

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium mechanických vlastností UV zářením tvrditelných monomerů
a jejich směsí
Diplomová práce

2021

Bc. David Waldhans

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. David Waldhans**
Osobní číslo: **C19529**
Studijní program: **N0531A130013 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Téma práce: **Studium mechanických vlastností UV zářením tvrditelných monomerů a jejich směsí**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznamte s oblastí vytvrzování tiskových barev a laků UV zářením.
2. Prostudujte problematiku hodnocení mechanických vlastností tenkých polymerních vrstev, jako jsou tiskové barvy a laky.
3. Připravte vzorky polymerující radikálovým, kationtovým a hybridním mechanismem. Pro jejich přípravu použijte nízkoviskózní monomery, které jsou vhodné pro přípravu inkjetových barev/laků. Ohodnoťte a porovnejte jejich mechanické vlastnosti po vytvrzení UV zářením (pružnost, tvrdost, adheze, atd.) a dále stanovte jejich T_g .
4. Dosažené výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky
Oponent diplomové práce: **Ing. Josef Knobloch, Ph.D.**
Libuše Knoblochová
Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

LS.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium mechanických vlastností UV záření tvrditelných monomerů a jejich směsí jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

David Waldhans v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval panu Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a hlavně za ochotu, kterou mi v průběhu vypracování diplomové práce poskytl. Dále bych chtěl poděkovat i panu Ing. Vladimíru Špačkovi, CSc. a firmě Synpo, a. s. za vyhodnocení a stanovení Tg.

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



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



ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem hybridně polymerujících UV záření vytvrzovaných nízkoviskózních laků. V teoretické části je práce věnována specifikám a složení laků a barev, mechanismům polymerace iniciované UV záření, zdrojům záření potřebným k vytvrzení vrstev, metodě FTIR, mechanickým vlastnostem těchto vytvrzených lakových a barvových vrstev a teplotě skelného přechodu.

V rámci experimentální části proběhla příprava a vytvrzení hybridně polymerujících laků a samotných monomerů, použitých pro přípravu hybridních formulací. Dále je v práci obsaženo hodnocení stupně konverze, stanovení teploty skelného přechodu a testování mechanických vlastností vytvrzených laků a monomerů.

KLÍČOVÁ SLOVA

UV záření, hybridní polymerace, kationtová polymerace, radikálová polymerace, FTIR, mechanické vlastnosti

TITLE

Study of mechanical properties of UV curable monomers and their mixtures

ANNOTATION

This diploma thesis deals with the study of hybrid UV-cured low viscosity varnishes. In the theoretical part, the work is devoted to the specifics and composition of varnishes and inks, mechanisms of polymerization initiated by UV radiation, radiation sources needed for curing of layers, FTIR method, mechanical properties of these cured varnish and ink layers and glass transition temperature.

In the experimental part, the preparation and curing of hybrid varnishes and separate monomers, which were used for the preparation of hybrid formulations is described. Furthermore, the work includes the evaluation of the degree of conversion, determination of the glass transition temperature and testing of mechanical properties of cured varnishes and monomers.

KEYWORDS

UV radiation, hybrid polymerization, cationic polymerization, radical polymerization, FTIR, mechanical properties

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK	12
ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1 Složení UV tvrditelných systémů	14
1.2 Fotopolymerace	15
1.2.1 Radikálová polymerace.....	16
1.2.2 Kationtová polymerace.....	17
1.2.3 Hybridní polymerace	18
1.3 Zdroje záření	19
1.4 Mechanické vlastnosti nátěrů.....	21
1.4.1 Tvrdost	22
1.4.2 Přílnavost a pružnost.....	24
1.4.3 Experimentální metody prováděné v této práci	28
1.5 Infračervená spektroskopie	29
1.5.1 FTIR spektroskopie.....	30
1.5.2 Metoda ATR	31
1.6 Teplota skelného přechodu	32
1.6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie	32
1.6.2 Diferenční termická analýza	33
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Experimentální materiály	35
2.1.1 Filmotvorné látky.....	35
2.1.2 Fotoiniciátory	35
2.1.3 Aditiva	35
2.1.4 Potiskovaný substrát	36
2.2 Experimentální přístroje	36
2.3 Příprava vzorků.....	38

2.4	Hodnocení mechanických vlastností vzorků	40
2.5	Hodnocení stupně konverze pomocí FTIR	41
2.6	Hodnocení Tg	43
2.7	Výsledky a diskuze	44
2.7.1	Stanovení stupně konverze	44
2.7.2	Stanovení mechanických vlastností vzorků	47
2.7.3	Stanovení Tg	54
3	ZÁVĚR	56
4	POUŽITÁ LITERATURA.....	58

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma středotlaké rtuťové výbojky [7]	20
Obrázek 2: Část emisního spektra středotlaké rtuťové výbojky [7]	20
Obrázek 3: Emisní spektra LED zdrojů [15].....	21
Obrázek 4: Pracovní diagram pro tahovou zkoušku [36].....	28
Obrázek 5: Schéma ATR [35].....	31
Obrázek 6: Fázové přechody získané z termogramu DSC [31].....	33
Obrázek 7: Modelová křivka DTA [33].....	34
Obrázek 8: Vyhodnocované absorpční pásy hybridních vzorků stanovené pomocí ATR: a) referenční karbonylová skupina (1720 cm^{-1}), b) oxetanová skupina (845 cm^{-1}), c) akrylátová dvojná vazba (810 cm^{-1}), d) dvojná vazba pro hodnocení konverze akrylátů a vinyletherů (1620 a 1635 cm^{-1})	42
Obrázek 9: Vyhodnocované absorpční pásy monomerů stanovené pomocí ATR: a) karbonylová skupina (s maximem 1720 cm^{-1}), b) dvojná vazba $\text{C}=\text{C}$ (810 cm^{-1}), c) epoxidová skupina (790 , 797 a 807 cm^{-1}), d) oxetanová skupina (825 a 845 cm^{-1})	42
Obrázek 10: Záznam měření získaný z DSC Q2000 pro vzorek H2	43
Obrázek 11: Ukázka nanesených vrstev a) hybridní vzorek H1 b) monomer B c) monomer J d) monomer N	47
Obrázek 12: Modelové příklady deformace lakové vrstvy v řezu, a) bez deformace, b) malé lokální odloupení, c) velké odloupení lakové vrstvy.....	52
Obrázek 13: Deformace laku v místě ohybu a) bez deformace, b) malé prasklinky, c) odloupení laku (v některých případech spojené i s jeho prasknutím)	53
Obrázek 14: Deformace lakové vrstvy v místě rýhy a) bez deformace b) malé prasklinky c) odloupení laku	54

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení UV tvrditelných systémů [2].....	14
Tabulka 2: Stupnice tvrdosti tužek [16].....	22
Tabulka 3: Vizuální hodnocení stavu nátěru mřížkové zkoušky [21].....	26
Tabulka 4: Složení hybridních laků v hmotnostních procentech.....	39
Tabulka 5: Stupně konverze (K) pro jednotlivé monomery pro vrstvu nanášenou spirálou 30 μm	44
Tabulka 6: Stupeň konverze hybridních vzorků	46
Tabulka 7: Mechanické vlastnosti monomerů týden po vytvrzení	48
Tabulka 8: Mechanické vlastnosti hybridních vzorků druhý den po vytvrzení.....	49
Tabulka 9: Mechanické vlastnosti hybridních vzorků týden po vytvrzení	50
Tabulka 10: Množství strženého laku pro hodnocení odtrhové zkoušky Tesa páskou.....	51
Tabulka 11: Stanovené Tg pomocí MDSC	55

SEZNAM ZKRATEK

A/D	Analogově-digitální
ATR	Metoda zeslabeného úplného odrazu (Attenuated Total Reflectance)
ČSN	Česká technická norma
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Diferenční termická analýza (Differential Thermal Analysis)
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier-Transform Infrared)
IČ	Infračervené záření
ISO	Mezinárodní organizace pro normy (International Organization for Standardization)
LED	Světlo emitující dioda (Light-Emitting Diode)
MDSC	Modulární diferenciální skenovací kalorimetrie (Modular Differential Scanning Calorimetry)
T _c	Teplota krystalizace
T _d	Teplota degradace
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
TMA	Termomechanická analýza (Thermomechanical Analysis)
UV	Ultrafialové záření (Ultraviolet)
UV-A	Oblast UV-A záření
UV-B	Oblast UV-B záření
UV-C	Oblast UV-C záření
UV-LED	Dioda emitující záření v ultrafialové oblasti spektra (Ultraviolet Light Emitting Diode)
VUV	Vakuové ultrafialové záření

ÚVOD

Polygrafický průmysl je rychle se rozvíjející odvětví, a aby byla stále zajištěna dostatečná kvalita výtisků v požadovaném množství, klade se velký důraz na rychlost tisku a zasychání barev/laků, mechanické a optické vlastnosti velké škály potiskovaných materiálů a neustále se hledají nové a lepší tiskové možnosti.

Jednou z takových možností jsou UV zářením tvrditelné barvy a laky, které mají řadu výhod oproti konvenčním. Patří sem zejména vysoká rychlost vytvrzení, kompatibilita s různými typy substrátů, nebo nepřítomnost těkavých rozpouštědel. V tiskových barvách a lacích se používají dva mechanismy UV zářením iniciované polymerace.

Prvním, nejčastěji používaným mechanismem, jsou radikálově polymerující barvy a laky na bázi akrylátových pojiv. Mezi výhody patří velmi široká nabídka dostupných látek a přijatelná cena, stejně tak vysoká reaktivita. Radikálově polymerující systémy mají však dvě významné nevýhody, kterými jsou inhibice polymerace vzdušným kyslíkem a nižší adheze k některým typům potiskovaných materiálů, zejména pak polymerním fóliím. Inhibice vzdušným kyslíkem se výrazně projevuje zejména u slabších vrstev nízkoviskózních barev a laků.

Kationtová pojiva jsou oproti radikálovým méně reaktivní, ale mají obecně velmi dobrou adhezi, flexibilitu a polymerují i poté, co skončí ozařování („živá polymerace“). Při kombinaci s radikálově polymerujícími pojivy mohou mít pozitivní vliv na vlastnosti vytvrzených hybridních filmů, které zasychají kombinací radikálové a kationtové polymerace.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Složení UV tvrditelných systémů

Systémy jako například barvy a laky tvrditelné pomocí ultrafialového záření (UV) pracují na principu síťování reaktivních monomerů nebo oligomerů pomocí UV záření. Složení vytvrzovaných systémů má velký vliv na jejich stupeň vytvrzení a mechanické vlastnosti.

Podle knihy [1] se nejčastěji pro výrobu UV tvrditelných systémů používají monomery, oligomery, fotoiniciátory, aditiva a u barev i pigmenty. Ukázka zastoupení jednotlivých složek ve vytvrzovaném systému je uvedena v Tabulce 1.

Tabulka 1: Složení UV tvrditelných systémů [2]

	Monomery hm. %	Oligomery hm. %	Fotoiniciátory hm. %	Aditiva hm. %	Pigmenty (pouze u barev) hm. %
Barva/Lak	10–20	40–60	3–8	1–3	15–30

Monomery se obvykle používají jako reaktivní ředidla, která snižují viskozitu daného systému a plní funkci síťovacího činidla (jsou-li vícefunkční). K zajištění požadované viskozity barvy pro tiskové techniky jako jsou ink-jet, hlubotisk a flexotisk (tiskové techniky vyžadující nízkoviskózní barvy) musí vytvrzovaný systém obsahovat poměrně velký podíl monomerů. Monomery mohou negativně ovlivňovat rychlost vytvrzování daného systému, protože jsou obecně méně reaktivní než oligomery [3].

Oligomery v systému plní funkci pojiva. Jedná se obvykle o směs oligomerů, které primárně ovlivňují mechanické a fyzikální vlastnosti vytvrzeného polymerního filmu [1]. Většina oligomerů je příliš viskózních pro přímé použití, proto jsou přidávány ve směsi s nízkoviskózními monomery.

Fotoiniciátory jsou jednou z nejdůležitějších složek UV tvrditelných systémů, protože ovlivňují míru a rychlost vytvrzení [4]. Jsou to látky citlivé na záření o určitých vlnových délkách (zejména UV záření), kdy po absorpci záření dojde k excitaci fotoiniciátoru a jeho následným rozpadem k tvorbě reaktivních částic, které zahájí polymerační reakci monomerů a oligomerů. Podle typu polymerační reakce se fotoiniciátory rozdělují na radikálové a kationtové. Iniciátory pro radikálovou polymeraci se podle mechanismu reakce rozpadu na volné radikály dále dělí na Typ I a Typ II. Fotoiniciátory Typu I, jsou fotoiniciátory, u nichž dochází ke štěpení molekuly na volné radikály, které přímo iniciují polymeraci. Založeny jsou

většinou na benzoylovém chromoforu. Naopak fotoiniciátory Typu II potřebují ke vzniku volných radikálů koiniciátor (donor vodíku). Po absorpci záření přejde fotoiniciátor Typu II do excitovaného stavu, ve kterém následně reaguje právě s donorem vodíku. Při reakci dojde k přenosu vodíku z molekuly donoru na molekulu fotoiniciátoru. Reakcí poté vznikají dva radikály, a to vysoce reaktivní radikál z molekuly donoru (zahájí polymerační reakci monomerů a oligomerů) a málo reaktivní radikál z molekuly iniciátoru (nereaguje s monomery a oligomery). Obvykle jsou to deriváty benzofenonu nebo thioxantonu [1].

Pigmenty jsou typickou barvonosnou složkou tiskových barev a jsou nerozpustné v ostatních složkách barvy [4]. Důležitou vlastností pigmentů je jejich absorpce/reflexe záření ve viditelné části spektra a dále velikost částic. Ta dosahuje maxima v rozmezí velikosti kolem 0,2–0,4 μm a ovlivňuje sytost a opacitu [2]. Stálost vůči UV záření je důležitým faktorem u UV barev. UV záření má často negativní vliv na změnu barvy (způsobuje blednutí barvy a rozpad pigmentu). Dalšími důležitými vlastnostmi jsou kryvost, textura nebo chemická odolnost. Pigmenty můžeme rozdělit na organické a anorganické nebo na černé, bílé či pestré. Pigmenty jsou rozptýleny a vázány v tiskové barvě pojivem, které zajišťuje stabilitu celého systému.

Aditiva jsou látky přidávané za účelem úpravy vlastností daného systému, jako jsou například přísady upravující povrchové napětí, zlepšující adhezi k substrátu a stabilizátory, které mají zabránit předčasnému vytvrzování formulace [1]. Dále mezi aditiva patří vosky, které dokážou upravit povrchové vlastnosti či zlepšit odolnost vůči oděru. Předčasné gelaci při skladování barev dokážou zabránit stabilizátory. Poddajnost vytvrzeného barvového filmu či jeho pružnost zase dokážou upravit změkčovadla. Pro zamezení pěnění barev/laků při tisku se používají odpěňovače. Obvykle se aditiva do barev a laků přidávají v malém množství, které je v řádu desetin až jednotek hmotnostních procent.

1.2 Fotopolymerace

Vytvrzení vrstvy UV zářením tvrditelného systému znamená změnu z tekutého stavu do pevného stavu. Většina UV zářením tvrditelných systémů zasychá radikálovou polymerací a dalším, méně rozšířeným mechanismem vytvrzování, je kationtová polymerace. V současné době se experimentuje také s hybridně polymerujícími systémy (kombinace radikálové a kationtové polymerace). Podle článku [5] jsou fotopolymerační reakce v současné době většinou omezeny hlavně na aplikace čirých nátěrů nebo laků, kde je intenzita/dávka ozáření dostatečně vysoká pro tenké vzorky (několik μm typicky do 50 μm), aby bylo zajištěno rychlé

a účinné vytvrzení. Pro silnější vzorky s přítomností plnidel nebo pigmentů není penetrace záření dostatečná na to, aby zajistila efektivní protvrzení celého vzorku.

Co se týká polygrafie a UV zářením tvrditelných tiskových barev, běžně se vytvrzují pigmentované barvy, protože tloušťka barvových vrstev pro většinu tiskových technik se pohybuje v jednotkách mikrometrů (výjimkou je např. sítotisk, kde jsou nánosy barev větší).

1.2.1 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace patří mezi řetězové polyreakce, při kterých polymerují sloučeniny s dvojnými vazbami (mezi uhlíky), případně tzv. heterocyklické sloučeniny [6]. Otevřením násobné vazby nebo cyklu vzniká kovalentní chemická vazba mající za následek spojování monomerů/oligomerů do polymerního řetězce. Radikálová polymerace má několik kroků, jimiž jsou: iniciace, propagace, terminace a přenos.

