

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk

Ing. Miroslav Tejkl

Dizertační práce

2012

Prohlašuji:

Tuto práci 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., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 20. 3. 2012

Miroslav Tejkl

Na tomto místě chci vyjádřit své poděkování především paní profesorce RNDr. Marii Kaplanové, CSc. za vedení a podporu v průběhu celé práce, a rovněž všem kolegům, s nimiž jsem mohl diskutovat řadu otázek spojených s řešením technických i teoretických problémů. V neposlední řadě mé díky patří i mým rodičům za materiální a psychickou podporu během studia.

Souhrn

Pojivové systémy inkjetových inkoustů a laků vytvrzovaných UV zářením jsou nejčastěji založeny na akrylátových monomerech a oligomerech polymerujících radikálovým mechanismem. Na trhu méně úspěšnou a málo rozšířenou alternativou jsou inkousty a laky obsahující epoxidové, oxetanové či vinyl etherové monomery polymerující kationtovým mechanismem. Oba mechanismy polymerace mají jiné výhody a nevýhody. Radikálová polymerace je inhibována kyslíkem snadno difundujícím do tenké vrstvy nízkoviskózního systému ze vzduchu. Systémy polymerující kationtovým mechanismem podléhají při skladování pomalé předčasné polymeraci, ke které dochází v důsledku nedostatečné stability oniových solí běžně užívaných jako fotoiniciátory.

V této práci jsou studovány připravené laky a inkousty obsahující směs radikálově a kationtově polymerujících materiálů a fotoiniciátorů, které při expozici UV záření polymerují současně a vytváří interpenetrující polymerní síť. Experimentální práce byla strukturována do pěti etap. V první etapě byly naformulovány směsi radikálově a kationtově polymerujících monomerů (a oligomeru) s dostatečně nízkou viskozitou splňující technologické požadavky dané typem použité tiskové hlavy. Ve druhé etapě byl sledován vliv některých vybraných materiálů na rychlost kationtové polymerace iniciované UV zářením s cílem formulovat dostatečně reaktivní kationtově polymerující systém. Třetí etapa práce byla zaměřena na studium průběhu UV zářením iniciované polymerace připravených bezpigmentových laků, obsahujících kationtově a radikálově polymerující složky v různých poměrech, a hodnocení mechanických vlastností tenkých vytvrzených vrstev připravených z těchto laků. Polymerace akrylátových a oxetanových funkčních skupin byla sledována pomocí FTIR za i bez přístupu vzduchu. Vzorky tenkých vytvrzených vrstev byly testovány v tahu pomocí dynamometru. Tvrdost vytvrzených vrstev byla stanovena metodou Persoz. Ve čtvrté etapě byla studována UV zářením iniciovaná polymerace experimentálních inkoustů obsahujících připravenou pigmentovou preparaci ftalocyaninu a stejné podíly radikálově a kationtově polymerujících složek. S experimentálními inkousty i laky byly provedeny tiskové testy na laboratorním tiskovém zařízení s inkjetovou hlavou Xaar XJ500/80. V páté etapě byly provedeny testy dlouhodobé stability připraveného kapalného laku obsahujícího stejné podíly radikálově a kationtově polymerujících složek. V průběhu několika týdnů tepelné expozice vzorků byl sledován nárůst viskozity laku v důsledku předčasné polymerace.

Experimentální laky a inkousty obsahovaly radikálově polymerující nízkoviskózní akryláty, kationtově polymerující epoxidové a oxetanové monomery, fotoiniciátory radikálově a kationtově polymerace (α -hydroxyketon, iodoniová sůl) a další aditiva. Kationtově polymerující monomery a fotoiniciátory byly vybrány tak, aby jejich dostatečně rychlá polymerace mohla ovlivnit souběžně probíhající radikálovou polymeraci akrylátů. Současný průběh radikálově a kationtově polymerace směsných systémů má příznivý vliv na průběh radikálově polymerace obsažených akrylátů za přístupu vzduchu. Rychlost radikálově polymerace se zvyšuje s rostoucím podílem kationtově polymerujících složek ve směsi. Vytvrzené tenké vrstvy laků obsahujících směs radikálově a kationtově polymerujících složek jsou pružnější a měkčí než vrstvy laků obsahující složky pouze jednoho typu. Experi-

mentální inkousty obsahující pigmentovou preparaci bylo nutné vytvrdit větší dávkou ozáření než bezpigmentové laky. Nepříznivý vliv přítomnosti pigmentu byl částečně kompenzován přidavkem fotosenzibilizátoru absorbujícího i v oblasti delších vlnových délek vyzařovaných Hg výbojkami používanými jako zdroje UV záření. Tisk experimentálního laku i inkoustu byl stabilní, tisková kvalita byla srovnatelná s kvalitou tisku komerčně dodávaného inkoustu. Předčasná polymerace experimentálního laku obsahujícího stejné podíly radikálově a kationtově polymerujících složek během dlouhodobé tepelné expozice byla pomalejší než předčasná polymerace laku obsahujícího pouze kationtově polymerující složky.

Výsledky této práce ukazují, že inkjetové inkousty či laky vytvrzované UV zářením obsahující směs radikálově a kationtově polymerujících složek jsou perspektivním technologickým řešením problémů s vytvrzováním akrylátových monomerů na vzduchu a problémů s předčasnou kationtovou polymerací za přítomnosti fotoiniciátorů ze skupiny oniových solí. Při expozici UV záření probíhají oba typy polymerace zároveň a vznikají vzájemně prostupující (interpenetrující) polymerní sítě, které dodávají vytvrzeným tenkým vrstvám požadovanou pružnost při zachování dostatečně velké tvrdosti a pevnosti.

Klíčová slova: inkjet tisk, inkjet inkoust, inkoust vytvrzovaný UV zářením, souběžná radikálová a kationtová polymerace, interpenetrující polymerní síť.

Summary

UV curable inkjet inks and varnishes are generally based on acrylate monomers and oligomers which undergo photoinitiated radical polymerization. Inks and varnishes based on epoxide, oxetane or vinyl ether monomers which undergo photoinitiated cationic polymerization are less commercially successful alternative. Both of these polymerization mechanisms have different advantages and disadvantages. Radical polymerization is strongly inhibited by oxygen which easily diffuses into a thin layer of low viscosity system. Cationically polymerizable systems undergo slow premature polymerization during storage. This is a result of insufficient thermal stability of onium salts generally used as photoinitiators.

Varnishes and inks studied in this work contained a mixture of radically and cationically polymerizable materials and photoinitiators of both polymerization types. As a result of the UV exposition, both types of the polymerization proceeded simultaneously. This experimental work proceeded in five stages. In the first stage, two mixtures of radically or cationically polymerizable monomers (and oligomer) with a required low viscosity for an inkjet printing was formulated. In the second stage, an influence of selected materials on a rate of cationic polymerization was tested with the aim to formulate a cationically polymerizable system with a required high reactivity. In the third stage, the process of the photopolymerization and mechanical properties of thin layers of the unpigmented experimental varnishes were studied. The varnishes contained different portions of the radically and cationically polymerizable components. The polymerization of acrylate and oxetane functional groups was studied by means of FTIR with and without air presence. The pull tests of the cured thin varnish layers were done using a dynamometer. The pendulum hardness of the cured thin varnish layers were measured by the Persoz method. In the fourth stage, the experimental UV curable inks containing a prepared pigment preparation and equal portions of the radically and cationically polymerizable components were studied. Their photopolymerization was studied by means of FTIR. The print tests of the selected experimental varnish and ink were done using the laboratory printing machine equipped with the inkjet printhead Xaar XJ500/80. In the fifth stage, the long-term stability tests of the liquid varnish containing equal portions of the radically and cationically polymerizable components were done. During several weeks of the thermal exposition of the liquid samples, the increase of viscosity as result of premature polymerization was monitored.

The experimental inks and varnishes consisted of radically polymerizable low viscosity acrylates, cationically polymerizable epoxide and oxetane monomers, photoinitiators of the radical and cationic polymerization (α -hydroxyketone, iodonium salt) and additives. The cationically polymerizable monomers and the photoinitiators were chosen to achieve the sufficiently fast cationic polymerization to affect the simultaneous radical polymerization of the acrylates. The simultaneous cationic polymerization positively affected the radical polymerization of the acrylates in air. The rate of the radical polymerization of the acrylates increased with the content of the cationically polymerizable components in the mixture. The cured thin layers of the experimental varnishes containing mixture

of the radically and cationically polymerizable components were more plastic and less hard than the layers containing just one type of these components. The radiation dose needed to cure the experimental inks containing the pigment preparation was higher than in case of the unpigmented varnishes. An adverse effect of the pigment on the UV curing was partially compensated by an addition of a photosensitizer absorbing radiation of longer wavelengths emitted by a Hg lamp used as UV radiation source in printing machines. The process of inkjet printing of the experimental varnish and ink was stable, the printing quality was comparable with a commercially supplied ink. The premature polymerization of the experimental varnish containing equal portions of the radically and cationically polymerizable components during the long-term thermal exposition was much slower than the premature polymerization of a similar varnish containing only the cationically polymerizable components.

The experimental results confirmed that UV curable inkjet inks and varnishes containing mixture of radically and cationically polymerizable components are perspective technological solution of the problems with curing of acrylates in air and the problems with premature cationic polymerization in the presence of onium salt photoinitiators. As a result of the UV exposition, both of types of the simultaneously proceeding polymerization led to the formation of interpenetrating polymeric networks providing a required flexibility to the cured thin films, retaining their sufficient hardness and strength.

Key words: inkjet printing, inkjet ink, UV curable ink, simultaneous radical and cationic polymerization, interpenetrating polymeric networks.

Obsah

1 Úvod.....	8
2 Teoretická část.....	10
2.1 Mechanismus fotoiniciované kationtové a radikálové polymerace.....	10
2.1.1 Radikálová polymerace.....	10
2.1.2 Kationtová polymerace.....	11
2.2 Procesy negativně ovlivňující radikálovou a kationtovou polymeraci.....	15
2.2.1 Inhibice radikálové polymerace kyslíkem.....	15
2.2.2 Procesy negativně ovlivňující kationtovou polymeraci.....	16
2.3 Systémy polymerující radikálovým i kationtovým mechanismem.....	17
2.4 Možnosti zvýšení rychlosti kationtové polymerace.....	18
2.5 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných UV zářením iniciovanou polymerací.....	21
2.5.1 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných radikálovou polymerací.....	23
2.5.2 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných kationtovou polymerací.....	24
3 Cíle dizertační práce.....	26
4 Experimentální část.....	27
4.1 Experimentální materiály.....	27
4.2 Postup experimentálních prací.....	35
4.3 Postupy přípravy a metody měření vlastností vzorků.....	38
4.3.1 Postup přípravy studovaných UV tvrditelných systémů.....	38
4.3.2 Měření tokových vlastností.....	39
4.3.3 Sledování průběhu polymerace pomocí FTIR.....	41
4.3.4 Protážení vytvrzených filmů před popraskáním.....	46
4.3.5 Tvrdost vytvrzených filmů.....	48
4.3.6 Tiskové testy.....	50
4.3.7 Test dlouhodobé tepelné stability kapalného směsného laku.....	53
4.3.8 Ostatní metody měření vlastností.....	54
4.4 Experimentální výsledky a diskuze.....	56
4.4.1 Studie tokových vlastností kationtově a radikálově polymerujících pojivových systémů.....	57
4.4.2 Studie vlivu vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace.....	58
4.4.3 Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních laků.....	61
4.4.4 Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních pigmentových inkoustů.....	72
4.4.5 Test dlouhodobé tepelné stability kapalného směsného laku.....	78
5 Závěr.....	80

1 Úvod

Stále větší uplatnění UV zářením vytvrzovaných materiálů v polygrafickém průmyslu souvisí s rostoucími požadavky ekologů omezovat užívání těkavých rozpouštědel a zkrátit čas potřebný k vytvrzení tisku. V případě tradičních tiskových technik pro masovou produkci (ofset, flexotisk, hlubotisk) představuje nasazení barev vytvrzovaných UV zářením určitou modifikaci stávajícího technologického zařízení a přináší určitá zlepšení průběhu procesu tisku (rychlé vytvrzení) i výsledných užitných vlastností tiskovin (odolnost vůči opotřebení, lesk). Inkjetové inkousty vytvrzované UV zářením otevřely zcela nové oblasti využití technologie inkjet tisku (též inkjetového, inkoustového nebo tryskového tisku [1]; z angl. „inkjet printing“), což se odráží v široké nabídce specializovaných tiskových strojů např. pro velkoformátový tisk venkovní reklamy, maloformátový potisk výrobků (náhrada tampónového tisku či sítotisku) či jednorůchodový tisk etiket a fólií z „role na roli“ pro výrobu obalů (náhrada flexotisku). Rozšiřující se nabídka akrylátových monomerů umožňuje přizpůsobit a optimalizovat vlastnosti UV zářením vytvrzovaných systémů pro nové aplikace.

Výhody technologie inkjetového tisku lze shrnout do těchto bodů:

- digitální technologie s minimální předtiskovou přípravou,
- bezkontaktní tisk umožňuje potisk měkkých materiálů a do určité míry zakřivených povrchů,
- mechanicky poměrně jednoduché a tudíž levné tiskové stroje.

Mezi nevýhody a omezení technologie inkjetového tisku patří:

- omezený tiskový výkon (v porovnání s tiskovými technologiemi pro masovou výrobu),
- přídavek funkčních složek inkoustu (např. pigmentu) je omezen požadavkem na nízkou viskozitu (kompenzace víceprůchodovým tiskem),
- vysoké nároky na kvalitu a stabilitu inkoustů spolu s marketingovým modelem výrobců (levné stroje, hlavní zisk až z prodeje inkoustů) vedou k poměrně vysoké ceně spotřebních materiálů.

Z předností inkoustů vytvrzovaných UV zářením pro inkjetový tisk lze uvést:

- žádná těkavá rozpouštědla,
- okamžité vytvrzení,
- ideální pro tisk na neporézní materiály,
- dobrá adheze k jinak problematickým povrchům,
- dobrá odolnost proti mechanickému namáhání a povětrnostním vlivům,
- 100% obsah sušiny znamená celkovou nižší spotřebu inkoustu v porovnání s rozpouštědlovými či vodou ředitelnými inkousty.

UV zářením vytvrzované inkousty přináší i některé technologické problémy, jako např.:

- při víceprůchodovém tisku (mokrý do suché) vzniká nedostatečným rozléváním kapek nevytvrzeného inkoustu na vrstvě inkoustu vytvrzeného nerovný povrch s nízkým leskem,

- při obousměrném tisku vznikají barevně mírně odlišné pruhy, které se mohou lišit i leskem,
- pruhy napříč směru tisku mohou vzniknout trvalým selháním jedné či více tiskových trysek,
- některé pevné a hladké povrchy (leštěný kov, sklo) lze dobře potisknout pouze s využitím podkladového laku (primeru),
- čerstvě vytvrzený tisk zapáchá několik dní (uvolňují se nezpolymerované složky, míra zápachu závisí na složení inkoustu a dodržení technologických postupů při vytvrzení),
- další povrchová úprava tisku (lakování, laminace, lepení) je omezena problematickým smáčením vytvrzeného inkoustu (např. vodnými disperzemi).

Inkousty pro inkjetový tisk vytvrzované UV zářením našly své uplatnění tam, kde je potřeba tisknout přímo na těžko potisknutelné neporézní materiály, jako jsou plasty, polymerní fólie, sklo, keramika či kov, které bylo doposud možné potisknout pouze rozpouštědlovými inkousty (jejichž nevýhody jsou např. těkavost, hořlavost a toxicita). Užitím různých monomerů lze formulace inkoustů optimalizovat pro řadu rozličných aplikací. Zatím největší uplatnění nachází UV tvrditelné inkousty ve velkoformátovém digitálním tisku reklamní produkce, kde se potiskují ohebné i neohebné syntetické materiály, např. polykarbonátové tabule, vinylové plachty i samolepící fólie a sítoviny, ale i billboardový papír. S výhodami digitálního tisku (krátká předtisková příprava, malé tiskové náklady) nastupuje technologie UV tvrditelného inkjetového tisku do oblasti tisku etiket na syntetické fólie v obalovém průmyslu. Další uplatnění této technologie se nachází při značení výrobků, jako náhrada tampónového tisku či sítotisku např. při tisku stupnic na přístrojové desky, či dekorativní potisk některých interiérových doplňků.

Teoretická část této dizertační práce shrnuje současné poznatky o průběhu a mechanismech polymerace vedoucích k vytvrzení UV zářením vytvrzovaných inkoustů a dává je do kontextu s využitím inkoustů pro inkjetový tisk. Zmíněny jsou radikálový i kationtový mechanismus polymerace, přičemž hlavním tématem dizertace je systém polymerující oběma mechanismy zároveň. Paralelní průběh obou typů polymerace přináší některé výhody, které jsou dále ověřovány v praktické části. Experimentální část se věnuje formulaci nízkoviskózních UV zářením vytvrzovaných systémů polymerujících současně oběma typy polymerace a splňujících požadavky pro použití v inkjetovém tisku. Cílem práce pak bylo připravit pigmentovaný inkoust vytvrzovaný souběžně probíhající radikálovou a kationtovou polymerací iniciovanou UV zářením pro tisk na laboratorním tiskovém zařízení vybaveném průmyslovou tiskovou hlavou Xaar XJ500/80, zkonstruovaném pro účely tiskových testů.

2 Teoretická část

2.1 Mechanismus fotoiniciované kationtové a radikálové polymerace

2.1.1 Radikálová polymerace

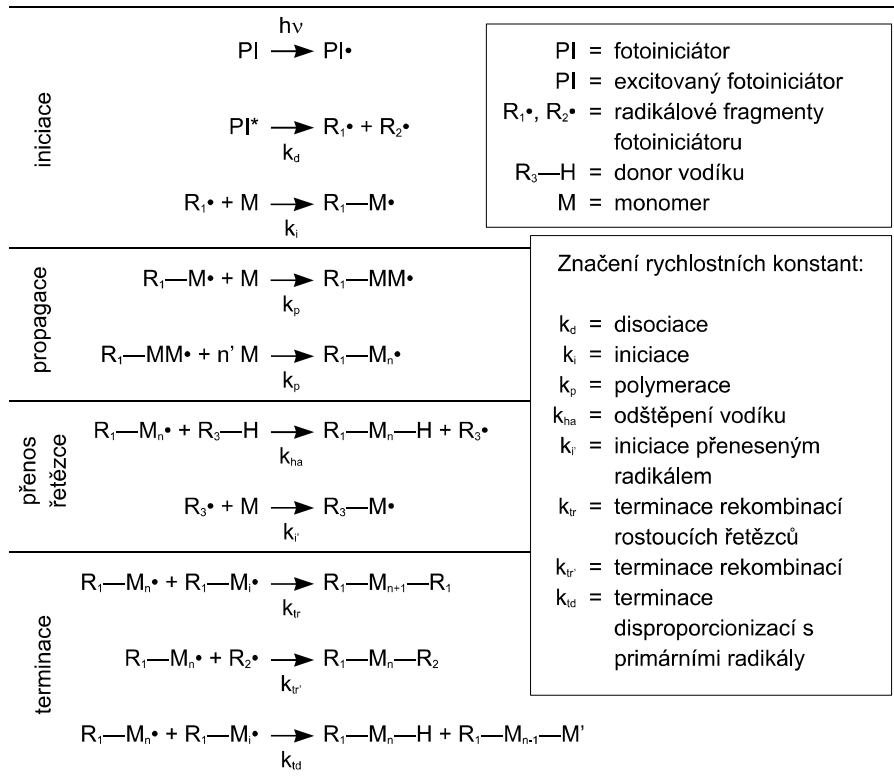
Trhu s nátěry, barvami a inkousty, vytvrzovanými UV zářením, dominují produkty založené na radikálové polymeraci akrylátových funkčních skupin vyvolané volnými radikály generovanými fotolytickým rozpadem molekul fotoinicátoru. Tato polyreakce má z hlediska technologického využití řadu výhod:

- vysoká rychlost polymerace do vysokého stupně konverze reaktivních funkčních skupin,
- průběh za pokojových teplot,
- stabilita reaktivních komponent před iniciací polymerace,
- široká nabídka dostupných materiálů (monomery, oligomery, modifikované pryskyřice, fotoinicátory),
- polymerací směsi vícefunkčních monomerů vzniká odolný zesíťovaný polymer,
- volbou monomerů, oligomerů a jejich poměru lze nastavit výsledné mechanické vlastnosti vytvrzeného materiálu.

Radikálová polymerace akrylátů je řetězová polyreakce koncových dvojných vazeb akrylátových funkčních skupin s volnými radikály, které po reakci zůstávají zachovány na konci rostoucího řetězce a pokračují v další polymeraci. Reakce je zahájena procesem fotoiniciace, kdy absorpcí UV záření fotoinicátorem a jeho následným rozpadem dochází přímo či nepřímo ke vzniku primárních volných radikálů. Samotná iniciace polymerace nastává reakcí primárních radikálů s monomerem, její rychlost je určena koncentrací a reaktivitou radikálů a reagujících funkčních skupin. Proces opakované reakce radikálu na konci rostoucího polymerního řetězce s dalšími nezreagovanými funkčními skupinami se nazývá propagace a její rychlost je kromě reaktivity a koncentrace reaktantů ovlivněna jejich mobilitou a mírou konkurenčních reakcí, jako je např. reakce se vzdušným kyslíkem nebo nečistotami zanesenými při technologickém procesu výroby. Růst polymerního řetězce je ukončen přenosem řetězce, kdy růst polymeru pokračuje na jiné molekule, konkurenční reakcí nebo procesem terminace, kdy reakcí dvou radikálů dochází rekombinací či disproportionací ke vzniku dále nereagujících produktů. Schematicky je mechanismus radikálové polymerace znázorněn na obr. 1.

Při vytvrzování během expozice UV záření vhodných vlnových délek probíhají procesy iniciace, propagace, přenosu řetězce, terminace i konkurenční reakce souběžně na mnoha místech v objemu vytvrzovaného materiálu. Délku vznikajících řetězců lze odhadovat pomocí znalosti rychlostních konstant jednotlivých procesů jako tzv. kinetickou délku řetězce [2]. Jedná se o počet propagačních kroků, které stihne průměrné reaktivní centrum uskutečnit mezi iniciací a přenosem, potažmo terminací. Odhad platí pouze za podmínek na počátku polymerace a se vzrůstající střední molekulo-

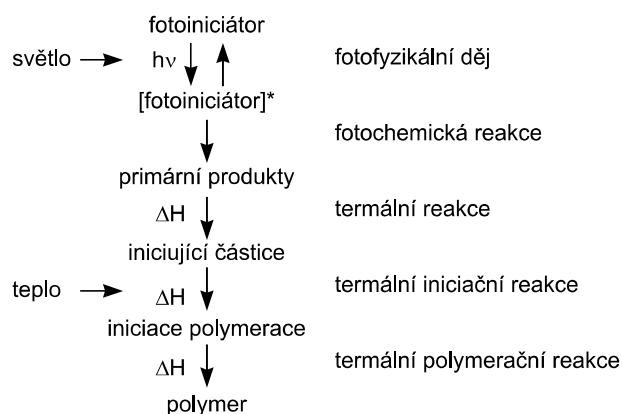
lovou hmotností systému přestává platit. Zpočátku je polymerace nejrychlejší díky největší pohyblivosti reaktivních center a klesá se vzrůstající viskozitou doprovázející nárůst polymeračního stupně. Růst konverze funkčních skupin síťujícího polymerního systému obvykle končí bodem vitifikace, kdy jsou reaktivní centra imobilizována ve vytvořené polymerní síti.



Obr. 1 Schéma radikálové polymerace [3]

2.1.2 Kationtová polymerace

Dalším typem polymerační reakce, který se využívá v systémech vytvrzovaných UV zářením, je kationtová polymerace. Označení reakce vyplývá z typu reaktivního centra, kterým je v tomto případě kationt. Podobně jako v případě fotoiniciované radikálové polymerace i zde po ozáření vhodného fotoiniciátoru dojde fotochemickým rozpadem (a dalšími následnými procesy) ke vzniku kationtů schopných reagovat s monomery a zahájit tím polymerační reakci. Například světlem vyvolané odštěpení aromatického kruhu ferocenu vede ke vzniku částice, která se dále chová jako Lewisova kyselina. Rozpad iniciátoru může být i složitější a kromě fotochemické reakce zahrnuje i další termální reakce, jak ukazuje schéma na obr. 2. Například fotochemické produkty rozpadu triarylsulfoniových solí s monomery nereagují, avšak odštěpením vodíku z rozpouštědla z nich vzniká Brønstedova kyselina iniciující polymeraci [3]. Právě oniové soli (zejména sulfoniové a iodoniové soli s vhodným protiiontem) jsou vedle některých organokovových fotoiniciátorů (derivátů ferocenu či titanocenu) nejrozšířenějšími komerčně dodávanými fotoiniciátory pro kationtově polymerující systémy.



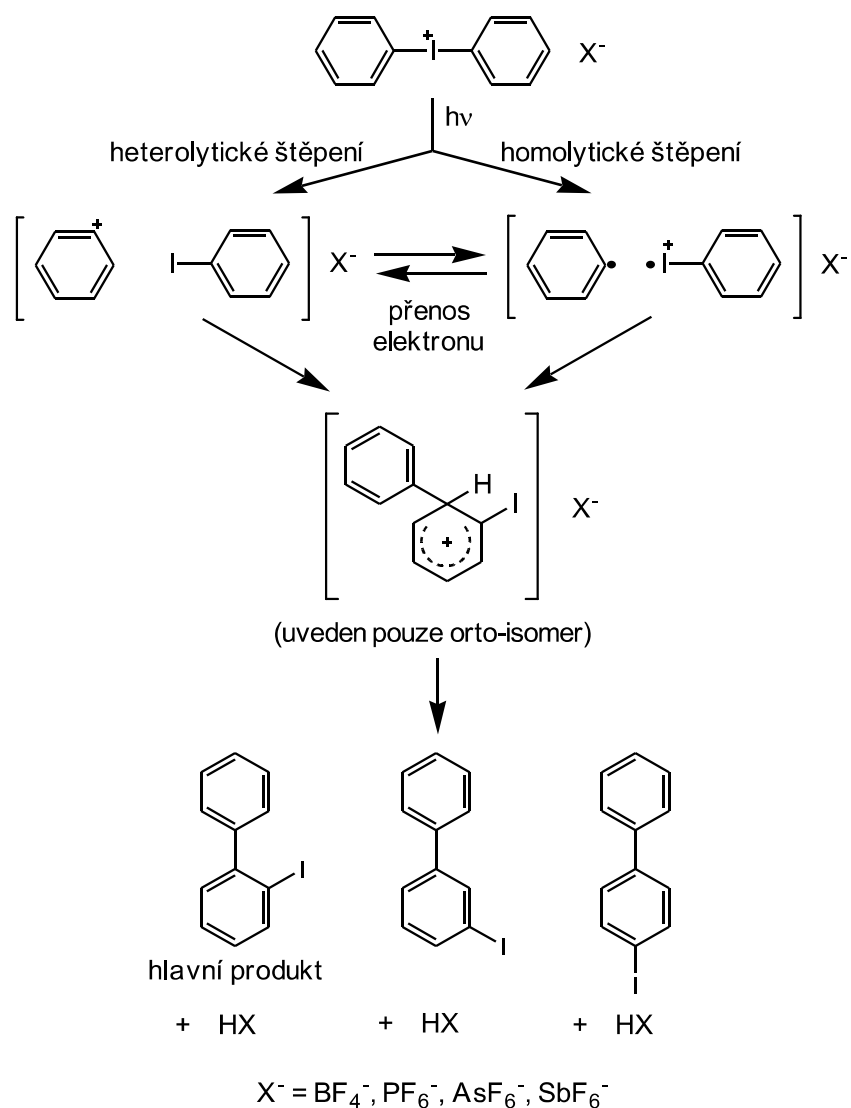
Obr. 2 Procesy probíhající při fotochemicky iniciované kationtové polymeraci [3]

Odlišnost kationtové polymerace od radikálové lze zjednodušeně charakterizovat těmito vlastnostmi:

- Reaktivní částice iniciující kationtovou polymeraci, jako jsou Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny, jsou obvykle chemicky stabilní a bez přítomnosti zásaditých či nukleofilních látek mají neomezenou životnost na rozdíl od volných radikálů, které mají velice krátkou dobu života.
- Světlem iniciovaná kationtová polymerace pokračuje i po skončení expozice UV záření na rozdíl od radikálové polymerace.
- Rychlost iniciace a průběhu kationtové polymerace je silně závislá na teplotě, zatímco radikálová polymerace probíhá za přítomnosti radikálů na teplotě nezávisle.
- Kationtová polymerace není na rozdíl od radikálové inhibována kyslíkem.
- Zásaditost substrátu může kationtovou polymeraci zcela inhibovat, zatímco radikálová polymerace je na vlastnostech substrátu zpravidla nezávislá.
- Kationtově vytvrzený polymer může obsahovat zbytky kyselin, zatímco radikálově vytvrzený polymer může obsahovat zachycené peroxy-radikály, které následným tepelným rozpadem mohou vést ke zhoršení vlastností vytvrzeného materiálu [3].

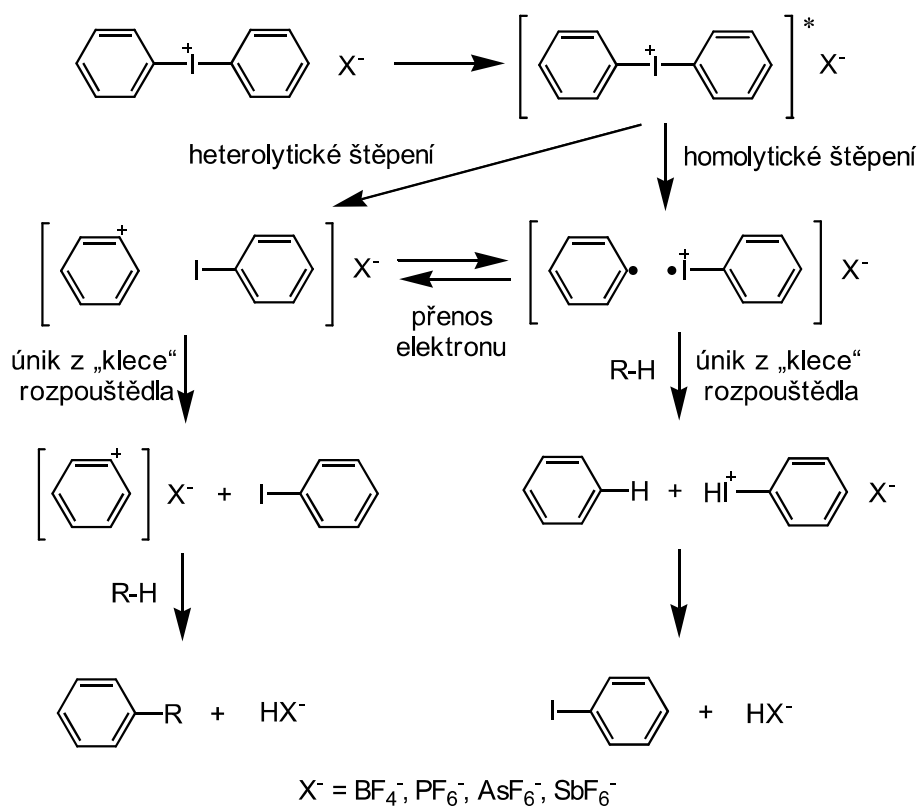
Pro zahájení polymerace je nutné, aby produkty fotolytického rozpadu oniových solí mezi sebou opětovně nerekombinovaly (v odborné literatuře se tento proces označuje jako „opuštění klece rozpouštědla“). Schéma na obr. 3 znázorňuje rekombinaci produktů fotolytického rozpadu iodoniové soli uvnitř „klece“ rozpouštědla, kdy k zahájení polymerace nedochází a produkty rekombinace lze analyticky detekovat. Schéma na obr. 4 znázorňuje situaci, kdy produkty fotolytického rozpadu iodoniové soli opouštějí klec rozpouštědla a vznikají kationty zahajující polymeraci [3].

Kromě přímé fotoiniciace iniciátorem může probíhat za přítomnosti senzibilizátoru či koiniciátoru i tzv. nepřímá fotoiniciace, jejíž možné průběhy jsou popsány v literatuře (např. [3]). Využití těchto mechanismů k urychlení vytvrzování kationtovou polymerací zvýšením účinnosti fotoiniciace je podrobněji uvedeno v kapitole 2.4.

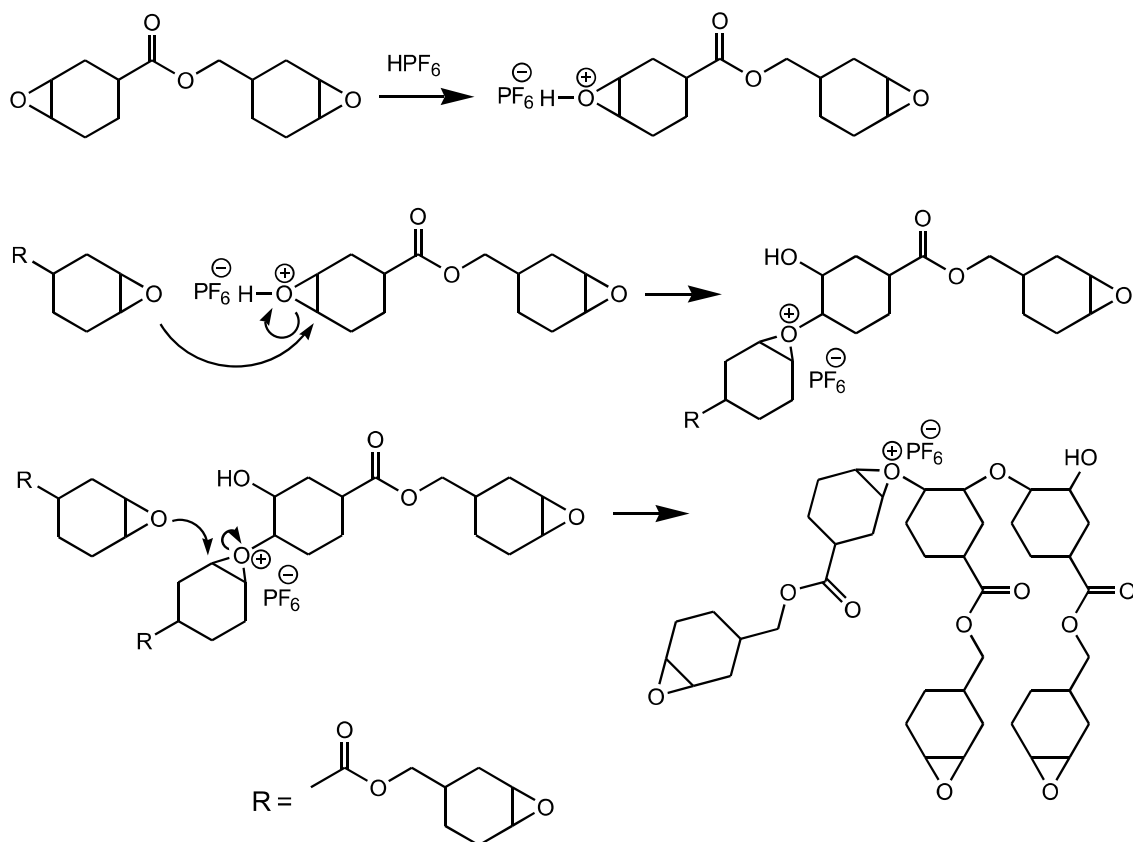


Obr. 3 Fotolýza iodoniové soli a rekombinace produktů uvnitř „klece“ rozpouštědla [3]

Kationtové polymerace se mohou účastnit acyklické nukleofilní funkční skupiny s dvojnou vazbou schopné dostatečně rezonančně stabilizovat růstové centrum mezomerním efektem elektron donorních substituentů a cyklické funkční skupiny obsahující dvojnou vazbu či heteroatom s dostatečným pnutím cyklu určujícím velikost polymerační entalpie. Nejčastěji se jedná o dvojnou vazbu vinyletheru a oxiranový či oxetanový kruh obsahující elektrondonorní heteroatom kyslíku. Pnutí v cyklu samo o sobě ovšem není dostačující podmínkou pro polymerizaci cyklických monomerů; současně musí být splněna podmínka dostatečné aktivace monomeru pro otevření cyklu a vznik lineárních molekul. Růstovými centry jsou pak převážně iontové páry se slabou elektrostatickou interakcí kationtu a objemného protiiontu. K růstu polymerního řetězce dochází adicí monomeru na růstové centrum, přesněji vsunováním monomeru mezi kationt a záporný protiiont [4]. Zjednodušené schéma kationtové polymerace běžně užívaného difunkčního cykloalifatického epoxidu, kdy dochází působením iniciujícího kationtu k otevírání oxiranového kruhu, je znázorněno na obr. 5.



