprve dochází k excitaci a rozpadu fotoiniciátoru (I) za vzniku radikálu ( $R^\bullet$ ), který následně reaguje s vlastním monomerem (M).



### Propagace

Během propagace se opakovanou reakcí monomeru s rostoucím radikálem tvoří vysokomolekulární řetězec, který je buď rozvětvený, lineární nebo zesíťovaný. Během propagace je zachováváno aktivní centrum (tj. radikál).



### Přenos

Přenosem se označuje přenesení aktivního centra na jinou molekulu, čímž dochází k ukončení propagace na původní molekule.

### Terminace

Růst řetězce je ukončen terminací, kdy dochází k zániku aktivního centra. V případě radikálů může docházet k rekombinaci nebo k disproporcionaci [2]. Při rekombinaci se mezi radikály vytváří vazba, během disproporcionace dochází k přesunu vodíku z jednoho řetězce na druhý (vzniká jedna molekula nasycená a druhá s dvojnou vazbou v řetězci molekuly).

## 2.2 Perylenové pigmenty

Perylenové pigmenty jsou organické látky odvozené od N,N'-disubstituovaných imidů či dianhydridů perylen-3,4,9,10-tetrakarboxylové kyseliny [5]. Používají se především v automobilovém či leteckém průmyslu [6] a obvykle v kombinaci s jinými pigmenty [5]. Tyto pigmenty jsou většinou dražší [6], ale mají vysokou světlostálost [6], odráží v blízké infračervené oblasti [7] a jsou značně termálně stabilní [5]. Většina perylenových pigmentů je stabilní do 300 °C, některé až do 500 °C [8].

Vztah mezi strukturou a barvou je shrnut v [5]. V roztocích jsou si spektra perylenových pigmentů podobná, ale v tuhém stavu mohou mít červený až černý odstín. Barva pigmentů je ovlivněna uspořádáním krystalické mřížky, na které má vliv sterické stínění substituovaných perylenových diimidů. Za barvou a světlostálostí těchto pigmentů stojí hlavně  $\pi$ - $\pi$  interakce.

Zajímavou vlastností perylenových pigmentů je změna jejich absorpčního spektra při mechanickém a termálním namáhání. Postupně dochází ke změně jejich barvy, ale i jejich fluorescenčního spektra [9].

Při experimentech v rámci této bakalářské práce byl použit perylenový pigment C.I. Pigment Black 31, jehož využití v termochromních nátěrech, založené na agregachromii, popisuje [10]. Více je tento pigment popsán v sekci 3.1.1 Použité chemikálie.

## 2.3 Termální stabilita

Při termálním namáhání vzorku může docházet k znehodnocení jeho povrchu a dalším negativním změnám. Vrstva se může začít drolit, praskat nebo třeba žloutnout. K charakterizaci termální stability jsou používány metody termální analýzy, jako je termogravimetrická analýza a diferenciální skenovací kalorimetrie. Charakterizovat změny způsobené termálním namáháním lze i vizuálním hodnocením, porovnáním infračervených spekter (viz sekce 2.4 Infračervená spektroskopie) a měřením barevnosti.

Do jaké míry má být nátěr termálně stabilní záleží na předpokládaném druhu aplikace. Barevnou stabilitu lze především ovlivňovat výběrem pigmentu, ale vliv mají i ostatní složky formulace, jako například pojiva.

### 2.3.1 Sledování změny barevnosti s teplotou

Pozorovaná barva je závislá na podmínkách, jako je světlo, úhel pozorování a zrak pozorovatele. Pro objektivní vyjádření barev se využívají atributy, které barvu charakterizují [1 str. 21]. Barvy lze také vyjádřit číselně a znázornit v rámci určitého barvového prostoru, který může být nezávislý na zařízení (pak popisuje, jak je barva vnímána člověkem), nebo závislý na zařízení (kdy je výsledná barva závislá na podmínkách jejího vzniku) [1 str. 23]. V rámci bakalářské práce je použit barvový prostor CIELAB.

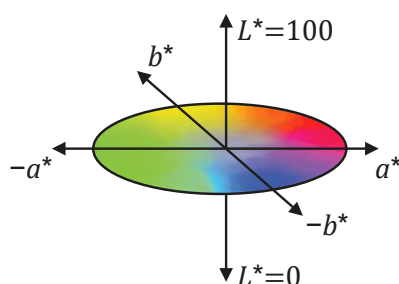
K pozorování barvy v závislosti na teplotě je třeba připravit řadu vzorků a postupně je vystavovat určité teplotě po určitou dobu, podle toho, jaká je předpokládaná aplikace vzorku. V určitých případech stačí krátkodobá termální stabilita (v případě, kdy je vzorek vystaven vysoké teplotě nárazově), pro jiné aplikace je nutné, aby vzorek byl stabilní dlouhodobě, případně opakovaně (například když dochází k zahřívání a zchlazování).

Způsob vyhodnocování závisí na dostupných zařízeních a na vzorcích. Je možné přímo použít reflexní spektrofotometr a získat souřadnice barvového prostoru, z nichž lze vyhodnocovat

změny barvy ([11], [12]). Lze také změřit absorpční spektrum a sledovat změnu intenzity při různých vlnových délkách ([13]).

### Barvový prostor CIELAB

Souřadnicemi tohoto prostoru jsou  $a^*$ ,  $b^*$  a  $L^*$ , které jsou definovány pomocí trichromatických hodnot  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  [14 str. 21]. Tyto hodnoty jednoznačně popisují každou barvu a zahrnují parametry, jako je vyzařování světelného zdroje, spektrální odrazivost pozorovaného povrchu a trichromatické členitele, které určují vidění standardního pozorovatele při určitém úhlu pozorování [1 str. 23].



Obr. 1 – Barvový prostor CIELAB, upraveno [15]

Osa  $a^*$  zobrazuje hodnoty od zelených (záporné) do červených (kladné), osa  $b^*$  od modrých do žlutých odstínů. Osa  $L^*$  je měrou světlosti, která se pohybuje od nejtmaší (hodnota 0) do nejsvětější (hodnota 100), viz obr. 1. Z těchto hodnot lze získat dále chroma  $C^*$  a úhel barevného tónu  $h$  a to podle rovnic (3) a (4), dle standardu CIE 15:2018 [14].

$$C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$h_{ab} = \arctan \frac{b^*}{a^*} \quad (4)$$

Chroma, také označovaná jako měrná čistota [1 str. 25], vyjadřuje sytost barvy. Úhel barevného tónu vyjadřuje odstín barvy. Odstín přechází od červené ( $0^\circ$ ) přes žlutou ( $90^\circ$ ), zelenou ( $180^\circ$ ) a modrou ( $270^\circ$ ) zpět k červené [16 str. 56]. Při porovnávání dvou vzorků lze využít barvové odchylky  $\Delta E^*$ , která je dána euklidovskou vzdáleností dvou bodů v prostoru, jak znázorňuje rovnice (5), převzata z [14].

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Při hodnotách barvové odchylky nad 5 je rozdíl barev rušivý [16]. V této práci je také použita kumulovaná barvová odchylka, která se vypočítá dle rovnice (6), převzato z [17]. Rovnice popisuje výpočet kumulované odchylky pro  $i$ -té měření.

$$\Delta E_{C(i)} = \sum_i^n [(L_i^* - L_{i-1}^*)^2 + (a_i^* - a_{i-1}^*)^2 + (b_i^* - b_{i-1}^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

### 2.3.2 Metody termální analýzy

V této bakalářské práci nebyly metody termální analýzy využity, ovšem bylo by vhodné jimi na tuto práci navázat. Popisy běžných metod termálních analýz jsou níže pro kompletnost uvedeny.

#### **Termogravimetrická analýza (TG)**

Tato metoda je založena na sledování změny hmotnosti vzorku v závislosti na jeho teplotě. V případě úbytku hmotnosti dochází ke změnám složení (obecně například uvolnění vody nebo rozklad na oxid a další složky). Podle toho, při jaké teplotě k úbytku hmotnosti dochází, lze stanovit složení vzorku [18 str. 128]. V závislosti na velikosti změny úbytku lze stanovit obsah konkrétní složky.

#### **Diferenční termická analýza (DTA)**

U diferenční termické analýzy se sleduje teplotní rozdíl mezi vzorkem a referenčním materiálem, zatímco jsou vystaveny určité teplotě [19 str. 12]. Grafickým znázorněním je tedy závislost teplotního rozdílu na teplotě nebo době měření. Referenční materiál je fyzikálně i chemicky inertní. Teplotní rozdíl vzniká, když ve vzorku nastane endo- (snížení teploty oproti referenci) nebo exotermický děj (zvýšení teploty oproti referenci) [19 str. 19]. Velikost odchylky je závislá na obsahu složky, která je za změnu teploty zodpovědná, plocha píku v grafickém znázornění odpovídá spotřebovanému teplu a druh složky lze vyčíst z osy teploty [18 str. 128].

#### **Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)**

Tato metoda je podobná DTA. Místo teplotního rozdílu se u diferenciální skenovací kalorimetrie měří tepelný tok ( $dH/dT$  v mW) mezi vzorkem a referenčním materiálem [18 str. 128]. Rozdíl teplot je vyrovnávaný.

## 2.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je založena na interakci molekul s elektromagnetickým zářením v infračervené oblasti, tj.  $7,8 \cdot 10^{-7}$  m až  $10^{-4}$  m [20]. Typicky se využívá vlnočtu v recipročných centimetrech a nejčastěji se měří ve střední oblasti infračerveného záření, tj.  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Využívá se například pro objektivní určení stupně vytvrzení vrstev UV zářením tvrditelných barev a laků, nebo pro sledování a popis změn při termálním namáhání.

Vzhledem k tomu, že je energie infračerveného záření dostatečná pouze na změny vibračních a rotačních stavů, získáváme vibračně-rotační spektra [18]. Z infračerveného spektra lze zjistit funkční skupiny sledováním charakteristických absorpčních pásů. Tyto pásy mohou být různě ovlivněny na základě struktury látky, ale obecně se vyskytují ve spektru na stejném/podobném místě [18]. Každý absorpční pás odpovídá absorpci záření o určité frekvenci, které umožňuje určitý molekulový pohyb [20].

Infračervená spektra mohou být měřena transmisními nebo reflexními metodami. Při zpracování této práce byl použit přístroj využívající reflexní metodu vícenásobného vnitřního zeslabeného odrazu (ATR), která je blíže popsána v sekci 2.4.1.

### 2.4.1 Metoda vícenásobného vnitřního zeslabeného odrazu (ATR)

Zkratka této metody pochází z anglického *Attenuated Total Reflectance*. Jak z názvu vyplývá, k získání infračerveného spektra se využívá záření odraženého od vzorku. Používá se tedy pro měření povrchů tuhých vzorků, u kterých není jednoduché připravit roztok, nebo pro povrchy kapalin [21].

Jak popisuje [21], hlavním prvkem přístroje pro tuto metodu je hranol z materiálu o vysokém indexu lomu. Tento hranol je uveden do kontaktu se vzorkem a je důležité, aby tento kontakt byl dokonalý. Tvar hranolu je přizpůsoben tak, aby procházející záření mohlo dopadnout na vzorek pod větším úhlem, než je mezní kritický úhel [21 str. 108]. Takto se od vzorku úplně odrazí ta část záření, která jím nebyla absorbována. Jak moc infračervené záření pronikne do hloubky vzorku závisí na vlnové délce a úhlu dopadu záření, tloušťce vzorku, indexu lomu hranolu a podle uvedených parametrů se pohybuje v rozsahu  $0,25\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$  [21 str. 108].

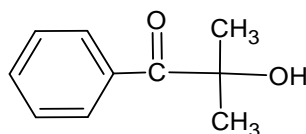
## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité materiály a přístroje

#### 3.1.1 Použité chemikálie

##### **Irgacure® 1173 (BASF, dále označováno jako I1173)**

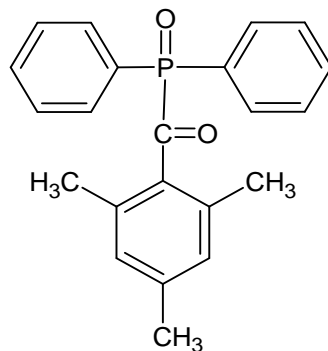
Jedná se o tekutý fotoiniciátor založený na  $\alpha$ -hydroxyketonu, viz obr. 2. Dle informací výrobce [22] absorbuje při vlnových délkách 245 nm, 280 nm a 331 nm. Využívá se na povrchové vytvrzení a je vhodný pro kombinaci s dalšími fotoiniciátory (např. pro zajištění dostatečného vytvrzení silnějších vrstev formulací). Díky absorpci UV záření pouze v UV-B a UV-C oblasti spektra nezpůsobuje žloutnutí (změnu odstínu) formulací.



Obr. 2 – Vzorec Irgacure 1173

##### **Omnirad 819 (IGM, dále jako O819)**

Tento fotoiniciátor je mírně nažloutlým práškem. Jeho chemické složení je bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fenylfosfin oxid, viz obr. 3. Dle informací výrobce [23] absorbuje při vlnových délkách 237 nm, 275 nm a 380 nm. Využívá se pro hloubkové vytvrzení a je vhodný pro pigmentové systémy, hlavně pro bílé formulace.

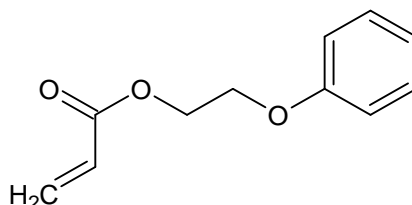


Obr. 3 – Vzorec Omnirad 819



### Photomer 4035 (IGM, dále jako POEA)

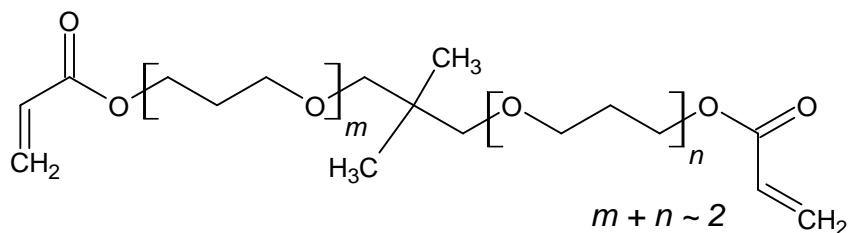
Tato chemikálie je jednofunkčním monomerem o chemickém složení phenoxyethyl akrylátu, viz obr. 4. Má nízkou viskozitu, do formulací se přidává pro zlepšení flexibility a adheze. Výrobce [24] jej doporučuje pro formulace flexografických barev, bezbarvých laků a nátěrů.



Obr. 4 – Vzorec Photomer 4035

### Photomer 4127 (IGM, dále jako NPGPDA)

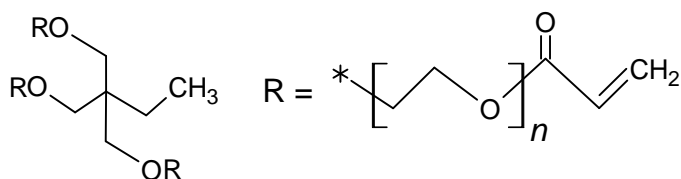
Tato látka je dvoufunkčním monomerem o nízké viskozitě využívaným pro ředění oligomerů. Jde o neopentylglykol propoxylovaný diakrylát, jehož struktura je na obr. 5. Dle výrobce [25] se vyznačuje nízkým povrchovým napětím a dobrým smáčením. Doporučuje se pro barvy pro sítotisk, flexografický tisk a jiné barvy pro papír, plasty a dřevo.



Obr. 5 – Vzorec Photomer 4127

### Photomer 4149 (IGM, dále jako TMPEO(3)TA)

Třífunkční monomer trimethylolpropan ethoxylovaný triakrylát s molekulovou hmotností 428 g/mol. Struktura je na obr. 6, kdy platí, že *n* je rovno 1. Díky své vyšší funkčnosti se vyznačuje vyšší reaktivitou, poskytuje vysoce zesíťované formulace a dle výrobce [26] je vhodný pro snižování viskozity formulací založených na epoxidových, polyurethanových nebo polyesterových oligomerech.



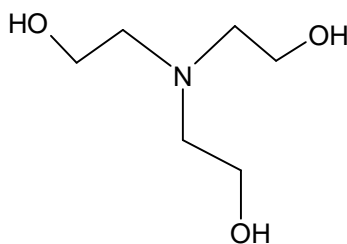
Obr. 6 – Vzorec TMPEO(*n*)TA

### TMPEO(9)TA (Sigma-Aldrich)

Jedná se opět o trifunkční monomer (trimethylolpropan ethoxylovaný triakrylát) s podobnou strukturou jako výše uvedený monomer (Photomer 4149), ale s vyšší molekulovou hmotností (692 g/mol). Vyšší molekulová hmotnost vyplývá z faktu, že se ve struktuře (obr. 6) objevují 3 ethoxy skupiny, tj.  $n$  je rovno 3. Monomer TMPEO(9)TA má vyšší viskozitu než Photomer 4149, nižší reaktivitu a vytvrzeným filmům poskytuje dobrou flexibilitu a odolnost vůči oděru.

### Triethanolamin

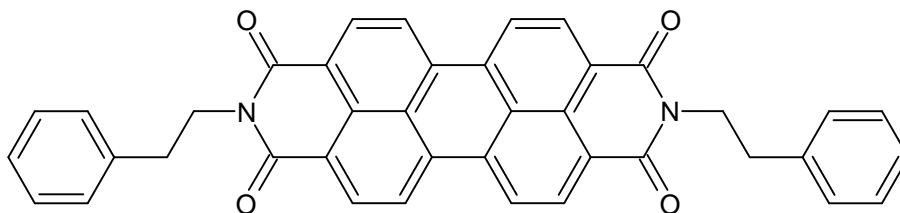
Jedná se o terciární amin, jehož struktura je na obr. 7. V radikálově polymerujících formulacích zlepšuje vytvrzení zejména povrchových vrstev, protože snižuje inhibiční efekt kyslíku. Další využití této látky je jako koiniciátoru pro fotoiniciátory typu II. Při použití v kationtově polymerujících systémech lze tuto látku použít v nízkých koncentracích jako stabilizátor předčasné kationtové polymerace.



Obr. 7 – Vzorec triethanolamin

### C.I. Pigment Black 31 (dále PBk31)

Jedná se o práškový pigment N,N'-bis(2-fenylethyl)perylene-3,4,9,10-bis(dikarboximid), jehož struktura je znázorněna na obr. 8. Absorbuje většinu vlnových délek viditelného světla a odráží v blízké infračervené oblasti, čímž snižuje zahřívání povrchů [6]. Pigment by měl být stálý až do 160 °C při půlhodinovém namáhání [27], při mechanickém nebo termálním namáhání mění barvu z černé na červenou [28]. Konkrétně byl použit stejný pigment jako v rámci termochromních formulací na bázi melamin-formaldehydových a silikonových pojiv, popsanych v užitém vzoru [10].



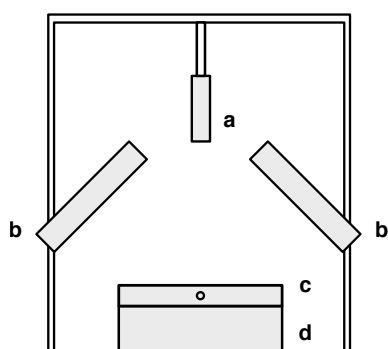
Obr. 8 – Vzorec C.I. Pigment Black 31

### 3.1.2 Použité materiály, přístroje a software

Substrátem pro nanášení vrstev byly hliníkové desky o tloušťce 0,15 mm určené pro ofsetový tisk (PluriMetal), jejichž světlocitlivá vrstva byla odstraněna. Ty byly rozřezány na rozměr  $9 \times 17$  cm (nanášení vytvrzovaných formulací) a pro další zpracování a vyhodnocování byly dále rozřezány na menší části (v rámci termálního namáhání a měření FT-IR spekter). Vrstvy laků byly nanášeny nanášecí kostkou Sheen umožňující nános vrstvy o tloušťce 30, 60, 90 a 120  $\mu\text{m}$ . Barvy byly nanášeny spirálou Elcometer pro tloušťku 30  $\mu\text{m}$ . K promíchávání vzorků byl použit vaničkový ultrazvuk Bandelin Sonorex RK 31 (0,9 L) a dispergátor IKA T 18 basic Ultra-Turrax (nastavitelné otáčky 3 500 až 24 000 ot/min).

Nanesené vrstvy byly vytvrzovány pomocí vytvrzovacího tunelu Miniterm UV 220 (Aerotherm). UV tunel je vybaven střednětlakou rtuťovou výbojkou (120 W/cm) a pohyblivým pásem s regulovatelnou rychlostí posunu. Dávka ozáření byla měřena pomocí přístroje UV Integrator. Povrch vybraných vrstev byl pozorován pod mikroskopem Leica DM750. Pro měření FT-IR spekter byl využit přístroj Avatar 320 (Nicolet) a spektra byla vyhodnocována v programu OMNIC 9.2.86.

Vzorky byly termálně namáhány pomocí aparatury sestavené z regulované (do 450 °C) topné desky Hot Plate HP 60 (Torrey Pines Scientific), která byla osvětlena LED zdroji s LED pásky YJ-VTC-RB-2835-12V-G01-D50 (Yuji) pod úhlem 45° a snímána kalibrovanou digitální kamerou Blackfly S BFS-U3-50S5C (FLIR). Vzorek se při lineárním namáhání umisťoval mezi spodní nosnou hliníkovou desku a zmatněnou hliníkovou desku s kruhovým otvorem. Externí teplotní čidlo bylo umístěno ve spodní nosné desce, pod vzorkem. Pro skokové namáhání se využívalo interního čidla topné desky. Schéma aparatury je zobrazeno na obr. 9.



