

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Vliv monomerů a fotoiniciátorů na žloutnutí

UV zářením tvrditelných laků

Diplomová práce

2023

Bc. Valérie Štěpánková

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of Graphic Arts and Photophysics

Influence of monomers and photoinitiators on the yellowing
of UV-curable varnishes

Master Thesis

2023

Bc. Valérie Štěpánková

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Valérie Štěpánková**
Osobní číslo: **C21530**
Studijní program: **N0531A130013 Polygrafie**
Téma práce: **Vliv monomerů a fotoiniciátorů na žloutnutí UV zářením tvrditelných laků**
Téma práce anglicky: **Influence of monomers and photoinitiators on the yellowing of UV curable varnishes**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznámte s problematikou vytvrzování UV zářením tvrditelných laků a změny jejich odstínu (žloutnutí) v čase. Dále se zaměřte na hodnocení stupně vytvrzení UV zářením tvrditelných formulací metodou FTIR.
2. Připravte vzorky polymerující radikálovým, kationtovým a hybridním mechanismem. Pro jejich přípravu použijte především nízkoviskózní monomery, které jsou vhodné pro přípravu inkjetových barev/laků. Dále připravte hybridně polymerující vzorky s různou koncentrací fotoiniciátoru isopropylthioxanthonu a triethanol aminu jako inhibitoru předčasné kationtové polymerace. Pomocí FTIR stanovte stupeň vytvrzení připravených vzorků a pomocí barvové odchylky změnu odstínu vzorků v čase po vytvrzení.
3. Dosažené výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Oponent diplomové práce: **Ing. Josef Knobloch, Ph.D.**
Obaly Krásná Lípa spol, s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Vliv monomerů a fotoiniciátorů na žloutnutí UV zářením tvrditelných laků jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27. 4. 2023

Valérie Štěpánková v.r.

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a trpělivost, kterou mi během vypracování diplomové práce věnoval.

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



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



Anotace

Tato diplomová práce se zabývá vlivem monomerů a fotoiniciátorů na změnu odstínu (žloutnutí) UV zářením tvrditelných laků. V experimentální části byly připraveny vzorky samostatných monomerů (kationtově i radikálově polymerující) se stejným iniciačním systémem a vzorky hybridně polymerujících směsí. V hybridně polymerujících směsích byl sledován vliv přídavku fotoiniciátoru isopropylthioxanthonu, triethanol aminu jako inhibitoru předčasné kationtové polymerace a hybridně polymerujícího monomeru glycidyl methakrylátu na změnu barevnosti připravených vzorků.

Klíčová slova

UV vytvrzování, hybridní polymerace, žloutnutí, monomery, fotoiniciátory

Annotation

This thesis is focused on the effect of monomers and photoinitiators on the colour change (yellowing) of UV curable varnishes. In the experimental part, samples of separate monomers (cationic and radical polymerizable) with the same initiation system and samples of hybrid polymerizing mixtures were prepared. In the hybrid-polymerizing mixtures, the effect of the addition of the photoinitiator isopropylthioxanthone, triethanol amine as an inhibitor of premature cationic polymerization and the hybrid-polymerizing monomer glycidyl methacrylate on the colour change of the prepared samples was investigated.

Key words

UV curing, hybrid polymerization, yellowing, monomers, photoinitiators

Obsah

Seznam ilustrací.....	11
Seznam tabulek.....	13
Seznam zkratek.....	14
Úvod.....	15
1 Teoretická část.....	16
1.1 Princip vytvrzování UV barev a laků.....	16
1.1.1 Radikálová polymerace.....	16
1.1.2 Kationtová polymerace.....	18
1.1.3 Hybridní polymerace.....	20
1.1.4 Senzibilizace.....	21
1.2 Formulace UV laků.....	22
1.2.1 Monomery.....	22
1.2.2 Oligomery.....	23
1.2.3 Fotoiniciátory.....	23
1.3 Zdroje UV záření.....	25
1.3.1 Středotlaké rtuťové výbojky.....	25
1.3.2 UV-LED.....	26
1.4 Žloutnutí.....	27
1.4.1 Produkty fotoreakce.....	28
1.4.2 Pojiva.....	30
1.4.3 Aminy.....	31
1.4.4 Fotovybělování.....	31
1.5 Měření barevnosti.....	32
1.6 Infračervená spektrometrie.....	33
1.6.1 ATR.....	34
2 Experimentální část.....	35
2.1 Experimentální materiály.....	35
2.1.1 Pojivový systém.....	35
2.1.2 Fotoiniciační systém.....	39
2.1.3 Aditiva.....	41
2.1.4 Potiskovaný substrát.....	42
2.2 Experimentální přístroje.....	42
2.3 Příprava vzorků.....	44
2.3.1 Samostatné monomery s fotoiniciačním systémem.....	44
2.3.2 Hybridně polymerující směsi.....	46
2.4 Hodnocení stupně konverze pomocí FTIR.....	49
2.5 Výsledky a diskuze.....	50
2.5.1 Stabilita vzorků.....	50

2.5.2	Změna odstínu potiskovaného substrátu.....	51
2.5.3	Stupeň konverze vzorků	52
2.5.4	Vliv monomerů na žloutnutí UV laků	53
2.5.5	Vliv ITX na žloutnutí UV laků.....	56
2.5.6	Vliv TEA na žloutnutí UV laků.....	59
2.5.7	Vliv ITX a TEA na žloutnutí UV laků	62
2.5.8	Vliv GMA na žloutnutí UV laků	65
3	Závěr	73
4	Použitá literatura	75
5	Přílohy	79

Seznam ilustrací

Obrázek 1: Proces iniciace (I – iniciátor, R• – radikál, M – monomer, RM• – monomer radikál) [1].....	16
Obrázek 2: Proces propagace [1].....	17
Obrázek 3: Proces terminace rekombinací a disproporcionací [1].....	17
Obrázek 4: Potlačení inhibičního efektu kyslíku terciálním aminem [4].....	18
Obrázek 5: Vznik Brønstedovy kyseliny heterolytickým štěpením sulfoniové soli [4].....	19
Obrázek 6: Průběh kationtové polyreakce epoxidu [4].....	20
Obrázek 7: Vzorec akrylátu obsahující dvojnou vazbu mezi uhlíky [2].....	23
Obrázek 8: Rozpad iniciátoru typu I (Darocur 1173) po absorpci UV záření [4].....	24
Obrázek 9: Reakce benzofenonu s terciálním aminem po absorpci UV záření [4].....	24
Obrázek 10: Emisní spektrum rtuťové výbojky [4]	26
Obrázek 11: Emisní spektrum komerčně dostupných UV-LED [12]	27
Obrázek 12: Produkty fotoreakce Darocur 1173 [4]	29
Obrázek 13: Schéma měření ATR [21].....	34
Obrázek 14: Chemická struktura monomeru TMPEOTA [23]	35
Obrázek 15: Chemická struktura monomeru TMPPOTA [24]	36
Obrázek 16: Chemická struktura monomeru DPGDA [6]	36
Obrázek 17: Chemická struktura monomeru NPGPDA [8].....	36
Obrázek 18: Chemická struktura monomeru POEA [6]	37
Obrázek 19: Chemická struktura monomeru DDA [8]	37
Obrázek 20: Chemická struktura monomeru S-221 [25]	37
Obrázek 21: Chemická struktura monomeru BDDE [26].....	38
Obrázek 22: Chemická struktura monomeru DVE-3 [26]	38
Obrázek 23: Chemická struktura monomeru S-21 [27]	38
Obrázek 24: Chemická struktura monomeru GMA [28].....	39
Obrázek 25: Chemická struktura fotoiniciátoru Darocur 1173 [4]	39
Obrázek 26: Chemická struktura fotoiniciátoru Omnirad 819 [4]	39
Obrázek 27: Chemická struktura fotoiniciátor ITX [4].....	40
Obrázek 28: Chemická struktura fotoiniciátoru SpeedCure 938 [30].....	40
Obrázek 29: Absorpční spektra fotoiniciátorů (a) Darocur 1173, (b) Omnirad 819, (c) ITX [31], (d) SpeedCure 938 [30]	41

Obrázek 30: Chemická struktura aditiva TEA	41
Obrázek 31: Vyhodnocované absorpční pásy monomerů: (a) dvojná vazba akrylátové, methakrylátové a vinyletherové funkční skupiny (810 cm^{-1}), (b) epoxidová funkční skupina ($790, 797$ a 807 cm^{-1}), (c) oxetanová funkční skupina (825 a 845 cm^{-1}), (d) karbonylová funkční skupina (1720 cm^{-1}).....	50
Obrázek 32: Vyhodnocované absorpční pásy dvojně vazby akrylátové, methakrylátové a vinyletherové funkční skupiny v hybridních vzorcích H1 a H2 s maximem: (a) 810 cm^{-1} , (b) 1620 a 1635 cm^{-1}	50
Obrázek 33. Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 po ozáření v zařízení Q-Sun	56
Obrázek 34: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 po ozáření v zařízení Q-Sun	57
Obrázek 35: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 uchovávaných ve tmě	58
Obrázek 36: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 uchovávaných ve tmě	58
Obrázek 37: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H1 po ozáření v zařízení Q-Sun	59
Obrázek 38: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H2 po ozáření v zařízení Q-Sun	60
Obrázek 39: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H1 uchovávaných ve tmě	61
Obrázek 40: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H2 uchovávaných ve tmě	61
Obrázek 41: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 s $0,5\text{ hm. \% TEA}$ po ozáření v zařízení Q-Sun	63
Obrázek 42: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 s $0,5\text{ hm. \% TEA}$ po ozáření v zařízení Q-Sun	63
Obrázek 43: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 s $0,5\text{ hm. \% TEA}$ uchovávaných ve tmě	64
Obrázek 44: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 s $0,5\text{ hm. \% TEA}$ uchovávaných ve tmě	65

Seznam tabulek

Tabulka 1: Složení hybridně polymerujících vzorků H1 a H2.....	47
Tabulka 2: Přehled složení hybridně polymerujících vzorků a počet průjezdů UV tunelem s dávkou ozáření 500 mJ/cm ² nezbytný k dosažení nelepivého povrchu.....	48
Tabulka 3: Průměrné barvové odchylky nepotíštěného substrátu v závislosti na délce ozáření v zařízení Q-Sun.....	52
Tabulka 4: Stupeň konverze vzorků monomerů se stejným fotoiniciačním systémem	52
Tabulka 5: Průměrné hodnoty barvové odchylky vzorků monomerů v daných intervalech po ozáření v zařízení Q-Sun.....	53
Tabulka 6: Průměrné hodnoty tloušťky vzorků monomerů testovaných v zařízení Q-Sun.....	54
Tabulka 7: Průměrné hodnoty barvové odchylky v daných intervalech vzorků monomerů uchovaných ve tmě.....	55
Tabulka 8: Průměrné hodnoty tloušťky vzorků monomerů uchovávaných ve tmě	55
Tabulka 9: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun.....	66
Tabulka 10: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun.....	66
Tabulka 11: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun.....	67
Tabulka 12: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun.....	68
Tabulka 13: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun	68
Tabulka 14: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun.....	69
Tabulka 15: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s různými přídávky ITX, TEA a GMA pro vzorky uchovávané ve tmě	70
Tabulka 16: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s různými přídávky ITX, TEA a GMA pro vzorky uchovávané ve tmě	71

Seznam zkratek

ATR	metoda zeslabené úplného odrazu měření infračerveného spektra
BDDE	1,4-butandiol divinyl ether
BYK	aditivum BYK-UV 3570
DDA	dodecyl akrylát
DPGDA	dipropylenglykol diakrylát
DVE-3	tri(ethylen glykol) divinyl ether
D1173	fotoiniciátor Darocur 1173
FTIR	infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
GMA	glycidyl methakrylát
ITX	isopropylthioxanthon
NPGPDA	propoxylovaný neopentylglykol diakrylát
POEA	2-fenoxyethyl akrylát
SC938	fotoiniciátor SpeedCure 938
S-21	3,4-epoxycyklohexyl-methyl-3,4-epoxycyklohexan karboxylát
S-221	bis[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl ether
TEA	triethanol amin
TMPEOTA	ethoxylovaný trimethylolpropan triakrylát
TMPPOTA	propoxylovaný trimethylolpropan triakrylát
O819	fotoiniciátor Omnirad 819
UV	ultrafialové záření
UV-A	dlohovlnné UV záření v oblasti 315–400 nm
UV-B	středněvlnné UV záření v oblasti 280–315 nm
UV-C	krátkovlnné UV záření v oblasti 100–280 nm
UV-LED	diody emitující v ultrafialové oblasti spektra

Úvod

Vytvrzování tiskových barev a laků UV zářením je v dnešní době již standardní technologií v polygrafickém průmyslu. Důvodem širokého využití této technologie je například velmi rychlé vytvrzení umožňující okamžité následné zpracování tiskoviny, vyšší lesk, mechanická a chemická odolnost vytvrzené tiskové vrstvy. Nejčastěji využívaným mechanismem UV vytvrzování je radikálová polymerace, kdy rozpadem fotoiniciátoru po absorpci UV záření dojde k tvorbě reaktivních částic (radikálů), které následně reagují s molekulami monomerů a oligomerů za vzniku polymerní sítě. Obdobným mechanismem probíhá také kationtová polymerace (reaktivními částicemi jsou zde kationty), která také nachází své uplatnění. Alternativním mechanismem je hybridní polymerace, během které vznikají jak radikály, tak kationty. Tento mechanismus UV vytvrzování synergicky kombinuje výhody obou výše zmíněných mechanismů.

Žloutnutí UV laků je jednou z nevýhod, kterou je nutné brát v potaz při formulaci UV zářením tvrditelných formulací. Je třeba rozeznávat počáteční žloutnutí, které komplikuje zejména kontrolu kvality bezprostředně po tisku, a žloutnutí, ke kterému dochází v důsledku stárnutí a degradace lakové vrstvy. Existuje několik potenciálních zdrojů žloutnutí. Různé fotoprodukty, vzniklé štěpením a přeskupováním radikálů vzniklých rozpadem fotoiniciátorů, sice nemají vliv na samotnou polymeraci, avšak svou specifickou absorpční charakteristikou ve viditelné oblasti spektra mohou způsobit změnu barevnosti vytvrzené vrstvy. Dalším potenciálním zdrojem žloutnutí UV tvrditelných laků jsou samotná pojiva, tedy monomery a oligomery a dále aminy, které se do tiskové formulace přidávají za účelem inhibice předčasné kationtové polymerace a potlačení inhibičního efektu kyslíku.

1 Teoretická část

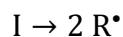
Ve srovnání s tiskovými barvami a laky, které zasychají pomocí odpaření nebo zapíjení rozpouštědel či oxypolymerace, poskytují UV zářením tvrditelné barvy a laky (dále jen „UV barvy a laky“) mnoho výhod. Mezi nesporné výhody patří velmi rychlé vytvrzení umožňující okamžité další zpracování tiskoviny, vyšší lesk, mechanickou a chemickou odolnost tiskové vrstvy. Z tohoto důvodu mají UV barvy a laky široké spektrum využití.

1.1 Princip vytvrzování UV barev a laků

Mechanismem vytvrzování UV zářením tvrditelných barev a laků jsou řetězové polyreakce, které lze rozdělit na radikálovou a kationtovou dle charakteru částice, která proces polymerace iniciuje. Alternativním mechanismem vytvrzování UV laků je hybridní polymerace, která kombinuje výhody obou mechanismů. Jedná se o reakce, během kterých se monomery a oligomery s dvojnou vazbou či heterocyklem transformují na polymerní řetězce a sítě [1]. V obou případech probíhá vytvrzování pomocí UV záření ve čtyřech základních krocích: iniciace, propagace, přenos a terminace.