Obr. 4 Fotolýza iodoniové soli a únik produktů z „klece“ rozpouštědla [3]

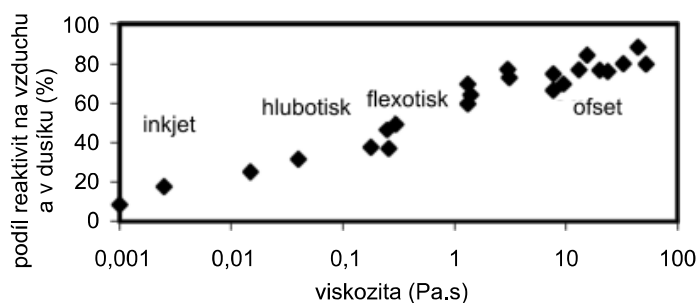


Obr. 5 Mechanismus kationtové polymerace cykloalifatického epoxidu (derivátu cyklohexenoxidu) [5]

2.2 Procesy negativně ovlivňující radikálovou a kationtovou polymeraci

2.2.1 Inhibice radikálové polymerace kyslíkem

Inhibice radikálové polymerace kyslíkem je obecně známý problém, se kterým se vývojáři radikálových UV tvrditelných systémů vypořádávají různě. Reakce vzdušného kyslíku s volnými radikály i mechanismus zhášení excitovaných stavů fotoiniciátorů kyslíkem jsou hojně popsány v literatuře (např. [3]). Výraznější vliv vzdušného kyslíku na vytvrzování nízkoviskózních UV tvrditelných tiskových barev (flexotisk, hlubotisk, inkjetový tisk) oproti barvám viskózním (ofsetový tisk) uvádí Caiger a Herlihy ve své práci [6] (viz obr. 6). Poměr reaktivit tiskové barvy na vzduchu a v ochranné atmosféře bez přístupu vzduchu se vzrůstající viskozitou stoupá.



Obr. 6 Vliv vzdušného kyslíku na vytvrzování UV tvrditelných tiskových barev jako funkce jejich viskozity [6]

V případě vytvrzování nízkoviskózních systémů pro inkjetový tisk, užívaných k vytváření tenkých filmů při tisku za přístupu vzduchu v tiskovém stroji, je problém inhibice kyslíkem výrazný. Snadná difuze vzdušného kyslíku do tenkého filmu s velkým povrchem umožňuje rychle doplňovat kyslík reagující s produkty fotolytického rozpadu fotoiniciátorů při expozici UV záření. V tomto případě teprve nadbytek volných radikálů může iniciovat radikálovou polymeraci. Vliv vzdušného kyslíku při vytvrzování tenkých filmů se projevuje nedostatečným vytvrzením zejména vrchních vrstev. Povrch je lepkavý či pokrytý tekutým nevytvrzeným inkoustem.

Fotoiniciace při vytvrzování inkoustů je dále zpomalována stínícím účinkem barvotvorných složek, které absorbují UV záření ve stejné spektrální oblasti jako fotoiniciátory. Požadovaná rychlost vytvrzení inkjetového inkoustu v tiskovém stroji se odvíjí od rychlosti posunu tiskového vozíku či potiskovaného média, která je omezena maximální frekvencí vystřelování kapek tiskovou hlavou. Jinak řečeno, výkon tiskového stroje, který je daný výkonem tiskových hlav, nesmí být omezen nedostatečnou rychlostí vytvrzování inkoustu.

Inhibiční efekt kyslíku na radikálovou polymeraci lze omezit několika způsoby:

- zabráněním difuzi kyslíku z okolního prostředí:
 - technickým řešením, umožňujícím průběh polymerace v inertní atmosféře (zpravidla nákladné),

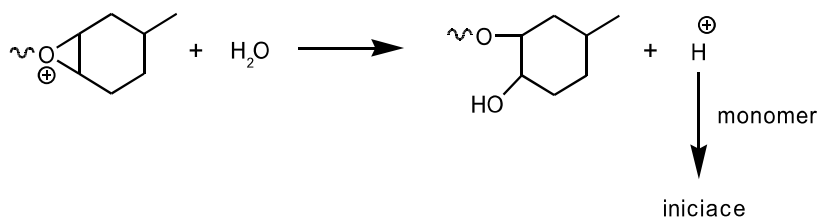
- přidavkem nerozpustné disperze vosku vytvářející na povrchu naneseného filmu tenkou vrstvu (nevhodné pro inkjetový tisk),
- užitím pro UV záření transparentní fólie bránící přístupu vzduchu (nevhodné pro inkjetový tisk),
- vytvářením nadbytku volných radikálů překonat inhibiční působení kyslíku difundujícího z okolního prostředí:
 - vyšší koncentrací iniciátoru (příliš velká koncentrace znemožní průchod dostatečného množství UV záření do celého objemu vytvrzovaného filmu, které je potřebné pro správné vytvrzení),
 - optimalizací iniciátorového systému kombinací fotoiniciátorů či fotosenzibilizátorů, jejichž absorpční spektra se vzájemně doplňují, urychlit rozpad fotoiniciátoru využitím větší části spektra záření UV zdroje,
 - vyšší intenzitou UV záření (zvýší se tepelné namáhání substrátu),
- odstraňováním rozpuštěného kyslíku chemickou reakcí s vhodnými aditivou (aminy),
- snížením difuze kyslíku zvýšením viskozity systému před nebo během vytvrzování:
 - ochlazením termoplastického UV tvrditelného systému,
 - odpařením rozpouštědla z vysoko viskózního UV tvrditelného systému po nanesení do tenké vrstvy (např. světlocitlivá vrstva pro přípravu sítotiskových forem),
 - jiným typem polymerační reakce části monomerů systému, která není inhibována kyslíkem (např. kationtovou) [7].

2.2.2 Procesy negativně ovlivňující kationtovou polymeraci

Kationtová polymerace je zpomalována až inhibována konkurenčními reakcemi karboniových či oxoniových kationtů s řadou nukleofilních látek, mezi které patří aminy, alkoholy, nečistoty iontové povahy a třeba i voda. Důsledkem těchto reakcí je zpomalení polymerace a snížení molekulové hmotnosti výsledného polymeru přenosy řetězce nebo zastavení polymerace vymizením aktivních kationtů. Při výběru ostatních složek inkoustu, jako jsou např. koiniciátory, barvotvorné látky či povrchově aktivní látky, je nutné vyloučit nukleofilní či anionaktivní látky. Naopak výběr inhibitorů předčasné polymerace se na nukleofilní látky zaměřuje (např. aminy). Také při výběru substrátu je nutné zohlednit citlivost kationtové polymerace na přítomnost nukleofilních a zásaditých látek. Například při pokusech s kationtově polymerujícím systémem užitým v této dizertační práci se ukázalo, že systém nelze vytvrdit na povrchu natíraného papíru (patrně uhličitany přítomné v nátěru papíru polymeraci zcela inhibovaly).

Při vytvrzování tenkých filmů nízkoviskózních systémů za přístupu okolního vzduchu je polymerace ovlivněna vzdušnou vlhkostí. Míra vlivu vzdušné vlhkosti na průběh polymerace závisí na typu a koncentraci monomeru, propustnosti filmu pro vodní páru, tloušťce filmu a koncentraci vzdušné

vlhkosti [8]. Reakce molekuly vody s oxoniovým kationtem na konci rostoucího polymerního řetězce vedoucí k přenosu aktivního centra je znázorněna na obr. 7.



Obr. 7 Přenos řetězce reakcí kationtu s molekulou vody [2]

A. Tomotake a kol.[9] sledovali pomocí FTIR spektrometrie vliv vody na rychlost otvírání kruhu epoxidů a pozorovali, že rychlost byla významně snížena při vysoké vlhkosti. Koncentrace klíčových meziproductů, oxoniových kationtů, je reakcí s molekulami vody snižována. Z porovnání rychlostí polymerace různě reaktivních epoxidů v prostředí s nízkou a vysokou vzdušnou vlhkostí vyplývá, že polymerace reaktivnějších epoxidů je zpomalována mnohem méně [9].

Avšak vliv přítomnosti vody či látek obsahujících hydroxylové skupiny v nízkých koncentracích nemusí být nežádoucí. Určitým podílem přenosových reakcí lze dosáhnout zlepšení průběhu polymerace a požadovaných výsledných vlastností vytvrzeného polymeru. Přenosové reakce zvyšují pohyblivost reaktivních center v postupně se zahušťující polymerní síti, což polymeraci mírně urychluje a umožňuje dosáhnout vyššího stupně konverze. Vliv na výsledné vlastnosti vytvrzeného polymeru je podobný jako vliv přídavku plastifikátoru [2].

Vliv přídavku různých alkoholů a vody na rychlost fotoiniciované kationtové polymerace vinyl etheru a teploty skelného přechodu (T_g) vytvrzeného filmu prokázali M. Sangermano a kol. ve své práci [10]. Malý přídavek alkoholu (< 5 hm. %) rychlost polymerace výrazně neovlivnil, zato však snížil T_g vytvrzeného filmu i podíl nezreagovaných funkčních skupin po vytvrzení, což je vysvětleno častějšími přenosy řetězce při polymeraci. Terciární alkoholy se takto projevovaly výrazněji než alkoholy sekundární a primární. Přidávky vody se projevovaly obdobně, avšak zpomalení rychlosti polymerace bylo výrazné.

2.3 Systémy polymerující radikálovým i kationtovým mechanismem

Systémy polymerující oběma mechanismy se často nazývají hybridní, což se může plést se stejným označením systémů, které obsahují směs konvenčních (oxypolymerujících) a UV tvrditelných složek, např. v případě tzv. hybridních ofsetových barev.

V případě hybridních fotopolymerujících systémů lze uvažovat o několika variantách:

- oba typy polymerace mohou být iniciovány a probíhat buď současně, nebo postupně, např. užitím vhodných světelných filtrů excitovat fotoiniciátory jednoho či obou typů [2];

zvláštním typem mohou být tzv. duálně iniciované systémy, kdy je jeden typ polymerace selektivně iniciován UV světlem a druhý tepelně [11, 12],

- k fotoiniciaci může být užita směs kationtového a radikálového iniciátoru, nebo tzv. hybridního fotoiniciátoru [13], jehož rozpadem vzniká jak volný radikál, tak kationt schopný iniciovat polymeraci,
- pojivový systém může sestávat ze směsi radikálově a kationtově polymerujících látek, nebo z látek nesoucích radikálově a kationtově polymerující funkční skupiny [14] (příklad tzv. hybridního monomeru je glycidylmethakrylát).

Souběžnou polymerací radikálově a kationtově polymerujících látek vznikají interpenetrující polymerní sítě, které jsou hustě propleteny a nedochází tak k fázové separaci. Z technologického hlediska je výhodná možnost úpravy výsledných vlastností interpenetrujících sítí změnou poměru zastoupení radikálově a kationtově polymerujících komponent [2]. Ve směsi akrylátu a cykloalifatického epoxidu probíhala radikálová polymerace rychleji než kationtová. Dosažená konverze byla díky vzájemnému plastifikačnímu efektu vyšší než při polymeraci jednotlivých monomerů samotných. Následné dotvrzení epoxidů kationtovou polymerací, která má charakter „živé polymerace“, vedlo ke vzniku hustě zesíťovaného polymeru s velkou tvrdostí povrchu a odolností proti působení organických rozpouštědel [15].

Vliv průběhu radikálové či kationtové polymerace na výsledné vlastnosti vytvrzené směsi methakrylátu a vinyletheru sledovali Y. Lin a J. W. Stransbury [16]. Přídavkem terciárního aminu do směsi byla prodloužena iniciační perioda kationtové polymerace. Díky plastifikačnímu účinku vinyletherových monomerů dosáhla konverze methakrylátových skupin vyššího stupně.

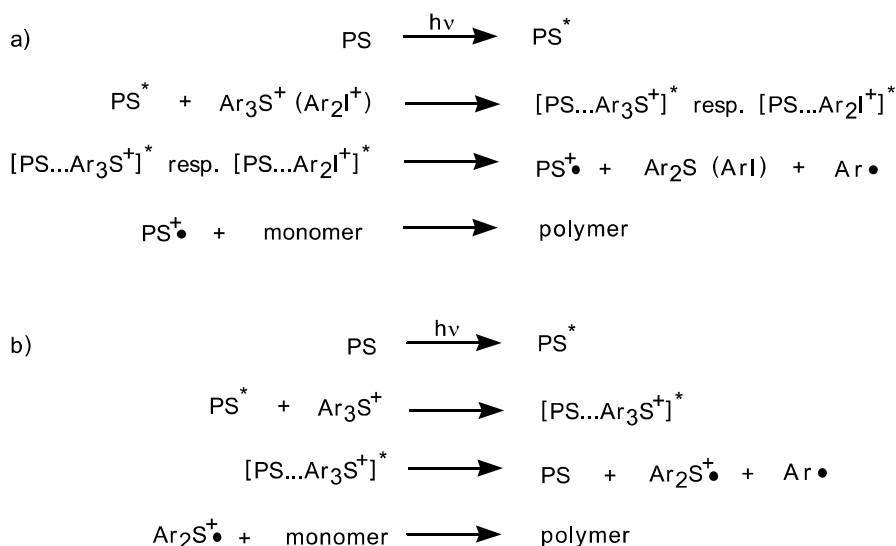
Hybridní fotopolymerující systémy jsou méně citlivé na negativní působení některých vlivů na polymeraci, jako jsou inhibice radikálové polymerace kyslíkem či zpomalení kationtové polymerace vzdušnou vlhkostí [16]. Omezení inhibičního efektu kyslíku na radikálovou polymeraci snížením difuze vzdušného kyslíku zvýšením viskozity systému pomocí kationtově polymerujících komponent demonstroval Y. Cai a J. L. P. Jessop snímáním hloubkových profilů konverze funkčních skupin akrylátu a epoxidu konfokální Ramanovou spektrometrií [7].

2.4 Možnosti zvýšení rychlosti kationtové polymerace

Rychlost kationtové polymerace epoxidů je mnohem nižší než rychlost radikálové polymerace akrylátů (doba pro vytvrzení epoxidů bývá až v řádech minut, akrylátů ve zlomku sekundy). Inicie kationtové polymerace fotolytickým rozpadem iodoniového či sulfoniového iniciátoru je pomalejší z důvodů nižší absorpce UV záření [17]. Absorpční spektrum těchto kationtových iniciátorů se nachází v oblasti vlnových délek kratších než 350 nm s maximem absorpce kolem 250 nm. Při použití rtuťových výbojek k vytvrzování se z důvodů požadavku velkého výkonu zpravidla užívají středně a vysokotlaké výbojky, které většinu energie vyzařují v delších vlnových délkách, a tak většina

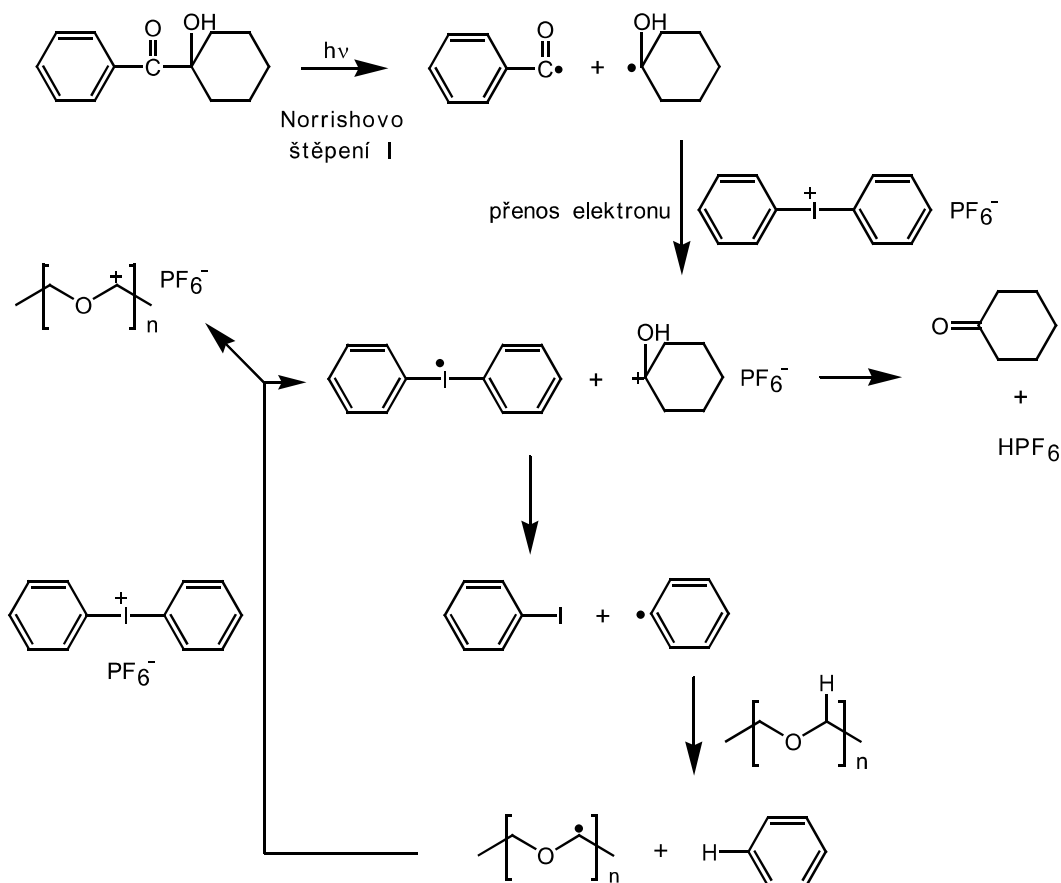
vyzářené energie zůstává kationtovými iniciátory nevyužita. Propagace kationtové polymerace epoxidů, která zahrnuje otevírání oxiranového kruhu, jehož napětí ovlivňuje rychlost reakce, je zpomalována častými přenosy řetězce. Rychlost propagace také ovlivňuje velikost a elektronová hustota aniontu fotoiniciátoru [3]. Na rozdíl od radikálové polymerace nedochází k terminaci kationtové polymerace rekombinací, reaktivní kationty vzájemně nereagují. K ukončení růstu polymerního řetězce dochází nejčastěji přenosem nebo reakcí s nukleofilními či bazickými nečistotami [4]. Pomalá terminace umožňuje další růst stupně konverze dlouho po expozici UV záření.

Účinnost fotoiniciace kationtové polymerace iodoniovou či sulfoniovou solí lze zvýšit použitím senzibilizátoru, který absorpcí záření delších vlnových délek dokáže lépe využít záření UV zdroje. Senzibilizátor je látka, která dokáže přenést energii vlastního excitovaného stavu na molekulu oniové soli, což ve výsledku způsobí její rozpad. K přenosu energie může dojít přímo (např. rezonančním mechanismem) nebo prostřednictvím exciplexu, což je nestabilní komplex excitované molekuly senzibilizátoru a molekuly oniového fotoiniciátoru v základním stavu [3]. Z praktického hlediska má smysl uvažovat o přenosu energie prostřednictvím exciplexu, kdy excitační energie senzibilizátoru je nižší než fotoiniciátoru. Rozpadem exciplexu může dojít k rozštěpení vazby mezi aromatickým kruhem a heteroatomem (Ar-S, resp. Ar-I) (viz obr. 8a), nebo k přenosu elektronu a vzniku radikál-kationtu senzibilizátoru, radikálu a Ar₂-S (resp. Ar-I) (viz obr. 8b). K iniciaci polymerace dojde buď přímo reakcí radikál-kationtu s monomerem nebo nepřímo vytvořením silné Brønstedovy kyseliny reakcí radikál-kationtu s nukleofilem [18]. Iodoniové soli podstupují přenos elektronu snadněji než soli sulfoniové, protože se díky většímu redox potenciálu snadněji redukují (iodoniová sůl -0,2 eV; sulfoniová sůl -1,2 eV) [3]. Mezi vhodné senzibilizátory pro oniové soli (zejména sulfoniové a iodoniové) patří deriváty thioxanthonu (např. isopropylthioxanthon), antracenu a další [19, 20, 21].



Obr. 8 Mechanismus senzibilizace iodoniové či sulfoniové soli při fotoiniaci kationtové polymerace UV zářením [18]

Iniciaci polymerace lze urychlit využitím redoxní reakce oniových solí s vhodnými volnými radikály. Ke vzniku kationtu iniciujícího polymeraci dochází oxidací volného radikálu oniovou solí. Při této reakci nedochází, na rozdíl od fotoiniciace, ke změně elektronového stavu oniové soli. Volné radikály lze generovat fotolytickým či termickým rozkladem radikálového iniciátoru nebo ionizujícím zářením. Pro tyto účely lze užít radikálové fotoiniciátory, jako jsou např. benzilketaly, deriváty α -hydroxyacetofenonu, benzoinu, benzofenonu, thioxanthonu a další. Obr. 9 znázorňuje reakci produktů fotolytického rozpadu radikálového iniciátoru s iodoniovou solí. Reakcí volného radikálu s iodoniovou solí dochází k přenosu elektronu z radikálu na iodoniovou sůl. Účinnost tohoto procesu závisí na velikosti oxidačně-redukčních potenciálů zúčastněných reaktantů. Redukovaná oniová sůl se ihned rozkládá na aryljodid a arylradikál, který může odštěpením vodíku z α polohy etherové skupiny dát vzniknout α -etherového radikálu. Ten pak může redukovat další molekulu iodoniové soli za vzniku α -etherového kationtu iniciujícího kationtovou polymeraci. Kromě toho kationtovou polymeraci iniciuje vznikající Brønstedova kyselina [3, 21]. Volbou fotoiniciátoru s absorpčním spektrem odpovídajícím použitému zdroji UV záření lze takto jednoduše fotoiniciační systém optimalizovat.



Obr. 9 Mechanismus rozpadu iodoniové soli v důsledku redox reakce s volnými radikály produkovanými rozpadem radikálového fotoiniciátoru či odštěpením vodíku z polymeru [3]

Rychlost propagace kationtové polymerace epoxidů je ovlivněna také rychlostí otevírání epoxidového kruhu, která je úměrná jeho pnutí. Cykloalifatické epoxidy jsou z tohoto důvodu reaktivnější než glycidylethery, proto se užívají pro aplikace s rychlým vytvrzováním [2, 3].

Mnohem rychleji než samotné epoxidy polymeruje jejich směs s vinylethery či oxetany. Kopolymeraci směsí cykloalifatického epoxidu s vinyletherem během zlomku vteřiny popisuje Ch. Decker [2]. Oxetany se na trhu s monomery pro kationtově polymerující systémy objevily teprve nedávno a jejich nabídka se stále rozšiřuje. Polymerující funkční skupina, oxetanový kruh, má o něco menší pnutí než oxiranový kruh, takže propagace polymerace je pomalejší než u epoxidů. Avšak oxetanový kruh je více bazický a polymerace, byť po delší době, dosahuje vyšších stupňů konverze. Oxetany nejsou těkavé, karcinogenní, ani dráždivé, nezapáchají, mají nízkou viskozitu a snadno kopolymerují s epoxidy, čímž jsou vhodné jako reaktivní ředidla kationtově polymerujících systémů [9, 22].

Polymeraci směsi oxetanů a epoxidů studovali např. A. Tomotake a kol. [9], M. Sangermano a kol. [23] či H. Sasaki [22]. Směs obou typů monomerů polymerovala rychleji, než by polymeroval každý z těchto typů monomerů zvlášť. Reaktivitu oxetanů lze ovlivnit substituenty. Oxetany s p-methoxy-fenylovou skupinou na druhé pozici oxetanového kruhu jsou velmi reaktivní [22]. Směs kationtově polymerujících oxetanů a radikálově polymerujících akrylátů vytváří vzájemně prostupující polymerní síť, což je prokázáno měřením DSC, kdy vytvrzený materiál vykazuje dvě různé hodnoty T_g [23].

2.5 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných UV zářením iniciovanou polymerací

Požadavky na vlastnosti těchto systémů, resp. výchozích materiálů, vyplývají z technologie inkjetového tisku, z požadované interakce s potiskovaným substrátem a z požadavků na vlastnosti výsledné tiskoviny.

Pro správnou funkci tiskové hlavy je nutná nízká viskozita inkoustu, tj. tištěné kapaliny (5–20 mPas pro průmyslové tiskové hlavy) a tokové chování blízké newtonským kapalinám, aby nedocházelo k příliš velkému nárůstu viskozity při vysokých smykových rychlostech v tiskových tryskách (10^4 – 10^5 s⁻¹). Viskozita směsí monomerů a oligomerů fotoreaktivních inkoustů se běžně snižuje temperováním tiskové hlavy na 40 °C. Povrchové napětí kapaliny musí být dostatečně nízké pro snadné smáčení stěn kanálů tiskové hlavy, avšak ne příliš nízké, aby nedocházelo ke kolapsu menisku v tiskové trysce vlivem tlakových fluktuací v tiskové hlavě, k nadměrnému smáčení okolí tiskových trysek a k blokování vystřelovaných kapek nahromaděnou kapalinou. Viskoelastické chování kapaliny a zejména dynamické povrchové napětí jsou klíčové parametry ovlivňující proces formování vystřelovaných kapek při tisku, kdy je žádoucí, aby nedocházelo k vytváření satelitních kapek nebo příliš dlouhých vláken kapaliny při odtrhávání kapek od kapaliny v tiskové trysce. Při zvýšené teplotě v tiskové hlavě nesmí docházet k předčasné polymeraci vlivem tepelného rozpadu komponent (např. fotoiniciátorů), čehož se dosahuje přidávkem inhibitoru polymerace.

Z hlediska interakce kapalného tiskového inkoustu se substrátem je žádoucí dobré smáčení a přiměřeně rychlé rozlévání na povrchu substrátu. Nedostatečné smáčení negativně ovlivňuje adhezi inkoustu k potiskovanému materiálu a kvalitu tisku. Přílišné rozlévání má negativní vliv na ostrost hran a tiskovou kvalitu. Přídavky povrchově aktivních látek se proces interakce se substrátem ladí tak, aby došlo k vytvoření žádaného tiskového bodu během časového okamžiku mezi tiskem a vytvrzením, tj. v řádech desetin sekund. V takto krátkých časech se významně uplatňuje dynamika adsorpce povrchově aktivních látek na nově vzniklý povrch tiskové kapky. Je žádoucí, aby hodnota dynamického povrchového napětí tiskové kapaliny po vytvoření nového povrchu dostatečně rychle klesala na hodnoty odpovídající požadovanému smáčení potiskovaného materiálu.

Požadavky na výsledné vlastnosti vytvrzeného tisku jsou zpravidla dobrá adheze, mechanická odolnost, dostatečná ohebnost, odolnost proti povětrnostním vlivům a minimální zápach. Je nutné, aby polymerní systém byl dostatečně reaktivní a během krátké expozice došlo ke zpolymerování systému až do bodu vitifikace. Běžně je dosahována konverze funkčních skupin vyšší než 85 %. Reaktivita systému je obecně ovlivněna střední funkčností systému a účinností iniciace polymerace. Ta je dána použitým iniciátorovým systémem, spektrálním složením zdroje UV záření a mírou konkurenčních jevů, jako je zhášení excitovaného stavu interakcí s kyslíkem apod. Propagace polymerace může být zpomalována přenosy řetězce vyvolanými tvorbou peroxyradikálů v případě radikálové polymerace nebo reakcí se vzdušnou vlhkostí v případě polymerace kationtové. Žádaných mechanických vlastností se dosahuje výběrem vhodných oligomerů a monomerů. Vícefunkční monomery zvyšují hustotu polymerní sítě zesíťováním a tím zvyšují tvrdost, křehkost a chemickou odolnost vytvrzeného materiálu. Zároveň však dochází k většímu objemovému smrštění při polymeraci, které negativně ovlivňuje adhezi k substrátu. Přídavek vícefunkčních komponent je omezen jejich poměrně velkou viskozitou. Střední funkčnost systémů pro inkjetový tisk se pohybuje v rozmezí 1,3 až 1,7 [24]. Při polymeraci čistých monomerů vzniká velmi tvrdý a křehký film, který má díky smršťování tendenci se odlupovat. Adheze, tuhost a ohebnost vytvrzeného filmu se zlepšuje přídavkem oligomerů. Požadavek na odolnost vůči povětrnostním vlivům znamená, že systém musí být vodě odolný a dostatečně pružný, aby vydržel mechanické pnutí při rozměrových změnách způsobených tepelným cyklováním, zvláště v případě přímého slunečního svitu.

Vlastnosti materiálů vytvrzovaných fotoiniciovanou polymerací vhodných pro aplikaci inkjetovým tiskem lze shrnout do těchto bodů:

- nízká viskozita (8–20 mPas při tiskové teplotě [24], závisle na použitém typu tiskové hlavy),
- dostatečná reaktivita při vytvrzení,
- dostatečná tepelná stabilita před vytvrzením,
- nízké smršťování při polymeraci,
- vzájemná rozpustnost komponent,
- nízká dráždivost a zápach,
- minimální podíl extrahovatelných komponent po vytvrzení.

2.5.1 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných radikálovou polymerací

Systémy vytvrzované UV zářením iniciovanou radikálovou polymerací užívané v polygrafickém i nátěrovém průmyslu jsou založeny výhradně na akrylátových monomerech a oligomerech. V současnosti je výroba akrylátů poměrně rozšířena, což přispívá k nízké ceně, poměrně snadné dostupnosti na trhu a široké nabídce akrylátů rozdílných vlastností. Dostupné jsou i nízkomolekulární vícefunkční nízkoviskózní monomery vhodné pro aplikaci v inkjetovém tisku. Vývoj nabídky monomerů sleduje trendy snižování těkavosti, zápachu, dráždivosti nevytvrzených monomerů a migrace nezpolymerovaných monomerů z vytvrzených vrstev. Toho se dosahuje např. alkoxyací výchozích monomerů před konečným zavedením akrylátové skupiny [25].

Systémy obsahující pouze nízkomolekulární monomery nevyhovují s hlediska výsledných vlastností, zejména díky snížení adheze v důsledku velkého smrštění při polymeraci, značné křehkosti a malé pružnosti vytvrzeného materiálu díky vysoké hodnotě T_g [26]. Proto se do formulace přidávají vyšemolekulární akrylátové oligomery snižující stupeň zesílení po vytvrzení. Tím dochází ke snížení smrštění při polymeraci, snížení T_g a úpravě mechanických vlastností [27]. Jejich přídavek je však omezen poměrně vysokou viskozitou oligomerů v důsledku vyšší molekulové hmotnosti. Vývoj nabídky oligomerů sleduje trendy snižování viskozity a zvyšování odolnosti vytvrzených vrstev vůči působení povětrnostních vlivů. Nižší viskozitu mají oligomery s rozvětvenou strukturou (tzv. hypervětvené, angl. hyperbranched), jejichž molekuly zaujímají kulovitý tvar [28]. Odolnost vytvrzených vrstev lze zvýšit přídavkem oligomerů na bázi polyuretanů [28].

Díky velkému rozšíření aplikací radikálově polymerujících systémů je i nabídka radikálových fotoiniciátorů široká. Liší se rozpustností, spektrální citlivostí, mechanismem rozpadu i citlivostí vůči negativnímu působení vzdušného kyslíku. Podle mechanismu rozpadu po ozáření se dělí na dva typy I a II.

Radikálové fotoiniciátory typu I jsou převážně aromatické karbonylové sloučeniny, které po excitaci zářením podléhají monomolekulární fotochemické reakci vedoucí k jejich rozpadu. Podle typu a polohy substituentů vzhledem ke karbonylové skupině dochází k rozpadu sousedící či vzdálenější vazby (α -štěpení, β -štěpení, rozpad vzdálených méně stabilních vazeb C-S či O-O). Nejčastěji se setkáváme s fragmentační reakcí α -štěpení C-C vazby mezi karbonylem a alkylovým zbytkem arylketonů označované jako Norrishovo štěpení typu I. Mezi fotoiniciátory tohoto typu patří deriváty benzoinu, α,α -dialkylacetofenony, α -hydroxyalkylfenony, α -aminoalkylfenony a fosfinoxydy [3].

Radikálové fotoiniciátory typu II po excitaci zářením podléhají bimolekulární fotochemické reakci s koiniciátorem vedoucí k jejich rozpadu. Pro hojně užívané diarylketony (např. benzofenon) je v tripletovém stavu typické odštěpení vodíku z molekuly vhodného donoru, kterými mohou být aminy, alkoholy, ethery či thioly. Ostatní aromatické ketony či barviva užitá jako fotosenzibilizátory podléhají fotoindukovanému přenosu elektronu a následnému rozpadu. Problematika sahá nad rámec tématu této práce, více lze nalézt v odborné literatuře [3]. Mezi další používané fotoiniciátory typu II patří 1,2-diketony, deriváty thioxanthonu, antrachinony a kamforchinon.

Vývoj nabídky radikálových fotoiniciátorů sleduje trendy zvýšení účinnosti využitím širšího rozsahu spektra vyzařovaného zdrojem UV záření a snížení podílu extrahovatelných produktů rozpadu fotoiniciátoru z vytvrzeného materiálu. Rozsah absorpčního spektra fotoiniciátorového systému lze rozšířit až do oblasti modrého viditelného světla užitím směsi více fotoiniciátorů či senzibilizátorů. Migraci produktů rozpadu fotoiniciátorů lze zabránit navázáním molekul fotoiniciátoru na polymerní „kostru“, čímž vznikne tzv. polymerní fotoiniciátor [3, 29].

Předčasné polymeraci radikálových systémů lze zabránit malým přídatkem látky pohlcující volné radikály. Např. deriváty chinonu po reakci s volným radikálem vytváří vibračně stabilizovaný radikál, který je již dále nereaktivní [4]. Při fotoiniciaci polymerace dojde před jejím zahájením k úplnému vyčerpání přídatku inhibitoru.

Další aditiva inkoustů vytvrzovaných UV zářením zahrnují barvotvorné složky a povrchově aktivní látky (PAL). Barvotvorné složky jsou zpravidla pigmenty přidávané ve formě pigmentové preparace. Ta je připravována mletím pigmentového prášku za mokra ve směsi monomerů a neionogenního polymerního disperzantu v perlovém mlýně. Vzniká tak stericky stabilizovaná suspenze s úzkou distribucí velikostí pigmentových částic v řádech stovek nanometrů, která je snadno mísitelná s ostatními složkami inkoustu.

Interakci inkoustu se substrátem, jako je smáčení, rozliv a vznik defektů tenkého inkoustového filmu lze upravovat přídatkem vhodných povrchově aktivních látek (PAL) pro nevodné systémy; většinou se jedná o neionogenní blokové kopolymery polyetherů či polyesterů s polydimethylsiloxanem.

2.5.2 Materiály systémů pro inkjetový tisk vytvrzovaných kationtovou polymerací

Systémy vytvrzované UV zářením iniciovanou kationtovou polymerací užívané v polygrafickém i nátěrovém průmyslu jsou založeny zejména na epoxidových monomerech a pryskyřicích. Jedná se zejména cykloalifatické epoxidy, které jsou díky většímu pnutí oxiranového kruhu reaktivnější ve srovnání s glycidylestery či glycidylethery. Jejich viskozita je však poměrně vysoká. Nízkoviskózní systémy (např. flexotiskové barvy, inkjetové inkousty) dále obsahují nízkoviskózní vinylethery či oxetany, které plní funkci reaktivního ředidla.

Stejně jako v případě radikálově polymerujících systémů jsou vlastnosti výsledného vytvrzeného materiálu upravovány přídatkem výšemolekulárních reaktivních komponent. Hypervětvěné polyoly ovlivňují výsledné vlastnosti polymeru podobně jako hypervětvěné akrylátové oligomery [30, 31]. Epoxidované rostlinné oleje zvyšují pružnost, ohebnost a adhezi polymeru k substrátu [32]. Přídatek těchto látek je omezen jejich velkou viskozitou, jejich užití k přípravě inkjetových inkoustů je uvedeno v patentech (např.: [33, 34]).

Průběh polymerace a výsledný dosažený stupeň konverze lze optimalizovat přídatkem protodonorních komponent způsobujících přenosy řetězce, což zvyšuje pohyblivost reaktivních center

v zahušťující se polymerní síti. Pro tyto účely lze využít např. alkoholy [10], monomery obsahující -OH skupinu nebo hypervětvené polyoly [31]. V technické literatuře se píše o nastavení optimálního poměru epoxidových a hydroxylových funkčních skupin ve formulaci. Optimální hodnoty tohoto poměru jsou uváděny v rozmezí 2 až 6 [35].

Nabídka běžně komerčně dostupných fotoiniciátorů je zúžena na triarylsulfoniové soli (např. Cyacure UVI-6976 i UVI-6992 – Union Carbide), diaryliodoniové soli (Irgacure 250 – Ciba), organokovové soli na bázi ferrocenu (Irgacure 261 – Ciba) a titanocenu (Irgacure 784 – Ciba) (Ciba Specialty Chemicals je od roku 2008 součástí BASF). Vývoj oniových solí směřuje k nahrazení aniontu obsahujícího těžký kov a k omezení vzniku benzenu při fotolytickém rozpadu. Problém s produkty rozpadu lze řešit podobně jako u radikálových fotoiniciátorů, například přípravou polymerních iniciátorů. Méně rozšířené organokovové fotoiniciátory jsou méně účinné, jsou však atraktivní pro technické využití díky absorpci UV záření v oblasti delších vlnových délek.