- a – kamera Blackfly S BFS-U3-50S5C
- b – LED zdroj Yuji
- c – hliníkový držák s externím čidlem
- d – topná deska Hot Plate HP 60

Obr. 9 – Schéma aparatury pro termální namáhání vzorků

Pro řízení a sledování průběhu zahřívání a zaznamenávání dat z termálního namáhání byl použit program PA control 3.1.0.163 (verze 2020) s příslušným programovým skriptem v jazyce

Visual Basic Script. Podrobněji je popsán v [29]. Obrazový záznam byl pořízen pomocí programu SpinView a k vyhodnocení byly použity programy X-Rite i1Profiler (vytvoření barvových profilů ze snímků s X-Rite ColorChecker), Adobe Photoshop (úprava snímků) a MathWorks Matlab R2019b s toolboxy Image Processing Toolbox a Curve Fitting Toolbox (vyhodnocení). Byl použit kód poskytnutý vedoucí práce<sup>1</sup>, který byl dle potřeby upravován.

## 3.2 Experimentální metody

### 3.2.1 Příprava laků a barev

Formulace byly připravovány do tmavých lékovek, aby se zabránilo předčasné iniciaci a následné polymeraci vzorků při manipulaci s nimi. Do lékovek byly naváženy pomocí pipety tekuté složky – fotoiniciátor I1173, monomery, případně triethanolamin. Práškový fotoiniciátor O819 byl navážen pomocí lžičky. V případě barev se pigment přidával do formulace za zásobního roztoku (rozdispergovaný pigment v monomeru TMPEO(3)TA).

Po navážení všech složek formulace byly vzorky vloženy do vaničkového ultrazvuku do úplného rozpuštění fotoiniciátoru O819 (ca 45 minut). V případě formulací s pigmenty byly vzorky zamíchány špachtlí před a po vložení do ultrazvuku a následně dispergovány pomocí dispergátoru (celkově 20 minut na 2. stupeň, 20 minut na 3. stupeň).

Vzorky byly uchovávány v lednici.

Vzorky jsou označeny buď úplným názvem nebo pomocí čísla, popř. čísla a písmenného označení. Vzorky označené 1–10 jsou výchozí, „mod“ za číslem značí modifikaci triethanolaminem a „P“ vzorek s pigmentem.

### **Příprava laků s jediným monomerem**

Fotoiniciátor I1173 byl přidán tak, aby tvořil 4 % hmotnosti připraveného laku. Fotoiniciátor O819 tvořil u formulace s jedno- a dvoufunkčním monomerem 3 % hmotnosti připraveného laku. U formulace s třífunkčními monomery stačily 2 %, jelikož třífunkční monomery snadněji síťují. Konkrétní navážky složek jednotlivých laků jsou zapsány v tab. 1.

---

<sup>1</sup> Markéta Držková a Ondřej Panák, Matlab kód pro vyhodnocení změny barevnosti s teplotou

Tab. 1 – Formulace laků s jediným monomerem

ID	Monomer	$m$ [g]	$m_{I1173}$ [g]	$m_{O819}$ [g]
1	POEA	4,8592	0,209	0,1565
2	NPGPDA	3,8566	0,1691	0,1366
3	TMPEO(3)TA	3,6270	0,1598	0,0773
4	TMPEO(9)TA	2,9182	0,1246	0,0620

### Příprava laků se směsí monomerů

Byly připraveny dvě sady směsných laků. Obě obsahovaly trojfunkční monomer TMPEO(3)TA, který byl ve směsi buď s jednofunkčním nebo s dvoufunkčním monomerem. Trojfunkční monomer byl vybrán proto, že mezi TMPEO(3)TA a TMPEO(9)TA nebyly výrazné rozdíly a TMPEO(3)TA bylo k dispozici více. V rámci sady byly připraveny vzorky s poměry monomerů 1 : 3, 1 : 1 a 3 : 1. Fotoiniciátor I1173 byl navážen tak, aby tvořil 4 % celkové hmotnosti, fotoiniciátor O819 2 %. Konkrétní navážky jednotlivých složek jsou k dispozici v tab. 2.

Tab. 2 – Formulace směsných laků

ID	Vzorek	$m_{TMPEO(3)TA}$ [g]	$m_{POEA}$ [g]	$m_{NPGPDA}$ [g]	$m_{I1173}$ [g]	$m_{O819}$ [g]
5	TMPEO(3)TA : POEA 1 : 3	1,0006	3,0353	–	0,1706	0,0810
6	TMPEO(3)TA : POEA 1 : 1	2,0033	2,0172	–	0,1789	0,0816
7	TMPEO(3)TA : POEA 3 : 1	3,0059	1,0041	–	0,1759	0,0831
8	TMPEO(3)TA : NPGPDA 1 : 3	1,0079	–	3,0046	0,1701	0,0891
9	TMPEO(3)TA : NPGPDA 1 : 1	2,0101	–	2,0030	0,1742	0,0824
10	TMPEO(3)TA : NPGPDA 3 : 1	2,9998	–	1,0107	0,1697	0,0802

### Modifikace laků aminy

U vybraných laků, u kterých nedošlo k úplnému vytvrzení (nebyl získán hladký nelepivý film), byla vyzkoušena modifikace triethanolaminem. Jednalo se o vzorky 5 a 6 (s POEA, 1 : 3 a 1 : 1) a 8 (s NPGPDA, 1 : 3). Z výchozích vzorků byly odebrány ca 2 g a byl přidán triethanolamin tak, aby tvořil 3 % hmotnosti formulace. Jelikož nedošlo ke zlepšení (viz 3.3.1 Vizuální hodnocení nanesených vrstev), byl přidán další triethanolamin, aby jeho obsah odpovídal 6 % hmotnosti formulace. Konkrétní navážky jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 – Formulace směsných laků, modifikované aminem

ID	Vzorek	$m_{\text{vzorek}}$ [g]	$m_{\text{amin}}$ [g]
5mod1	TMPEO(3) : POEA 1 : 3 (3 % aminu)	2,0277	0,0594
6mod1	TMPEO(3) : POEA 1 : 1 (3 % aminu)	2,0845	0,0695
8mod1	TMPEO(3) : NPGPDA 1 : 3 (3 % aminu)	2,3342	0,0722
5mod2	TMPEO(3) : POEA 1 : 3 2x (6 % aminu)	-	+ 0,0712
6mod2	TMPEO(3) : POEA 1 : 1 2x (6 % aminu)	-	+ 0,0669
8mod2	TMPEO(3) : NPGPDA 1 : 3 2x (6 % aminu)	-	+ 0,0665

### Příprava barev se směsí monomerů

Nejprve byl připraven zásobní roztok (ZR) TMPEO(3)TA s rozdispergovaným pigmentem. Tento zásobní roztok měl 4násobnou koncentraci pigmentu (0,4 %) a konkrétně pro něj bylo naváženo 15,0100 g TMPEO(3)TA a 0,0628 g PBk31. Byl připraven den před mícháním směsí. Pigment zůstal přes noc rovnoměrně rozdispergován. Zásobní roztok tvořil  $\frac{1}{4}$  hmotnosti všech připravených vzorků s pigmenty proto, aby byla dosažena cílová koncentrace pigmentu 0,1 %.

Jak bylo zmíněno v úvodu, před a po vložení do ultrazvuku byly vzorky míchány špachtlí. Po dvaceti minutách v ultrazvukové vaničce byly vloženy do dispergátoru. Ten byl používán postupně – nejprve deset minut každý vzorek při nastavení dispergátoru na 2. stupeň. Při testovacím nanesení vzorků bylo pozorováno, že pigmenty nebyly dostatečně rozdispergovány, a proto se dispergátor použil dalších 10 minut na 2. stupni a následně 20 minut na 3. stupeň. U vzorků 7 a 8 (s POEA, 3 : 1 a s NPGPDA 1 : 3) během dispergace došlo k předčasné polymeraci. To se projevilo vytvrzením formulace na konstrukci dispergátoru a v případě vzorku 8 došlo i k barevné změně (vytvrzený materiál byl červenozelený). Tyto formulace byly připraveny znovu, se stejným postupem, a tyto navážky jsou uvedeny v tab. 4. Podruhé k předčasné polymerizaci a zgelovatění vzorků nedošlo. Jediným rozdílem v přípravě byla délka předchozího používání dispergátoru (příprava probíhala den poté, dispergátor byl tedy vychladnutý).

Tab. 4 – Formulace připravených barev

ID	$m_{ZR}$ [g]	$m_{TMPEO(3)TA}$ [g]	$m_{POEA}$ [g]	$m_{NPGPDA}$ [g]	$m_{I1173}$ [g]	$m_{O819}$ [g]
3P	1,0079	3,0057	-	-	0,1737	0,0850
5P	0,9992	-	3,0055	-	0,1707	0,0850
6P	1,0024	1,0021	2,0033	-	0,2833	0,0840
7P	1,0050	2,0011	1,0079	-	0,1779	0,0863
8P	1,0044	-	-	3,0057	0,1739	0,0866
9P	1,0037	1,0070	-	2,0132	0,1726	0,0847
10P	1,0017	2,0027	-	1,0025	0,1703	0,0858

### 3.2.2 Nanášení vrstev a jejich vytvrzování

Vrstvy byly nanášeny na hliníkovou desku o rozměrech  $9 \times 17$  cm. Použila se k tomu nanášecí kostka (pro laky) nebo spirála (pro barvy). Aby nedošlo při manipulaci k ohýbání hliníkové desky a následnému roztečení nanesené vrstvy, byla deska přilepena na pevnou podložku z lepenky (v případě laků) nebo na sklo (v případě barev). Sklo bylo u barvových vrstev použito, protože bylo obtížnější nanést rovnoměrnou vrstvu vzorku. Tloušťka nanášené vrstvy byla  $30 \mu\text{m}$ . U formulací obsahující pouze POEA nebo NPGPDA byla vyzkoušena i vrstva  $60 \mu\text{m}$ . Vzorky byly před nanášením uchovávány v ledničce. S nižší teplotou měly vzorky vyšší viskozitu a nedocházelo tolik k jejich rozlévání po povrchu desky a tím bylo nanášení usnadněno a byl zajištěn homogennější nános vrstvy.

Dávka ozáření vzorků byla měřena pomocí přístroje UV Integrator. Pro vytvrzení formulací byla potřeba dávka záření o hodnotě kolem  $2\ 000 \text{ mJ/cm}^2$ . Formulace obsahující pouze jedno- a dvoufunkční monomer potřebovaly vyšší dávku, kolem  $4\ 000 \text{ mJ/cm}^2$ .

### 3.2.3 Měření FT-IR spekter, stanovení stupně konverze

Infračervená spektra byla měřena pro výchozí nevytvrzené formulace vzorků, vrstev vzorků po vytvrzení v UV tunelu a následně po termálním namáhání. Byla použita ATR technika, která je popsána v teoretické části v sekci 2.4.1. Při měření infračervených spekter bylo nastaveno rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$  a počet měřených spekter každého vzorku byl 32. Naměřená infračervená spektra byla využita k výpočtu stupně konverze a k vyhodnocení změn během termálního namáhání. Pro určení stupně konverze se nejdříve vypočítal poměr  $P$  mezi plochou absorpčního pásu akrylátové dvojně vazby ( $810 \text{ cm}^{-1}$ ) a referenčního pásu ketonové skupiny ( $1\ 720 \text{ cm}^{-1}$ ):

$$P = \frac{\text{pás (810 cm}^{-1}\text{)}}{\text{pás (1 720 cm}^{-1}\text{)}} \quad (7)$$

Stupeň konverze  $K$  byl následně vypočítán ze vztahu (7), kde  $P_{\text{výchozí}}$  je poměr pásů akrylátové dvojné vazby a ketonové skupiny před expozicí vzorků v UV tunelu a  $P_{\text{vzorek}}$  poměr stejných absorpčních pásů po expozici vzorku v UV tunelu:

$$K (\%) = \frac{P_{\text{výchozí}} - P_{\text{vzorek}}}{P_{\text{výchozí}}} \cdot 100 \quad (8)$$

### 3.2.4 Termální namáhání

Termální namáhání bylo provedeno na aparatuře popsané v podkapitole 3.1.2 Použité materiály a přístroje. Vytvrzené vzorky byly termálně namáhány lineárně a skokově.

Pro lineární namáhání se ze substrátu s vytvrzenou vrstvou vyřízl kus o rozměrech okolo  $2,5 \times 3$  cm (aby se vešel do držáčku a vyplnil otvor, který vymezuje plochu vzorku a využívá se při automatickém zpracování snímků v programu Matlab). Vzorky byly zahřívány do teploty  $300$  °C rychlostí  $450$  °C/h (tj.  $7,5$  °C/min). Povrch vzorku byl snímkován po 15 sekundách.

Pro skokové namáhání byly použity vzorky v menším formátu. Ty byly postupně umístěovány na topnou desku a ponechány na ní 20 s; snímkovala se každá sekunda. Pro měření byly vybrány teploty  $100$ – $300$  °C s krokem  $25$  °C.

### 3.2.5 Kolorimetrické vyhodnocování

Pro každé měření termálního namáhání byl pořízen snímek s barevnou referencí X-Rite ColorChecker, pomocí kterého byl programem X-Rite i1Profiler vytvořen barvový profil. V programu Adobe Photoshop byly snímky vzorku dávkou s definovanou akcí upraveny k dalšímu zpracování tak, že byla nastavena ořezová plocha, snímku byl přiřazen odpovídající vytvořený barvový profil a následně byl snímek převeden do barvového prostoru CIELAB absolutní kolorimetrickou metodou reprodukce.

Upravené snímky byly následně zpracovávány pomocí kódu v programu Matlab, tj. byly vypočteny průměrné  $L^*$ ,  $a^*$  a  $b^*$  hodnoty, z nichž byly vypočteny další veličiny, jako jsou v rámci této práce využita kumulovaná barvová odchylka a barevný tón. Výstupem byly grafy a barevné škály.



### 3.3 Výsledky a diskuse

#### 3.3.1 Vizuální hodnocení nanesených vrstev

U formulací, které obsahovaly pouze jedno- nebo dvoufunkční monomery nedošlo při dávce ozáření okolo 2 000 mJ/cm<sup>2</sup> k úplnému vytvrzení. Zvýšením dávky ozáření došlo k mírnému zlepšení vytvrzení a homogenity vzorků. Výsledná dávka, které byly tyto vzorky vystaveny, byla okolo 4 000 mJ/cm<sup>2</sup>. I přesto nebylo vytvrzení rovnoměrné, a na nanesené vrstvě byla pozorována místa s vyšší tloušťkou. To vytvářelo vzhled ostrůvků, jak je vidět na obr. 10. Méně funkční monomery mají nižší viskozitu a tím jsou více náchylné k roztékání a také jsou více náchylné k inhibici vzdušným kyslíkem, což mělo za důsledek tento efekt. Povrch byl také příliš lepkavý (jde o lesklá místa jako na obr. 10), kde nedošlo k dostatečnému vytvrzení a nebylo tedy možno změřit jejich infračervená spektra. Byla snaha tyto problémy odstranit nanesením vrstvy o vyšší tloušťce (60 μm místo 30 μm). U silnějších vrstev sice došlo k lepšímu vytvrzení, ale i přesto většina plochy zůstala do určité míry lepkavá.



Obr. 10 – Fotografie ukázky nerovnoměrného rozlivu a vytvrzení povrchu vzorku obsahujícího pouze dvoufunkční monomer NPGPDA; barevnost nebyla kalibrována, zobrazen celý povrch vzorku

Vzorky s třífunkčními monomery byly obecně kvalitnější, popsané ostrůvky nebyly tak velké, popř. se nevyskytovaly vůbec. Také lze říci, že vzorek s TMPEO(9)TA vypadal lépe než méně ethoxylovaný TMPEO(3)TA.

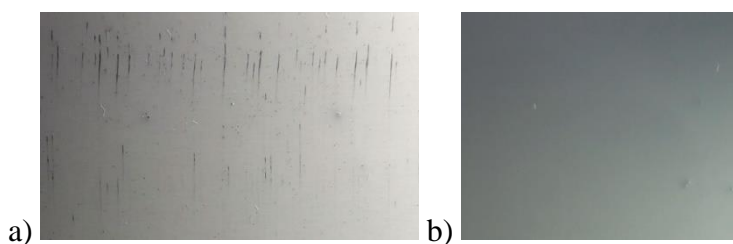
U formulací se směsmi monomerů bylo pozorováno, že vyšší obsah třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA usnadňuje nanášení vrstvy a zvyšuje její vizuální kvalitu. To znamená, že vzorky s poměrem 3 : 1 vypadají lépe a jsou méně lepkavé, než vzorky s vyšším obsahem méněfunkčního monomeru (tj. poměr 1 : 3). Při poměru 1 : 1 se kvalita blížila vzorkům o poměrů 3 : 1.

Pro zlepšení vlastností vrstev vzorků ze směsí monomerů s vyšším obsahem méně funkčního monomeru byla vyzkoušena modifikace přídavkem triethanolaminu. Šlo o formulace o poměrech 1 : 3 (s POEA i NPGPDA, v jejich prospěch) a 1 : 1 (s POEA). Mezi původně

vytvrzenými vrstvami a vrstvami vytvrzenými po obou modifikacích nebyl výrazný pozorovatelný rozdíl, a proto se od modifikace odstoupilo.

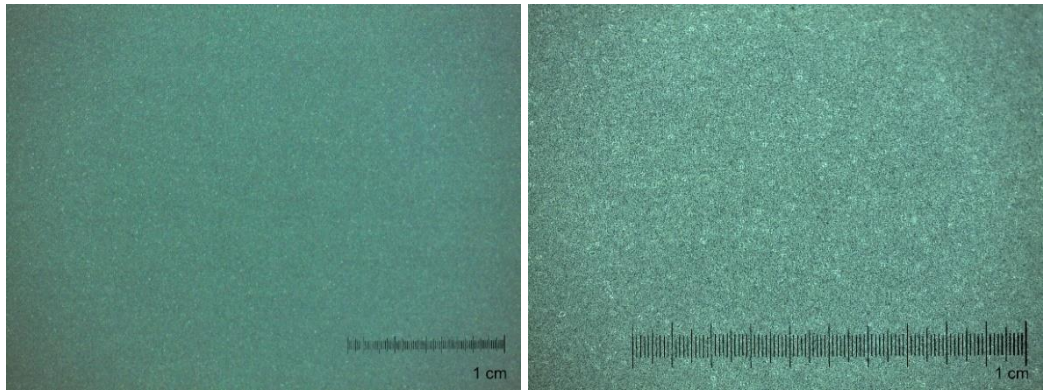
Dále bylo vyzkoušeno nanášení vrstev ochlazených formulací. Připravené vzorky byly vloženy den před nanesením do lednice. Nanášení vrstev a jejich vytvrzení následně proběhlo okamžitě po vyjmutí z lednice. Nanášení bylo snadnější a vrstva byla nanášena rovnoměrněji, což mělo za následek zvýšení kvality. U takto nanesených vrstev byl stanoven stupeň konverze a poté byly termálně namáhány.

Formulace s pigmentem byly zpočátku nanášeny kostkou jako laky. Docházelo ovšem k výraznému rozlévání; po vytvrzení byla tloušťka vrstvy velmi tenká s velkými lepivými plochami. Proto se přešlo k použití spirály (30  $\mu\text{m}$ ), pomocí které bylo možné vrstvy nanést rovnoměrněji. Takto nanášené vrstvy po vytvrzení nebyly lepivé. Byly ovšem pozorovatelné tmavé pruhy způsobené pigmentem (obr. 11a), proto se formulace vložily opět do dispergátoru. Po dodatečné dispergaci byly stejným způsobem vrstvy nanášeny znovu.