Při **iniciaci** nastává vznik reaktivního centra. K rozpadu iniciátoru na volné radikály dojde v excitovaném stavu, do kterého se molekula fotoiniciátoru dostane po absorpci záření. Do iniciace ještě patří následná reakce vzniklého radikálu s první molekulou monomeru/oligomeru.

Při dalším kroku – **propagaci**, dochází k reakci molekul monomerů/oligomerů, které se navazují na rostoucí řetězec. Reaktivní centrum se v této fázi přesouvá na konec rostoucího řetězce.

Terminace je ukončení růstu řetězce. K ukončení dochází dvěma způsoby – rekombinací nebo disproporcionací. Rekombinací vzniká jedna makromolekula. K jejímu vzniku dojde díky kovalentní vazbě vytvořené reakcí dvou radikálů rostoucích řetězců. Při disproporcionaci dojde k přenosu vodíku z jednoho řetězce na druhý, čímž vznikají dvě makromolekuly. Na jedné z těchto molekul vznikne dvojná vazba.

V závislosti na tom, zda začne při polymeraci reaktivní centrum reagovat i s jinými molekulami, dojde k zániku aktivního centra nebo k přenosu radikálu na jinou molekulu. Pokud má nově vzniklý radikál podobnou nebo vyšší reaktivitu, než je reaktivita prvotního rostoucího řetězce, dojde k iniciaci růstu nové molekuly (tato reakce se pak nazývá **přenos**). V opačném případě dochází ke zpomalení či zastavení reakce v závislosti na reaktivitě vzniklého radikálu (inhibice polymerace) [1].

Největší výhodou radikálové polymerace je rychlý průběh (zlomky vteřin) [6]. Dále lze mezi výhodu zařadit širokou nabídku monomerů/oligomerů a fotoiniciátorů pro tento mechanismus polymerace, který umožňuje nastavit vlastnosti vytvrzovaného filmu v širokém rozsahu vlastností (tvrdý, křehký, ohebný, pružný atd.) podle požadavků

odběratele [7]. Nevýhoda je citlivost na vzdušný kyslík, kvůli kterému dochází k inhibici polymerace. Další nevýhodou je vyšší objemová změna (smrštění) v průběhu vytvrzení (u akrylátových systémů se pohybuje okolo 10–15 %), která způsobuje vnitřní napětí vytvrzeného filmu. Vnitřní napětí je možnou příčinou nízké adheze filmu k některým substrátům (zejména plastům) [6].

1.2.2 Kationtová polymerace

Dalším příkladem řetězové polyreakce je kationtová polymerace. Na rozdíl od radikálové polymerace, ve které je reaktivním centrem radikál, u kationtové polymerace je reaktivním centrem kationt.

Článek [8] popisuje reakci iniciující centra vznikající disociací fotoiniciátoru na ionty nebo iontové páry, které reagují s monomery a vytváří kovalentní vazby. Polymeraci je možno provádět při vyšší koncentraci růstových center než u radikálové fotopolymerace, protože terminace rekombinací není možná. Rekombinace je vyloučena z důvodu odpuzujících se stejných elektrických nábojů na konci rostoucích řetězců. Po ozáření fotoiniciátorů kationtová polymerace (nejčastěji iodoniové nebo sulfoniové soli) vznikají jejich rozpadem v excitovaném stavu Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny. Tyto kyseliny následně reagují s monomery, případně oligomery a na molekule monomeru se vytvoří aktivní centrum. Aktivní centrum ve formě kationtu se vždy přidáním další molekuly monomeru/oligomeru přenesou v propagační fázi reakce na konec rostoucí molekuly, jako tomu bylo v případě radikálové polymerace. Kationtovou polymerací polymerují např. monomery obsahující epoxidový/oxetanový kruh nebo vinyl ethery.

Kationtová fotopolymerace má oproti radikálové fotopolymeraci výhodu, že polymeruje i po ukončení expozice (nejčastěji UV záření) [7]. Další výhodou je například velice dobrá adheze ke kovům, plastům a vysoký lesk. Díky tomu, že otevírání epoxidového kruhu při polymeraci mění objem vytvrzovaného filmu jen asi o 5 % (smrštění), má vytvrzený film lepší adhezi k potiskovaným substrátům. Hlavní nevýhodou je inhibice vzdušnou vlhkostí, bazickými látkami a problémy s dlouhodobou skladovatelností (obecně kratší životnost kationtově polymerujících barev/laků). Další nevýhodou může být pomalejší dosažení finálních vlastností vytvrzovaného barvového/lakového filmu, kdy se vlastnosti mění v závislosti na expoziční dávce a vytvrzovaném systému ještě několik hodin/dní po expozici UV zářením.

1.2.3 Hybridní polymerace

Hybridní polymerace je kombinací radikálově a kationtově polymerujících systémů. Vyvinula se z důvodu snahy eliminovat omezení jednotlivých polymeračních mechanismů a z důvodu kombinace výhod obou polymerujících systémů.

Na rozdíl od kationtově polymerujících systémů je hybridní polymerace například rychlejší ve vytvrzení (finálních vlastností vytvrzeného filmu je dosaženo dříve než u čistě kationtově polymerujících systémů). Oproti radikálovým systémům u hybridních dochází k lepší přilnavosti, menší objemové deformaci s nižší citlivostí na inhibici vzdušným kyslíkem [9].

Jak již bylo zmíněno, hybridní polymerace probíhá pomocí obou mechanismů. Díky působení obou mechanismů vznikají nové typy polymerů – Interpenetrating Polymer Networks (prolínající se polymerní sítě vytvořené radikálovou a kationtovou polymerací) nebo kopolymerní sítě.

Formulace hybridně polymerujících systémů je složena z radikálově a kationtově polymerujících monomerů, aditiv, mezi které patří např. surfaktanty, stabilizátory nebo senzibilátory a fotoiniciátorů [10]. Při hybridní polymeraci, iniciované UV zářením, je využívána kombinace kationtových a radikálových fotoiniciátorů nebo hybridních fotoiniciátorů (iniciátor umožňující zahájení obou mechanismů polymerace současně). Takovýmto příkladem je např. arylsulfoniová sůl. Během fotolýzy dochází k rozpadu na volné radikály a Brønstedovy kyseliny a k následné aktivaci kationtové i radikálové polymerační reakce.

Pro hybridní systémy je využívána směs pojiv polymerující kationtovým nebo radikálovým mechanismem. Zmíněná pojiva mají rozdílné vlastnosti a jejich kombinací je možné ovlivnit mechanické vlastnosti výsledného filmu. Existují však i pojiva, která mohou polymerovat oběma mechanismy (např. glycidylmethakrylát, glycidylvinylether, butadienmonoxid, vinyloxyethoxyethyl (meth) akrylát, epoxy-cyclohexyl-methyl methakrylát atd.), obecně známá jako hybridně polymerující pojiva [11]. Tyto hybridní monomery jsou schopny polymerovat oběma mechanismy současně, protože jejich molekuly obsahují radikálově i kationtově polymerující funkční skupiny. Některá pojiva se při průběhu obou typů polymerací vzájemně ovlivňují. Může dojít například k urychlení radikálové polymerace akrylátů, zvýšení produkce reaktivních radikálů, zvýšení rychlosti polymerace atd. [12].

Určitou nevýhodou může být určení správného typu používaného akrylátového pojiva a poměr radikálových nebo kationtových pojiv při formulaci hybridně polymerujících systémů [9]. Pokud akryláty, které obsahují etherové nebo uretanové funkční skupiny jsou

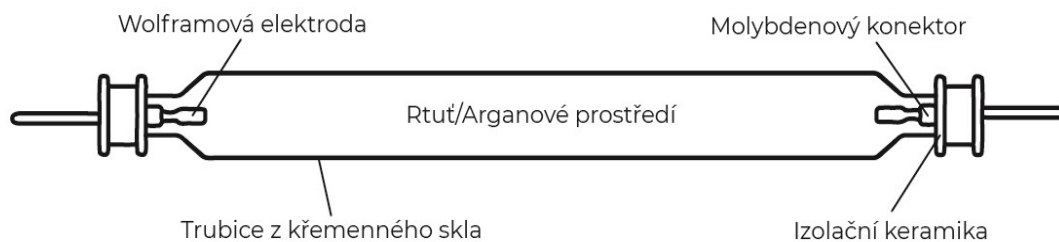
zastoupeny ve vyšším molárním poměru akrylátu k epoxidu, mají za následek negativní ovlivnění polymerace epoxidu. Negativní ovlivnění polymerace epoxidu je způsobeno zadržováním protonů, které jsou generovány kationtových fotoiniciátorem, aminovými a karbonylovými skupinami uretanů (bazický charakter) [9]. Další nevýhodou při radikálově-kationtové polymeraci může být snížený dosažený stupeň konverze kationtově polymerujících složek systému. Toto snížení může být způsobeno rozdílem rychlostí radikálové a kationtové reakce. Indukční perioda radikálové polymerace je velice krátká, tzn. polymerní síť se vytváří téměř okamžitě po ozáření. Vytvořená polymerní síť omezuje pohyblivost kationtově polymerujících monomerů/oligomerů, které reagují pomaleji. V důsledku toho může, ale také nemusí být vytvrzení kationtově polymerujících monomerů dostačující [9].

1.3 Zdroje záření

Pro zahájení polymerační reakce musí být vrstva UV zářením tvrditelné barvy/laku nejprve ozářena (nejčastěji UV zářením). Ultrafialové záření je vysokoenergetické záření o vlnových délkách v oblasti 40–400 nm a může být rozdělené do 4 typů [13]:

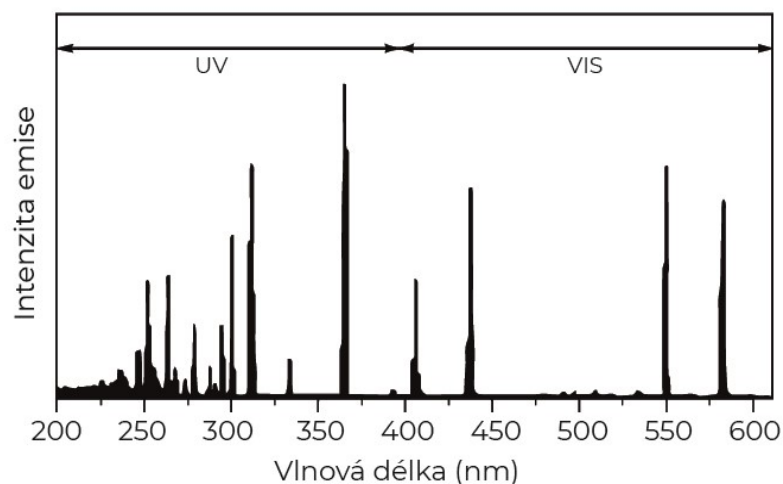
- VUV 40–200 nm
- UV-C 200–280 nm
- UV-B 280–315 nm
- UV-A 315–400 nm

Jak již bylo výše zmíněno, pro zahájení polymerace je nutné UV záření. V polygrafii je nejvyužívanějším zdrojem středotlaká rtuťová výbojka s tlakem okolo 100 kPa [2]. Tato výbojka je znázorněna na Obrázku 1 a obsahuje trubici, která je vyrobena z křemičitého skla, které má žáruvzdorné vlastnosti. Uvnitř je tvořena z argonové atmosféry s příměsí kapalné rtuti. Konce trubice jsou zakončeny wolframovými elektrodami. Atomy páry rtuti se excitují srážkami s elektrony, které procházejí mezi elektrodami. V momentě, kdy se atomy páry rtuti vracejí zpět na nižší (původní) energetickou hladinu, vyzařují ultrafialové, viditelné a infračervené záření. Středotlaké rtuťové výbojky jsou rozšířené zejména z toho důvodu, že jsou výkonné, dokážou v poměrně krátké době vyprodukovat dostatečné množství UV záření pro vytvrzení barvových/lakových filmů a nejsou drahé.



Obrázek 1: Schéma středotlaké rtuťové výbojky [7]

Další důležitou vlastností/výhodou rtuťových výbojek je to, že v UV oblasti emitují záření v podobě emisních pásů rozprostřených přes celou UV oblast (Obrázek 2) a je tedy možno jimi obecně iniciovat rozpad všech fotoiniciátorů nezávisle na jejich absorpčním spektru. Životnost středotlakých rtuťových výbojek se uvádí okolo 1 500 hodin. Nedostatkem je poté emise krátkovlnného UV záření (pod 250 nm), při kterém vzniká škodlivý plyn – ozon, který je nutno odsávat. Dalšími nevýhodami jsou nutnost chlazení výbojek, horší podmínky při potisku materiálů, které jsou citlivé na teplo (cca polovina zářivého toku spadá do infračervené části spektra), časová prodleva, protože výbojka dosahuje svého maximálního výkonu až po několika minutách od zapnutí zdroje a to, že s časem výkon výbojek klesá [5].

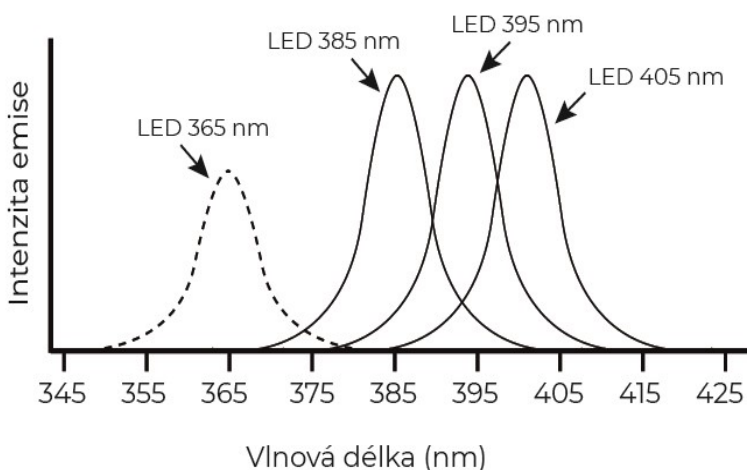


Obrázek 2: Část emisního spektra středotlaké rtuťové výbojky [7]

V polygrafickém průmyslu jsou využívány jako zdroje záření i jiné zdroje než pouze „standardní“ středotlaké rtuťové výbojky. Příkladem může být použití dopovaných rtuťových výbojek železem, což má za následek posun emise záření v ultrafialové části spektra k delším vlnovým délkám a tím eliminace tvorby škodlivého ozónu a dále snížení emise záření v infračervené části spektra. Tento zdroj záření je využíván v technologii, která je označována

jako H-UV. H-UV používá spektrum vlnových délek 250–450 nm. Vyhýbá se vlnovým délkám, kde se vytváří ozon, a také částečně eliminuje množství vyvíjeného tepla. Aplikace technologie H-UV umožňuje ušetřit v porovnání se standardní technologií UV asi 70 % příkonu, kdy je například eliminováno množství potřebných rtuťových výbojek v tiskovém stroji [14].

Trendem, který významně začíná ovlivňovat oblast UV vytvrzování (zhruba posledních 10 let) je využití UV LED (diody emitující záření v ultrafialové části spektra) [15]. Používání UV LED místo rtuťových výbojek představuje výhodu v oblasti energetické (nižší spotřeba elektrické energie), ekologické (dlouhá životnost, neemitují IČ záření, neobsahují rtuť a při používání nedochází ke vzniku ozonu), šetření času (okamžité vypnutí a zapnutí zdroje). Nevýhodou použití UV LED (v polygrafii využívané nejčastěji UV LED s emisním maximem 395 nm) je zejména výrazně vyšší cena, vyzařování pouze v úzké oblasti spektra (Obrázek 3), které značně omezuje výběr fotoiniciátorů, které jsou schopny záření absorbovat nebo zvýšená citlivost iniciátorů absorbujících v této oblasti na vzdušný kyslík.



Obrázek 3: Emisní spektra LED zdrojů [15]

1.4 Mechanické vlastnosti nátěrů

Jednou z vlastností požadovanou na výtisky jsou dobré mechanické vlastnosti, jako jsou odolnost proti mechanickému poškození, pružnost, tvrdost apod. Konečné mechanické vlastnosti barvových filmů jsou závislé na množství faktorů – na použitém typu pojiva, tloušťce barvové vrstvy, způsobu a doby vytvrzení, ale i na vlastnostech samotného potiskovaného materiálu. Chování materiálu, na který působí mechanické síly, lze kvantitativně hodnotit mechanickými vlastnostmi. Mezi mechanické vlastnosti, které budou pro účely této diplomové práce níže popsány, patří: tvrdost, pružnost a přilnavost.