1.1.1 Radikálová polymerace

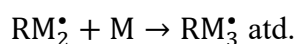
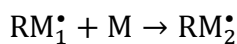
Proces radikálové polymerace je iniciován radikály (částice s nepárovým elektronem) vzniklými rozpadem fotoiniciátoru po expozici UV zářením. Tyto reaktivní částice dále napadají dvojně vazby monomerů a oligomerů – iniciace viz Obrázek 1. Dvojnou vazbu obecně tvoří dva páry elektronů, které tvoří vnitřní pevnou kovalentní σ vazbu a vnější labilní π vazbu, která ochotně vstupuje do chemické reakce [1]. Reakcí radikálu s dvojnou vazbou dochází k přeměně π vazeb na nové pevné σ vazby.



Obrázek 1: Proces iniciace (I – iniciátor, R^{\bullet} – radikál, M – monomer, RM^{\bullet} – monomer radikál) [1]

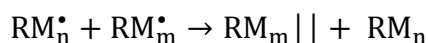
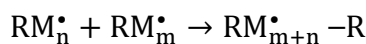
Následně tyto reaktivní částice reagují s dalšími dvojnými vazbami monomerů nebo oligomerů za současného přesunu reakčního centra na konec rostoucího řetězce – propagace znázorněna na Obrázku 2. Opakovaným připojováním dalších monomerních či oligomerních

jednotek vzniká polymerní řetězec. Jsou-li ve formulaci obsaženy vícefunkční monomery a oligomery, vzniká trojrozměrná makromolekula [1]. V určitém momentu bude pohyblivost rostoucího řetězce omezena z důvodu rostoucí viskozity v důsledku rostoucí molekulové hmotnosti a zesíťování polymeru [2].



Obrázek 2: Proces propagace [1]

Rostoucí reaktivní řetězec nereaguje pouze s molekulami monomerů a oligomerů, ale může reagovat i s molekulami fotoiniciátorů, aditiv nebo jiných látek způsobem, kdy dojde během reakce k přenosu vodíku na rostoucí reaktivní řetězec. Takové reakce mohou probíhat spontánně nebo mohou být využity k regulaci molekulové hmotnosti [2]. Reaktivní centrum rostoucího řetězce tím zaniká a radikál se přenáší na jinou molekulu – přenos. Polymerace je ukončena v momentě, kdy spolu reagují dva reaktivní radikály – terminace viz. Obrázek 3. Tato reakce může probíhat dvěma způsoby [1]. Terminaci rekombinací rozumíme spojení dvou radikálů kovalentní vazbou. Při terminaci disproporcionací dochází k přesunu vodíku z jednoho rostoucího řetězce na druhý za současného vzniku dvojně vazby na jedné z molekul.



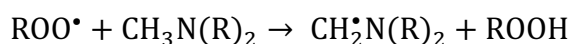
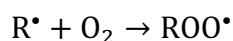
Obrázek 3: Proces terminace rekombinací a disproporcionací [1]

Výsledkem tohoto procesu je trojrozměrná, zesíťovaná, nerozpustná makromolekula. Mezi hlavní výhody tohoto mechanismu patří zejména velmi rychlé vytvrzení (zlomky vteřin), takže ihned po tisku vzniká vysoce odolný film [3].

Hlavní nevýhodou tohoto mechanismu je inhibice vzdušným kyslíkem. Volné radikály reagují s molekulami vzdušného kyslíku za vzniku málo reaktivních peroxyradikálů, což vede ke snížení počtu dostupných radikálů pro samotnou radikálovou polyreakci. Reaktivita peroxyradikálů je nízká ve srovnání s akrylátovou dvojnou vazbou monomerů a oligomerů [4]. Vznikají řetězce s nižší molekulovou hmotností a dochází ke zhoršení povrchových vlastností vytvrzovaného filmu nebo nedokonalému vytvrzení tiskové barvy či laku [2]. Tento efekt je

výraznější při vytvrzování tenkých vrstev, kde vysoký poměr povrchu vůči objemu vytvrzované vrstvy podporuje rychlé pronikání kyslíku do vrstvy barvy nebo laku.

Existují možnosti, jak inhibici vzdušným kyslíkem potlačit. Jednou z možností je odstranění kyslíku z oblasti UV vytvrzování využitím inertní atmosféry (povětšinou dusík) či přidavkem vosku do tiskové formulace, který působí jako povrchová bariéra. Další možností, jak snížit vliv kyslíku, je zvýšení koncentrace fotoiniciátoru v tiskové formulaci nebo přidavek chemikálií, které se vzniklými peroxyradikály budou reagovat za vzniku nových, reaktivnějších radikálů [2]. Mezi takové látky patří terciální aminy, které reagují s peroxyradikály za vzniku peroxidů a reaktivního alkylaminového radikálu [4]. Na Obrázku 4 je znázorněna reakce volného radikálu se vzdušným kyslíkem a následná reakce vzniklého peroxyradikálu s terciálním aminem za vzniku reaktivního alkylaminového radikálu a peroxidu.



Obrázek 4: Potlačení inhibičního efektu kyslíku terciálním aminem [4]

Stejným způsobem mohou být využity i thiooly či ethery [4]. Jednou z nevýhod použití thiolů je jejich zápach. Výhodou jejich využití může být lepší tepelná odolnost, snížená absorpce vlhkosti a lepší přilnavost. Použití aminů může mít za následek žloutnutí vytvrzené formulace, zbytkový zápach a citlivost na vlhkost. Nejméně účinným řešením jsou ethery [2]. Etherové funkční skupiny mohou způsobit sníženou teplotní odolnost nátěrů či odolnost vůči vodě.

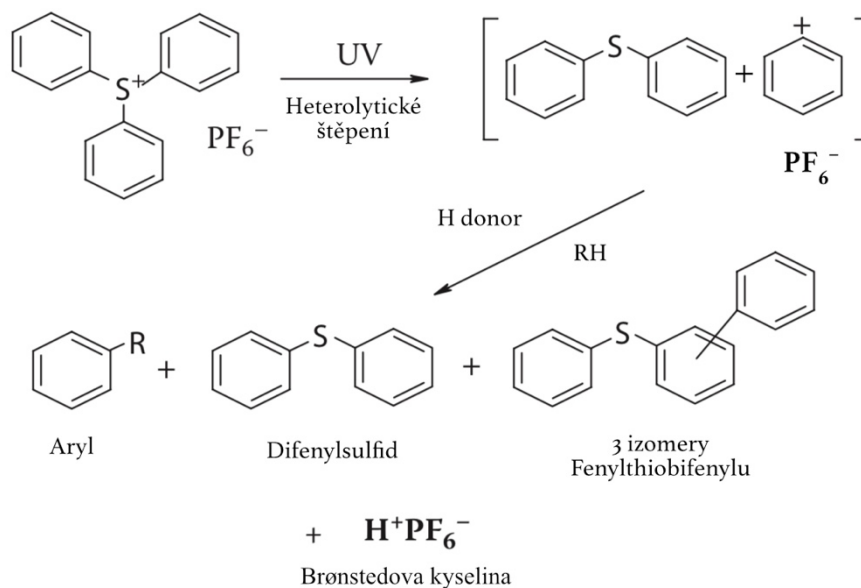
Mezi další nevýhody radikálové polymerace patří objemová kontrakce během polymerace. Výsledkem tohoto smrštění je nižší přilnavost barev a laků k některým typům substrátu a také efekt zvlnění okrajů, především u tenkých tiskových papírů [3]. Systémy, které polymerují radikálovou polymerací, mají obvykle smrštění kolem 5–15 %.

1.1.2 Kationtová polymerace

Vytvrzování pomocí kationtové polymerace je relativně malou, ale stále rostoucí oblastí UV vytvrzování. Důvodem menšího využití jsou především vyšší materiálové náklady ve srovnání s radikálově polymerujícími systémy. Kationtové vytvrzování využívá UV záření k vytvoření protonové kyseliny z kationtového fotoiniciátoru, která následně zahajuje

polymerní reakci [5]. Mezi výhody kationtové polymerace patří především velmi nízké smrštění vytvrzovaného filmu, které se pohybuje v rozmezí 3–5 %, vynikající přilnavost a chemická odolnost vytvrzeného filmu [3].

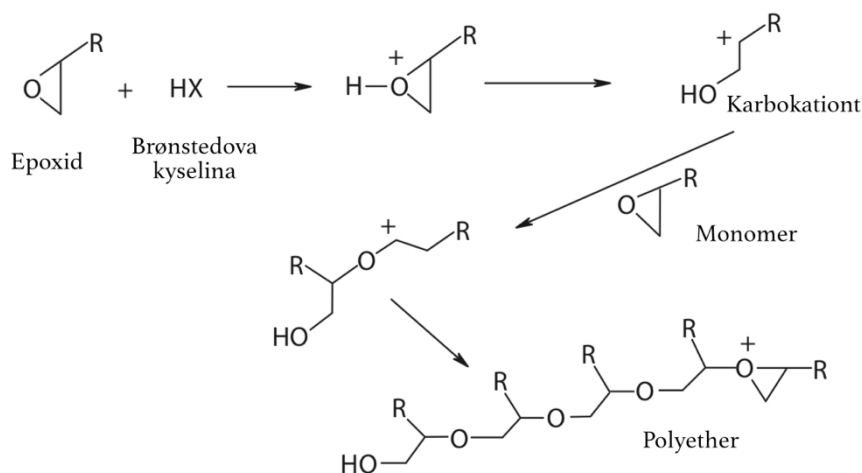
Proces kationtové polymerace je iniciován nejčastěji fotoiniciátorem typu oniové soli (např. sulfoniová či jodoniová sůl), která se po absorpci UV záření dostává do excitovaného singletového stavu. Štěpením vazby uhlík–síra nebo uhlík–jod vzniká arylový kationt. V přítomnosti donoru vodíku (např. voda či alkohol) vzniká arylkationt, který společně s aniontem tvoří Brønstedovu kyselinu [5]. V případě sulfoniových solí je dominantním principem štěpení vazby uhlík–síra heterolytické štěpení. Vznik Brønstedovy kyseliny je zobrazen na Obrázku 5. Další foto a termální minoritní reakce vedou prostřednictvím homolytického štěpení k různým vedlejším produktům, z nichž některé mohou být významné pro proces vytvrzování [4]. Rozpad jodoniových solí je principiálně stejný a poskytuje stejné typy fotoproduktů.



Obrázek 5: Vznik Brønstedovy kyseliny heterolytickým štěpením sulfoniové soli [4]

Sulfoniové a jodoniové soli absorbují ve většině případů pouze krátkovlnné UV záření. Absorpce v delších vlnových délkách může být dosaženo např. pomocí thioxanthonů, které slouží jako senzibilizátory pro jodoniové fotoiniciátory [4]. Nejvíce využívanými pojivy pro kationtovou polymeraci jsou epoxidy. Dalšími využívanými oligomery a monomery jsou vinylethery či oxetany [5].

Brønstedova kyselina, která vznikla ze sulfoniové či jodoniové soli otevírá epoxidový kruh monomerů a oligomerů za vzniku karbokationtu. Tento kationt dále napadá další epoxidovou skupinu a postupně dochází k tvorbě polyetheru [5]. Tento proces je nezávislý na zdroji UV záření. Silná Brønstedova kyselina, která vznikla fotochemickým rozpadem, je velmi stabilní a bude iniciovat polymeraci i bez přítomnosti UV záření. Díky tomu může docházet k dokonalému vytvrzení v průběhu následujících 24 hodin v závislosti na teplotě. Tato v anglické literatuře nazývána „dark reaction“ vede k vynikající, rovnoměrné konverzi monomerů [4]. Proces kationtové polymerace je znázorněn na Obrázku 6.



Obrázek 6: Průběh kationtové polyreakce epoxidu [4]

Mezi hlavní nevýhody vytvrzování UV barev a laků pomocí kationtové polymerace patří vedle vyšší ceny především nižší rychlost vytvrzování. Aminy nebo jiné zásadité látky mají tendenci neutralizovat iniciační kyselinu, čímž může dojít ke snížení stupně vytvrzení a zhoršení adheze [6]. Na vytvrzování pomocí kationtové polymerace má také negativní vliv okolní vlhkost [3]. Snížit relativní vlhkost lze zařazením infračervené sušící jednotky, která zároveň díky vyšší teplotě formulace zvyšuje rychlost polymerace.

1.1.3 Hybridní polymerace

Během polymerace hybridních barev a laků (barvy a laky vytvrzované současně radikálovou a kationtovou polymerací) mohou současně vznikat radikály a kationty. Možným způsobem, jak vytvořit hybridní strukturu, je polymerizace funkčně odlišných monomerů, které se vytvrzují odlišnými mechanismy, což může výrazně ovlivnit výslednou strukturu a vlastnosti polymeru. Existují i monomery, které jsou schopné reagovat oběma mechanismy zároveň,

protože obsahují jak radikálově, tak kationtově polymerující funkční skupiny. Příkladem těchto tzv. hybridních monomerů je např. glycidyl methakrylát. Pro hybridní polymeraci se využívá kombinace komerčně dostupných kationtových a radikálových fotoiniciátorů nebo tzv. hybridní fotoiniciátory, které jsou schopné zahájit oba mechanismy polymerace [7]. Příkladem můžou být některé oniové soli (např. arylsulfoniová sůl), která působením UV záření vytváří jak volné radikály, tak Brønstedovu kyselinu a dochází k iniciaci kationtové a zároveň radikálové polymerace [8].

Hlavní výhodou hybridně polymerujících barev a laků je, že často synergicky kombinují vlastnosti obou složek homopolymerů [9, 10]. Další významnou výhodou hybridních systémů je, že snižují citlivost na kyslík a vlhkost, příznivě ovlivňují smršťování, zlepšují filmtvorné vlastnosti a zvyšují rychlost vytvrzování [3, 8].

Nevýhodou hybridně polymerujících barev a laků může být snížení dosaženého stupně konverze kationtově polymerujících složek systému [10]. Toto snížení stupně konverze může být způsobeno rozdílnou rychlostí jednotlivých reakcí. Radikálová polymerace se vyznačuje velmi rychlým vytvrzením monomerů a téměř hned po ozáření se vytváří polymerní síť, která může omezit mobilitu kationtově polymerujících monomerů. Z toho důvodu, že u kationtových monomerů může docházet k reakci mezi monomery i v následujících 24 hodinách po ozáření [4], může mít tato rozdílná rychlost jednotlivých reakcí vliv na výslednou konverzi vytvrzené vrstvy.

1.1.4 Senzibilizace

Některé typy fotoiniciátorů absorbují pouze krátkovlnné UV záření v UV-B a UV-C oblasti (200–315 nm). Senzibilizace těchto fotoiniciátorů pomocí látek, které absorbují dlouhovlnné UV záření umožňuje lepší využití dostupné energie [4]. Stejného principu lze využít při použití UV-LED zdrojů, emitujících v úzkém spektrálním rozsahu. Senzibilizace fotoiniciátorů je založena buď na přenosu energie, přenosu elektronů nebo na rozkladu excitovaného komplexu [6, 8].

Senzibilizace fotoiniciátorů v radikálově polymerujících systémech probíhá většinou prostřednictvím přenosu energie [4]. Senzibilizátor absorbuje UV záření dlouhých vlnových délek a přechází do excitovaného stavu. Část absorbované energie může předat fotoiniciátoru, který se tímto dostane do excitovaného stavu. Senzibilizátor se vrací zpět do základního stavu a excitovaný fotoiniciátor se rozpadá na reaktivní radikály, které zahajují proces polymerace.

Účinný přenos energie vyžaduje, aby excitační energie senzibilizátoru byla stejná nebo větší než excitační energie fotoiniciátoru [8].