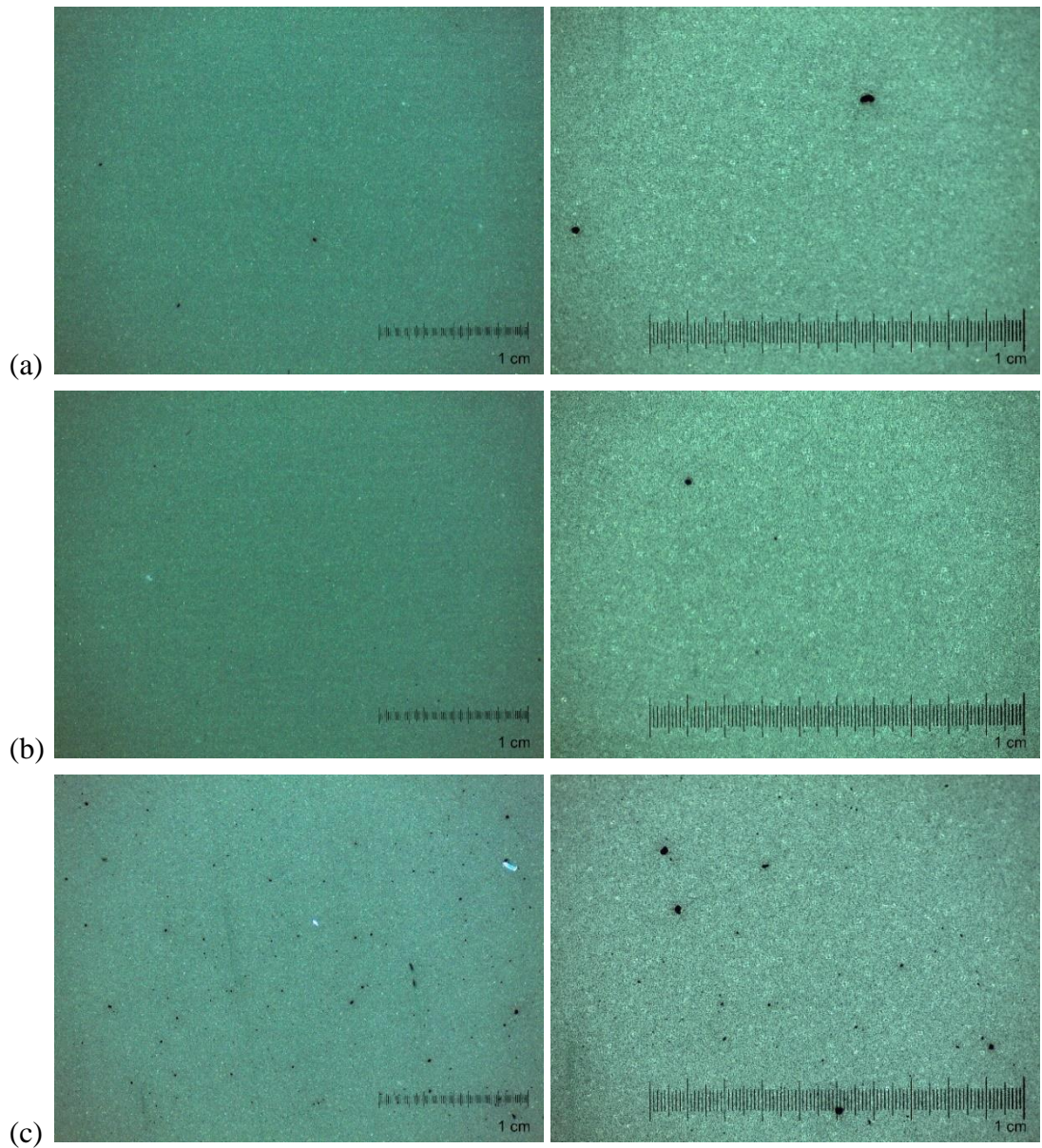


Obr. 11 – Ukázka povrchu vzorku formulace s pigmentem a) před dodatečnou dispergací; b) po ní

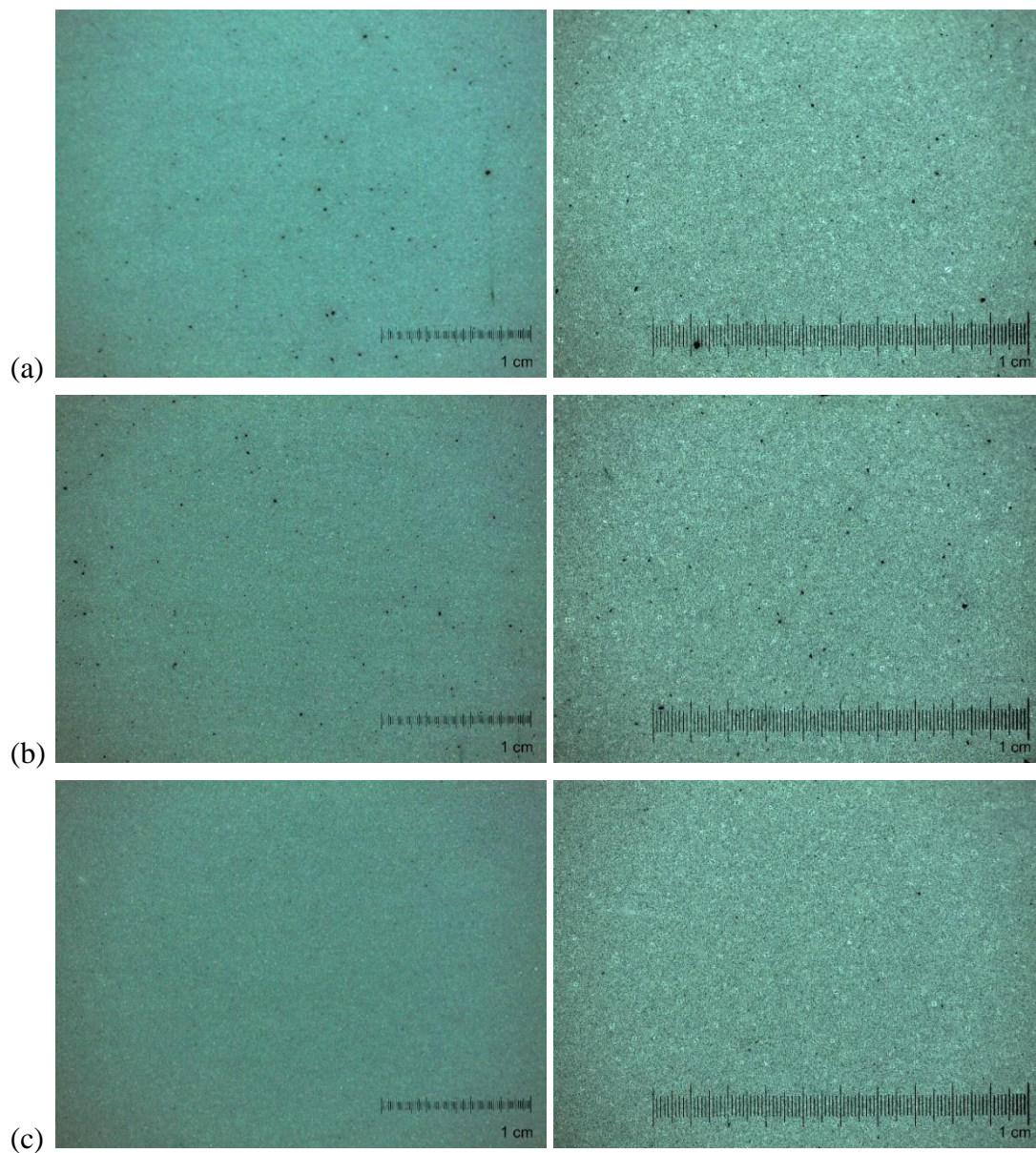
Povrch výsledných barevných vrstev byl ve všech případech podobný – rovnoměrný, nelepivý. Tmavé pruhy pigmentů nebyly po opětovné dispergaci viditelné ze vzdálenosti běžného pozorování, ovšem bylo možné pozorovat občasné tečky na povrchu (obr. 11b). Mohlo se jednat o nečistoty nebo menší pigmentové agregáty. Povrch byl také pozorován pod mikroskopem při zvětšení 4 $\times$  a 10 $\times$ . Snímky barevných vrstev jednotlivých vzorků při těchto zvětšeních jsou na obr. 12, obr. 13 a obr. 14 a popis je shrnut v tab. 5. Velikost částic byla určena jejich porovnáním s měřítkem.



Obr. 12 – Povrch vrstvy vzorku PBk31 v třífunkčním monomeru TMPEO(3)TA, zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu



Obr. 13 – Povrch vrstvy vzorků PBk31 ve formulaci směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním POEA v poměru 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) a 3 : 1 (c), zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu



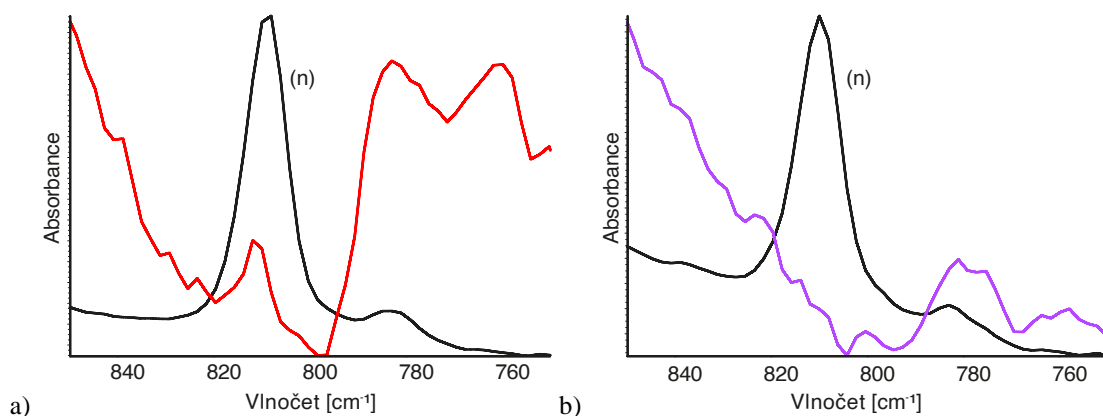
Obr. 14 – Povrch vrstvy vzorků PBk31 ve formulaci směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s dvoufunkčním NPGPDA v poměru 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) a 3 : 1 (c), zvětšení 4× (vlevo) a 10× (vpravo); barevnost není kalibrována, snímek z mikroskopu

Tab. 5 – Hodnocení povrchů barevných vrstev vzorků ze snímků z mikroskopu (složení vzorků viz tab. 4)

ID	Výskyt částic	Velikost částic [mm]
3P	Žádný, maximálně jednotky	< 0,1
5P	Ojedinělý	0,2-0,4
6P	Ojedinělý	0,1-0,2
7P	Velmi častý	0,1-0,4 (prům. 0,2)
8P	Častý	0,1-0,2
9P	Častý	~ 0,1
10P	Častý	≥ 0,1

### 3.3.2 Stupeň konverze

Všechny vzorky dosahovaly vysokého stupně konverze (nad 90 %). Stupeň konverze byl vyšší v případě laků. V případě barev určitou část UV záření absorbovaly mimo fotoiniciátory i samotné pigmenty, čímž byl proces vytvrzování znesnadněn. I přesto se stupeň konverze většiny formulací blížil 100 %. Infračervená spektra takto vytvrzených vzorků nemají pozorovatelný absorpční pás s maximem  $810\text{ cm}^{-1}$  odpovídající vibraci akrylátové dvojné vazby, jak je vidět například u spektra vzorku 4 (TMPEO(9)TA) na obr. 15a. Pro porovnání je na obr. 15b spektrum vzorku 3 (TMPEO(3)TA), který dosáhl nižšího stupně konverze.



Obr. 15 – Ukázka spekter vzorků, u nichž byl stupeň konverze a) blížký 100 % (vz. 4 – TMPEO(9)TA); b) nižší (vz. 3 – TMPEO(3)TA); (n) je spektrum nevytvrzeného vzorku, barevné spektrum patří vzorku po vytvrzení

Konkrétní stupně konverze vzorků (průměr ze čtyř spekter) jsou k dispozici v tab. 6. Vzorek ze samotného třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA (vz. 3) má nižší stupeň konverze než vzorky ze směsí tohoto monomeru s méněfunkčními monomery POEA a NPGPDA s výjimkou vz. 9 (směs s NPGPDA o poměru 1 : 1). Formulace s NPGPDA byly také o něco citlivější na obsah pigmentu a nedosáhly úplného vytvrzení, u formulace pouze s TMPEO(3)TA (vz. 3) a v kombinaci s POEA (vz. 5–7) nebyl vliv pigmentů na vytvrzení vrstvy pozorovatelný. Formulace obsahující pouze TMPEO(9)TA nebyla v kombinaci s pigmentem připravována.

Tab. 6 – Stupně konverze vzorků laků a barev

ID	Stupeň konverze, lak [%]	ID	Stupeň konverze, barva [%]
3	98,4 ± 0,4	3P	98,2 ± 0,2
4	~ 100	-	-
5	~ 100	5P	~ 100
6	~ 100	6P	~ 100
7	~ 100	7P	~ 100
8	~ 100	8P	99,0 ± 0,7
9	90,5 ± 2,5	9P	~ 100
10	~ 100	10P	95,8 ± 0,6

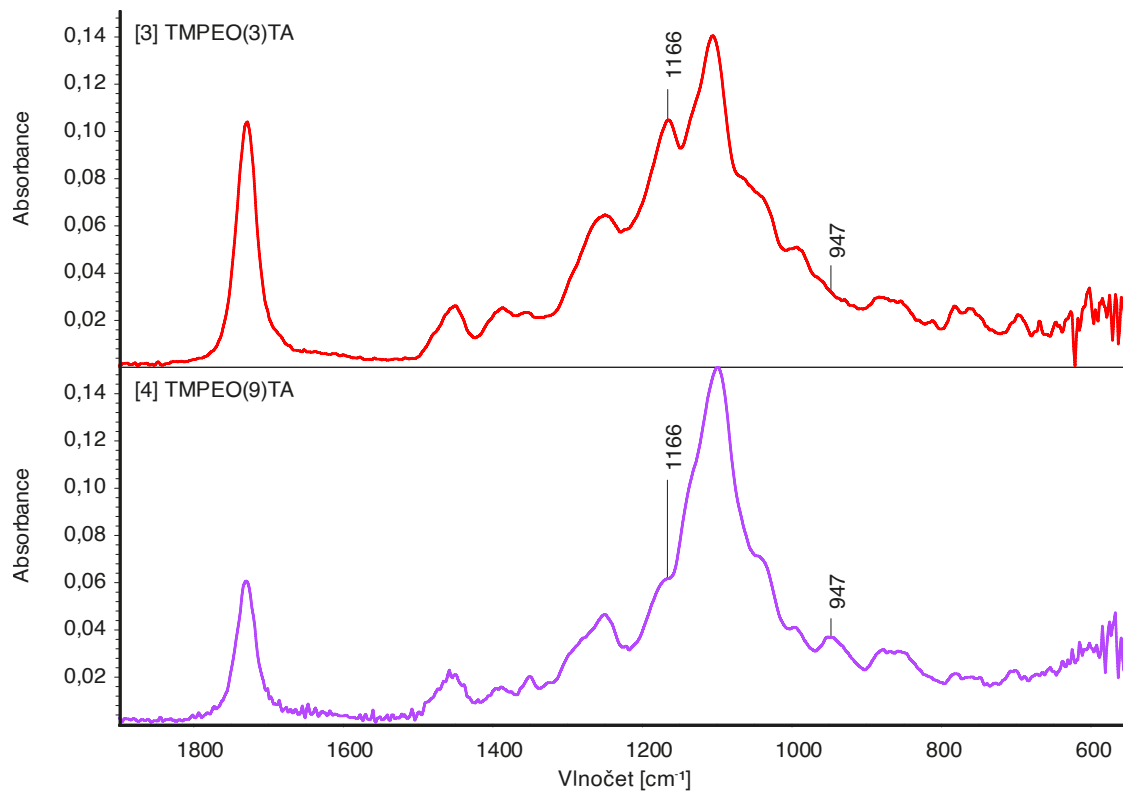
### 3.3.3 Infračervená spektra vytvrzených vzorků

Při práci s infračervenými spektry byl využit přehled vlnočtů absorpčních pásů v infračerveném spektru dostupný v [21]. Infračervená spektra vzorků 3 (TMPEO(3)TA) a 4 (TMPEO(9)TA) jsou velmi podobná (viz obr. 16), jelikož mají v podstatě stejné chemické složení. Rozdíl je u absorpčního pásu při 1166 cm<sup>-1</sup>, který je nižší v případě vzorku 4. Tento pás souvisí s valenční vibrací C–O u esterů. U vzorku 4 lze pozorovat absorpční pás při 947 cm<sup>-1</sup>, který u vzorku 3 pozorován není.

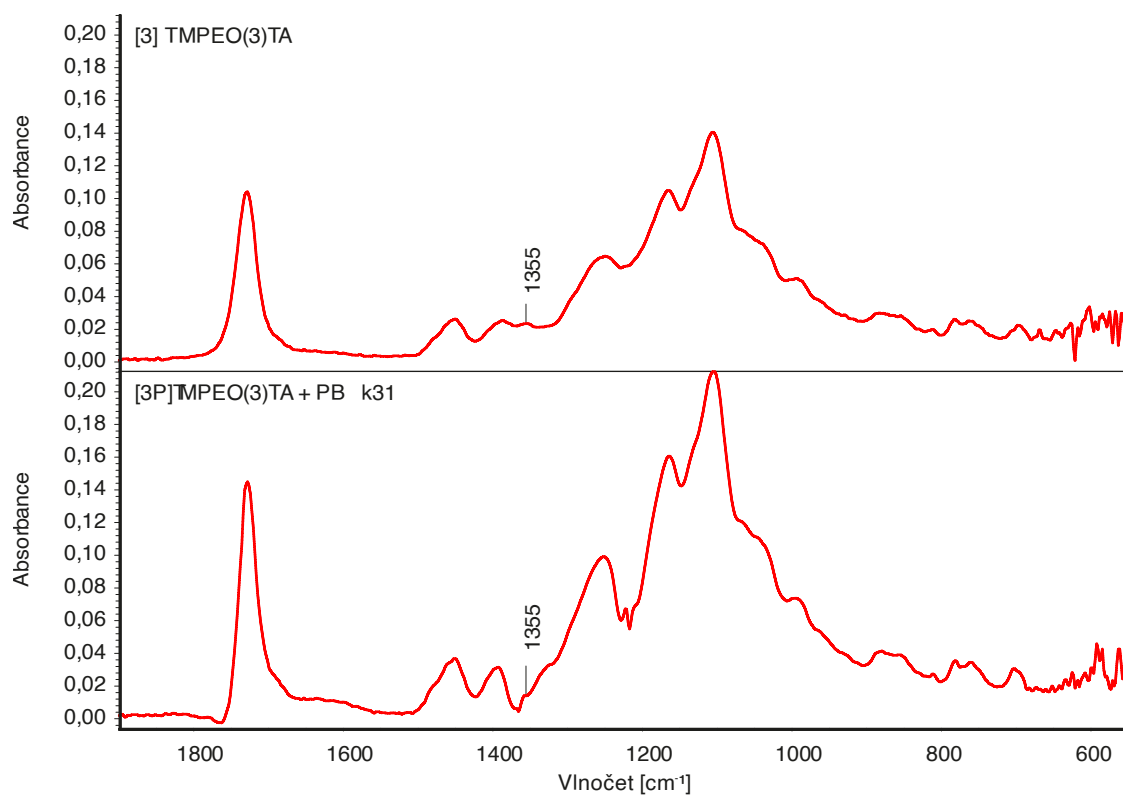
Na obr. 17 je porovnání spekter laku a barvy pro formulace se samotným třífunkčním monomerem TMPEO(3)TA (tj. u vzorků 3 a 3F). S přidáním pigmentu lze pozorovat pokles pásů při 1355 cm<sup>-1</sup>.

Spektra vzorků s formulací ze směsí TMPEO(3)TA a POEA se nachází na obr. 18. Lze pozorovat zvyšování absorpčního pásu při 1728 cm<sup>-1</sup> (ketonová skupina) se zvyšujícím se obsahem TMPEO(3)TA ve formulaci. Také dochází ke zvyšování pásu při 1451 cm<sup>-1</sup> (možné současné snižování pásu vlevo) a 1085 cm<sup>-1</sup>. Nově se u těchto vzorků objevují absorpční pásy při 1599, 755 a 694 cm<sup>-1</sup>, které se naopak snižují s přibývajícím obsahem TMPEO(3)TA. Tyto pásy jsou tedy dány přítomností POEA.

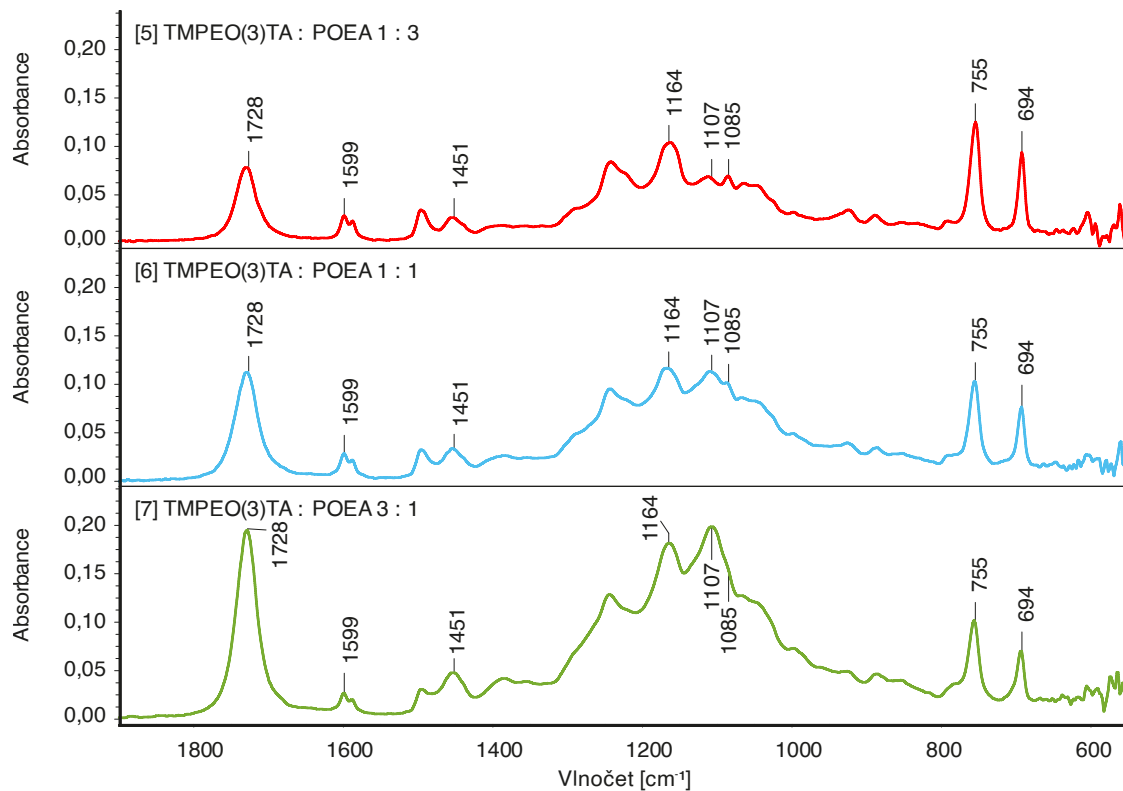
Podobný závěr lze učinit i při porovnávání spekter vzorků ze směsí s NPGPDA na obr. 19. Se zvyšujícím se obsahem TMPEO(3)TA se zvyšuje intenzita pásů souvisejících s tímto monomerem, tj. pásy při 1728 a 1106 cm<sup>-1</sup>. U poměru 1 : 1 a 3 : 1 se také objevuje absorpční pás při 990 cm<sup>-1</sup> a u poměru 3 : 1 ve prospěch TMPEO(3)TA absorpční pás při 785 cm<sup>-1</sup>.