1.4.1 Tvrdost

Tvrdost je důsledkem vysoké hustoty zesílení polymerního materiálu a je definována jako odolnost materiálu proti porušení cizím tělesem [13]. Měření tvrdosti nátěrů, podobně jako i jiných tuhých materiálů, je založeno na měření odporu při vtlačování tvrdého tělesa (hrotu, koule, kužele, jehlanu) do zkoušeného materiálu (nátěru). Tvrdost závisí na podmínkách zasychání (teplota, čas, vlhkost), složení nátěru nebo tloušťce a stáří nátěru.

Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu tužkami podle ČSN 67 3075

Jde o metodu, jejíž podstatou je zjištění, která tužka ze sady různých tvrdostí poruší nátěrový film [16]. Tato zkouška se provádí především při hodnocení kvality vyrobených nátěrových hmot a je většinou součástí údajů k jednotlivým druhům nátěrových hmot. Metoda se provádí následujícím způsobem. Tužka nejnižší tvrdosti se nejprve upevní do přístroje tak, aby spodní hrana tužky byla paralelně k desce s nátěrem. Hrotem tužky se po nátěru přejíždí pod úhlem 30° nebo 45° a při zatížení 300 ± 15 g [16]. Tím jsou zajištěné konstantní podmínky na hroty všech tužek. V Tabulce 2 jsou uvedeny tvrdosti tužek. Zjišťuje se přítomnost vrypů, které vzniknou v nátěru, pokud žádné nejsou, celý postup se opakuje s tvrdší tužkou. Maximální tvrdost tužky, která nepoškodila povrch nátěru, je stanovena jako hodnota tvrdosti nátěru.

Tabulka 2: Stupnice tvrdosti tužek [16]

Číslo tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrdost tužky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Stanovení celkové tvrdosti podle Clemana

V rámci této zkoušky je zatěžováno rydlo Clemanova přístroje. Přístroj se posouvá po povrchu testovaného vzorku přibližně 10 cm/s [13]. V rámci tohoto posunu se zjišťuje velikost zatížení, při které se rydlo dostane až na podklad. Sledují se povrchové stopy v nátěrové hmotě, ale i výraznější poškození testovaného vzorku. Podle vlastností vzniklého poškození lze posuzovat vláčnost nebo křehkost nátěru [13].

Zkouška poškrábáním

Zkoumaný vzorek je umístěn na zkušební desku pohybující se horizontálně stálou rychlostí 15 mm/min [13]. Rydlo je zatěžováno buď stálou, nebo rovnoměrně se zvyšující silou, vytváří

vryp při průniku do povrchu vzorku. Tímto pohybem a průnikem do povrchu je generováno pnutí. Při dosažení kritické hodnoty (L_c) je způsobeno odlupování nebo odtrhování nátěrové vrstvy. Hodnotu L_c lze zjistit i pomocí připojeného optického mikroskopu [13].

Stanovení tvrdosti vpichem jehly podle Philipse

Základní myšlenkou této metody je stanovení hloubky vytvořené hrotem jehlanu, kterým se tlačí do nátěru, tzv. penetrační hloubky. Tvrdost je vyjádřena buď hodnotou penetrační hloubky, nebo je vyjádřena podílem tlaku na hrot jehlanu a velikosti vpichu [13].

Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle normy ČSN EN ISO 1522

Metoda je založena na stanovení doby útlumu pohybu kyvadla na měřeném vzorku dvěma ocelovými kuličkami, které vykonávají valivý pohyb po povrchu nátěru. Čím více je kyvadlo utlumené, tím je nátěr měkčí. Výsledkem měření je buď počet kmitů nebo čas, za který se výchylka zmenší v definovaném rozsahu. Tvrdost polymerního filmu se stanoví podle následující rovnice (1) [17]:

$$T = \frac{t_1}{t_2} \times 100[\%] \quad (1)$$

Kde T je tvrdost nátěrového filmu [rel. %], t_1 je doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s], t_2 je doba útlumu kyvadla na skleněném standardu [s].

Do laboratorního protokolu je třeba zaznamenávat informace o okolní teplotě, relativní vlhkosti vzduchu, hladkosti povrchu i tloušťce měřeného povrchu, protože tyto vlastnosti mají velký vliv na výsledky měření. Je tedy třeba k nim přihlížet. Výsledek je těmito vlastnostmi více ovlivněn v případě, že je vrstva měřeného materiálu tenčí. Materiál by měl být tlustý 40 μm . K této zkoušce se používají kyvadla typu Persoz nebo König.

Persoz kyvadla měří čas útlumu kývání z amplitudy 12° na amplitudu 4°. Pokud je kyvadlo správně seřízeno, útlum kývání na skleněném standardu trvá 430 \pm 10 s. Toto kyvadlo má čtvercový profil, který je zakončen hrotem. Ve dvou kuličkových ložiskách (průměr 8 mm) je uložen kyvný mechanismus. Kyvadlo měří 425 mm, váží 500 g a perioda kmitů je 1 s. Oproti tomu, Königovo kyvadlo monitoruje dobu útlumu kývání z amplitudy 6° na amplitudu 3°. U skleněného standardu je doba útlumu pohybu 250 s. Königovo kyvadlo je trojhranné, s nastavitelným protizávažím. Kyvný mechanismus je také uložen do dvou kuličkových ložisek, které mají průměr 5 mm.

Kyvadlo měří 46 cm a váží méně než Persozo kyvadlo, 200 g. Díky rychlejšímu útlumu kývání Königovo kyvadlo omezuje sklouznutí po tvrdých nátěrech a lépe zachycuje vlastnosti povrchu nátěru [17].

Stanovení tvrdosti podle Swarda

Výpočet tvrdosti a postup měření je stejný jako u metody stanovení tvrdosti nátěru kyvadlovým přístrojem [13]. V této metodě jde opět o utlumení kývání kolečka na skleněné desce na zkoušeném polymerním filmu. Kolečko je dvojité mezikruží (průměr 100 mm). Je však známá celá řada dalších konstrukčních rozměrů. Z tohoto důvodu je třeba k veškerým výsledkům uvádět i označení přístroje, na kterém bylo měření vykonáno.

Buchholzova vrypová zkouška podle ČSN ISO 2815

Jde o zkoušku, která se provádí pomocí Buchholzova vrypového zařízení. Po zatížení závažím se vytvoří v nátěru vtisk (vryp) ostřím specifikované velikosti a tvaru. Výsledkem zkoušky je funkce převrácené hodnoty délky vrypu. Hodnota roste, když vzrůstá odolnost proti vrypu. Měření se provádí za podmínek uvedených v normě [18]. Zařízení se položí na zkušební vzorek a lehce se dotkne zkušebními hroty, pak se zatížené ostří opatrně spustí, aby bylo v kontaktu se vzorkem, na určitou dobu. Postup se opakuje na pěti místech a zaznamená se průměrná délka vrypu v mm [18].

1.4.2 Přílnavost a pružnost

Přílnavost nebo také adheze je schopnost přilnutí dvou různých materiálů k sobě. Jedná se o souhrn mechanických a adhezních sil vztažených na jednotku plochy, kterými je nátěr poután k povrchu materiálu [13]. Jejich vzájemná přílnavost závisí na několika faktorech – na druhu a kvalitě nátěru, počtu vrstev, tloušťce nánosu, pnutí ve vrstvě nebo úpravě podkladu pod nátěrem. Adheze UV nátěrů na polymerní fólie či plasty je obvykle velmi nízká. O adhezi rozhoduje polární složka povrchového napětí. Při těchto zkouškách se většinou zjišťuje přílnavost, kterou klade nátěr například při odstraňování z podkladu. Pružnost je schopnost materiálu vykazovat před porušením vrstvy pružnou deformaci. Aby se zvýšila pružnost, lze do nátěrové hmoty přidat změkčovadla [13].

Odrhová zkouška přilnavosti (pull of test) podle normy ČSN EN ISO 24624

Slouží ke zjištění přilnavosti mezi jednotlivými vrstvami nátěrů změřením síly potřebné k jejich odtržení. Výsledkem je pak minimální tahové napětí nutné na poškození nejslabšího rozhraní (adhezní či kohezní). Zkouška může být provedena na různých podkladových materiálech, proto jsou stanoveny odlišné postupy [19]. První způsob je všeobecná zkouška, použitelná pro tuhé i deformovatelné materiály. Nejdříve se vyřízne z podkladu plocha s nátěrem a umístí mezi dva zkušební válečky potažené lepidlem, kde se ponechá do vytvrzení lepidla. Je třeba, aby tyto zkušební válečky byly ve středu zkušebního tělesa. V rámci druhého postupu se používá pouze jeden váleček. Na očištěný povrch zkušebního válečku se nanese lepidlo a váleček se tlakem přilepí na místo nátěru do doby, než se lepidlo zaschne. Poté se opatrně ořízne, až na podklad. Po uplynutí doby vytvrzování se zkušební sestava umístí do trhacího zařízení. Tato metoda je určena jen pro tuhé podklady [19].

Ohybová zkouška podle norem ČSN 67 3079, ČSN ISO EN 1519

Tato zkouška se používá při zkoumání odolnosti laku, barvy a dalších povlaků. V rámci této zkoušky lze také zjistit vláčnost a přilnavost materiálu. Toto měření lze provádět jako jednoduchý test nebo postupné testování. Výsledkem je průměr trnu v mm, na kterém nedošlo k poškození [20]. Normu pro přípravu zkoušení udává ISO 1513. Zkušebním materiálem je leštěná ocel, cínová fólie nebo měkký hliník. Rozměry všech zkušebních materiálů jsou 10×5 cm. Podle ISO 1514 je připraven zkušební nátěr. Nátěr se nechá po stanovenou dobu zaschnout a před zkouškou je nechán po dobu 16 h při teplotě 23 ± 2 °C. Poté je stanovena tloušťka suchého filmu podle ISO 2808. Plech s nátěrem je možno ohýbat ručně nebo mechanicky.

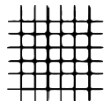
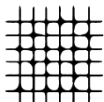
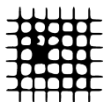
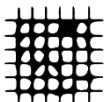

Zkouška padajícím závažím podle ČSN 67 3082, ČSN ISO EN 6272

V této metodě je hodnocena odolnost suchého filmu nátěrové hmoty vůči popraskání nebo odlupování při deformaci vyvolané ránou padajícího závaží dopadajícího za podmínek dané normou. Vzorky jsou připraveny podle ISO 1513. Podle ISO 1514 je jako podkladový materiál pro nátěr používán kovový plech. Plech musí být rovný, nezkroucený a tlustý minimálně 0,25 mm. Zkušební nátěry zasychají po stanovenou dobu a jsou změřeny podle ISO 2808. Vzorky se kondicionují 16 h před zahájením zkoušky při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 % [21].

Mřížková zkouška podle norem ČSN 67 3085 a ČSN ISO 2409

Podstatou metody je zhotovení řezu ve tvaru mřížky do nátěru a vizuální hodnocení stavu nátěru podle stupnice uvedené v Tabulce 3, kde se určuje odolnost nátěru vůči oddělení od podkladu [22].

Tabulka 3: Vizuální hodnocení stavu nátěru mřížkové zkoušky [21]

Hodnota	Popis	Vzhled
0	Zcela hladké okraje řezu. Žádné odlupující se čtverce v mřížce.	-
1	Nepatrné oddrolení v průsečících, kde se řezy kříží. Avšak nesmí být větší než 5 % plochy mřížky.	
2	Oddrolení podél řezu a v průsečících, kde se řezy kříží. Avšak nesmí být větší než 15 % plochy mřížky.	
3	Částečné nebo rozsáhlé oddrolení podél řezu a oddrolení některých čtverců. Avšak nesmí být větší než 35 % plochy mřížky.	
4	Rozsáhlé oddrolení podél řezu a oddrolení některých čtverců. Avšak nesmí být větší než 65 % plochy mřížky.	
5	Oddrolení větší než 65 % plochy mřížky.	

Zkouška hloubením podle norem ČSN 67 3081, ČSN ISO EN 1520

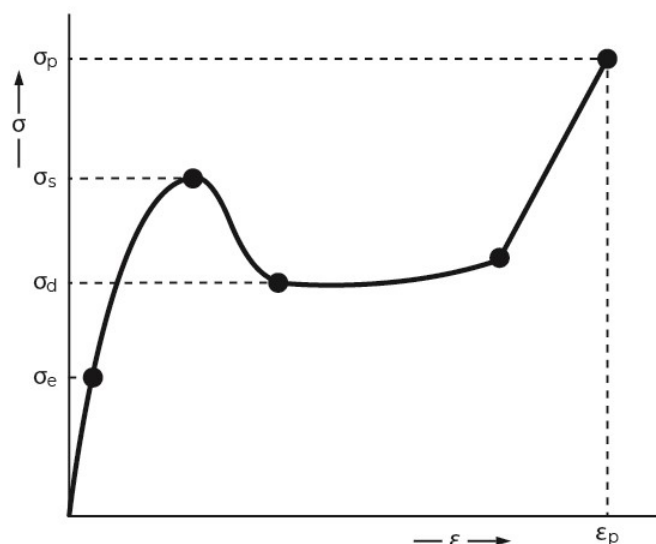
Zkouška hloubením při deformaci Erichsenovým hloubícím přístrojem. Jde o zjištění odolnosti nátěrového filmu vzhledem k popraskání, tvoření trhlin nebo odtržení od kovového podkladu. Dojde ke vtlačení tvrdé ocelové kuličky (průměr 20 mm) do podkladového plechu s nátěrem, který se protahuje [23]. Deformace je největší po okrajích vytlačené polokoule. V okamžiku prvního porušení soudržnosti se zjišťuje hloubka vtlačení koule do plechu s nátěrem.

Zkouška pevnosti v tahu

Ze všech výše zmíněných zkoušek má zkouška pevnosti v tahu nejvyšší význam a zároveň je považována za základní zkoušku každého materiálu. Je nutné, aby byl vytvrzený film, při aplikaci UV záření, schopen deformace protažením bez porušení soudržnosti a adheze vůči substrátu. Tato schopnost je dána možným přeuspořádáním elasticky aktivních segmentů a uzlů, a je ovlivněna stupněm zesítnění. K měření materiálových vlastností se používá dynamometr [13].

Dynamometr je přístroj, který se využívá pro měření relativních deformací vzorků v tahu. Vzorek je zachycen v horní i spodní čelisti. Dolní čelist vzorek napíná nebo ho uvolňuje. Síla, která je při natahování vzorku vynaložena se měří měřícím členem, který je s jednou z čelistí spojen. Natažení a síla je vykreslována do grafu, jenž zobrazuje závislost pevnosti a tažnosti. Během roztahování dochází k deformaci materiálu, a nakonec k úplnému přetržení zkoumaného vzorku. Výsledkem je síla potřebná k přetržení vzorku (N) nebo protažení (mm), které zapříčinilo přetrh. V případě polymerních materiálů, jsou tahové zkoušky prováděny na trhacím zařízení na vzorcích ve formě odlévaných tělísek. V případě UV záření tvrditelných laků příprava tohoto tělíska možná není. Je zde vysoké riziko vzniku prasklin či jiných defektů, zejména při odlupování.

Závislost napětí a deformace je popsána pracovním diagramem (Obrázek 4). V intervalu od nulového napětí do meze pružnosti σ_e platí Hookeův zákon, tzn. materiál se po skončení zatížení vrátí do původního stavu. Po zvýšení napětí nad tuto mez je deformace nevratná. Napětím σ_s je určena horní mez kluzu. Dolní mez kluku je označována σ_d . V této fázi se mění fyzikální vlastnosti materiálu a krystalové mřížky po sobě kloužou. Při dalším zvyšování zatížení dochází k deformaci ϵ_p a destrukci. Tvar křivky je odvozen od polymeračního stupně, teploty, vlhkosti, historie vzorku, ale i rychlosti deformace [24].