Výhodou oniových solí je jejich snadné štěpení vhodnými volnými radikály, které lze vytvářet rozpadem některých běžných radikálových fotoiniciátorů s vhodnějším absorpčním spektrem a větší účinností rozpadu. Vhodné koiniciátory jsou například α -hydroxy-ketony. Účinná je i fotosenzibilizace deriváty thioxanthonu, anthracenu a dalšími [19, 21].

Dlouhodobá tepelná stabilita nejčastěji užívaných oniových solí není příliš veliká, a tak předčasná polymerace kationtových systémů je zásadní technologický problém. Řešením je přidavek vhodné zásadité látky, která neutralizuje předčasně vznikající kationty a během expozice je nadbytkem kationtů vyčerpána. Nejčastěji se jedná o terciární amin, který je dobře mísitelný s ostatními složkami. Rozpad oniových solí může být také vyvolán přítomností vhodných volných radikálů. Tomu lze zabránit přidavkem látky deaktivující volné radikály, jako jsou například fenolické antioxidanty.

Pro další aditiva platí to, co v případě radikálově polymerujících systémů s jednou podmínkou navíc: aditiva nesmí reagovat s kationty účastnícími se polymerace, čímž jsou vyloučeny všechny bazické látky a látky obsahující silně nukleofilní skupiny (např. aminy).

3 Cíle dizertační práce

Hlavním cílem experimentu bylo připravit nízkoviskózní inkoust vhodný pro technologii inkjetového tisku, vytvrzovaný souběžnou radikálovou a kationtovou polymerací UV zářením iniciovanou, a sledovat vlastnosti výsledných interpenetrujících polymerních sítí. Převážná část pokusů byla prováděna s pojivovým systémem bez barvotvorných složek (lakem). Na závěr byl připraven inkoust obsahující azurovou pigmentovou preparaci a provedeny tiskové testy na experimentálním tiskovém zařízení vybaveném průmyslovou tiskovou hlavou Xaar XJ500/80. Očekávalo se, že současný průběh radikálové a kationtové polymerace umožní úplné vytvrzení tenké vrstvy nízkoviskózního inkoustu, obsahujícího mj. akryláty, za přístupu vzduchu.

K tomu bylo potřeba získat vhodné nízkoviskózní reaktivní monomery, fotoiniciátory a inhibitory předčasné polymerace obou typů (radikálové i kationtové), zvládnout přípravu vhodné pigmentové preparace a laboratorních postupů přípravy a měření vlastností tenkých vrstev nízkoviskózních materiálů, popřípadě vytvrzených polymerních vrstev. Pro sledování průběhu polymerace byla zvolena metoda sledování úbytku charakteristických absorpčních pásů reaktivních funkčních skupin v FTIR spektrech. Pomocí těchto měření lze sledovat, jak se současně probíhající radikálová a kationtová polymerace ovlivňují, a optimalizovat systém tak, aby došlo k urychlení radikálové polymerace tenkých vrstev akrylátů i v podmínkách za přístupu vzduchu. Východiskem pro nastavení vlastností kapalných experimentálních systémů tak, aby byly vhodné pro tisk, byly výsledky předchozích prací [36, 37] zabývajících se formulací inkoustů vytvrzovaných UV zářením pro tisk na zkonstruovaném laboratorním tiskovém zařízení vybaveném průmyslovou tiskovou hlavou Xaar XJ500/40 používanou ve velkoformátových tiskových strojích.

Série předběžných pokusů ukázala, že pro urychlení průběhu radikálové polymerace akrylátů na vzduchu souběžně probíhající kationtovou polymerací dalších složek systému je nutné, aby kationtová polymerace probíhala dostatečně rychle. Proto byl pomocí FTIR spektrometrie otestován vliv vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace. Z těchto pokusů vyplynulo optimální složení experimentálních bezpigmentových i pigmentových systémů pro tisk (laků a inkoustů). Na řadě laků byl pak sledován vliv poměru radikálové a kationtové polymerujících složek, vliv zpomalení kationtové polymerace snížením přídatku kationtového fotoiniciátoru a vliv přídatku monomeru polymerujícího oběma typy polymerace na průběh fotoiniciované polymerace a na výsledné vlastnosti vytvrzených tenkých vrstev. Dále je popsána příprava pigmentovaného inkoustu obsahujícího radikálově a kationtově polymerující složky, jeho tokové chování a průběh vytvrzení. Formulace experimentálních laků a inkoustu byla navržena tak, aby jejich tokové vlastnosti splňovaly požadavky pro použití v tiskové hlavě Xaar XJ500/40, resp. XJ500/80, což bylo ověřeno měřeními a tiskovými zkouškami. Dále byla provedena zkouška dlouhodobé stability kapalného laku obsahujícího složky vytvrzované oběma typy polymerace metodou urychleného stárnutí za zvýšené teploty a výsledky byly porovnány s výsledky testů podobného, pouze kationtově polymerujícího systému. Některá měření byla pro porovnání provedena i se vzorky komerčně dodávaného radikálově polymerujícího azurového UV tvrditelného inkoustu Svang pro tiskové hlavy Xaar XJ500.

4 Experimentální část

4.1 Experimentální materiály

Pro provedení studie souběžně probíhající polymerace dvou různých typů bylo nejprve potřeba najít vhodné výchozí materiály. Většina materiálů (akrylátové a oxetanové monomery, povrchově aktivní látky aj.) byla získána od obchodních zastoupení výrobců jako vzorky v malém množství. Ostatní materiály (epoxydy, vinylether, fotoiniciátory) byly k dispozici na katedře po skončení jiných výzkumných prací. Všechny výchozí materiály byly v této práci použity bez dalších úprav. Přehled materiálů použitých v této doktorské práci uvádějí souhrnně tab. 1 a tab. 2, spolu s některými vlastnostmi a funkčními charakteristikami.

Radikálově polymerující monomery a oligomer

Nízkoviskózní akrylátové monomery byly vybrány na základě studia odborné literatury a doporučení firmy Sartomer s ohledem na dostupnost v jejich nabídce (IBOA, DPGDA, PO-NPGDA v Tab 1.) Jedná se o netěkavé, převážně alkoxylované difunkční monomery, které díky alkoxylací zvětšené molekulové hmotnosti jsou méně dráždivé, méně zapáchají a nezpolymerované zbytky monomerů se z polymeru uvolňují pomaleji. Podobně byl vybrán i oligomer ze skupiny hypervětvených polyesterů (HPEA v tab. 1) pro svoji nízkou viskozitu a tokové chování blízké newtonským kapalinám. Příznivé tokové vlastnosti jsou dány kulovitým tvarem hypervětvených molekul oligomeru, které se vzájemně neproplétají tak jako lineární makromolekuly, a nedochází tím k výraznému nárůstu viskozity při velkých rychlostech smykového namáhání.

Kationtově polymerující monomery

Nízkoviskózní epoxidové monomery byly vybrány na základě zkušeností z předchozích výzkumných prací týkajících se kationtové fotopolymerace [13, 37]. Jedná se o zástupce skupin cykloalifatických (EpoX1 v Tab 1) a alifatických (EpoX2 v Tab 1) epoxidů, které se běžně užívají v kationtově polymerujících systémech pro lakování. Nízkoviskózní oxetanové monomery (OXT221 a OXT212 v Tab 1) byly vybrány na základě výsledků řady studií popisujících reaktivitu a užití těchto monomerů (např. [11, 12, 22, 23]). Prostřednictvím obchodního zastoupení japonského výrobce Toagosei bylo získáno malé množství těchto materiálů.

Vinyletherový monomer

Nízkoviskózní vinyletherový monomer (VE v tab.1) byl na katedru pořízen pro jiné výzkumné práce týkající se kationtové fotopolymerace. K užití v této experimentální práci byl tento monomer vybrán pro jeho molekulovou hmotnost podobnou ostatním použitým monomerům.

Radikálové fotoiniciátory

Fotoiniciátory radikálové polymerace byly vybrány na základě zkušeností z předchozí experimentální práce s radikálově fotopolymerujícími systémy [36]. Při výběru byla zohledněna tato kritéria: rozpustnost v užitých monomerech, absorpce pouze v UV oblasti (aby bylo možné pracovat se vzorky při běžném osvětlení) a schopnost radikálů, produktů fotolytického rozpadu, redukovat kationtový iniciátor, iodoniovou sůl, a tím urychlovat iniciaci kationtové polymerace.

Fotoiniciátor Darocure 1173 (RI v tab. 2) byl vybrán, protože je kapalný a snadno mísitelný s ostatními komponentami, absorbuje pouze v UV oblasti a urychluje rozpad iodoniového fotoiniciátoru redox mechanismem (viz kap. 2.4). Fotoiniciátor Irgacure 651 (RI2 v tab. 2) byl vybrán ze skupiny benzylidimethylketalů pro porovnání s předchozím fotoiniciátorem ze skupiny α -hydroxyketonů. Je dobře rozpustný v ostatních použitých komponentách, absorbuje pouze v UV oblasti, absorpční spektrum dosahuje do oblasti delších vlnových délek a méně se překrývá s absorpčním spektrem kationtového fotoiniciátoru a také urychluje rozpad iodoniového fotoiniciátoru redox mechanismem (viz kap. 2.4). Absorpční spektra těchto fotoiniciátorů jsou porovnána se spektrálním složením UV záření střednětlakých Hg lamp na obr. 10. Další vlastnosti a údaje uváděné výrobcem v technických listech jsou shrnuty v tab. 2.

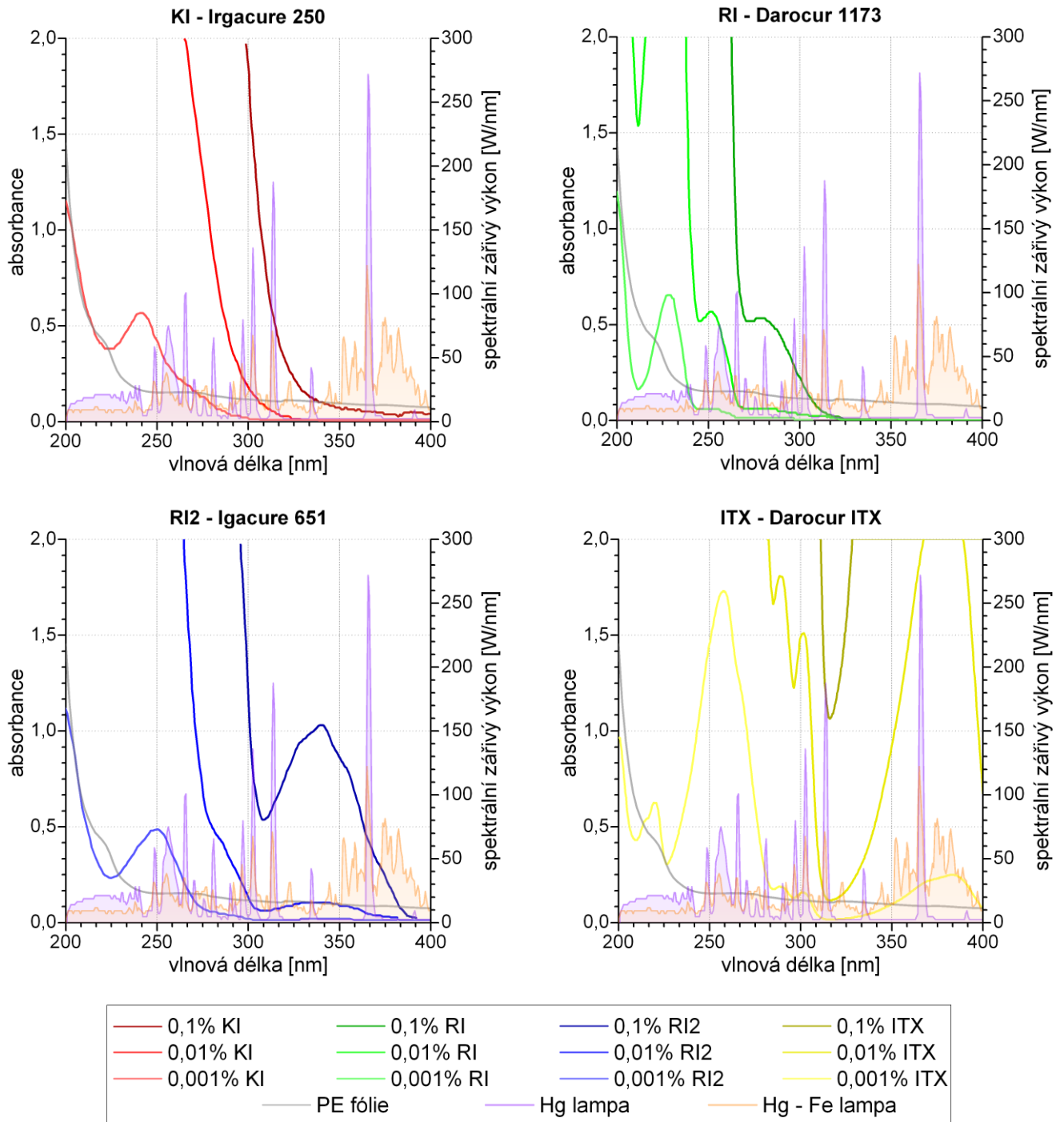
Kationtový fotoiniciátor

Výběr komerčně dostupných fotoiniciátorů kationtové polymerace je v současné době omezený na triarylsulfoniové a diaryliodoniové soli. Fotoiniciátor Irgacure 250 (KI v tab. 2), což je roztok diaryliodoniové soli v propylenkarbonátu, byl vybrán pro předpokládanou větší účinnost fotosenzibilizace oproti sulfoniovým solím a pro kapalnou formu usnadňující mísení s ostatními komponentami. Redukční potenciál diaryliodoniových kationtů je větší než triarylsulfoniových, proto užitím vnějšího zdroje volných radikálů dochází k výraznějšímu zvýšení účinnosti iniciace oxidací volných radikálů [21]. Irgacure 250 obsahuje nesymetricky substituovanou diaryliodoniovou sůl, kde protiiont, hexafluorofosfát, neobsahuje těžké kovy. Substitucí je zlepšena rozpustnost v nepolárních látkách a při rozpadu molekuly nedochází ke vzniku nežádoucího benzenu jako v případě rozpadu nesubstituovaných diaryliodoniových a triarylsulfoniových solí. Absorpční spektrum tohoto fotoiniciátoru je porovnáno se spektrálním složením UV záření střednětlakých Hg lamp na obr. 10. Další vlastnosti a údaje uváděné výrobcem v technických listech jsou shrnuty v tab. 2.

Senzibilizátor kationtového fotoiniciátoru

Barvotvorná složka inkoustu – dispergované nanočástice pigmentu – nepříznivě ovlivňují účinnost fotoiniciace polymerace pohlčováním a rozptylem dopadajícího UV záření. Fotoiniciátory použité v této práci, zejména iodoniová sůl, absorbují v oblasti vlnových délek UV záření kratších než 300 nm, a jsou proto citlivé na stínění barvotvornými složkami, které v této oblasti spektra záření také absorbují. Pro dosažení dostatečného vytvrzení experimentálního inkoustu bylo nutné použít fotosenzibilizátor, který absorbuje širší spektrum UV záření vyzařované lampou a interaguje

s kationtovým fotoiniciátorem tak, že urychluje jeho rozpad. V této experimentální práci byl použit isopropylthioxanthon (ITX), jehož absorpční spektrum je porovnáno se spektrálním složením UV záření střednětlakých Hg lamp na obr. 10. Další vlastnosti a údaje uváděné výrobcem v technických listech jsou shrnuty v tab. 2.



Obr. 10 Porovnání absorpčních spekter použitých fotoiniciátorů a fotosenzibilizátoru (v acetonitrilu) uváděných v technických listech a podložní PE fólie, přes kterou byly exponovány vzorky ve třetí a čtvrté etapě experimentu, s typickými emisními spektry střednětlakých Hg lamp (nedopovaná a dopovaná železem) [38]

Inhibitory samovolné předčasné polymerace

Radikálově polymerující materiály se pro delší skladování před použitím běžně stabilizují malým přídatkem derivátů chinonu, který působí jako lapač volných radikálů. Reakcí s volným radikálem, který by v systému vznikl předčasně (před expozicí UV záření), vytváří rezonančně stabilizovaný radikál, který je dále nereaktivní. V této experimentální práci byl použit komerčně dostupný a široce užívaný Irgastab UV22 (ISUV22 v tab. 2). Jedná se o roztok substituovaného chinonmethidu v propoxylovaném glyceroltriakrylátu. Vzhledem k tomu, že je dodáván v kapalné formě a je dobře mísitelný s dalšími komponentami, je vhodný pro použití k přípravě UV tvrditelných inkjetových inkoustů.

Kationtově polymerující materiály, a zejména jejich směsi s iniciátorem, lze pro delší skladování před použitím stabilizovat obdobně jako systémy radikálové, přídatkem látek inaktivujících iniciující částice – v tomto případě kationty. K tomu poslouží např. nukleofilní látka, která reaguje s předčasně vznikajícími kationty rychleji než funkční skupiny monomerů. V této práci byl použit triethanolamin (TEA v tab. 2), což je poměrně snadno dostupná látka.

Povrchově aktivní látka

Pro lepší smáčení skla a PE fólie experimentálními laky a inkousty byla při přípravě vzorků použita povrchově aktivní látka snižující povrchové napětí kapalných formulací. Z široké nabídky smáčedel a rozlivových činidel pro barvy a inkousty byla vybrána povrchově aktivní látka BYK UV 3570 (BYK3570 v tab. 2). Jedná se o 70% roztok polydimetylsiloxanu modifikovaného polyesterem obsahujícím akrylátové funkční skupiny v propoxylovaném neopentylglykoldiakrylátu. Tato neionogenní povrchově aktivní látka na bázi blokového kopolymeru je s ostatními složkami formulace dobře mísitelná, zlepšení rozlivu a smáčení substrátu snižuje množství defektů nanášených tenkých vrstev a díky akrylovým funkčním skupinám se během vytvrzení stává součástí polymerní sítě, čímž je zabráněno jeho uvolňování.

Pigmentová preparace

Přestože řada výrobců pigmentů nabízí své produkty i ve formě pigmentových preparací pro výrobu inkjetových inkoustů tím, že se zaměřují pouze na veliké trhy inkoustů na bázi vody a organických rozpouštědel, pigmentové preparace optimalizované pro výrobu UV tvrditelných inkjetových inkoustů na trhu k dostání nejsou. Například S. Villeneuve a kol. v článku [39] zmiňují experimentálně připravované pigmentové preparace renomovaným výrobcem pigmentů Ciba pro UV tvrditelné inkjetové inkousty, avšak nikdy se tyto preparace nestaly součástí obchodní nabídky výrobce. V krajním případě, po otestování mísitelnosti s ostatními složkami inkoustu, lze užít pigmentové preparace pro rozpouštědlové inkjetové inkousty.

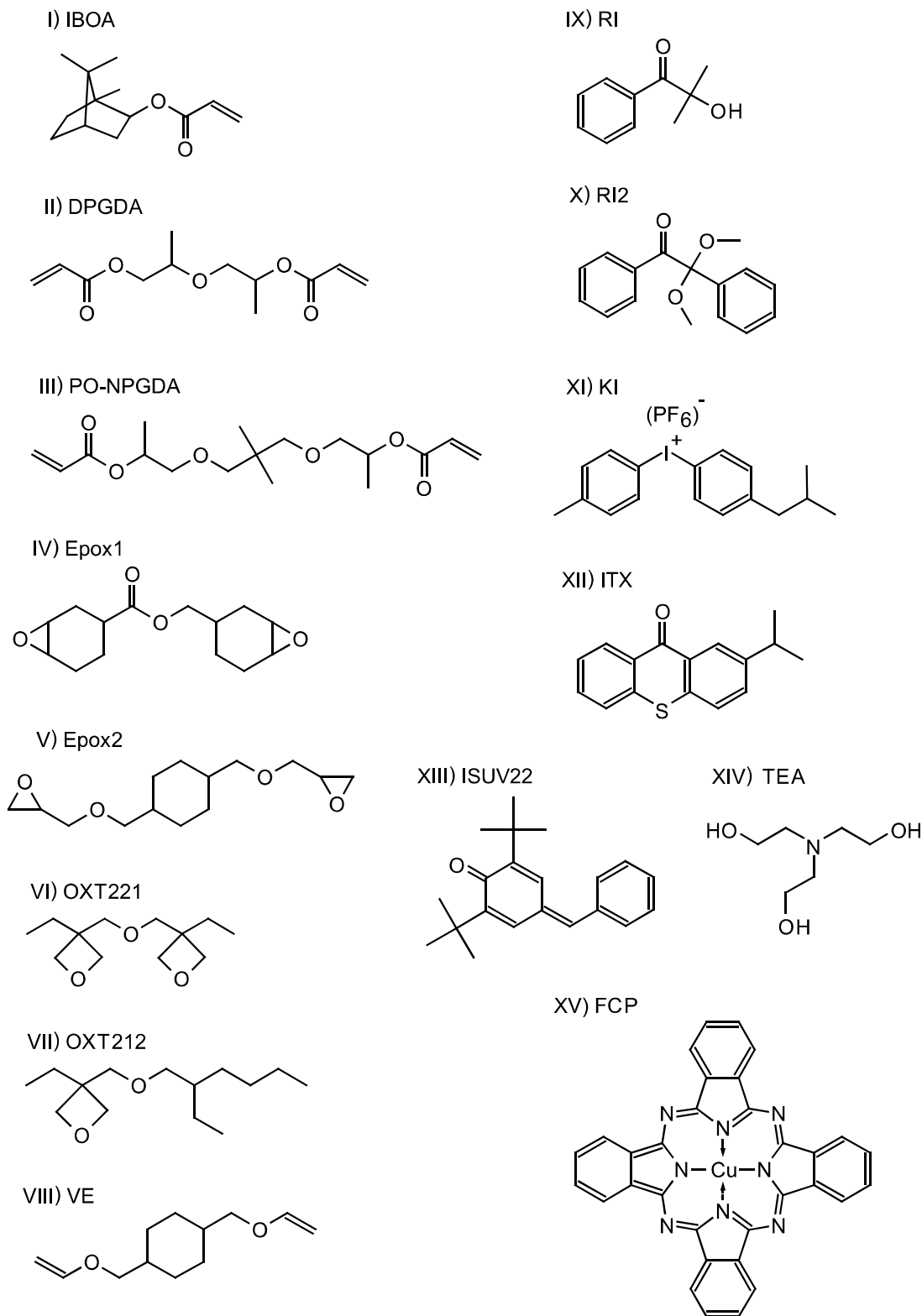
V práci byla použita připravená pigmentová preparace (dále označovaná FCPP) azurového pigmentu. Ta obsahuje pigmentové částice ftalocyaninu mědi, polymerní disperzant zabraňující shlukování pigmentových částic a ředidla snižující viskozitu a potlačující thixotropní tokové chování.

Tab. 1 Vlastnosti použitých monomerů a oligomeru (údaje uváděné výrobcí v technických listech)

CAS No.	Název	Zkratka	Obchodní název	Výrobce	Vzorec (obr. 11)	Molekulová hmotnost	Obsah	Funk- čnost	Vzhled	Viskozita [mPas]	Funkce
5888-33-5	isobornylakrylát	IBOA	SR 506D	Sartomer	I	208,3	> 99 %	1	bezbarvá kapalina	8 (25 °C)	radikálově polymerující monomer
57472-68-1	dipropylenglykoldiakrylát	DPGDA	SR 508	Sartomer	II	242,0	> 99 %	2	bezbarvá kapalina	10 (25 °C)	radikálově polymerující monomer
84170-74-1	propoxylovaný neopentylglykoldiakrylát	PO-NPGDA	SR 9003	Sartomer	III	328,0	~ 99 %	2	bezbarvá kapalina	15 (25 °C)	radikálově polymerující monomer
neuděleno	hypervětvěný polyesterakrylát	HPEA	CN 2302	Sartomer	neuve- den	neuedena	> 99 %	16	bezbarvá kapalina	300 (25 °C), 60 (60 °C)	radikálově polymerující oligomer
2386-87-0	3,4-epoxycyklohexylmethyl- 3,4-epoxycyklohexankarboxylát	Epox1	neueden	Sigma - Aldrich	IV	252,3	~ 85% směs s monoepoxydem a oligomerem	2	lehce nažloutlá kapalina	350 – 450 (25 °C)	kationtově polymerující monomer
14228-73-0	1,4-Cyklohexandimethanol- diglycidylether	Epox2	neueden	Sigma - Aldrich	V	256,3	~ 98 %, směs izomerů	2	bezbarvá kapalina	45 – 75 (25 °C)	kationtově polymerující monomer
18934-00-4	bis{[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl}ether	OXT221	OXT-221	Toagosei	VI	214,3	> 98 %	2	bezbarvá kapalina	13 (25 °C)	kationtově polymerující monomer
298695-60-0	3-ethyl-3-[(2-ethylhexyloxy) methyl]oxetan	OXT212	OXT-212	Toagosei	VII	228,4	> 95 %	1	bezbarvá kapalina	5 (25 °C)	kationtově polymerující monomer
17351-75-6	1,4-cyklohexandimethanol- divinylether	VE	neueden	Sigma - Aldrich	VIII	196,3	98 %, směs izomerů	2	bezbarvá kapalina	neuedena, nizkoviskózní kapalina	radikálově i kationtově polymerující monomer

Tab. 2 Vlastnosti ostatních použitých materiálů (údaje uváděné výrobcí v technických listech)

CAS No.	Název	Zkratka	Obchodní název	Výrobce	Vzorec (obr. 11)	Molekulová hmotnost	Obsah	Vzhled	Viskozita [mPas]	Funkce
7473-98-5	2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-propan-1-on	RI	Darocur 1173	Ciba (nyní BASF)	IX	164,2	> 95 %	lehce nažloutlá kapalina	25 (20 °C)	radikálový fotoiniciátor
24650-42-8	2,2-dimethoxy-1,2-difenyloethan-1-on	RI2	Irgacure 651	Ciba (nyní BASF)	X	256,3	> 99 %	lehce nažloutlý krystalický prášek	neuveдена	radikálový fotoiniciátor
344562-80-7	iodonium, (4-methylfenyl) [4-(2-methylpropyl)fenyl] hexafluorofosfát(1-)	KI	Irgacure 250	Ciba (nyní BASF)	XI	496,2	75% roztok v propylenkarbonátu	hnědožlutá kapalina	2240 (20 °C)	kationtový fotoiniciátor
5495-84-1 a 83846-86-0	isopropylthioxanthon	ITX	Darocur ITX	Ciba (nyní BASF)	XII	254,3	> 98 %, směs 2-isopropylthioxanthonu a 4-isopropylthioxanthonu	žlutý prášek	neuveдена	senzibilizátor kationtového fotoiniciátoru
7078-98-0	2,6-di-tert-butyl-4-benzylidene-cyklohexa-2,5-dienon	ISUV22	Irgastab UV22	Ciba (nyní BASF)	XIII	294,4	10 – 25% roztok v propoxylovaném glyceroltriakrylátu	hnědožlutá kapalina	neuveдена, viskózní kapalina	inhibitor předčasné radikálové polymerace
102-71-6	triethanolamin	TEA	neuveđen	Sigma - Aldrich	XIV	149,2	> 99 %	bezbarvá kapalina	921 (20 °C)	inhibitor předčasné kationtové polymerace
neuděleno	polydimethylsiloxan modifikovaný akrylovaným polyesterem	BYK3570	BYK UV 3570	BYK-Chemie	neuveđen	neuveдена	70% roztok v PO-NPGDA	žlutá kapalina	neuveдена, viskózní kapalina	povrchově aktivní látka s polymerizovatelnými funkčními skupinami
147-14-8	ftalocyanin mědi (C.I. Pigment blue 15:3)	FCP	Versálová modř LBS	Synthesia	XV	576,1	~ 95 %	tmavě modrý prášek	neuveдена	pigment
neuděleno	polyesterový blokový kopolymer s bazickými skupinami afinitními k pigmentu	BYK2150	Disperbyk 2150	BYK-Chemie	neuveđen	neuveдена	52% roztok v methoxy-propylacetátu	žlutá kapalina	neuveдена, viskózní kapalina	polymerní disperzant stericky stabilizující suspenzi pigmentových částic
112-30-1	1-dekanol	PrAL	neuveđen	neuveđen	C ₁₀ H ₂₂ O	158,3	neuveđen	bezbarvá kapalina	neuveдена	primární alkohol
75-85-4	2-methyl-2-butanol	TeAL	neuveđen	neuveđen	C ₅ H ₁₂ O	88,2	neuveđen	bezbarvá kapalina	neuveдена	terciární alkohol



Obr. 11 Vzorke použitých materiálů; jejich vlastnosti a funkce jsou uvedeny v tab. 1 a 2

Pigmentová preparace byla připravena ve spolupráci s firmou Synthesia mletím azurového ftalocyaninového prášku v perlovém mlýně za mokra ve směsi polymerního disperzantu a akrylátových monomerů. Jako disperzant byl použit Disperbyk 2150, který je určen pro použití v systémech obsahující organická rozpouštědla. Pro účely zpracování v perlovém mlýnu byla viskozita snížena přidávkou akrylátových monomerů IBOA a PO-NPGDA. Aby se při intenzivním mechanickém a tepelném

namáhání v perlovém mlýně předešlo případné předčasné polymeraci, byl přidán inhibitor radikálové polymerace Irgastab UV22. Pigmentová preparace po několika týdnech sedimentuje (na hladině se vytvoří vrstva čiré kapaliny), avšak disperzant účinně brání shlukování pigmentových částic, takže po rozmíchání lze pigmentovou preparaci použít k přípravě vzorků inkoustu i k tisku inkjetovou hlavou. Vlastnosti složek pigmentové preparace jsou uvedeny v tab. 1 a 2, složení pigmentové preparace je uvedeno v tab. 3. Postup přípravy pigmentové preparace je popsán v práci [36]. Pigmentová preparace vykazuje pseudoplastické tokové chování s mezí toku; limitní viskozita při nekonečně velké smykové rychlosti byla v práci [36] stanovena extrapolací pomocí Cassonova modelu na 26,1 mPas při 25 °C a 25,4 mPas při 40 °C .

Tab. 3 Složení pigmentové preparace (FCPP); vlastnosti složek jsou uvedeny v tab. 1 a 2

Složky pigmentové preparace	Funkce	Hm. %
FCP	pigment	15
BYK2150	polymerní disperzant stericky stabilizující suspenzi pigmentových částic	3,5
IBOA	reaktivní ředidlo	40,7
PO-NPGDA	reaktivní ředidlo	40,7
ISUV22	inhibitor předčasné polymerace	0,1

UV zářením vytvrzovaný inkjetový inkoust Svang

Pro porovnání některých studovaných vlastností experimentálních laků a inkoustů (tokové vlastnosti, protažení před popraskáním a tvrdost) byly změřeny vlastnosti stejným způsobem připravených vrstev komerčně dodávaného radikálově polymerujícího inkoustu Svang – cyan (dodavatel Grapo, výrobce TechInk), který obsahuje azurový pigment. Složení inkoustů výrobce blíže neuvádí. Tento inkoust je určen pro velkoformátové tiskové stroje Octopus a Manta firmy Grapo, které jsou vybaveny tiskovými hlavami z typové řady Xaar XJ500.

Tiskové substráty

Inkjetový tisk je bezkontaktní tisková technologie, která umožňuje potiskovat jakékoliv ploché substráty i s nerovnostmi povrchu do výšky několika mm. Při výběru tiskového substrátu musí být také zohledněn proces interakce inkoustu se substrátem (rozliv, zapíjení) a jeho vliv na kvalitu tisku a adhezi vytvrzeného tisku k substrátu. Při tisku inkousty vytvrzovanými UV zářením je vhodné, aby inkoust vytvářel na povrchu potiskovaného materiálu rovnoměrnou tenkou vrstvu snadno přístupnou pro UV záření namísto zapíjení pod povrch materiálu, kde je intenzita záření snížena a nemusí dojít k vytvrzení inkoustu.

Při tiskových testech byly jako tiskové substráty použity materiály s rozdílnými vlastnostmi, jako například neporézní ohebné syntetické folie, hliníková folie, pevné sklo a plast, porézní natírané papíry a textilie. Označení a základní vlastnosti použitých tiskových substrátů jsou shrnuty v tab. 4.

Další údaje o vlastnostech povrchu (drsnost, volná povrchová energie) použitých polymerních fólií (PE, PP, PET) uvádí J. Hejduk v dizertační práci [40].

Tab. 4 Použité tiskové substráty

Označení	Materiál	Vlastnosti	Vzhled
PE fólie	polyethylen	tloušťka: 60 μm plošná hmotnost: 52 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	průhledná fólie
PP fólie	polypropylen	tloušťka: 30 μm plošná hmotnost: 32 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	průhledná fólie
PET fólie	polyethylentereftalát	tloušťka: 12 μm plošná hmotnost: 16 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	průhledná fólie
Oracal (print vinyl, permanent)	polyvinylchlorid	tloušťka: 100 μm	bílá neprůhledná lesklá samolepící fólie
Al fólie	hliníková fólie (alobal)	tloušťka: 11 μm	lesklá strana běžné kuchyňské Al fólie
PVC	polyvinylchlorid	tloušťka: 4 mm	bílá matná plastová deska
sklo	běžné sodné sklo	tloušťka: 5 mm	čirá hladká skleněná tabulka
Synaps	matně natíraný syntetický polyesterový papír	plošná hmotnost: 110 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	bílý matný papír
CoreGloss	3 krát leskle natíraný papír	plošná hmotnost: 130 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	bílý lesklý papír
textil	80% bavlna, 20% PES	neuvezeny	oděvní bavlněná textilie

PE fólie byla dále použita jako podložní materiál pro nanášení a vytvrzování tenkých vrstev při studiu fotopolymerace a mechanických vlastností laků a inkoustů. Tato fólie byla z vnější strany návinu role viditelně hladší a lesklejší, což se projevilo na adhezi vrstev experimentálních laků. Vytvrzené vrstvy bylo možné z podložní fólie sloupnout, čehož bylo využito při přípravě některých vzorků. Adheze vytvrzených vrstev laků či inkoustů k drsnějšímu a matnějšímu povrchu PE fólie z vnitřní strany návinu role byla podstatně větší.

4.2 Postup experimentálních prací

Zkoumané systémy (bezpigmentové laky a pigmentové inkousty) sestávaly ze směsi radikálově polymerujících monomerů a oligomeru (tzv. radikálové formulace, zkráceně RF), fotoiniciátoru pro radikálovou polymeraci, směsi kationtově polymerujících monomerů (tzv. kationtové formulace, zkráceně KF), fotoiniciátoru pro kationtovou polymeraci, inhibitorů předčasné polymerace obou typů a povrchově aktivní látky a v jednom případě i monomeru schopného obou typů polymerace. Azurový inkoust byl připraven přidávkem pigmentové preparace, připravené mletím pigmentového prášku v perlovém mlýně za mokra ve směsi polymerního disperzantu a akrylátových monomerů.

Jak bylo zmíněno v úvodní část (kap. 2.3), souběžný průběh kationtové a radikálově polymerace je výhodný z hlediska vytvrzování tenkých vrstev nízkoviskózních inkoustů a laků za přístupu vzduchu. Kationtově polymerující složky zvýšením viskozity systému potlačí difuzi kyslíku z okolního prostředí a umožní nástup radikálově polymerace, která by jinak byla difundujícími molekulami

kyslíku inhibována. Synergický efekt souběžně probíhající radikálové a kationtové polymerace se ovšem může projevit jen tehdy, když k dostatečnému zvýšení viskozity kationtovou polymerací dojde před „vyčerpáním“ radikálového iniciátoru. Kationtově polymerující část systému musí být navržena tak, aby polymerovala dostatečně rychle. K urychlení kationtové polymerace dochází mimo jiné urychlením rozpadu iodoniového fotoiniciátoru redox reakcí s radikály, které vznikají rozpadem fotoiniciátoru pro radikálovou polymeraci (viz kapitola 2.4).

Experimentální práce proběhly v pěti etapách, které na sebe logicky navazovaly. Logickou strukturu práce shrnuje tab. 5.