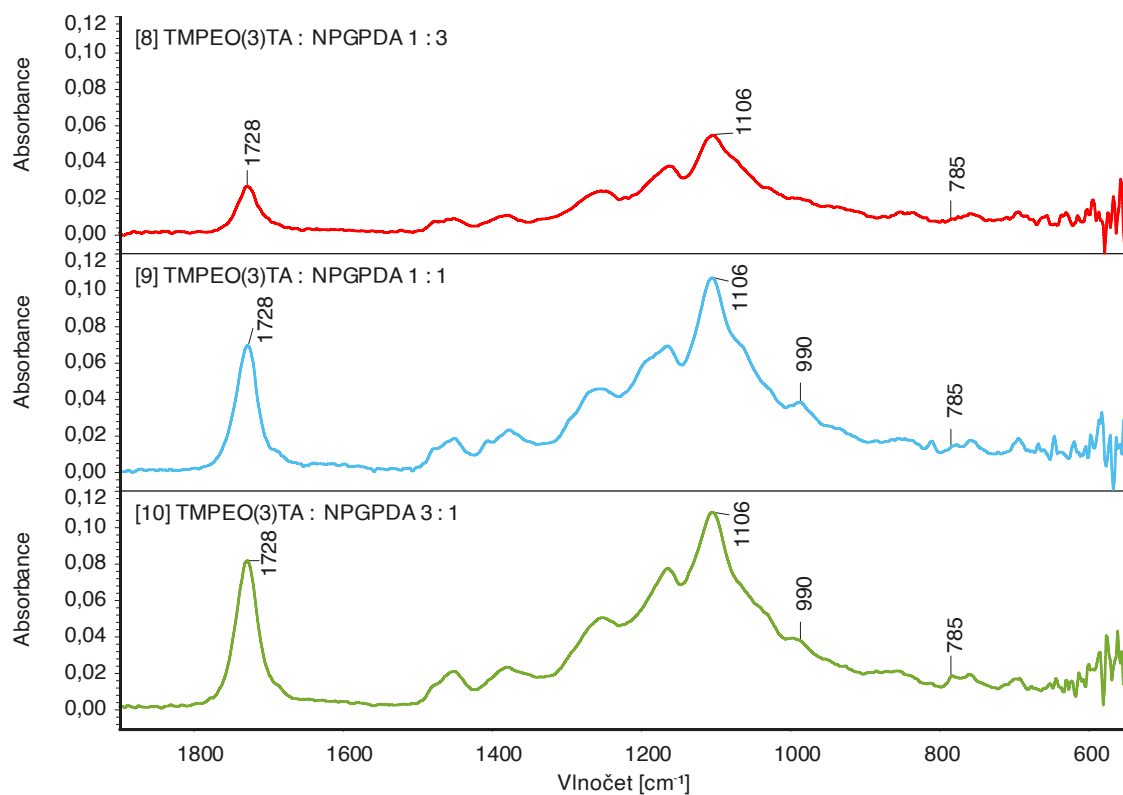
Obr. 16 – Spektra vzorků formulací s jediným třífunkčním monomerem; TMPEO(3)TA (nahore), TMPEO(9)TA (dole)



Obr. 17 – Spektra vzorků formulací s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(3)TA, porovnání laku (nahore) a barvy (dole)



Obr. 18 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA) o poměrech 1 : 3 (nahore), 1 : 1 (uprostřed) a 3 : 1 (dole)

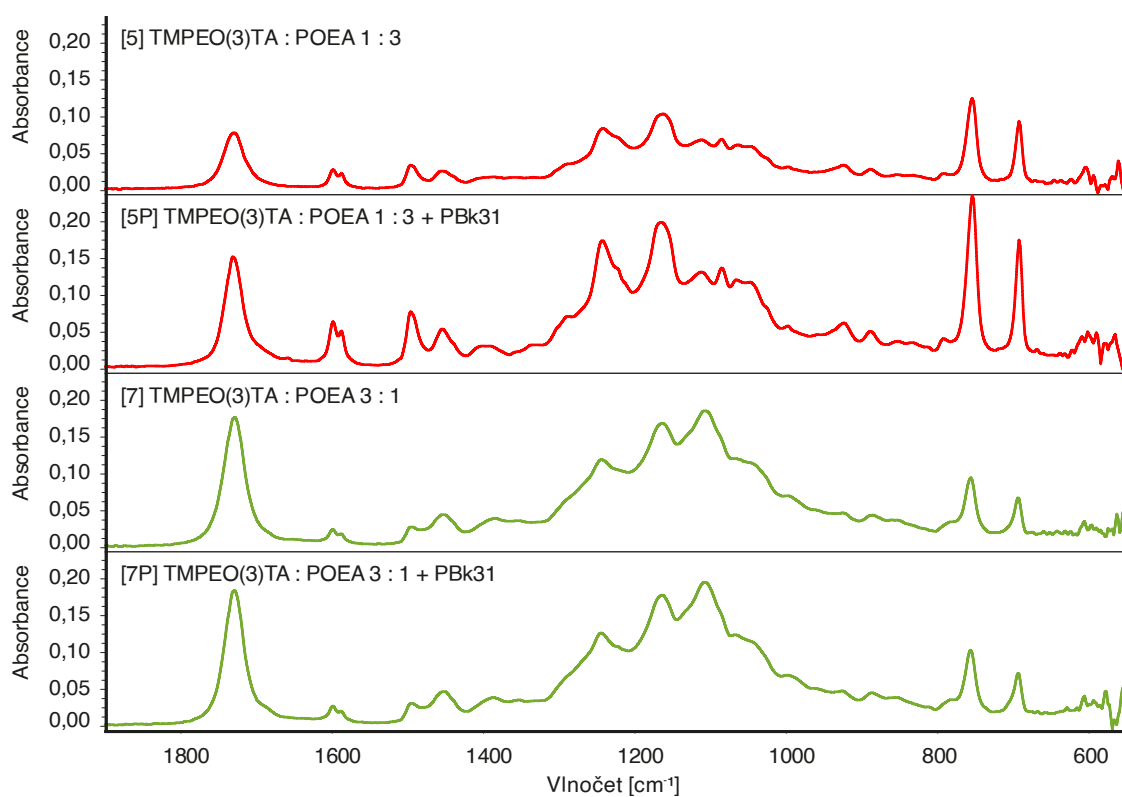


Obr. 19 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : NPGPDA) o poměrech 1 : 3 (nahore), 1 : 1 (uprostřed) a 3 : 1 (dole)

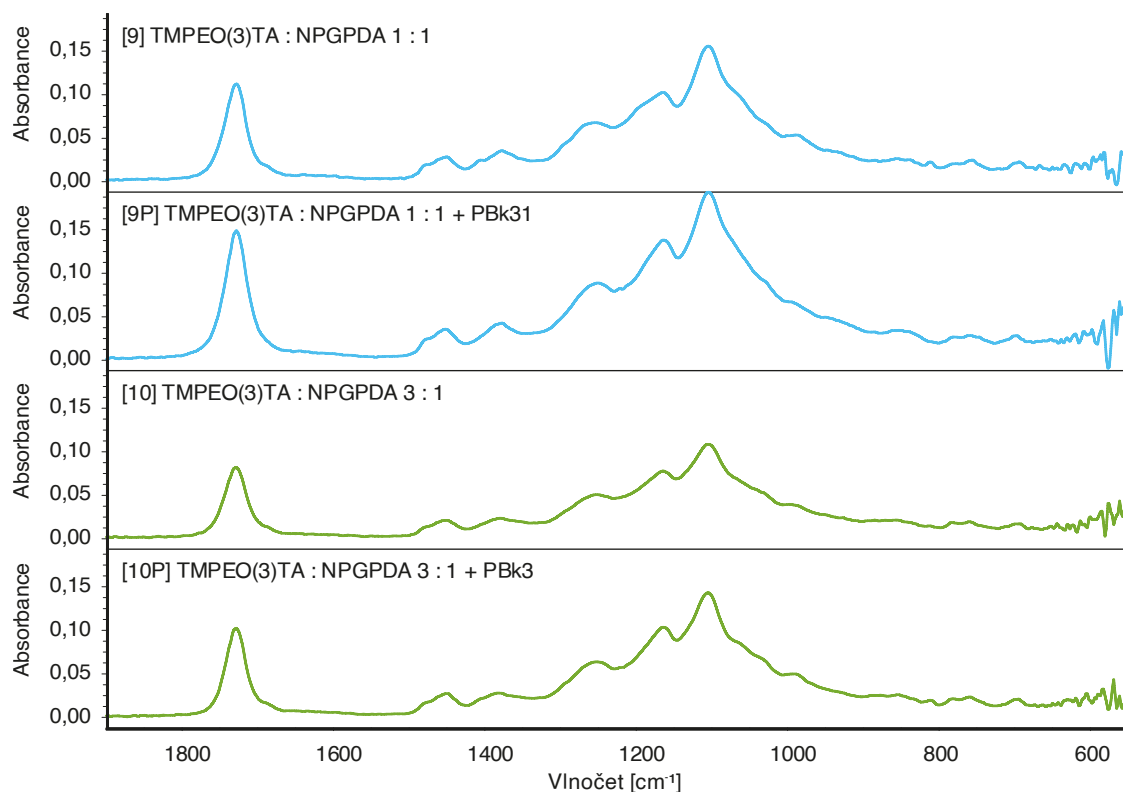


Spektra laku a barvy formulace TMPEO(3)TA s POEA jsou na obr. 20. Vyobrazeny jsou pouze spektra hraničních vzorků (tj. s nejvyšším obsahem TMPEO(3)TA a s nejvyšším obsahem POEA). V tomto případě ve spektrech nedošlo po přidání pigmentu k výrazným změnám, což je vzhledem k nízké koncentraci pigmentu (0,1 hm. %) očekávaný výsledek. Spektrum vzorku 5 má celkově nižší intenzitu než spektrum odpovídajícího vzorku po přidání pigmentu (5P), to je ovšem způsobeno technikou měření.

Stejně porovnání spekter laků a barev pro formulace TMPEO(3)TA s NPGPDA je na obr. 21. Vyobrazena jsou spektra vzorků pro poměry 1 : 1 a 3 : 1 ve prospěch třífunkčního monomeru. Ani v tomto případě není po přidání pigmentu pozorovaná významná změna.



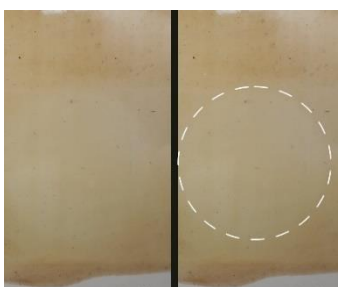
Obr. 20 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA), porovnání laku (první spektrum) a barvy (druhé spektrum) formulace o poměru 1 : 3 a laku (třetí spektrum) a barvy (čtvrté spektrum) formulace o poměru 3 : 1



Obr. 21 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : NPGPDA), porovnání laku (první spektrum) a barvy (druhé spektrum) formulace o poměru 1 : 1 a laku (třetí spektrum) a barvy (čtvrté spektrum) formulace o poměru 3 : 1

### 3.3.4 Vizuální hodnocení termálně namáhaných vrstev

Při lineárním termálním namáhání bylo u všech vzorků pozorováno žloutnutí. Toto žloutnutí bylo výrazně tmavší v místech, které byly schovány pod držákem (obr. 22). V místech rozříznutí došlo k mírnému odlepení lakové/barvové vrstvy, jak je vidět na obr. 23.

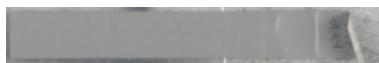


Obr. 22 – Fotografie vzhledu povrchu vzorku TMPEO(3)TA, vpravo stejná fotografie se zvýrazněným umístěním otvoru držáku



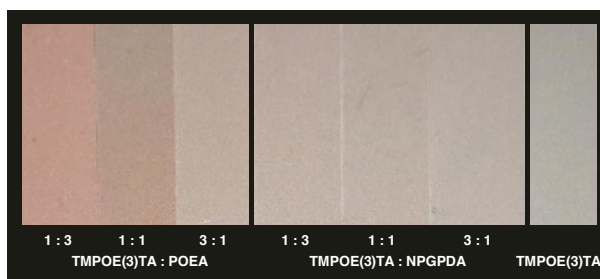
Obr. 23 – Povrch vzorku formulace se směsí monomerů (TMPEO(3)TA : POEA 3 : 1) po lineárním termálním namáháním s mírným odštěpnutím vrstvy laku na stranách

U skokového namáhání nebylo žloutnutí tak intenzivní. Při vyšších teplotách (nad 175 °C) docházelo také k odlepení vrstev laku/barvy, a to v místech s vyšším nánosem. Ukázka je na obr. 24.



Obr. 24 – Odlepení vrstvy při skokovém namáhání při 275 °C, vzorek třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA

V případě skokového namáhání vzorků s pigmenty bylo pozorováno u vzorku TMPEO(3)TA s POEA o poměru 1 : 1, že barevná změna po vychladnutí není homogenní (je pozorován přechod ze zelené do červené, viz obr. 25). To je pravděpodobně dáno nehomogenitou dispergace a nánosu. Podrobněji jsou změny barev vzorků při termálním namáhání popsány v sekci 3.3.6.



Obr. 25 – Fotografie vzorků směsi TMPEO(3)TA s POEA a směsi téhož s NPGPDA při všech poměrech a samostatného TMPEO(3)TA po skokovém namáhání při 300 °C; bez barevné kalibrace, při osvětlení totožném tomu během namáhání

### 3.3.5 Infračervená spektra vzorků po termálním namáhání

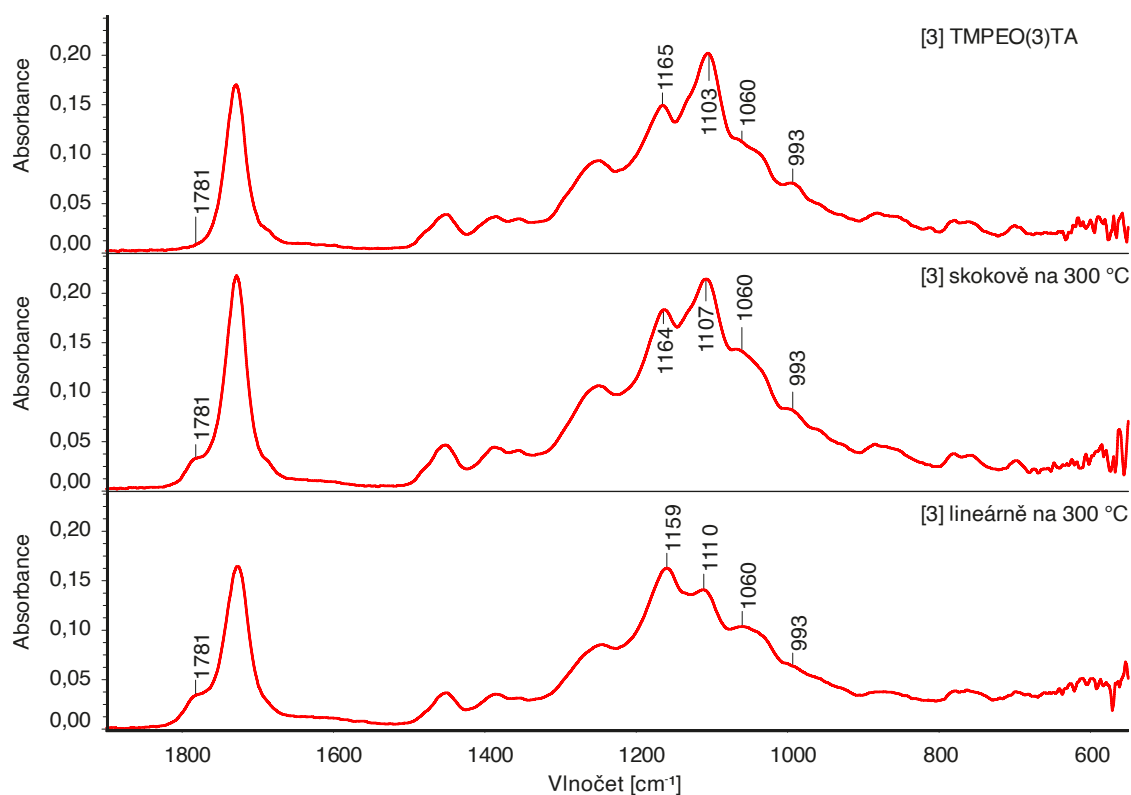
I při práci s těmito infračervenými spektry byl využit přehled vlnočtů absorpčních pásů v infračerveném spektru dostupný v [21]. Infračervená spektra po lineárním i skokovém namáhání byla porovnána s výchozím spektrem po vytvrzení. Na

obr. 26 jsou spektra vzorků pro formulace obsahující pouze TMPEO(3)TA. Při skokovém i lineárním termálním namáhání se objevují pásy při 1781  $\text{cm}^{-1}$  (valenční vibrace C=O vinylesterů) a ~ 1065  $\text{cm}^{-1}$  (valenční vibrace C–O primárních alkoholů). Absorpční pás při ~ 1065  $\text{cm}^{-1}$  je vyšší a více posunutý do delších vlnočtů po lineárním termálním namáhání. Při stejném způsobu termálního namáhání také dochází ke snížení pásu při ~ 1103  $\text{cm}^{-1}$  (valenční vibrace C–O alifatických etherů nebo sekundárních alkoholů), který při skokovém termálním namáhání snížen není. V obou případech se tento pás posouvá k vyšším vlnočtům. Poslední pozorovanou změnou je snížení intenzity pásu při 993  $\text{cm}^{-1}$ .

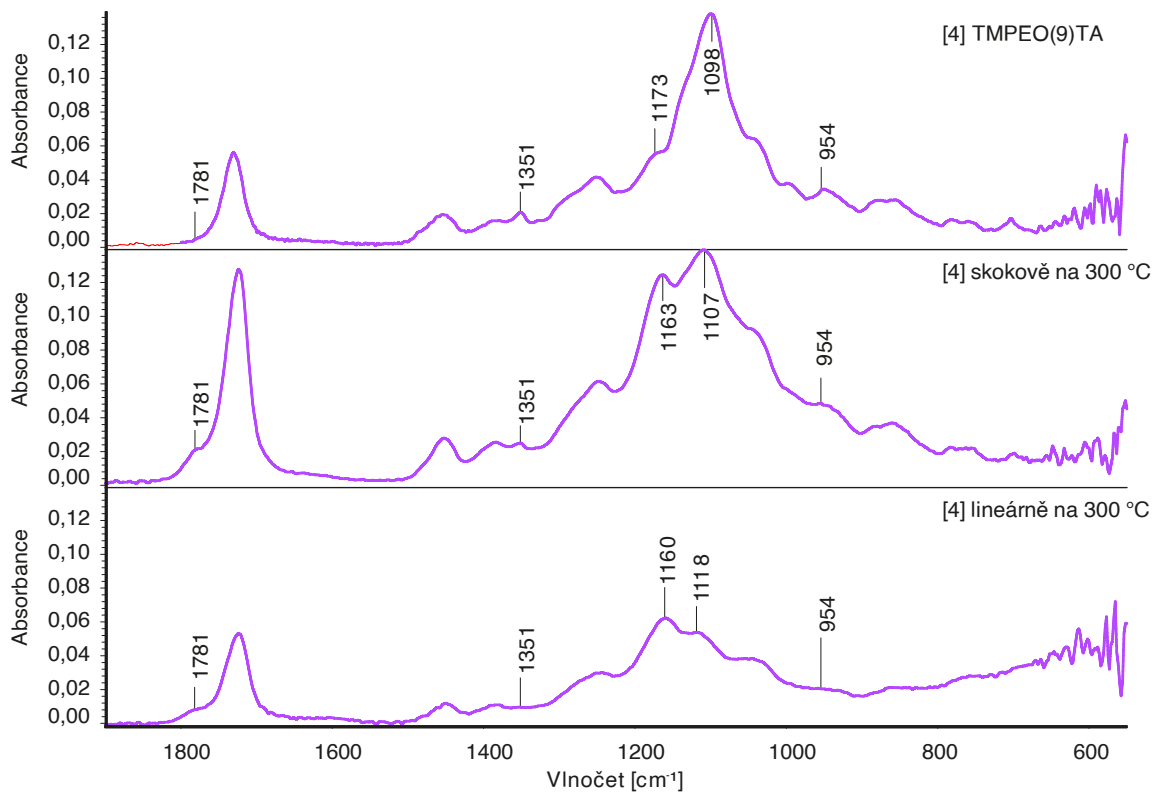
Podobné chování bylo pozorováno i u vzorku obsahujícího pouze TMPEO(9)TA na obr. 27. Kromě zmíněného zvyšování absorpčních pásů při 1781 a  $\sim 1173 \text{ cm}^{-1}$  (včetně posunu) a snižování pásu při  $1098 \text{ cm}^{-1}$  (včetně posunu) lze pozorovat snižování intenzity pásů při 1351 a  $954 \text{ cm}^{-1}$ .

V případě vzorků ze směsí trifunkčního monomeru s jednofunkčním monomerem POEA při všech poměrech (pro názornost poměr 1 : 1 na obr. 28 a poměr 3 : 1 na obr. 29) je pozorováno to stejné – zvyšování absorpčních pásů při 1784 a  $\sim 1163 \text{ cm}^{-1}$  (včetně posunu). Dále také snížení pásu při  $1111 \text{ cm}^{-1}$ , což je lépe vidět při vyšším obsahu TMPEO(3)TA, tj. na obr. 29. U stejného vzorku lze taky při namáhání na teplotu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  pozorovat pás při  $1062 \text{ cm}^{-1}$ , což vyplývá z obsahu TMPEO(3)TA a stejně jako v případě vzorku s formulací obsahující pouze tento trifunkční monomer (obr. 26) je tento pás výraznější po lineárním termálním namáhání.