Nejúčinnějším mechanismem senzibilizace kationtových fotoiniciátorů je pomocí přenosu elektronů [11]. Senzibilizátor absorbuje UV záření, přechází do excitovaného stavu a následně reaguje např. s oniovou solí za vzniku excitovaného komplexu tzv. exciplexu. Mezi senzibilizátorem a oniovou solí dojde k přenosu elektronu. Senzibilizátor působí jako donor, oniová sůl jako akceptor reakce. Senzibilizátor kationtové reakce se na rozdíl od senzibilizátoru radikálového systému, reakce účastní [4]. V obou případech je možné jako senzibilizátor využít thioxanthony (např. isopropylthioxanthon – ITX), které se využívají i jako fotoiniciátory typu II a jsou komerčně dostupné.

1.2 Formulace UV laků

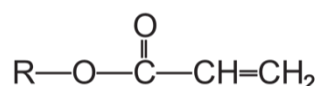
Přestože se složení konkrétních UV záření tvrditelných systémů bude lišit v závislosti na požadovaných vlastnostech a použité tiskové technice, všechny UV barvy a laky obsahují obecně čtyři komponenty: monomery, oligomery, fotoiniciátory a aditiva. Tiskové barvy obsahují ještě pátou komponentu – pigmenty nebo barviva.

1.2.1 Monomery

Monomery jsou látky s nízkou molekulovou hmotností, které se do tiskové formulace přidávají především za účelem dosažení viskozity vhodné pro danou tiskovou techniku. Monomery mají obvykle jednu až šest funkčních skupin [12]. Funkčnost monomerů zásadně ovlivňuje vlastnosti tiskové formulace. Z toho důvodu se často za účelem optimalizace vlastností UV systémů využívá kombinace různých monomerů [2]. S rostoucí funkčností monomerů obecně roste jejich reaktivita, odolnost vytvrzených filmů proti rozpouštědlům a odolnost vůči poškrábání [2]. Na druhou stranu, vícefunkční monomery způsobují nižší flexibilitu a vyšší smrštění vytvrzeného filmu, což může vést ke zhoršení adheze k potiskovanému substrátu [12]. Využívanými monomery v oblasti inkjetového tisku jsou například fenoxethyl akrylát (jednofunkční) nebo tripropylenglykol diakrylát (dvojfunkční). Příkladem trojfunkčního monomeru je trimethylolpropan triakrylát, který se využívá i v ofsetovém tisku [13].

1.2.2 Oligomery

Oligomery jsou látky s vyšší molekulovou hmotností a vyšší viskozitou. Společně s monomery se v tiskové formulaci chovají jako pojiva. Volbou oligomerů a jejich kombinací v tiskové formulaci lze ovlivnit mechanické vlastnosti vytvrzené vrstvy [2]. Dle mechanismu UV vytvrzování je zvolen vhodný typ oligomerů. Pro radikálovou polymeraci se využívají oligomery (a potažmo monomery) obsahující dvojnou vazbu mezi uhlíky, typicky se jedná o různé typy akrylátů (Obrázek 7). Akryláty obecně ve srovnání s jinými nenasycenými sloučeninami (např. methakryláty, allyly či vinyly) vynikají jejich vysokou reaktivitou [2]. Nejčastěji využívaným typem akrylátu jsou epoxy akryláty z důvodu jejich tvrdosti, dobré chemické odolnosti či relativně nízké ceny. Nevýhodou je jejich žloutnutí a vysoká viskozita [12]. Dalšími často využívanými akryláty jsou uretanové akryláty či polyester akryláty.



Obrázek 7: Vzorec akrylátu obsahující dvojnou vazbu mezi uhlíky [2]

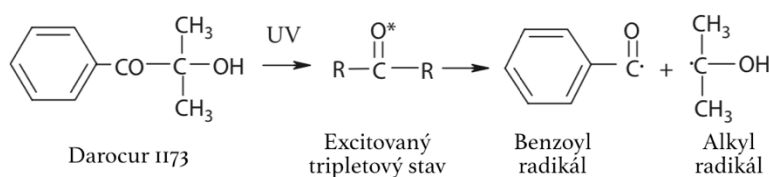
Oligomery pro kationtovou polymeraci jsou povětšinou na bázi epoxidů [4]. Jsou tvořeny oxiranovou funkční skupinou, tj. tříčlenným heterocyklickým kruhem [14]. Epoxidový kruh je znázorněn na Obrázku 6. Existují tři typy epoxidových monomerů – cykloalifatické epoxidy, alifatické epoxidy a glycidylethery. Komerčně se pro kationtovou polymeraci využívají pouze cykloalifatické epoxidy díky své vyšší reaktivitě a vynikající přilnavosti, chemické odolnosti a mechanickým vlastnostem výsledných polymerů [5]. Dalšími často využívanými monomery a oligomery pro kationtovou polymeraci jsou vinyloethery a oxetany, které vykazují vyšší rychlost vytvrzování než epoxidové oligomery.

1.2.3 Fotoiniciátory

Fotoiniciátory jsou organické molekuly, které absorbují UV záření a poskytují reaktivní částice: radikály nebo ionty v závislosti na typu reakčního mechanismu. V tiskové barvě nebo laku bývají zastoupeny 3–8 hm. % [15]. Jedná se o esenciální složku formulace UV barev a laků, bez nich by nebylo možné dosáhnout požadované míry vytvrzení. Výběr fotoiniciátoru je závislý na použitém zdroji UV záření. Je nutné volit fotoiniciátor tak, aby se absorpční spektrum fotoiniciátoru překrývalo s emisním spektrem použitého zdroje UV záření [12]. Nejen zdroj

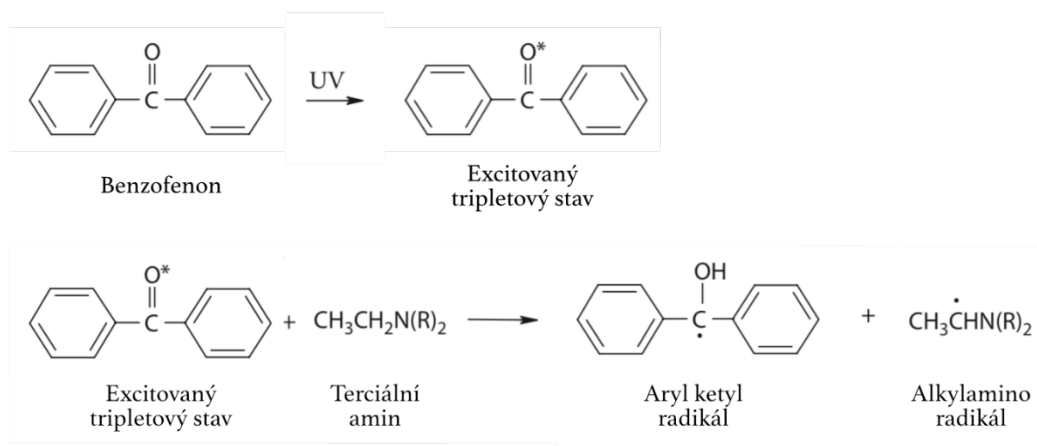
UV záření ovlivňuje volbu fotoiniciátoru. Volba fotoiniciátoru je dále závislá na tloušťce vytvrzované vrstvy, požadovaných vlastnostech vytvrzené vrstvy, rozpustnosti fotoiniciátoru, jeho toxicitě, zápachu apod.

Vznik radikálů po absorpci UV záření probíhá dvěma různými mechanismy. Fotoiniciátory typu I jsou sloučeniny, které po absorpci UV záření přechází do excitovaného stavu a štěpením CO–alkylové vazby vytváří dva aktivní radikály [4]. Proces rozpadu fotoiniciátoru Darocur 1173 je znázorněn na Obrázku 8. Jak benzoyl radikál, tak alkyl radikál jsou reaktivní částice, schopné iniciovat polymeraci.



Obrázek 8: Rozpad iniciátoru typu I (Darocur 1173) po absorpci UV záření [4]

Fotoiniciátory typu II jsou sloučeniny, které absorpcí UV záření přechází do excitovaného stavu a reakcí s donorem vodíku (např. terciální amin, ether, ester či thiol [4]) vytváří radikál schopný iniciovat radikálovou polymeraci [2]. Reakce benzofenonu s terciálním aminem je znázorněna na Obrázku 9.



Obrázek 9: Reakce benzofenonu s terciálním aminem po absorpci UV záření [4]

Alkylaminové radikály vznikající z terciálních aminů, které jsou široce využívány jako donory vodíku u fotoiniciátoru typu II, jsou velmi účinné radikály pro iniciaci radikálové polymerace např. akrylátových monomerů a oligomerů [2]. Dále mohou terciální aminy také působit jako látky schopné potlačit inhibiční efekt kyslíku a zajistit zvýšení povrchového

vytvrzení. Reaktivita fotoiniciátoru typu II je ovlivněna strukturou donoru vodíku, který je použit ve formulaci.

Pro kationtovou polymeraci se jako fotoiniciátory využívají nejčastěji oniové soli. Jedná se o iontové sloučeniny, které se skládají z organického kationtu a anorganického aniontu. Organický kationt absorbuje UV záření, a z tohoto důvodu struktura kationtu určuje fotosenzitivitu, kvantový výtěžek a také to, zda lze sloučeninu senzibilizovat [5]. Na druhé straně povaha aniontu a jeho stabilita určuje sílu kyseliny vznikající při štěpení soli a ovlivňuje účinnost iniciace.

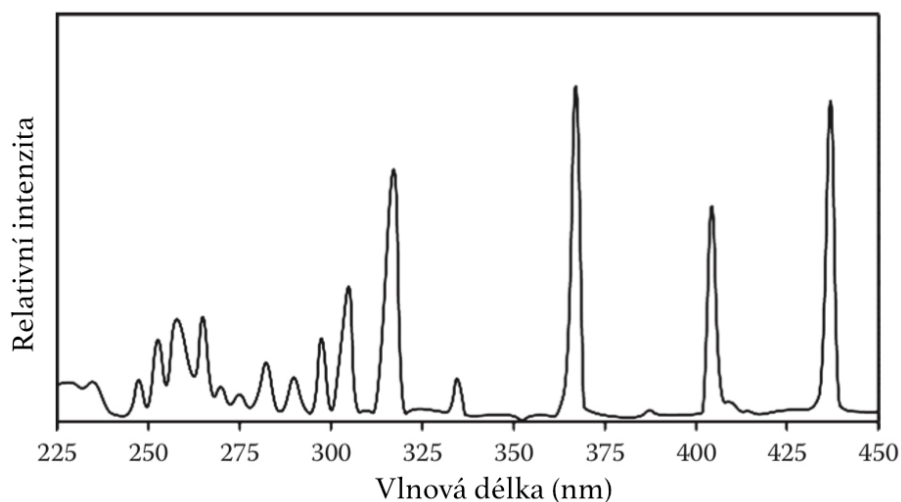
Sulfoniové soli (často využívané trifenylsulfoniové soli) vykazují vynikající tepelnou stabilitu, rychlé povrchové vytvrzování a dobrou reaktivitu [4]. Reaktivita jodoniových solí je nižší a jsou méně tepelně stabilní než sulfoniové soli. Využívají se zejména diaryljodoniové soli. Železoarenové soli jsou velmi stabilní soli, které mohou disociovat absorpcí UV záření za vzniku Lewisových kyselin schopných polymerizace epoxidů [4]. V minulosti se využívaly také aryldiazoniové soli, které působením UV záření poskytují Lewisovu kyselinu. Tyto fotoiniciátory jsou nestabilní, tepelně citlivé a v procesu vytvrzování vzniká dusík, což jsou důvody, proč se od jejich využívání upustilo.

1.3 Zdroje UV záření

Ultrafialovou oblast spektra lze rozdělit do tří oblastí: krátkovlnné UV-C (100–280 nm), středněvlnné UV-B (280–315 nm) a dlouhovlnné UV-A (315–400 nm) [6]. Krátkovlnné záření má vyšší energii fotonů než dlouhovlnné záření a nižší penetrační schopnost. Z tohoto důvodu se krátkovlnné záření využívá pro povrchové vytvrzení. Naopak dlouhovlnné záření s nižší energií fotonů se využívá pro dosažení vytvrzení vrstev do hloubky [4].

1.3.1 Středotlaké rtuťové výbojky

Nejčastěji využívaným zdrojem UV záření pro vytvrzování UV barev a laků jsou středotlaké rtuťové výbojky, které vyzařují v širokém spektrálním rozsahu, což umožňuje využití celé řady fotoiniciátorů nezávisle na jejich absorpčním spektru [4]. Mezi další výhody využití rtuťových výbojek je například jejich relativně nízká cena, dostupnost v různých délkách či jejich výkon [3]. Emisní spektrum rtuťové výbojky je znázorněno na Obrázku 10. Rtuťové výbojky mohou být dopovány halogenidy kovů (např. železa nebo galia), čímž dojde ke spektrální změně emise výbojky (posun emisních pásů k delším vlnovým délkám) [15].



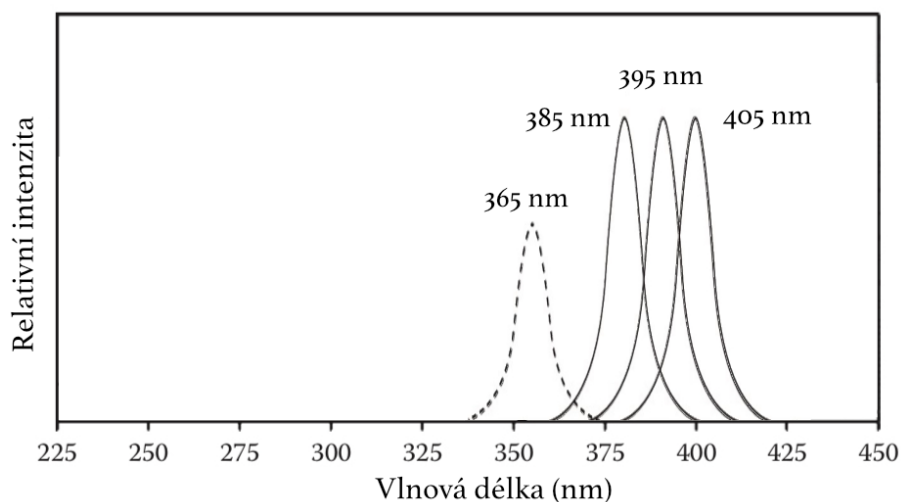
Obrázek 10: Emisní spektrum rtuťové výbojky [4]

Pomocí výboje v parách rtuti, které jsou obsaženy v křemenné trubici, jsou elektrony rtuti excitovány do vyšších energetických hladin [4]. Protože tyto excitované stavy jsou pro atomy rtuti nestabilní, elektrony se vrací na své původní hladiny a ztrácejí část své energie. Energie se uvolňuje ve formě fotonů, čímž dochází k charakteristické emisi.

Jednou z nevýhod využití středotlakých rtuťových výbojek je, že dochází k produkci ozonu. Záření s kratší vlnovou délkou jak 240 nm je absorbováno kyslíkem v atmosféře za vzniku ozonu, který je nutno odsávat z pracovního prostředí. Za účelem zamezení vzniku ozonu lze modifikovat křemennou trubici tak, aby záření s nižší vlnovou délkou jak 240 nm nepropouštěla [15]. Tyto „ozone free“ výbojky mají o 20–30 % nižší účinnost vytvrzování.

1.3.2 UV-LED

V poslední době se stále více využívaným zdrojem UV záření staly UV-LED (diody emitující v ultrafialové části spektra). V porovnání s rtuťovými výbojkami jsou energeticky účinnější, šetrnější k životnímu prostředí (neobsahují rtuť a neprodukují ozon) a obecně disponují delší životností. Emise je povětšinou v úzkém spektrálním rozsahu závislém na typu materiálu, ze kterého je dioda vyrobena [2]. Emisní spektrum komerčně dostupných UV-LED je zobrazeno na Obrázku 11. V současné době jsou na trhu UV-LED dostupné s maximy emise 365, 385, 395 a 405 nm [3].