Obrázek 4: Pracovní diagram pro tahovou zkoušku [36]

1.4.3 Experimentální metody prováděné v této práci

Všechny výše uvedené metody však slouží primárně pro účely hodnocení kvality nátěrových hmot. Pro polygrafii a pro tiskové barvy obecně neexistuje norma a metody hodnocení mechanických vlastností tiskových barev/laků. Proto se budou v experimentální části hodnotit metodami a způsoby namáhání, kterým jsou tiskoviny běžně vystaveny při dokončovacím zpracování tiskovin nebo jejich používání. Při dokončujícím zpracování jsou tiskoviny obecně vystaveny mnoha druhům mechanického namáhání a tím jsou kladeny i vysoké nároky na dobré vlastnosti laků/barev. Tiskoviny se většinou tisknou ve více produkci a jednotlivé archy se od sebe musí oddělit, zde je nutné, aby laková vrstva dobře držela v řezu, nesmí praskat nebo se odlupovat. Dále se tiskoviny například skládají, zde je potřeba, aby lak dobře držel v místě ohybu a nedocházelo tak k odlupování, ke stříbření nebo praskání. U knižní produkce, zejména u obálek knih, které se často lakují, se pro usnadnění otevírání dělají rýhy (rýhování), také zde musí mít laková vrstva odpovídající vlastnosti, zejména pak dobrou adhezi a elasticitu. Tím, že se od laku a potiskovaného materiálu vyrazí kovovým nástrojem malá rýha, jedná se o jednu z nejtěžších zkoušek pro lakovou vrstvu. Souvisí s tím i opakované otevírání a zavírání tiskoviny právě v tomto místě a tím i další mechanické namáhání. Často musí laková vrstva nějakou dobu zasychat a to má za následek při úspěšání procesu nebo nedodržení pracovních postupů nedostatečné vytvrzení dané vrstvy a tím i horší vlastnosti daného laku. To může vést ke snížení kvality produkce či dokonce k reklamaci.

Obecně můžeme říci, že nároky kladené na lakovou/barvovou vrstvu jsou velké. Zejména je kladen důraz na elasticitu, odolnost vůči poškrábání nebo vysokou adhezi. Tyto parametry

významně závisí na tloušťce lakové/barvové vrstvy. Čím je vrstva silnější, tím snadněji při mechanickém namáhání praská, ale za to je například odolnější vůči poškrábání. Na druhou stranu jsou slabší vrstvy více elastické a méně náchylné k praskání, ale jsou méně odolné vůči mechanickému poškození. Proto je zde důležitá optimalizace vlastností vzhledem k předpokládané tloušťce lakové vrstvy.

Abychom otestovali jednotlivé vlastnosti lakových vrstev, bylo provedeno několik testů, které se obecně vyskytují v polygrafii při dokončujícím zpracování. Například jde o metody, kdy budou vzorky nařezány a bude hodnocena kvalita řezu a adheze laku v místě řezu, vzorky budou vystaveny ohybu (o 180°) a zkoumat se bude popraskání či odloupení lakové vrstvy, vzorky budou rýhovány a hodnotit se bude kvalita vytvořené rýhy v laku a její stav po ohybu v místě rýhy. Hodnocena bude i přilnavost laku k potiskovanému substrátu pomocí lepicí pásky o dané lepivosti (Tesa páska).

1.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je ve zdroji [25] definovaná jako nedestruktivní analytická metoda, která zkoumaný vzorek nijak nepoškodí, a dokáže poskytnout informace o jeho složení. Tato metoda se zabývá studiem vibračně-rotálních přechodů v molekulách, k nimž dochází po absorpci infračerveného záření (IČ). Obecně se používá k měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti 12 500–100 cm⁻¹. Tato oblast se dělí na blízkou (12 500–5 000 cm⁻¹), střední (5 000–500 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast (500–100 cm⁻¹).

Atomy i molekuly se stále pohybují. Jejich pohyby jsou charakterizovány stupni volnosti [26]. Energie pohybu molekuly je definována kombinací translační, rotační a vibrační energie. Rotační a vibrační přechody jsou kvantovány a mají schopnost se měnit pouze o diskrétní hodnoty, tzn. hodnoty, které odpovídají rozdílům mezi energií rotačních a vibračních hladin. Naopak energie translačního pohybu se může měnit spojitě, protože kvantována není. Kvantové energie vibračních stavů molekul jsou označovány tzv. vibračním kvantovým číslem ν . Toto číslo nabývá pouze ucelených hodnot > 0 . Na základě vibračního kvantového čísla lze rozlišit základní a harmonické vibrace.

Při normální teplotě se molekuly nachází v základním vibračním stavu s kvantovým číslem $\nu = 0$. Vibrační kvantové číslo se mění při pohlcování energie. O fundamentální vibraci hovoříme v případě, že se kvantové číslo ν změní o + 1. Při vyšších teplotách se část molekul v základním stavu nachází na energetických hladinách s číslem $\nu > 0$. Při tomto přechodu lze pozorovat „horké“ pásy [26].

Infračervené spektrum lze získat průchodem infračerveného záření přes vzorek [25]. Podle dopadajícího záření a jeho absorpce při určitém vlnočtu lze určit infračervené spektrum. Energie, při které se v absorpčním spektru objeví pás, odpovídá frekvenci vibrace molekuly vzorku. Molekula může absorbovat elektromagnetické záření pouze tehdy, když se jeho frekvence shoduje s frekvencí vibrace molekuly v IČ oblasti. Molekula přejde z nižšího do vyššího vibračního energetického stavu. Pokud molekula na základní vibrační hladině vykonává pohyb, je její hodnota energie nenulová. Aby byla molekula schopna absorbovat infračervené záření, musí dojít ke změně elektrického dipólmomentu molekuly při vibraci. Intenzita absorpčního pásu je přímo úměrná velikosti dipólmomentu. K inaktivnímu přechodu dojde, když jsou molekuly tvořeny dvěma shodnými atomy, nemají dipólový moment a nedochází u nich k pohlcení infračerveného záření. V případě heteronukleárních dvouatomových molekul, které mají dipólový moment > 0 však dochází k opaku – přechod se projeví absorpcí infračerveného záření.

Pro schopnost molekuly absorbovat záření je zásadní, aby infračervené záření mělo stejnou frekvenci, jako jeden ze základních stavů vibrace molekuly, tzn. vibrační pohyb malé části molekuly je zesílen, ale zbytek molekuly zůstává beze změny [25]. Vibrace mohou změnit délku vazby – valenční vibrace (symetrická, asymetrická) nebo úhel vazby – deformační vibrace. Avšak i látky, které nemají trvalý dipólový moment, mohou absorbovat IČ záření. K absorpci může dojít při posunu těžiště záporného a kladného náboje při vibracích. Posun těžiště poté vyvolá dipólový moment.

Infračervená spektra lze měřit dvěma metodami – transmisní nebo reflexní. Použitá metoda se odvíjí od skupenství látek. Absorpční spektra pevných, kapalných a plynných látek lze měřit transmisní metodou. Reflexní metodu je možno použít pouze v případě pevných a kapalných látek. Další rozdíl můžeme shledat v tom, že transmisní metody jsou založeny na selektivní absorpci infračerveného záření při průchodu danou látkou a v rámci reflexních metod je měřeno infračervené záření odražené od dané látky [25; 26].

1.5.1 FTIR spektroskopie

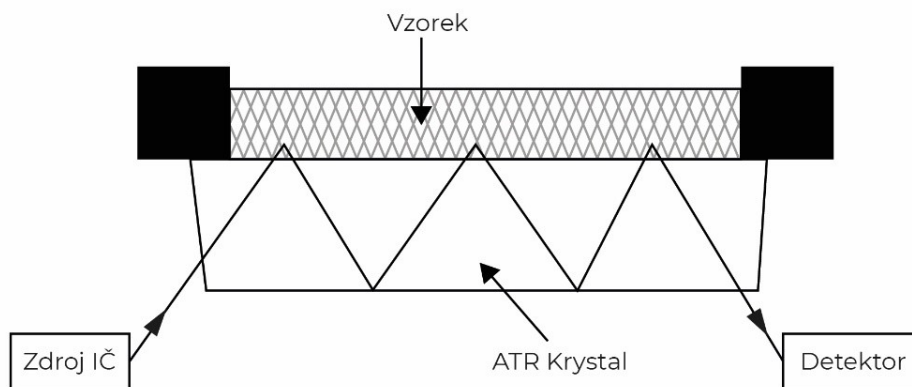
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je jednou z nejpoužívanějších metod pro sledování polymeračních reakcí [27]. Její oblíbenost lze vysvětlit díky vyšší citlivosti, přesnosti a rychlosti. Metoda je založena na interferenci záření mezi dvěma paprsky, čímž vzniká interferogram. Záření vycházející ze zdroje prochází skrze interferometr, dopadá na vzorek a je vyhodnoceno v detektoru. Poté se zesílí signál a data

jsou převedena do digitální podoby analogově-digitálním (A/D) převodníkem do počítače, kde je provedena Fourierova transformace.

Při této metodě je běžně využíván Michelsonův interferometr, který je složen ze dvou kolmých rovinných zrcadel, z nichž se jedno pohybuje kolmo k rovině. Dělič paprsků rozděljuje roviny obou zrcátek. Polovina záření, které dopadá na dělič paprsků, se odrazí na jedno ze zrcadel a druhá polovina projde a dopadne na druhé zrcátko. Poté se paprsky odrazí od zrcadel a vracejí se do děliče, kde dojde k interferenci. Záření z těchto paprsků je potom z poloviny vedeno na vzorek a z druhé poloviny je odraženo zpět ve směru zdroje.

1.5.2 Metoda ATR

Při metodě ATR (z angl. Attenuated Total Reflectance) je využíván vnitřní odraz infračerveného záření [28]. Pokud je úhel dopadu záření na krystal větší, než kritický úhel, paprsek vstupuje do krystalu a dochází k vnitřnímu odrazu. Záření může být na rozhraní krystal/vzorek absorbováno nebo odraženo zpět do hranolu. Při absorpci paprsek ztratí část svojí energie a záření je zeslabeno. V rámci měření je možné, že dojde k vícenásobnému nebo jednobodovému odrazu. Záleží na měřicí aparatuře. Od vlnové délky dopadajícího záření, indexu lomu krystalu, vzorku a úhlu dopadu infračerveného záření na vzorek je odvíjena hloubka průniku IČ záření do vzorku (viz obrázek 5).



1.6 Teplota skelného přechodu

Polymery se vyskytují v kapalném nebo tuhém stavu. Jejich vysoký bod varu je způsoben velmi vysokou molekulovou hmotností makromolekul. U polymerů je velmi důležitý přechod mezi skelným a kaučukovitým stavem. V této fázi lze polymer velice snadno ohýbat, deformovat.

Článek [29] popisuje teplotu skelného přechodu (T_g) jako důležitou termofyzikální vlastnost, kterou může být někdy obtížné experimentálně určit. Teplota skelného přechodu polymerních materiálů je složitý parametr, který závisí na vnitřních i vnějších faktorech. Morfologie, krystalinita, molekulová hmotnost a hustota jsou několika příklady vnitřních faktorů, zatímco metody syntézy a charakterizace jsou příklady vnějších faktorů. Tyto faktory určují teplotu přechodu amorfni fáze mezi sklovitým a kaučukovým stavem, což hraje klíčovou roli při charakterizaci a aplikaci polymeru. Se změnou stavu kolem T_g se mění i další fyzikální vlastnosti tepelných kapacit, koeficientu tepelné roztažnosti a viskozity.

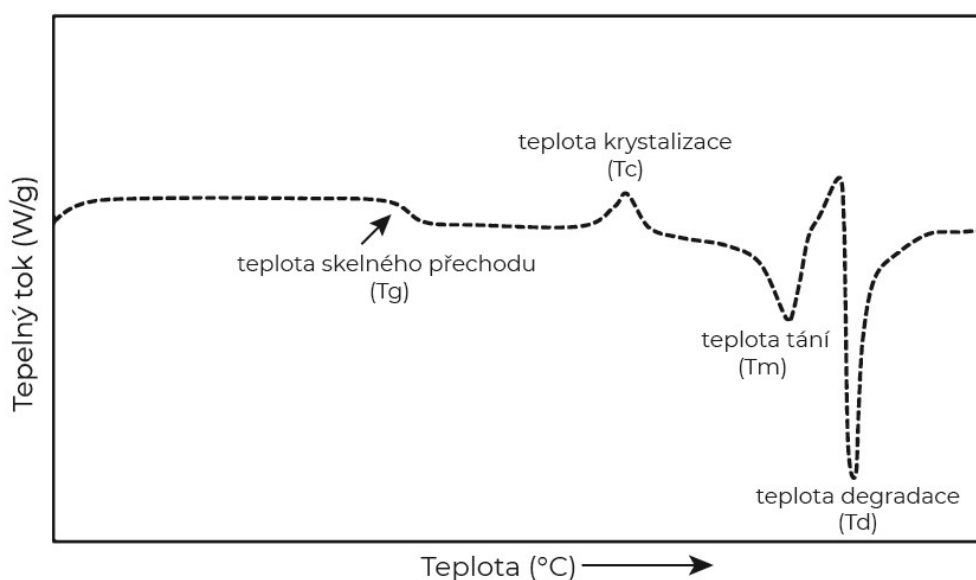
Experimentálně je možné měřit T_g určitého materiálu několika metodami, například DTA – Diferenční termická analýza, DSC – diferencíální skenovací kalorimetrie a TMA – termomechanická analýza. T_g se pro různé polymerní materiály rozprostírá ve velkém rozsahu teplot a silně závisí na podmínkách měření, včetně počátečních podmínek relaxace polymeru, rychlosti ohřevu a ochlazování [29].

1.6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

DSC je podle knihy [30] jednou z nejoblíbenějších technik termické analýzy. DSC je užitečná, když je k dispozici pouze omezené množství vzorku, protože pro měření jsou zapotřebí pouze miligramová množství. Dnes je DSC běžnou technikou a přístroj DSC lze najít skoro v každé laboratoři chemického zaměření, protože přístroje jsou relativně levné. Nejdůležitější veličinou v diferencíální skenovací kalorimetrii je teplota, která je u DSC v podstatě jedinou měřenou veličinou. Všechno ostatní se počítá ze změn teploty, z rozdílu mezi teplotou vzorku a referenční teplotou. Můžeme definovat teplotu jako primární termodynamický parametr systému, který je měřítkem průměrné kinetické energie atomů nebo molekul systému.

Princip DSC zahrnuje dodávání tepla konstantní rychlostí do vzorku a referenčního materiálu tak, aby se obě látky udržovaly na stejné teplotě [31]. Tento rozdíl tepelného toku je vyneseno proti teplotě nebo času pro získání typického termogramu, znázorněného na Obrázku 6. Termogram zobrazuje čtyři fázové přechody identifikované od nízké

k vysoké teplotě jako: teplota skelného přechodu (T_g), teplota krystalizace (T_c), teplota tání (T_m) a teplota degradace (T_d). T_g je pozorováno jako mírná změna ve sklonu křivky. Jak teplota stoupá, materiál získává dostatek energie a mikrostruktura se reorganizuje, přičemž se pozoruje exotermický pík při T_c . Při vyšší teplotě získá látka tolik energie, že vzdálenost mezi molekulami je dostatečně velká, aby rozbila intermolekulární interakce potřebné pro udržení molekul pohromadě. Systém snižuje viskozitu a taje při T_m . Přidání další energie při vyšších teplotách vede k procesům oxidačního rozkladu a degradace pozorovaným při T_d .

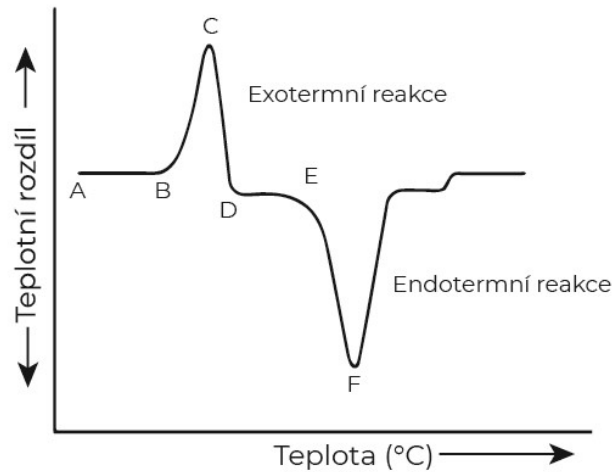


Obrázek 6: Fázové přechody získané z termogramu DSC [31]

1.6.2 Diferenční termická analýza

DTA je další z metod termické analýzy, kdy se zkoumá teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou. Výsledkem je křivka, která graficky znázorňuje závislost rozdílu teplot referenčního a studovaného vzorku. Na křivce jsou oblasti nulových hodnot (neprobíhá žádný děj), píky kladných hodnot (exotermický děj) a píky záporných hodnot (endotermický děj). Standard by neměl podléhat teplotním změnám v daném rozmezí, nesmí reagovat s nádobkou či držákem a jeho tepelná kapacita a vodivost by měla být co nejbližší analyzovanému vzorku. Příkladem standardu látky pro anorganické vzorky může být SiC či Al_2O_3 nebo pro organické polymery to může být silikonový olej. Zařízení pro DTA se skládá ze tří základních částí – elektrické pece, měřicí hlavy a regulátoru teploty s počítačem [32].