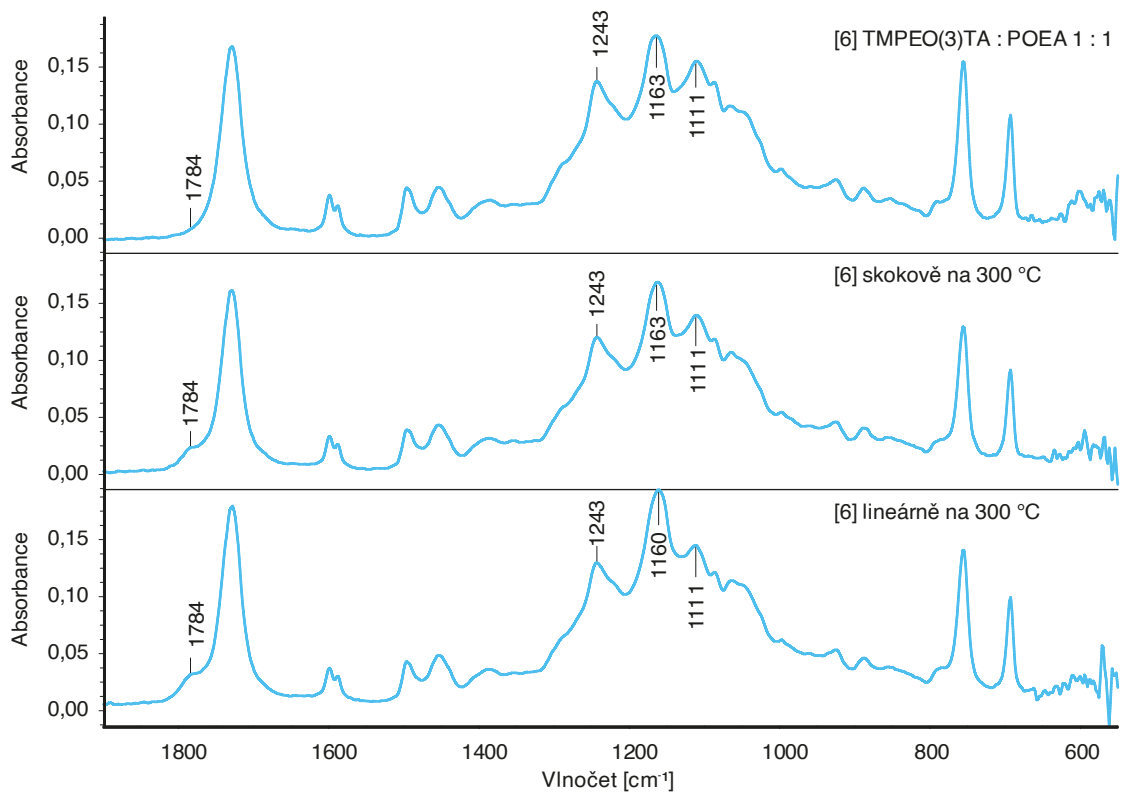
I v případě vzorků ze směsí trifunkčního monomeru s dvoufunkčním monomerem NPGPDA jsou změny v absorpčních pásech obdobné, viz obr. 30 (poměr 1 : 1) a obr. 31 (poměr 3 : 1). Zvyšují se pásy při 1786 a  $1162 \text{ cm}^{-1}$  (včetně posunu) a snižuje se pás při  $1110 \text{ cm}^{-1}$ . S termálním namáháním dochází také k snížení absorpčního pásu při  $989 \text{ cm}^{-1}$ , který je pozorovatelný u spekter vzorků s vyšším obsahem TMPEO(3)TA (podobně jako ve spektru vzorku pouze s TMPEO(3)TA, viz obr. 26).



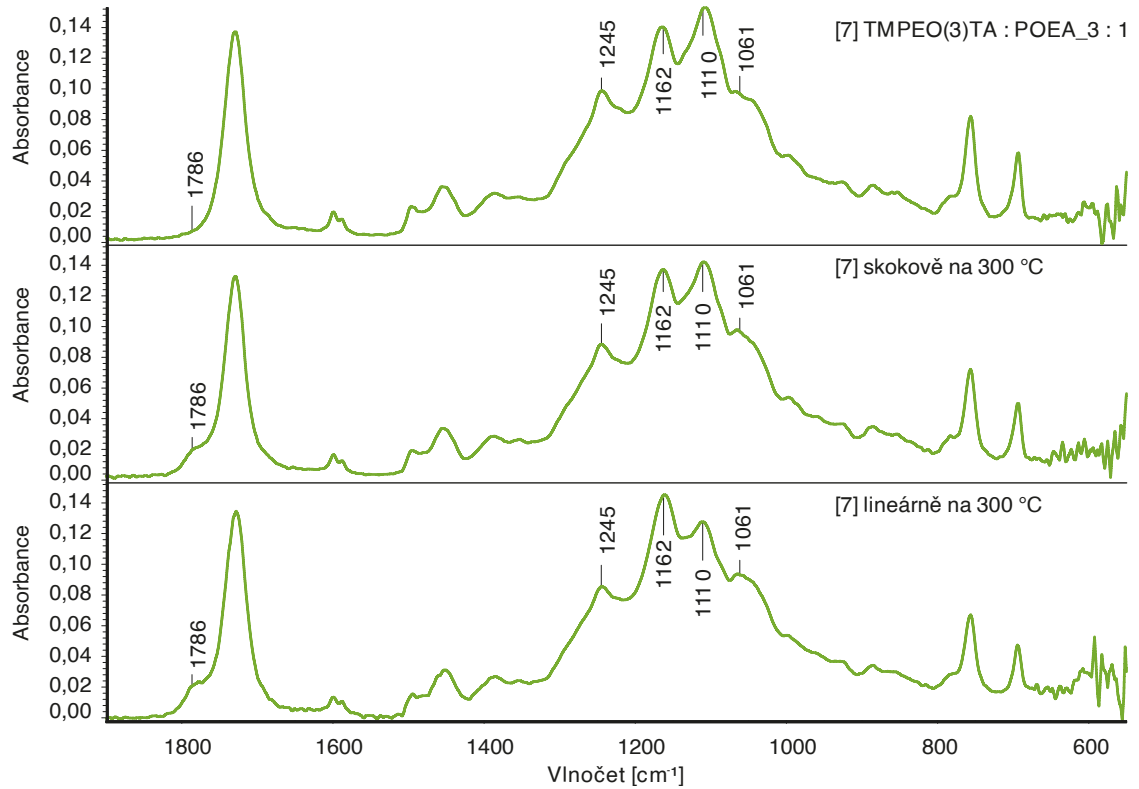
Obr. 26 – Spektra vzorku formulace s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(3)TA po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání na 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání na 300 °C (dole)



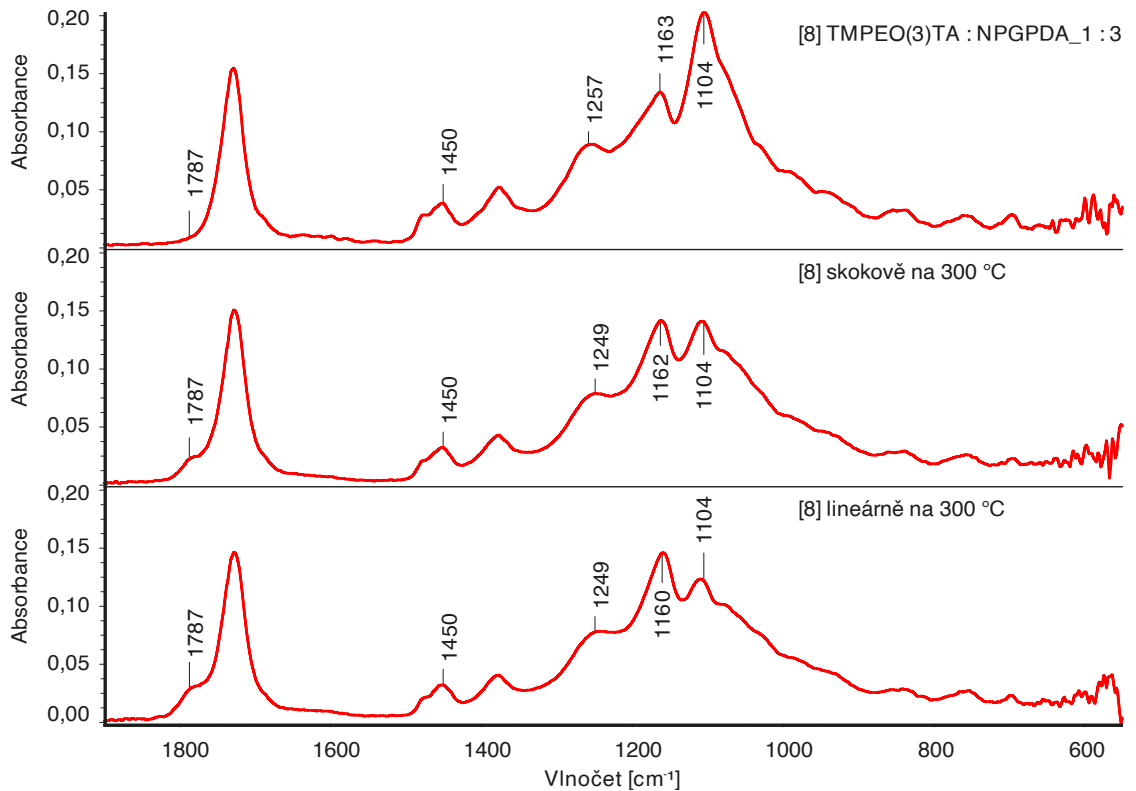
Obr. 27 – Spektra vzorku formulace s jediným třífunkčním monomerem TMPEO(9)TA po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)



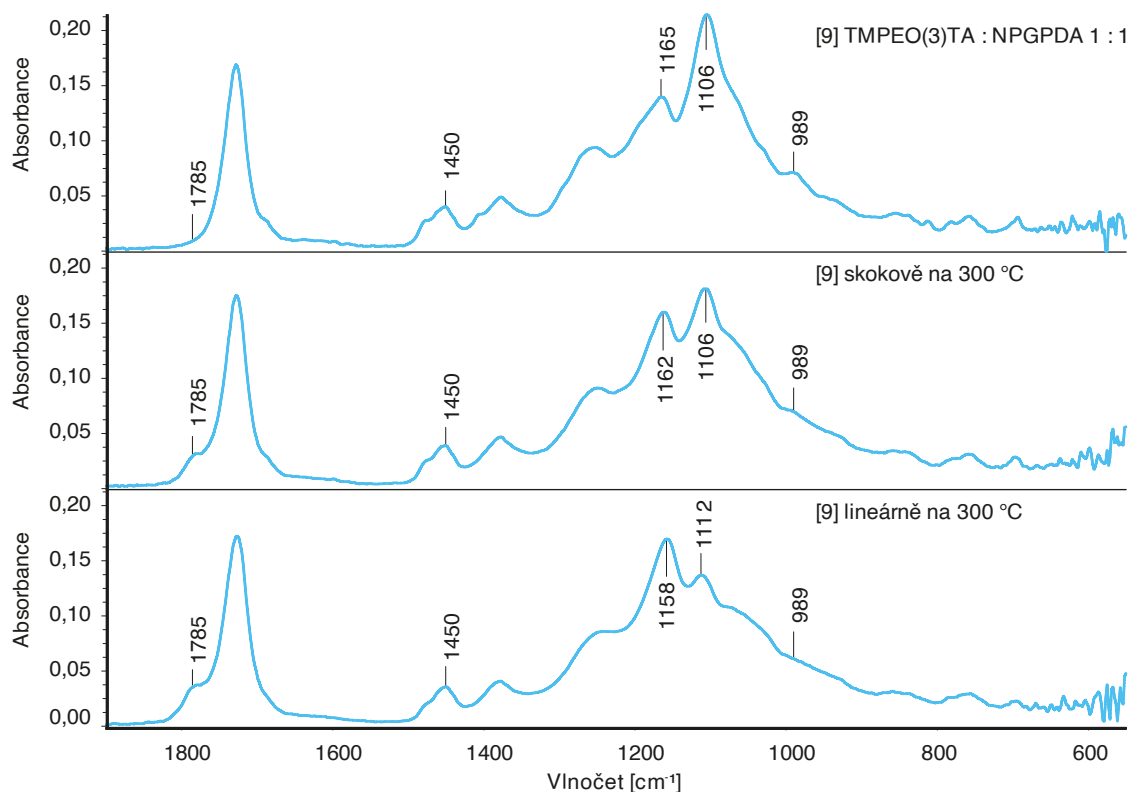
Obr. 28 – Spektra vzorků formulací se směsí monomeru (TMPEO(3)TA a POEA) v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)



Obr. 29 – Spektra vzorků formulací se směsí monomeru (TMPEO(3)TA a POEA) v poměru 3 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)

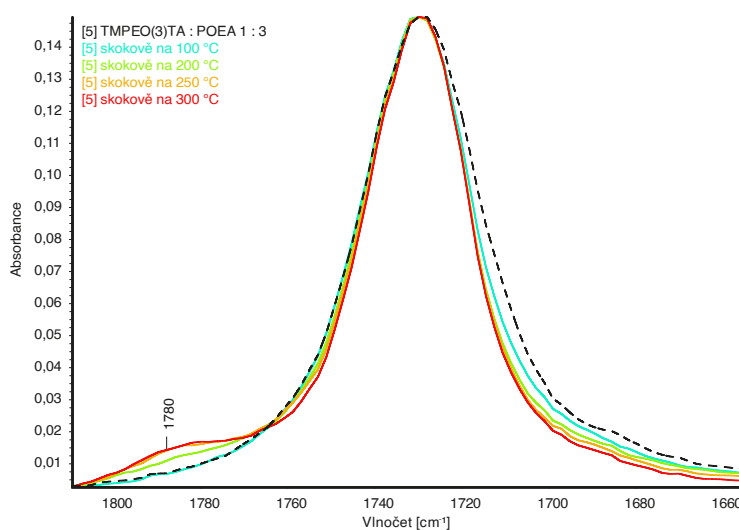


Obr. 30 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA a NPGPDA) v poměru 1 : 2 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)

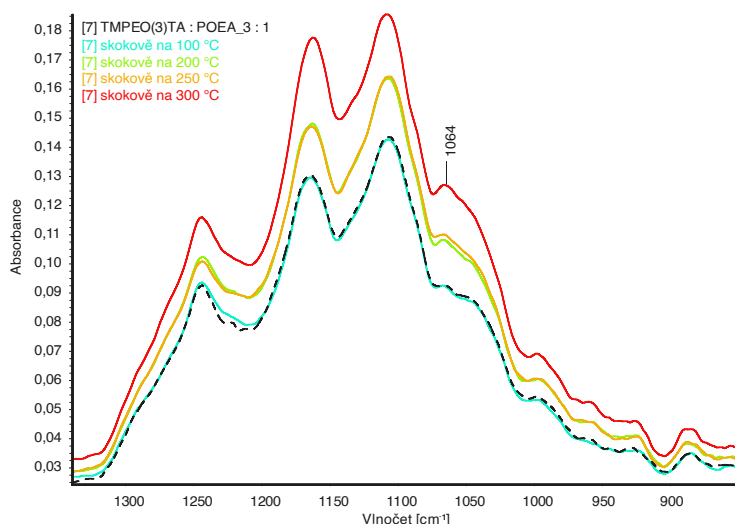


Obr. 31 – Spektra vzorků formulací se směsí monomerů (TMPEO(3)TA a NPGPDA) v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)

Po skokovém termálním namáhání byla také změřena spektra vzorků namáhaných při 100 °C, 200 °C, 250 °C a 300 °C. Jejich porovnáním bylo pozorováno, že zvyšování pásu  $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$  není při 100 °C ještě pozorovatelné (obr. 32), stejně jako zvyšování pásu  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  (obr. 33).



Obr. 32 – Ukázka zvýšení pásu při 1780  $\text{cm}^{-1}$  u vzorků se směsí trifunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním monomerem POEA v poměru 1 : 3 při skokovém namáhání (100, 200, 250 a 300 °C)

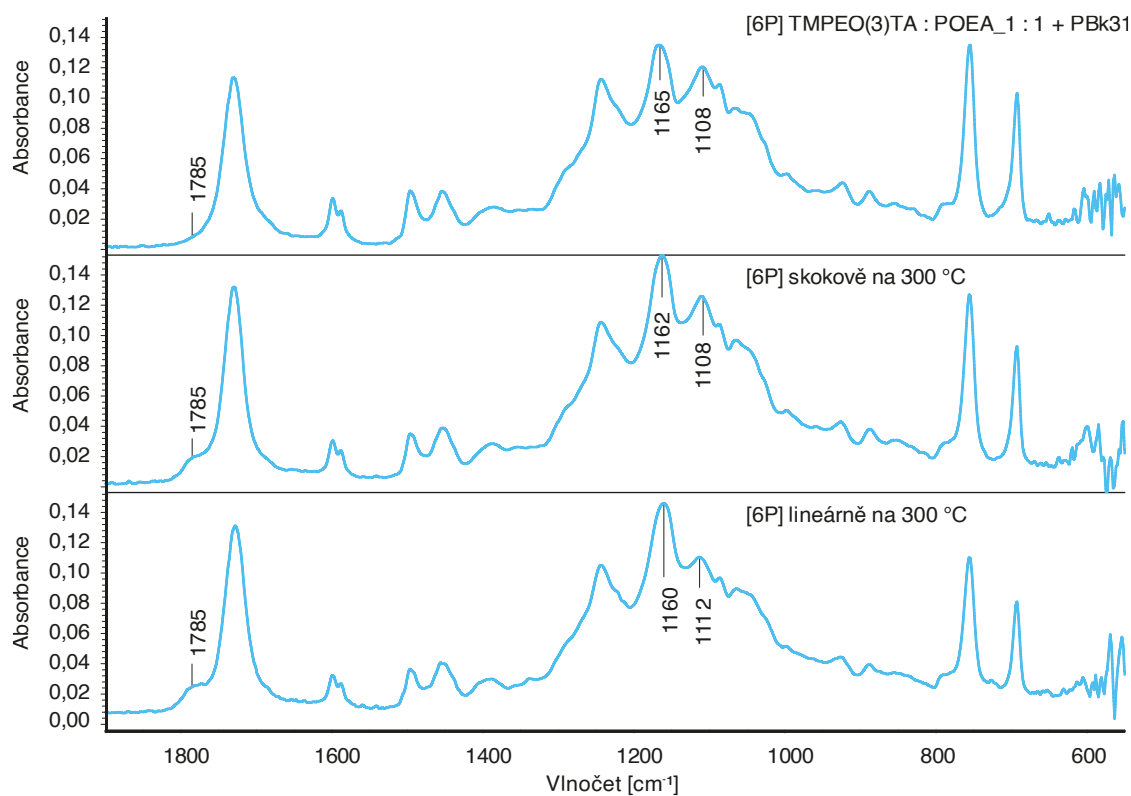


Obr. 33 – Ukázka zvýšení pásu při  $1064\text{ cm}^{-1}$  u vzorků se směsí trifunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním monomerem POEA v poměru 3 : 1 při skokovém namáhání (100, 200, 250 a 300 °C)

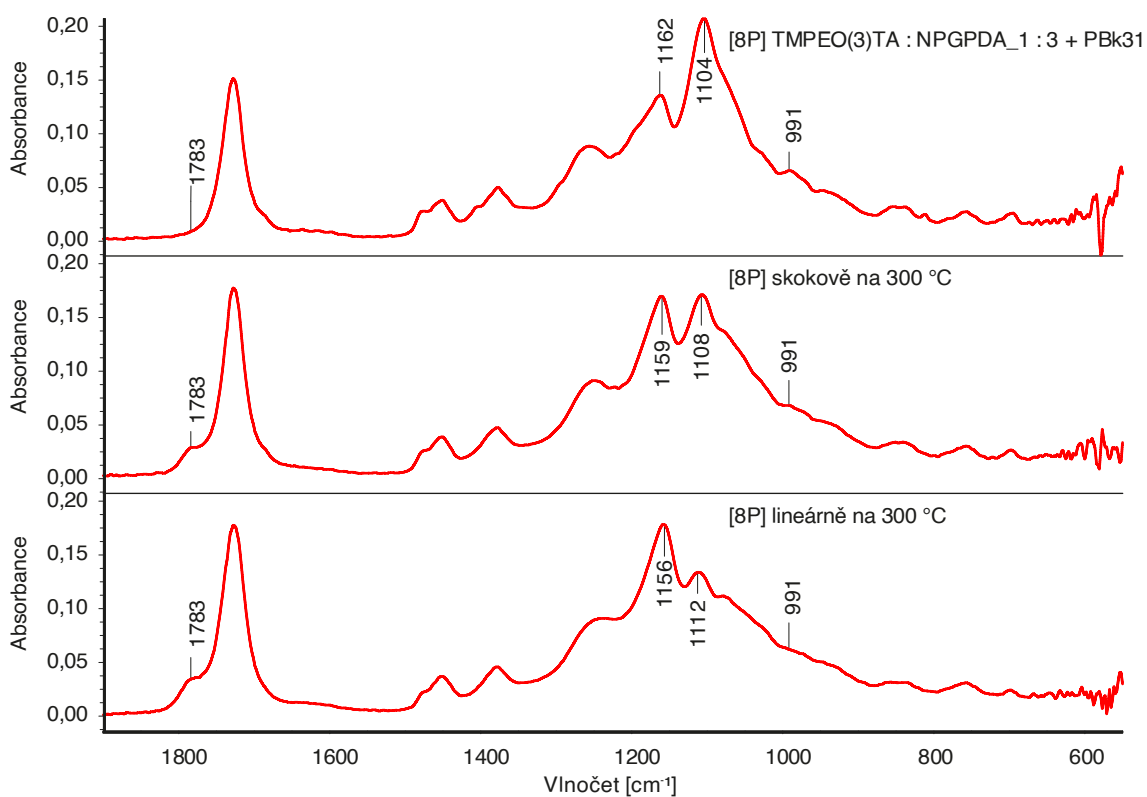
U formulací s pigmentem byly pozorovány stejné změny v absorpčních pásech, jako u odpovídajících formulací bez pigmentu. Konkrétně tedy šlo především o nárůst pásů při  $\sim 1780$  a  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  (viz obr. 34 jako ukázka pro vzorek pigmentu ve směsi TMPEO(3)TA a POEA, obr. 35 jako ukázka pro vzorek pigmentu ve směsi TMPEO(3)TA a NPGPDA). Nové změny nebyly pozorovány u žádné z formulací.