Tab. 5 Etapy experimentální práce

Etapy experimentální práce	Cíl	Značení vzorků	Studované vlastnosti
1. etapa	formulace kationtově a radikálově polymerujícího pojivového systému s požadovanými tokovými vlastnostmi	výchozí radikálová formulace, výchozí a upravená kationtová formulace	měření tokových vlastností rheometrem
2. etapa	ověření vlivu vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace	tzv. ověřovací směsi (OS#1–OS#13) kationtové formulace (KF) a příslušných testovaných materiálů	stanovení stupně konverze polymerujících funkčních skupin pomocí FTIR spektroskopie v závislosti na délce expozice UV záření
3. etapa	sledování vlivu poměru radikálově a kationtově polymerujících složek, vlivu zpomalení kationtové polymerace a vlivu přídavku monomeru polymerujícího oběma typy polymerace na průběh fotoiniciované polymerace a na výsledné vlastnosti vytvrzených tenkých vrstev	tzv. experimentální laky: řada laků s různými poměry radikálově a kationtově polymerujících složek (EL#1–EL#6), lak s menším podílem kationtového fotoiniciátoru (EL#7), lak s vinyl etherem (EL#8)	měření tokových vlastností rheometrem, sledování polymerace pomocí FTIR spektrometrie, měření protažení a tvrdosti vytvrzených filmů, tiskové testy, ostatní zkoušené metody
4. etapa	příprava pigmentového inkoustu polymerujícího současně oběma typy polymerace	tzv. experimentální inkousty (EI#3, EI#3ITX)	měření tokových vlastností rheometrem, sledování polymerace pomocí FTIR spektrometrie, tiskové testy
5. etapa	test dlouhodobé tepelné stability kapalného laku obsahujícího složky polymerující oběma typy polymerace	tzv. experimentální lak pro sledování tepelné stability (EI#3T)	měření tokových vlastností rheometrem v závislosti na době dlouhodobé tepelné expozice

První etapa experimentálních prací byla věnována vyhledání vhodných materiálů a návrhu formulací reaktivních pojivových systémů. Při výběru materiálů se vycházelo mimo jiné z předchozích prací [36, 37] s UV tvrditelnými systémy pro inkjetový tisk na tomto pracovišti. Formulace studovaných pojivových systémů byly navrženy tak, aby i po přidání pigmentové preparace splňovaly požadavky na viskozitu inkoustu pro použití v laboratorním tiskovém stroji vybaveném tiskovou hlavou Xaar XJ500/80. Složení směsi radikálově polymerujících akrylátových monomerů a oligomeru (tzv. radikálová formulace – RF) bylo navrženo na základě osvědčeného složení inkoustů uvedeného v práci [36]. Tokové vlastnosti této směsi monomerů a oligomeru, bez přídavku pigmentu, fotoiniciátoru a aditiv, byly změřeny rheometrem. Složení směsi kationtově polymerujících monomerů

(tzv. kationtová formulace – KF) bylo navrženo na základě osvědčeného složení laků uvedeného v práci [37] a upraveno tak, aby viskozita kationtové formulace byla snížena na úroveň radikálové formulace. Zároveň bylo předpokládáno, že vzájemným smísením radikálové a kationtové formulace nedojde k výrazným změnám viskozity a že po přidavku pigmentové preparace dojde k nárůstu viskozity do požadovaných hodnot specifikovaných výrobcem použité tiskové hlavy. Složení těchto výchozích formulací a upravené kationtové formulace je uvedeno v tab. 6 na str. 57, jejich naměřené viskozitní křivky pak na obr. 17 na str. 58. Radikálové a kationtové formulace tvořící pojivový systém laků a inkoustů, studovaných v dalších etapách experimentu, byly připravovány podle složení výchozí radikálové a upravené kationtové formulace.

Ve druhé etapě experimentální práce bylo nutné ověřit, zda některé vybrané materiály (např. povrchově aktivní látka, pigmentová preparace), nebrání průběhu kationtové polymerace, zvolit vhodný typ epoxidového monomeru pro co nejrychlejší kopolymeraci s oxetany, ověřit možnost urychlení kationtové polymerace iniciované iodoniovou solí přidavkem radikálového fotoiniciátoru a zmapovat vliv koncentrace kationtového fotoiniciátoru na rychlost kationtové polymerace. Pomocí IR spektrometrie byl sledován vliv některých materiálů na rychlost fotopolymerace kationtové formulace. Takto byl otestován možný vliv dvou různých typů epoxidu (cykloalifatický na bázi cyklohexenoxidu a alifatický na bázi diglycidyletheru), dvou různých radikálových iniciátorů (α -hydroxyketony), vinyletheru, povrchově aktivní látky (neionogenní blokový kopolymer polydimethylsiloxanu s akrylátovými funkčními skupinami), pigmentové preparace (laboratorně připravena), přidavku nukleofilní komponenty (primární a terciární alkohol (PrAl a TeAl v tab. 2)) a vlivu koncentrace kationtového fotoiniciátoru (iodoniové soli). Pro různé doby osvětlení UV zářením byly naměřeny hodnoty dosaženého stupně konverze funkčních skupin monomerů tzv. ověřovacích směsí (OS) obsahujících KF a přidavek příslušného testovaného materiálu. Složení OS a výsledky sledování průběhu jejich kationtové polymerace jsou uvedeny v kapitole 4.4.2 na str. 58. Závěry vyplývající z těchto testů byly využity při návrhu složení experimentálních laků a inkoustů použitých při další experimentální práci.

Třetí etapa experimentální práce byla zaměřena na studium průběhu polymerace a vlastností směsí kationtově a radikálově polymerujících formulací (RF, KF). Pokusné směsi neobsahovaly barvotvorné složky, proto jsou dále označeny jako experimentální laky (EL). Řada experimentálních laků EL#1 až EL#6 sestávala ze směsí kationtově a radikálově polymerujících formulací v různém poměru (EL#2 až EL#5) a z laků obsahujících pouze kationtově (EL#1) či radikálově (EL#6) polymerující formulace. Další studované laky obsahovaly směs kationtově a radikálově polymerujících formulací v poměru 1:1 a snížené množství kationtového fotoiniciátoru (EL#7) pro sledování vlivu zpomalení kationtové polymerace či 15 hm. % přidavek vinyletheru schopného polymerovat oběma typy polymeračních reakcí (EL#8) pro sledování vlivu propojení obou typů polymerních sítí. Složení testovaných pokusných laků je uvedeno v kapitole 4.4.3 na str. 61.

Ve čtvrté etapě experimentální práce byl připraven experimentální inkoust (EI) obsahující pigmentovou preparaci, vytvrzovaný souběžně probíhající fotoiniciovanou radikálovou a kationtovou

polymerací. Tento inkoust byl připraven smícháním složek laku EL#3 s 15 hm. % pigmentové preparace při zachování stejných hmotnostních podílů fotoiniciátorů a aditiv a stejného poměru kationtově a radikálově polymerujících složek (1:1). Formulace inkoustu je uvedena v kapitole 4.4.4 pod označením EI#3. Takto připravený inkoust nebyl dostatečně reaktivní, pravděpodobně zejména díky absorpci určitého podílu energie dopadajícího UV záření. Účinnost fotoiniciátorového systému byla zvýšena přidávkem 1 hm. % fotosenzibilizátoru ITX do inkoustu EI#3, formulace je uvedena v kapitole 4.4.4 pod označením EI#3ITX.

V páté etapě byla testována tepelná stabilita kapalného laku obsahujícího radikálově i kationtově polymerující složky během dlouhodobého skladování. Výsledky byly porovnány s výsledky testů pouze kationtově polymerujících systémů podobného složení, které byly naměřeny stejným postupem a publikovány v článku [41]. Formulace testovaného laku je uvedena v kapitole 4.4.5 pod označením EL#3T.

4.3 Postupy přípravy a metody měření vlastností vzorků

4.3.1 Postup přípravy studovaných UV tvrditelných systémů

Jednotlivé komponenty studovaných pojivových systémů (RF a KF), tzv. ověřovacích směsí (OS), experimentálních laků (EL) a inkoustů (EI) byly podle navrženého složení naváženy do lékovek, ve kterých byly vzápětí smíchány, homogenizovány a uchovány. Viskózní komponenty bylo nutné odmíchat ode dna nerezovou špachtlí. Po té byly směsi homogenizovány 5 minut v ultrazvukové lázni. Komponenty v kapalné formě byly dobře mísitelné, komponenty v práškové formě (RI2, ITX) se ve směsi kapalných složek dobře rozpouštěly. V případě přídatku pigmentové preparace následovalo po rozmíchání špachtlí desetiminutové míchání pomocí míchadla s nastavením 2000 otáček za minutu.

Navržené složení studovaných pojivových směsí (radikálových a kationtových formulací), laků a inkoustů je spolu se skutečným složením, stanoveným ze zaznamenaných navážek, uváděno v kapitole s výsledky experimentů (kap. 4.4. na str. 56) v tabulkách vždy na začátku podkapitol s výsledky jednotlivých etap experimentální práce.

V první etapě experimentální práce byly studovány tokové vlastnosti připravených směsí akrylátových monomerů a oligomeru (tzv. výchozí radikálová formulace) a směsi epoxidového a oxetanových monomerů (tzv. výchozí a upravená kationtová formulace). Podle složení výchozí radikálové a upravené kationtové formulace byly v dalších etapách experimentu připravovány radikálové a kationtové formulace (RF1 – RF3 a KF0 – KF3 i KF0E2) tvořící pojivový systém studovaných laků a inkoustů.

Ve druhé etapě experimentální práce, kdy se ověřoval vliv různých materiálů na rychlost kationtové polymerace, byly předem připraveny směsi epoxidového a oxetanových monomerů, tzv.

kationtové formulace (zkráceně KF0, popř. KF0E2 obsahující alifatický epoxid). Každý ze série vzorků, tzv. ověřovacích směsí (OS), jejichž fotopolymerace byla sledována pomocí FTIR spektrometrie, byly připraveny smícháním KF0, popř. KF0E2, a přísady testovaného materiálu.

Ve třetí etapě experimentální práce byla předem připravena směs akrylátových monomerů a oligomeru, tzv. radikálová formulace (RF1), směs epoxidového a oxetanových monomerů, tzv. kationtová formulace (KF1) a tzv. zásobní roztok (ZR#0) odpovídající svým složením EL#7 bez směsí monomerů a oligomeru KF1 a RF1 (tzn. směs fotoiniciátorů, inhibitorů a povrchově aktivní látky v žádaném poměru a dostatečném množství). Po namíchání EL#7 bylo do ZR#0 přidáno příslušné množství kationtového fotoiniciátoru a vznikl tak zásobní roztok ZR#1, který odpovídal zastoupení fotoiniciátorů, inhibitorů a povrchově aktivní látky v ostatních experimentálních lacích. Příprava experimentálních laků se tak zjednodušila na navažování příslušných množství KF1, RF1 a ZR#0 pro EL#7 a ZR#1 pro ostatní experimentální laky.

Příprava experimentálních inkoustů (EI), ve čtvrté etapě experimentální práce, probíhala podobně. Radikálová a kationtová a formulace byly znovu připraveny v dostatečném množství s označením RF2 a KF2. Zásobní roztok ostatních složek inkoustu připravován nebyl, tyto složky byly naváženy přímo do lékovky pro inkoust EI#3. Inkoust EI#3ITX byl připraven přidáním příslušného množství ITX do vzorku inkoustu EI#3. Množství takto připraveného inkoustu stačilo pouze pro studium vytvrzování. Pro uskutečnění měření tokových vlastností a tiskových testů bylo připraveno další dostatečné množství experimentálního inkoustu označeného EI#3ITX2 ze znovu připravených pojivových směsí označených RF3 a KF3.

Příprava experimentálního laku pro sledování dlouhodobé tepelné stability, v páté etapě experimentální práce, probíhala zároveň s přípravou EI#3 z připravených pojivových směsí RF2 a KF2.

4.3.2 Měření tokových vlastností

Jelikož UV tvrditelné inkjetové inkousty jsou vícesložkové kapalně disperzní systémy obsahující směs monomerů, vyššemolekulárních oligomerů, polymerního disperzantu a pevných pigmentových částic, lze předpokládat neneutonské tokové chování. Pigmentové disperze jsou obvykle pseudoplastické kapaliny, jejichž dynamická viskozita s rostoucí smykovou rychlostí klesá [36]. Tokové chování akrylátových monomerů je také mírně pseudoplastické [36], tokové chování oxetanových monomerů je mírně dilatantní [37], avšak díky nízké molekulové hmotnosti není odchylka od newtonského chování výrazná. Výsledné tokové vlastnosti inkjetových inkoustů a laků jsou ovlivněny zastoupením jednotlivých komponent.

Měření tokového chování rheometrem probíhá v určitém omezeném rozsahu smykových rychlostí ($< 3500 \text{ s}^{-1}$). Během procesu inkjetového tisku je však inkoust nárazově namáhán při smykových rychlostech přesahujících hodnotu 10^4 s^{-1} . Pro popis tokového chování inkoustu za takových podmínek je nutné užít speciální rheometr, nebo odhadnout tokové chování při vysokých smykových rychlostech

proložením tokové či viskozitní křivky, tj. závislosti tečného napětí resp. dynamické viskozity (neboli podílu smykového napětí a rychlosti) na smykové rychlosti, vhodnou matematickou funkcí (modelem) s asymptotou v nekonečnu a extrapolováním této funkce do nekonečně velikých smykových rychlostí (např. Cassonův model, či sigmoidální funkce, popsána níže). Takto bylo možné a účelné zpracovat naměřené viskozitní křivky experimentálních laků pro snadné porovnání tokového chování laků s různým složením či při studiu dlouhodobé tepelné stability. Tokové chování ostatních měřených vzorků je z důvodu odlišnosti charakteru průběhu viskozitních křivek od užitého matematického modelu (popsaného níže) prezentováno pouze ve formě viskozitních křivek.

Příprava vzorků

Pro měření viskozity nízkoviskózních vzorků se používá měřicí nástavec rheometru s uspořádáním „válec ve válci“ (DG43-Ti), do kterého se odměří předepsaný objem měřeného kapalného vzorku 14,5 ml. Vzorek přichází do kontaktu se stěnami nástavce i s okolním vzduchem, čímž vzniká možnost kontaminace vzorku prachem či nečistotami ze vzorků z předešlých měření. Při měření za zvýšené teploty vzniká možnost změny složení vzorku odpařením části nízkomolekulárních složek, či nechtěné oxidace složek vzdušným kyslíkem. Přestože měřicí nástavec byl při výměně vzorků pečlivě čištěn a použité látky jsou klasifikovány jako netěkavé a na vzduchu stabilní, nebyly vzorky po viskozitním měření už dále používány, aby se předešlo možnosti působení nekontrolovaných vlivů. To však představuje poměrně velkou spotřebu výchozích materiálů. Z úsporných důvodů bylo proto měření viskozity omezeno na nutné minimum.

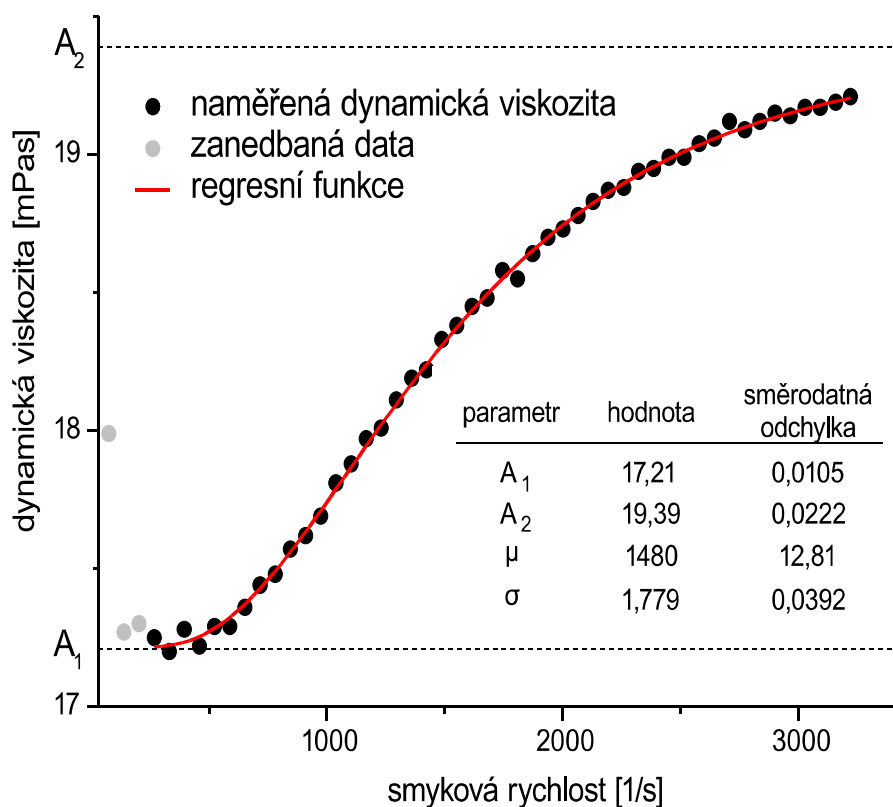
Postup měření

Tokové křivky popisující závislost smykového (tečného) napětí, kterým kapalina působí proti směru stříhové deformace, na smykové rychlosti této deformace byly naměřeny rotačním rheometrem Haake RotoVisco 1 s měřicím nástavcem geometrie válec ve válci DG43-Ti. Pro měření s tímto nástavcem je nutné použít objem kapalného vzorku nejméně 14,5 ml. Mírný přebytek vzorku (až ~2 ml) může přetéct do zásobníku v nástavci mimo oblast ovlivňující měření. Měření probíhalo v rozsahu smykových rychlostí od 75 do 3225 s⁻¹ při teplotách 23 °C (pokojová teplota) a 40 °C (předpokládaná teplota v tiskové hlavě).

Naměřená data vzorků, jejichž tokové chování bylo matematicky modelováno, byla zpracována ve formě viskozitních křivek (tj. závislostí dynamické viskozity na smykové rychlosti) v programu Origin. Při vizuálním zhodnocení naměřených viskozitních křivek byly odstraněny odlehle hodnoty a několik prvních rozkolísaných hodnot, které tento typ rheometru u nízkoviskózních systémů měří při nízkých smykových rychlostech nepřesně. Pomocí funkce nelineární regrese programu Origin byly viskozitní křivky měřených vzorků proloženy sigmoidální křivkou funkce lognormálního rozložení v kumulativním tvaru, kterou lze popsat rovnicí:

$$y = A_1 + \left((A_2 - A_1) \cdot \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erfc} \frac{-\ln\left(\frac{x}{\mu}\right)}{\sqrt{2} \cdot \sigma} \right) \quad (1)$$

kde y a x jsou závislá a nezávislá proměnná, A_1 a A_2 jsou dolní a horní asymptota, μ a σ jsou parametry pro polohu inflexního bodu na ose x a strmost křivky v inflexním bodě a erfc je doplňková chybová funkce. V případě matematického popisu viskozitní křivky touto funkcí je nezávisle proměnnou x smyková rychlost (1/s), závisle proměnnou y je příslušná dynamická viskozita (mPas) a horní asymptota odpovídá limitní viskozitě při nekonečně vysokých smykových rychlostech ($A_2 = \eta_\infty$; (mPas)). Optimální parametry regresní funkce byly nalezeny programem Origin iterativně se základním nastavením parametrů iterace. Proložení viskozitní křivky regresní funkcí (1) ilustruje obr. 12. Nelineární tokové chování experimentálních laků tak bylo charakterizováno číselnou hodnotou limitní viskozity při nekonečně vysoké smykové rychlosti η_∞ , která je zároveň odhadem jejich viskozity za podmínek, které v tiskové hlavě nastávají při vystřelování kapek z tiskových trysek.



Obr. 12 Ukázka proložení viskozitní křivky vzorku regresní funkcí (1) (vzorek EL#3 při 21°C)

4.3.3 Sledování průběhu polymerace pomocí FTIR

Technikou FTIR spektrometrie lze studovat absorpční spektra vzorků, která jsou ovlivněna zastoupením určitých funkčních skupin, projevujících se charakteristickými absorpčními pásy v infračervené oblasti. Intenzita těchto absorpčních pásů odpovídá koncentraci příslušných funkčních skupin. Průběh

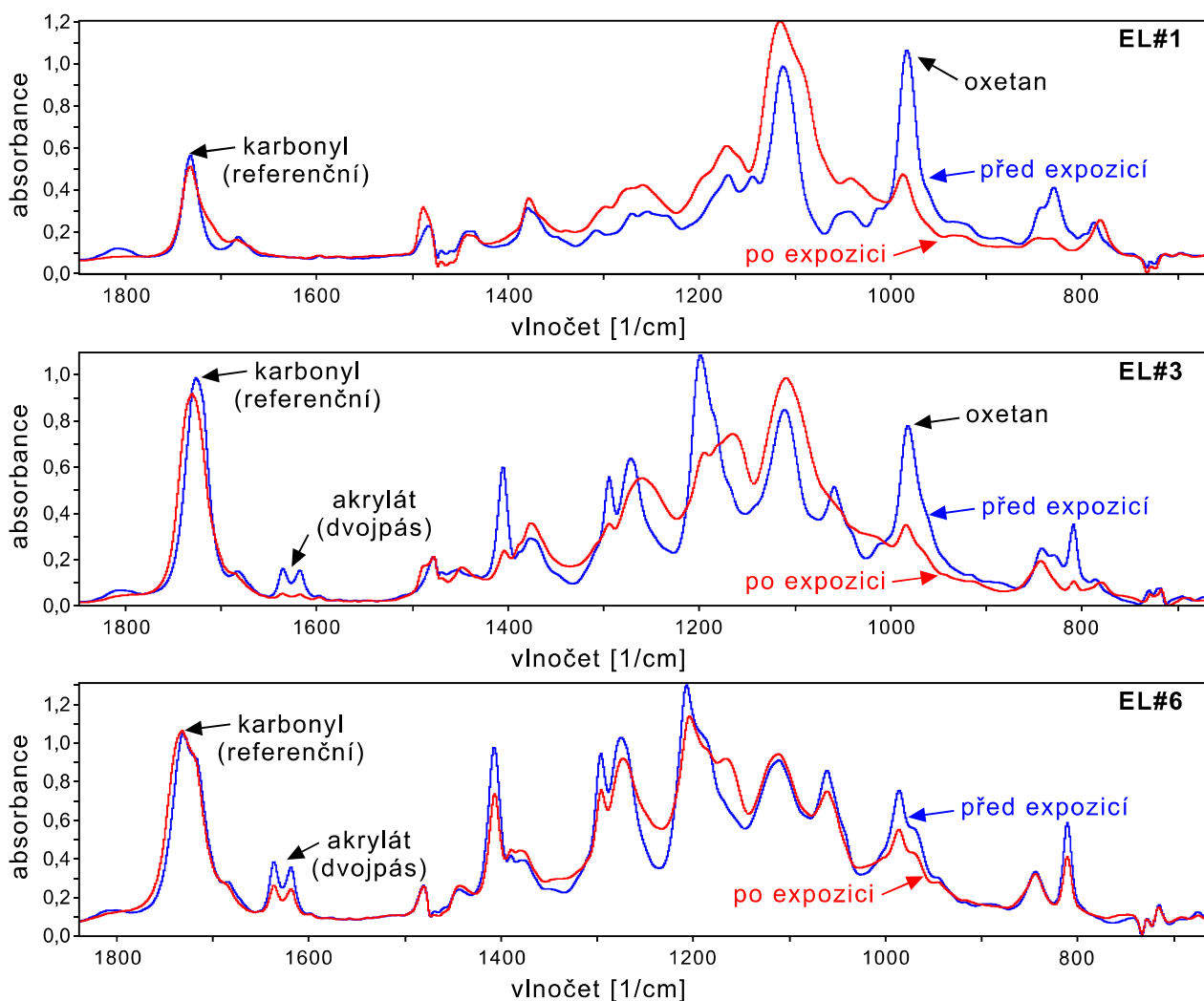
polymerace se projevuje úbytkem plochy absorpčních pásů doprovázející pokles koncentrace výchozích funkčních skupin účastnících se polymerace, potažmo nárůstem jiných absorpčních pásů odpovídajících strukturním skupinám atomů ve vznikajícím polymerním řetězci. V případě rychlých reakcí, jako je radikálová polymerace akrylátů, které probíhají rychleji než měření IR spektra běžným spektrometrem, lze porovnávat spektra před expozicí UV záření a po skončení polymerace a tak stanovit stupeň dosažené konverze. Průběh rychlých radikálových polymeračních reakcí, které terminují krátce po skončení expozice UV záření, lze nepřímo sledovat například rozdělením celkové expozice do kratších časových úseků, a záznamem spektra po každé expozici. Měření může být zkruseno v případě, že nástup polymerace po začátku expozice je opožděn, např. z důvodu inhibice polymerace rozpuštěným kyslíkem. Jinou možností, jak sledovat rychle probíhající polymeraci v diskretních časových úsecích, je použít pro každé měření nový vzorek a dobu expozice postupně prodlužovat. Nepřesnost opakováním expozice je tím vyloučena, každý vzorek je exponován pouze jednou, avšak jiná nepřesnost je zanesena opakovanou přípravou vzorku. Vytvrzování tenkých vrstev UV zářením je ovlivněno jejich tloušťkou, která by měla být u porovnávaných vzorků pokud možno stejná. Dále je pro tyto metody sledování průběhu polymerace nutné přesné řízení délky expozice a používání pouze stabilního zdroje UV záření.

Vzhledem k četnému překryvu absorpčních pásů mnoha složek systému, nebylo možné odečítat žádný z absorpčních pásů charakteristických pro epoxidovou funkční skupinu (např. 789 cm^{-1} [13]). Pro sledování průběhu kationtové polymerace byl odečítán pouze pás charakteristický pro oxetanovou funkční skupinu (980 cm^{-1} [23]). Při interpretaci výsledků je nutné brát zřetel na to, že konverze oxetanových skupin neodráží konverzi epoxidových skupin. Vzhledem k tomu, že se epoxidy považují za reaktivnější než oxetany, lze předpokládat, že vysoká konverze oxetanových skupin odpovídá také vysoké konverzi všech kationtově polymerujících složek.

Další měření však ukázala, že i absorpční pás charakteristický pro oxetanovou funkční skupinu, sledovaný při měření, se překrývá s méně výrazným absorpčním pásem, jehož úbytek souvisí s konverzí akrylátových funkčních skupin (viz obr. 13). Měření konverze oxetanových skupin je tím více zkruseno, čím více akrylátů je obsaženo ve sledovaném vzorku. Avšak pro účel potvrzení předpokladu urychlení akrylátové polymerace za přístupu vzduchu souběžně probíhající kationtovou polymerací je především podstatné sledovat průběh konverze akrylátových skupin, konverze oxetanových skupin je doplňující informací potvrzující současný průběh obou typů polymerace.

Příprava vzorků

Studium vlastností tenkých vrstev nízkoviskózních materiálů je problematické.. Snadno dochází k jejich roztékání, vzniku defektů, ale i stékání vlivem gravitace. Při vytvrzování tenkých vrstev UV zářením iniciovanou polymerací jsou výsledné vlastnosti, stejně jako výsledky spektrometrického měření, ovlivněny tloušťkou vrstvy. Ta se po nanesení rovnoměrné vrstvy nízkoviskózního nevytvrzeného materiálu na podložku mění díky toku kapaliny způsobeném jednak gravitací a také



Obr. 13 Typické průběhy IR absorpčních spekter před a po expozici v UV tunelu Miniterm kationtově polymerujícího laku (EL#1), směšného laku (EL#3) a radikálově polymerujícího laku (EL#6); (expozice EL#1 1 průchodem, EL#3 2 průchody, EL#6 4 průchody UV tunelem)

nerovnoměrnostmi volné povrchové energie podkladového materiálu způsobenými přítomností nečistot. Vzorky měřených materiálů byly proto připravovány nanášením na poměrně velkou plochu polyethylenové (PE) fólie z vnitřní strany návinnu role (viz str. 35). Spektrometricky bylo ověřeno, že PE fólie je transparentní jak pro UV, tak pro IR záření, v oblastech vlnových délek ve kterých absorbují fotoiniciátory a sledované funkční skupiny monomerů. Z ovrstvené fólie byl pro měření vybrán malý vzorek bez viditelných defektů. Před každým měřením byla pro přípravu vzorku nanesena nová vrstva. Měřený vzorek byl v kapalném stavu v kontaktu s podložní fólií pouze několik desítek sekund, tím nemohlo dojít k ovlivnění výsledků měření vsakováním nízkomolekulárních složek nanášených vzorků do podložní fólie.

Studované směsi, laky a inkousty byly na podkladovou PE fólii nanášeny ručně pomocí spirály nerezového drátu Sheen 1120/18/10. Tloušťka vrstvy po vytvrzení, měřená mechanickým mikrometrem, dosahovala hodnot asi 5 μm . Tloušťka vrstvy měřeného vzorku byla kontrolována sledováním výšky absorpčních pásů IR spekter při prvním měření před expozicí UV záření. Vzorky, jejichž výška

nejvyššího pásu byla mimo určený rozsah absorpčních 1,0–1,2 byly vyřazeny z experimentu a připraveny znovu. Při výpočtu konverze reagujících funkčních skupin byly malé rozdíly v tloušťce, ať už mezi vzorky, tak mezi jednotlivými měřeními, korigovány užitím vnitřního standardu.

Postup měření

Absorpční spektra v infračervené oblasti tenkých vrstev experimentálních vzorků byla naměřena spektrometrem Avatar 320 FT-IR (výrobce Nicolet) s nástavcem pro spekulární reflexi, umožňujícím měření vzorků v horizontální rovině, což bylo při studiu tenkých vrstev nízkoviskózních vzorků nezbytné. Přístroj měří absorpční spektra ve střední oblasti IR (4000–400 cm⁻¹) s nastaveným rozlišením 2 cm⁻¹ a počtem opakování snímání 32. Naměřená absorpční spektra byla zpracována a vyhodnocena v programu Omnic ver. 5.2a, který je součástí programového vybavení přístroje. Měření transparentní vzorek byl na nástavci spektrometru překryt odraznou plochou z hliníkové fólie pro zpětný odraz paprsku IR záření na detektor přístroje, tudíž paprsek procházel vrstvou vzorku dvakrát. Po změření absorpčního spektra byla reflexní vrstva odstraněna, aby nepřekážela při expozici vzorku UV záření.

Vzorky pro sledování vlivu vybraných materiálů na kationtovou polymeraci KF, ve druhé etapě experimentální práce, byly exponovány s využitím stolního zdroje UV záření Green Spot (výrobce UV Source) osazeného vysokotlakou rtuťovou výbojkou (výkon 100 W) a vybaveného světlovodem o průměru 5 mm naplněný kapalinou propustnou pro UV záření a závěrkou umožňující nastavit délku expozice s přesností 0,05s. Pomocí světlovodu bylo možné vzorky exponovat přímo ve spektrometru. Tím, že vrstva vzorku na podložní PE fólii byla orientována směrem dolů, byla vrstva vzorku exponována přes PE fólii. UV-VIS spektrometrem Specord 210 (výrobce Analytik Jena) bylo ověřeno, že použitá PE fólie je pro UV záření dostatečně transparentní a výrazněji absorbuje pouze záření o vlnových délkách kratších než 230 nm. Pro sledování průběhu polymerace byly zvoleny tři různé expoziční časy (0,05; 0,1 a 0,4s). Z úbytku absorpčního pásu kolem vlnočtu 984 cm⁻¹, charakteristického pro oxetanovou skupinu, byl stanoven stupeň konverze po expozici UV záření. Vliv drobných odlišností tloušťky vzorků na odečítanou plochu absorpčních pásů byl korigován užitím tzv. vnitřního standardu – plochy absorpčního pásu při vlnočtu 1730 cm⁻¹, charakteristického pro karbonylovou skupinu, která není polymerací ovlivněna. Výpočet stupně konverze po expozici UV záření α_e byl prováděn podle rovnice:

$$\alpha_e = \frac{\frac{A_0 - A_e}{R_0 - R_e}}{\frac{A_0}{R_0}} \quad (2)$$

kde A_0 a R_0 jsou plochy absorpčních pásů charakteristických pro oxetanové skupiny a referenční karbonylové skupiny před expozicí a A_e a R_e jsou plochy těchto pásů po expozici. Průměrné hodnoty stupně konverze byly stanoveny z nejméně tří měření pro každý expoziční čas a vyneseny do grafu

jako závislost stupně konverze vzorku na dávce ozáření. Hodnoty dávky ozáření odpovídající příslušným expozičním časům byly naměřeny radiometrem UV-Integrator (výrobce UV-technik; spektrální citlivost 250–410 nm; max. 365 nm). Výsledky měření druhé části experimentální práce jsou uvedeny v tab. 8 v kapitole 4.4.2 na str. 59.

Ve třetí a čtvrté etapě experimentální práce byly vzorky studovaných laků a inkoustů exponovány ve vytvrzovacím tunelu Miniterm UV 220 Super (zkráceně UV tunel, výrobce Aeroterm), používaném pro vytvrzování UV záření tvrditelných barev při sítotisku, vybaveným střednětlakou rtuťovou výbojkou (typické spektrální složení UV záření nedopované Hg lampy je uvedeno na obr. 10 na str. 29) s lineárním výkonem 60 W/cm, která má v oblasti krátkých vlnových délek (kolem 250 nm), oproti vysokotlaké výbojce ve zdroji UV záření Green Spot, větší vyzařovací výkon. V praxi se k vytvrzování inkoustů v inkjetových tiskových strojích užívají střednětlaké rtuťové výbojky zejména z důvodu snadné dostupnosti lamp s vysokým výkonem odpovídajícím požadovanému výkonu tiskového stroje. Při expozici v UV tunelu byl vzorek umístěn v horizontální poloze na transportní pás do jednoduchého držáku, který při průjezdu tunelem zabraňoval pohybu vzorku vůči pásu a díky černému pozadí zamezoval zpětnému odrazu UV záření. Vzorky byly exponovány přes PE podložní vrstvu, čímž se dosáhlo toho, že vzorky vrstev zakryté PE fólií z obou stran (polymerující bez přístupu vzduchu) byly exponovány stejnou dávkou ozáření jako vzorky nezakryté (polymerující za přístupu vzduchu) a výsledky měření bylo možné mezi sebou porovnat. Dávka ozáření vzorku při průchodu UV tunelem je, za předpokladu konstantního výkonu lampy, určena rychlostí posunu transportního pásu. Rychlost posunu pásu je nastavitelná, avšak není regulována zpětnovazebným obvodem a nekontrolovaně kolísá. Proto bylo nutné dávku ozáření vzorku měřit radiometrem při každé expozici. Ruční regulací rychlosti posunu pásu byla hodnota ozáření udržována v rozmezí 168–182 mJ·cm⁻², tudíž jednomu průchodu UV tunelem odpovídá průměrná dávka ozáření 175 mJ·cm⁻². Přitom bylo experimentálně ověřeno, že nestabilita dávky ozáření v rámci tohoto intervalu naměřené hodnoty stupně konverze výrazně neovlivňuje.

Průběh polymerace byl sledován měřením absorpčních spekter vzorku před a po několika průchodech UV tunelem. Z úbytku plochy dubletu absorpčních pásů při vlnočtu 1637 cm⁻¹ a 1619 cm⁻¹, charakteristického pro dvojnou vazbu akrylátové funkční skupiny, a pásu při vlnočtu 984 cm⁻¹, charakteristického pro oxetanovou skupinu, byly stanoveny stupně konverze po každém průchodu stejným způsobem, jako ve druhé části experimentální práce, podle rovnice (2). Příklady absorpčních spekter před a po expozici kationtově polymerujícího laku (EL#1), směsného laku (EL#3) a radikálově polymerujícího laku (EL#6) jsou uvedeny na obr. 13. Pro každý počet průchodů byla stanovena průměrná hodnota konverze nejméně ze tří měření a vynesena do grafu jako závislost stupně konverze na počtu průchodů UV tunelem. Výsledky studie fotopolymerace experimentálních laků a inkoustů pomocí FTIR spektrometrie ve třetí a čtvrté části experimentu jsou uvedeny v příslušných kapitolách 4.4.3 na str. 61 a 4.4.4 na str. 72.

4.3.4 Protážení vytvrzených filmů před popraskáním

Aplikace UV vytvrzovaných inkoustů na ohebné a pružné substráty vyžaduje, aby byl vytvrzený film schopen deformace protažením bez porušení soudržnosti a přilnavosti filmu k substrátu. Schopnost takové deformace polymerního filmu je dána možností přeuspořádání polymerních řetězců (elasticky aktivních segmentů a uzlů) a je ovlivněna stupněm zesílení materiálu. Předpokládá se, že při vzniku interpenetrujících polymerních sítí dochází díky větším vzdálenostem polymerních řetězců stejné polymerní sítě k menší míře zesílení a vzniku delších elasticky aktivních segmentů, čímž vzniká pružnější materiál, než v případě vzniku polymerní sítě jednoho typu. Mezní relativní deformaci vzorků v tahu (tažnost) lze měřit pomocí trhacího zařízení (dynamometru) užívaného k měření materiálových vlastností různých materiálů.

Tahové zkoušky polymerních materiálů se běžně na trhacím zařízení provádí na vzorcích ve formě odlévaných tělísek s průřezem v řádech desítek až stovek mm². V případě záření vytvrzovaných systémů určených pro aplikaci v tenké vrstvě není příprava takového tělíska možná. Příprava tenkých polymerních filmů například odloupením vytvrzené vrstvy z podložky s uzavřeným povrchem je problematická díky značné adhezi filmů k podložce a vzniku prasklin a defektů při jejich odlupování. Měření proto byla provedena se vzorky tenkých polymerních vrstev nanesených na substrát s mnohonásobně větší tažností. Při deformaci takových vzorků v tahu se popraskání studované nanesené vrstvy projeví na průběhu záznamu silového zatížení. Aby tato měřená změna způsobená popraskáním studovaného filmu byla co nejvýraznější, byly nanášeny relativně silné vrstvy (~20 μm), výrazně silnější než jaké se vytvářejí při inkjetovém tisku. Tloušťky vrstev UV tvrditelného inkoustu běžného výtisku se pohybují v řádech jednotek μm a sestávají z tiskových bodů nanesených na sebe mokrá do suché v několika průchodech. Z toho vyplývají poněkud odlišné mechanické vlastnosti (lze předpokládat větší tažnost a menší pevnost). Provedené měření však posloužilo k porovnání materiálových vlastností studovaných laků a inkoustů.