Obrázek 11: Emisní spektrum komerčně dostupných UV-LED [12]

Emisi v úzkém spektrálním rozsahu lze považovat za jednu z nevýhod UV-LED technologie. Většina komerčně dostupných UV barev a laků je formulována tak, aby byly vhodné pro vytvrzování pomocí rtuťových výbojek tzn. fotoiniciátory mají široké absorpční spektrum a k překryvu absorpčního spektra fotoiniciátoru s emisním spektrem rtuťové výbojky dochází v několika oblastech spektra [16]. Množství dostupných fotoiniciátorů vhodných pro technologii UV-LED je v dnešní době nižší ve srovnání s fotoiniciátory vhodnými pro vytvrzování pomocí rtuťových výbojek. S tím souvisí také vyšší cena UV-LED barev a laků.

1.4 Žloutnutí

Jednou z nevýhod, kterou je nutné brát v potaz při formulaci UV záření vytvrzovaných formulací, je jejich žloutnutí. Tento efekt je znatelnější zejména u tiskových laků, jelikož tiskové barvy obsahují pigmenty, které do jisté míry tento efekt potlačují. Je třeba rozlišovat počáteční žloutnutí, ke kterému dochází bezprostředně po expozici, a žloutnutí, k němuž dochází v důsledku stárnutí lakové vrstvy. I přesto, že počáteční žloutnutí je částečně vratné [17], výrobcům ztěžuje posuzování kvality tisku inline, protože tento jev může trvat i několik hodin. V mnoha případech míra počátečního žloutnutí nekoreluje s dlouhodobým žloutnutím v důsledku stárnutí lakové vrstvy.

Počáteční žloutnutí je přímo úměrné tloušťce vytvrzeného filmu a dávce UV záření využitě při vytvrzování [4]. Toto tvrzení však platí pouze pro nízké dávky UV záření, při vyšších dávkách tato závislost neplatí a míra žloutnutí je nižší [6]. Důvodem je rozpad žlutých

fotoproduktů, které jsou samy o sobě citlivé na UV záření. Reversibilita počátečního žloutnutí je ovlivněna podmínkami skladování.

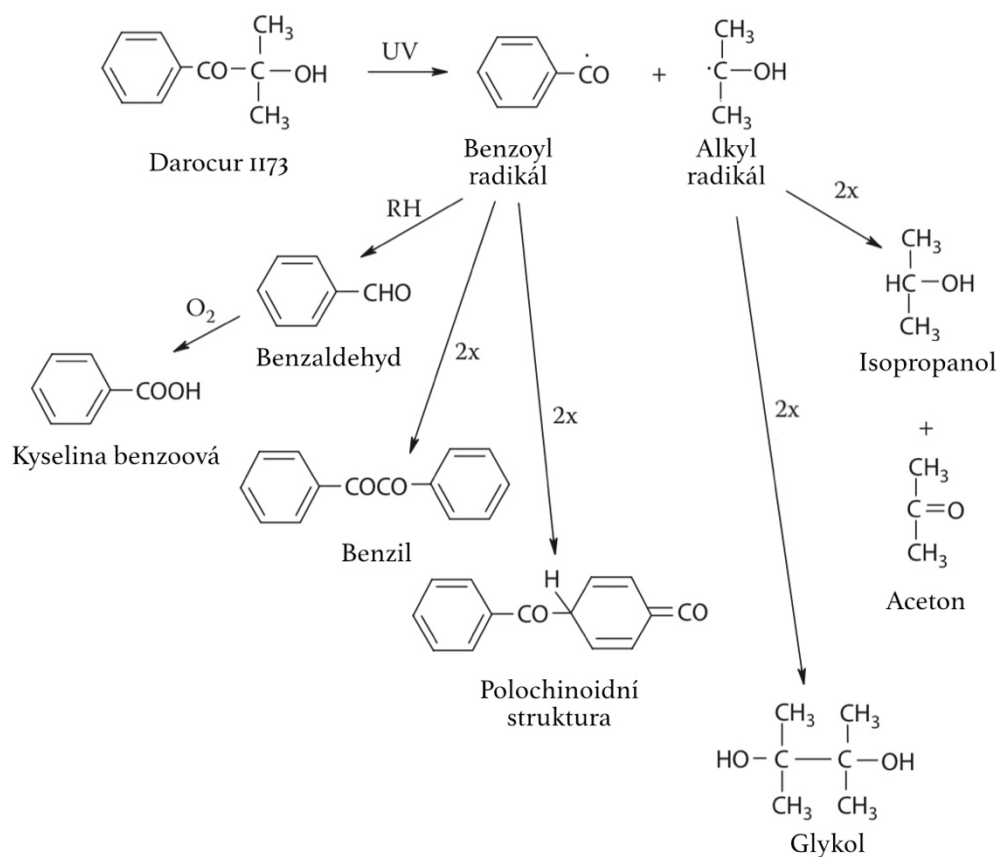
Existuje několik potenciálních zdrojů tohoto nežádoucího efektu [4]. Jedním z potenciálních zdrojů žloutnutí jsou produkty fotoreakce vznikající během sekundárních reakcí radikálů s dalšími složkami formulace. Mezi další složky formulace přispívající ke žloutnutí lze řadit pojiva či různá aditiva (např. terciální aminy).

1.4.1 Produkty fotoreakce

V případě radikálové polymerace je k zahájení reakce zapotřebí fotoiniciátor, který vytváří reaktivní radikály. Aby bylo dosaženo dobré rychlosti vytvrzování a vysoké reaktivity formulace, využívá se fotoiniciátor v přebytku, a tedy vzniká přebytek radikálů. Radikály, které reagují s monomery, se stávají součástí rostoucího řetězce. Určité množství radikálů však může podléhat dalšímu štěpení, přeskupování a dalším kombinačním reakcím, obvykle tepelně indukovaným [4]. Vznikají proto různé nové fotoprodukty. I když tyto produkty fotoreakce nemají vliv na samotnou polymeraci, mohou svou specifickou absorpční charakteristikou ve viditelné oblasti spektra způsobit změnu barvy laku, nejčastěji žloutnutí tiskové vrstvy. Kationtové fotoiniciátory vykazují pouze relativně mírné počáteční žloutnutí [6].

Jelikož fotoiniciátor typu I poskytuje dva volné radikály, vzniká široká škála nízkomolekulárních fotoproduktů [4]. Tyto dva volné radikály mohou navzájem rekombinovat a také reagovat s jinými reaktivními částicemi. Vzniklé fotoprodukty z fotoiniciátorů lze indikovat pomocí GCMS (plynová chromatografie kombinovaná s hmotnostní spektrometrií). Množství fotoproduktů závisí na koncentraci fotoiniciátoru [6] a relativním spektrálním rozložení výkonu použitého zdroje UV záření vzhledem k absorpčnímu spektru fotoiniciátorů [4].

Typický fotoiniciátor typu I, Darocur 1173 (2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-1-propanon), vytváří benzoyl a alkyl radikál (viz kapitola 1.2.3 *Fotoiniciátory*), které jsou reaktivní a oba iniciují radikálovou polymeraci. Na Obrázku 12 jsou znázorněny některé následné reakce těchto radikálů a vznikající produkty fotoreakce.



Obrázek 12: Produkty fotoreakce Darocur 1173 [4]

V přítomnosti donoru vodíku tvoří benzoyl radikál benzaldehyd, který je běžným fotoproduktem většiny fotoiniciátorů typu I. Jeho oxidací vzniká kyselina benzoová. Při rekombinaci dvou benzoylových radikálů vzniká benzil, který je žlutý. Tento produkt reakce je stabilní a je tedy pravděpodobné, že je částečně zodpovědný za nevratné žloutnutí [18]. Další možná rekombinace vede k polochinoidní struktuře, která je rovněž žlutá. Tyto polochinoidní struktury jsou poněkud nestabilní, a tedy mohou vysvětlovat částečnou reversibilitu počátečního žloutnutí během několika hodin po vytvrzení. Produkty alkylového radikálu jsou bezbarvé a těkavé a zpravidla se odpařují vlivem tepla při vytvrzování [4].

Fotoiniciátory typu II obecně poskytují méně fotoproduktů než fotoiniciátory typu I a tedy efekt počátečního žloutnutí není tolik výrazný. Nicméně právě tyto fotoiniciátory vykazují žloutnutí vlivem stárnutí, zejména benzofenon a jeho deriváty. Navíc se žloutnutí během stárnutí ještě zvýrazní, pokud se jako donor vodíku použijí terciální aminy. Výjimkou je ITX, který po absorpci UV záření vykazuje velmi výrazné žloutnutí [6, 18], které je však z velké části způsobeno absorpcí samotného fotoiniciátoru v modré části spektra [19]. ITX absorpcí UV záření přechází do excitovaného stavu a reakcí s donorem vodíku vytváří

ketylradikál, který má nízkou reaktivitu vůči akrylátům a je především zdrojem terminace [4]. Mnohé z fotoproduktů odvozených od ketylradikálu jsou thioxanthy s delším řetězcem absorbující v modré oblasti spektra a tedy žlutým odstínem.

Typickým fotoiniciátorem typu II je benzofenon, který po absorpci UV zářením reakcí s terciárním aminem poskytuje ketyl radikál a alkylaminový radikál, který iniciuje radikálovou polymeraci [4]. Ketyl radikál tvoří dimer a dochází k některým terminačním reakcím, které omezují rostoucí polymerní řetězec. Alkylaminový radikál může být jako všechny radikály zhasen kyslíkem za vzniku neaktivního peroxyradikálu. Interakcí peroxyradikálu s přebytkem terciárního aminu vzniká další aktivní alkylaminový radikál a hydroperoxid, který může vést k dlouhodobému žloutnutí.

1.4.2 Pojiva

Dalším zdrojem žloutnutí UV tiskových laků jsou pojiva, tedy monomery a oligomery. Studie [18] testovala čtyři typy pryskyřic: uretan akrylát, oligoether akrylát, epoxy akrylát a polyester akrylát za použití stejného fotoiniciátoru (Irgacure 184). Kromě epoxy akrylátů byly ostatní typy pryskyřic vybrány tak, aby byly převážně alifatické a obsahovaly pouze malé množství aromatických látek, pokud vůbec nějaké. Bylo prokázáno, že nejen volba fotoiniciátoru ovlivňuje žloutnutí, ale určitý vliv má také samotné pojivo. Ve studii bylo zjištěno, že z vybraných poživ bylo dosaženo nejnižšího efektu počátečního žloutnutí při použití alifatického uretan akrylátu a oligoether akrylátu. Dále bylo prokázáno, že polyether akryláty modifikované aminem vykazují silnější počáteční žloutnutí než polyether akryláty. Při vyšších teplotách vykazují pojiva modifikovaná aminy větší žloutnutí než ostatní typy poživ [6]. Žloutnutí aminem modifikovaných poživ je zřejmě výsledkem oxidačních procesů (aminového dusíku).

Z pohledu dlouhodobého žloutnutí se prokázalo, že efekt žloutnutí způsobují hlavně sloučeniny obsahující aromatickou strukturu, protože mají větší tendenci ke žloutnutí a fotochemické degradaci v důsledku vyšší absorpce záření v ultrafialové oblasti spektra [6]. Chemická povaha polymerní sítě a její hustota se zdají být dalšími faktory ovlivňující počáteční žloutnutí [6].

Produktové příručky různých dodavatelů klasifikují nabízené monomery dle míry žloutnutí. Příkladem může být Photomer 6210 (alifatický uretan diakrylát), který dle produktové příručky společnosti IGM Resins [13] je klasifikován jako velmi odolný vůči

žloutnutí. Naopak Photomer 3660 (aminem modifikovaný epoxy akrylát) je klasifikovaný jako málo odolný vůči žloutnutí.

1.4.3 Aminy

Aminy se ve formulaci používají za účelem potlačení inhibičního efektu kyslíku, jako donor vodíku ve fotoiniciátorech typu II nebo jako stabilizátor předčasné kationtové polymerace [4]. Navzdory jejich žádoucím vlastnostem, má použití aminů také své nevýhody. V důsledku jejich využití dochází v čase ke žloutnutí lakové vrstvy. V průběhu času podléhají terciární aminy fotooxidačním procesům, při nichž vznikají žluté produkty, jako jsou enaminy a amidy [19]. Míra žloutnutí závisí jak na struktuře aminu, tak na typu podmínek, jakým je vrstva vystavena (např. silné sluneční záření či povětrnostní vlivy). Aminobenzoátové estery mají tendenci žloutnout více než jednoduché terciární aminy nebo oligomerní aminy [4]. Zlepšení lze dosáhnout, pokud se aminy jako inhibitory kyslíku nahradí nebo zkombinují s jinými chemickými látkami s podobnými vlastnostmi, například s polyethery nebo thiooly [2]. V kombinaci s použitím fotoiniciátoru typu I, kde se nevyužívají aminy jako donory vodíku, lze vliv aminů na žloutnutí minimalizovat.

Aminy však mohou mít na počáteční zabarvení také pozitivní vliv. Některé fotoiniciátory vykazují v přítomnosti aminů nižší počáteční žloutnutí (např. benzil dimethyl ketal) [18]. Důvodem může být redukce karbonylového chromoforu prostřednictvím mezimolekulární abstrakce vodíku [6]. V případě většiny fotoiniciátorů však přítomnost aminů vede k výrazně silnějšímu počátečnímu žloutnutí [4].

1.4.4 Fotovybělování

Pojmem fotovybělování (v anglické literatuře označováno jako „fotobleaching“) rozumíme vybělování formulace po absorpci UV záření v důsledku rozpadu chromoforní molekuly a vzniku produktů neabsorbujících viditelné záření. Fotoiniciátory, které absorbují nad 400 nm absorbují modrou složku viditelného záření, a tedy jsou žluté sami o sobě. Některé fotoiniciátory, jako např. fosfinoxyd (typ I), se po absorpci UV záření rozpadají na dva radikály, kdy ani jeden z nich neabsorbuje světlo nad 400 nm [4]. Molekula fotoiniciátoru se tedy absorpcí záření rozpadá a vznikají bezbarvé fotoprodukty [6].

Další výhodou fotovybělování je, že dlouhovlnné UV záření může pronikat do větší hloubky, protože se tisková vrstva v důsledku rozpadu chromoforů stává průhlednou

a světlo a UV záření může proniknout dále do vrstvy a umožnit vytvrzení do značné hloubky [4]. Z tohoto důvodu fotoiniciátory, které jsou schopné tohoto vybělování, poskytují vynikající hloubkové vytvrzení.

Thioxanthony, které rovněž absorbují UV záření nad 400 nm, jsou fotoiniciátory typu II, které se neštěpí [4]. Pokud není k dispozici donor vodíku, který by reakci typu II umožnil, nemá absorpce UV záření žádný vliv na jeho strukturu a původní žlutá barva z nezreagovaného thioxanthonu zůstane zachována.

