

**Oponentský posudek doktorské disertační práce**  
**Ing. Miroslava Tejkla:**  
**„UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk“**

Doktorská disertační práce Ing. Miroslava Tejkla má experimentální charakter a spadá do oblasti aplikace fotopolymerací vyvolaných UV záření. Práce se zabývá materiály (laky a inkousty) vytvrzovanými souběžně radikálovou a kationtovou UV polymerací. Hlavním cílem autora bylo vyvinout nízkoviskózní inkoust pro tryskový tisk, vytvrzovaný UV zářením za přítomnosti vzduchu. Vzhledem k rozmachu využití inkoustového tisku v poslední době je téma práce velmi zajímavé z praktického hlediska. Zároveň však jde o studium poměrně komplikovaných procesů probíhajících ve složitých směsích látek rozdílného chemického chování.

Disertační práce má obvyklé členění. V Teoretické části autor popisuje současný stav poznání v oblasti fotopolymerací související s tématem práce. Tato část je poměrně stručná, ale výstižná a zaměřená především na problémy, které hrají podstatnou roli při fotopolymeraci v tenkých vrstvách. S užším zaměřením této stati na problematiku, ve které je zatím podrobných studií relativně málo, souvisí i nepříliš vysoký počet citovaných prací. Z širšího pohledu a podrobněji však autor zpracoval téma UV zářením vytvrzovaných inkoustů ve své předcházející (v disertaci citované) rešeršní práci.

Experimentální část se vyznačuje promyšlenou koncepcí doktoranda pokud jde o postup výzkumu k vytčenému cíli, rozvržený v pěti etapách. V práci bylo použito značné množství různých materiálů, které se však autorovi podařilo popsat velmi přehledně. Naopak jednotlivé metody a pracovní postupy jsou pro účely disertace rozvedeny místy až do zbytečných podrobností. Zároveň se tak ale ukazují mnohá úskalí, se kterými bylo nutné se v experimentální práci vyrovnat.

Vlastní experimentální práce byla zaměřena na studium vlastností nevytvrzených směsí, jejich reaktivity a vlastností vytvrzených tenkých vrstev. Výsledky experimentálních prací v rámci jednotlivých etap jsou dobře doloženy v grafech a tabulkách. V diskusi výsledků by byla žádoucí podrobnější konfrontace vlastních poznatků s dosud publikovanými. Při interpretaci výsledků autor často argumentuje tvorbou vzájemně se prostupujících polymerních sítí. Vychází přitom pouze ze závěrů publikovaných prací. Nebylo možné podpořit tuto argumentaci také experimentálním studiem struktury (zesíťování) vlastních vytvrzených materiálů?

Autor dospěl k formulaci UV laků a inkoustů požadovaných vlastností na základě poznatků z měření a experimentů uspořádaných tradičním způsobem. Vzhledem k hlavnímu cíli, tzn. optimalizaci vlastností směsí se k tomu přímo nabízí využití matematicko-statistických metod plánování experimentů. S ohledem na předchozí zkušenosti autora s plánováním experimentů (viz citace autorových publikací v Annotation of Ph.D. Thesis „Formulation of Water-based Inkjet Ink Using the Designs of Experimental Method“) - proč se nezkoušely i v tomto případě takové postupy?

Zdá se zvláštní (str. 72), že měření adheze povlaku odtrháváním tělíska nebylo možné pro odloupení laku i při malém či náhodném namáhání, ale např. při testu úderem k odloupení nebo porušení nikdy nedošlo (stejně jako při ohybu). Jak si tento jev autor vysvětluje? Nebylo by na místě také testování podle ČSN EN ISO 2409 (673085) Nátěrové hmoty - Mřížková

zkouška (2007) ?

Na str. 77 autor diskutuje rozprostírání inkoustů na polymerních fóliích v souvislosti s viskozitou inkoustů. Je známé, že podstatnou roli v podobných případech tisku hraje povrchové napětí barvy i povrchová energie substrátu - diskuse tohoto aspektu chybí.

V disertaci jsem narazil jen na několik málo nepřesností nebo menších chyb. Jako příklady uvádím v oblasti názvosloví a terminologie „Hg lampa“, „polyuretan“ (spíše th), „epoxydy“ (prosazuje se „oxirany“). Iniciátor Irgacure 651 je odvozen od benzilu (1,2-difenylethan-1,2-dion), takže jeho název uváděný autorem (a často i v literatuře) jako „benzylodimethylketal“ by se měl psát „benzildimethylketal“.