Příprava vzorků

Na PE fólii z vnitřní strany návinnu role (viz str. 35), byly v příčném směru ke směru výroby fólie nanesené tenké vrstvy experimentálních laků a inkoustů pomocí ovrstvovacího zařízení Elcometer 4340 (výrobce Elcometer) nerezovou spirálou pro přípravu vrstev o tloušťce 20 μm při nastavení maximální rychlosti posunu spirály (10 cm/s). Hned po nanesení byly vrstvy vytvrzeny dvěma průchody UV tunelem (viz str. 45), což odpovídá průměrné dávce ozáření asi 355 mJ·cm⁻². Dávka ozáření zdrojem UV záření byla při každém průchodu souběžně měřena radiometrem UV-Integrator (viz str. 45) a její hodnota se nacházela v intervalu 172–183 mJ·cm⁻². Pouze v případě radikálově polymerujícího laku EL#6, kde výrazná inhibice polymerace vzdušným kyslíkem znemožňovala úplné povrchové vytvrzení, byly vzorky vytvrzeny čtyřmi průchody UV tunelem (asi 710 mJ·cm⁻²). Podsvícení vzorků přes transparentní podložní PE fólie bylo zamezeno černou podložkou na transportním pásu UV tunelu. Tloušťka ovrstvené PE fólie naměřená mechanickým tloušťkoměrem byla kolem

50 μm , po odečtení tloušťky podložní PE fólie 30 μm (viz tab. 4) připadá na tloušťku nanesené vrstvy laku 20 μm . Ovrstvené fólie byly ve střední části nařezány ostrým skalpelem na skleněné podložce příčně ke směru nátahu na 5 mm široké proužky tak, aby při řezání nedošlo k popraskání polymerního filmu. Proužky bez defektů polymerního filmu byly vybrány pro měření. Délka proužků byla vždy větší než 8 cm.

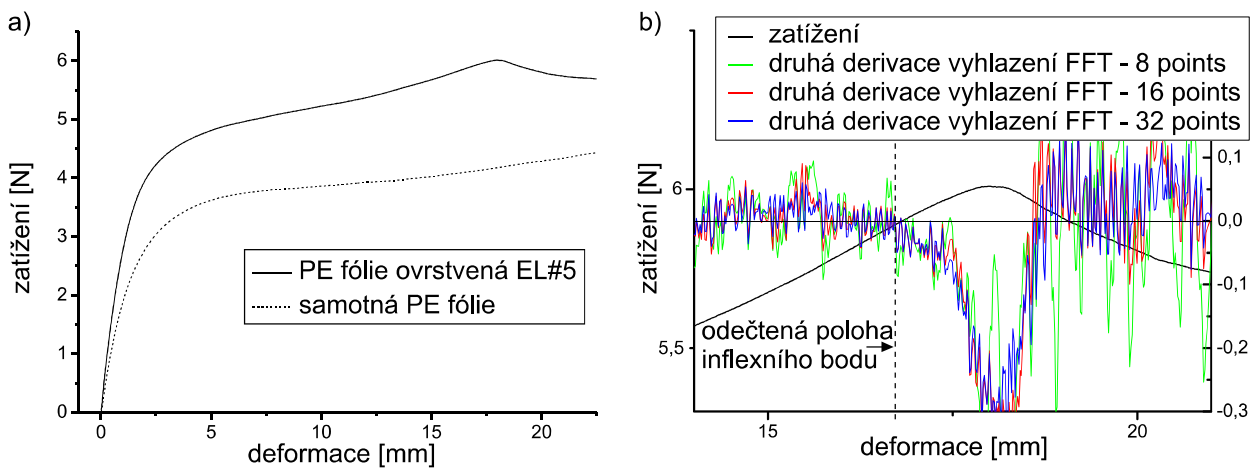
Postup měření

Na univerzální trhačí stroj (dynamometr) Instron 1122 (výrobce Instron) byla nainstalována hlava pro měření zatížení do 20 N. V řídicím programu Bluehill verze 2.7 byla nastavena měřicí metoda pro testování tažnosti a nadefinovány podmínky měření: rychlost deformace vzorku 10 mm/min, šířka vzorku 5 mm, délka vzorku 50 mm, tloušťka vzorku 50 μm . Pomocí funkce řídicího programu „korekce průřezu“ bylo zajištěno, že hodnota deformace vzorku byla odečítána až od bodu nenulového zatížení. Po upnutí proužku fólie s nanesenou polymerní vrstvou do kleští přístroje bylo zahájeno měření tahové křivky (silové zatížení vzorku v závislosti na jeho deformaci). Vzorek byl deformován definovanou rychlostí a přitom bylo zaznamenáváno silové zatížení působící na vzorek a velikost deformace vzorku, tzv. tahová křivka. Měření bylo ukončeno po pouhým okem pozorovatelném rozpraskání filmu měřeného vzorku. První praskliny filmu se projeví poklesem strmosti tahové křivky, po rozšíření prasklin přes celou šíři vzorku hodnota naměřeného zatížení s rostoucí deformací klesala. Typické průběhy tahových křivek PE fólie s nanesenou vrstvou testovaného vzorku a PE fólie samotné jsou na obr 14a.

Jelikož program Bluehill pro zpracování dat naměřených přístrojem Instron 1122 dokázal automaticky najít pouze maximum tahové křivky, kdy je měřený film již rozpraskaný, bylo nutné naměřená data vyhodnotit v jiném programu. Vznik prvních prasklin, projevující se poklesem strmosti tahové křivky, lze popsat jako inflexní bod tahové křivky, kde průběh druhé derivace tahové křivky přechází do záporných hodnot. Měřená data jsou obvykle zatížena chybami (šumem), které způsobují komplikovaný průběh derivací tahové křivky vzorku a znemožňují jednoznačné stanovení inflexního bodu tahové křivky.

Naměřená data byla z programu Bluehill vyexportována do souborů formátu CSV, které obsahovaly záznam průběhu zatížení a deformace vzorku. Další zpracování dat bylo provedeno v programu Origin verze 8.5. Vyhlazením průběhu grafu tahové křivky pomocí funkce „Smoothing - FFT filter“ (filtr potlačující vysokofrekvenční šum, tzv. dolní propust', na principu rychlé Fourierovy transformace), při nastavení parametru „Number of points“ (představující prahovou frekvenci) na hodnoty 8, 16 a 32 byly získány 3 různě vyhlazené průběhy. Pomocí funkce „Differentiate“ byly vypočítány druhé derivace vyhlazených křivek a spolu s původní tahovou křivkou vyneseny do společného grafu. Čím více jsou data vyhlazena (větší hodnoty „Number of points“), tím zřetelněji lze z průběhu druhé derivace odečíst inflexní bod tahové křivky vzorku, avšak s menší přesností. Při nastavení vyšších hodnot parametru „Number of points“ je větším vyhlazením tahové křivky

poloha inflexního bodu více zkruslena průběhem vyhlazované křivky v jeho širším okolí. Oblast výskytu hledaného inflexního bodu byla nalezena z průběhu druhé derivace nejvíce vyhlazené křivky (parametr FFT filtru „Number of points“ = 32). Přesná poloha inflexního bodu byla určena na základě druhé derivace středně vyhlazené křivky (parametr FFT filtru „Number of points“ = 16) a ověřena průběhem druhé derivace nejméně vyhlazených dat (parametr FFT filtru „Number of points“ = 8). Stanovení polohy inflexního bodu naměřené tahové křivky odpovídajícího počátku praskání naneseného polymerního filmu ilustruje obr. 14b. Výsledky měření jsou shrnuty v kapitole 4.4.3 v tab. 13 na str. 68, kde jsou uvedeny hodnoty relativní deformace stanovené z naměřených hodnot deformace dělením skutečnou délkou vzorku po korekci průvěsu. Z důvodů odlišného tvaru tahových křivek neovrstvené PE fólie byly při jejich měření odečteny hodnoty deformace při maximálním zatížení vzorku, po kterém následovalo jeho přetržení.



Obr. 14 Typický průběh tahové křivky PE fólie ovrstvené lakem EL#5; a) v porovnání s tahovou křivkou neovrstvené PE fólie; b) ukázka grafů druhých derivací různě vyhlazené tahové křivky vzorku použitých ke stanovení inflexního bodu tahové křivky odpovídajícího deformaci při popraskání vytvrzené vrstvy laku

4.3.5 Tvrdost vytvrzených filmů

Jedním z požadovaných vlastností výtisků je dobrá odolnost proti mechanickému poškození, jako je oděr nebo poškrábání vytvrzeného tisku, ke kterému může dojít během dalšího zpracování nebo používání konečným uživatelem. Mechanická odolnost polymerních materiálů přímo souvisí s jejich tvrdostí, která je důsledkem vysoké hustoty zesílení materiálu. Jeden ze způsobů měření tvrdosti polymerních materiálů je založen na sledování útlumu pohybu kyvadla zavěšeného na ocelových kuličkách spočívajících na měřeném materiálu (např. metoda měření tvrdosti Persoz). Čím více se kuličky boří do povrchu materiálu tím více je pohyb kyvadla brzděn. Výsledek měření je udáván jako počet kmitů nebo čas, za který se výchylka zmenší v definovaném rozsahu, který lze popřípadě vztáhnout k hodnotám naměřeným na standardním povrchu (skleněný standard).

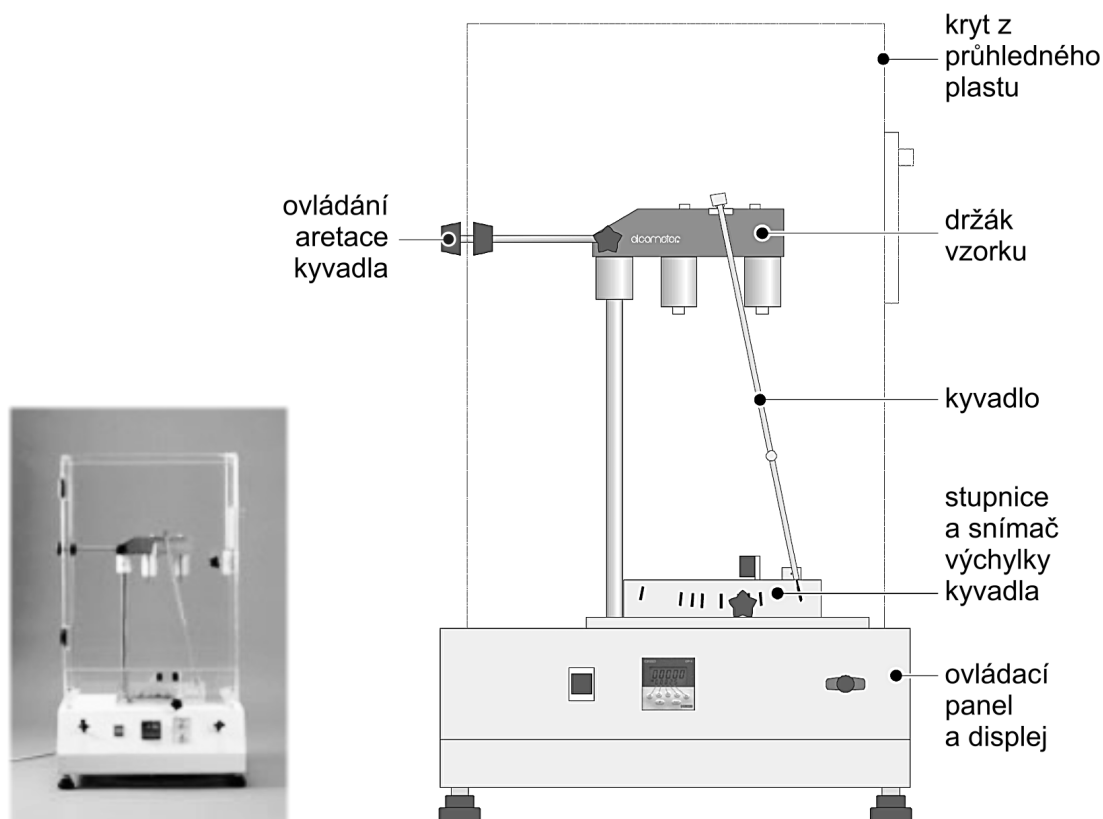
Příprava vzorků

Normou doporučená síla vrstvy testovaného materiálu pro měření je 40 μm . Proto na podložní skleněné tabulky o rozměrech 10 \times 20 cm a tloušťce 5 mm byly nanесeny a vytvrzeny postupně dvě vrstvy laku. Nanášení bylo provedeno pomocí motorizovaného nanášecího zařízení Elcometer 4340 nerezovou spirálou pro přípravu vrstev o tloušťce 20 μm při nastavení maximální rychlosti posunu spirály (10 cm/s). Hned po nanесení byla každá vrstva vytvrzena dvěma průchody UV tunelem (viz str. 45), což odpovídá průměrné dávce ozáření asi 354 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dávka ozáření zdrojem UV záření byla při každém průchodu souběžně měřena radiometrem UV-Integrator (viz str. 45). Jednomu průchodu UV tunelem odpovídala průměrná hodnota dávky ozáření 177 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pouze v případě radikálově polymerujícího laku EL#6, kde výrazná inhibice polymerace vzdušným kyslíkem zne-možňovala úplné povrchové vytvrzení, byly vzorky vytvrzeny čtyřmi průchody UV tunelem (asi 708 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Podsvícení vzorků přes transparentní skleněnou podložku bylo zamezeno černou podložkou na transportním pásu UV tunelu. Tloušťka takto připravených vytvrzených vrstev měřená mechanickým mikrometrem byla v rozmezí 36–43 μm .

Postup měření

Norma ISO 1522 (ASTM D4366) definuje měření tvrdosti kyvadlem metodou Persoz (angl. Persoz hardness) na přístroji vybaveném kyvadlem definovaných rozměrů a váhy jako počet kmitů, během kterých se sníží amplituda výchylky kyvadla z 12° na 4°. Nerezové kyvadlo o hmotnosti 500 g je zavěšeno na 2 ocelových kuličkách o průměru 8 mm, které při pohybu kyvadla vykonávají valivý pohyb po povrchu měřeného vzorku. Perioda kmitů je 1 s, naměřený počet kmitů tedy číselně odpovídá času v sekundách, jak také bývá výsledek někdy uváděn. Doba útlumu kyvadla na standardním skleněném povrchu je uváděna 430 \pm 10s a měří se vždy před měřením vzorků. Výsledek měření je ovlivňován okolní teplotou, relativní vlhkostí vzduchu, hladkostí povrchu a tloušťkou měřeného povrchu, proto je nutné podmínky měření zaznamenat a při porovnání výsledků různých měření k nim přihlížet. Čím tenčí je vrstva měřeného materiálu, tím je výsledek měření více ovlivněn vlastnostmi podložky. Doporučená tloušťka testované vrstvy polymerního materiálu je proto nejméně 40 μm .

Měření probíhalo v klimatizované místnosti za teploty 28 °C a relativní vlhkosti vzduchu 15 % na přístroji Elcometer 3034 (obr. 15) vybaveném kyvadlem pro měření metodou Persoz. Skleněná tabulka se vzorkem byla do přístroje vždy upevněna tak, aby se kuličky kyvadla pohybovaly po polymerní vrstvě v místech, kde nebyly pozorovatelné defekty. Měření každého vzorku bylo několikrát opakováno, průměr naměřených hodnot byl vztažen k hodnotě naměřené na standardní skleněné podložce. Výsledky měření jsou uvedeny v kapitole 4.4.3 v tab. 14 na str. 70.



Obr. 15 Příklad přístroje Elcometer 3034 pro měření tvrdosti materiálů metodou Persoz či König na principu sledování útlumu pohybu kyvadla

4.3.6 Tiskové testy

Teprve tiskové testy mohou jednoznačně ověřit, že testovaná kapalina je vhodná pro inkjetový tisk. Pro dosažení stabilního tisku je splnění požadavků na tokové chování, povrchové napětí a případně velikost pigmentových částic podmínka nutná, nikoliv postačující. Při rázovém tlakovém i stříhovém namáhání kapaliny v tiskové hlavě i při formování vystřelovaných kapek se mohou projevit jevy, které při podmínkách laboratorních měření vlastností kapaliny nemohly být pozorovány. Pro provádění tiskových testů byl zkonstruován laboratorní tiskový stroj vybavený průmyslovou tiskovou hlavou Xaar XJ500/80 a střednětlakou Hg výbojkou dopovanou železem, což jsou komponenty používané v komerčně dostupných velkoformátových inkjetových tiskových strojích.

Laboratorní tiskový stroj pro inkjetový tisk (viz obr. 16) je zařízení pro provádění tiskových testů bezvodých a zejména UV tvrditelných inkoustů a jiných kapalin za podmínek velmi blízkých podmínkám v produkčním tiskovém stroji. Zařízení bylo postaveno ve spolupráci s firmou Grapo (Olomouc), která je výrobcem velkoformátových tiskových strojů pro inkjetový tisk vytvrzovaný UV zářením. Ke konstrukci byly použity repasované součástky z vyráběných tiskových strojů. Později byl laboratorní stroj vylepšen pořízením nových součástí, jako např. tisková hlava či Hg lampa.

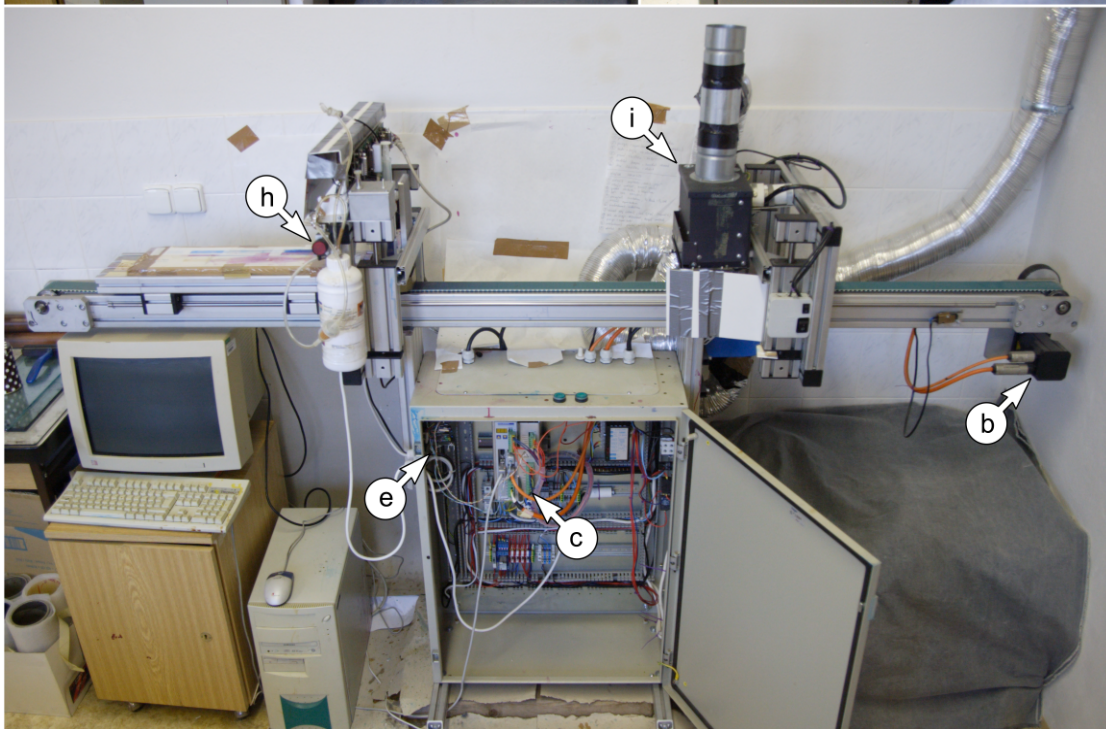
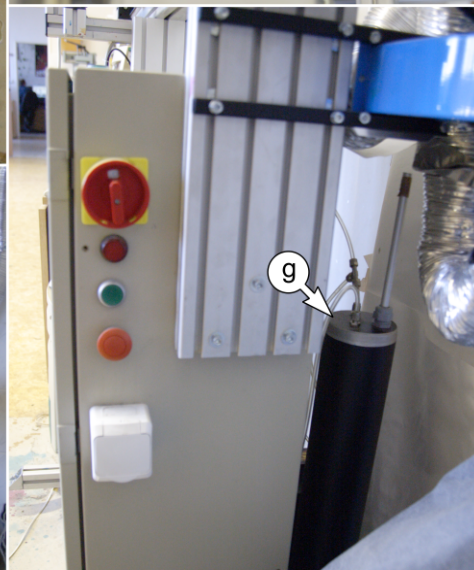
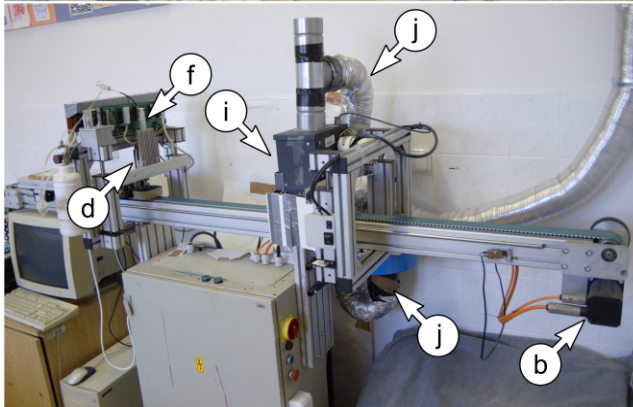
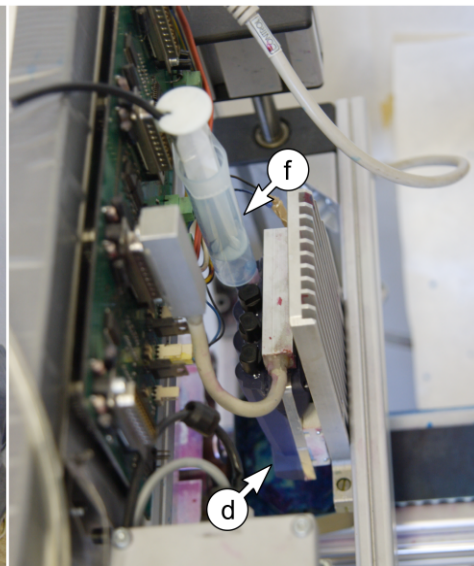
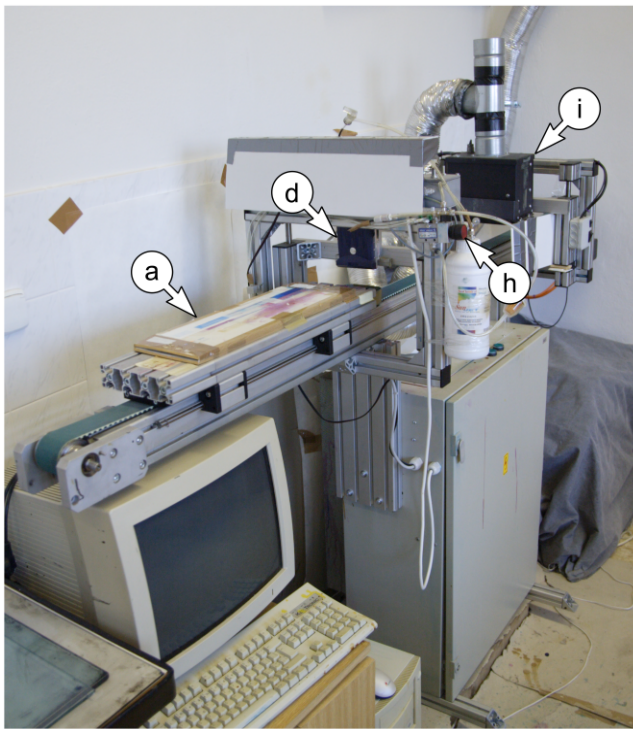
Hlavní části laboratorního tiskového stroje (na obr. 16) jsou:

- systém pro posun tiskového substrátu vůči tiskové hlavě,
- tisková hlava a její elektronické řízení,
- regulace tlaku přívodu inkoustu do tiskové hlavy a
- UV lampa včetně ochranného krytu, chlazení a zdroje elektrického napájení.

Tisková hlava i lampa jsou v tomto stroji nepohyblivé, tiskový substrát se upevňuje na pojízdný vozík (obr. 16a) poháněný servomotorem (obr. 16b), jehož rychlost je elektronicky řízena (obr. 16c). Tisk obrazových dat je synchronizován s pohybem tiskového substrátu tak, aby bylo zachováno nastavené tiskové rozlišení. Nastavením různé rychlosti posunu vozíku (pomocí konfiguračního počítačového programu přes rozhraní RS232) je možné testovat různé rychlosti tisku (frekvence vystřelování tiskových kapek) i podmínky vytvrzování (délka expozice UV záření).

Pro tisk UV tvrditelných inkoustů jsou určeny mj. průmyslové tiskové hlavy firmy Xaar řady XJ500, které je možno temperovat na teplotu 40 °C. Tiskové testy byly provedeny s tiskovou hlavou XJ500/80 (obr. 16d) s objemem tiskových kapek 80 pl, rozstupem tiskových trysek 141,1 μm a tiskovým rozlišením 180 DPI (tj. přibližně 71 tiskových bodů na cm délky) v jednom tiskovém průchodu. Hlava obsahuje 500 tiskových trysek v jedné řadě délky 70,4 mm, která je rozdělena na 4 části s oddělenými přívody inkoustu (pro čtyřbarvový tisk jednou tiskovou hlavou). Tisková hlava (viz [42, 43]) obsahuje obvody pro generování vysokonapěťových pulzů budících piezo prvky při vystřelování kapek a datový zásobník (angl. “printing data buffer“) pro uložení jedné řady obrazových bodů odpovídající řadě tiskových trysek. Po naplnění datového zásobníku je synchronizačním pulzem spuštěn tiskový proces celé řady trysek najednou. Tisková hlava je řízena mikrokontrolerem Atmel (obr. 16e), který generuje obrazová data tiskového obrazce a řídí průběh tisku podle synchronizačních pulzů generovaných řídicí jednotkou pohonu tiskového vozíku při pohybu substrátu vůči tiskové hlavě. V kódu programu mikrokontroleru je nadefinován tiskový obrazec, který sestává z dlouhého pruhu plně potisknuté plochy, z pole diskrétních bodů pro sledování kvality tiskových bodů a z obrazce pro sledování funkčnosti jednotlivých trysek (viz obr. 29 na str. 76).

Inkoust je do tiskové hlavy přiváděn obvykle z malého zásobníku (angl. „subtank“) umístěného poblíž (obr. 16f), který je propojen se vzduchovou nádrží (obr. 16g), ve které je udržován konstantní podtlak $-0,1$ až $-0,5$ kPa. To zajišťuje, aby inkoust z tiskové hlavy samovolně nevytékal. Manuálním přepínacím ventilem (obr. 16h) lze krátkodobě připojit nádrž s tlakovým vzduchem (max. 20 kPa), což se používá k úvodnímu zaplavení kanálů tiskové hlavy inkoustem a k případnému vyplavení bublinek vzduchu či pevných nečistot blokujících tiskové trysky. Při tiskových testech studovaných laků a inkoustu byla jako zásobník použita plastová stříkačka (obr. 16f) o objemu 20 ml s upraveným pístem pro připojení rozvodu tlakového vzduchu, která byla zasazena přímo do jednoho z otvorů pro přívod inkoustu do tiskové hlavy.



- a) vozík pro montáž tiskového substrátu
- b) servomotor
- c) řízení servomotoru
- d) tisková hlava
- e) řízení tiskové hlavy
- f) zásobník inkoustu
- g) regulace podtlaku
- h) přepínací ventil tlakového vzduchu
- i) kryt UV lampy
- j) odtah chladícího vzduchu

Obr. 16 Laboratorní tiskový stroj pro tisk UV tvrditelnými inkousty a popis jeho základních částí.

Zdrojem UV záření je střednětlaká rtuťová výbojka dopovaná železem s výkonem 120 W/cm. Typické spektrální složení UV záření Hg lampy dopované Fe je uvedeno na obr. 10 na str. 29. UV lampa je umístěna v kovovém krytu (obr. 16i), kde je za provozu chlazena vzduchem. Vznikající ozón je odvětráván z místnosti (obr. 16j). Tiskový substrát je exponován přes okénko z křemenného skla. Výšku lampy nad rovinou tiskového substrátu lze nastavit v rozsahu 8 cm.

Před zahájením tiskových testů je nutné testovanou kapalinu filtrováním zbavit pevných částic, které by mohly zanést tiskovou hlavu. Také je nutné nalézt vhodné rozpouštědlo pro následné vymytí tiskové hlavy. Takové rozpouštědlo musí být dobře mísitelné s vymývanou kapalinou, dobře smáčet tiskovou hlavu, nevyvolávat shlukování částic pigmentu ani předčasnou polymeraci a nepoškodit tiskovou hlavu. Na základě doporučení výrobce tiskových hlav a předběžných testů byl používán isopropylalkohol.

Příprava vzorků

Několik ml experimentálního laku nebo inkoustu bylo homogenizováno a odplyněno v ultrazvukové lázni a přefiltrováno přes stříkačkový filtr (průměr: 30 mm, materiál membrány: nylon, velikost pórů: 5 μm).

Postup práce

Jako zásobník testovaného laku či inkoustu posloužila upravená injekční stříkačka, kterou je možné připojit na přívod přetlaku či podtlaku tiskového stroje i ke vstupu inkoustu do tiskové hlavy. Testovaný lak či inkoust byl do přívodu inkoustu prázdné tiskové hlavy natlačen přetlakem pomocí přepínacího ventilu tlakového vzduchu. Podtlak inkoustu přiváděného do tiskové hlavy byl nastaven co nejnižší, ale tak, aby nedocházelo k samovolnému vytékání inkoustu z tiskových trysek. Tisková hlava byla před začátkem tisku očištěna od přebytečného laku či inkoustu vyteklého z tiskových trysek. Tiskové testy byly provedeny při nastavení rychlosti posunu tiskového vozíku 450 mm/s, což při tiskovém rozlišení 180 DPI přibližně odpovídá frekvenci vystřelování kapek 3,2 kHz. Použité tiskové substráty a jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v tab. 4 na str. 35. Při testech byla sledována stabilita tiskového procesu (zda nedochází k výpadkům funkce tiskových trysek), kvalita tiskových bodů (zda dochází k tvorbě pravidelných tiskových bodů, satelitních kapek apod.), povrchové vytvrzení tisku (odolnost vůči otěru hadříkem), vytvrzení tiskových bodů v celém objemu a adheze k danému substrátu (odolnost vůči poškrábání nehtem).

4.3.7 Test dlouhodobé tepelné stability kapalného směsného laku

Jedním z nedostatků kationtově polymerujících systémů je omezená dlouhodobá tepelná stabilita fotoiniciátorů na bázi oniových solí. Po přidání iononiového fotoiniciátoru do směsi monomerů dochází i za pokojové teploty a bez přístupu světla k jejich předčasné polymeraci projevující se pozvolným nárůstem viskozity a následným vznikem gelové struktury během několika týdnů. Problém s omezenou tepelnou stabilitou kationtově polymerujících systémů je ještě závažnější, když je pro

dosažení nižší viskozity inkoustu tisková hlava temperována běžně až na 40 °C. Zahřátý inkoust, který může být v tiskové hlavě před vytištěním až několik hodin, nesmí změnit své tokové vlastnosti předčasnou polymerací, jinak by hrozilo selhání procesu vystřelování kapek, popřípadě ucpání trysek a kanálů tiskové hlavy. Proces předčasné polymerace lze výrazně zpomalit přidávkem inhibitoru polymerace [41]. Životnost komerčně dostupných laků tohoto typu uváděná výrobcí je 9–12 měsíců.

U směsných systémů kationtově a radikálově polymerujících materiálů lze očekávat zpomalení předčasné polymerace zředěním kationtově polymerujících komponent. Výsledky testu je možné porovnat s výsledky publikovanými v článku [41], které byly naměřeny stejným postupem s pouze kationtově polymerujícím modelovým systémem podobného složení jako KF.

Příprava vzorků

Z předem připravených směsí KF2 a RF2 a ostatních komponent bylo podle formulace EL#3 připraveno větší množství experimentálního laku pro testování tepelné stability (označení EL#3T), které bylo rozděleno na pět částí po 16 ml (tento objem odpovídá množství potřebnému pro měření viskozity reometrem) do vzduchotěsně uzavíratelných skleněných nádobek (lékovek).

Postup měření

Předčasná polymerace vzorků byla sledována opakovaným měřením jejich tokových vlastností v průběhu dlouhodobé tepelné expozice. Měření viskozity vzorků laku EL#3T bylo prováděno postupem popsáním v kapitole 4.3.2 na str. 39 při teplotě 40 °C. První měření jednoho z pěti připravených vzorků laku bylo provedeno vzápětí po jeho přípravě. Ostatní vzorky laku EL#3T byly nepřetržitě po dobu několika dní v uzavřených nádobkách vystaveny teplotě 45 °C v laboratorní sušárně. Po 1, 3, 7 a 21 dnech byla ze sušárny postupně odebrána vždy jedna nádobka se vzorkem laku EL#3T pro změření viskozity. Takto bylo sledováno, jak se v průběhu tepelného namáhání mění viskozita laku. Naměřené viskozitní křivky byly vyhodnoceny podle postupu popsaného v kapitole 4.3.2. Výsledné hodnoty limitní viskozity vzorků při nekonečné smykové rychlosti jsou pak uvedeny v kapitole 4.4.5 v tab. 20 na str. 79.

4.3.8 Ostatní metody měření vlastností

Zkoušky mechanických vlastností

Pro hodnocení mechanických vlastností připravených tenkých polymerních vrstev studovaných laků byly vyzkoušeny i některé metody určené pro testování vlastností nátěrů, používané ve specializovaných laboratořích firmy Synpo, Pardubice. Cílem bylo najít takové metody, které by prokázaly rozdíly v mechanických vlastnostech vytvrzených vrstev řady experimentálních laků (EL#1 až EL#6) a umožňovaly hodnotit vliv mísení radikálově a kationtově polymerujících formulací na výsledné vlastnosti. Pro předběžné pokusy byly připraveny vzorky tenkých vrstev laků EL#1, EL#3 a EL#6 nanesených pomocí ovrstvovacího zařízení Elcometer 4340 nerezovou spirálou pro přípravu vrstev o tloušťce 20 μm, při nastavení maximální rychlosti posunu spirály (10 cm/s), na standardní nerezové

tabulky užívané při testování nátěrů. Nanesené vrstvy byly následně vytvrzeny dvěma průchody tunelem Miniterm UV 220 Super (viz str. 45) (celkem asi $350 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$), kdy dávka ozáření zdrojem UV záření byla měřena radiometrem UV-Integrator (viz str. 45) při každém průchodu. Jednomu průchodu odpovídala průměrná hodnota dávky ozáření $175 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pouze v případě čistě akrylátového systému EL#6, kde výrazná inhibice polymerace vzdušným kyslíkem znemožňovala úplné povrchové vytvrzení, byly vzorky vytvrzeny čtyřmi průchody UV tunelem (celkem asi $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Měření adhezí síly bylo provedeno tzv. odtrhovou zkouškou přilnavosti podle ČSN EN ISO 4624 [44]. Na testovanou vrstvu nátěru na nerezové podložce se epoxidovým lepidlem přilepí kovová tělíska (tzv. panenky), která se při testu odtrhávají v kolmém směru k podložce mechanickým nástrojem měřícím odtrhovou sílu ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$). Po odtržení panenky se vizuálně hodnotí, zda došlo k odtržení vrstvy nátěru od podložky, od vrstvy lepidla či k odtržení lepidla od panenky.

Dále byla provedena tzv. zkouška odolnosti proti úderu (angl. „impact resistance“) podle ČSN EN ISO 6272-1 [45]. Tato zkušební metoda testuje odezvu vrstvy nátěru na rychlou deformaci při nárazu závaží. Na nerezovou podložku ovrstvenou vzorkem testovaného nátěru dopadne z definované výšky závaží o určité hmotnosti zakončené kulovým úderníkem o průměru 20 mm. Hodnotí se (např. vizuálně), zda nedošlo k poškození vrstvy vzorku. Při nedostatečné houževnatosti, ohebnosti či přilnavosti testované vrstvy k podložce dojde k popraskání či odloupení testované vrstvy od podložky.

Závěrem byla provedena tzv. zkouška ohybem na válcovém trnu podle ČSN EN ISO 1519 [46]. Tato metoda testuje chování vrstvy nátěru při deformaci podložky ohybem kolem trnu o definovaném průměru. Zkouška se provádí pomocí řady trnů o průměru od 10 do 2 mm. Čím je poloměr trnu menší, tím je vrstva nátěru více namáhána v tahu. Poté se hodnotí (obvykle vizuálně), zda nedošlo k popraskání či odloupení testované vrstvy od podložky. Výsledkem zkoušky je údaj o nejmenším poloměru trnu, na kterém nedošlo k porušení testované vrstvy.