Lze tedy říci, že přidavek pigmentu podle změřených infračervených spekter neovlivňuje termální stabilitu formulace. Při porovnání spekter vzorků po skokovém termálním namáhání nejsou pozorovány změny mezi spektrem nenamáhaného vzorku a spektrem vzorku namáhaného na 100 °C. S jistotou lze říci, že formulace laků i barev jsou termálně stabilní alespoň do 100 °C. Pro další studium těchto formulací by bylo vhodné proměřit oblast mezi 100 a 200 °C a zjistit, kdy přesně se změny objevují. Zajímavé by také mohlo být skokově termálně namáhat jeden vzorek, u kterého by byla průběžně měřena infračervená spektra. Ta by poté mohla lépe vypovídat o změnách během lineárního namáhání.





Obr. 34 – Spektra vzorků PBk31 ve směsi TMPEO(3)TA a POEA v poměru 1 : 1 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)

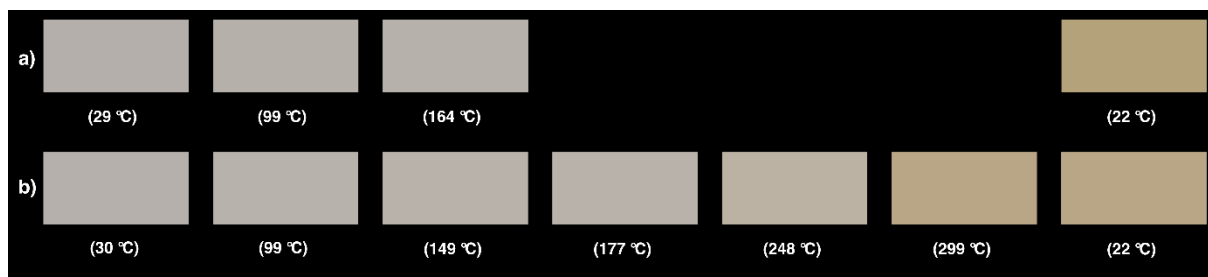


Obr. 35 – Spektra vzorků PBk31 ve směsi TMPEO(3)TA a NPGPDA v poměru 1 : 2 po vytvrzení (nahore), po skokovém termálním namáhání při 300 °C (uprostřed) a po lineárním termálním namáhání do 300 °C (dole)

### 3.3.6 Kolorimetrické vyhodnocení

#### Lineární termální namáhání

Na obr. 36, obr. 37 a obr. 38 jsou znázorněné barevné škály zpracované ze snímků pořízených během lineárního namáhání vzorků laků. Ve všech případech lze pozorovat žloutnutí průhledných laků na šedém podkladu. Vizually lze usoudit, že směsi s vyšším podílem jednofunkčního monomeru POEA žloutnou při delším termálním namáhání rychleji, porovnáním a) s c) na obr. 37 s obr. 36 a obr. 38 při ~ 250 °C. Na základě vizuálního posouzení se žloutnutí výrazně projevuje až nad 260°C. Teplotní rozsah použití těchto formulací se tedy s přihlédnutím k infračerveným spektrům (viz sekce 3.3.5) pohybuje od pokojové teploty do 200 °C. Po vychladnutí zpět na pokojovou teplotu nedochází k výrazné barevné změně.



Obr. 36 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky a) TMPEO(3)TA; b) TMPEO(9)TA; záznam prvního vzorku nebyl kompletní z důvodu chyby programu SpinView

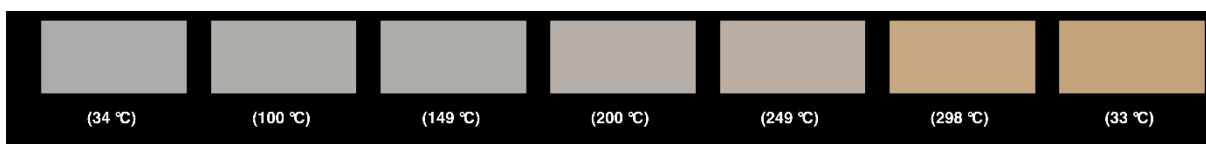


Obr. 37 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky TMPEO(3)TA : POEA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1



Obr. 38 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorky TMPEO(3)TA : NPGPDA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1

Při lineárním namáhání vzorků s pigmentem bylo pozorováno, že se výchozí nazelenalá barva zeslabovala, až byla nahrazena slabě růžovou. K této změně barvy docházelo u všech vzorků kolem 150–160 °C. Intenzita růžové se následně zvyšovala, a při teplotě nad 250 °C došlo navíc ke žloutnutí. Výsledná žlutá byla ovlivněna červeným zbarvením pigmentů, takže celkový vjem barvy byl posunutý do teplejších odstínů. Tento posun je nejvíce vidět na škálách vzorků z třífunkčního a jednofunkčního monomeru s pigmentem (obr. 37 v porovnání s obr. 40 pro odpovídající vzorky s pigmentem), kdy při vyšším obsahu POEA byla výsledná barva vzorku červená a tím se viditelně lišila od ostatních vzorků, které byly spíše oranžové a žluté. Vzorky z třífunkčního a dvoufunkčního monomeru s pigmentem (obr. 41) mají podobný výsledný odstín, jako vzorky pouze z třífunkčního monomeru s pigmentem (obr. 39).



Obr. 39 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA



Obr. 40 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA : POEA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1

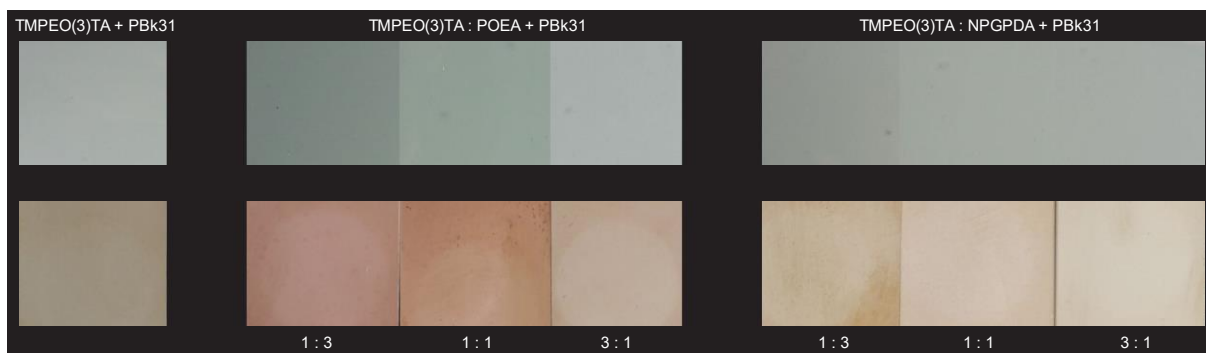


Obr. 41 – Změna barvy při lineárním termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA : NPGPDA v poměru a) 1 : 3; b) 1 : 1; c) 3 : 1

V případě směsi trifunkčního monomeru s jednofunkčním v poměru 1 : 3 ve prospěch jednofunkčního monomeru lze po lineárním termálním namáhání pozorovat načervenalá barva, která se se snižujícím obsahem POEA mění do oranžové a světle oranžové. U vzorku ze směsi trifunkčního monomeru s dvoufunkčním je při nejvyšším obsahu NPGPDA výsledná barva žlutooranžová a její intenzita se s klesajícím podílem NPGPDA zeslabuje.

Fotografie vzorků s pigmentem před a po lineárním termálním namáhání jsou na obr. 42. Vzorky z trifunkčního monomeru ve směsi s dvoufunkčním a pigmentem (všechny poměry) a vzorek pouze z trifunkčního TMPEO(3)TA s pigmentem mají velmi podobnou výchozí nazelenalou barvu filmu. U vzorků z trifunkčního monomeru ve směsi s jednofunkčním a pigmentem lze pozorovat, že nazelenalá barva je výraznější v případě vyššího obsahu POEA. V případě poměru TMPEO(3)TA : POEA 3 : 1 je výchozí barva podobná vzorku ze samotného TMPEO(3)TA s pigmentem.

Na fotografiích pořízených po namáhání lze opět pozorovat, že vzorky s vyšším obsahem TMPEO(3)TA se svojí barevností blíží vzorku se samotným TMPEO(3)TA. Vzorek s POEA je ale výrazně oranžovější. V případě poměru 1 : 3 ve prospěch POEA lze po lineárním namáhání pozorovat červená barva, která se se snižujícím obsahem POEA mění v oranžovou/žlutou. U vzorku s nejvyšším obsahem NPGPDA je výsledná barva oranžová, jejíž intenzita se zeslabuje. Formulací UV zářením tvrditelného pojiva tedy lze ovlivňovat výchozí odstín vrstev se zkoumaným perylenovým pigmentem i jejich chování při termálním namáhání.



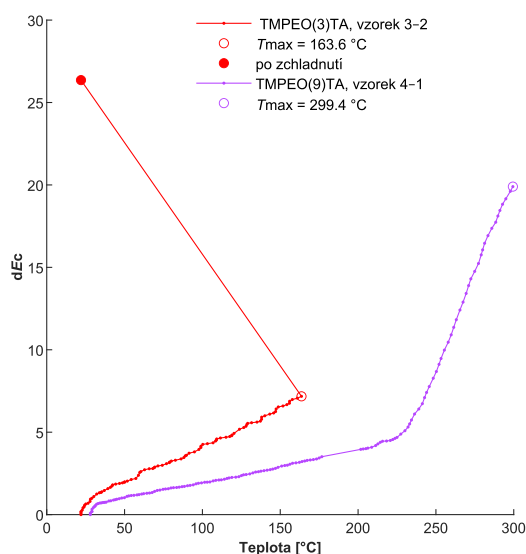
Obr. 42 – Fotografie povrchu vrstev vzorků s pigmenty před (první řádek) a po (druhý řádek) lineárním termálním namáhání; bez barevné kalibrace, pořízeno při denním světle

U vzorků podobného složení byla porovnána kumulovaná barvová odchylka v závislosti na teplotě. V případě trifunkčních monomerů TMPEO(3)TA a TMPEO(9)TA (viz obr. 43) lze pozorovat, že odchylka narůstá rychleji v případě méně ethoxylovaného TMPEO(3)TA. Vyneseném stejné závislosti pro vzorky směsí monomerů (obr. 44) lze sledovat trend, kdy je růst kumulované barvové odchylky zpomalen s vyšším obsahem trifunkčního monomeru. Tento růst je přibližně lineární mezi 30–200 °C pro více ethoxylované TMPEO(9)TA, u méně ethoxylovaného trifunkčního monomeru je pozorován lineární růst kumulované barvové odchylky od 30 °C do minimálně 160 °C. Dále nelze určit z důvodu chyby v záznamu.

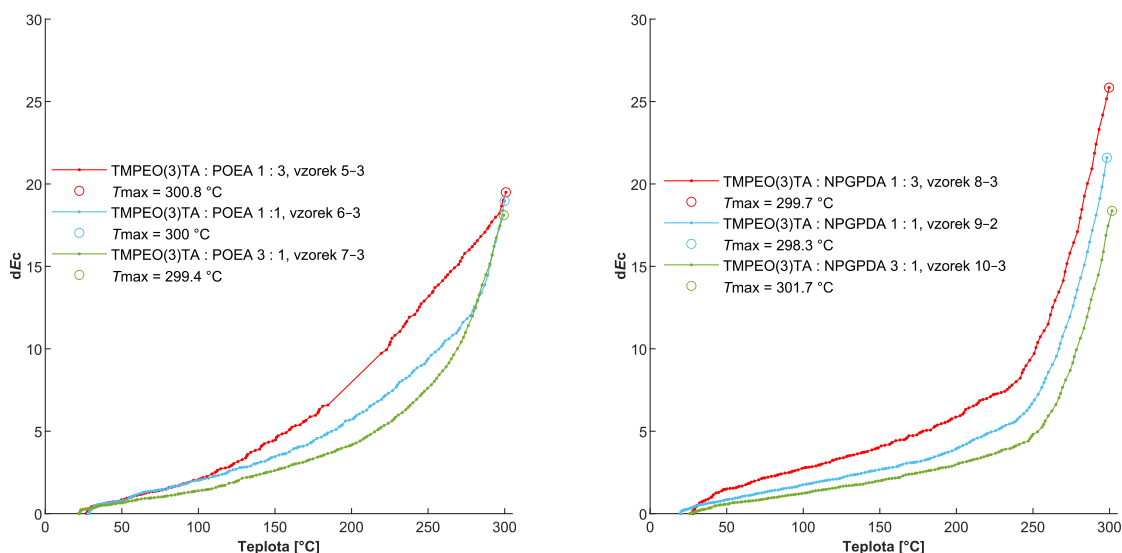
U stejné závislosti pro formulace se směsí monomerů (obr. 44) lze obecně sledovat, že s vyšším obsahem méně funkčních monomerů dochází k růstu kumulované barvové odchylky nejrychleji, naopak nejpomaleji v případě vyššího obsahu TMPEO(3)TA. Při porovnávání závislostí směsí trifunkčního s jednofunkčním monomerem a směsí trifunkčního s dvoufunkčním monomerem lze pozorovat, že jednofunkční monomer má negativní vliv na velikost růstu rychlosti kumulované barvové odchylky. Její růst je v případě nejvyššího obsahu jednofunkčního monomeru ve formulaci méně lineární, a to pouze v rozsahu přibližně 30–120 °C. S růstem obsahu trojfunkčního monomeru se prodlužuje délka lineárního nárůstu. U formulace směsí trojfunkčního a jednofunkčního monomeru v poměru 3 : 1 je lineární růst pozorován v rozsahu přibližně 30–200 °C. V případě směsí trojfunkčního a dvoufunkčního monomeru je lineární nárůst odchylky ve všech poměrech kolem 30–200 °C s tím, že s vyšším obsahem trojfunkčního monomeru se rozsah lineárního nárůstu kumulované barvové odchylky mírně rozšiřuje.

Laky ze směsí trifunkčního a dvoufunkčního monomeru jsou tedy v souvislosti s nárůstem barvové odchylky stabilnější, zejména při vyšším obsahu TMPEO(3)TA. Průběh nárůstu kumulované barvové odchylky je u směsí s NPGPDA také podobnější průběhu u laku ze samotného TMPEO(3)TA než v případě směsí trifunkčního monomeru s POEA. S ohledem na

výslednou kumulovanou barvou odchytku se výsledky pro směsi s POEA v jednotlivých poměrech od sebe neliší o více než 1,5 (konkrétně jde o hodnoty 19,5; 19 a 18). V případě směsi s NPGPDA se hodnoty výsledných kumulovaných barvových odchylek snižují s jeho klesajícím obsahem, konkrétně jde o hodnoty 26; 22 a 18. U směsi trojfunkčního monomeru s dvoufunkčním lze tedy kumulovanou barvou odchytku podílem složek ve směsi ovlivňovat.



Obr. 43 – Kumulovaná barvová odchytky při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací s třífunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA) a vyšší (TMPEO(9)TA) molekulovou hmotností

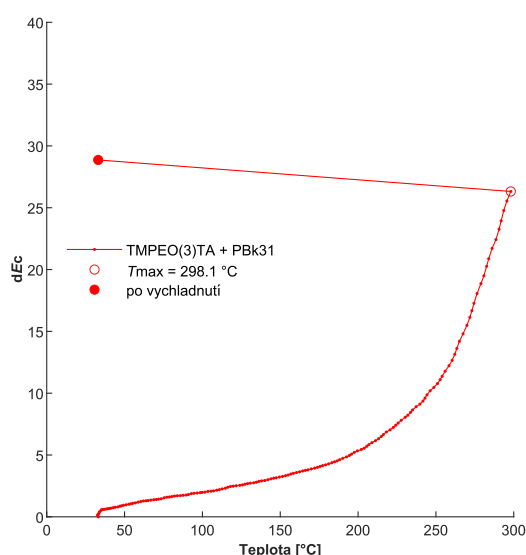


Obr. 44 – Kumulovaná barvová odchytky při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací se směsí třífunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), třífunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech

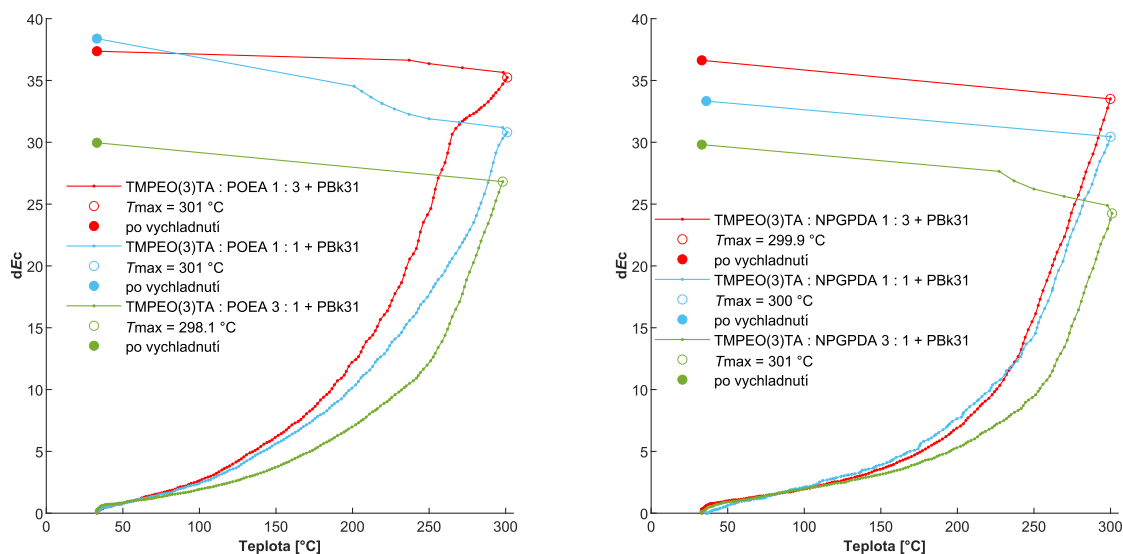
Po přidání pigmentu do formulace obsahující pouze TMPEO(3)TA lze pozorovat, že hodnota kumulované barvové odchylky při lineárním termálním namáhání vzorku narůstá lineárně při teplotách 30–160 °C, viz obr. 45. Odchylka se dostane při zahřívání až na hodnotu 26, po vychladnutí se dále zvětší na 29.

U formulací se směsí monomerů (obr. 46) lze opět pozorovat trend, kdy je s vyšším obsahem TMPEO(3)TA formulace pozorován delší lineární nárůst kumulované barvové odchylky. Zároveň lze opět pozorovat pomalejší nárůst v případě formulace směsi třífunkčního monomeru s dvoufunkčním monomerem NPGPDA.

Vzhledem k tomu, že při lineárním termálním namáhání bylo pozorováno odbarvení nazelenalé vrstvy a následné červenání, které bylo ovlivněno následným zežloutnutím laku, je dána pozorovaná barevná změna primárně agregachromním chováním pigmentu PBk31 v příslušných polymerních matricích a přímo nevypovídá o celkové stabilitě vrstvy.



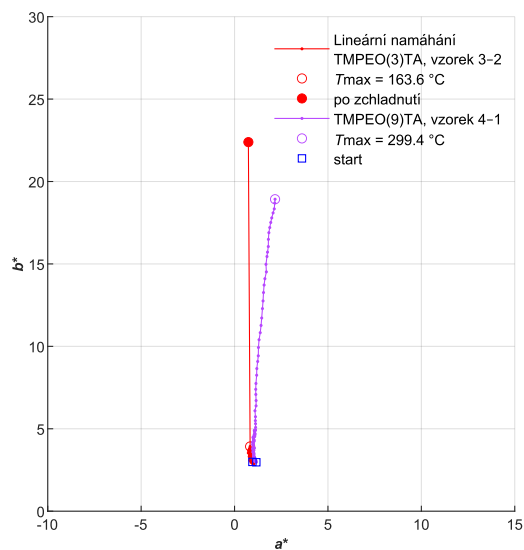
Obr. 45 – Kumulovaná barvová odchylka při lineárním termálním namáhání vzorku barvy u formulace s třífunkčním monomerem (TMPEO(3)TA)



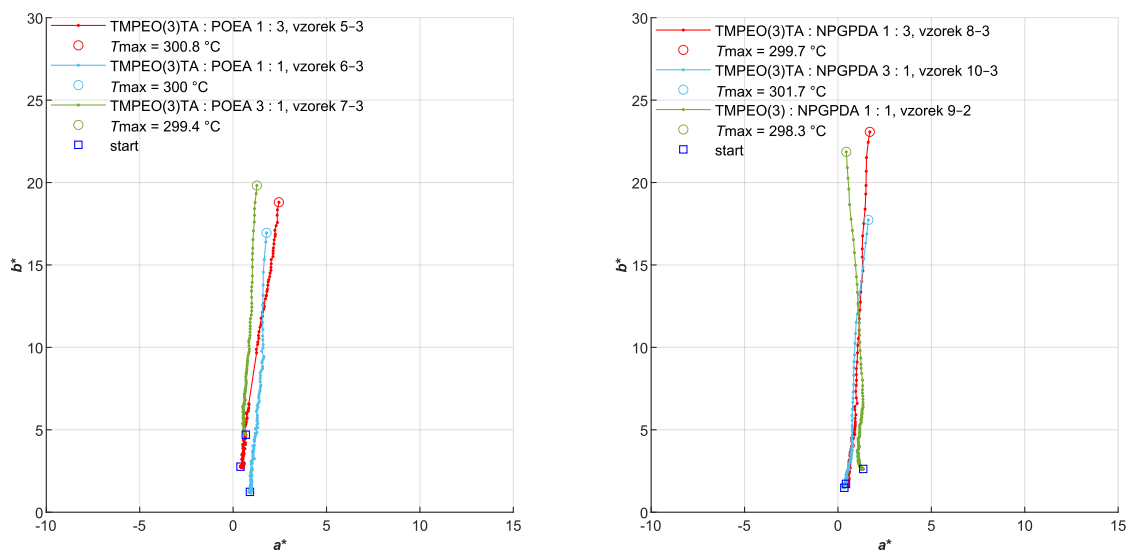
Obr. 46 – Kumulovaná barвовá odchylka při lineárním termálním namáhání vzorků laků u formulací se směsí třífunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), třífunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech

Na obr. 47 je znázorněna barвовá cesta v průřezu CIELAB barвовého prostoru (zobrazujíc osy  $a^*$  a  $b^*$ ) při lineárním termálním namáhání vrstev laků s formulací obsahující pouze jeden třífunkční monomer. V obou případech (méně i více ethoxylovaného monomeru) lze pozorovat hlavně žloutnutí, tj. zvyšování hodnoty  $b^*$ . U barвовé cesty v průřezu  $a^*b^*$  u vzorků formulace směsí třífunkčního monomeru buď s jednofunkčním (obr. 48 vlevo) nebo s dvoufunkčním (obr. 48 vpravo) lze pozorovat stejná skutečnost, tj. zvyšování hodnoty  $b^*$ . Obě složení při poměru 1 : 1 dosahují ke konci lineárního namáhání nižší hodnoty  $b^*$ , u hraničních poměrů jsou konečné hodnoty podobné. Nejvyšší hodnota  $b^*$  je pozorována u samostatných třífunkčních monomerů, následně u směsi třífunkčního monomeru s dvoufunkčním a nejnižší v případě směsi třífunkčního monomeru s jednofunkčním.