Celkově je disertační práce pečlivě, jasně a přehledně napsaná, odráží výbornou orientaci autora v studované problematice a jeho teoretickou fundovanost, invenci a schopnost kombinace i využití získaných poznatků. Aplikační charakter úlohy a z toho vyplývající komplikované složení studovaných směsí i značná rozmanitost použitých materiálů poněkud omezují možnosti autora vyvozovat obecněji platné závěry. V stati Závěr by bylo žádoucí jasněji vyzdvihnout nové poznatky a přínosy vyplývající z této práce.

Rozsah autorem vykonané práce v rámci předložené doktorské disertace pokládám za přiměřený. Doktorand přitom využíval metody v zásadě odpovídající tématu práce i dnešním možnostem. Teoretický přínos a nové poznatky vyplývající z práce autora vidím zejména v řešení způsobu kombinace a sladění rychlosti vytvrzování radikálově a kationtově vytvrzovaných složek laku, resp. inkoustu. Z hlediska hlavního praktického cíle práce považuji za nejdůležitější dotažení výzkumu od základních laboratorních měření až po úspěšné odzkoušení inkoustu na původním laboratorním testovacím zařízení s průmyslovou tiskovou hlavou.

Přes výše uvedené poznámky a výhrady podle mého názoru autor prokázal schopnost samostatně vědecky pracovat, předložená disertační práce má všechny zásadní potřebné náležitosti po věcné i formální stránce a proto ji

*doporučuji k obhajobě.*



doc. Ing. Josef Svoboda, CSc.

V Pardubicích 15.6.2012

**Oponentský posudek**  
**disertační práce Ing. Miroslava Tejkla**  
**UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk**

Předložená disertační práce se zabývá studiem pojivových systémů inkjetových inkoustů a laků vytvrzovaných UV zářením. Je to téma zajímavé jak z teoretického, tak aplikačního hlediska. Fotoinicované polymerační reakce jsou předmětem neustálého výzkumného zájmu a jejich aplikační možnosti se v polygrafickém průmyslu neustále rozšiřují.

Teoretická část práce poskytuje stručný přehled současných poznatků o průběhu a mechanismech fotoinicovaných polymeračních reakcí a diskutuje využitelnost těchto reakcí v inkjetovém tisku, ale s poměrně malým počtem odkazů na publikované zdroje. Rozebrány jsou tu nejen principy a mechanismy reakcí, ale také z technologického hlediska důležité procesy, které negativně ovlivňují fotoinicovanou radikálovou i kationtovou polymeraci. Závěr teoretické části je věnován popisu materiálů používaných pro oba typy fotoinicované polymerace, a to z hlediska využitelnosti pro formulace UV tvrditelných inkjetových inkoustů.

Cíle disertační práce jsou kombinované s částečnou diskusí výsledků a jsou proto nepřehledné. Nicméně, hlavní cíl práce – připravit nízkoviskózní inkoust vytvrzovaný souběžnou radikálovou a kationtovou polymerací iniciovanou UV zářením a sledovat vlastnosti výsledných interpenetrujících sítí – je v první větě celostránkového textu. Také souhrn a samozřejmě i Summary práce na 1,5 strany jsou příliš dlouhé a těžko mohou být použity pro bibliografické účely bez dalších úprav.

Velmi precizně autor přistoupil k popisu experimentálních činností, zejména pak k popisu použitých materiálů a k zdůvodnění jejich použití. Pro velký počet použitých materiálů velmi oceňuji jejich přehled včetně vybraných vlastností a strukturních vzorců. Na druhé straně, velký počet použitých materiálů si vynutil zavedení velkého počtu zkratk a ne všechny jsou uvedeny v seznamu zkratk na konci práce. Postupy měření jsou také precizně popsány.

Předložená disertační práce má přiměřený rozsah a obsahuje velké množství cenných výsledků, široce diskutovaných. Práce je logicky členěna a graficky dobře zpracovaná s výjimkou nejednotných grafů. Cíle práce byly splněny. Několik testovacích a charakterizačních metod vytištěných a vytvrzených filmů studovaných kompozicí nemohly být použity, protože vlastnosti filmů nebo jejich tloušťka byly mimo měřicí rozsah použitých metod.