Na Obrázku 7 je Modelová křivka DTA (idealizovaná). V bodě A je teplota počátku záznamu (neprobíhá reakce), bod B charakterizuje teplotu počátku odklonu křivky od nulové linie (exotermní reakce), body C (T_{\max}) a F (T_{\min}) jsou teploty píku (maximum nebo minimum efektu) a došlo u nich k vyrovnání teploty vzorku se standardem ($\Delta T = 0$), bod D je teplota návratu k nulové linii a bod E je charakteristická teplota počátku endotermní reakce. [33]



Obrázek 7: Modelová křivka DTA [33]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Experimentální materiály

Všechny experimentální materiály/látky byly vybrány na základě předešlých výzkumných prací, a to hlavně na základě jejich dostupnosti, vlastností a zejména vhodnosti použití pro ink-jetový tisk. Nebudou zde uvedeny názvy těchto látek z důvodu ochrany složení výsledných hybridních formulací. Výchozí látky jsou označeny písmeny A až U a hybridní formulace složené z těchto látek jsou označeny H1 až H25.

2.1.1 Filmotvorné látky

Kationtově polymerující monomery

Jako kationtově polymerující monomery byly zvoleny tři látky. Látka A je dvojfunkční oxetanový monomer. Látka B je dvojfunkční vinyletherový monomer. Látka C je dvojfunkční epoxidový monomer.

Monomer G obsahuje jednu epoxidovou funkční skupinu, polymerující kationtovým mechanismem a jednu funkční skupinu methakrylátovou, polymerující radikálovým mechanismem.

Radikálově polymerující monomery

Pro radikálovou polymeraci byly použity jednofunkční akrylátové monomery D, E, F a jednofunkční methakrylát G. Zástupci dvojfunkčních akrylátů jsou monomery I, J, K, L, M a jako trojfunkční akryláty jsou použiti monomery N a O.

2.1.2 Fotoiniciátory

Látky P a Q jsou fotoiniciátory Typu I iniciující radikálovou polymeraci, zatímco fotoiniciátor R inicuje polymeraci kationtovou. Látka S je radikálový fotoiniciátor typu II.

2.1.3 Aditiva

Poslední dvě látky, které byly použity pro přípravu formulací, jsou látka T sloužící jako inhibitor předčasné kationtové polymerace a látka U podporující smáčení potiskovaného substrátu.

2.1.4 Potiskovaný substrát

Jako potiskovaný substrát byl použit karton o plošné hmotnosti 200 g/m^2 , laminovaný matnou polypropylenovou folií označenou jako 30V244 Matte DL Pro-Shield™ Thermal od firmy Derprosa. Materiál je vhodný pro použití na tvrdé a měkké obálky knih, luxusní kartony nebo krabice. Laminovací fólie je vhodná i pro potiskování UV barvami a laky. Výrobce udává, že polypropylenová folie má tloušťku $30 \text{ }\mu\text{m}$ a plošnou hmotnost 27 g/m^2 [34].

2.2 Experimentální přístroje

Lab Treator ASL 400 TUM

Pro úpravu volné povrchové energie potiskovaného substrátu bylo použito zařízení Lab Treator ASL 400 TUM od firmy Ahlbrandt. Výkon korony jde nastavit v rozsahu 400 až 800 W. Dále je možno měnit rychlost pohybu koronovací hlavy (vybavena dvěma keramickými elektrodami), případně použít několikanásobný průjezd upravovaného materiálu pod koronovací hlavou. Při úpravě potiskovaného materiálu byl nastaven výkon korony na 800 W, rychlost pohybu koronovací hlavy byla $10,5 \text{ m/min}$ a materiál byl upraven jedním průchodem. Po úpravě korunou měl potiskovaný materiál povrchové napětí $> 44 \text{ mN/m}$ (změřeno pomocí standardních fix s definovaným povrchovým napětím značky Arcotest).

Nanášecí stroj Elcometer 4340

Pro vytvoření rovnoměrné vrstvy laku byl použit automatický natahovací stroj Elcometer 4340, který slouží k přípravě celé řady vzorků, jako například nátěrových hmot, laků nebo lepidel. Na přístroji je možno měnit rychlost pohybu nanášecí spirály (11 rychlostí) od $0,3$ do 6 m/min a dále nastavit vzdálenost, kam až nanášecí spirála dojde (délku nanášení lakové vrstvy). Přítlak nanášecí spirály je možno měnit podle použitých závaží o různé hmotnosti a stejně tak i nanášecí spirály pro nanesení různé tloušťky vrstvy.

Pro účely této práce byly použity spirály s označením 10, 20, 30 a $50 \text{ }\mu\text{m}$, rychlost pohybu 11 (6 m/min) a zatížení $2 \times 500 \text{ g}$.

Zdroj UV záření

K vytvrzování tenkých vrstev laků byl využit UV vytvrzovací tunel Miniterm UV 220 od firmy Aeroterm. Tento UV tunel obsahuje nedopovanou středotlakou rtuťovou výbojku, která má výkon 120 W/cm , který je možné regulovat na plný, nebo poloviční výkon (60 W/cm).

Součástí tunelu je pohyblivý pás a pomocí jeho rychlosti lze také regulovat dávku ozáření. Součástí je také ventilátor pro chlazení výbojky a odtah ozonu. Emisní spektrum středotlaké rtuťové výbojky je možné vidět na Obrázku 2.

Infračervený spektrometr

Při výzkumu byl využit jednopaprskový spektrometr Avatar 320 FT-IR od firmy Nicolet, který slouží k měření infračervených spekter testovaných vzorků. Tento spektrometr měří v rozsahu vlnočtů $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (střední infračervená oblast). Díky výměně nástavce lze měřit spektra kapalných nebo pevných látek. V přístroji lze měřit metodou zeslabené totální reflexe (ATR), ale i metodou spekulární reflexe (zrcadlového odrazu) nebo v transmisním módu.

Měření a vyhodnocení spekter probíhalo za pomoci programu OMNIC, konkrétně byla využita verze 6.1a. Nastavení spektrometru při měření bylo následující: ATR nástavec, rozlišení 4 cm^{-1} , počet měřených spekter 32, měřená veličina absorbance.

Rýhovací-perforovací stroj GPM 450

Pro rýhování vzorků byl využit poloautomatický rýhovací-perforovací stroj GPM 450 od firmy Cyklos Choltice. Parametry jsou zadávány na dotykovém displeji, materiál je vkládán manuálně a posun materiálu je zajištěn krokovým motorem. Pro rýhování byl použit rýhovací nůž ve tvaru U. Drážka v kovovém protikusu má šířku 1,5 mm a hloubku 0,5 mm.

Ruční řezačka

Vzorky byly řezány pomocí ruční kruhové řezačky a v místě řezu lakové vrstvy byla následně hodnocena kvalita řezu (ostrost řezu, odlupování lakové vrstvy v místě řezu).

Řezací plotter

Pro uschování a přenos vzorků byly pomocí řezacího plotteru Mimaki Cutter CFL 605 RT vytvořeny krabičky vybrané z katalogů v programu Artios Cad. Povrch krabičky byl polepen fólií potištěnou na tiskovém zařízení HP Latex 33.

2.3 Příprava vzorků

Nejprve byly připraveny vzorky samotných pojiv s příslušnými fotoiniciátory. Kationtově polymerující monomery (A, B a C) byly namíchány spolu s fotoiniciátory R (2,5 hm. %) a S (0,2 hm. %). Radikálově polymerující monomery (D až O) byly připraveny ve směsi s fotoiniciátory P (1,5 hm. %) a Q (3 hm. %). Do vzorků pojiv O, D, E, F, I, M, J, K byla navíc přidána ještě látka T (2 hm. %), která u kationtově polymerujících monomerů slouží jako inhibitor předčasné polymerace, ale zde, u monomerů polymerujících radikálovým mechanismem napomáhá dosažení vyššího stupně konverze a snižuje vliv inhibice vzdušného kyslíku na radikálovou polymeraci. Bez přídavku této látky byly vytvrzené vrstvy monomerů na povrchu mírně lepivé. Hybridní formulace laků (H1 až H25) byly připraveny v poměrech uvedených v Tabulce 4, kde jsou uvedena hmotnostní procenta jednotlivých komponent.

Pomocí kovových natahovacích spirál Sheen (10, 20, 30 a 50 μm) byly nanесeny tenké vrstvy laků na matně laminovaný karton s polypropylenovou fólií (Derprosa 30V244 Matte DL Pro-Shield™ Thermal) pomocí natahovacího stroje Elcometer 4340. Rychlost natahování byla nastavena na maximální hodnotu 11 (6 m/min) a závaží pro přítlak spirály k substrátu bylo dvakrát 500 g. Následně byly vzorky ozářeny v UV tunelu ($1000 \pm 100 \text{ mJ/cm}^2$). Na 3–5 místech vzorků byla proměřena tloušťka nanесených tenkých vrstev laků pomocí ručního tloušťkoměru f. Schröder (přesnost stanovení $\pm 1 \mu\text{m}$). Tam, kde byla vrstva silnější (začátek a konec vzorku) se vzorek ořízl tak, aby výsledná plocha měla lakovou vrstvu rovnoměrně silnou. Po následné konzultaci a vyhodnocení tloušťky vrstev se dále používaly pouze spirály 10 a 30 μm (vzorky pro měření stupně konverze a hodnocení mechanických vlastností).

Tabulka 4: Složení hybridních laků v hmotnostních procentech

Hybridní vzorek	Hmotnostní procenta															
	A	B	C	D	G	J	N	O	P	Q	R	S	T	U		
H1	35	-	-	21,2	-	-	35	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H2	35	-	-	35	-	-	21,2	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H3	35	-	-	18,7	5	-	32,5	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H4	35	-	-	32,5	5	-	18,7	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H5	-	35	-	21,2	-	-	35	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H6	-	35	-	35	-	-	21,2	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H7	-	35	-	18,7	5	-	32,5	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H8	-	35	-	32,5	5	-	18,7	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H9	-	35	-	21,2	-	-	17,5	17,5	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H10	-	35	-	35	-	-	-	21,2	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H11	-	35	-	18,7	5	-	-	32,5	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H12	-	35	-	32,5	5	-	-	18,7	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H13	-	35	-	21,2	-	-	-	35	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H14	-	-	35	21,2	-	-	35	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H15	-	-	35	35	-	-	21,2	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H16	-	-	35	18,7	5	-	32,5	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H17	-	-	35	32,5	5	-	18,7	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H18	35	-	-	-	-	21,2	35	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H19	35	-	-	-	-	35	21,2	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H20	35	-	-	-	5	18,7	32,5	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H21	35	-	-	-	5	32,5	18,7	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H22	-	35	-	-	-	21,2	35	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H23	-	35	-	-	-	35	21,2	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H24	-	35	-	-	5	18,7	32,5	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		
H25	-	35	-	-	5	32,5	18,7	-	2	3	3	0,2	0,1	0,5		

2.4 Hodnocení mechanických vlastností vzorků

Byly provedeny čtyři zkoušky mechanických vlastností – odtrhová zkouška pomocí TESA pásky s definovanou lepivostí, hodnocení lakové vrstvy v místě řezu, ohybová zkouška tenkého pásku lakovaného materiálu ohybem o 180° a zkouška adheze a kvality lakové vrstvy v místě rýhování s následným ohybem v rýhovaném místě o 180°. Pro každou ze zkoušek byly vybrány 2 vzorky, které byly testovány druhý den od nanesení/vytvrzení vzorku a následně s odstupem jeden týden od vytvrzení.

Odtrhová zkouška

Adheze lakové vrstvy k potiskovanému substrátu byla hodnocena pomocí odtrhové zkoušky lepicí páskou Tesa 4104 (lepivost 2,3 N/cm). Lepicí páska byla aplikována přes celou délku vzorku, silně přitlačena k lakové vrstvě pro zajištění dobré adheze a rychlým pohybem stržena. Hodnocení proběhlo pomocí množství laku, které bylo ztrženo.

Kvalita lakové vrstvy v řezu

Tiskoviny jsou ve většině případů vždy tisknuty ve větším formátu a následně jsou ořezávány na finální rozměr. Kvalita řezu (ostrost řezu) a soudržnost vrstvy laku a potiskovaného substrátu v místě řezu byla testována rozříznutím vzorku ruční kotoučovou řezačkou. Hodnoceny byly počty vzorků, u kterých došlo k odlepení lakové vrstvy od povrchu potiskovaného materiálu nebo jeho popraskání (vztaženo k celkovému počtu hodnocených vzorků).

Ohybová zkouška

Ohybová zkouška byla prováděna na dvou tenkých prouzcích lakovaného materiálu, kdy pomocí kotoučové řezačky byl odříznut z potiskovaného vzorku tenký pásek (šířka cca 3 mm) a tento tenký pásek na 4 místech ohnut o 180° a v místě ohybu silně stlačen. Hodnocena byla míra deformace v místě ohybu (prasknutí lakové vrstvy, odloupení lakové vrstvy).

Zkouška adheze/elasticity lakové vrstvy při rýhování

Poslední zkouškou byla zkouška adheze a elasticity lakové vrstvy při rýhování a ohybu v místě rýhy. Vzorky byly vkládány do rýhovacího stroje, ve kterém byla vytlačena rýha, její vzdálenost byla 5 cm od kraje vzorku. Následně byl vzorek ohnut v místě rýhy o 180°. Zkoumáno bylo narušení vrstvy laku (praskání, stříbření) a adheze vrstvy k podkladu po rýhování a následně i po ohybu v místě vytvořené rýhy.

2.5 Hodnocení stupně konverze pomocí FTIR

Pro posouzení vytvrzení vzorků a stanovení stupně konverze byla použita Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (spektrometr Avatar 320 FT-IR, ATR nástavec s diamantovým krystalem) s následujícím nastavením softwaru Omnic 6.1a: počet skenů 32, rozlišení 4 cm^{-1} , měřená veličina absorbance.

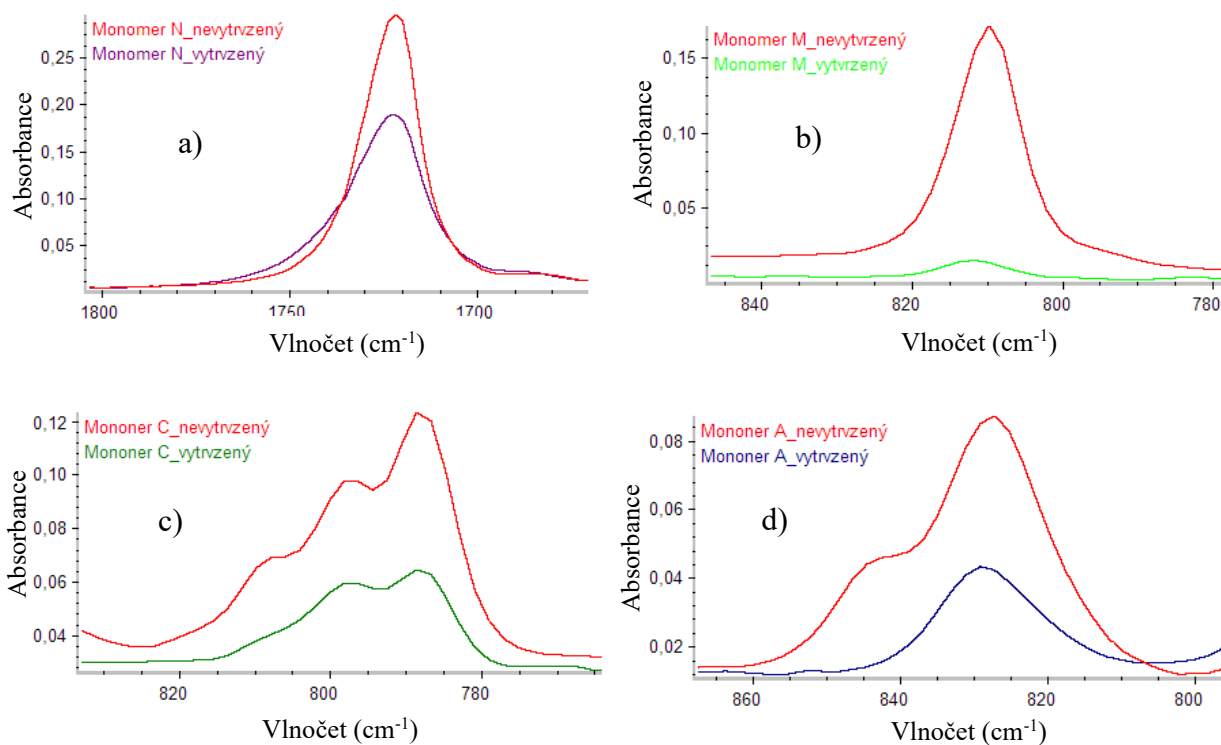
Jako první se měřily kapalné vzorky (nevytvrzený lak). Kapalina dokonale přilne k povrchu diamantového krystalu, a proto stačí pouze jedno měření spektra. U vytvrzených vzorků (pevné skupenství), které jsou k povrchu krystalu přitlačeny pomocí speciálního nástavce, se měření provádělo minimálně dvakrát (pokud byla získána dvě spektra s minimálním rozdílem) a tam, kde byla odchylka spekter větší, se měření provádělo dle potřeby (zpravidla 3 až 6krát). Měřena byla plocha pásů odpovídající vibraci dané reaktivní funkční skupiny vybraného pojiva (např. akrylátová dvojná vazba, epoxidová skupina apod.) a referenční pás, který se během polymerace měnil minimálně. Jako referenční pás byl hodnocen pás odpovídající vibraci karbonylové skupiny s maximem 1720 cm^{-1} (Obrázek 8a). Konverze pojiv akrylátového a vinyléterového typu byla hodnocena pomocí absorpčního pásu vibrace dvojně vazby s maximem 810 cm^{-1} (Obrázek 8b), konverze epoxidového monomeru pomocí vibrace troj pásu epoxidové skupiny s maximy 790 , 797 a 807 cm^{-1} (Obrázek 8c) a konverze oxetanového monomeru pomocí dvojpásu s maximem 825 a 845 cm^{-1} (Obrázek 8d).