Kalorimetrické a termomechanické vlastnosti

Ke studiu termodynamických a termomechanických vlastností připravených vzorků polymerních filmů byly využity metody DSC (diferenciální skenovací kalorimetrie), TMA (termomechanická analýza) a DMA (dynamická termomechanická analýza) na přístrojích v laboratořích dvou pracovišť fakulty (Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek a Společná laboratoř chemie pevných látek UMCh AV ČR a UPa) . Jednalo se především o stanovení teploty skelného přechodu T_g vytvrzených tenkých vrstev studovaných laků a inkoustů. Hodnota T_g úzce souvisí s hustotou a kompaktností polymerní sítě. V případě dvou interpenetrujících polymerních sítí rozdílných vlastností by mělo měření odhalit dvě různé přechodové teploty.

Pro měření termodynamických vlastností vytvrzených vzorků metodou DSC bylo třeba vzorkem naplnit malou hliníkovou mističku, která se vkládá do měřícího přístroje. Na hladší stranu PE fólie (viz str. 35) byly nataženy tenké vrstvy laků EL#1, EL#3 a EL#6 nerezovou spirálou pro přípravu

vrstev o tloušťce 20 μm pomocí ovrstvovacího zařízení Elcometer 4340 při nastavení maximální rychlosti posunu spirály (10 cm/s). Vrstvy byly vytvrzeny dvěma průchody tunelem Miniterm UV 220 Super (viz str. 45) (celkem asi $350 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Dávka ozáření vzorků zdrojem UV záření byla měřena radiometrem UV-Integrator (viz str. 45) při každém průchodu. Jednomu průchodu odpovídala průměrná hodnota $175 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pouze v případě čistě akrylátového systému EL#6, kde výrazná inhibice polymerace vzdušným kyslíkem znemožňovala úplné povrchové vytvrzení, byly vzorky vytvrzeny čtyřmi průchody UV tunelem (celkem asi $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Vytvrzené vrstvy laků bylo možné z hladší strany PE fólie sloupnout. Kousky vytvrzeného laku byly nůžkami rozmělněny a upěchovány do formy válečku, který průměrem odpovídal rozměrům mističky na vzorek. Z válečku upěchovaného materiálu byly odkrajovány kousky vyplňující vnitřní objem mističek, které byly zalisováním uzavřeny víčkem. Měření probíhalo na přístroji DSC 12E (výrobce Mettler Toledo) v rozsahu teplot 18–150 $^{\circ}\text{C}$ při rychlosti ohřevu 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pro měření termomechanických vlastností vytvrzených vzorků metodou TMA byly připraveny vytvrzené vrstvy laků EL#1, EL#3 a EL#6 stejně jako v případě vrstev pro měření metodou DSC tak, aby bylo možné vrstvy sloupnout z podložní PE fólie. Pro měření v přístroji TMA X04R (výrobce RMI) byl použit čtverec odloupené vytvrzené vrstvy ($\sim 10 \times 10 \text{ mm}$) sevřený mezi dva stejně velké čtverce skla a vložen do termostatické komory přístroje. Při několika teplotních cyklech v rozsahu teplot -90 až $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ při rychlosti ohřevu či chlazení 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ měřil senzor přístroje změny tloušťky vzorku. Při teplotě T_g by mělo dojít k výrazné změně směrnice měřené závislosti tloušťky vzorku na teplotě.

Pro měření termomechanických vlastností vytvrzených vzorků metodou DMA byly připraveny vzorky vytvrzených vrstev podobně jako pro měření protažení vytvrzených filmů před popraskáním (kapitola 4.3.4). Pro měření v přístroji DMA DX 04 T (výrobce RMI) byl použit proužek $2 \times 50 \text{ mm}$ PE fólie s vytvrzenou vrstvou EL uchycený do kleští přístroje pro měření při tahovém namáhání. Vzorek byl v rozsahu teplot -90 až $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ při rychlosti ohřevu či chlazení 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ periodicky namáhan v tahu frekvencí 1 Hz s konstantní maximální délkou protažení 0,15 mm. Přitom senzor měřícího přístroje zaznamenával hodnoty deformace (protažení) a (silového) zatížení vzorku. Řídící program počítá fázový posun amplitud harmonických průběhů deformace a zatížení. Z naměřených dat lze pak stanovit teplotu T_g několika různými způsoby, např. podle maximální strmosti poklesu křivky amplitudy silového zatížení vzorku nebo podle maxima křivky fázového posunu.

4.4 Experimentální výsledky a diskuze

Struktura následujících kapitol vychází z logické struktury experimentální práce uvedené v tab. 5 na str. 36. Každé části experimentální práce je věnována podkapitola obsahující výsledky měření vlastností příslušnými metodami a jejich diskuzi. Při studiu výsledků měření vlastností vzorků je vhodné výsledky konfrontovat se složením vzorků, které je pro snadný přístup uvedeno na začátku každé podkapitoly.

4.4.1 Studie tokových vlastností kationtově a radikálově polymerujících pojivových systémů

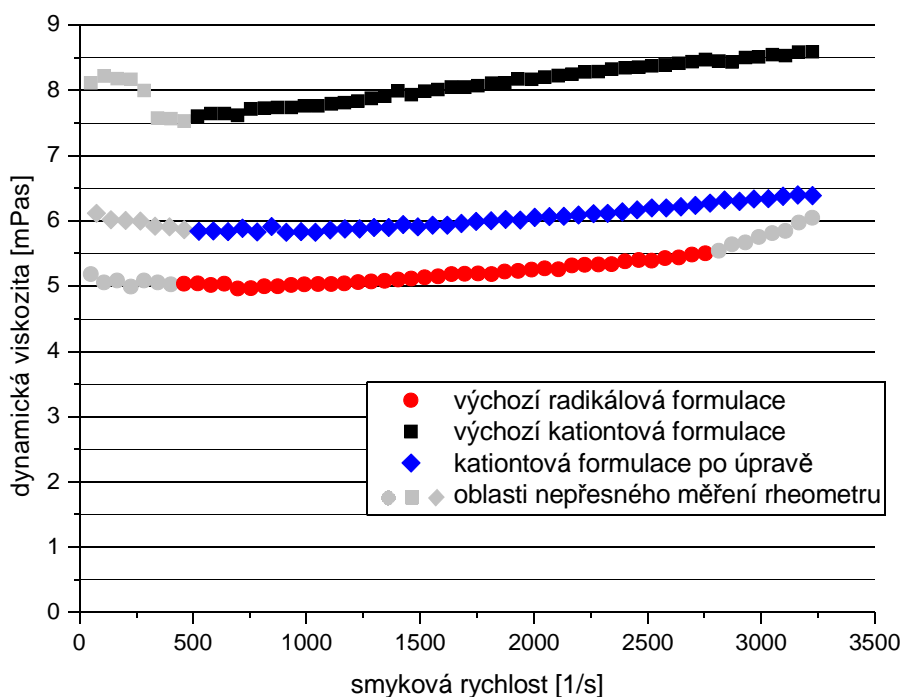
Složení směsí monomerů a oligomeru, jejichž tokové vlastnosti byly měřeny v této etapě experimentální práce, je uvedeno v tab. 6.

Tab. 6 Složení výchozí radikálové a kationtové formulace a upravené kationtové formulace, jejíž viskozita je blízká radikálové formulaci (skutečná hm. % stanovena z navážek)

Složky výchozí radikálové formulace	Navržená hm. %	Skutečná hm. %
IBOA	25,8	25,8
DPGDA	25,8	25,8
PO-NPGDA	37,4	37,4
HPEA	11,0	11,0
Složky výchozí kationtové formulace	Navržená hm. %	Skutečná hm. %
OXT221	44,1	44,1
OXT212	25,0	25,1
Epox1	30,9	30,8
Složky upravené kationtové formulace	Navržená hm. %	Skutečná hm. %
OXT221	44,0	44,0
OXT212	35,0	35,1
Epox1	21,0	21,0

Postup měření a podmínky, za kterých bylo měření provedeno, jsou popsány v kap. 4.3.2 na str. 39. Hodnoty naměřené při nízkých smykových rychlostech jsou u takto nízkoviskózních materiálů naměřeny nepřesně, proto byly zanedbány. Dále byly zanedbány narůstající hodnoty dynamické viskozity radikálové formulace při vysokých smykových rychlostech, jelikož se pravděpodobně jedná o projev turbulentního proudění v nastavci rheometru. Smyková rychlost, u které se tento jev začne projevovat, je tím nižší, čím nižší je viskozita měřené kapaliny.

Viskozitní křivky výchozích formulací a upravené kationtové formulace naměřené při teplotě 40 °C jsou uvedeny na obr. 17. Výchozí kationtová formulace byla upravena hlavně snížením podílu epoxidového monomeru tak, aby její viskozita byla blízká viskozitě radikálové formulace. Výsledný rozdíl viskozit upravené kationtové formulace a radikálové formulace je menší než 1 mPas, což je pro účely použití pro další experimentální práci dostačující.



Obr. 17 Viskozitní křivky výchozích formulací a upravené kationtové formulace při teplotě 40 °C

4.4.2 Studie vlivu vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace

Vliv vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace byl studován na řadě směsí kationtově polymerujícího pojivového systému a příslušných materiálů. K přípravě vzorků byly použity směsi kationtově polymerujících monomerů označené KF0 a KF0E2, jejichž složení vychází z tzv. upravené kationtové formulace z předcházející etapy experimentální práce a je uvedeno v tab. 7. V tab. 8 je uvedeno složení tzv. ověřovacích směsí (OS), jejichž polymerace byla sledována pomocí FTIR. V tabulce jsou zároveň uvedeny dosažené stupně konverze oxetanových funkčních skupin v závislosti na délce expozice zdroji UV záření Green Spot a odpovídající hodnoty dávky ozáření naměřené radiometrem. Opakovaná měření absorpčních IR spekter vzorku s odstupem několika minut po expozici nevykazovala další měřitelné změny stupně konverze funkčních skupin. Lze předpokládat, že podstatná část polymerační reakce ustává v důsledku vitrifikace nastávající během nebo vzápětí po skončení expozice UV záření. Naměřením hodnot stupně konverze funkčních skupin po různých dlouhých expozicích UV záření a jejich vnesením do grafu v závislosti na dávce UV záření lze napodobit konverzní křivku odpovídající skutečnému průběhu polymerace během expozice. V podobě takovýchto konverzních křivek jsou naměřené hodnoty stupně konverze vyneseny do grafu na obr. 18. Body jsou propojeny úsečkami pro snadnější orientaci.

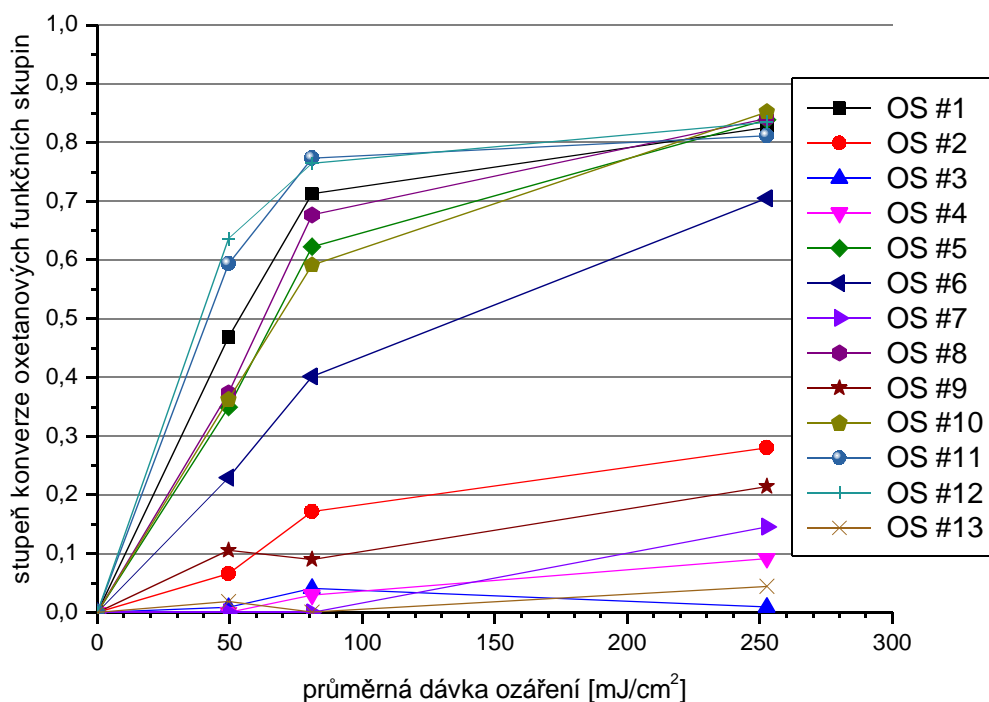
Tab. 7 Složení směsí kationtově polymerujících monomerů KF0 a KF0E2 použitých pro přípravu studovaných ověřovacích směsí (skutečná hm. % stanovena z navážek)

Kationtové formulace		KF0	KF0E2
Složky:	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Skutečná hm. %
OXT-221	44,0	44,0	44,1
OXT-212	35,0	35,0	35,0
Epox1 (Epox2*)	21,0	21,0	20,9*

Tab. 8 Navržené a skutečné složení ověřovacích směsí (OS) stanovených z navážek a hodnoty dosaženého stupně konverze po expozici UV záření (skutečná hm. % stanovena z navážek)

Označení a výčet složek OS	Navržená hm. %				Skutečná hm. %			
	KF0 (KF0E2*)	KI	RI (RI2*)	alk.(VE*, B3570**)	KF0 (KF0E2*)	KI	RI (RI2*)	alk.(VE*, B3570**)
OS#1: KF0 + KI + víc RI	91,4	2,6	6,0	0,0	91,6	2,5	5,9	0,0
OS#2: KF0 + KI + RI2	93,4	2,6	4,0*	0,0	93,4	2,6	4,0*	0,0
OS#3: KF0 + KI + PrAL	93,4	2,6	0,0	4,0	93,1	2,6	0,0	4,3
OS#4: KF0 + KI	97,4	2,6	0,0	0,0	97,5	2,5	0,0	0,0
OS#5: KF0 + víc KI + RI	92,0	4,0	4,0	0,0	92,0	3,9	4,1	0,0
OS#6: KF0 + málo KI + RI	94,8	1,2	4,0	0,0	94,6	1,2	4,2	0,0
OS#7: KF0 + KI + TeAL	95,2	2,6	0,0	2,2	95,2	2,5	0,0	2,3
OS#8: KF0 + KI + RI + VE	78,4	2,6	4,0	15,0*	77,3	2,5	5,3	14,8*
OS#9: KF0E2 + KI + RI	93,4*	2,6	4,0	0,0	93,4*	2,6	4,0	0,0
OS#10: KF0 + KI + RI	93,4	2,6	4,0	0,0	93,4	2,6	4,0	0,0
OS#11: KF0 + KI + RI	93,4	2,6	4,0	0,0	93,5	2,6	3,9	0,0
OS#12: KF0 + KI + RI + B3570	92,4	4,0	2,6	1,0**	92,1	2,6	4,4	1,0**
OS#13: OS#12 + FCPP	85% OS#12				78,5	2,2	3,7	0,9**
	15% FCPP				14,8% FCPP			

Tyto experimenty je nutné považovat pouze za orientační. Navažování zejména viskózních materiálů v množství řádově desetin až setin gramů nebylo obtížné, proto jsou v tab. uváděny i hodnoty složení stanoveného ze skutečných navážek. Použitá metoda sledování polymerace pomocí FTIR poskytovala výsledky se značnou nepřesností a to zejména díky změnám tloušťky měřených vrstev mezi jednotlivými měřeními absorpčních spekter v důsledku nízké viskozity kapalných vzorků a jejich smršťování při polymeraci. Tuto situaci ilustruje porovnání dosažených hodnot stupně konverze vzorků OS#10 a OS#11, které mají stejné složení a měly by být identické. Přesto však platí, že čím menší hodnoty stupně konverze bylo dosaženo, tím pomaleji probíhá kationtová polymerace daného systému. Na základě průběhů fotopolymerace zobrazených na obr. 18 lze rozdělit studované vzorky OS do dvou skupin: na značně reaktivní (OS#1, #5, #6, #8, #10, #11 a #12) a málo reaktivní nebo obsahující složky zpomalující fotoiniciaci či propagaci kationtové polymerace (OS#2, #3, #4, #7, #9 a #13).



Obr. 18 Průběhy UV zářením iniciované polymerace ověřovacích směsí (OS) stanovené pomocí FTIR

Ze vzájemného porovnání průběhů fotopolymerace zobrazených na obr. 18 můžeme, s vědomím určité nepřesnosti měření, odhadovat vliv některých materiálů na průběh kationtové polymerace a vyvodit tyto dílčí závěry:

OS#10 a OS#11: obě směsi připravené podle stejné receptury (opakovaný pokus). Přídavek RI urychluje rozpad KI a kationtová polymerace probíhá poměrně rychle, do vysokého stupně konverze.

OS#1: větší podíl RI, ve srovnání např. s OS#10, již nevede k dalšímu nárůstu rychlosti kationtové polymerace.

OS#2: za přítomnosti RI2 dochází k podstatně menšímu urychlení kationtové polymerace než za přítomnosti RI.

OS#3 a OS#7: přídavek alkoholu, ve srovnání s OS#4 bez těchto aditiv, se na rychlosti kationtové polymerace výrazně neprojevil.

OS#4: bez přídavku RI, ve srovnání např. s OS#10, probíhala kationtová polymerace velmi pomalu. Přímá fotolýza KI je při expozici zdroji UV záření Green Spot pomalá.

OS#5: větší podíl KI, ve srovnání např. s OS#10, již nevede k dalšímu urychlení kationtové polymerace, ani k dosažení vyššího stupně konverze po nejdelší expozici.

OS#6: zhruba poloviční podíl KI, ve srovnání např. s OS#10, vede k pomalejší polymeraci, avšak dosažený stupeň konverze po nejdelší expozici je poměrně vysoký.

OS#8: přídavek vinyletherového monomeru (VE) rychlost kationtové polymerace neovlivňuje.

OS#9: epoxid na bázi glycidyletheru (Epoxy2) polymeruje výrazně pomaleji než epoxid na bázi cyklohexenoxidu (Epoxy1) (OS#10, OS#11).

OS#12: přídavek povrchově aktivní látky BYK3570 rychlost kationtové polymerace neovlivňuje.

OS#13: přídavek pigmentové preparace ftalocyaninu mědi (FCPP) kationtovou polymeraci výrazně zpomalil. Pravděpodobně se jedná o společné negativní působení několika faktorů: malý výkon zdroje UV záření v oblasti krátkých vlnových délek (kolem 250 nm), stínící efekt pigmentových částic, přítomnost bazických skupin disperzantu. Další experimenty však ukázaly, že směs radikálově a kationtově polymerujících materiálů je možné vytvrdit v UV tunelu i s přídavkem FCPP.

4.4.3 Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních laků

Složení experimentálních laků

K přípravě sady studovaných laků byly použity směsi radikálově a kationtově polymerujících monomerů a oligomeru, tzv. radikálová a kationtová formulace, označené RF1 a KF1, jejichž složení je uvedeno v tab. 9. Navržené složení sady studovaných laků je uvedeno v tab. 10. Skutečné složení laků, stanovené ze zaznamenaných navážek, je uvedeno v tab. 11.

Tab. 9 Složení směsí radikálově a kationtově polymerujících monomerů a oligomeru RF1 a KF1 použitých pro přípravu experimentálních laků (skutečná hm. % stanovena z navážek)

Radikálová formulace		RF1
Složky:	Navržená hm. %	Skutečná hm. %
IBOA	25,8	25,8
DPGDA	25,8	25,8
PO-NPGDA	37,4	37,4
HPEA	11,0	11,0
Kationtová formulace		KF1
Složky:	Navržená hm. %	Skutečná hm. %
OXT-221	44,0	44,0
OXT-212	35,0	35,0
Epox1	21,0	21,0

Tab. 10 Navržené složení (hm. %) sady experimentálních laků (EL)

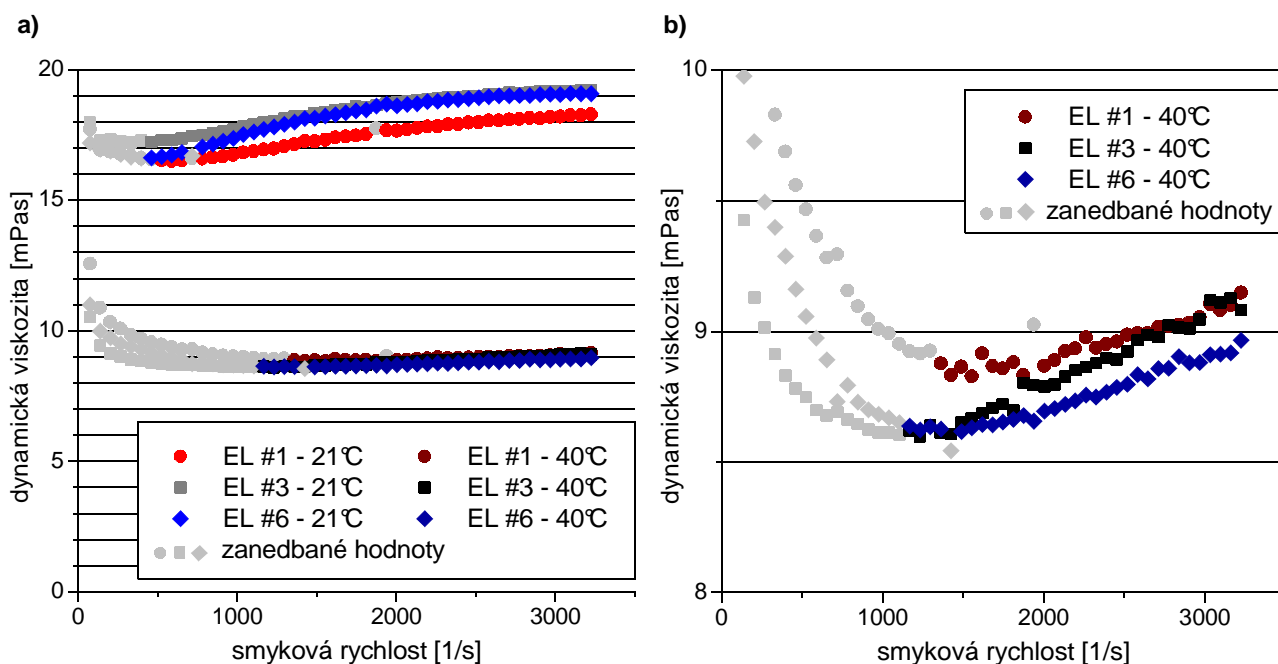
	Označení experimentálních laků							
	EL#1	EL#2	EL#3	EL#4	EL#5	EL#6	EL#7	EL#8
Poměr RF a KF	0:100	25:75	50:50	67:33	77:23	100:0	50:50	50:50
RF1	0,0	23,0	46,0	61,6	70,8	92,0	46,7	38,5
RI	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
KF1	92,0	69,0	46,0	30,4	21,2	0,0	46,7	38,5
KI	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	1,2	2,6
ISUV22	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TEA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
BYK3570	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
VE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0

Tab. 11 Skutečné složení (hm. %) experimentálních laků (EL) stanovené z navážek

	Označení experimentálních laků a inkoustů							
	EL#1	EL#2	EL#3	EL#4	EL#5	EL#6	EL#7	EL#8
IBOA	0,0	6,0	11,9	15,9	18,2	23,7	12,1	9,9
DPGDA	0,0	6,0	11,9	15,9	18,2	23,8	12,1	9,9
PO-NPGDA	0,0	8,7	17,2	23,1	26,4	34,4	17,5	14,4
HPEA	0,0	2,5	5,1	6,8	7,8	10,1	5,1	4,2
RI	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,1	4,0	4,1
OXT221	40,5	30,3	20,2	13,4	9,5	0,0	20,5	16,9
OXT212	32,2	24,1	16,1	10,6	7,6	0,0	16,3	13,5
Epox1	19,3	14,5	9,7	6,4	4,5	0,0	9,8	8,1
KI	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,2	2,5
TEA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ISUV22	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
BYK3570	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
VE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0
Normovaný podíl radikálově polymerujících složek [%]	0,0	25,1	50,0	67,0	76,6	100,0	50,1	50,0
Normovaný podíl kationtově polymerujících složek [%]	100,0	74,9	50,0	33,0	23,4	0,0	49,9	50,0

Měření tokových vlastností experimentálních laků

Pro ilustraci tokových vlastností experimentálních laků jsou na obr. 19 uvedeny viskozitní křivky jen vybraných laků: EL#1, obsahující pouze kationtově polymerující složky, EL#6, obsahující pouze radikálově polymerující složky, a směsný EL#3, obsahující složky obou typů ve stejném poměru (viz tab. 10 a 11).



Obr. 19 Viskozitní křivky experimentálních laků EL#1, EL#3 a EL#6: a) porovnání viskozitních křivek naměřených za různých teplot; b) detail viskozitních křivek za zvýšené teploty

Viskozita laků je vyšší než viskozita formulací bez přídavku fotoiniciátorů a dalších aditiv (porovnej obr. 17 na str. 58 a obr. 19). Přídavek dalších složek (iniciátorů a inhibitorů polymerace) způsobil nárůst viskozity zhruba o 3 mPa.s. Viskozitní křivky laků mají při pokojové teplotě tvar asymetrické rostoucí sigmoidy, proto byla pro matematický popis těchto křivek zvolena regresní funkce lognormálního rozložení v kumulativním tvaru (viz rovnice (1) na str. 41). Při zvýšené teplotě je sigmoidální zakřivení viskozitní křivky méně patrné. Hodnoty limitní viskozity při nekonečně vysoké smykové rychlosti stanovené z parametru horní asymptoty regresní funkce viskozitních křivek laků jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab. 12 Limitní viskozita η_{∞} experimentálních laků (EL) při teplotě 21 °C a 40 °C

Označení EL	η_{∞} [mPa.s] při 21 °C	η_{∞} [mPa.s] při 40 °C
EL#1	18,6	9,7
EL#3	19,4	9,4
EL#6	19,2	9,0

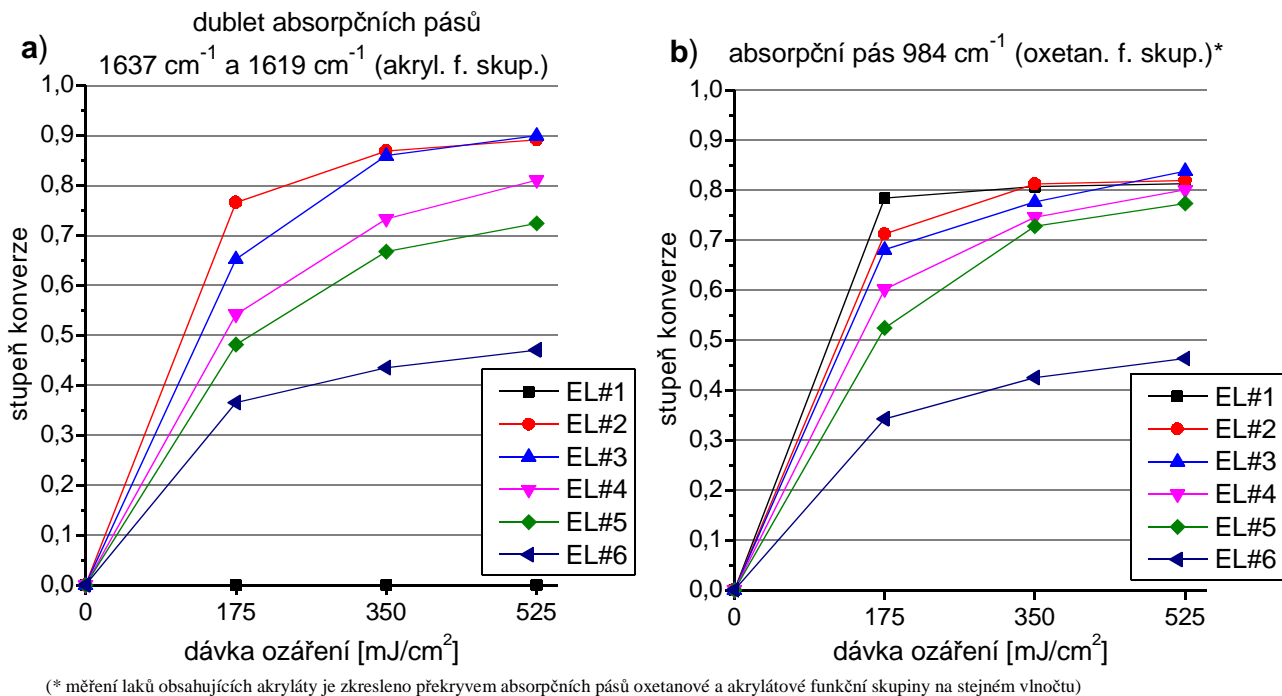
Viskozita experimentálních laků při nekonečné smykové rychlosti η_{∞} je při 40 °C na dolním konci rozsahu požadovaných hodnot viskozity pro použití v tiskové hlavě Xaar XJ500, při pokojové teplotě 21 °C je hodnota η_{∞} na horním konci tohoto rozsahu. Tyto laky mají dostatečně nízkou viskozitu pro provedení tiskových testů nejen za zvýšené teploty, ale i za pokojové teploty, přičemž se projeví vliv viskozity na kvalitu tisku (vyšší viskozita vede k častějšímu vzniku satelitních kapek).

Studie fotopolymerace experimentálních laků

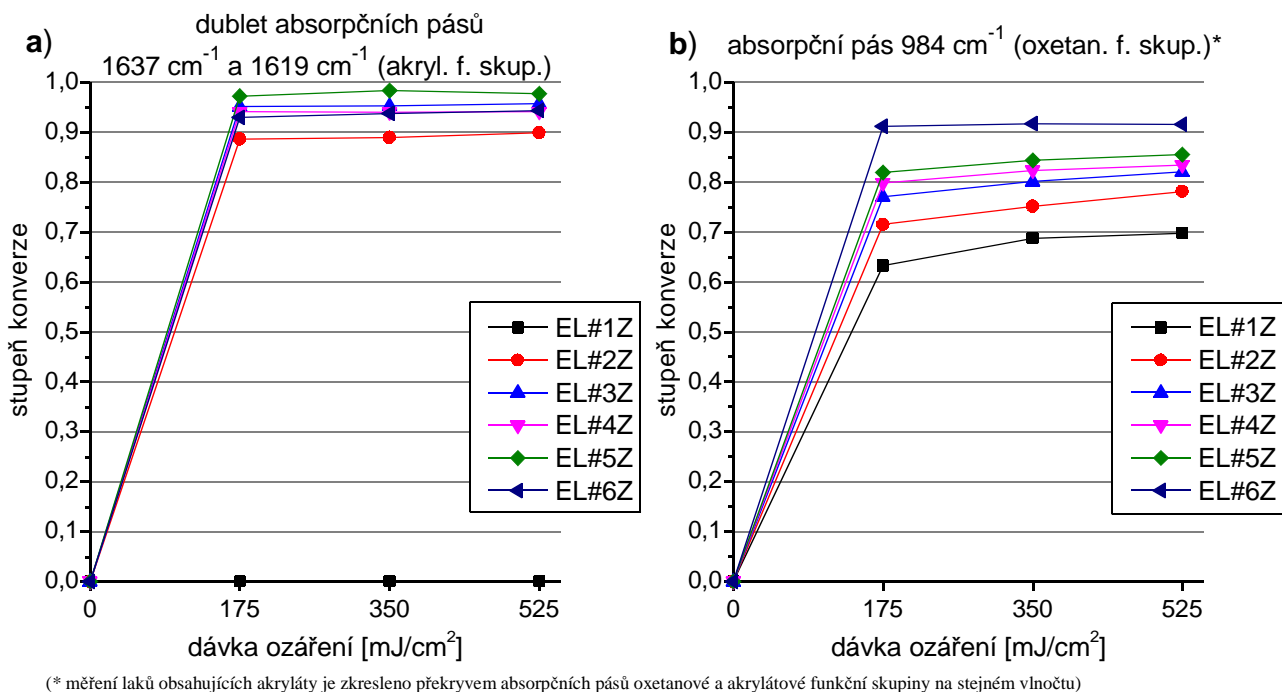
Naměřené hodnoty stupně konverze akrylátových a oxetanových funkčních skupin byly v závislosti na počtu průchoďů UV tunelem vyneseny do grafů. Vzhledem k tomu, že opakovaná měření absorpčních IR spekter vzorku v průběhu několika minut po jeho expozici nevykazovala další měřitelné změny hodnoty stupně konverze funkčních skupin, lze předpokládat, že podstatné polymerační reakce ustávají vzápětí po skončení expozice UV záření. Naměřením hodnot stupně konverze funkčních skupin vzorku po jeho opakované expozici lze napodobit konverzní křivku popisující průběh polymerace v průběhu expozice.

Cílem práce byla příprava dostatečně reaktivního systému pro využití k tisku, kde průměrná dávka ozáření tisku zdrojem UV záření při expozici v tiskovém stroji odpovídá zhruba dvěma průchoďům UV tunelem (asi 350 mJ·cm⁻²). Pro závěry této experimentální práce jsou klíčové výsledky po prvních dvou průchoďech UV tunelem. Z výsledků po třetím průchoďu UV tunelem je patrné, zda polymerace může dále pokračovat do vyšších hodnot stupně konverze. Některé méně reaktivní laky (potažmo i inkousty) byly schopné dosáhnout vysokých hodnot stupně konverze teprve po řadě opakovaných expozic. S ohledem na cíl práce, jenž je zaměřený na prakticky použitelné laky a inkousty, to však není podstatné.

Experimentální laky EL#1 až EL#6 tvoří řadu, na které můžeme sledovat vliv poměru radikálově a kationtově polymerujících složek na průběh polymerace iniciované UV zářením. Grafy na obr. 20 zobrazují hodnoty stupně konverze akrylátových a oxetanových funkčních skupin při polymeraci těchto laků za přístupu vzduchu, grafy na obr. 21 zobrazují hodnoty stupně konverze funkčních skupin při polymeraci těchto laků bez přístupu vzduchu (vzorky překryté fólií).



Obr. 20 Průběh UV zářením iniciované polymerace experimentálních laků EL#1 až EL#6 na vzduchu stanovený pomocí FTIR; a) akrylátové a b) oxetanové funkční skupiny

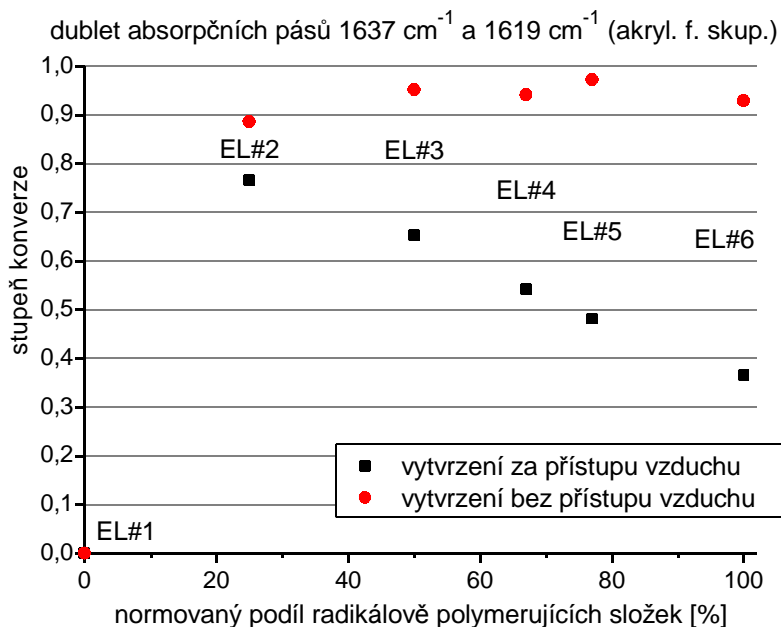


Obr. 21 Průběh UV zářením iniciované polymerace experimentálních laků EL#1 až EL#6 zakrytých PE fólií stanovený pomocí FTIR; a) akrylátové a b) oxetanové funkční skupiny

Porovnání průběhů radikálové polymerace akrylátových funkčních skupin nezakrytých vzorků na vzduchu a vzorků zakrytých fólií bez přístupu vzduchu ukazuje míru inhibičního vlivu kyslíku pronikajícího do vytvrzovaného filmu z okolního prostředí. Na obr. 21 je vidět, že radikálově polymerující akryláty všech EL (i EI, viz níže) polymerovaly bez přístupu vzduchu velmi rychle a do vysokého stupně konverze. Dosažení vyšších hodnot stupně konverze akrylátů laku EL#2Z pravděpodobně znemožnila souběžná polymerace kationtových složek tvořících větší podíl směsi.

Kationtová polymerace oxetanových funkčních skupin laků EL#1 a EL#2 naopak probíhala za přístupu vzduchu o něco rychleji a do vyššího stupně konverze než polymerace vzorků překrytých fólií (EL#1Z a EL#2Z). Pravděpodobně se jedná o příznivý vliv přenosových reakcí na průběh kationtové polymerace způsobených difundující vzdušnou vlhkostí. Měření stupně konverze oxetanových skupin ostatních experimentálních laků (i inkoustů) jsou již velmi zkreslena podílem akrylátových složek (viz kap. 4.3.3 str. 41).