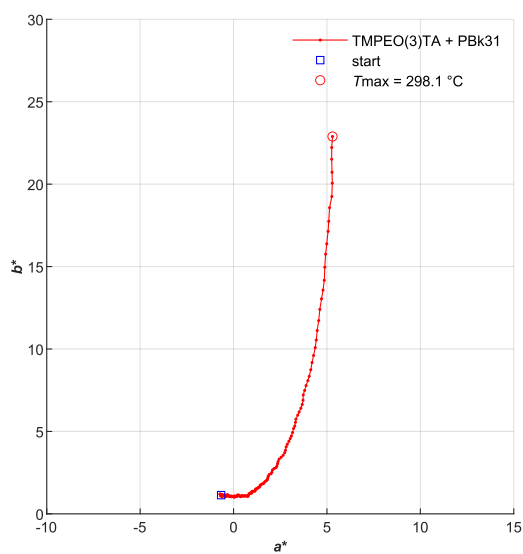
Obr. 47 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulací s třífunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA) a vyšší (TMPEO(9)TA) molekulovou hmotností po jejich lineárním termálním namáhání



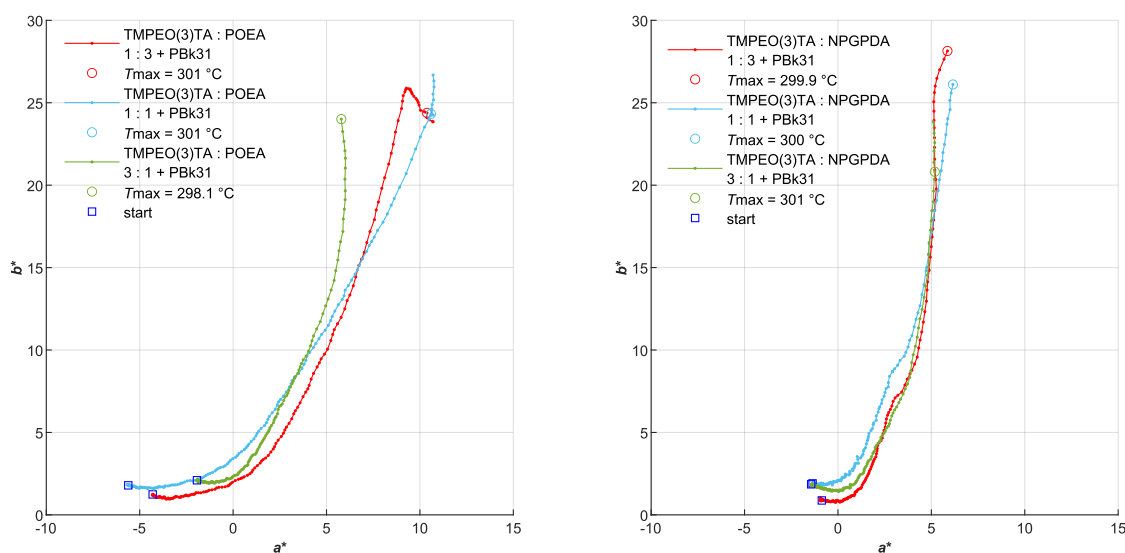
Obr. 48 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulací se směsí třífunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), třífunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech po jejich lineárním termálním namáhání

Diagram  $a^*b^*$  vzorku formulace samostatného třífunkčním monomeru TMPEO(3)TA s pigmentem je na obr. 49, pro vzorky pigmentovaných formulací směsí třífunkčního monomeru ve směsi s jednofunkčním monomerem na obr. 50 (vlevo) nebo s dvoufunkčním monomerem na obr. 50 (vpravo). U všech vzorků lze sledovat nárůst hodnoty  $a^*$  ze záporných (značí zelené odstíny) na kladné hodnoty (značí červené odstíny). V případě směsi třífunkčního monomeru s jednofunkčním monomerem a pigmentem je výchozí hodnota  $a^*$  nejnižší, což

odpovídá pozorování (nejvýraznější nazelenalý povrch). Když hodnota  $a^*$  dosahuje nuly, hodnota  $b^*$  se také pohybuje kolem nuly. To vysvětluje pozorované odbarvené vrstvy. S délkou namáhání i v tomto případě lze pozorovat růst hodnoty  $b^*$ , tj. žloutnutí. Toto žloutnutí je nejvíce ovlivněno nárůstem hodnoty  $a^*$  v případě vzorků pigmentované formulace směsi třífunkčního monomeru s jednofunkčním monomerem. U těchto vzorců byla pozorována výsledná více červená vrstva barvy.



Obr. 49 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulace PBk31 v třífunkčním monomerem (TMPEO(3)TA) po jeho lineárním termálním namáhání

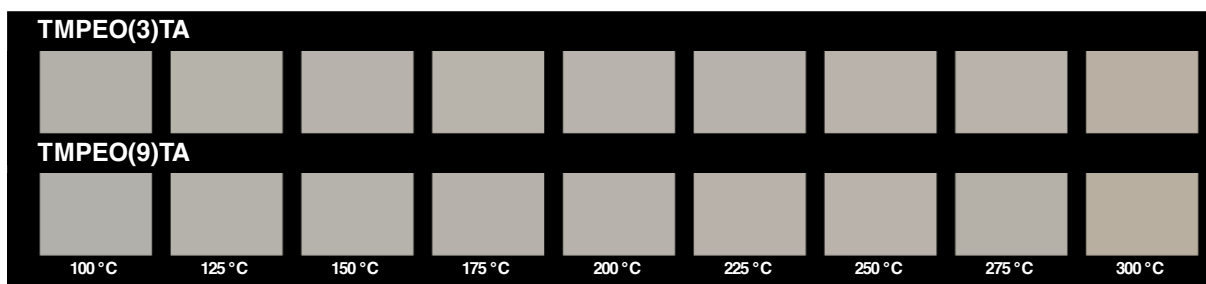


Obr. 50 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulaci PBk31 ve směsích třífunkčního a jednofunkčního monomeru (vlevo), třífunkčního a dvoufunkčního monomeru (vpravo) ve třech různých poměrech po jejich lineárním namáhání

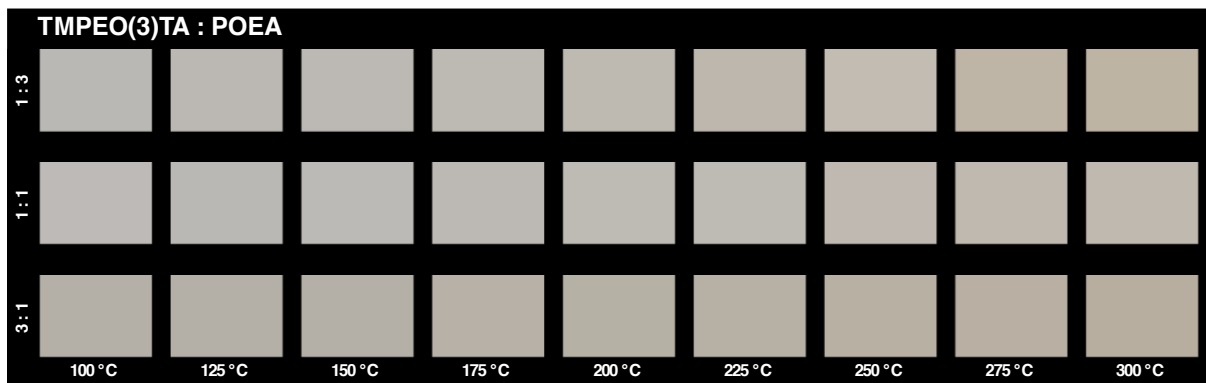
## Skokové namáhání

Barevné změny při krátkodobém skokovém termálním namáhání formulací bez pigmentu jsou vyobrazeny na obr. 51, obr. 52 a obr. 53. Barvy získané při skokovém termálním namáhání mohou být zkreslené, jelikož vzorky nebyly fixovány v držáku, takže poloha ani orientace vzorků nebyly vždy stejné. Rozptyl získaných hodnot je tedy ve srovnání s hodnotami získanými z lineárního termálního namáhání větší.

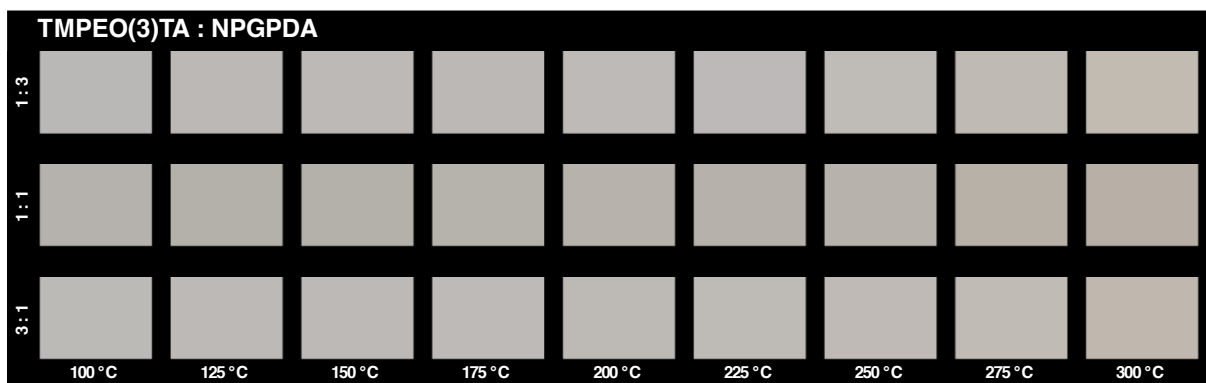
Na první pohled je vidět, že barevné změny nejsou tak výrazné jako při lineárním namáhání. Barva vzorků si je podobná ve všech případech až do 200 °C. Rozdíly ve žloutnutí mezi třífunkčním TMPEO(3)TA a více ethoxylovaným TMPEO(9)TA nejsou znatelné. V případě laků ze směsí monomerů u vzorků s POEA dochází k intenzivnějšímu žloutnutí než u vzorků s NPGPDA.



Obr. 51 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací s třífunkčním monomerem s nižší (TMPEO(3)TA, horní řádek) a vyšší (TMPEO(9)TA, spodní řádek) molekulovou hmotností

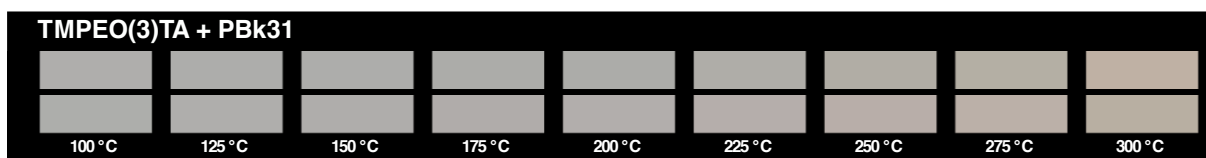


Obr. 52 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s jednofunkčním POEA v různých poměrech

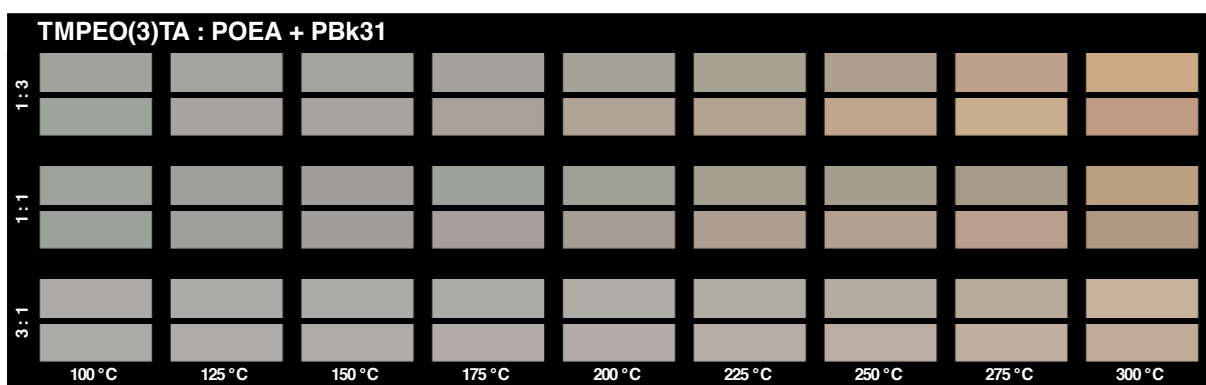


Obr. 53 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání po 20 s, vzorky laků u formulací směsi třífunkčního monomeru TMPEO(3)TA s dvoufunkčním NPGPDA v různých poměrech

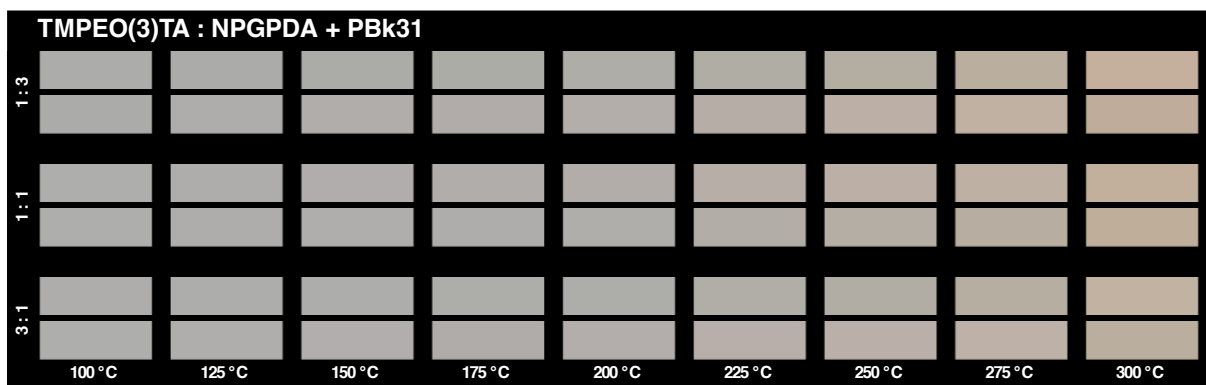
U vzorků s pigmenty jsou při skokovém namáhání barevné změny výraznější. Porovnáním barevné škály vzorků ze samotného TMPEO(3)TA (obr. 54) se škálami pro jeho směsi s POEA (obr. 55) a s NPGPDA (obr. 56) lze pozorovat, že formulace s dvěma monomery mají intenzivnější barvu při vysokých teplotách. Po přerušení temperování barevná intenzita klesá (porovnání prvního řádku při namáhání a druhého řádku po vychladnutí), takže termochromie pigmentu je částečně reverzibilní. Čím vyšší je obsah POEA, popř. NPGPDA, tím intenzivnější je výsledná barva. Čím menší je obsah druhého monomeru, tím více se výsledná barva blíží k barvě vzorku ze samotného TMPEO(3)TA namáhaného při stejné teplotě.



Obr. 54 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorek PBk31 v TMPEO(3)TA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání



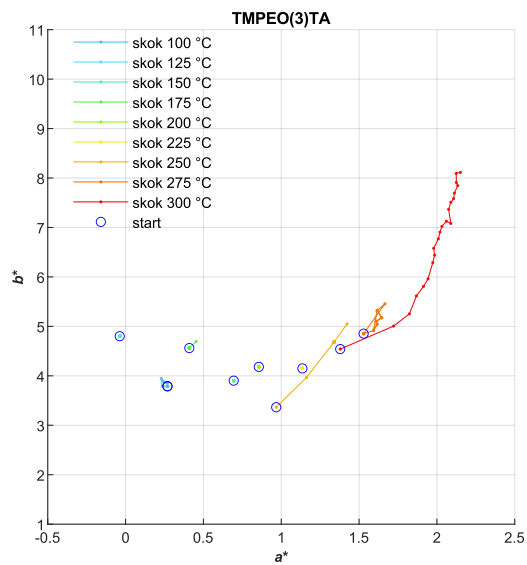
Obr. 55 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorky PBk31 v TMPEO(3)TA : POEA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání



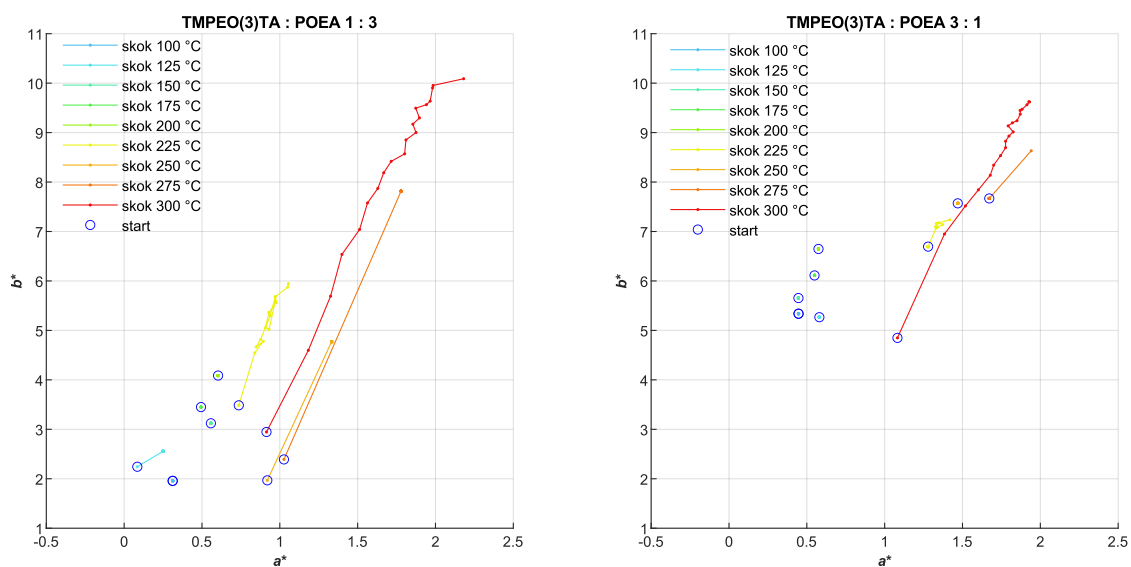
Obr. 56 – Změna barvy při skokovém termálním namáhání, vzorky PBk31 v TMPEO(3)TA : NPGPDA; první řádek po vychladnutí, druhý řádek po 20 s namáhání

Pro skokově termálně namáhané vzorky formulace obsahující samostatný třífunkční monomer byly vyneseny barevné cesty na základě hodnot  $a^*$  a  $b^*$ , viz obr. 57. Do teploty 225 °C není pozorovaná velká změna v hodnotách  $b^*$  (tj. není pozorované žloutnutí). Při vyšších teplotách již k růstu hodnoty  $b^*$  dochází. Se zvyšující se teplotou namáhání je také pozorován růst hodnoty  $a^*$ , tj. pohyb k červeným odstínům.

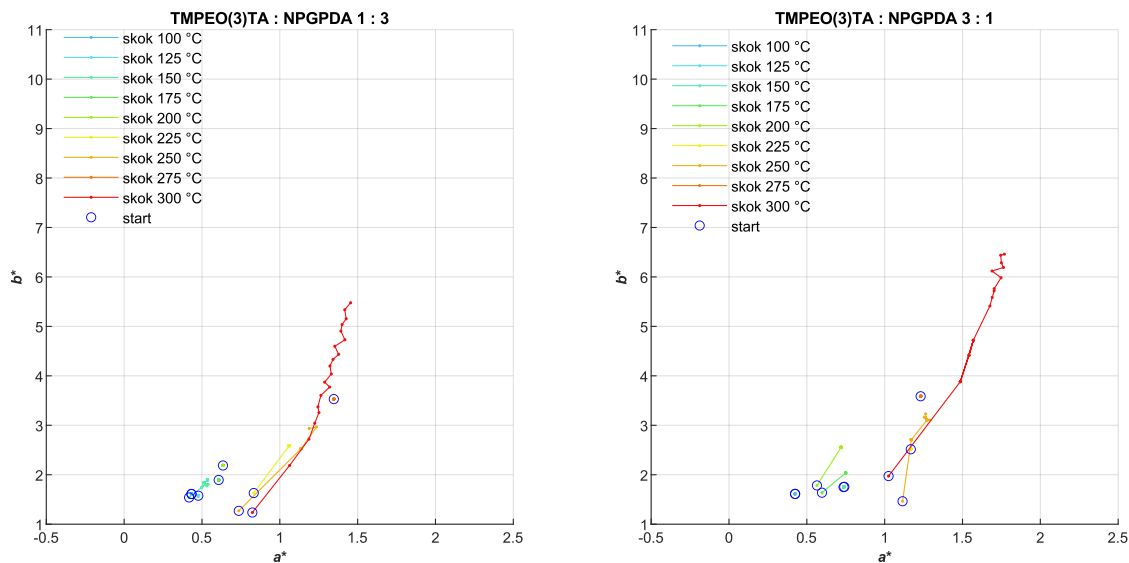
V případě formulací směsí třífunkčního monomeru s méněfunkčním je zobrazeno porovnání hraničních poměrů. Pro vzorek formulace směsi třífunkčního s jednofunkčním monomerem jsou barvové cesty zobrazeny na obr. 58. S přihlédnutím k obr. 57 lze pozorovat, že hodnota  $b^*$  roste rychleji, ovšem hodnota  $a^*$  roste podobně. U namáhaných vzorků o formulaci směsi třífunkčního monomeru s dvoufunkčním monomerem (obr. 59) nabývá hodnota  $a^*$  při namáhání na nejvyšší teplotu 300 °C nižší hodnoty a hodnota  $b^*$  roste pomaleji, podobně jako formulace samostatného třífunkčního monomeru. Chování při hraničních poměrech si je podobné.