1.5 Měření barevnosti

Pro charakterizaci žloutnutí je zapotřebí popsat barevnost tištěné vrstvy. Pro charakterizaci barevnosti vzorku lze využít barvový prostor CIE $L^*a^*b^*$, kde v horizontální rovině prostoru jsou souřadnice a^* a b^* [15]. Kladné hodnoty na ose a^* odpovídají červené barvě, záporné hodnoty zelené barvě. Na ose b^* odpovídají kladné hodnoty žluté barvě, záporné hodnoty modré barvě. Souřadnice a^* a b^* jsou definovány pomocí normalizovaných trichromatických hodnot, stejně jako hodnota L^* , která v barvovém prostoru představuje vertikální osu a odpovídá měrné světlosti dané barvy. Pro číselné vyjádření rozdílu barevnosti dvou barev se využívá barvová odchylka ΔE^* , definována (1), kde ΔL^* , Δa^* a Δb^* představují rozdíly příslušných hodnot odpovídající dvojici porovnávaných barev.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

Práce [17] studovala žloutnutí UV vytvrzovaných barev v důsledku vytvrzování UV zářením a vlivem urychleného stárnutí v podmínkách podobným slunečnímu záření. Barevný rozdíl definován barvovou odchylkou ΔE^* byl korelován s tloušťkou tiskové vrstvy, aby bylo možné posoudit, jak se barevnost mění v průběhu času v důsledku stárnutí vrstvy. V experimentální části byly zkoumány tři komerčně dostupné UV laky a jeden testovací lak. Všechny UV laky byly tvrditelné radikálovou polymerací a obsahovaly akrylátové monomery. Práce prokázala, že všechny testované laky podléhají žloutnutí v čase. Některé laky vykazovaly zvýšené žloutnutí s narůstající dobou od tisku, zatímco jiné vykazovaly známky vybělování během stárnutí.

1.6 Infračervená spektrometrie

Při molekulové absorpční spektrometrii v infračervené oblasti se měří absorpce elektromagnetického záření v rozsahu vlnočtů $12500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, kdy dochází ke změně rotačně-vibračních energetických stavů molekul [20]. Rozdíl energie mezi jednotlivými rotačními a vibračními stavy je malý vzhledem k rozdílům mezi stavy elektronovými, proto k vyvolání absorpce stačí záření s nízkou energií. Infračervenou oblast spektra lze rozdělit na blízkou ($12500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$), střední ($5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$), a vzdálenou ($500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$).

K přechodu mezi vibračními hladinami dojde, jestliže je frekvence absorbovaného záření shodná s frekvencí vibrace molekuly [20]. Absorpcí infračerveného záření přejde molekula do vyšších vibračních energetických stavů, což je doprovázeno řadou rotačních přechodů. Tyto vibrační přechody se v infračervených spektrech projeví jako absorpční pásy, které obsahují linie rotačních přechodů. Podmínkou absorpce infračerveného záření je nenulová změna dipólmomentu při přechodu molekuly do vyšších energetických hladin [20]. Pokud tato podmínka není splněna, molekula je v infračerveném spektru neaktivní.

Klasické disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochromátorem, využívané především v minulosti, mají své nedostatky, např. nižší citlivost, dlouhou dobu získávání spektra a nízký poměr signálu k šumu. Moderní infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR) za účelem rozložení infračerveného záření o různých vlnových délkách nevyužívají jako klasické disperzní spektrometry monochromátor, ale využívají principu interferometru [21]. Infračervené záření ze zdroje dopadá na polopropustné zrcadlo, které svazek rozděluje na dva svazky. Jedna část svazku, která byla od polopropustného zrcadla odražena, se odráží od pevného zrcadla. Druhá část, která byla polopropustným zrcadlem propuštěna, se odráží od pohyblivého zrcadla. Svazky jsou následně znovu propuštěny/odraženy od polopropustného zrcadla a prochází kyvetou se vzorkem. Podle polohy pohyblivého zrcadla spolu oba svazky interferují. Ty frekvence, které nebyly absorbovány vzorkem dopadají na detektor infračerveného záření, který převádí zářivý tok na elektrický signál a získává se tzv. interferogram, tj. závislost signálu detektoru na čase. Za pomoci Fourierovy transformace je následně časová závislost signálu převedena na frekvenční závislost, která je analogií spekter získaných při měření disperzními přístroji [20].

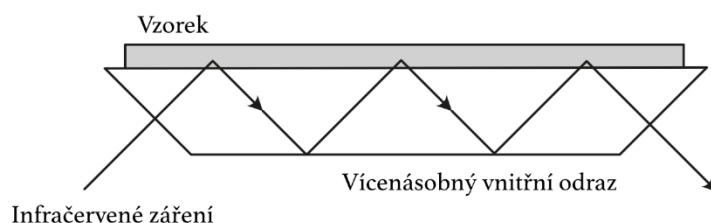
Jako zdroj polychromatického vzdáleného infračerveného záření se využívají zejména vysokotlaké rtuťové výbojky, ve střední a blízké oblasti infračerveného spektra se využívají

rozžhavené tyčinky karbidu křemíku [21]. V blízké oblasti infračerveného spektra lze využít také wolframové žárovky nebo halogenové výbojky.

Při interpretaci spekter lze spektrum rozdělit do dvou oblastí. Oblast charakteristických vibrací ($3700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) obsahuje charakteristické pásy funkčních skupin a oblast „otisku palce“ (pod 1300 cm^{-1}) odráží individuální charakter molekuly jako celku [20]. Existuje několik technik měření infračervených spekter – transmisní měření a reflexní techniky, mezi které se řadí i metoda zeslabeného úplného odrazu (ATR) nebo technika difúzního odrazu (DRIFT) [20].

1.6.1 ATR

Metoda zeslabeného úplného odrazu (ATR z anglického attenuated total reflection) využívá vícenásobného vnitřního úplného odrazu při průchodu paprsku záření podložkou z krystalického materiálu (materiál s vysokým indexem lomu, např. germanium, ZnS, diamant), propustného pro infračervené záření [21]. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s podložkou (hranolem) viz Obrázek 13. Stěny hranolu jsou seříznuty tak, že infračervené záření dopadá na vzorek pod úhlem vyšším, než je úhel kritický. Za těchto podmínek se veškeré dopadající záření s výjimkou těch složek záření, které byly absorbovány vzorkem, odráží zpět do hranolu.



Obrázek 13: Schéma měření ATR [21]

Infračervené záření proniká do vzorku pouze do hloubky několika μm , kde jsou absorbovány ty frekvence, které odpovídají frekvencím vibrace molekuly [20]. Celý tento proces je na mezifázovém rozhraní vzorku a hranolu několikrát zopakován. Na detektor dopadá infračervené záření oslabené v oblastech frekvencí, ve kterých je absorbováno vzorkem.

2 Experimentální část

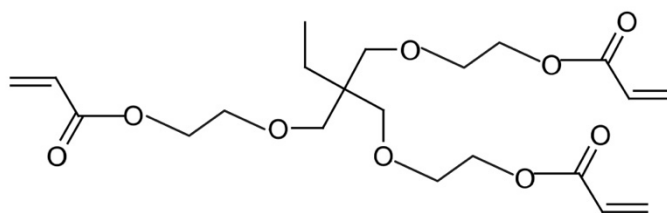
2.1 Experimentální materiály

Většina použitých materiálů v experimentální části vychází z předchozí diplomové práce studenta Katedry polygrafie a fotofyziky [22], ve které byla sledována jejich mechanické vlastnosti. Snahou této diplomové práce je navázat na předchozí práci studenta, a to studiem materiálů s ohledem na jejich optické vlastnosti. Tyto materiály byly do diplomové práce vybrány na základě jejich dostupnosti, vlastností a vhodnosti pro využití v inkjetovém tisku.

2.1.1 Pojivový systém

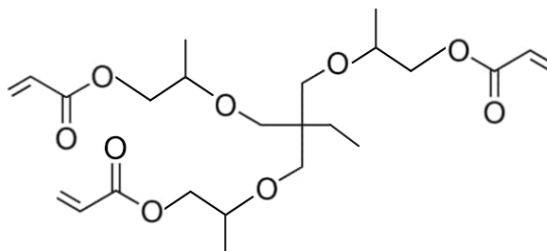
V první části experimentu byly sledovány vlastnosti celkem jedenácti monomerů. Bylo zvoleno šest radikálově polymerujících monomerů: trojfunkční akryláty TMPEOTA a TMPPOTA, dvojfunkční akryláty DPGDA a NPGPDA a jednofunkční akrylát POEA a DDA. Pro kationtovou polymeraci byly využity čtyři monomery: dvojfunkční oxetanový monomer S-221, dvojfunkční vinyletherové monomery BDDE a DVE-3 a dvojfunkční epoxidový monomer S-21. Zástupcem hybridních monomerů (polymerující radikálovou i kationtovou polymerací) je GMA. Výše uvedené zkratky monomerů jsou vysvětleny v následujícím textu.

Ethoxylovaný trimethylolpropan triakrylát (TMPEOTA), též označován jako Photomer 4149 (Obrázek 14), je zástupcem trojfunkčních akrylátů vhodných pro radikálovou polymeraci. Tento výše viskózní monomer se vyznačuje svou vysokou reaktivitou a s tím spojenou vysokou chemickou a mechanickou odolností vytvrzeného filmu [8]. Z pohledu žloutnutí se jedná o monomer s nízkým potenciálem ke žloutnutí [13]. Tento monomer s molekulovou hmotností 428 g/mol byl dodán firmou IGM Resins.



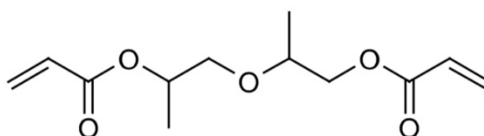
Obrázek 14: Chemická struktura monomeru TMPEOTA [23]

Propoxylovaný trimethylolpropan triakrylát (TMPPOTA), též označován jako Photomer 4072 (Obrázek 15), je zástupcem trojfunkčních akrylátů vhodných pro radikálovou polymeraci. Tento monomer s vyšší viskozitou se vyznačuje dobrou rozpustností a vykazuje nejnižší smrštění ze všech trojfunkčních akrylátů [8]. Stejně jako TMPEOTA je z pohledu žloutnutí monomerem s nízkým potenciálem ke žloutnutí [13]. Tento monomer s molekulovou hmotností 644 g/mol byl dodán firmou Sigma Aldrich.



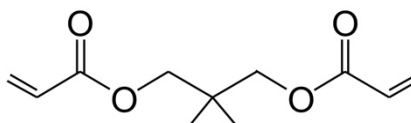
Obrázek 15: Chemická struktura monomeru TMPPOTA [24]

Dipropylenglykol diakrylát (DPGDA), též označován jako Photomer 4226, je dvojfunkční monomer schopný radikálové polymerace. V produktové příručce [13] je míra žloutnutí klasifikována vyšší jak u monomerů TMPEOTA a TMPPOTA a nižší jak v případě monomeru POEA. Chemická struktura DPGDA je znázorněna na Obrázku 16. DPGDA byl dodán firmou UCB Chemicals.



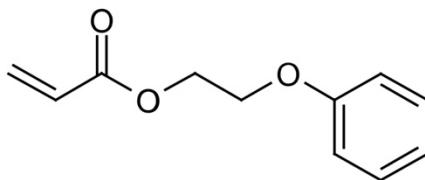
Obrázek 16: Chemická struktura monomeru DPGDA [6]

Propoxylovaný neopentylglykol diakrylát (NPGPDA) je dvojfunkční monomerem vhodný pro radikálovou polymeraci (Obrázek 17). Jedná se o nízkoviskózní monomer s dobrou rozpustností, nízkým smrštěním, dobrou flexibilitou a chemickou odolností vytvrzené vrstvy [8]. Dodavatelem tohoto monomeru byla firma IGM Resins.



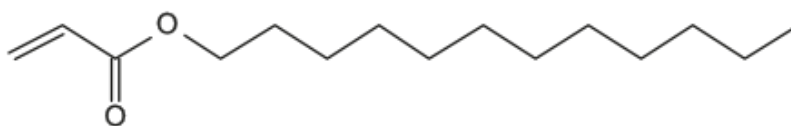
Obrázek 17: Chemická struktura monomeru NPGPDA [8]

2-fenoxyethyl akrylát (POEA), též označován jako Photomer 4035 (Obrázek 18), je zástupcem jednofunkčních akrylátů vhodných pro radikálovou polymeraci. Tento nízkoviskózní monomer poskytuje tiskové formulaci dobrou adhezi a flexibilitu [8, 13]. Nevýhodou využití tohoto monomeru je jeho nižší odolnost vůči žloutnutí [13]. Tento monomer byl dodán firmou IGM Resins.



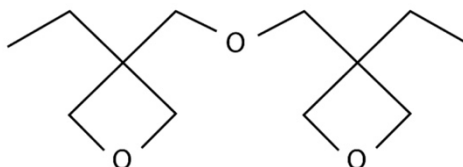
Obrázek 18: Chemická struktura monomeru POEA [6]

Dodecyl akrylát (DDA), též označován jako lauryl akrylát, je jednofunkční monomer pro radikálovou polymeraci. Do tiskových formulací se přidává za účelem snížení viskozity či zvýšení flexibility vytvrzeného filmu [8]. Nevýhodou je jeho nižší reaktivita [13]. Chemická struktura DDA je znázorněna na Obrázku 19. DDA byl dodán firmou TCI.



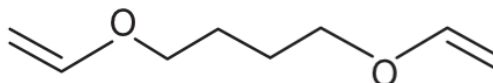
Obrázek 19: Chemická struktura monomeru DDA [8]

Bis[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl ether (S-221), též označován jako DOX, je zástupcem monomeru pro kationtovou polymeraci. Jedná se bezbarvou až lehce nažloutlou nízkoviskózní kapalinu. Chemická struktura, zobrazena na Obrázku 20, obsahuje dvě oxetanové funkční skupiny se schopností kationtové polymerace. Finální formulaci dodává vysokou elasticitu, chemickou a tepelnou odolnost. Monomer S-221 byl dodán firmou Synasia.



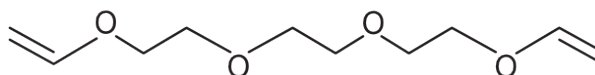
Obrázek 20: Chemická struktura monomeru S-221 [25]

1,4-butandiol divinyl ether (BDDE) je dvojfunkční vinyletherový monomer schopný kationtové polymerace. Jedná se o lehce nažloutlou kapalinu s charakteristickým zápachem. Jeho chemická struktura je znázorněna na Obrázku 21. Tento monomer byl dodán firmou Sigma Aldrich.



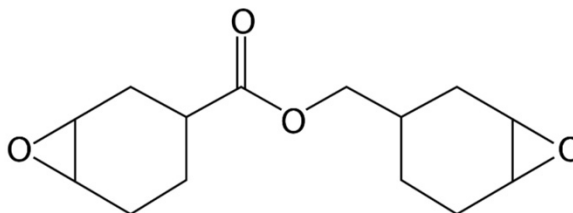
Obrázek 21: Chemická struktura monomeru BDDE [26]

Tri(ethylen glykol) divinyl ether (DVE-3), který je zobrazen na Obrázku 22, je zástupcem dvojfunkčních monomerů vhodných pro kationtovou polymeraci. Tento nízkoviskózní monomer obsahuje dvě vinyletherové funkční skupiny. Dodavatelem monomeru DVE-3 byla firma Sigma Aldrich.



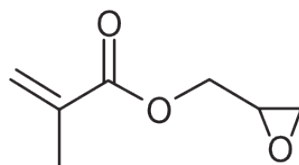
Obrázek 22: Chemická struktura monomeru DVE-3 [26]

3,4-epoxycyklohexyl-methyl-3,4-epoxycyklohexan karboxylát (S-21), zobrazen na Obrázku 23, je cykloalifatický dvojfunkční epoxid schopný kationtové polymerace. Jedná se o bezbarvou až lehce nažloutlou kapalinu s vyšší viskozitou. Tento výše viskózní monomer byl dodán firmou Synasia.



Obrázek 23: Chemická struktura monomeru S-21 [27]

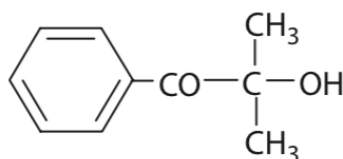
Glycidyl methakrylát (GMA) obsahuje jak epoxidovou, tak methakrylátovou skupinu [28]. Tento dvojfunkční monomer je zástupcem hybridních monomerů, které jsou schopné reagovat jak radikálovým, tak kationtovým mechanismem. Chemickou strukturu monomeru zobrazuje Obrázek 24. Monomer GMA byl dodán firmou Sigma Aldrich.