U hybridně polymerujících vzorků se vyhodnocovaly pásy obdobně. Hodnocena byla změna pásu odpovídající vibraci karbonylové skupiny s maximem 1720 cm^{-1} (Obrázek 9a), oxetanu s maximem 845 cm^{-1} (Obrázek 9b), pro akryláty a vinylétery (810 cm^{-1} a nebo dvojpás 1620 a 1635 cm^{-1}) jak je vidět na Obrázku 9c a 9d. Pro epoxidové skupiny, stupeň konverze nešel v hybridních vzorcích vyhodnotit vzhledem k překryvu pásu s akrylátovou dvojnou vazbou.

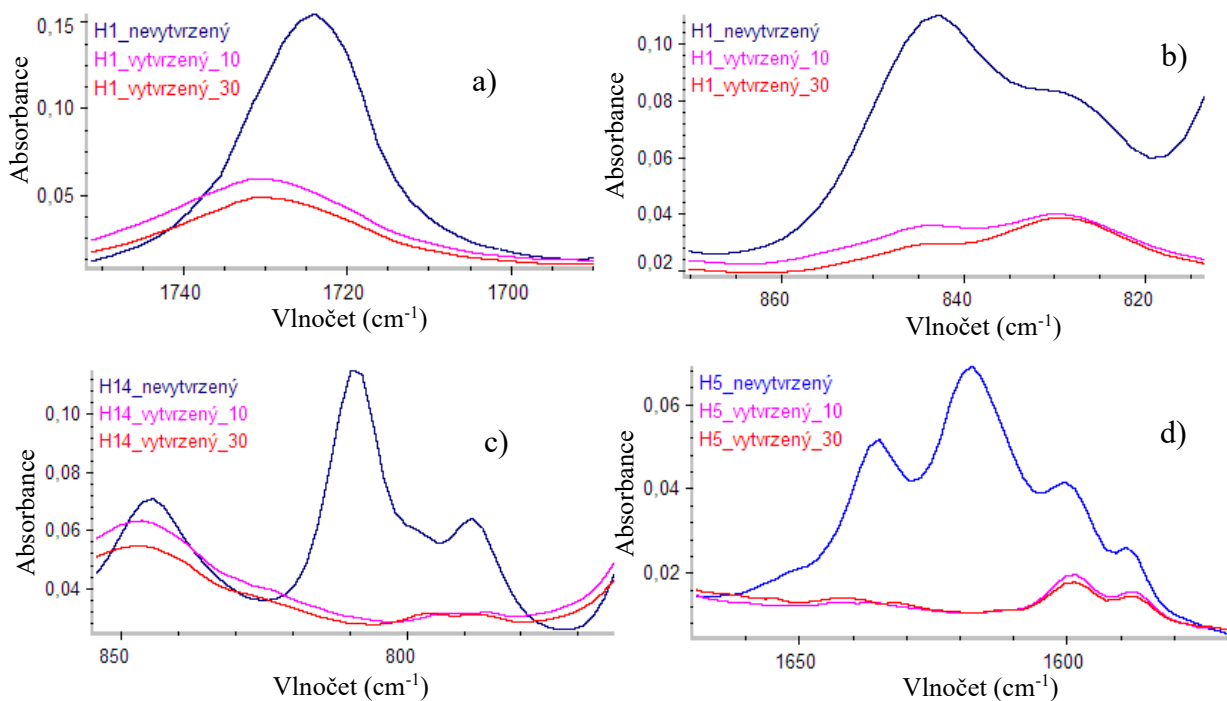
Následně byl spočítán stupeň konverze K u vzorků podle rovnice (2):

$$K(\%) = \frac{\left(\frac{A_0}{R_0} - \frac{A_t}{R_t}\right)}{\frac{A_0}{R_0}} \times 100 \quad (2)$$

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



Obrázek 8: Vyhodnocované absorpční pásy monomerů stanovené pomocí ATR: a) karbonylová skupina (s maximem 1720 cm^{-1}), b) dvojná vazba $\text{C}=\text{C}$ (810 cm^{-1}), c) epoxidová skupina (790, 797 a 807 cm^{-1}), d) oxetanová skupina (825 a 845 cm^{-1})

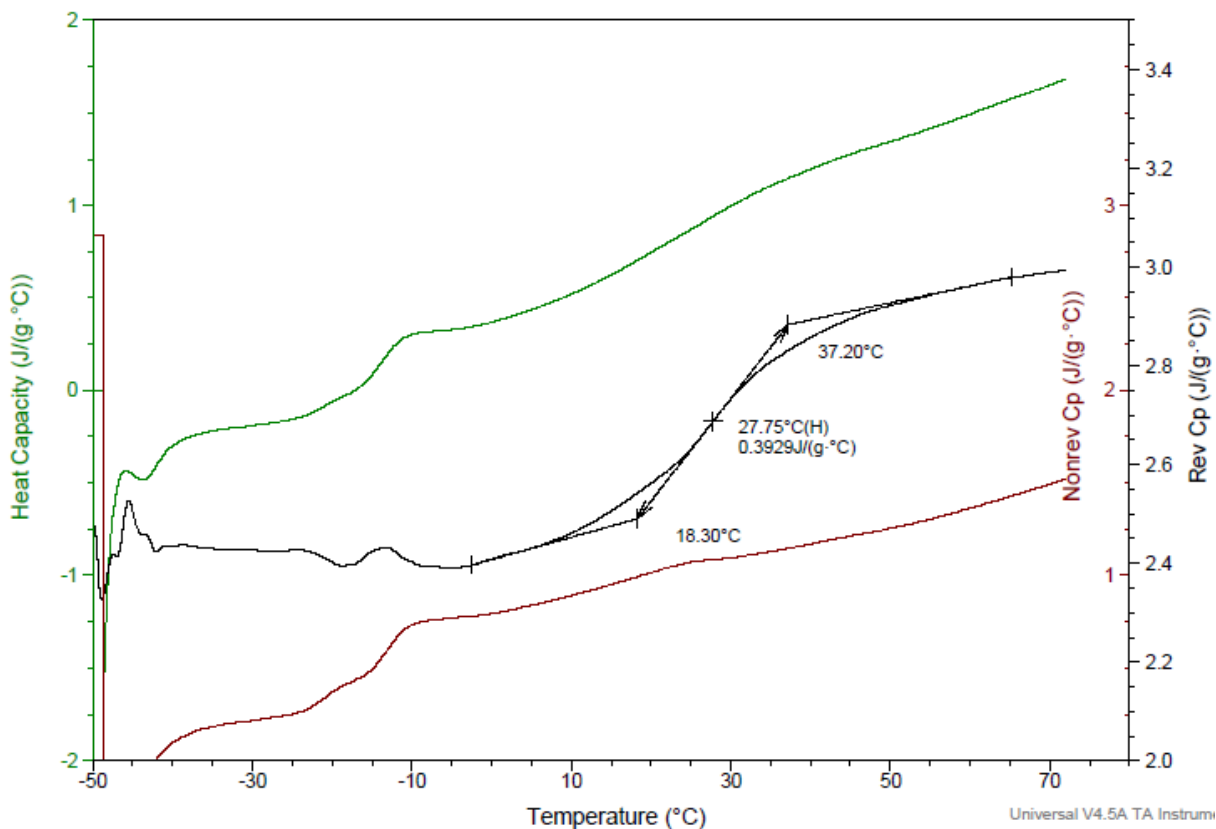


Obrázek 9: Vyhodnocované absorpční pásy hybridních vzorků stanovené pomocí ATR: a) referenční karbonylová skupina (1720 cm^{-1}), b) oxetanová skupina (845 cm^{-1}), c) akrylátová dvojná vazba (810 cm^{-1}), d) dvojná vazba pro hodnocení konverze akrylátů a vinyl etherů (1620 a 1635 cm^{-1})

2.6 Hodnocení Tg

Teplota skelného přechodu byla stanovena ve firmě Synpo, a. s. a to pomocí DSC analýzy na stroji DSC Q2000 od firmy TA Instruments (USA). Podmínky měření: interval teplot -50 až $+70$ °C, rychlost ohřevu 4 °C/min, referenční materiál hliník, dusíková atmosféra, měřicí technika MDSC (modulární diferenciální skenovací kalorimetrie).

Pro měření vzorků byla použita právě tato novější metoda (MDSC), kdy se provádí ohřev vzorku v kombinaci s chlazením. Vzorek se nejprve o dva stupně zahřeje a následně o jeden stupeň ochladí, poté zase o dva stupně zahřeje a jeden stupeň ochladí. Měřená veličina je reverzibilní tepelná kapacita (na Obr. 10 značená jako Rev Cp). Na Obrázku 10 je zobrazen záznam měření DSC pro vzorek H2. Zelená křivka je standardní DSC analýza, černá křivka je MDSC a třetí červená křivka je závislost nereverzibilní tepelné kapacity. Tg byla stanovována u hybridních vzorků na základě měření MDSC.



Obrázek 10: Záznam měření získaný z DSC Q2000 pro vzorek H2

2.7 Výsledky a diskuze

2.7.1 Stanovení stupně konverze

Stupeň konverze jednotlivých vzorků byl měřen na základě ploch pásů odpovídající vibraci reaktivní funkční skupiny vybrané látky. Jednotlivé stupně konverzí monomerů (A až O) pro nanesenou tloušťku vrstvy pomocí spirály 30 μm , jsou zobrazeny v Tabulce 5 spolu s jejich směrodatnou odchylkou. Stupeň konverze pro vrstvy nanesené spirálou 10 μm se u samotných monomerů nestanovoval. Monomery D, E, F (spirála 10 i 30 μm) a tenčí vrstva (spirála 10 μm) u monomerů M a J se dostatečně nevytvrzily (na povrchu lepivé) ani po několikanásobném průchodu UV tunelem a proto se u nich nestanovoval stupeň konverze a ani se dále netestovaly mechanické vlastnosti. U vzorků, kde je v Tabulce 5 u stupně konverze uvedena hodnota $\sim 100\%$, byl vyhodnocovaný pás po vytvrzení neměřitelný (minimální/žádná plocha) a stupeň konverze se tedy blíží 100 %.

Tabulka 5: Stupně konverze (K) pro jednotlivé monomery pro vrstvu nanášenou spirálou 30 μm

Monomer	K (%)	Směr. odchylka (%)
A	~ 100	–
B	~ 100	–
C	60	0,16
D	–	–
E	–	–
F	–	–
I	~ 100	–
J	90	0,49
K	~ 100	–
L	87	0,02
M	84	0,76
N	~ 100	0,05
O	~ 100	–

Stupně konverze hybridních vzorků jsou uvedeny v Tabulce 6. V této tabulce jsou uvedeny stupně konverze pro jednotlivé vzorky nanášené spirálou 10 a 30 μm spolu se směrodatnými odchylkami. U vzorků H1 až H4 a H14 až H21 bylo možno měřit stupeň konverze radikálově polymerujících akrylátových monomerů (označeno v Tabulce 6 jako

K1) samostatně, neboť neobsahují v hybridní směsi vinyletherový monomer polymerující kationtově, jehož reaktivní funkční skupinou je rovněž dvojná vazba mezi uhlíky. Stupeň konverze akrylátové dvojně vazby byl u všech těchto vzorků stanoven na ~ 100 %, nezávisle na tloušťce vzorku (Obrázek 9c).

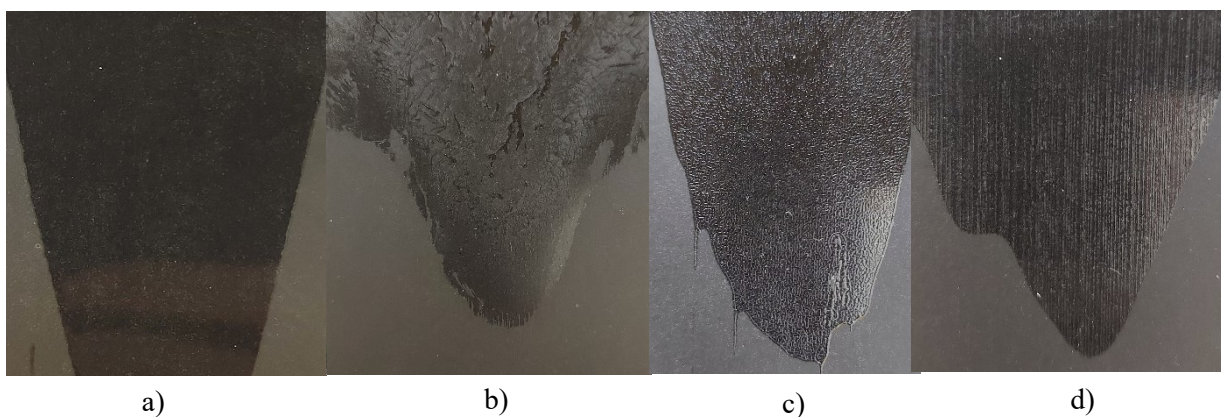
Hodnocení stupně konverze kationtově polymerujících monomerů (označeno v Tabulce 6 jako K2 a K3 podle tloušťky vzorku) lze rozdělit na tři části. U první skupiny lze hodnotit samostatně stupeň konverze kationtově polymerujícího monomeru. Jedná se o vzorky H1 až H4 a H18 až H21, kde kationtově polymerující monomer je dvojfunkční oxetan. U kationtově polymerujících vzorků s oxetenovou funkční skupinou (H1–H4 a H18–H21) byl stupeň konverze u tenčích vrstev (K2) nanášených spirálou 10 μm výrazně nižší (v rozsahu 74 až 84 %, s výjimkou vzorku H3) ve srovnání s vrstvami silnějšími (K3), kde se stupeň konverze pohyboval v rozsahu 82 až 97 (opět s výjimkou vzorku H3). U hybridních vzorků s dvojfunkčním epoxidem (H14–H17) nešla konverze epoxidové skupiny stanovit z důvodů překrytí pásu této funkční skupiny s dvojnou vazbou akrylátových monomerů. U hybridních vzorků obsahujících jako kationtový monomer dvojfunkční vinylether (H5–H13 a H22–H25) se nedá hodnotit zvlášť kationtová a radikálová polymerace, protože obě reaktivní funkční skupiny jsou obecně dvojně vazby mezi uhlíky (akrylátová dvojná vazba a vinyletherová dvojná vazba) a ve spektru se nachází v podobné oblasti. Zde byl stanoven celkový stupeň konverze obou funkčních skupin, který je v Tabulce 6 uveden pod stejným označením K2 a K3, jako tomu je u předchozích vzorků. Celková konverze se zde pohybuje mezi 90 a 98 % a není ovlivněna tloušťkou vzorku.