Průběh radikálové polymerace čistě akrylátového EL#6 na vzduchu je výrazně zpomalen vlivem vzdušného kyslíku. Oproti tomu polymerace směsných systémů obsahujících kationtově polymerující složky je vzdušným kyslíkem zpomalována méně. Radikálová polymerace na vzduchu probíhá tím rychleji, čím je větší podíl kationtově polymerujících složek. To je také patrné na obr. 22, kde jsou vyneseny hodnoty dosaženého stupně konverze akrylátových funkčních skupin laků EL#1 až EL#6 po první expozici v UV tunelu (asi $175 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) v závislosti na normovaném podílu radikálově polymerujících složek.

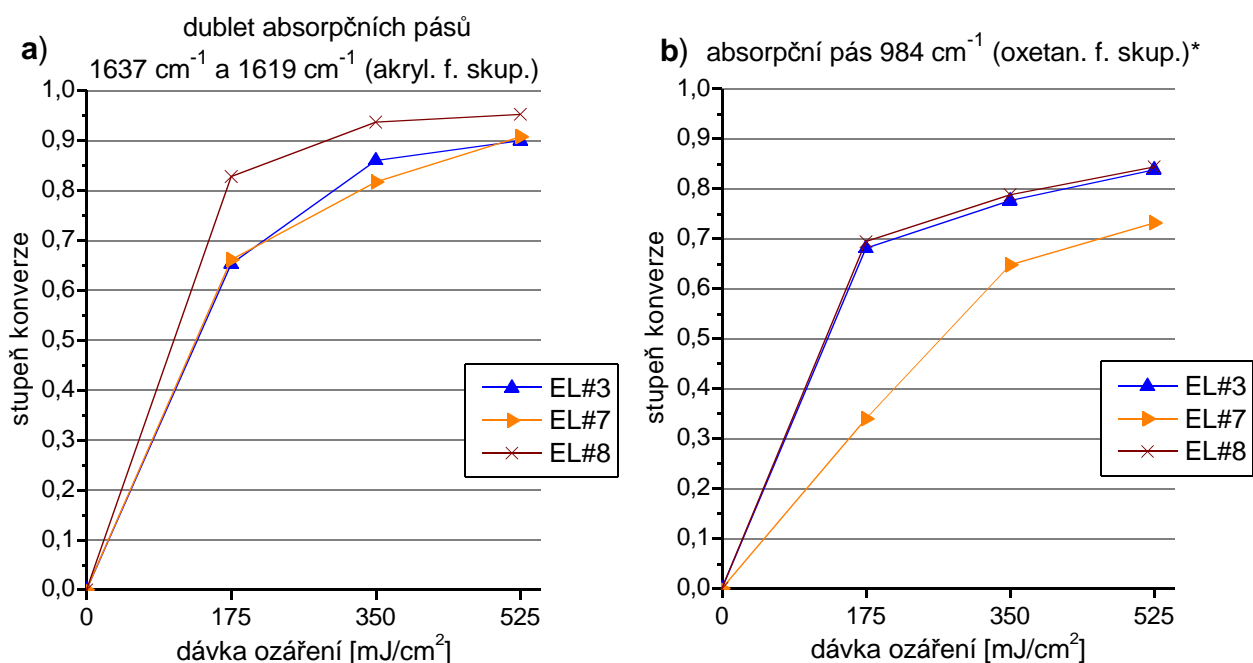


Obr. 22 Závislost hodnot dosaženého stupně konverze akrylátových funkčních skupin laků EL#1 až EL#6 po první expozici v UV tunelu (průměrná hodnota dávky ozáření $175 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) na normovaném podílu radikálově polymerujících složek

Kationtově polymerující EL#1 dosáhl po první expozici v UV tunelu vyššího stupně konverze oxetanových funkčních skupin než EL#2 pravděpodobně proto, že souběžně probíhající radikálová

polymerace té kationtové spíše konkuruje (např. spotřebováním části volných radikálů jinak rozkládajících iodoniovou sůl nebo snížením mobility reaktivních center nárůstem viskozity systému). Měření stupně konverze oxetanových skupin ostatních EL jsou již příliš zkreslena podílem akrylátových složek (viz kap. 4.3.3 str. 41). Přesto však je z nich patrné, že kationtová polymerace oxetanů (a pravděpodobně i epoxidů) probíhá rychle a do vysokých hodnot stupně konverze.

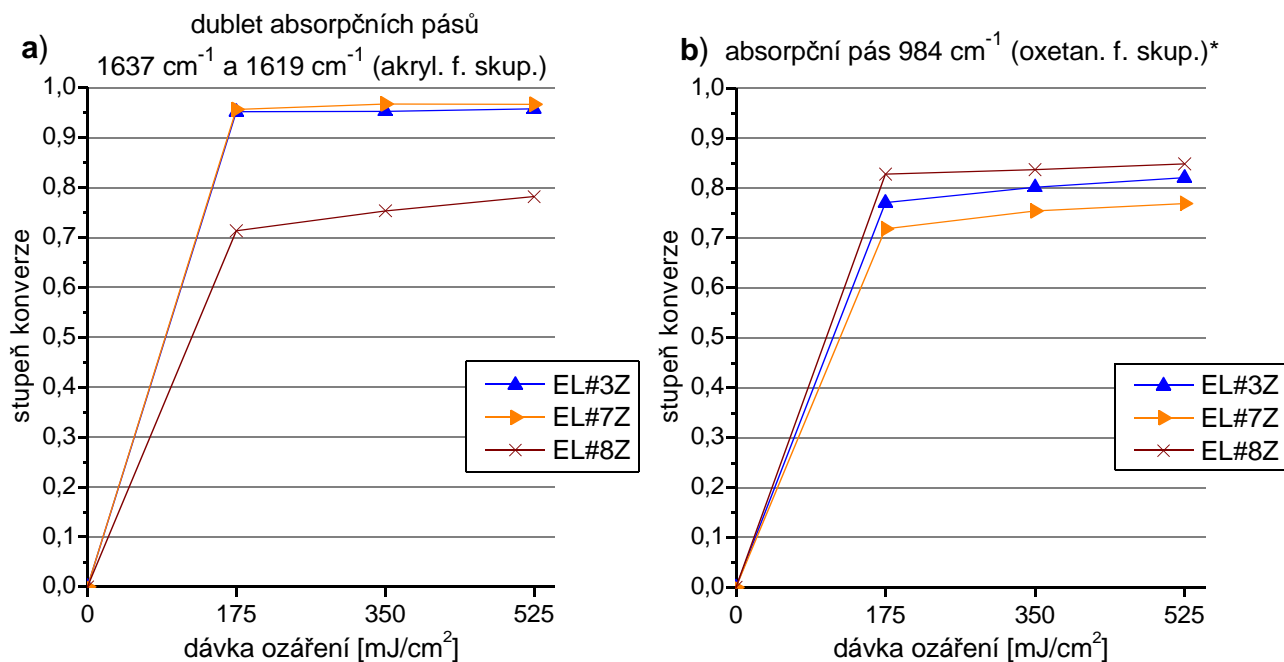
Průběhy UV zářením iniciované polymerace experimentálních laků EL#3, EL#7 a EL#8 se stejným poměrem radikálově a kationtově polymerujících složek (1:1) za přístupu vzduchu jsou uvedeny na obr. 23. Složení laku EL#7 se liší od EL#3 nižším hmotnostním podílem kationtového iniciátoru, lak EL#8 obsahuje navíc monomer vinyl etheru (viz tab. 10 a 11). Grafy na obr. 24 zobrazují průběhy polymerace těchto laků bez přístupu vzduchu (vzorky překryté fólií).



(* měření laků obsahujících akryláty je zkresleno překryvem absorpčních pásů oxetanové a akrylátové funkční skupiny na stejném vlnočtu)

Obr. 23 Průběh UV zářením iniciované polymerace experimentálních laků EL#7, EL#8 a EL#3 na vzduchu stanovený pomocí FTIR; a) akrylátové a b) oxetanové funkční skupiny

Snížený podíl KI v EL#7 se projevil zpomalením kationtové polymerace. Radikálová polymerace překvapivě probíhala téměř stejně jako polymerace EL#3, který obsahuje nesnížený podíl KI. I s nižším podílem KI probíhala kationtová polymerace laku EL#7 dost rychle na to, aby došlo k výraznému potlačení inhibičního účinku vzdušného kyslíku na souběžně probíhající radikálovou polymeraci akrylátů.



(* měření laků obsahujících akrylát je zkruseno překryvem absorpčních pásů oxetanové a akrylátové funkční skupiny na stejném vlnočtu)

Obr. 24 Průběh UV zářením iniciované polymerace experimentálních laků EL#7, EL#8 a EL#3 zakrytých PE fólií stanovený pomocí FTIR; a) akrylátové a b) oxetanové funkční skupiny

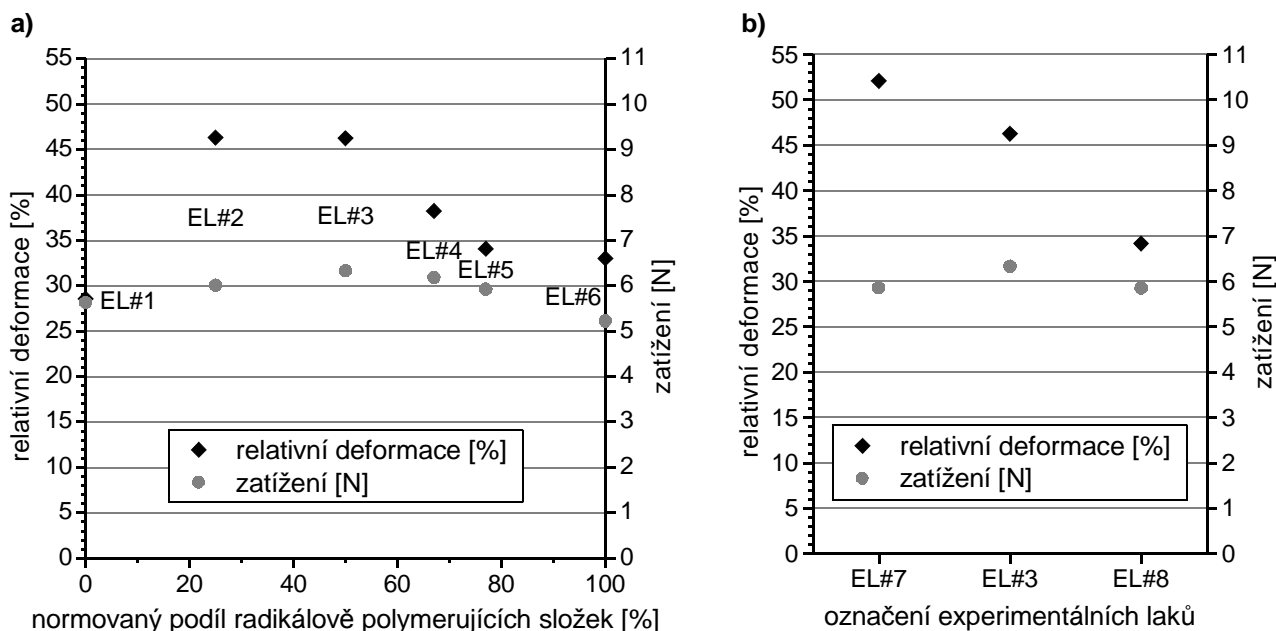
Přídavek vinyletherového monomeru (VE, lak EL#8) vede k urychlení radikálové polymerace akrylátových složek pravděpodobně jen zdánlivě. Absorpční pásy akrylátů a vinyletherů se na vlnočtu 1628 cm⁻¹ překrývají, jelikož se jedná o chemicky velice podobnou dvojnou vazbu na konci řetězce. K rychlému úbytku tohoto pásu přispívá i souběžně probíhající kationtová polymerace VE. Rozhodně však v důsledku přídavku VE nedochází ke zpomalení žádného z obou typů polymerace. Stejně lze vysvětlit nižší stupeň konverze akrylátových funkčních skupin zakrytých vzorků laku EL#8Z obsahujícího VE jehož pomaleji reagující funkční skupiny přispívají k ploše absorpčního pásu akrylátů.

Protážení vytvrzených filmů experimentálních laků před popraskáním

Hodnoty relativní deformace (protážení) a (silové) zatížení vzorků při popraskání vytvrzených filmů experimentálních laků na podložní PE fólii z naměřených dat na trhacím stroji jsou uvedeny v tab. 13. V tabulce jsou také uvedeny hodnoty naměřené se stejně připravenými vzorky vytvrzeného filmu komerčně dodávaného inkoustu Svang a hodnoty naměřené s neovrstvenou PE fólií při jejím přetržení. V grafu na obr. 25a jsou zobrazeny hodnoty relativní deformace a zatížení při popraskání vzorků vytvrzených filmů laků EL#1 až EL#6 (na podložní PE fólii) v závislosti na vzájemném poměru radikálově a kationtově polymerujících složek ve formulaci laku. V grafu na obr. 25b jsou uvedeny tyto hodnoty relativní deformace a zatížení vzorků vytvrzených filmů laků EL#3, EL#7 a EL#8 (na podložní PE fólii), které obsahují radikálově a kationtově polymerující složky ve stejném poměru (50:50) a liší se od sebe podílem KI (EL#7) a přídavkem VE (EL#8) a patrně i mírou zesíťování. EL#7 je zesíťován do menší míry než EL#3, protože obsahuje méně KI. EL#8 obsahuje navíc VE, který pravděpodobně chemicky propojuje oba typy polymerních sítí a tím vytváří více zesíťovaný polymer než EL#3.

Tab. 13 Hodnoty relativní deformace a zatížení při popraskání vytvrzených filmů experimentálních laků a komerčně dodávaného inkoustu Svang na podložní PE fólii a hodnoty relativní deformace a zatížení při přetržení neovrstvené PE fólie

	Relativní deformace [%]		Zatížení [N]	
	průměr	sm. odch.	průměr	sm. odch.
EL#1	28,6	0,7	5,6	0,1
EL#2	46,3	0,7	6,0	0,2
EL#3	46,3	1,0	6,3	0,2
EL#4	38,2	0,7	6,2	0,2
EL#5	34,1	0,9	5,9	0,2
EL#6	33,0	0,7	5,2	0,2
EL#7	52,1	0,9	5,9	0,1
EL#8	34,2	0,6	5,8	0,1
Svang	40,7	1,0	5,5	0,2
PE fólie	387,9	46,3	6,1	0,4



Obr. 25 Výsledky tahových zkoušek: průměrné hodnoty relativní deformace a zatížení při popraskání vzorků vytvrzených filmů laků; a) EL#1 až EL#6, ukazuje vliv vzájemného poměru radikálově a kationtově polymerujících složek; b) EL#7, EL#3, EL#8, ukazuje pravděpodobný vliv míry zesílení polymeru

Laky obsahující radikálově i kationtově polymerující složky (EL#2 až EL#5) snesou větší deformaci i vyšší zatížení před popraskáním než systémy obsahující složky polymerující pouze jedním z těchto typů polymerace (EL#1 a EL#6). To potvrzuje předpoklad, že interpenetrující sítě si navzájem stericky brání v hustém prostorovém zesíťování do podoby rigidního materiálu, čímž vzniká pružnější polymerní síť s delšími elastickými řetězci. V rámci řady EL#1 až EL#6 je vidět značný nárůst relativní deformace předcházející popraskání vzorku již při malém přídavku radikálově polymerujících složek (EL#2), viz obr. 25a. Na opačném konci této řady (EL#4 a EL#5) takový nárůst není patrný. To je pravděpodobně způsobeno tím, že malý přídavek kationtově polymerujících složek do radiká-

lově polymerujícího systému radikálovou polymerací podpoří (je dosaženo většího stupně konverze), naopak přídavek radikálově polymerujících složek do kationtově polymerujícího systému kationtovou polymerací spíše potlačí (viz výsledky FTIR měření v kap. 4.4.3).

Směsné systémy praskaly při větším zatížení. Rozdíl není veliký, ale měřitelný. Největšímu zatížení odolal vzorek laku EL#3. Pravděpodobně vyrovnané zastoupení složek vytvářejících dva různé typy polymerních sítí způsobí vznik polymeru s nejmenším vnitřním pnutím. To se projeví jak větší pružností, tak pevností.

Vliv zesítnění na hodnoty relativní deformace předcházející popraskání vzorku je patrný i při porovnání laků EL#7 a EL#3, kdy při vytvrzení laků za stejných podmínek bylo u laku EL#7, který obsahuje menší podíl kationtového iniciátoru, dosaženo menšího stupně konverze. Vedle toho při vytvrzení laku EL#8 obsahujícího vinyletherový difunkční monomer bylo dosaženo vysokého stupně konverze a nízkých hodnot relativní deformace předcházející popraskání vzorku. Vinyletherové funkční skupiny jsou schopné polymerovat radikálově i kationtově, difunkční monomer tak může propojit oba typy polymerních sítí. To umožňuje vznik hustě zesíťovaného materiálu, jehož hodnota relativní deformace předcházející popraskání vzorku je srovnatelná s hodnotou relativní deformace laku EL#6, který obsahuje pouze radikálově polymerující složky. Z této trojice laků největšímu zatížení odolal vytvrzený film laku EL#3. V porovnání s ním je vytvrzený film laku EL#7 zesíťovaný do menší míry a tím je méně pevný. Vytvrzený film laku EL#8 se pravděpodobně propojením obou typů polymerních sítí stává křehčí a méně elastický.

Pružnost inkoustového filmu (tj. schopnost určitého protažení bez jeho poškození) je vlastnost pro praktické využití žádoucí. V porovnání s komerčním inkoustem Svang mají pružnější experimentální laky EL#2 a EL#3, které mají zároveň vyšší tvrdost (viz následující kapitola), lepší užitné vlastnosti. Přitom je nutné zdůraznit, že mechanické vlastnosti inkoustu Svang jsou, na rozdíl od experimentálních laků, ovlivněny i přítomností dispergovaných pevných pigmentových částic.

Tvrdost vytvrzených filmů experimentálních laků

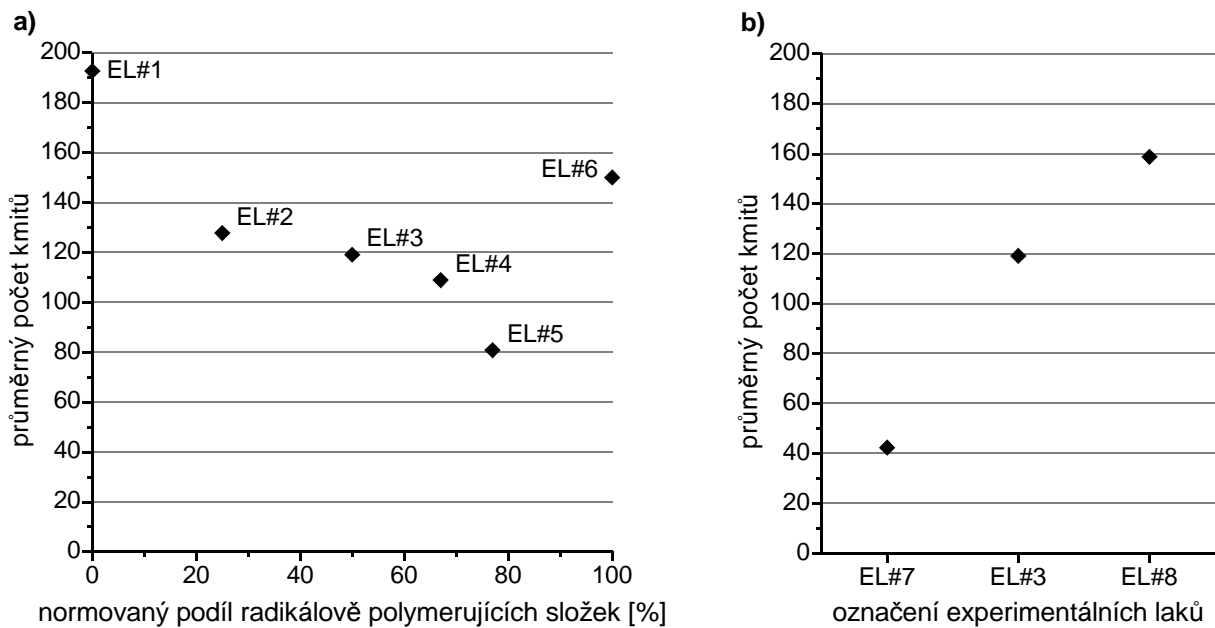
Čtyři až šest měření tvrdosti metodou Persoz (viz kap. 4.3.5 na str. 48) každého vzorku vytvrzených vrstev EL bylo zprůměrováno a výsledky jsou uvedeny v tab. 14. V tabulce jsou také uvedeny hodnoty naměřené se stejně připraveným vzorkem vytvrzeného filmu komerčně dodávaného inkoustu Svang a hodnoty naměřené se standardní skleněnou tabulkou, které slouží pro výpočet relativního počtu kmitů ostatních vzorků. Graf na obr. 26a ukazuje průměrné hodnoty počtu kmitů vzorků vytvrzených filmů laků EL#1 až EL#6 v závislosti na poměru radikálově a kationtově polymerujících složek. Na obr. 26b je pak podobně jako v předcházející kapitole srovnání hodnot tvrdosti vzorků vytvrzených filmů laků EL#3, EL#7 a EL#8, které obsahují radikálově a kationtově polymerující složky ve stejném poměru (50:50) a liší se od sebe podílem KI (EL#7) a přídavkem VE (EL#8) a patrně i mírou zesítnění. Měření vzorku laku EL#6 touto metodou nebylo den po vytvrzení (na vzduchu) možné, jelikož na povrchu zůstala vrstvička nevytvrzeného laku a kuličky kyvadla po povrchu

klouzaly. Inhibiční vliv kyslíku na polymeraci vzorku laku EL#6, který obsahoval pouze radikálově polymerující složky, byl velký a úplného vytvrzení povrchu se nepodařilo dosáhnout ani dvojnásobným počtem průchodů UV tunelem, než bylo použito u ostatních vzorků. Měření bylo opakováno po týdnu, kdy povrchová vrstvička vytvrzené vrstvy vzorku přestala být lepkavá.

Tab. 14 Výsledky měření tvrdosti povrchu vytvrzených vrstev EL metodou Persoz

Vzorek	Průměrný počet kmitů = průměrný čas [s]	Směrodatná odchylka počtu kmitů [s]	Relativní počet kmitů vůči standardu [%]
EL#1	193	1,9	44,0
EL#2	128	1,8	29,2
EL#3	119	2,6	27,2
EL#4	109	2,1	24,8
EL#5	81	1,1	18,4
EL#6*	150	0,8	34,5
EL#7	42	0,4	9,6
EL#8	159	2,0	36,2
Svang C	44	0,7	10,0
Standard (sklo)	438, 435*		

*) opakované měření vzorku laku EL#6 týden po vytvrzení



Obr. 26 Výsledky měření tvrdosti povrchu vytvrzených vrstev laků metodou Persoz; a) EL#1–EL#6, ukazuje vliv vzájemného poměru radikálově a kationtově polymerujících složek; b) EL#7, EL#3, EL#8, ukazuje vliv míry zesítnění polymeru

Tvrdość polymerního materiálu a tím i doba útlumu pohybu kyvadla jsou úměrné teplotě skelného přechodu [15], která je úměrná hustotě zesítnění materiálu. Větší naměřenou tvrdost pouze kationtově či radikálově polymerujícího vzorku (EL#1, EL#6), oproti vzorkům směsným (EL#2 až EL#5), lze vysvětlit snížením hustoty zesítnění obou typů polymerních sítí vzájemným prostoupením. Tím se materiál stává pružnější (což potvrzují i závěry předchozí kapitoly Protážení vytvrzených filmů

experimentálních laků před popraskáním) a dochází k většímu zaboření kuliček kyvadla a rychlejšímu útlumu jejich pohybu. Vzorek laku EL#2 byl méně tvrdý než vzorek laku EL#1, přestože oba dosáhly podobně vysokých hodnot stupně konverze. Je zajímavé, že převažující podíl akrylátů v EL#4 a EL#5 nevedl ke vzniku tvrdšího a kompaktněji uspořádaného polymeru ve srovnání s EL#3, kde jsou oba typy složek zastoupeny stejně. Je to pravděpodobně důsledek inhibičního působení vzdušného kyslíku na polymeraci akrylátů, které je tím větší, čím méně jsou zastoupeny kationtově polymerující složky, což je patrné z výsledků FTIR měření.

Pozoruhodná je poměrně velká naměřená hodnota u vzorku EL#6, jehož povrch nebylo možné řádně vytvrdit. Přeměřením tloušťky mechanickým mikrometrem nebyla zjištěna odchylka od tlouštěk ostatních vrstev, tloušťka nevytvrzené horní vrstvy je tedy velmi malá, kolem 1 μm . Je tedy možné, že vytvrzením čistě radikálově polymerujícího systému vzniká, podobně jako v případě čistě kationtového systému (EL#1), kompaktnější polymer než v případě polymerace směsi obou typů komponent. Je nutné vzít v úvahu, že vzorek laku EL#6 byl oproti ostatním vzorkům vytvrzen dvojnásobným počtem průchodů UV tunelem, což mohlo přispět k důkladnému vytvrzení spodních vrstev neovlivněných difuzí vzdušného kyslíku.

Vliv míry zesílení na hodnoty tvrdosti stanovené měřením doby útlumu pohybu kyvadla je patrný i při porovnání laků EL#3 a EL#7, kde lak EL#7 obsahoval menší množství kationtového iniciátoru a při vytvrzení dosáhl menšího stupně konverze. Lak EL#8, obsahující monomer s vinyletherovou funkční skupinou schopnou polymerovat oběma typy polymerace, je pak z těchto tří laků zesíťovaný pravděpodobně do nejvyšší míry a oproti laku EL#3 vytvořil poměrně tvrdý film, i když oba dosáhly podobných hodnot stupně konverze.

Tiskové testy experimentálních laků

Experimentální lak EL#3, který neobsahoval barvotvorné složky, měl natolik nízkou viskozitu, že ho bylo možné použít pro tisk na laboratorním tiskovém stroji i za pokojové teploty. Kvalita tiskových bodů za zvýšené teploty, kdy viskozita laku byla snížena, byla větší a došlo k výraznému snížení výskytu satelitních kapek. K důkladnému vytvrzení tisku došlo již po jednom průchodu pod UV lampou rychlostí 450 mm/s, při které byla radiometrem naměřena průměrná hodnota dávky ozáření 100 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tisk vykazoval dobrou adhezi k řadě potiskovaných materiálů (polymerních fólií i sklu, viz tab. 4 na str.35) a velkou odolnost proti poškrábání nehtem (tisk nebylo možné nehtem poškodit bez poškození tiskového substrátu). Slévání tiskových kapek na povrchu tiskového substrátu bylo ovlivněno povrchovými vlastnostmi substrátu. Na substrátech s nízkou volnou povrchovou energií (PE, PP fólie) se tiskové kapky rozlévaly méně, vznikal drsnější matný povrch a docházelo k většímu optickému zvýraznění nehomogenit povrchových vlastností substrátu. Na PET fólii s vyšší volnou povrchovou energií se tiskové kapky rozlévaly více, ke vzniku lesklé homogenní plochy však nedocházelo.

Ostatní metody měření vlastností vytvrzených tenkých vrstev experimentálních laků

Měření adhezí síly metodou odtrhávání tělíška (panenky) přilepeného na vytvrzenou vrstvu laku, naneseného na plechové tabulce, se nepodařilo provést. Panenky se po přilepení odlouply i s vrstvou laku již po malém náhodném mechanickém namáhání při manipulaci. Je pravděpodobné, že přilepením došlo k nárůstu pnutí ve vrstvě vytvrzeného laku.

Všechny tři zkoušené vzorky laků (EL#1, EL#3 a EL#6) nanesených na plechových tabulkách byly podrobeny nárazu závaží o hmotnosti 0,5 kg zakončeného kulovým hrotem o průměru 20 mm volně padajícího z výšky 1m. Nárazem závaží došlo k prohnutí plechu a vytvoření prohlubně ve tvaru polokoule. K porušení ani odloupení vrstvy laku žádného ze zkoušených vzorků však nedošlo. Protože se touto metodou nepodařilo zaznamenat rozdíly mezi sledovanými vzorky, nebyla dále používána.

Všechny tři zkoušené vzorky laků (EL#1, EL#3 a EL#6) nanesených na plechových tabulkách bylo možné ohnout přes nejtenčí trn o průměru 2mm, aniž by došlo k porušení filmu nebo jeho odloupení. Protože se touto metodou nepodařilo zaznamenat rozdíly mezi sledovanými vzorky, nebyla dále používána.

Vzorky laků připravené pro měření termodynamických vlastností byly metodou DSC byly neměřitelné. Špatná kvalita výstupního signálu byla pravděpodobně způsobena špatným přestupem tepla vzorkem připraveným lisováním oloupané vrstvy vytvrzeného laku. Jiný způsob přípravy vzorků, například vytvrzováním kapalného laku v hliníkové mističce, nebylo možné použít, protože při expozici UV záření nedocházelo, z důvodů omezené prostupnosti záření vytvrzovaným materiálem, k vytvrzení v celém objemu. Proto bylo od této metody měření upuštěno.

Měření termomechanických vlastností vytvrzených vrstev EL metodami TMA (v tlaku) a DMA (v tahu) neposkytly smysluplné výsledky pravděpodobně proto, že tloušťka vrstvy vzorku byla pro měření na použitém zařízení příliš malá, tak jako změny měřených veličin. Po sérii neúspěšných pokusů o měření připravených vzorků laků bylo také od těchto metod měření upuštěno.

4.4.4 Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních pigmentových inkoustů

Složení studovaných inkoustů

K přípravě studovaných inkoustů byly použity směsi radikálově a kationtově polymerujících monomerů a oligomeru, tzv. radikálová a kationtová formulace, označené RF2, RF3, KF2 a KF3, jejichž složení je uvedeno v tab. 15. Navržené složení sady studovaných inkoustů je uvedeno v tab. 16. Skutečné složení inkoustů, stanovené ze zaznamenaných navážek, je uvedeno v tab. 17.

Tab. 15 Složení směsí radikálově a kationtově polymerujících monomerů a oligomeru RF2, RF3, KF2 a KF3 použitých pro přípravu studovaných inkoustů (skutečná hm. % stanovena z navážek)

Radikálové formulace		RF2	RF3
Složky:	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Skutečná hm. %
IBOA	25,8	25,8	25,7
DPGDA	25,8	25,8	26,2
PO-NPGDA	37,4	37,4	37,1
HPEA	11,0	11,0	11,0
Kationtové formulace		KF2	KF3
Složky:	Navržená hm. %	Skutečná hm. %	Skutečná hm. %
OXT-221	44,0	44,1	44,0
OXT-212	35,0	34,9	35,0
Epox1	21,0	21,0	21,0

Tab. 16 Navržené složení (hm. %) studovaných experimentálních inkoustů (EI)

	Označení experimentálních inkoustů		
	EI#3	EI#3ITX	EI#3ITX2
Poměr KF a RF	50:50	50:50	50:50
RF2 (RF3*)	32,6	32,3	32,3*
RI	4,0	4,0	4,0
KF2 (KF3*)	44,7	44,3	44,3*
KI	2,6	2,6	2,6
TEA	0,1	0,1	0,1
BYK3570	1,0	1,0	1,0
FCPP	15,0	14,9	14,9
ITX	0,0	1,0	1,0

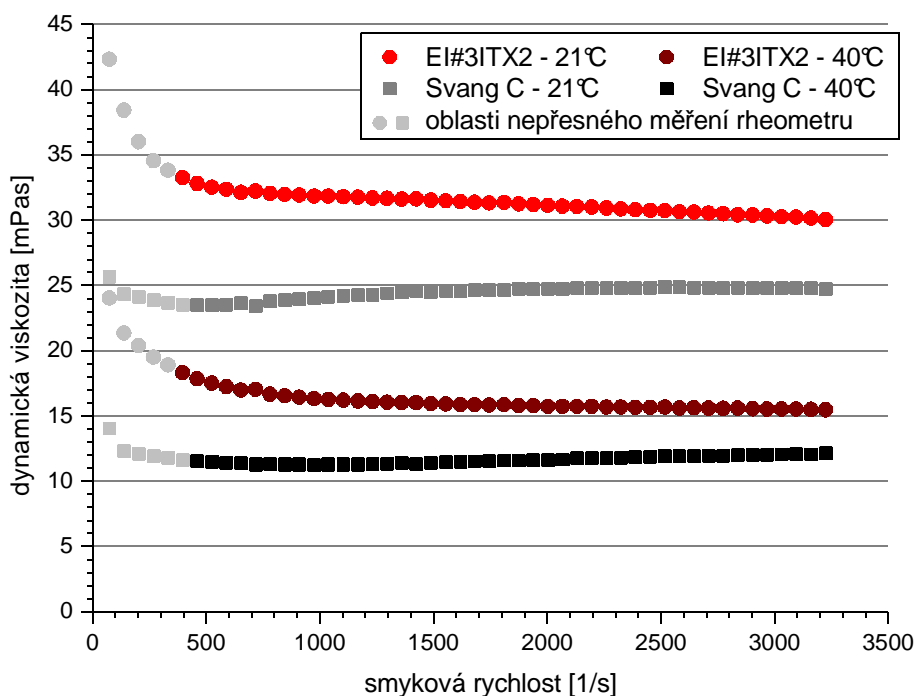
Tab. 17 Skutečné složení (hm. %) studovaných experimentálních inkoustů (EI) stanovené z navážek

	Označení experimentálních inkoustů		
	EI#3	EI#3ITX	EI#3ITX2
IBOA	8,4	8,3	8,3
DPGDA	8,4	8,3	8,4
PO-NPGDA	12,2	12,1	12,0
HPEA	3,6	3,6	3,5
RI	4,0	4,0	4,0
OXT221	19,7	19,5	19,5
OXT212	15,6	15,5	15,5
Epox1	9,4	9,3	9,3
KI	2,6	2,6	2,6
TEA	0,1	0,1	0,1
BYK3570	1,0	1,0	1,0
FCPP	15,0	14,8	14,8
ITX	0,0	1,0	1,0
Normovaný podíl radikálově polymerujících složek [%]	50,1*	50,1*	50,0*
Normovaný podíl kationtově polymerujících složek [%]	49,9	49,9	50,0

*) včetně akrylátů obsažených v pigmentové preparaci.

Měření tokových vlastností experimentálních inkoustů

Viskozitní křivky experimentálního inkoustu EI#3ITX2 naměřené při pokojové teplotě 21 °C a při zvýšené teplotě 40 °C jsou uvedeny na obr. 27. Pro porovnání jsou na stejném obrázku uvedeny viskozitní křivky komerčně dodávaného inkoustu Svang Cyan naměřené za stejných podmínek.

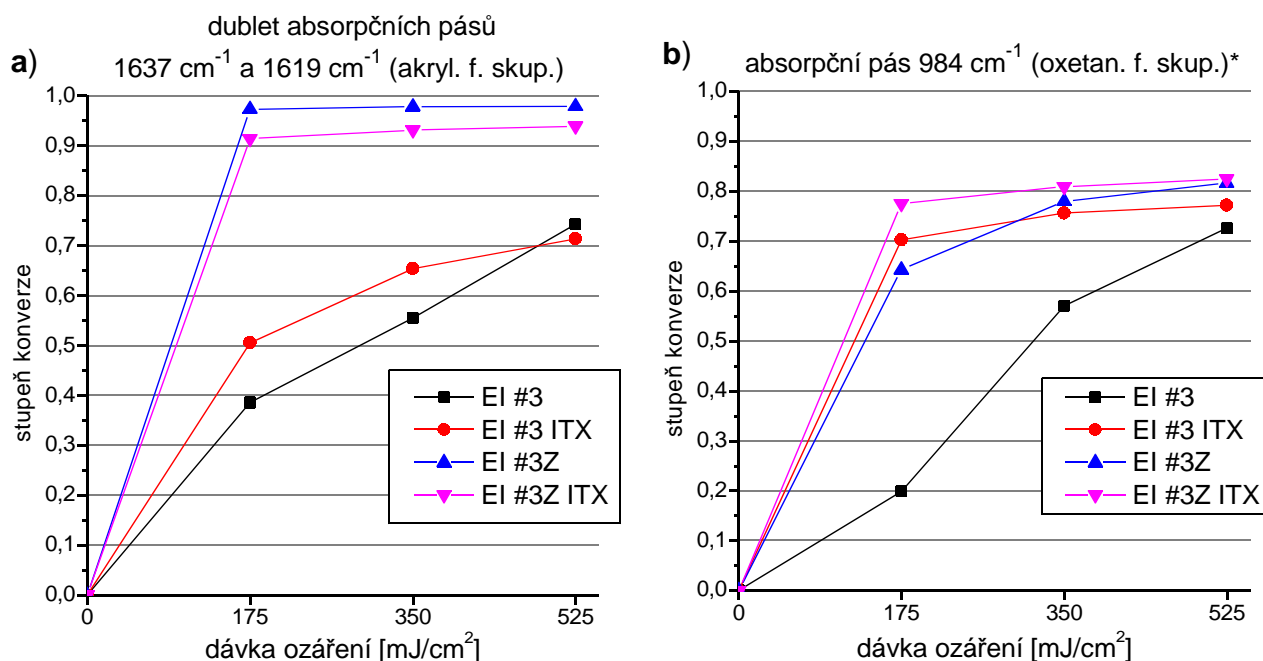


Obr. 27 Viskozitní křivka experimentálního inkoustu EI#3ITX2 a inkoustu Svang Cyan

Dilatantní tokové chování směsi monomerů projevující se sigmoidálním průběhem viskozitních křivek experimentálních laků nebylo na rozdíl od inkoustu Svang u experimentálního inkoustu EI#3ITX2 pozorováno. Viskozitní křivky experimentálního inkoustu EI#3ITX2 se podobají více viskozitní křivce pigmentové preparace, jejíž tokové chování je výrazně pseudoplastické. Z tohoto důvodu nebyly viskozitní křivky inkoustů vyhodnocovány pomocí regresní funkce, ale pouze vizuálním hodnocením. Na obr. 27 je patrné, že viskozita experimentálního inkoustu je o několik mPas větší než viskozita inkoustu Svang. V porovnání s viskozitní křivkou laku EL#3 s podobným složením má inkoust EI#3ITX2, obsahující navíc 15 hm. % pigmentové preparace, vyšší viskozitu asi o 5 mPas za pokojové teploty 21 °C a o 10 mPas za zvýšené teploty 40 °C. Oba inkousty za zvýšené teploty 40 °C splňovaly požadavky na rheologické vlastnosti pro použití k tisku inkjetovou hlavou Xaar XJ500.