Obrázek 24: Chemická struktura monomeru GMA [28]

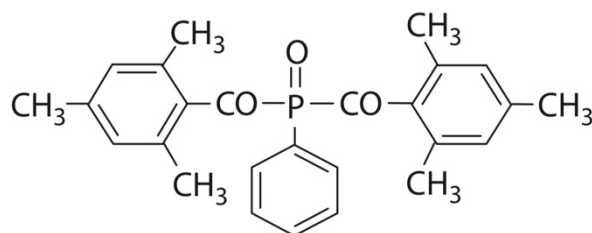
2.1.2 Fotoiniciační systém

Darocur 1173 (D1173) s chemickým vzorcem 2-hydroxy-2-methyl-1-fenyl-1-propanon zobrazuje Obrázek 25. Jedná se o bezbarvou až lehce nažloutlou viskózní kapalinu [6]. Tento fotoiniciátor radikálové polymerace typu I intenzivně absorbuje v krátkovlnné oblasti spektra kolem 250 nm a využívá se zejména pro povrchové vytvrzení tiskové vrstvy. Absorpční spektrum fotoiniciátoru je znázorněno na Obrázku 29a. Darocur 1173 je široce využíván ve vysoce kvalitních bezbarvých lacích [4, 29]. Tento fotoiniciátor byl dodán firmou BASF.



Obrázek 25: Chemická struktura fotoiniciátoru Darocur 1173 [4]

Omnirad 819 (O819) s chemickým vzorcem bis(2,4,6-trimethyl benzoyl) fenyl fosfinoxid je běžně využívaným fotoiniciátorem typu I pro radikálovou polymeraci. Chemická struktura je znázorněna na Obrázku 26. Absorpční spektrum je znázorněno na Obrázku 29b. Tento fotoiniciátor byl dodán firmou IGM Resins.

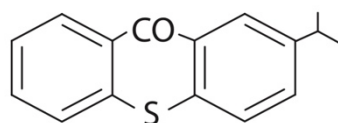


Obrázek 26: Chemická struktura fotoiniciátoru Omnirad 819 [4]

Fosfinoxidy vykazují absorpci v dlouhovlnné oblasti UV spektra (350–420 nm) [4], což je ideální pro vytvrzování vrstev do hloubky. Jejich fotovybělovací vlastnosti přispívají

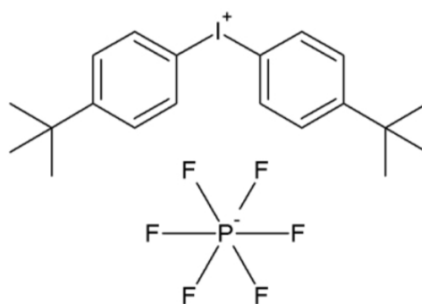
k dobrému celkovému vytvrzování tím, že umožňují UV záření pronikat do hloubky. Ačkoli je Omnirad 819 světle žlutým práškovým materiálem [29], veškerý zbývající fosfinoxid ve vytvrzeném laku se při dalším vystavení UV záření nebo dennímu světlu rozpadá a tím nezvyšuje žlutost vytvrzované formulace. Fosfínylové radikály vznikající rozpadem fotoiniciátoru Omnirad 819 jsou velmi citlivé na kyslík, což v důsledku inhibice vzdušným kyslíkem vede ke špatnému vytvrzení tiskové vrstvy při jeho samostatném využití ve formulaci [4]. Samotný Omnirad 819 není vhodný pro vytvrzování tenkých vrstev. Tento problém lze překonat např. použitím kombinace fotoiniciátoru Omnirad 819 s krátkovlnným fotoiniciátorem, jako je např. Darocur 1173.

Isopropylthioxanthon (ITX) je znázorněn na Obrázku 27. Jedná se o lehce nažloutlý krystalický prášek. Využívá se jako fotoiniciátor typu II pro radikálovou polymeraci a lze ho také využít jako senzibilizátor kationtové a radikálové polymerace (viz kapitola 1.1.4 *Senzibilizace*). ITX absorbuje v dlouhovlnné oblasti UV spektra (360–420 nm). Z pohledu žloutnutí se jedná o látku s vysokým potenciálem ke žloutnutí [4]. Absorpční spektrum ITX je znázorněno na Obrázku 29c. ITX byl dodán firmou IGM Resins.

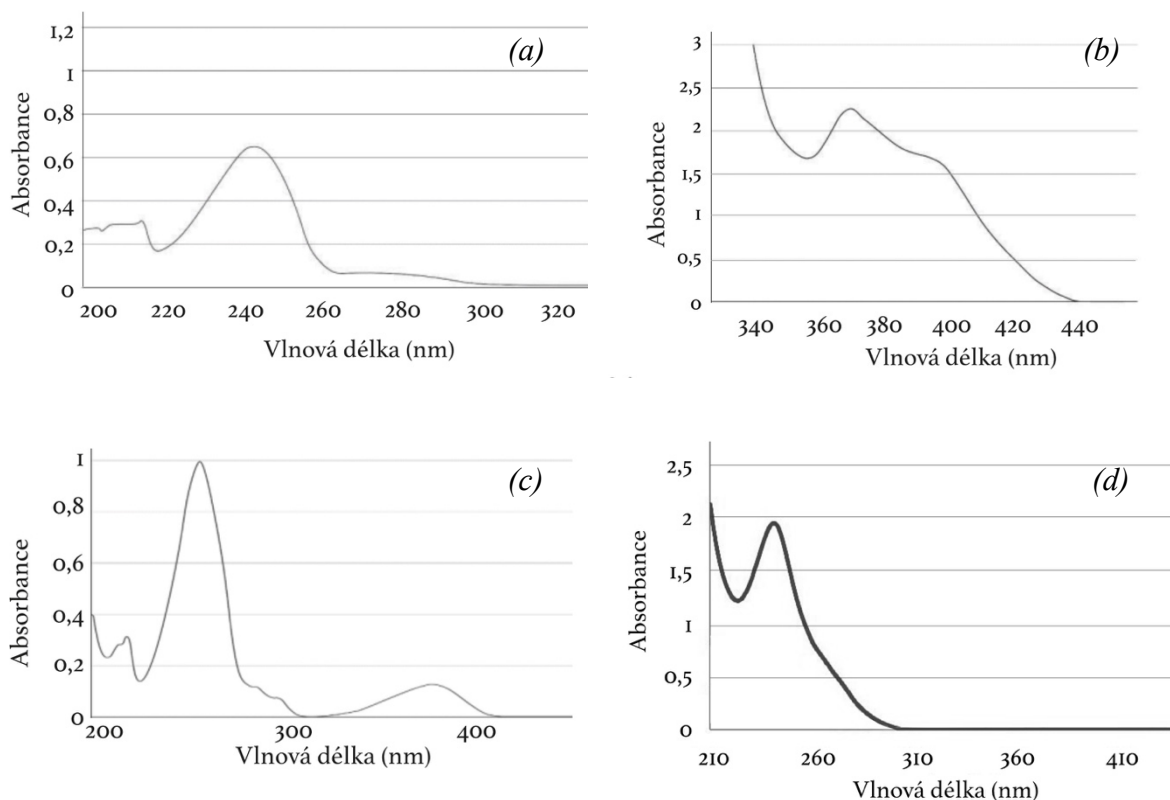


Obrázek 27: Chemická struktura fotoiniciátor ITX [4]

SpeedCure 938 (SC938) je jodiový kationtový fotoiniciátor s absorpčním maximem při 241 nm. Chemická struktura fotoiniciátoru je znázorněna na Obrázku 28. Jedná se o bílý práškový materiál s chemickým vzorcem bis(4-t-butylfenyl) hexafluorofosfát jodný [30]. Absorpční spektrum je znázorněno na Obrázku 29d. Tento fotoiniciátor byl dodán firmou Lambson.



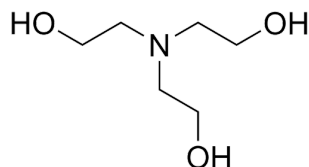
Obrázek 28: Chemická struktura fotoiniciátoru SpeedCure 938 [30]



Obrázek 29: Absorpční spektra fotoiniciátorů (a) Darocur 1173, (b) Omnirad 819, (c) ITX [31], (d) SpeedCure 938 [30]

2.1.3 Aditiva

Triethanol amin (TEA) se do připravovaných vzorků laků přidává z více důvodů. Jedním z důvodů obsahu TEA v tiskové formulaci je jeho inhibiční efekt na kationtovou polymeraci, kdy v nízkých koncentracích slouží jako stabilizační látka zabraňující předčasné polymeraci a gelaci vzorků. Zároveň TEA potlačuje inhibiční efekt kyslíku a lze ho využít jako donor vodíku pro fotoiniciátory typu II. Jedná se viskózní kapalinu lehce nažloutlé barvy. Z pohledu optických vlastností se jedná o látku náchylnou ke žloutnutí. Chemická struktura je znázorněna na Obrázku 30. TEA byl dodán firmou TCI.



Obrázek 30: Chemická struktura aditiva TEA

BYK-UV 3570 (BYK) je látka snižující povrchové napětí tiskové formulace, a tedy podporující smáčení potiskovaného substrátu. Z chemického hlediska se jedná o roztok

polydimethylsiloxanu modifikovaný akrylovým polyesterem [32]. Dodavatelem aditiva BYK-UV 3570 byla firma BYK Additives & Instruments.

2.1.4 Potiskovaný substrát

Potiskovaným substrátem byl bílý bezdřevý nenatíraný karton Color Copy o plošné hmotnosti 250 g/m² od firmy Mondi laminovaný lesklou fólií od firmy Q-Connect. Laminační fólie má tloušťku 80 μm a je tvořena dvěma typy materiálu – svrchní 50μm polyesterová vrstva a spodní 15μm polyethylenová vrstva. Zbylých 15 μm tvoří ethylen-vinyl acetátové lepidlo [33]. Nenatíraný karton Color Copy byl laminován ve formátu A4 a následně byl pro tisk rozřezán pomocí ruční řezačky do formátu A6.

2.2 Experimentální přístroje

Lab Treater ASL 400 TUM je koronovací zařízení od firmy Ahlbrandt a bylo využito za účelem úpravy volné povrchové energie potiskovaného substrátu. Výkon korony lze nastavit v rozmezí 400–800 W s krokem 50 W. Dále je možné nastavit rychlost pohybu koronovací hlavy, která je vybavena dvěma keramickými elektrodami. Pro úpravu volné povrchové energie potiskovaného substrátu byl nastaven výkon 800 W a rychlost koronovací hlavy 10 m/min. Potiskovaný substrát byl upravován dvěma průjezdy. Před úpravou korunou měl potiskovaný substrát povrchové napětí 32 mN/m, po úpravě korunou dosahovalo povrchové napětí potiskovaného substrátu hodnoty > 46 mN/m (měřeno pomocí fixů s definovaným povrchovým napětím značky Arcotest).

Elcometer 4340 Automatic Film Applicator je nanášecí zařízení, které bylo využito za účelem vytvoření rovnoměrných vrstev laku. Tloušťku lakové vrstvy lze měnit využitím různých spirál. Za pomoci 11 rychlostí lze měnit rychlost pohybu nanášecí spirály. Pomocí jezdců lze vymezit vzdálenost, do které nanášecí spirála dojde a tím určit délku lakové vrstvy. Přítlak nanášecí spirály lze měnit pomocí závaží o různé hmotnosti. Pro nanášení laků v této práci byla využita spirála Elcometer Spiral Bar Coater 140 mm: 30 μm. Rychlost pohybu nanášecí spirály byla nastavena na hodnotu 10 a bylo zvoleno závaží 2 × 500 g.

Tunel Miniterm UV 220 je vytvrzovací tunel vybaven středotlakou rtuťovou výbojkou s výkonem 120 W/cm. Výkon rtuťové výbojky lze nastavit na dvě hodnoty – poloviční a plný výkon. Dávku ozáření lze regulovat pomocí rychlosti pohyblivého pásu. Součástí UV tunelu je také odsávací zařízení ozonu a ventilátor pro chlazení rtuťové výbojky. Výkon rtuťové výbojky

byl nastaven na poloviční výkon a pomocí rychlosti pásu byla regulována dávka ozáření. Pro vytvrzování monomerů byla dávka ozáření $1000 \pm 50 \text{ mJ/cm}^2$, pro hybridně polymerující směsi byla dávka ozáření $500 \pm 40 \text{ mJ/cm}^2$ v jednom průjezdu.

UV integrátor s tepelným štítem byl využit ke kontrole výkonu rtuťové výbojky a rychlosti pohybu pásu ve vytvrzovacím tunelu. Sonda se nachází na zadní straně přístroje a měří v rozsahu vlnových délek 250–380 nm. Přístroj udává hodnotu dávky ozáření v jednotkách mJ/cm^2 a tato hodnota se zobrazuje na displeji na přední straně přístroje.

Ruční tloušťkoměr od firmy Karl Schröder byl využit k proměření tloušťky nanesených vrstev UV laku. Přesnost stanovení tloušťky je $\pm 1 \mu\text{m}$.

Spektrofotometr X-Rite eXact s přítlačným systémem měření slouží k měření barevnosti vzorků. Spektrofotometr umí pracovat v barvovém prostoru CIE $L^*a^*b^*$ a CIE $L^*C^*h^*$. Měření je standardizováno dle ISO 13655:2009 za podmínek osvětlení M0, M1, M2 a M3 [34]. Naměřené hodnoty lze zaznamenávat přímo do počítače. Pro měření změny odstínu (žloutnutí) UV laků byl zvolen 2° pozorovatel a osvětlení M1. Barevnost byla popsána pomocí barvových souřadnic L^*, a^*, b^* .

Q-Sun Xe-1-B je testovací zařízení, které bylo využito za účelem urychlení stárnutí vzorků. Zdrojem záření je xenonová výbojka, jejíž spektrální složení je velmi blízké slunečnímu svitu. Teplotu v zařízení lze regulovat pomocí černého panelu v rozsahu 45–90 °C. Pro účely této práce byl využit filtr simulující venkovní osvětlení. Intenzita ozáření byla měřena při vlnové délce 340 nm a byla nastavena na hodnotu $0,51 \text{ W/m}^2$. Teplota černého panelu byla nastavena na 60 °C.

FTIR spektrometr Avatar 320 od firmy Nicolet je jednopaprskový infračervený spektrometr s Fourierovou transformací. Spektrometr měří v rozsahu vlnočtů $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ a byl využit za účelem získání infračervených spekter vzorků. Pro účely práce byla zvolena metoda ATR za využití diamantového krystalu. Vzorky byly měřeny jak v kapalném, tak ve vytvrzeném stavu. Pomocí získaných spekter bylo možné stanovit konverzi vzorků (stupeň vytvrzení). Samotné měření a vyhodnocení spekter probíhá v programu OMNIC. Pro měření bylo využito následující nastavení: 32 měřených spekter, rozlišení 4 cm^{-1} a měřenou veličinou byla absorbance.

2.3 Příprava vzorků

2.3.1 Samostatné monomery s fotoiniciačním systémem

V první části experimentu byl sledován vliv monomerů na žloutnutí UV zářením tvrditelných formulací. Za tímto účelem byly připraveny vzorky samostatných monomerů se stejným fotoiniciačním systémem a aditivy. Kationtově polymerující monomery S-221, BDDE, DVE-3 a S-21 byly namíchány s fotoiniciátorem SpeedCure 938 (3 hm. %), senzibilizátorem ITX (0,2 hm. %) a TEA jako stabilizátorem předčasné kationtové polymerace (0,1 hm. %).