Tabulka 6: Stupeň konverze hybridních vzorků

Hybridní vzorek	Stupeň konverze v %				
	K1 (c=c) (10 i 30 μm)	K2 (10 μm)	Směr. odchylka	K3 (30 μm)	Směr. odchylka
H1	~ 100	83	2,6	95	1,9
H2	~ 100	78	2,0	89	2,0
H3	~ 100	20	14,1	60	8,8
H4	~ 100	74	4,3	82	1,8
H5	–	97	0,1	97	0,9
H6	–	96	0,1	94	0,8
H7	–	98	0,2	97	0,9
H8	–	96	0,5	95	0,1
H9	–	96	0,3	94	0,6
H10	–	92	0,4	92	0,3
H11	–	90	0,1	90	1,0
H12	–	96	0,4	97	0,6
H13	–	93	0,3	90	0,2
H14	~ 100	–	–	–	–
H15	~ 100	–	–	–	–
H16	~ 100	–	–	–	–
H17	~ 100	–	–	–	–
H18	~ 100	84	1,9	91	1,5
H19	~ 100	77	4,3	97	1,6
H20	~ 100	74	6,5	94	3,6
H21	~ 100	81	2,1	96	2,1
H22	–	97	0,9	97	0,5
H23	–	93	1,2	96	0,1
H24	–	96	0,2	96	0,4
H25	–	95	0,3	94	1,5

2.7.2 Stanovení mechanických vlastností vzorků

Hodnocení mechanických vlastností probíhalo tak, jak je popsáno v kapitole 2.4 Hodnocení mechanických vlastností vzorků. Vyhodnocení polymerace samostatných monomerů se provádělo týden po vytvrzení (Tabulka 7), zatímco u hybridních vzorků se provádělo druhý den po vytvrzení (Tabulka 8) a po týdnu od vytvrzení (Tabulka 9). V Tabulkách 7, 8 a 9 jsou uvedeny označení monomerů, resp. hybridních vzorků a jakou spirálou se směs nanášela, což ovlivňuje výslednou tloušťku nanášené vrstvy. Při použití spirály 10 μm je nános vrstvy u hybridních vzorků zpravidla $5 \pm 1 \mu\text{m}$ a u spirály 30 μm je nános vrstvy zpravidla $20 \pm 2 \mu\text{m}$. Obecně mají hybridní formulace hladký/homogenní povrch. Oproti tomu u samotných monomerů tloušťka nanášené vrstvy kolísala výrazněji a povrch měl často různé formy defektů (matný povrch, vrásnění, efekt „pomerančové kůry“, apod.), což také výrazně ovlivnilo měření tloušťky lakové vrstvy. Důvodem je pravděpodobně rozdílná viskozita, smáčení vzorků a rozdílné smrštění lakové vrstvy po vytvrzení. Ukázky čtyř rozdílných způsobů chování nanášených vrstev jsou znázorněny na Obrázku 11.



Obrázek 11: Ukázka nanášených vrstev a) hybridní vzorek H1 b) monomer B c) monomer J
d) monomer N

Dále obsahují Tabulky 7 až 9 jednotlivé testy hodnocení mechanických vlastností, kde je vždy uvedeno kolikrát daná vrstva neprošla testem vzhledem k celkovému počtu pokusů (např. u testu Tesa páskou značí první číslo počet vzorků se strženým lakem, u řezu pak počet vzorků, kdy dochází k odloupení lakové vrstvy v místě řezu, při ohybu počet prasknutí/odloupení tenkého pásku kartonu s lakem při ohybu o 180° , u rýhování počet vzorků, kdy došlo po samotném rýhování k prasknutí/odloupení lakové vrstvy a rýhování + 180° značí počet prasknutí/odloupení lakové vrstvy po provedení rýhy a jejím ohybu o 180°).

Tabulka 7: Mechanické vlastnosti monomerů týden po vytvrzení

Monomer	Spirála (μm)	Tloušťka (μm)	Tesa páska	Řez	Ohyb	Rýhování	Rýhování + 180°
A	10	7	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
A	30	25	0/2	2/2	0/8	0/2	0/2
B	10	6–20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
B	30	6–25	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
C	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
C	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
I	10	8	2/2 (50 %)	2/2	7/8	1/2	2/2
I	30	20	2/2 (100 %)	2/2	8/8	2/2	2/2
J	30	20	0/2	0/2	8/8	1/2	2/2
K	10	5	2/2 (50 %)	0/2	6/8	1/2	2/2
K	30	21	2/2 (100 %)	2/2	8/8	2/2	2/2
L	10	4	0/2	0/2	3/8	0/2	2/2
L	30	23	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
M	30	21	2/2 (75 %)	0/2	8/8	0/2	2/2
N	10	7	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
N	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
O	10	7	2/2 (100 %)	0/2	0/8	0/2	2/2
O	30	21	2/2 (100 %)	2/2	8/8	2/2	2/2

Tabulka 8: Mechanické vlastnosti hybridních vzorků druhý den po vytvrzení

Hybridní vzorek	Spirála (μm)	Tloušťka (μm)	Tesa páska	Řez	Ohyb	Rýhování	Rýhování + 180°
H1	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H1	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H2	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H2	30	23	0/2	0/2	0/8	0/2	1/2
H3	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H3	30	17	0/2	0/2	4/8	0/2	2/2
H4	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H4	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H5	10	3	0/2	0/2	0/8	0/2	2/2
H5	30	19	0/2	0/2	4/8	0/2	2/2
H6	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/8	1/2	1/2
H6	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H7	10	4	0/2	0/2	0/8	1/2	1/2
H7	30	20	0/2	0/2	2/8	0/2	0/2
H8	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H8	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H9	10	4	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H9	30	19	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H10	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/2	0/2	0/2
H10	30	18	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H12	10	5	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H12	30	20	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H13	10	5	2/2 (75 %)	2/2	0/2	0/2	0/2
H13	30	21	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H14	10	5	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2
H14	30	18	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H15	10	6	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H15	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H16	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H16	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H17	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H17	30	19	0/2	0/2	6/8	0/2	0/2
H18	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H18	30	19	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H19	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H19	30	18	0/2	0/2	0/8	0/2	2/2
H20	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H20	30	20	0/2	0/2	7/8	0/2	2/2
H21	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H21	30	19	0/2	0/2	1/8	0/2	2/2
H22	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H22	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H23	10	6	2/2 (75 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H23	30	19	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H24	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H24	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H25	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H25	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	2/2




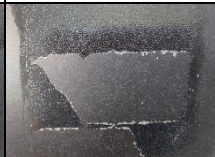
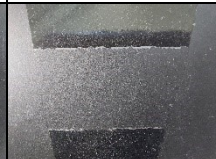
Tabulka 9: Mechanické vlastnosti hybridních vzorků týden po vytvrzení

Hybridní vzorek	Spirála (μm)	Tloušťka (μm)	Tesa páska	Řez	Ohyb	Rýhování	Rýhování + 180°
H1	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H1	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H2	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H2	30	23	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H3	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H3	30	17	0/2	0/2	6/8	0/2	2/2
H4	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H4	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H5	10	3	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H5	30	19	0/2	0/2	2/8	0/2	2/2
H6	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H6	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H7	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H7	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H8	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H8	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H9	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H9	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H10	10	5	1/2 (25 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H10	30	18	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H12	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H12	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H13	10	5	1/2 (75 %)	0/2	0/8	0/2	0/2
H13	30	21	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H14	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H14	30	18	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H15	10	6	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H15	30	19	0/2	0/2	0/8	0/2	2/2
H16	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H16	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H17	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H17	30	19	0/2	0/2	5/8	0/2	2/2
H18	10	4	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H18	30	19	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H19	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H19	30	18	0/2	0/2	6/8	0/2	2/2
H20	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H20	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H21	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H21	30	19	0/2	0/2	4/8	0/2	2/2
H22	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H22	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H23	10	6	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H23	30	19	0/2	0/2	8/8	0/2	0/2
H24	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H24	30	20	0/2	0/2	8/8	0/2	2/2
H25	10	5	0/2	0/2	0/8	0/2	0/2
H25	30	20	0/2	0/2	0/8	0/2	2/2

Odtrhová zkouška

Množství strženého laku bylo hodnoceno v pěti stupních podle procentuálního ztržení množství laku (viz Tabulka 10). Nula procent znamená, že laková vrstva nebyla Tesa páskou vůbec poškozena, naopak 100 %, že laková vrstva byla ztržena celá. Další tři kategorie jsou ztržení laku pohybující se okolo 25, 50 nebo 75 % (hodnocení bylo prováděno vizuálně).

Tabulka 10: Množství strženého laku pro hodnocení odtrhové zkoušky Tesa páskou

Strženo	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
Ukázka laku					

U kationtově polymerujících monomerů (A, B, C) při testu Tesa páskou nedošlo k žádnému stržení lakové vrstvy a adheze k substrátu je velice dobrá. U radikálově polymerujících monomerů nejhůře dopadly podle testů monomery I, K (dvojfunkční akryláty), kdy se silnější vrstva strhla celá (100 %) a u slabší se strhla z 50 % a monomer O (trojfunkční akrylát), kdy se obě vrstvy strhly celé (100 %). U monomeru M se strhla pouze silnější vrstva ze 75 %. Ostatní lakové vrstvy radikálově polymerujících monomerů zůstaly bez poškození Tesa páskou.

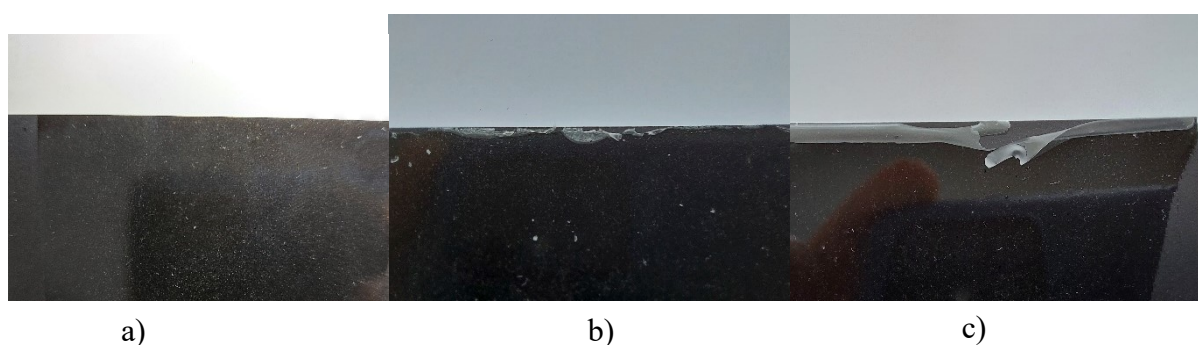
U hybridních formulací jsou výsledky adheze obecně lepší, než u samotných monomerů polymerujících radikálovým mechanismem a žádný vzorek se nestrhl celý a všechny silnější vrstvy zůstaly nepoškozené. Zde dopal nejhůře vzorek H13 a H23, kdy u slabších vrstev bylo strhnuto přibližně 75 % laku (testováno druhý den). Testy po týdnu dopadly lépe. U vzorků, kde se část laku po druhém dni odtrhla (H6, H19, H23 a H24), se po týdnu nestrhlo nic. To může být způsobeno tím, že hybridní formulace obsahují kationtově polymerující monomery, které po delším čase ještě částečně polymerují díky kationtové polymeraci a reaktivnímu centru ve formě kationtu („živá polymerace“), což má za následek zvýšení adheze. Zbytek hybridních formulací prošel testem bez poškození.

Kvalita lakové vrstvy v řezu

Na Obrázku 12 jsou na ukázkou uvedeny modelové příklady pro jeden případ bez poškození dané vrstvy v řezu a případ pro dva druhy deformace lakové vrstvy. Hodnocení kvality vrstvy v řezu dopadlo pro kationtově polymerující monomery B a C bez poškození, zatímco u monomeru A došlo k lehkému poškození na hraně laku (Obrázek 12b). Z radikálově

polymerujících monomerů vykazovaly poškození po řezu tři monomery. Nejhorší dopadl monomer I, kde docházelo k snadnému odlupování velkých částí lakové vrstvy po řezu, které je vidět na Obrázku 12c. Další radikálově polymerující monomery, které vykazovaly poškození po řezu, jsou monomery K a O (menší odlupování laku po řezu, viz Obrázek 12b) a to pouze u silnějších vrstev. Silnější vrstvy mají obvykle lepší adhezi, ale jsou křehčí.

Hybridní formulace v testu dopadly velice dobře a bez poškození lakové vrstvy v místě řezu s výjimkou vzorku H13 (test druhý den), kde došlo k menšímu poškození lakové vrstvy (Obrázek 12b). Stejný vzorek byl testován i po týdnu a již nevykazoval žádnou deformaci (Obrázek 12a).



Obrázek 12: Modelové příklady deformace lakové vrstvy v řezu, a) bez deformace, b) malé lokální odloupení, c) velké odloupení lakové vrstvy

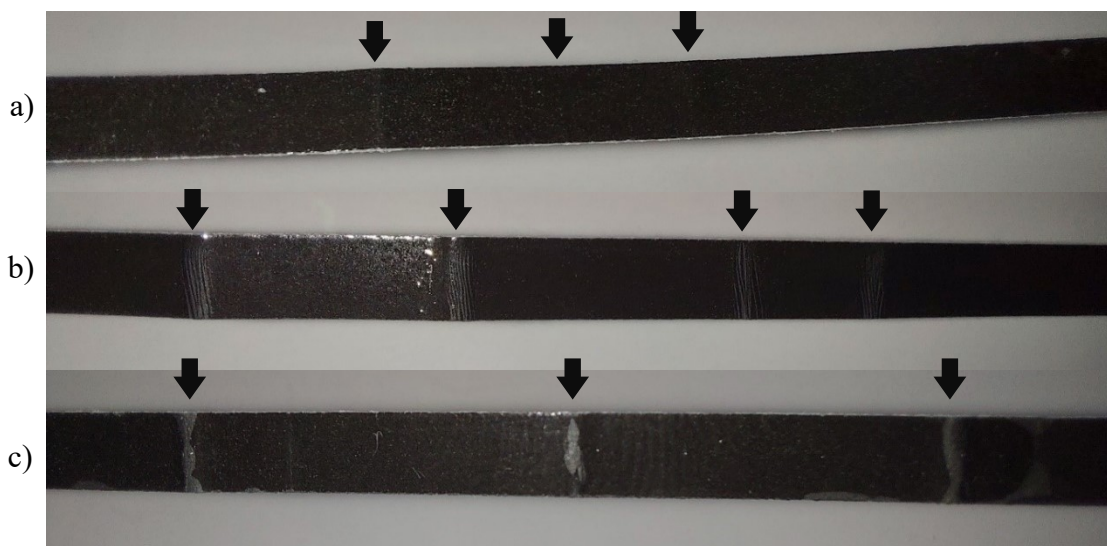
Ohybová zkouška

Ohyb probíhal na 8 místech dvou tenkých proužků vzorků (odříznuty na kotoučové řezačce), kde se hodnotila míra odloupení či popraskání laku v místě ohybu. Příklad deformace lakové vrstvy je vidět na Obrázku 13, kde místo ohybu ukazuje šipka.

Kationtově polymerující monomery opět dopadly velice dobře, a to bez jediného poškození lakové vrstvy v místě ohybu. U radikálově polymerujících monomerů nejhorší dopadly vzorky I, J, K, L a M (dvojfunkční akryláty), kde došlo k odloupení laku u obou tloušťek, jak je vidět na Obrázku 13c. U monomerů N a O (trojfunkční akryláty) se poškození vrstvy v podobě prasklinek laku projevilo pouze u silnějších vrstev. Obecně došlo k nějakému poškození (prasknutí/odlupnutí, tenčí nebo silnější vrstva) u všech testovaných radikálově polymerujících monomerů.

U hybridních formulací nebyl rozdíl ve vlastnostech lakových vrstev mezi druhým dnem a po týdnu od vytvrzení (vlastnosti lakových vrstev byly podobné). V tomto hodnocení nejhorší dopadly hybridní vzorky H14 až H17 (vzorky obsahující jako kationtový monomer dvojfunkční epoxid) a vzorky H18, H20, H22, H23, H24 (vzorky obsahující dvojfunkční akrylát místo

jednofunkčního) a to pouze u silnější vrstvy. Tenčí vrstvy těchto vzorků byly po ohybu bez poškození. O něco lepší výsledky jsou u vzorků H3, H4 a H7, kde došlo k deformaci asi u poloviny testovaných vzorků. Ostatní hybridní vzorky byly bez deformace.