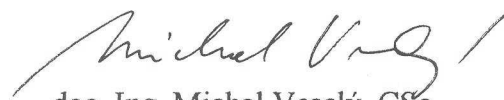
Pro potiskovatelnost materiálů inkjetovými inkousty je jedním z nejdůležitějších parametrů povrchové napětí inkoustu. Tato vlastnost však nebyla sledovaná v připraveném kompozicích. Při diskusí výsledků se několikrát opakuje přímé srovnávání dat s výsledky publikované autorem práce bez toho, aby byla taková data začleněna do textu nebo daná publikace uvedena celá v příloze.

Přes uvedené nedostatky je předložená disertační práce cenným příspěvkem ke komplexnímu studiu UV tvrditelných inkoustů souběžnou radikálovou a kationtovou polymerací iniciovanou UV zářením také proto, že výsledkem je použitelný nízkoviskózní inkoust poskytující po vytvrzení interpenetrační síť výborných vlastností. Vlastnosti připraveného inkoustu a vytvořených vrstev byly porovnatelné s komerčním inkoustem Svang Cyan. Experimentální výsledky a diskuse k nim poskytují velmi cenný materiál pro další studium v této oblasti.

Předložená disertační práce je přínosem pro poznání v oblasti UV tvrditelných inkoustů s velkým aplikačním potenciálem a **doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě jako podklad pro udělení stupně Ph.D.**

### Otázky k práci:

- Str. 22 Interakce tiskového inkoustu s potiskovaným povrchem je popsána je kvalitativně z hlediska smáčení. Jaký rozdíl v povrchovém napětí inkoustu a potiskovaného povrchu je doporučený i s ohledem na rychlost pohybu tiskové hlavy resp. tiskového vozíku?
- Str. 28 Jak byla při výběru radikálového fotoiniciátoru posouzena jeho schopnost redukovat zvolený kationtový fotoiniciátor?
- Str. 37 „Osvit UV zářením“ není správné vyjádření.
- Str. 44 Kvantifikujte slovní popis „PE fólie je pro UV záření dostatečně transparentní“ s ohledem na maximum absorpce fotoiniciátoru.
- Str. 45 Je možné doplnit poslední větu v 2. odstavci „... nestabilita dávky ozáření v rámci tohoto intervalu naměřené hodnoty stupně konverze výrazně neovlivňuje.“ odhadem způsobené chyby stupně konverze?
- Str. 53 Jak souvisí frekvence vystřelování kapek s tiskovým rozlišením a posuvem tiskového vozíku?
- Str. 62 Co to je v grafech „Normalizovaný podíl radikálově polymerujících složek v %“? Podle posl. odst. na str. 67 je to „vzájemný poměr radikálově a kationtově polymerujících složek ve formulaci laku“. Jak se tedy tento poměr normalizoval?
- Str. 77 Proč se použila Hg výbojka dopovaná železem, pokud nemá vyhovující emisní spektrum pro excitaci iniciátorů Irgacure 250 a Duracure1173? Na trhu je mnoho finančně dostupných výbojek s výraznější emisí při 254 nm...



doc. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Fakulta chemická VUT v Brně  
Purkyňova 118, 612 00 Brno  
[vesely-m@fch.vutbr.cz](mailto:vesely-m@fch.vutbr.cz)

V Brně 16. 6. 2012

## Posudok oponenta na dizertačnú prácu

*Ing. Miroslava Tejkla*

„UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk“

Dizertačná práca Ing. Miroslava Tejkla je zameraná na prípravu nízkoviskózneho atramentu vhodného pre technológiu inkjetovej tlače, ktorého vytvrzovanie prebieha paralelne katiónovou aj radikálovou polymerizáciou. Autor sa detailne venuje príprave a optimalizácii zloženia vytvrzovaných formulácií bez farbotvornej zložky, ako aj s ňou a hodnoteniu spektroskopických a mechanických vlastností vytvrdených systémov.