Studie fotopolymerace experimentálních inkoustů

Experimentální inkousty EI#3 a EI#3ITX obsahují radikálově a kationtově polymerující složky ve stejném poměru (50:50) a liší se pouze přidavkem fotosenzibilizátoru ITX. Grafy na obr. 28 zobrazují hodnoty stupně konverze akrylátových a oxetanových funkčních skupin v závislosti na dávce ozáření UV zářením při polymeraci těchto inkoustů za přístupu i bez přístupu vzduchu (vzorky překryté fólií, označeny písmenem Z).



(* měření laků obsahujících akryláty je zkruseno překryvem absorpčních pásů oxetanové a akrylátové funkční skupiny na stejném vlnočtu)

Obr. 28 Průběh UV zářením iniciované polymerace experimentálních inkoustů (EI) na vzduchu a zakrytých PE fólií (označeny písmenem Z) stanovený pomocí FTIR; a) akrylátové a b) oxetanové funkční skupiny

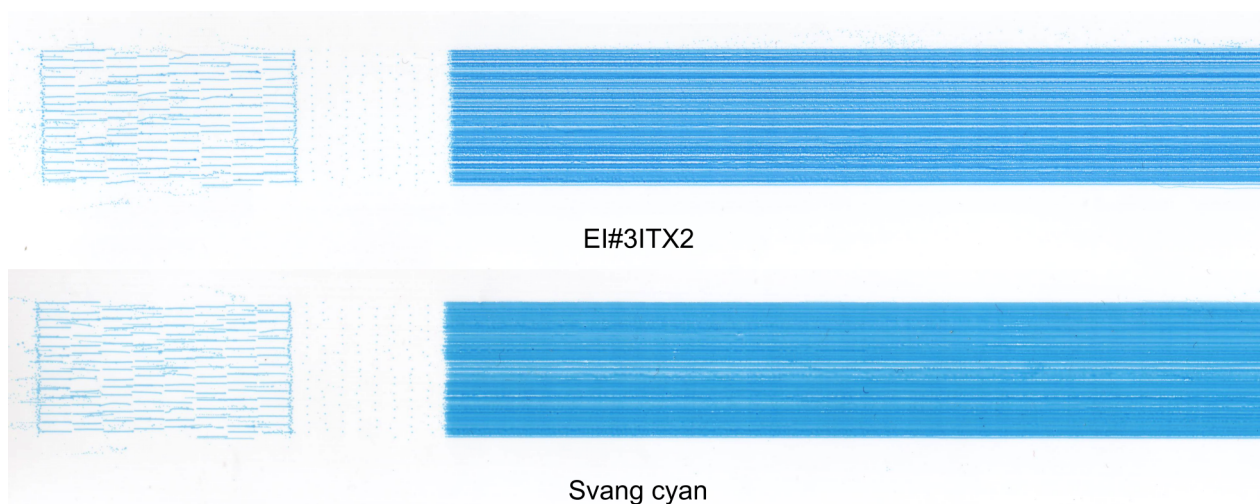
Pigmentová preparace zpomalila průběh kationtové polymerace EI#3 natolik, že došlo jen k malému potlačení inhibičního vlivu vzdušného kyslíku na radikálovou polymeraci akrylátových složek. Povrch vytvrzených vzorků zůstal lepkavý i po 6 průchodech UV tunelem. Přitom bez přístupu vzduchu polymeroval stejný inkoust velmi rychle a do vysokého stupně konverze (EI#3Z).

Kationtová fotopolymerace experimentálního inkoustu byla urychlena přidávkou fotosenzibilizátoru ITX, což se projevilo i na rychlosti průběhu radikálové polymerace inkoustu EI#3ITX. Urychlení obou typů polymerace je patrné na konverzních křivkách tohoto inkoustu. K vytvrzení vrchních vrstev, nejvíce ovlivněných difuzí vzdušného kyslíku, došlo již po prvním průchodu UV tunelem. Přitom bez přístupu vzduchu polymeroval stejný inkoust (EI#3ITXZ) velmi podobně jako inkoust bez fotosenzibilizátoru (EI#3Z).

Tiskové testy experimentálních inkoustů

Pigment experimentálního inkoustu po několika dnech sedimentuje a u hladiny vzniká vrstva čiré kapaliny. Patrně nedochází k významné změně velikosti částic jejich shlukováním a sedimentovaný pigment lze snadno rozmíchat. Případné shluky pigmentu či příliš velké částice nečistot byly před tiskem odstraněny filtrací inkoustu. Inkoust filtrem protékal s odporem přiměřeným jeho viskozitě a během filtrace 5 ml vzorku pro tiskové testy nedošlo k zanesení ani ucpání filtru.

Tisk experimentálního inkoustu EI#3ITX2 i komerčně dodávaného inkoustu Svang Cyan byl stabilní, tzn. že v průběhu tisku řady testovacích obrazců nedocházelo k vypadávání tiskových trysek. Nestandardní chování některých trysek (prášení, vychýlení od přímého směru vystřelování kapek) se projevilo již při prvním výtisku po zaplavení všech trysek inkoustem, nikoliv v průběhu dalšího

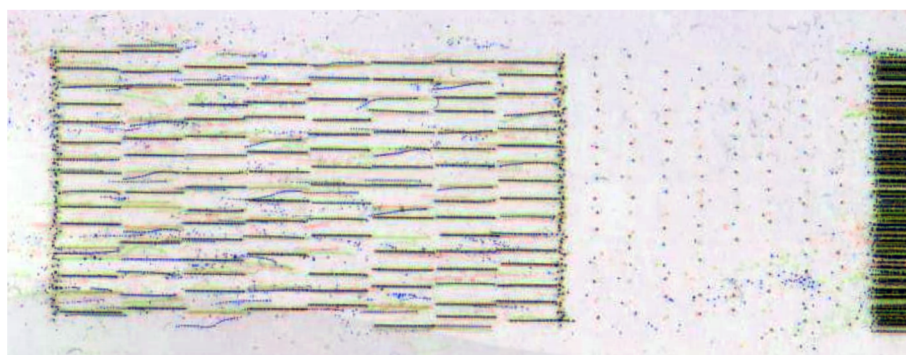


Obr. 29 Detail testovacích obrazců vytištěných inkousty EI#3ITX2 a Svang cyan na syntetický papír Synaps (viz tab. 4 na str. 35)

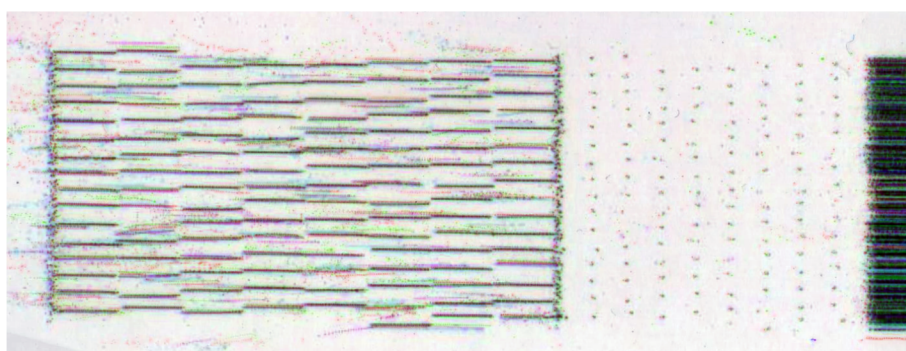
tisku. To znamená, že se jedná o zanesené či poškozené trysky od předchozího používání tiskové hlavy. Na obr. 29 je znázorněn detail vytištěného testovacího obrazce oběma inkousty.

Kvalita tisku oběma inkousty je na první pohled podobná. Množství vychýlených a satelitních kapek a nefunkčních trysek je na první pohled podobné. Podrobnější analýza stability a opakovatelnosti tisku oběma inkousty byla provedena překrytím čtyř naskenovaných výtisků obrazců pro sledování počtu funkčních trysek na různých substrátech. Pro názornost byly jednotlivé naskenované výtisky uměle obarveny a sloučeny jako překrývající se transparentní barevné filtry (subtraktivně). Tiskové body vytištěné ve všech čtyřech výtiscích opakovaně na stejné místo se na obr. 30 jeví černě a v ideálním případě tvoří rovné krátké linky obrazce pro sledování počtu funkčních trysek a ve svislém směru vyrovnané řady diskretních tiskových bodů s rovnoměrným rozestupem. Při porovnání výtisků obou inkoustů lze v tisku experimentálním inkoustem EI#3ITX2 pozorovat více nepravidelností a vychýlených tiskových kapek. Rozdíl mezi inkousty je pravděpodobně způsoben vyšší viskozitou experimentálního inkoustu.

Na obr. 30 je však patrné značné množství náhodně rozmístěných satelitních kapek, vychýlených tiskových kapek a nepravidelně rozmístěných diskretních tiskových bodů. Satelitní kapky vznikaly i při tisku inkoustem Svang, jehož nižší viskozita by se měla projevit jejich menší četností. K jejich vzniku dochází pravděpodobně z jiných příčin, než je příliš vysoká viskozita inkoustu. Proces formování tiskových kapek lze dále ovlivnit nastavením parametrů elektrického signálu budícího piezo prvky tiskových kanálů (tzv. waveform, viz [42, 43]). Avšak tyto parametry lze u použité tiskové hlavy přenastavit poměrně komplikovaně za použití zvláštního programu a propojovacího kabelu pro nahrávání konfiguračního souboru do tiskové hlavy. Toto vybavení výrobce tiskových hlav koncovým zákazníkům neposkytuje. Některé opakované nepravidelnosti tisku, jako jsou některé vychýlené trysky v příčném a nepravidelně rozmístěné body v podélném směru ke směru tisku, jsou způsobeny



EL#3ITX2;
 PET fólie , PP fólie, CoreGloss, Synaps



Svang cyan;
 PE fólie , PP fólie, CoreGloss, Synaps

Obr. 30 Opakovatelnost tisku znázorněna překrytím čtyř různých výtisků obrazce (na různých substrátech, viz tab. 4 na str. 35), které byly uměle obarveny do čtyř barevných odstínů; černě jsou pak zobrazeny místa vytištěna ve všech případech

příčinami, které s inkoustem přímo nesouvisí (např. mechanické poškození vyústění tiskových trysek, či tzv. „crosstalking“ neboli vzájemné ovlivňování tiskových trysek prostřednictvím nechtěné akustické rezonance).

Tiskové kapky inkoustu Svang se v porovnání s kapkami inkoustu EI#3ITX2 více rozprostíraly na všech zkoušených substrátech, což je pravděpodobně způsobeno jeho nižší viskozitou. Na obr. 29 lze vidět, jak tiskové kapky inkoustu Svang tvoří barevně homogennější plně potištěnou plochu pravděpodobně tím, že se na povrchu substrátu více rozprostírají. Avšak na žádném z potištěných substrátů nedocházelo k rozprostření tiskových kapek v plné ploše do rovnoměrné hladké vrstvy. Nepravidelnosti v rozmístění tiskových kapek zůstávají po vytvrzení tisku zachovány v podobě drsného povrchu s nízkým leskem a podélnými pruhy ve směru tisku.

V případě obou inkoustů (EI#3ITX2 i Svang cyan) bylo vytvrzení tisku UV zářením lampy v laboratorním tiskovém stroji oproti vytvrzování v UV tunelu při studiu fotopolymerace pomocí FTIR problematické. V laboratorním tiskovém stroji je totiž použita Hg lampa dopovaná železem, která oproti standardní Hg lampě vyzařuje více v oblasti vlnových délek 360 nm na úkor vyzařování v oblasti 250 nm (viz spektra na obr. 10 na str. 29). Tato lampa není pro excitaci KI ani RI optimální,

což dohromady se stínícím efektem pigmentové disperze vede k pomalé iniciaci polymerace. Při nedostatečné expozici zůstává na povrchu tisku vrstvička nevytvrzeného inkoustu, což je způsobeno nedostatečným potlačením inhibice radikálové polymerace akrylátů vzdušným kyslíkem příliš pomalou kationtovou polymerací. Vrstvu nedostatečně vytvrzeného inkoustu lze také snadno rozrušit nehtem. Aby došlo k řádnému vytvrzení tisku, včetně svrchní vrstvy nejvíce vystavené působení vzdušného kyslíku, bylo nutné zpomalit rychlost posunu tiskového substrátu na 200 mm/s a vytvrzovat tisk dvěma průchody pod lampou. Tomu odpovídala průměrná hodnota dávky ozáření 450 mJ·cm⁻² naměřená radiometrem UV-integrator (viz str. 45) souběžně s tiskem (radiometr byl umístěn na pohyblivý vozík do roviny tiskového substrátu). Žádné takto vytvrzené výtisky obou inkoustů na všech zkoušených substrátech nebylo již možné otřením čistým bavlněným hadříkem rozmazat. Tisk experimentálním inkoustem EI#3ITX2 na některých substrátech (Al, PE, PET fólie a sklo) bylo možné ihned po tisku při dostatečném úsilí rozrušit nehtem. V průběhu jednoho dne po vytvrzení UV zářením docházelo u tisků oběma inkousty k nárůstu adheze a pevnosti. Po jednom dni od vytvrzení již pak nebylo možné žádný z tisků seškrábnout nehtem z tiskového substrátu bez jeho deformace.

4.4.5 Test dlouhodobé tepelné stability kapalného směsného laku

K přípravě studovaného laku pro test dlouhodobé tepelné stability byly použity směsi radikálově a kationtově polymerujících monomerů a oligomeru, tzv. radikálová a kationtová formulace, označené RF2 a KF2, jejichž složení je uvedeno v tab. 15 v předcházející kapitole. Navržené složení studovaného laku je uvedeno v tab. 18. Skutečné složení laku, stanovené ze zaznamenaných navážek, je uvedeno v tab. 19.

Tab. 18 Navržené složení (hm.%) studovaného laku pro test dlouhodobé tepelné stability (EL#3T)

Označení laku pro test dlouhodobé tepelné stability	
EL#3T	
Poměr KF a RF	50:50
RF2	46,0
RI	4,0
KF2	46
KI	2,6
ISUV22	0,3
TEA	0,1
BYK3570	1,0

Tab. 19 Skutečné složení (hm. %) studovaného laku pro test dlouhodobé tepelné stability (EL#3T) stanovené z navážek

	Označení laku pro test dlouhodobé tepelné stability
	EL#3T
IBOA	11,9
DPGDA	11,9
PO-NPGDA	17,2
HPEA	5,1
RI	4,0
OXT221	20,3
OXT212	16,1
Epoxy1	9,7
KI	2,6
TEA	0,1
ISUV22	0,3
BYK3570	1,0
Normovaný podíl radikálově polymerujících složek [%]	50,0
Normovaný podíl kationtově polymerujících složek [%]	50,0

V tab. 20 je uvedena závislost viskozity EL#3T na době trvání dlouhodobého tepelného namáhání při teplotě 45 °C. K nárůstu viskozity předčasnou polymerací došlo mezi 1. a 3. týdnem tepelného namáhání. Po 3 týdnech tepelného namáhání by nárůst viskozity pravděpodobně způsobil selhání tiskového procesu, nikoliv však nevratné ucpání tiskové hlavy. Ve srovnání s výsledky testů dlouhodobé tepelné stability podobného systému obsahujícího pouze kationtově polymerující složky [41] je experimentální lak EL#3T výrazně stabilnější. V případě pouze kationtově polymerujícího systému došlo k prvnímu výraznému nárůstu viskozity vzorku se stejným přídatkem triethanolaminu (0,1 hm. %) již po 1. týdnu tepelného namáhání a po 3 týdnech došlo k desetinásobnému zvýšení viskozity. Takto byl potvrzen předpoklad, že směsný systém kationtově a radikálově polymerizujících materiálů je z hlediska předčasné polymerace dlouhodobě stabilnější. Předčasná polymerace směsných systémů je pravděpodobně zpomalena vzájemným zředěním radikálových a kationtových reaktivních komponent.

Tab. 20 Viskozita při nekonečné smykové rychlosti EL#3T při teplotě 40 °C před a během dlouhodobého tepelného namáhání

Číslo měření	Délka tepelného namáhání [h]	Viskozita při nekonečné smykové rychlosti [mPas]
m0	0	9,6
m1	24	10,9
m2	72	8,7
m3	168	9,0
m4	504	25,9

5 Závěr

Na základě závěrů z literatury [2, 15, 23 a další] lze předpokládat, že souběžně probíhající polymerací radikálově a kationtově polymerujících složek směšného fotopolymerujícího systému vznikají vzájemně se prostupující (interpenetrující) polymerní sítě. U takových polymerních materiálů lze pomocí termodynamických či termomechanických metod pozorovat více fázových přechodů za různých teplot (každá ze vzájemně interpenetrujících sítí se projevuje vlastní T_g) než v případě polymerní sítě vznikající jedním z typů polymerace. Při studiu termodynamických či termomechanických vlastností tenkých vytvrzených filmů experimentálních laků v této práci se nepodařilo překonat problémy s přípravou vhodných vzorků pro měření na dostupném přístrojovém vybavení. Předpoklad existence dvou měřitelných T_g u vzorků vytvrzených filmů směšných experimentálních laků se proto nepodařilo experimentálně potvrdit.

Studie tokových vlastností kationtově a radikálově polymerujících pojivových systémů, v první části experimentální práce, umožnila navrhnout složení radikálově a kationtově polymerujících systémů tak, aby jejich tokové vlastnosti splňovaly požadavky dané použitou tiskovou hlavou pro inkjetový tisk. Dostatečně nízká viskozita studovaných pojivových systémů byla dosažena užitím nízkomolekulárních mono- a di-funkčních monomerů jako reaktivních ředidel.

Studie vlivu vybraných materiálů na průběh kationtové polymerace, ve druhé části experimentální práce, vedla zejména k těmto závěrům:

- rychlost kationtové polymerace je úměrná podílu KI ve formulaci. Avšak větší podíl KI než 2,5 hm. % již další urychlení kationtové polymerace nezpůsobí,
- kationtová polymerace epoxidového monomeru Epox1 na bázi cyklohexenoxidu probíhá rychleji než polymerace monomeru Epox2 na bázi glycidyletheru,
- radikálový fotoiniciátor RI (α -hydroxyketon – Darocur 1173) urychluje rozpad KI (iodoniové soli) více než RI2 (benzylidimethylketal – Irgacure 651),
- přídavek pigmentové preparace zpomaluje průběh kationtové polymerace.

Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních laků, v třetí části experimentální práce, vedla zejména k těmto závěrům:

- viskozita studovaných laků je jen o málo vyšší (3 mPas) než viskozita samotných pojivových systémů,
- souběžně probíhající kationtová polymerace účinně potlačuje inhibiční vliv kyslíku na radikálovou polymeraci na povrchu tenkých filmů laku,
- porovnání vlastností vytvrzených tenkých vrstev laků obsahujících pouze radikálově či kationtově polymerující složky (EL#1 či EL#6) s laky směšnými (EL#2 až EL#5) ukazuje na plastifikační efekt interpenetrujících polymerních sítí (směšné laky vykazovaly větší protažení před popraskáním a menší tvrdost),

- nejnižší tvrdost a největší protažení před popraskáním vzorků laku EL#7 s nižším podílem KI ve formulaci potvrzuje předpoklad nižší míry zesítnění. Vysoká tvrdost a nejmenší protažení před popraskáním vzorků laku EL#8, obsahujícího vinyléterový monomer, potvrzuje předpoklad vysoké míry zesítnění v důsledku propojení obou typů polymerních sítí.
- Tiskové zkoušky prokázaly, že směsný lak EL#3, obsahující stejný podíl radikálově a kationtově polymerujících složek, je vhodný pro tisk inkjetovou hlavou Xaar XJ500/80 při zvýšené teplotě (40 °C) i při teplotě místnosti (21 °C). Při nižší teplotě je viskozita laku vyšší, což vede ke zhoršení kvality tisku tvorbou satelitních kapek.

Studie fotopolymerace a vlastností experimentálních pigmentových inkoustů, ve čtvrté části experimentální práce, vedla zejména k těmto závěrům:

- viskozita studovaných inkoustů obsahujících pigmentovou preparaci, která je sama o sobě poměrně viskózní, je v požadovaném rozsahu určeném použitou tiskovou inkjetovou hlavou,
- UV zářením iniciovaná polymerace inkoustu obsahujícího přídavek pigmentové preparace je pomalejší než bez pigmentu pravděpodobně hlavně proto, že část energie UV záření je absorbována částicemi pigmentu. Úpravou fotoiniciačního systému (rozšíření absorpčního spektra fotosenzibilizátorem ITX) je možné tento jev kompenzovat a připravit pigmentový inkoust, který lze dostatečně vytvrdit za podobných podmínek jako v produkčním tiskovém stroji.
- Tiskové zkoušky prokázaly, že experimentální inkoust EI#3ITX2 je vhodný pro tisk inkjetovou hlavou Xaar XJ500/80 při zvýšené teplotě (40 °C) stejně jako komerčně dodávaný inkoust Svang doporučený výrobcem tiskových hlav. Kvalita tisku i množství energie UV záření potřebné pro dostatečné vytvrzení tisků jsou v případě obou inkoustů velmi podobné. Experimentální inkoust EI#3ITX2 po dostatečném vytvrzení vykazoval dobrou adhezi k řadě neohebných i ohebných, neporézních i porézních tiskových substrátů.

Test dlouhodobé tepelné stability kapalného směsného laku (obsahujícího složky polymerující oběma typy polymerace) prokázal, že k výraznému nárůstu viskozity samovolnou předčasnou polymerací nedochází během jednoho týdne uchování při 45 °C. V porovnání se systémem polymerujícím pouze kationtovým mechanismem (v práci [41]) je směsný systém EL#3T stabilnější.

Konstrukce laboratorního tiskového stroje s průmyslovou tiskovou hlavou Xaar XJ500/80 umožnila dovést výzkum UV tvrditelných systémů pro inkjetový tisk až do fáze tiskových testů, kdy lze testovat např. stabilitu procesu inkjetového tisku, kvalitu tiskových bodů (množství satelitních kapek), interakce s tiskovým substrátem (smáčení, roztékání tiskových bodů a tenkých linek, slévání sousedních tiskových bodů), kvalitu tisku (optickou hustotu plně potištěných ploch, ostrost hran, rozměry a tvar tiskových bodů) aj.

Podářilo se splnit cíle vytyčené v úvodu experimentální práce a připravit pigmentový inkoust vytvrzovaný souběžně probíhající fotoinicovanou kationtovou a radikálovou polymerací pro inkjetový tisk a úspěšně realizovat tiskové testy na laboratorním tiskovém stroji. Využití směsného pojivového systému pro přípravu fotopolymerujícího inkoustu přináší zejména tyto výhody: omezení negativního vlivu vzdušného kyslíku na radikálovou polymeraci akrylátů, vhodné mechanické vlastnosti interpenetrujících polymerních sítí (poměrně velká pružnost i tvrdost) a větší dlouhodobá tepelná stabilita kapalných inkoustů (pomalejší samovolná předčasná polymerace) než v případě pouze kationtově polymerujících pojivových systémů.

Pro využití studovaných inkoustů v praxi je nutné upravit složení a postup přípravy pigmentové preparace s cílem zamezit sedimentaci pigmentových částic v kapalném inkoustu a minimalizovat vliv složek preparace na průběh kationtové polymerace. Podíl pigmentové preparace v inkoustu musí být optimalizován (snížen) s ohledem na dosažení optimálních tokových vlastností, dostatečné reaktivity a co nejvyšší tiskové kvality a barevné vydatnosti. Testy dlouhodobé tepelné stability kapalných inkoustů je nutné provést s pigmentovou preparací a doplnit je o testování reaktivity inkoustů v průběhu stárnutí.

Seznam literatury:

- [1] KAPLANOVÁ, Marie, et al. *Moderní polygrafie*. 1. vydání. Praha : Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. 391 s. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] DECKER, Christian. Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002, vol. 23, no. 18, p. 1067–1093.
- [3] CRIVELLO, J. V.; DIETLIKER, K. *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization*. G. Bradley. 2nd Edition. Chichester : Wiley/SITA, 1998. 586 s. ISBN 0471 978922.
- [4] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2. vydání. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [5] Union Carbide Corporation, UV Curing... More than a Solventless Technology, *CYRACURE Cycloaliphatic Epoxides*, 1999
- [6] CAIGER, Nigel; HERLIHY, Shaun. Oxygen Inhibition Effects in UV-Curing Inkjet Inks. In *IS&T's NIP 15: 1999 International Conference on Digital Printing Technologies*. Springfield : Society for Imaging Sciences and Technology, 1999. p. 116-119. ISBN 0-89208-222-4.
- [7] CAI, Ying; JESSOP, Julie L.P. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*. 2006, vol. 47, issue 19, p. 6560–6566.
- [8] HUPFIELD, Peter C.; HURFORD, Simon R.; TONGE, James S. Dow Corning : Technical Library [online]. 1998 [cit. 2011-09-22]. The Effect of Moisture on the Cationic Polymerization. Dostupné z WWW: <<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/30-1011-01.pdf>>.
- [9] TOMOTAKE, Atsushi, et al. Development of a Cationic UV Curable Inkjet Ink – Formulation Effect on Curing Behavior. In *NIP24: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*. Springfield : Society for Imaging Sciences and Technology, 2008. p. 532–534. ISBN 978-0-89208-279-7.
- [10] SANGERMANO, Marco, et al. Cationic photopolymerization of vinyl ether systems: influence of the presence of hydrogen donor additives. *European Polymer Journal*. 1999, vol. 35, issue 4, p. 639–645.
- [11] SANGERMANO, Marco, et al. Synthesis and characterization of acrylate-oxetane interpenetrating polymer networks through a thermal-UV dual cure process. *Progress in Organic Coatings*. 2006, vol. 55, issue 3, p. 225–230.

- [12] SIMIC, S., et al. Synthesis and characterization of acrylate-oxetane interpenetrating polymer networks through a thermal-UV dual cure process. *Progress in Organic Coatings*. 2008, vol. 63, issue 1, p. 43–48.
- [13] JAŠŮREK, Bohumil. *Hybridní fotoiniciace UV-zářením tvrditelných pojivových systémů*. Pardubice, 2008. 131 s. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- [14] KNOBLOCH, Josef. *Fotoiniciovaná polymerace hybridních monomerů*. Pardubice, 2010. 94 s. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- [15] DECKER, C., et al. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer*. 2001, vol. 42, issue 13, p. 5531–5541.
- [16] LIN, Yan; STANSBURY, Jeffrey W. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. *Polymer*. 2003, vol. 44, issue 17, p. 4781–4789.
- [17] CARROY, A.; ILG, S.; BOLLE, T. New cationic photoinitiators and their uses in cycloaliphatic-diepoxide systems. In *Conference Proceedings, Ink Maker's Forum at European Coating Show 2001*. Nuremberg, Germany, 2001.
- [18] TROJÁČKOVÁ, D. *Současný vývoj zářením vytvrzovaných systémů pro tiskové kompozice*. Pardubice, 1997. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- [19] CARROY, A.; CHOMIENNE, F.; NEBOUT, J. F. Advances in Cationic Curing of Cyclo-Epoxide Systems. In *RadTech Europe 2001 Conference & Exhibition*. Basle : Rad Tech Europe Association, 2001.
- [20] CHO, J.-D., et al. Dual curing of cationic UV-curable clear and pigmented coating systems photosensitized by thioxanthone and anthracene. *Polymer Testing*. 2003, vol. 22, issue 6, p. 633–645.
- [21] YAĞCI, Yusuf; REETZ, Ivo. Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. *Progress in Polymer Science*. 1998, vol. 23, issue 8, p. 1485–1538.
- [22] SASAKI, Hiroshi. Oxetanes: Curing properties in photo-cationic polymerisation. In *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2000, vol. 13, no. 1, p. 119–124.
- [23] SANGERMANO, Marco, et al. Photopolymerization of oxetane based systems. *European Polymer Journal*. 2004, vol. 40, issue 2, p. 353–358.
- [24] JOHNSON, Steve, WOODS, Jill. XAAR TECHNOLOGY. *Radiation curable ink jet ink compositions* [patent]. Int.Cl.: C09D 11/00. United States Patent, 6593390 B1. 2003-07-15.

- [25] Non Irritation Acrylates For UV/EB Curing According to European Standards. *Sartomer: Application Bulletin* [online]. 2004, no. 4016 [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.sartomer.com/techlit/4016.pdf>>.
- [26] Shrinkage of UV Monomers. *Sartomer: Application Bulletin* [online]. 2005, no. 4029 [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.sartomer.com/techlit/4029.pdf>>.
- [27] KLANG, Jeffrey A. Radiation Curable Hyperbranched Polyester Acrylates. *Sartomer: Application Bulletin* [online]. 2006, no. 5064 [cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.sartomer.com/techlit/5064.pdf>>.
- [28] GOODRICH, James; BALCERSKI, James S., KLANG, Jeffrey. UV Ink Jet – Development of Unique Raw Materials. In *IS&T's NIP21: International Conference on Digital Printing Technologies: Final Program and Proceeding*. Springfield: The Society for Imaging Science and Technology, 2005. p. 324–331. ISBN 0-89208-257-7.
- [29] BERTENS, Frank; QINGJIN, Yan; GU, Daisy. New Polymeric Photoinitiators for Graphics Arts. In *RadTech Europe 2005 Conference & Exhibition*. Barcelona : Rad Tech Europe Association, 2005.
- [30] NASH, Heather A.; DOCKTOR, Heidi J.; WEBSTER, Dean C. Effect of Composition on Performance Properties In Cationic UV-Curable Coating Systems. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2004, vol. 1, no. 3, p. 153–161.
- [31] HONG, Xiaoyin, et al. Synthesis and Characterization of a Hyperbranched Polyol with Long Flexible Chains and Its Application in Cationic UV Curing. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, vol. 77, p. 1353–1356.
- [32] THAMES, S. F.; YU, H. Cationic UV-cured coatings of epoxide-containing vegetable oils. *Surface and Coatings Technology*. 1999, vol. 155, issues 2–3, p. 208–214.
- [33] ROTH, Joseph D. NCR CORPORATION. *UV or visible light initiated cationic cured ink for ink jet printing* [patent]. Int.Cl.: C09D 11/10. United States Patent, 5889084. 1999-03-30.
- [34] CAIGER, Nigel A., SELMAN, Hartley D., BEATS, Graeme E. C. SUN CHEMICAL CORPORATION. *Jet ink and ink jet printing process* [patent]. Int.Cl.: C09D 11/02. United States Patent, 2009/0286000 A1. 2009-11-19.
- [35] UVACURE: Cationic UV-Curable Resins. In: CYTEC SURFACE SPECIALTIES. *CYTEC Industries* [online]. 2009-04-29 [cit. 2012-03-01]. Dostupné z: http://www.cytec.com/uv/Downloads/Graphic Arts - UVACURE - Cationic UV-Curable Resins_EMEA_En.pdf
- [36] LAŠÁKOVÁ, Alexandra; TEJKL, Miroslav. Formulation of UV Cured Inkjet Inks. In *Printing Future Days 2009*. Chemnitz: Chemnitz University of Technology, 2009. p. 275–280. ISBN 978-3-89700-108-4.

- [37] VALIŠ, Jan; TEJKL, Miroslav; JAŠŮREK, Bohumil; RUSŇÁKOVÁ, Anežka. Formulation of UV cationic polymerizable mixtures for inkjet printing. In *RadTech Europe 2011 Conference & Exhibition*, Proceedings on CD. Basel: Rad Tech Europe Association, 2011
- [38] Spectral Properties. *Eta Plus* [online]. [cit. 2012-03-01]. Dostupné z: <http://www.eta-uv.de/en/uv-lamp/spectral-properties/>
- [39] VILLENEUVE, Sébastien, et al. New Materials for Radiation Curable Ink Jet Inks. In *NIP25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*. Springfield : Society for Imaging Sciences and Technology, 2009. p. 646–650. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [40] HEJDUK, Jiří. *Vliv fyzikálních vlastností povrchů pryžových válců na efektivnost přenosu barvy*. Pardubice, 2010. 83 s. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- [41] TEJKL, Miroslav, et al. Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems. *Progress in Organic Coatings*. 2012, vol. 74, issue 1, p. 215 - 220.
- [42] TEJKL, Miroslav. *UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk*. Pardubice, 2008. 78 s. Rešeršní práce. Univerzita Pardubice, FCHT, Katedra polygrafie a fotofyziky.
- [43] WIJSHOFF, Herman. *Structure- and fluid-dynamics in piezo inkjet*. Venlo: Océ Technologies, 2008. 177 p. Dissertation thesis. Universiteit Twente. ISBN 978-90-365-25
- [44] ČSN EN ISO 4624. *Nátěrové hmoty: Odtrhová zkouška přilnavosti*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [45] ČSN EN ISO 6272-1:2004. *Nátěrové hmoty: Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - část 1: zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku*. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [46] ČSN EN ISO 1519. *Nátěrové hmoty: Zkouška ohybem (na válcovém trnu)*. Praha: Český normalizační institut, 2002.

Seznam použitých zkratk:

- BYK2150 – polymerní disperzant, viz tab. 2 na str. 32
- BYK3570 – povrchově aktivní látka s polymerizovatelnými funkčními skupinami, viz tab. 2 na str. 32
- CSV – „coma separated values, souborový formát určený pro výměnu tabulkových dat
- DPGDA – akrylátový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- DPI – „dots per inch“, jednotka lineárního tiskového rozlišení (počet tiskových bodů na 1 palec délky)
- EI – experimentální pigmentový inkoust, viz čtvrtá etapa experimentální práce
- EL – experimentální bezpigmentový lak, viz třetí etapa experimentální práce
- Epox1 – epoxidový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- Epox2 – epoxidový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- FCP – ftalocyaninový pigment (C.I. Pigment blue 15:3), viz tab. 2 na str. 32
- FCPP – pigmentová preparace, viz tab. 3 na str. 34
- FFT – „fast furier transformation“, rychlá Fourierova transformace
- FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
- HPEA – akrylátový oligomer, viz tab. 1 na str. 31
- IBOA – akrylátový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- IR – infračervené (záření)
- ISUV22 – inhibitor předčasné radikálové polymerace, viz tab. 2 na str. 32
- ITX – isopropylthioxanthon, viz tab. 2 na str. 32
- KF – kationtová formulace (směs kationtově polymerujících monomerů)
- KI – kationtový fotoiniciátor Irgacure 250, viz tab. 2 na str. 32
- OS – tzv. ověřovací směs, viz druhá etapa experimentální práce
- OXT212 – oxetanový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- OXT221 – oxetanový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- PAL – povrchově aktivní látky
- PE – polyethylen, viz tab. 4 na str. 35
- PET – polyethylentereftalát, viz tab. 4 na str. 35
- PET – polyethylentereftalát, viz tab. 4 na str. 35
- PO-NPGDA – akrylátový monomer, viz tab. 1 na str. 31
- PP – polypropylen, viz tab. 4 na str. 35
- PrAL – primární alkohol, 1-dekanol, viz tab. 2 na str. 32
- PVC – polyvinylchlorid, viz tab. 4 na str. 35
- RF – radikálová formulace (směs radikálově polymerujících monomerů a oligomeru)
- RI – radikálový fotoiniciátor Darocur 1173, viz tab. 2 na str. 32
- RI2 – radikálový fotoiniciátor Irgacure 651, viz tab. 2 na str. 32
- TEA – inhibitor předčasné kationtové polymerace, viz tab. 2 na str. 32
- TeAL – terciární alkohol, amylalkohol, viz tab. 2 na str. 32
- T_g – teplota skelného přechodu
- UV – ultrafialové (záření)
- VE – vinyletherový monomer, viz tab. 1 na str. 31