Radikálově polymerující monomery TMPEOTA, TMPOTA, DPGDA, NPGPDA, POEA a DDA byly připraveny ve směsi s fotoiniciátory Darocur 1173 (3 hm. %) a Omnirad 819 (2 hm. %). Jednofunkční monomery POEA a DDA byly připraveny i ve variantě s vyšším obsahem fotoiniciátorů tzn. 4 hm. % Darocur 1173 a 3 hm. % Omnirad 819. Hybridně polymerující monomer GMA byl připraven ve třech variantách. V první variantě byl GMA připraven obdobně jako kationtově polymerující monomery, tzn. ve směsi s 3 hm. % fotoiniciátoru SpeedCure 938, 0,2 hm. % ITX a 0,1 hm. % TEA. Ve druhé variantě byl monomer GMA připraven jako radikálově polymerující monomery ve směsi s 3 hm. % Darocur 1173 a 2 hm. % Omnirad 819. Ve třetí variantě byl ve směsi obsažen jak kationtový, tak radikálový fotoiniciační systém, tzn. SpeedCure 938 (3 hm. %), ITX (0,2 hm. %), TEA (0,1 hm. %), Darocur 1173 (3 hm. %) a Omnirad (2 hm. %).

Pomocí nanášecí spirály Elcometer Spiral Bar Coater (30 μm) a nanášecího zařízení Elcometer 4340 byly na laminovaný karton o plošné hmotnosti 250 g/m^2 nanášeny rovnoměrné vrstvy laku. Následně byly vzorky vytvrzeny v UV tunelu dávkou ozáření $1000 \pm 50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Jak příprava vzorků, tak samotný tisk probíhal za červeného osvětlení z důvodu citlivosti vzorků na UV a blízké viditelné záření. U většiny vzorků bylo dosaženo dokonalého vytvrzení (nelepivého povrchu) právě jedním průjezdem. U vzorků, kde jeden průjezd UV tunelem nestačil, se nechal vzorek projet tunelem vícekrát. Po prvním tisku kationtově polymerujících monomerů byl monomer BDDE vyřazen z důvodu velkého rozlivu a nánosu velmi tenké vrstvy, která by nebyla srovnatelná s ostatními vzorky. Dalším důvodem pak také byla jeho vyšší cena. Zároveň bylo zhodnoceno, že je nezbytné u všech vzorků (kationtově i radikálově polymerujících monomerů) provést úpravu volné povrchové energie potiskovaného substrátu korunou pro zlepšení rozlivu a zvýšení homogenity připravovaných vytvrzovaných vrstev na laminovaném kartonu. Potiskovaný laminovaný substrát byl ve dvou průjezdech upraven

koronovým výbojem (výkon 800 W) zařízením Lab Treator ASL 400 TUM. Pomocí fixů od firmy Arcotest bylo zjištěno povrchové napětí před (32 mN/m) a po (> 46 mN/m) úpravě koronou. U monomeru DVE-3 bylo nezbytné za účelem zlepšení rozlivu přidat rovněž aditivum BYK-UV 3570 (látka podporující smáčení) o koncentraci 0,5 hm. %, což se ukázalo jako vhodné řešení. Nelepivého povrchu kationtově polymerujících vzorků (po expozici UV zářením jedním průjezdem v UV tunelu) bylo dosaženo do dalšího dne.

U radikálově polymerujících monomerů DPGDA a NPGPDA bylo za účelem zlepšení rozlivu monomerů také přidáno 0,5 hm. % aditiva BYK. Přídavkem BYK bylo dosaženo dobrého rozlivu. Avšak u těchto dvou monomerů nebylo dosaženo požadovaného vytvrzení ani po třech průjezdech UV tunelem (celková dávka ozáření 3000 mJ/cm²). Proto bylo přidáno po procentu obou fotoiniciátorů – celkem tedy 4 hm. % Darocur 1173 a 3 hm. % Omnirad 819. Byly připraveny i dva vzorky těchto monomerů obsahující TEA (0,5 a 1 hm. %) se snahou potlačit inhibici vzdušným kyslíkem a dosáhnout požadovaného vytvrzení. Problém s lepivostí nastal i při vytvrzování monomeru POEA. Zde ani vyšší obsah fotoiniciátorů nebyl dostatečný. Byly taktéž připraveny vzorky obsahující TEA (0,5 a 1 hm. %). V případě DPGDA a NPGPDA za účelem dosažení nelepivé vrstvy jedním průjezdem v UV tunelu postačil vyšší přídavek fotoiniciátorů. V případě POEA ani přídavek 1 hm. % TEA nestačil. Byl tedy připraven vzorek s vyšším obsahem fotoiniciátoru a TEA tzn. celkem 5 hm. % Darocur 1173, 3 hm. % Omnirad 819 a 2 hm. % TEA. To se prokázalo jako kontraproduktivní a bylo dosaženo ještě více lepivého filmu než u předchozích variant. Pro posouzení změny odstínu monomerů v čase byl využit vzorek POEA obsahující 4 hm. % Darocur 1173 a 3 hm. % Omnirad 819. Vzorek byl vytvrzen jedním průjezdem UV tunelem a vytvrzený vzorek byl mírně lepivý (ve srovnání s ostatními vzorky monomerů nebylo dosaženo hladké nelepivé vrstvy.) Pro měření barevnosti a tloušťky bylo třeba vždy použité zařízení očistit rozpouštědlem.

Monomer DDA byl vyřazen, protože ani třemi průjezdy v UV tunelu nebylo dosaženo požadovaného vytvrzení a byl celkově zhodnocen jako nevhodný. Hybridní monomer GMA nebyl vytvrzen jak za použití samotného kationtového, radikálového ani hybridního fotoiniciačního systému.

Pro posouzení vlivu monomerů na žloutnutí UV laků bylo třeba sjednotit formulace jednotlivých vzorků. Pro radikálově polymerující vzorky byla zvolena následující formulace: 92,5 hm. % radikálově polymerující monomer, 4 hm. % Darocur 1173, 3 hm. % Omnirad 819 a 0,5 hm. % BYK. Pro kationtově polymerující vzorky byla použita následující formulace:

96,2 hm. % kationtově polymerující monomer, 0,1 hm. % TEA, 3 hm. % SpeedCure 938, 0,2 hm. % ITX a 0,5 hm. % BYK.

Všechny vzorky byly nanášeny na potiskovaný substrát 30 μ m nanášecí spirálou pomocí nanášecího zařízení a vytvrzeny jedním průjezdem v UV tunelu dávkou ozáření 1000 ± 50 mJ/cm². Od každého vzorku byly zhotoveny tři tisky. Následně byly na pěti místech vzorku proměřeny tloušťky vrstev pomocí ručního tloušťkoměru. Pokud byla tloušťka v rámci jednoho vzorku nehomogenní, bylo ručně označeno místo, kde je vrstva laku rovnoměrná. Ze tří vzorků byly vybrány dva s co nejhomogennějším nánosem UV laku. Jeden vzorek byl využit pro sledování změny odstínu během urychleného stárnutí v zařízení Q-Sun (celkem 120 hodin v intervalech 1, 1, 1, 3, 6, 12, 24, 24 a 48 hodin), druhý byl ponechán ve tmě a byla sledována změna odstínu (žloutnutí) po dobu jednoho měsíce v intervalu 5–7 dní. Změna odstínu vzorků byla hodnocena na základě měření L^* , a^* , b^* hodnot (spektrofotometrem X-Rite eXact) v daných intervalech ozáření v zařízení Q-Sun nebo ve tmě. Vždy v daném intervalu byl vzorek změřen na pěti místech v dané oblasti, kde byla proměřena také tloušťka. Třetí vzorek byl následně využit pro měření stupně konverze pomocí infračerveného spektrometru s ATR nástavcem.

2.3.2 Hybridně polymerující směsi

Na základě sledování chování samostatných monomerů byly stanoveny dvě základní hybridně polymerující směsi (H1 a H2). Postup tisku a přípravy hybridně polymerujících vzorků byl stejný jako v případě vzorků monomerů, s výjimkou toho, že vzorky byly vytvrzeny v UV tunelu dvěma průjezdy s celkovou dávkou ozáření 1000 ± 80 mJ/cm² (tzn. $2 \times 500 \pm 40$ mJ/cm²). U těchto vzorků byl následně sledován vliv změny koncentrace ITX, TEA a GMA na změnu odstínu (žloutnutí). Složení základních hybridních vzorků v hmotnostních procentech je uvedeno v Tabulce 1. Následně byly s hybridními vzorky H1 a H2 připraveny dvě sady vzorků s různými koncentracemi (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 a 1 hm. %) TEA a ITX (vždy samostatně).

Tabulka 1: Složení hybridně polymerujících vzorků H1 a H2

	H1 (hm. %)	H2 (hm. %)
POEA	35	35
TMPEOTA	21,5	21,5
S-221	35	–
DVE-3	–	35
D1173	3	3
O819	2	2
SC938	3	3
BYK	0,5	0,5

Na základě sledování změny odstínu (žloutnutí) vzorků s různým obsahem ITX byly vyhodnoceny koncentrace 0,1; 0,2 a 0,3 hm. % ITX jako vyhovující (pro obě hybridně polymerující směsi). Vyšší koncentrace ITX byly vyhodnoceny jako nevhodné z důvodu výrazného žloutnutí vytvrzovaných směsí (výsledky uvedeny v kapitole 2.5.5 *Vliv ITX na žloutnutí UV laků*). Jak z ohledu vlastností samotné formulace, tak z ohledu optických vlastností vytvrzené vrstvy byla vyhodnocena koncentrace 0,5 hm. % TEA jako vyhovující (výsledky jsou uvedeny v kapitole 2.5.6 *Vliv TEA na žloutnutí UV laků*). Tato koncentrace TEA byla zafixována a byly namíchány vzorky s různými koncentracemi ITX (0,1; 0,2 a 0,3 hm. %). Celkem tedy bylo připraveno šest nových vzorků (modifikace vzorků H1 a H2 o přídavek 0,5 hm. % TEA a 0,1; 0,2 nebo 0,3 hm. % ITX).

Následně byly zvoleny dvě koncentrace ITX (0,1 nebo 0,3 hm. %) s 0,5 hm. % TEA, které byly dále využity do experimentu pro sledování vlivu hybridního monomeru GMA na žloutnutí UV laků. Bylo připraveno celkem osm vzorků s různou koncentrací GMA (5 a 10 hm. %). Zároveň byly namíchány čtyři vzorky samotných hybridních směsí H1 a H2 bez přídavku TEA a ITX s proměnnou koncentrací GMA (5 a 10 hm. %).

I přesto, že některé vzorky byly dokonale vytvrzené (dosažen nelepivý povrch) po jednom průjezdu UV tunelem (dávka 500 ± 40 mJ/cm²), byly všechny vzorky vytvrzeny dvěma průjezdy pro zajištění stejných podmínek ozáření. Počáteční žloutnutí je přímo úměrné dávce UV záření využité při vytvrzování [4] a proto byla u všech vzorků zachována stejná dávka ozáření. Přehled složení všech připravených vzorků a počet průjezdů nezbytný k dosažení nelepivého povrchu jsou uvedeny v Tabulce 2. U vzorku H2 s obsahem 1 hm. % TEA nebylo

dosaženo dokonale vytvrzeného povrchu ani čtyřmi průjezdy UV tunelem. Povrch vytvrzené vrstvy byl sice nelepivý, avšak nebyl hladký na omak, tak jako v případě ostatních vzorků.

Tabulka 2: Přehled složení hybridně polymerujících vzorků a počet průjezdů UV tunelem s dávkou ozáření 500 mJ/cm² nezbytný k dosažení nelepivého povrchu

složení (hm. %)				počet průjezdů	
H1/H2	ITX	TEA	GMA	H1	H2
100	–	–	–	2	2
99,9	0,1	–	–	1	2
99,8	0,2	–	–	1	2
99,7	0,3	–	–	1	2
99,5	0,5	–	–	1	2
99,0	1,0	–	–	1	2
99,9	–	0,1	–	2	2
99,8	–	0,2	–	2	2
99,7	–	0,3	–	2	2
99,5	–	0,5	–	2	2
99,0	–	1,0	–	2	4
99,4	0,1	0,5	–	2	2
99,3	0,2	0,5	–	2	2
99,2	0,3	0,5	–	2	2
94,4	0,1	0,5	5,0	2	1
89,4	0,1	0,5	10,0	2	2
94,2	0,3	0,5	5,0	2	1
89,2	0,3	0,5	10,0	2	2
95,0	–	–	5,0	2	2
90,0	–	–	10,0	2	2

Stejně jako v případě samostatných monomerů, i zde byly vždy připraveny tři vytištěné vzorky pro každou směs. Jedna sada vzorků hybridních směsí byla testována v testovacím zařízení Q-Sun. V daných intervalech po ozáření v zařízení Q-Sun byly spektrofotometrem proměřeny L^* , a^* , b^* hodnoty (na každém vzorku pětkrát). Testování probíhalo v intervalech 1, 1, 1, 3, 6 a 12 hodin (ozáření v zařízení Q-Sun). Celková doba testu (ozáření vzorků) tedy byla 24 hodin. Druhá sada byla ponechána ve tmě a v pravidelných intervalech byla také proměřována změna barevnosti. Třetí sada vzorků posloužila pro měření stupně konverze. Výsledky měření jsou uvedeny v následujících kapitolách.

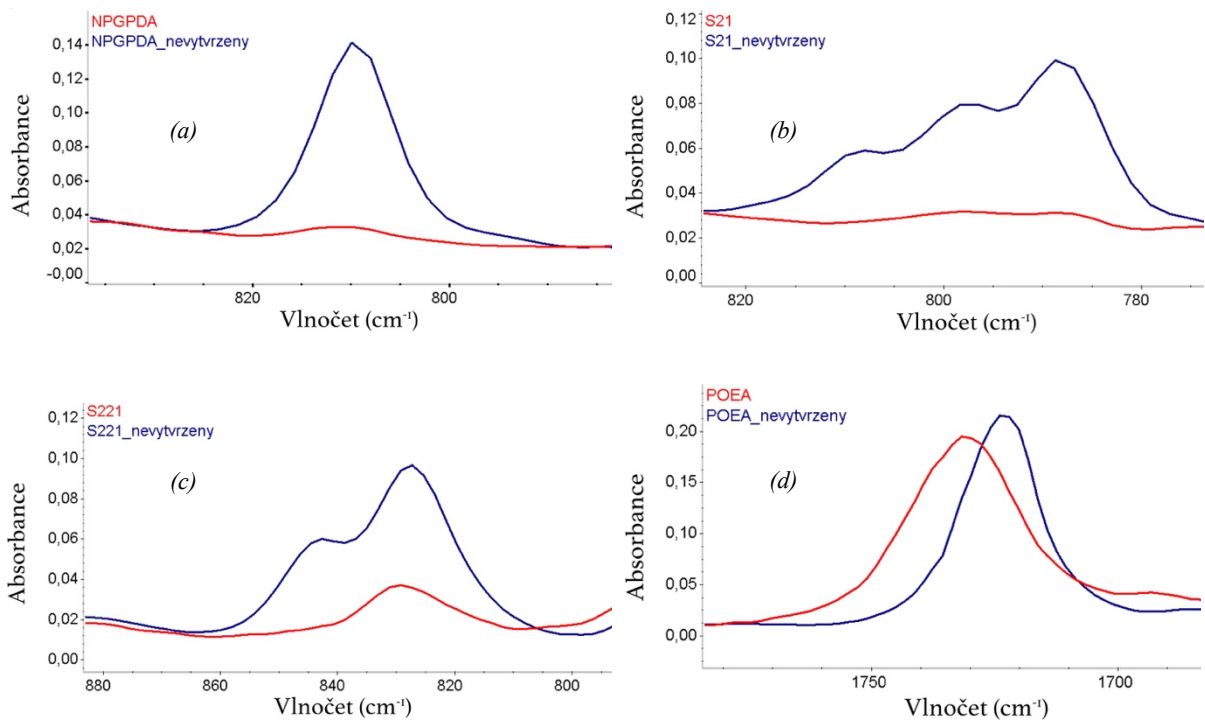
2.4 Hodnocení stupně konverze pomocí FTIR

Pro hodnocení vytvrzení vzorků a stanovení stupně konverze byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. Využit byl spektrometr Avatar 320 s ATR nástavcem obsahující diamantový krystal. Nejprve byly proměřeny nevytvrzené kapalné vzorky, u kterých stačilo jedno měření spektra (kapalina je v těsném kontaktu s povrchem diamantového krystalu). V případě vytvrzených vzorků, které byly k povrchu krystalu přitlačeny pomocí speciálního nástavce, bylo měření prováděno minimálně dvakrát. V případě, že byla získána dvě velmi podobná spektra, se měření neopakovalo. V případě větších rozdílů mezi naměřenými spektry se provádělo měření více (3–8 měření).