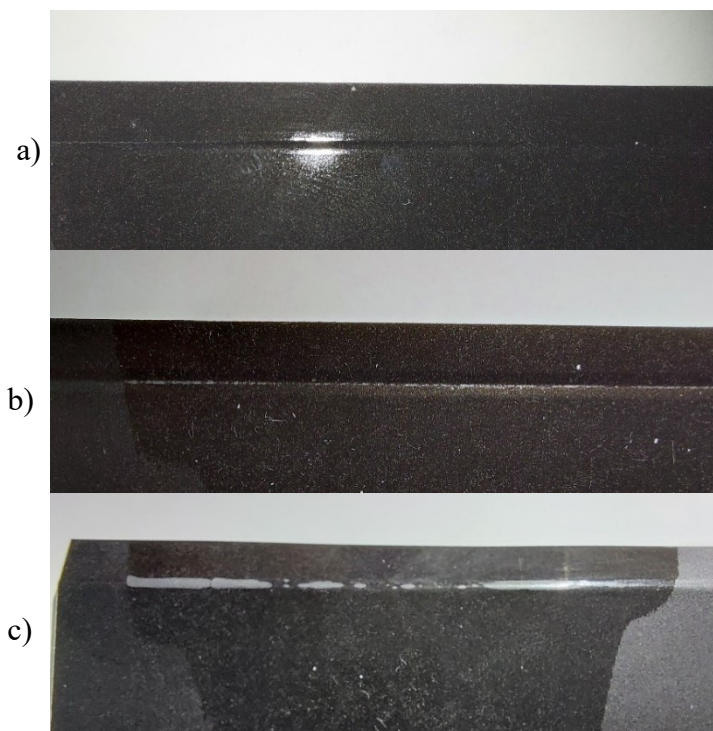
Obrázek 13: Deformace laku v místě ohybu a) bez deformace, b) malé prasklinky, c) odloupení laku (v některých případech spojené i s jeho prasknutím)

Zkouška adheze a elasticity lakové vrstvy při rýhování

U hodnocení poškození v místě rýhy a po následném ohnutí o 180° mohly nastat dvě možnosti deformace, jak je ukázáno na Obrázku 14. Na Obrázku 14 jsou vidět ukázky vzorků za a) bez poškození v místě rýhy, za b) s drobnými prasklinkami v místě rýhy (laková vrstva stále drží k substrátu) a za c) s velkým odloupením a prasknutím lakové vrstvy v místě rýhy.

U samostatně polymerujících kationtových monomerů nedošlo k žádnému poškození lakové vrstvy ani po vytvoření rýhy, ani při následném ohybu o 180° v místě rýhy. U radikálově polymerujících monomerů I a K došlo k popraskání laku po provedení samotné rýhy, i po ohnutí a to v obou tloušťkách (Obrázek 14c). Monomer O nebyl poškozen v testu rýhy u slabší vrstvy, ale po ohybu se vytvořily malé prasklinky (Obrázek 14b) a silnější vrstva praskla a odloupla se už po rýhování (Obrázek 14c). Monomery L a N v obou tloušťkách byly bez deformace v místě rýhy, ale po ohnutí o 180° se objevily malé prasklinky (Obrázek 14b), zatímco monomer M vydržel samotné rýhování, ale k deformaci (velké odloupení lakové vrstvy, viz Obrázek 14c) došlo po jejím ohybu.

Hybridní formulace vydržely samotné rýhování skoro všechny, až na vzorky H6 a H7, kde praskla polovina vzorků. Následně po ohybu praskly vzorky H3, H5, H6, H14, H16 a H18–H25 v silnějších vrstvách. Podobně jako u zkoušky ohybem jsou náchylnější na poškození zejména hybridní vzorky obsahující dvojfunkční akrylát místo jednofunkčního (H18–H25). Druhý den a po týdnu od ozáření byly vlastnosti lakových vrstev podobné.



Obrázek 14: Deformace lakové vrstvy v místě rýhy a) bez deformace b) malé prasklinky c) odloupenutí laku

2.7.3 Stanovení T_g

Na Obrázku 10 je uveden záznam měření analýzy vzorku H2, kde jsou uvedeny tři metody vyhodnocení, ale pro účely práce byla použita pouze metoda MDSC (dává věrohodnější výsledky). Teplota skelného přechodu byla stanovována pouze u vybraných vzorků a to H1 až H13. V Tabulce 11 jsou uvedeny stanovené hodnoty teploty skelného přechodu těchto hybridních formulací, které byly změřeny ve společnosti Synpo a.s.

Tabulka 11: Stanovené Tg pomocí MDSC

Hybridní vzorky	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
H1	52,15	–
H2	27,75	–
H3	–	–
H4	29,6	–
H5	30,62	–
H6	8,79	–
H7	29,82	65,7
H8	15,14	–
H9	–	–
H10	-0,59	–
H11	-1,23	11,54
H12	3,25	–
H13	-1,26	–

Hybridní formulace H1–H4 obsahující oxetanový monomer A mají obecně vyšší Tg (~ 27 až 52 °C dle konkrétního zastoupení akrylátových monomerů) než vzorky H5–H13. Když se vyměnil monomer A za vinyletherový monomer B (H5–H8), tak došlo ke snížení Tg (~ 8 až 30 °C podle konkrétního složení). Vzorky (H9–H13), obsahují rovněž vinyletherový monomer, ale byl zde zároveň zaměněn trojfunkční akrylátový monomer N za jiný trojfunkční monomer O, vykazují další výrazné snížení Tg (~ -1 až 3 °C). U některých vzorků (H7 a H11, oba obsahují monomer G) se povedlo stanovit dvě teploty skelného přechodu. Monomer G obsahuje jak radikálově, tak i kationtově polymerující funkční skupinu. Obecně mohou v hybridně polymerujících vzorcích vzniknout dvě samostatně oddělené polymerní sítě (IPNs) nebo polymerní síť navzájem propojené (např. pomocí hybridně polymerujícího pojiva G). Obecně se ale jedná o složité polymerační systémy, kde budou zastoupeny pravděpodobně všechny varianty, neboť např. u vinyletherů, které polymerují obecně kationtovou polymerací, je možno najít v literatuře zmínky i o částečné polymeraci radikálové. U vzorků H3 a H9 se nepodařilo stanovit teplotu skelného přechodu.

3 ZÁVĚR

V diplomové práci byly hodnoceny mechanické vlastnosti, stupeň konverze a teplota skelného přechodu hybridně polymerujících laků a i jejich samotné komponenty, z kterých jsou tyto formulace složeny. Byla připravena velká škála samotných radikálově a kationtově polymerujících monomerů a hybridních formulací. Vzorky byly hodnoceny ve dvou tloušťkách a to vzorky připravené pomocí nanášecí spirály Sheen s označením 10 a 30 μm .

Stupeň konverze u oxetanového a vinyletherové monomeru polymerujících kationtovou polymerací se po vytvrzení pohyboval okolo 100 %. Třetí testovaný kationtově polymerující monomer (epoxid) vykazoval stupeň konverze jen 60 %. Radikálově polymerující monomery (10) se v některých případech nepodařilo dostatečně vytvrdit (D, E a F) a jiné jen v silnějších vrstvách (M a J). Monomery, které měly po vytvrzení nelepivý povrch, měly stupeň konverze v závislosti na typu monomeru a jeho funkčnosti v rozmezí 84 až 100 %. Stupně konverzí u hybridních vzorků byly pro radikálovou část blízké 100 % a u kationtové polymerace to bylo pro oxetanový monomer s výjimkou vzorku H3 v rozmezí 74–97 %. Slabší vrstvy měly obecně menší konverzi, než silnější vrstvy. U hybridních vzorků obsahujících jako kationtově polymerující monomer vinylether nebylo možno stanovit stupeň konverze zvláště pro jednotlivé mechanismy polymerace a byl stanoven celkový stupeň konverze dvojných vazeb, který se pohyboval v rozmezí 90 až 98 % nezávisle na tloušťce vzorku.

Teplota skelného přechodu záležela na typu a poměru obsažených monomerů. Hybridní vzorky s obsahem oxetanového monomeru měly nejvyšší T_g , po náhradě tohoto monomeru za vinyletherový monomer se T_g snižovalo. Nejnižší T_g měly hybridní formulace s vinyletherovým monomerem B a třífunkčním akrylátovým monomerem O. Teplota skelného přechodu se u těchto vzorků pohybovala v rozmezí -1 až 3 $^{\circ}\text{C}$. Oproti tomu předchozí vzorky měli teplotu skelného přechodu výrazně vyšší (8 až 65 $^{\circ}\text{C}$ podle složení hybridního vzorku).

U testu mechanických vlastností mají samostatně polymerující kationtové monomery obecně lepší vlastnosti, než radikálově polymerující a skoro ve všech testech měly nejlepší hodnocení (vzorky bez defektů). Jejich nevýhodou je ale obecně vysoká cena a změna vlastností v průběhu několika hodin, někdy i dní po expozici UV zářením. Hybridní formulace jsou kombinací vlastností daných monomerů, a tak hodně záleží na jejich složení a tloušťce lakové vrstvy. Slabší vrstvy vykazují lepší vlastnosti jako například vyšší flexibilitu oproti silnějším vrstvám, ale mají například o něco horší adhezi k potiskovanému substrátu. Z hybridních vzorků vyšly z pohledu mechanických vlastností nejlépe vzorky obsahující jako

kationtový monomer oxetan nebo vinyl ether v kombinaci se směsí jednofunkčního a trifunkčního akrylátu.

U hybridních laků hodně záleží na samotné volbě monomerů, ale také na poměru radikálově a kationtově polymerujících monomerů ve směsi. V rámci této práce byl zvolen fixní poměr samostatně kationtově polymerujících monomerů a to 35 %. S ohledem na výsledné vlastnosti, ale i třeba cenu komponent, je zde velký prostor pro testování nových komponent a hledání vhodného poměru mezi nimi tak, aby se dosáhlo co nejlepších vlastností. Určité vlastnosti (adheze a flexibilita) se u hybridně polymerujících vzorků po čase trochu měnily (v našem případě po jednom týdnu), a proto by bylo dobré tyto vlastnosti sledovat i v delších časových úsecích (měsíc/e), zda tyto změny nebudou větší, nebo nebude docházet k degradaci určitých vlastností, což zde kvůli epidemiologické situaci (COVID-19) a omezenému časovému prostoru nebylo možné.

4 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] NECKERS, D. a W. JAGER. *Chemistry & technology of UV & EB formulations for coatings, inks, and paints*. New York: Wiley, 1998. ISBN 9780471982357.
- [2] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. 1. vyd. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN isbn978-80-254-4230-2.
- [3] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [4] SHUKLA, V., M. BAJPAI, D.K. SINGH, M. SINGH a R. SHUKLA. Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2004, **33**(5), 272–279 [cit. 2020-12-29]. ISSN 0369-9420. DOI:10.1108/03699420410560461
- [5] GARRA, P., C. DIETLIN, F. MORLET-SAVARY, F. DUMUR, D. GIGMES, JP. FOUASSIER a J. LALEVÉE. Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: a review for the access to composites. *Polymer Chemistry* [online]. 2017, **8**(46), [cit. 2020-12-30]. ISSN 1759-9954. DOI:10.1039/C7PY01778B
- [6] MOAD, G. a D. SOLOMON. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier, 2006. ISBN 978-0-08-044288-4.
- [7] GREEN, W. A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. 1. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2746-8.
- [8] MICHAUDEL, Q., V. KOTTISCH a B. FORS. Cationic Polymerization: From Photoinitiation to Photocontrol. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2017, **56**(33), [cit. 2021-01-03]. ISSN 1433-7851. DOI:10.1002/anie.201701425
- [9] CAI, Y. a J. JESSOP. *Investigation of Inhibition Effects in Acrylate/Epoxy Hybrid Systems Using Raman Confocal Microscopy*. Iowa City: Chemical & Biochemical Engineering, University of Iowa, 2006.
- [10] JAŠŮREK, B. *Hybridní fotoiniciace UV-zářením tvrditelných pojivových systému*. Pardubice, 2008. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [11] KNOBLOCH, J. *Fotoiniciovaná polymerace hybridních monomerů*. Pardubice, 2010. Disertační práce. Univerzita Pardubice.

- [12] DROBNÝ, J. G. *Radiation Technology for Polymers*. 3. vydání. CRC Press, 2020. ISBN 9780367189327.
- [13] KALEDOVÁ, A. *Hodnocení vlastností nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, FCHT, Ústav polymerních materiálů, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, 2002.
- [14] KONEČNÝ, G. Technologie UV vytvrzování. *Vseotisku.cz* [online]. [cit. 2021-02-01]. Dostupné z: <https://www.vseotisku.cz/technologie-uv-vytvrzovani/>
- [15] ARCENEUX, J., C. BUONO a K. POELMANS. Cure Speed Improvements and Yellowing Effects in UV LED-Curable OPVs and Clear Coats Using Acrylated Amines. In: *Uvebtech.com* [online]. [cit. 2021-02-01]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/articles/2018/cure-speed-improvements-and-yellowing-effects-in-uv-led-curable-opvs-and-clear-coats-using-acrylated-amines-2/>
- [16] ČSN 67 3075. *Stanovení povrchové tvrdosti nátěru tužkami*. Český normalizační institut, 2013.
- [17] ČSN EN ISO 1522. *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Český normalizační institut, 2007.
- [18] ČSN ISO 2815. *Nátěrové hmoty. Buchholzova vrypová zkouška*. Český normalizační institut, 2003.
- [19] ČSN EN 24624. *Nátěrové hmoty. Odrhová zkouška přilnavosti*. Český normalizační institut, 2003.
- [20] ČSN EN ISO 1519. *Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na válcovém trnu)*. Český normalizační institut, 2011.
- [21] ČSN EN ISO 6272-1. *Nátěrové hmoty - Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - Část 1: Zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku*. Český normalizační institut, 2012.
- [22] ČSN ISO 2409. *Nátěrové hmoty. Mřížková zkouška*. Český normalizační institut, 2007.
- [23] ČSN EN ISO 1520. *Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením*. Český normalizační institut, 2007.
- [24] ZRIDA, M., H. LAURENT, V. GROLLEAU, G. RIO, M. KHLIF, D. GUINES, N. MASMOUDI a C. BRADAI. High-speed tensile tests on a polypropylene material.

- Polymer Testing* [online]. 2010, **29**(6), 685–692 [cit. 2021-01-30]. ISSN 01429418. DOI:10.1016/j.polymertesting.2010.05.007
- [25] PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2018, **1026** [cit. 2020-12-31]. ISSN 00032670. DOI:10.1016/j.aca.2018.04.004
- [26] MENCZEL, J. a R. PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2009. ISBN isbn978-0-471-76917-0.
- [27] MOVASAGHI, Z., S. REHMAN a I. UR REHMAN. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews* [online]. 2008, **43**(2), 134–179 [cit. 2021-01-03]. ISSN 0570-4928. DOI:10.1080/05704920701829043
- [28] RIBEIRO DA LUZ, B. Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: a tool for ecological and botanical studies. *New Phytologist* [online]. 2006, **172**(2), 305–318 [cit. 2021-01-03]. ISSN 0028-646X. DOI:10.1111/j.1469-8137.2006.01823.x
- [29] ZHANG, Y. a X. XU. Machine learning glass transition temperature of polymers. *Heliyon* [online]. 2020, **6**(10) [cit. 2021-01-01]. ISSN 24058440. DOI:10.1016/j.heliyon.2020.e05055
- [30] HÖHNE, G., W. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. *Differential Scanning Calorimetry* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996 [cit. 2021-01-03]. ISBN 978-3-662-03304-3. DOI:10.1007/978-3-662-03302-9
- [31] LEYVA-PORRAS, C., P. CRUZ-ALCANTAR, V. ESPINOSA-SOLÍS, E. MARTÍNEZ-GUERRA, C. PIÑÓN-BALDERRAMA, I. COMPEAN MARTÍNEZ a M. SAAVEDRA-LEOS. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. *Polymers* [online]. 2020, **12**(1) [cit. 2021-02-02]. ISSN 2073-4360. DOI:10.3390/polym12010005
- [32] SMYKATZ-KLOSS, W. *Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9783642659515.
- [33] AKASH, M. a K. REHMAN. Differential Thermal Analysis. AKASH, Muhammad a Kanwal REHMAN. *Essentials of Pharmaceutical Analysis* [online]. Singapore:

Springer Singapore, 2020, s. 207–213 [cit. 2021-02-02]. ISBN 978-981-15-1546-0.
DOI:10.1007/978-981-15-1547-7_18

- [34] *Derprosa: Derprosa™ Matte DL Pro-Shield™*. Dostupné také z:
<https://www.derprosa.com/en/product/derprosa-matte-dl-pro-shield/>
- [35] DU, Ch. a J. ZHOU. Evaluation of Soil Fertility Using Infrared Spectroscopy – A Review. LICHTFOUSE, Eric, ed., Eric LICHTFOUSE. *Climate Change, Intercropping, Pest Control and Beneficial Microorganisms* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, s. 453–483 [cit. 2021-06-16]. ISBN 978-90-481-2715-3.
DOI:10.1007/978-90-481-2716-0_16
- [36] JAŠŮREK, B. *Studijní materiály k předmětu: Základy fyziky polymerů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Katedra polygrafie a fotofyziky, 2012.