Obr. 57 – Diagram  $a^*b^*$  vzorku u formulace samotného třífunkčního monomeru po jeho skokovém termálním namáhání

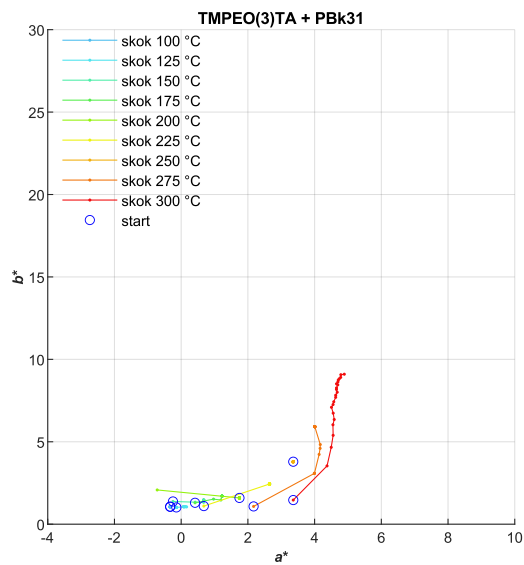


Obr. 58 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulací směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání

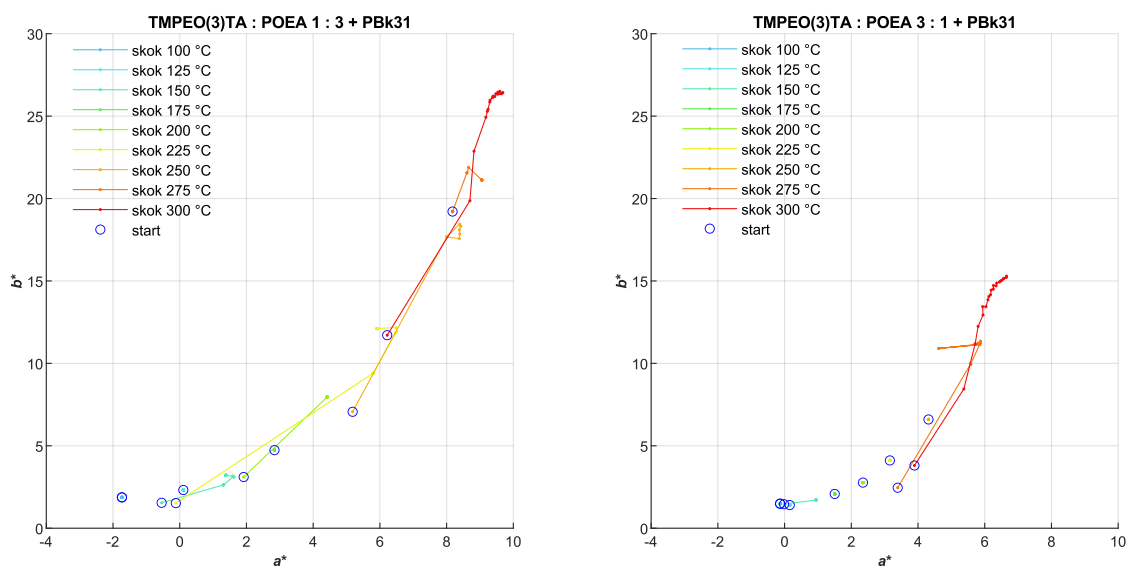


Obr. 59 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulací směsi třífunkčního a dvoufunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání

Diagramy  $a^*b^*$  vzorků formulací s pigmenty při skokovém termálním namáhání jsou na obr. 60 (samostatný třífunkční monomer s pigmentem), obr. 61 (směs třífunkčního s jednofunkčním monomerem a pigmentem) a obr. 62 (směs třífunkčního s dvoufunkčním monomerem a pigmentem). V případě pigmentované formulace samostatného třífunkčního monomeru lze poznamenat, že se hodnota  $b^*$  (posun do žlutých odstínů) nemění až do termálního namáhání při 220 °C. Příměsí dvoufunkčního monomeru je tato teplota nižší, tedy se hodnota  $b^*$  výrazně nemění až do namáhání při 200 °C, a to platí pro oba hraniční poměry. Naopak v případě příměsí jednofunkčního monomeru lze toto pozorovat jen do namáhání při 125 °C v případě vyššího obsahu jednofunkčního monomeru, v opačném poměru až do namáhání při 150 °C. Nejméně roste hodnota  $a^*$  (posun do červených odstínů) u vzorků o formulaci samostatného třífunkčního monomeru a pak u obou poměrů ve směsi třífunkčního s dvoufunkčním monomerem. U vzorků o formulaci směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru lze v případě vyššího obsahu jednofunkčního monomeru pozorovat nárůst hodnoty  $a^*$  ze záporných hodnot (ze zelených odstínů) a v tomto poměru také hodnota  $a^*$  dosahuje nejvyšších hodnot se zvyšováním teploty namáhání vzorků. Vyšší obsah třífunkčního monomeru v této směsi potlačuje růst obou hodnot ( $a^*$  i  $b^*$ ).

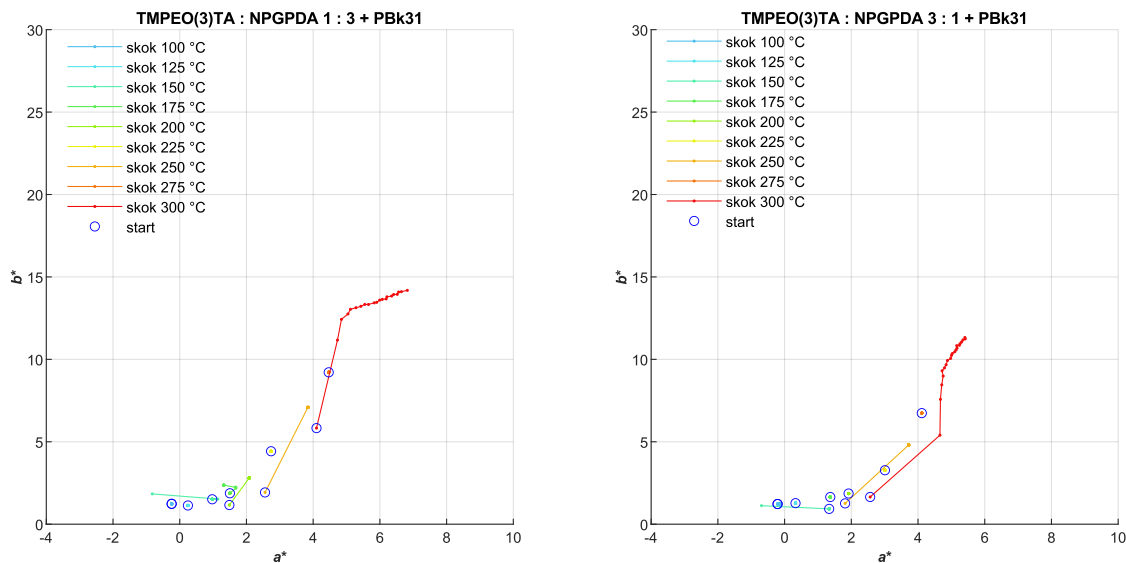


Obr. 60 – Diagram  $a^*b^*$  vzorku u formulace PBk31 v třífunkčním monomeru po jeho skokovém termálním namáhání



Obr. 61 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulace PBk31 ve směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání





Obr. 62 – Diagram  $a^*b^*$  vzorků u formulace PBk31 ve směsi třífunkčního a dvoufunkčního monomeru v poměru 1 : 3 (vlevo) a 3 : 1 (vpravo) po jejich skokovém termálním namáhání

### 3.3.7 Pozorování fluorescence

Při experimentech se skokovým termálním namáháním byla po vložení vzorků s perylenovým pigmentem PBk31 na topnou desku při vyšší teplotě (cca nad 250 °C) pozorována nejen změna barvy, ale i jejich rozjasnění, které po sejmutí vzorku pohaslo. To mohlo být způsobeno fluorescencí. Při lineárním termálním namáhání vzorků toto pozorováno nebylo, možná proto, že zahřívání (a chladnutí) bylo plynulé, a také tento jev nebyl primárně sledován.

Vzorky obsahující PBk31 tedy byly následně ozářeny UV zářením o vlnové délce 365 nm. U vzorků po lineárním termálním namáhání bylo pozorováno, že podle poměrů a typu monomerů emitují záření o jiné vlnové délce (tedy barvě). Největší pozorovatelný rozdíl fluorescencí emitovaného záření byl u vzorků ze směsi třífunkčního a jednofunkčního monomeru, kdy při nejvyšším obsahu POEA bylo pozorováno emitované červené záření a s jeho snižujícím se obsahem záření oranžové až žluté. U vzorků ze směsi třífunkčního monomeru s dvoufunkčním bylo pozorované emitované záření oranžové a podobné napříč poměry. Vzorek se samotným TMPEO(3)TA emitoval žluté záření. U vzorků před lineárním termálním namáháním byla fluorescence nejvýraznější u směsi třífunkčního a dvoufunkčního monomeru v poměrech TMPEO(3)TA : POEA 1 : 3 a 1 : 1, což jsou také vzorky, které měly nejvýraznější zelený odstín. V tomto případě byl odstín fluorescence stejný napříč vzorky, šlo ovšem o jiný odstín, než po lineárním termálním namáhání. Po namáhání byla také pozorována obecně vyšší intenzita fluorescence u všech vzorků.

## 4 Závěr

V rámci této bakalářské práce bylo připraveno deset UV záření tvrditelných laků o různém složení, u kterých bylo sledováno jejich chování při vytvrzování a při termálním namáhání, s cílem vybrané formulace následně modifikovat perylenovým pigmentem C.I. Pigment Black 31. Formulace čtyř z připravených laků obsahovaly jediný monomer a měly sloužit k porovnání toho, jak se při jejich kombinování mění chování formulace a vytvrzené vrstvy. V případě formulace obsahující pouze jednofunkční monomer phenoxyethyl akrylát a formulace obsahující pouze dvoufunkční monomer neopentylglykol propoxylovaný diakrylát nebylo připravené vzorky možné dále charakterizovat z důvodu nedostatečného vytvrzení vrstev. U vzorků připravených z formulací obsahujících třífunkční monomery (trimethylolpropan ethoxylovaný triakrylát a třikrát ethoxylovaný trimethylolpropan triakrylát) bylo možné změřit jejich infračervená spektra pro stanovení stupně konverze. Také byly termálně namáhány, a to dvěma způsoby – lineárně a skokově. U více ethoxylovaného třífunkčního monomeru byl stanoven vyšší stupeň konverze (blížil se 100 %, zatímco u méně ethoxylovaného třífunkčního monomeru byl stupeň konverze nižší o ca 1,5 %). V rámci sledování termální stability porovnáváním infračervených spekter před zahříváním vzorků a po něm a také při kolorimetrickém vyhodnocování snímků pořízených během termálního namáhání se chování třífunkčních monomerů výrazně nelišilo. Z infračervených spekter skokově namáhaných vzorků lze usuzovat, že připravené lakové vrstvy jsou stabilní minimálně do 100 °C.

Z praktických důvodů byly kombinované formulace laků připraveny smícháním méně ethoxylovaného třífunkčního monomeru a buď jednofunkčního, nebo dvoufunkčního monomeru, vždy ve třech poměrech (1 : 3, 1 : 1 a 3 : 1). I tyto formulace dosahovaly vysokého stupně konverze (u většiny se blížil 100 %, kromě vzorku třífunkčního monomeru s dvoufunkčním v poměru 1 : 1, u kterého se stupeň konverze pohyboval kolem 90,5 %). Při termálním namáhání bylo obecně pozorováno, že s vyšším obsahem méněfunkčního monomeru nanesená vrstva laků rychleji a více žloutne, pokud jde o namáhání delší. Při krátkém zahřívání (skokovém termálním namáhání) tento jev není tolik výrazný.

Formulace se samotným třífunkčním monomerem a také formulace jeho směsí s jednofunkčním a dvoufunkčním monomerem byly poté připraveny znovu a tentokrát byly modifikovány přídatkem pigmentu, který tvořil 0,1 % hmotnosti připraveného vzorku. Přídatkem pigmentu měl vliv na stupeň konverze u formulací s třífunkčním a dvoufunkčním monomerem (nejméně

dosahoval vzorek v poměru 1 : 3, a to  $95,8 \pm 0,6$  %, ale při poměru 1 : 1 se stupeň konverze blížil 100 %); v kombinaci třífunkčního monomeru s jednofunkčním bylo dosaženo stupně konverze téměř 100 % opět při všech poměrech, stejně jako v případě formulace se samotným třífunkčním monomerem. Přítomnost pigmentu nezměnila vzhled infračervených spekter vzorků, jak bylo očekáváno, jelikož jeho obsah v porovnání s ostatními složkami formulace není při zvoleném poměru tak vysoký jako v případě běžných barev. Při porovnávání infračervených spekter vzorků skokově termálně namáhaných lze opět usoudit, že formulace jsou stabilní minimálně do 100 °C. Nanesené vrstvy formulací s pigmentem byly oproti průhledným lakům nazelenalé. Při termálním namáhání byla pozorována změna barvy vrstvy. Ve všech případech se nazelenalá vrstva odbarvovala a poté zružověla. Růžový nádech barvy vrstvy postupně nabýval intenzity, ovšem při teplotě nad 250 °C byla barva ovlivněna žloutnutím polymerní matrice. Na výslednou barvu vrstvy měl vliv druh méněfunkčního monomeru. V případě směsi třífunkčního monomeru s jednofunkčním byla výsledná barva červenější. Tyto barevné změny jsou dány agregachromním chováním pigmentu.

U vzorků byla také pozorována fluorescence. Její intenzita byla závislá na složení vzorku a to tak, že nejvýraznější byla v případě směsi třífunkčního monomeru s jednofunkčním monomerem v poměru 1 : 3. Intenzita se měnila i s termálním namáháním, kdy došlo k jejímu zvýšení u všech vzorků. Také bylo pozorováno, že vlnová délka emitovaného záření se mění v závislosti na poměru monomerů ve formulaci.

V případě dalšího studia těchto UV záření tvrditelných formulací by bylo možné navázat zpřesněním maximální teploty termálního namáhání systémů porovnáním infračervených spekter skokově namáhaných vzorků v rozsahu 100–200 °C. Rovněž by se dalo navázat na pozorovanou fluorescenci a studovat vliv formulace (druh monomerů, jejich poměr, popř. koncentrace pigmentu) a případného termálního namáhání na projev fluorescence.

## Použitá literatura

1. KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
2. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022. ISBN 978-80-7560-404-0.
3. BLAŽKOVÁ, Michaela. *Hodnocení degradace inkoustového tisku* [online]. Brno, 2008 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/13600>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.
4. GREEN, W. Arthur. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
5. GREENE, Michael. *Perylene Pigments*. In: FAULKNER, Edwin B. a Russell J. SCHWARTZ. *High Performance Pigments*. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009, s. 261–274. ISBN 9783527314058.
6. CHRISTIE, Robert a Adrian ABEL. Perylene and perinone pigments. *Physical Sciences Reviews* [online]. 2021, **6**(10), 569-580 [cit. 2023-06-30]. ISSN 2365-659X. Dostupné z: [doi:10.1515/psr-2020-0190](https://doi.org/10.1515/psr-2020-0190)
7. MAZHAR, Majid, Majid ABDOUSS, Kamaladin GHARANJIG a Reza TEIMURI-MOFRAD. Synthesis, characterization and near infra-red properties of perylenebisimide derivatives. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2016, **101**, 297-304 [cit. 2023-06-30]. ISSN 03009440. Dostupné z: [doi:10.1016/j.porgcoat.2016.08.018](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.018)
8. NAGAO, Yukinori. Synthesis and properties of perylene pigments. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1997, **31**(1-2), 43-49 [cit. 2023-06-30]. ISSN 03009440. Dostupné z: [doi:10.1016/S0300-9440\(97\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00017-9)
9. SEEBOTH, Arno, Detlef LÖTZSCH, Ralf RUHMANN a Olaf MUEHLING. Thermochromic Polymers—Function by Design. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(5), 3037-3068 [cit. 2023-06-30]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: [doi:10.1021/cr400462e](https://doi.org/10.1021/cr400462e)

10. Univerzita Pardubice a Synthesia, a.s. Termochromní nátěrová hmota [online]. Inventor: Markéta Držková, Ondrej Panák, Radim Hrdina, Fouzy Ramadan Ali Alafid, Jan Vyňuchal, Radek Gotzmann, Vlasta Lišková, Jakub Valtr. Česká republika, U1. Patentový spis 35445. 2021-10-05. [vid. 2023-06-27]. Dostupné z: <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0035/uv035445.pdf>
11. ŠULCOVÁ, Petra. Thermal stability and colour properties of new pigments based on BiREO3. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **109**(2), 639-642 [cit. 2023-06-30]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-012-2410-7
12. KULČAR, Rahela, Mojca FRIŠKOVEC, Nina HAUPTMAN, Alenka VESEL a Marta Klanjšek GUNDE. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes and Pigments* [online]. 2010, **86**(3), 271-277 [cit. 2023-06-30]. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/j.dyepig.2010.01.014
13. FERNÁNDEZ-LÓPEZ, José A., José M. ANGOSTO, Pedro J. GIMÉNEZ a Gerardo LEÓN. Thermal Stability of Selected Natural Red Extracts Used as Food Colorants. *Plant Foods for Human Nutrition* [online]. 2013, **68**(1), 11-17 [cit. 2023-06-30]. ISSN 0921-9668. Dostupné z: doi:10.1007/s11130-013-0337-1
14. CARTER, E.C, J.D. † SCHANDA, R. HIRSCHLER, et al. *CIE 015:2018 Colorimetry: 4th Edition*. 4th edition. Vienna: Commission Internationale de l'Eclairage, 2018. CIE 015: 2018. ISBN 978-3-902842-13-8.
15. MOLINO, John A., Jason F. KENNEDY, Pascal A. BEUSE, C. Cameron MILLER, Wendy DAVIS a Carl. K. ANDERSEN. *Daytime Color Appearance of Retroreflective Traffic Control Sign Materials*. Georgetown Pike: United States. Federal Highway Administration, 2013. FHWA-HRT-13-018.
16. *Polygrafické minimum*. 2. uprav. dopl. vyd. Bratislava: TypoSet, 2000. s. 58. ISBN 80-967811-3-8.
17. PANÁK, Ondrej, Markéta DRŽKOVÁ, Natálie KAILOVÁ a Tomáš SYROVÝ. Colorimetric analysis of thermochromic samples in different forms employing a digital camera. *Measurement* [online]. 2018, **127**, 554-564 [cit. 2023-06-30]. ISSN 02632241. Dostupné z: doi:10.1016/j.measurement.2018.06.025
18. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

19. BROWN, Michael E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*. Second impression. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2003. ISBN 0-444-82085-X.
20. MCMURRY, John. *Organická chemie*. V Brně: VUTIUM, 2007. Překlady vysokoškolských učebnic. s. 406–408. ISBN 978-80-214-3291-8.
21. JANDERA, Pavel a Jaroslav CHURÁČEK. *Identifikace a stanovení cizorodých toxikologicky významných látek v materiálech a prostředí*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1999. Vzdělávání v oblasti kontroly životního prostředí a ochrany zdraví člověka. ISBN 80-7194-201-4.
22. *Resins and additives for furniture and floor coatings*. In: BASF [online]. BASF [cit. 2023-06-30]. Dostupné z: [https://www.basf.com/global/documents/en/products-and-industries/architectural-coatings/150327\\_EDC\\_0715e\\_Protecting\\_whats\\_around\\_us\\_PREVIEW.pdf](https://www.basf.com/global/documents/en/products-and-industries/architectural-coatings/150327_EDC_0715e_Protecting_whats_around_us_PREVIEW.pdf)
23. *OMNIRAD 819*. IGM Resins [online]. IGM Resins [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: [https://www.igmrresins.com/en/product/omnirad\\_819](https://www.igmrresins.com/en/product/omnirad_819)
24. *PHOTOMER 4035*. IGM Resins [online]. IGM Resins [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: [https://www.igmrresins.com/en/product/photomer\\_4035](https://www.igmrresins.com/en/product/photomer_4035)
25. *PHOTOMER 4127*. IGM Resins [online]. IGM Resins [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: [https://www.igmrresins.com/en/product/photomer\\_4127](https://www.igmrresins.com/en/product/photomer_4127)
26. *PHOTOMER 4149*. IGM Resins [online]. IGM Resins [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: [https://www.igmrresins.com/en/product/photomer\\_4149](https://www.igmrresins.com/en/product/photomer_4149)
27. *Pigment Black 31*. Dye intermediates [online]. Dye intermediates, 2012 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <http://www.dyestuffintermediates.com/pigment-dye/pigment-black-31.html>
28. MIZUGUCHI, Jin. Electronic characterization of N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4: 9, 10-bis(dicarboximide) and its application to optical disks. *Journal of Applied Physics* [online]. 1998, **84**(8), 4479-4486 [cit. 2023-06-30]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.368699
29. DRŽKOVÁ, Markéta. *Studium tenkých polymerních vrstev fotoakustikou a fotoakustickou spektroskopii*. Pardubice, 2007. Dizertační práce. Univerzita Pardubice.