Dizertačná práca je prehľadne napísaná na 87 stranách a je vhodne členená na jednotlivé časti. V prvých kapitolách autor objasňuje princípy fotochemického vytvrzovania polymérnych vrstiev radikálovým a katiónovým mechanizmom, ako aj prehľad materiálov využívaných v oblasti inkjetovej tlače. Ciele práce sú formulované jasne. Pomerne veľký rozsah experimentálnej časti (29 strán) je vynútený veľkým množstvom pripravených formulácií, popisom štúdia ich vytvrzovania a množstvom experimentálnych techník použitých na ich hodnotenie. Kladne hodnotím podrobne popísaný postup experimentálnej práce v jednotlivých etapách, ktorý deklaruje jasnú koncepciu práce a logickú nadväznosť krokov. Výsledky sú interpretované prehľadne vo forme tabuliek a obrázkov. Schopnosť autora výsledky nielen popísať, ale aj diskutovať, porovnávať výsledky získané rôznymi metódami navzájom, svedčí o tvorivom prístupe a analytickom myslení autora. So závermi práce možno súhlasiť. V texte sa nachádza niekoľko preklepov a formálnych nepresností: na str. 14 na obr. 4 je nesprávne uvedený ako produkt  $HX^-$  namiesto  $HX$ ; na obrázku 8b na strane 19 nevzniká pri prenose elektrónu katiónový radikál senzibilizátora, radikál a  $Ar_2-S$ , ako je to uvedené v texte nad obrázkom (tieto vznikajú v schéme na obr. 8a); v tabuľke 8 nie sú uvedené konverzie oxetanových funkčných skupín, hoci na ne upozorňuje text na str. 58. V práci je použitých veľké množstvo skratiek, vynútené množstvom použitých materiálov, ktoré nie sú vždy zvolené najšťastnejšie (napr. skratka KI, ktorá označuje katiónový iniciátor).

Aktuálnosť riešenej problematiky vychádza z legislatívnych požiadaviek na znižovanie emisií prchavých organických zlúčenín, ako aj s požiadaviek na neustále zvyšovanie kvality a stability inkjetovej tlače. Uvedená problematika je predmetom výskumu na viacerých významných svetových vedeckých a vývojových pracoviskách, čo dokladujú viaceré patenty.

K práci mám niekoľko otázok a pripomienok:

Zvýšenie viskozity lakov oproti formuláciám bez fotoiniciátorov a ďalších aditív (str. 63) pripisujete prídavku týchto zložiek alebo predčasnej polymerizácii? Ako dlho po príprave lakov bola meraná ich viskozita?

Prečo ste ako pigment vybrali práve ftalocyanín medi? Zistili ste na základe rešerže aké iné pigmenty sa používajú pri príprave inkjetových UV atramentov?

Veľká pozornosť bola venovaná hodnoteniu vytvrzovania lakov pomocou FTIR spektroskopie. Merali ste konverziu akrylátovej dvojitej väzby len v oblasti  $1620-1620\text{ cm}^{-1}$ ,

alebo aj pri  $810\text{ cm}^{-1}$ ? Aká konverzia dvojitej väzby je potrebná, aby pripravená formulácia bola dobre vytvrdená (nelepivá)? Na obrázkoch na str. 64 vpravo je záväzujúce priradenie pásu pri  $984\text{ cm}^{-1}$  oxetánovej skupine (ten drobný text pod obrázkom, ktorý upozorňuje, že sa tu prekrývajú pásy oxetánové s akrylátovými je ľahko prehliadnuteľný), najmä v obr. 21b, kde najvyššia konverzia „oxetánovej skupiny“ bola dosiahnutá u vzorky EL#6Z, ktorá by oxetány nemala obsahovať.

Kvôli zvýšeniu tepelnej stability zmesného kvapalného laku ste do kompozície pridávali inhibítor predčasnej radikálovej (2,6-di-tert-butyl-4-benzyliden-cyklohexa-2,5-dienon) a katiónovej (trietanolamín) polymerizácie. Prečo ste vybrali práve tieto inhibítory? Pre objektívne posúdenie ich účinku by bolo vhodné porovnať stabilitu takto pripraveného laku (tab. 19) s lakom bez inhibítorov.

V práci ste sa obšírne zaoberali prípravou kompozícií vhodných na prípravu UV vytvrdzovateľných atramentov vhodných pre inkjetovú prax. Ako vidíte perspektívne využitie výsledkov Vášho výskumu? Predpokladáte, že Vaša práca bude mať praktický výstup (napr. vo forme patentu)?

Dizertačná práca je obsiahla a má aj napriek horeuvedeným pripomienkam dobrú úroveň. Autor preukázal schopnosť samostatne pracovať, systematicky riešiť problémy a logicky ich vyhodnocovať. Ciele práce boli splnené. Práca je cenným príspevkom v oblasti objasnenia priebehu fotochemického vytvrdzovania inkjetových atramentov.

Keďže dizertačná práca Ing. Miroslava Tejkla spĺňa všetky potrebné náležitosti, odporúčam ju prijať na obhajobu.



doc. Ing. Viera Jančovičová, PhD.

FCHPT STU Bratislava

FCHPT STU

V Bratislave 6. 6. 2012