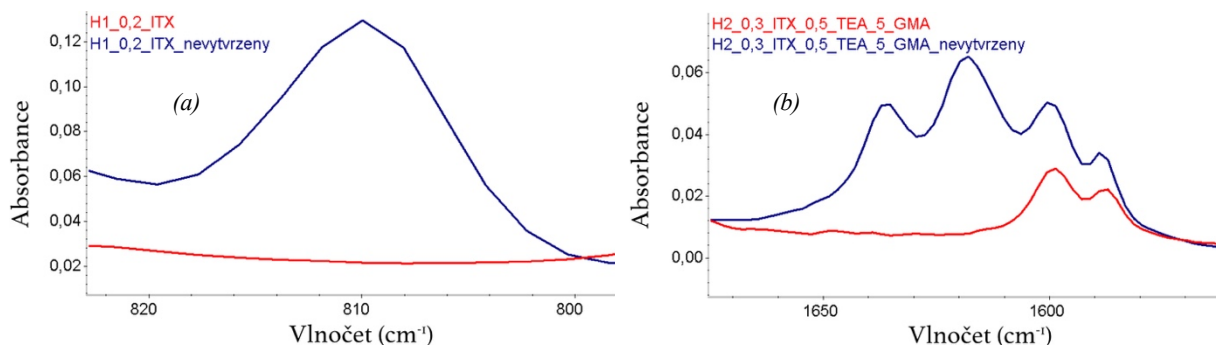
Následně byla změřena plocha pásů odpovídající vibraci reaktivní funkční skupiny daného monomeru a referenční pás, který se během polymerace měnil minimálně. Pro akrylátové, methakrylátové a vinyletherové typy monomerů (TMPEOTA, TMPPEOTA, DPGDA, NPGPDA, POEA, GMA a DVE-3) byla konverze hodnocena pomocí absorpčního pásu vibrace dvojně vazby s maximem 810 cm^{-1} (Obrázek 31a) nebo dvojpásu s maximy 1620 a 1635 cm^{-1} . Konverze epoxidového monomeru S-21 byla hodnocena pomocí vibrace trojpásu s maximy 790 , 797 a 807 cm^{-1} (Obrázek 31b). Konverze oxetanového monomeru S-221 byla hodnocena pomocí dvojpásu s maximy 825 a 845 cm^{-1} (Obrázek 31c). Jako referenční pás byl zvolen pás odpovídající vibraci karbonylové funkční skupiny s maximem 1720 cm^{-1} (Obrázek 31d). U hybridních vzorků byly absorpční pásy vyhodnocovány obdobně. Hodnocena byla změna absorpčního pásu odpovídající vibraci dvojně vazby akrylátů, methakrylátů a vinyletherů s maximem 810 cm^{-1} (Obrázek 32a) nebo dvojpásu s maximy 1620 a 1635 cm^{-1} (Obrázek 32b). Následně byl určen stupeň konverze K podle rovnice (2):

$$K (\%) = \frac{\frac{A_0 - A_x}{R_0 - R_x}}{\frac{A_0}{R_0}} \times 100 \quad (2)$$

kde A_0 je plocha pásu příslušné reaktivní funkční skupiny nevytvrzeného vzorku a A_x vytvrzeného vzorku. R_0 a R_x jsou plochy absorpčního referenčního pásu nevytvrzeného a vytvrzeného vzorku.



Obrázek 31: Vyhodnocované absorpční pásy monomerů: (a) dvojná vazba akrylátové, methakrylátové a vinyletherové funkční skupiny (810 cm^{-1}), (b) epoxidová funkční skupina (790 , 797 a 807 cm^{-1}), (c) oxetanová funkční skupina (825 a 845 cm^{-1}), (d) karbonylová funkční skupina (1720 cm^{-1})



Obrázek 32: Vyhodnocované absorpční pásy dvojně vazby akrylátové, methakrylátové a vinyletherové funkční skupiny v hybridních vzorcích H1 a H2 s maximem: (a) 810 cm^{-1} , (b) 1620 a 1635 cm^{-1}

2.5 Výsledky a diskuze

2.5.1 Stabilita vzorků

Kapalné nevytvrzené vzorky byly uchovávány ve tmě za pokojové teploty a veškerá manipulace se vzorky probíhala za červeného světla. Vizualně byla sledována jejich dlouhodobá stabilita. Vzorky samotných monomerů s přidáním iniciačním systémem se zdály být stabilní i po více jak dvou měsících od jejich namíchání a nejevily známky předčasné

polymerace spojené s viditelnou změnou viskozity vzorků, gelace, tvorbou vláken nebo shluků zpolymerovaných monomerů. Roztoky samotných hybridních směsí H1 a H2 bez přídavku ITX, TEA nebo GMA byly stabilní i po více jak měsíci od jejich namíchání, stejně tak i vzorky s různou koncentrací ITX obou hybridních směsí. Ve vzorcích H1 s obsahem TEA vyšším jak 0,2 hm. % se začaly po týdnu od namíchání vzorků objevovat drobná vlákna a shluky zpolymerovaných monomerů. Po delším čase došlo k úplnému zgelovatění. V případě směsí H2 byly vzorky nestabilní s obsahem vyšším jak 0,3 hm. % TEA. Vzorky, které obsahovaly jak ITX, tak TEA byly stabilní po dobu dvou týdnů od namíchání, poté se začaly objevovat drobná vlákna a shluky zpolymerovaných monomerů. Všechny vzorky obsahující GMA byly stabilní a nebyly pozorovány žádné známky předčasné polymerace. Nižší stabilita vzorků obsahující vyšší koncentrace TEA je překvapivá, protože TEA slouží jako inhibitor kationtové polymerace. Na druhou stranu snižuje negativní vliv kyslíku jako inhibitoru radikálové polymerace. Příprava těchto méně stabilních vzorků proběhla třikrát, vždy se stejným výsledkem.

2.5.2 Změna odstínu potiskovaného substrátu

Pro hodnocení změny odstínu (žloutnutí) vzorků je důležité sledovat i barevnou změnu samotného potiskovaného substrátu, který v čase také degraduje a mění svůj odstín. Vizualní vnímání barevnosti UV laku tak může být zkresleno nepotištěným okolím. Nepotištěný materiál mění svůj odstín jinak než materiál, na kterém je nanesena vrstva laku, která částečně filtruje záření dopadající na vzorek. Změnu odstínu materiálu pod vrstvou laku nebylo možné hodnotit. Hodnocena byla změna barevnosti nepotištěného materiálu v průběhu času.

Barevnost nepotištěného substrátu byla stanovena na základě průměru pěti měření s celkovou dobou ozáření 24 hodin v zařízení Q-Sun, kdy vždy v definovaném intervalu byl stanoven průměr z měření barevnosti na pěti místech substrátu. Referencí pro výpočet barvové odchylky je barevnost nepotištěného substrátu před vložením do testovacího zařízení Q-Sun. Naměřené barvové odchylky v závislosti na délce ozáření v zařízení Q-Sun spolu se směrodatnými odchylkami zobrazuje Tabulka 3. Intenzita ozáření byla během testu 0,51 W/m² při vlnové délce 340 nm a teplota černého panelu 60 °C.

Tabulka 3: Průměrné barvové odchylky nepotištěného substrátu v závislosti na délce ozáření v zařízení Q-Sun

	doba ozáření (hod)					
	1	2	3	6	12	24
ΔE^*	0,7	0,8	1,2	1,8	2,7	3,9
σ	0,2	0,2	0	0,1	0,1	0,2

Je patrné, že materiál vlivem stárnutí mění svůj odstín. Po 24 hodinách ozařování v zařízení Q-Sun dosáhla barvová odchylka hodnoty ΔE^* 3,9 a při vizuálním porovnání vzorků laků bude ovlivňovat vnímaný odstín laků.

2.5.3 Stupeň konverze vzorků

Stupeň konverze K včetně směrodatné odchylky σ pro jednotlivé vzorky monomerů se stejným fotoiniciačním systémem zobrazuje Tabulka 4. U vzorků, kde po vytvrzení nebyl vyhodnocovaný pás měřitelný z důvodu minimální/žádné plochy, je v Tabulce 4 uvedena hodnota $\sim 100\%$, tzn. že stupeň konverze vzorku se blíží 100%. V případě všech připravených hybridně polymerujících vzorků se konverze blíží 100% viz Obrázek 32a.

Tabulka 4: Stupeň konverze vzorků monomerů se stejným fotoiniciačním systémem

	K (%)	σ (%)
TMPEOTA	95,4	0,6
TMPPOTA	94,7	0,9
DPGDA	~ 100	–
NPGPDA	94,8	0,7
POEA	98,9	0,3
S-221	80,8	0,6
DVE-3	~ 100	–
S-21	92,3	0,7

Monomer S-221 neobsahuje ketonovou funkční skupinu, jejíž vibrace byla využita jako referenční pás při hodnocení stupně konverze ostatních vzorků. U tohoto monomeru nebylo možné využít jiný pás jako referenční. Z tohoto důvodu nebyl využit žádný referenční pás pro výpočet dosažené konverze a konverze monomeru S-221 byla stanovena pouze na základě měření plochy dvojpásu odpovídající vibraci oxetanové funkční skupiny (825 a 845 cm^{-1}).

2.5.4 Vliv monomerů na žloutnutí UV laků

Změna odstínu (žloutnutí) u připravených vzorků byla nejprve hodnocena u samostatných monomerů s přidáním iniciačním systémem (viz kapitola 2.3.1 *Samostatné monomery s fotoiniciačním systémem*). Pomocí spektrofotometru byly všechny vzorky proměřeny na pěti místech v dané oblasti. V Tabulce 5 jsou zaznamenány naměřené průměrné hodnoty barvové odchylky ΔE^* včetně směrodatné odchylky σ měřené v daných intervalech ozáření v zařízení Q-Sun. Intenzita ozáření a teplota černého panelu byla během testu stejná jako při testování změny odstínu nepotištěného substrátu. Jako reference byla využita barevnost nepotištěného substrátu měřená před ozářením.

Tabulka 5: Průměrné hodnoty barvové odchylky vzorků monomerů v daných intervalech po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)									
	0	1	2	3	6	12	24	48	72	120
TMPEOTA	4,4	3,8	3,1	3,3	3,6	4,3	5,7	7,3	8,0	9,1
	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
TMPPOTA	2,1	2,6	1,2	2,7	3,0	3,5	4,5	5,4	6,4	7,4
	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
DPGDA	2,9	3,1	2,1	2,7	3,1	3,7	5,1	6,1	6,7	7,9
	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NPGPDA	2,4	2,0	1,8	2,6	2,7	3,7	4,9	6,2	7,0	8,2
	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
POEA	4,1	3,8	3,6	4,5	5,2	6,0	7,8	9,6	10,4	11,8
	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
S-221	4,0	3,3	2,8	3,5	3,4	4,0	5,0	6,2	7,2	8,1
	0,1	0,3	0,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
DVE-3	3,0	2,1	1,6	2,4	3,4	3,4	4,9	7,2	8,4	9,4
	0,1	0,2	0,3	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
S-21	6,8	6,8	5,9	6,3	6,8	7,2	8,6	9,4	10,1	11,0
	0,3	0,0	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1

Naměřenou hodnotu barvové odchylky ovlivňuje kromě složení laku také tloušťka vytvrzené vrstvy a při porovnávání naměřených vzorků je třeba toto zohlednit. V Tabulce 6 jsou zaznamenány průměrné tloušťky měřených vrstev vzorků včetně směrodatné odchylky σ .

Tabulka 6: Průměrné hodnoty tloušťky vzorků monomerů testovaných v zařízení Q-Sun

	tloušťka (μm)	σ (μm)
TMPEOTA	23	1
TMPPOTA	21	1
DPGDA	22	1
NPGPDA	22	1
POEA	21	1
S-221	21	0
DVE-3	24	2
S-21	24	2

Je patrné, že v průběhu prvních dvou hodin testování vzorků v zařízení Q-Sun barvová odchylka u všech vzorků klesla. Se třetí hodinou ozařování barvová odchylka začínala vzrůstat a tento trend růstu si zachovávala i nadále v čase. Po 24 hodinách se hodnota barvové odchylky pohybovala v rozmezí ΔE^* 4,5–8,6. V následujících hodinách byla změna barevnosti již pozvolnější. Za dalších 96 hodin (celková doba ozáření 120 hodin) vzrostla barvová odchylka o hodnotu ΔE^* 2,4–4,0. Z naměřených dat vyplývá, že k největší změně barevnosti dochází v průběhu prvních 24 hodin. Nejvyšší barvové odchylky byly naměřeny u monomeru POEA (ΔE^* 11,8 po 120 hodinách), S-21 (ΔE^* 11,0 po 120 hodinách) a u monomeru DVE-3 (ΔE^* 9,4 po 120 hodinách) – může být částečně ovlivněno větší tloušťkou vrstvy. Naopak nejmenší změna barevnosti byla pozorována u monomeru TMPPOTA (ΔE^* 7,4 po 120 hodinách) a DPGDA (ΔE^* 7,9 po 120 hodinách).

Jedna sada vzorků byla uchována ve tmě a po dobu dvou měsíců byly vzorky v daných intervalech proměřovány pomocí spektrofotometru. V Tabulce 7 jsou zaznamenány naměřené průměrné hodnoty barvové odchylky ΔE^* včetně směrodatné odchylky σ měřené v daných intervalech ve tmě. V Tabulce 8 jsou zaznamenány průměrné hodnoty tloušťky měřených vrstev včetně směrodatné odchylky σ .

Tabulka 7: Průměrné hodnoty barvové odchylky v daných intervalech vzorků monomerů uchovaných ve tmě

ΔE^* — σ	doba ve tmě (dny)			
	0	14	28	56
TMPEOTA	2,7	2,3	2,5	2,6
	0,1	0,1	0,2	0,1
TMPPOTA	2,0	1,7	2,2	2,4
	0,2	0,0	0,1	0,1
DPGDA	2,3	2,0	2,5	2,6
	0,1	0,1	0,1	0,1
NPGPDA	2,1	2,3	3,0	3,0
	0,2	0,1	0,2	0,1
POEA	3,2	4,3	5,6	5,9
	0,2	0,2	0,1	0,0
S-221	2,9	2,8	2,9	2,8
	0,0	0,0	0,1	0,0
DVE-3	2,8	2,4	3,8	6,6
	0,6	0,1	0,4	0,5
S-21	6,4	6,0	5,8	6,0
	0,3	0,2	0,1	0,2

Tabulka 8: Průměrné hodnoty tloušťky vzorků monomerů uchovávaných ve tmě

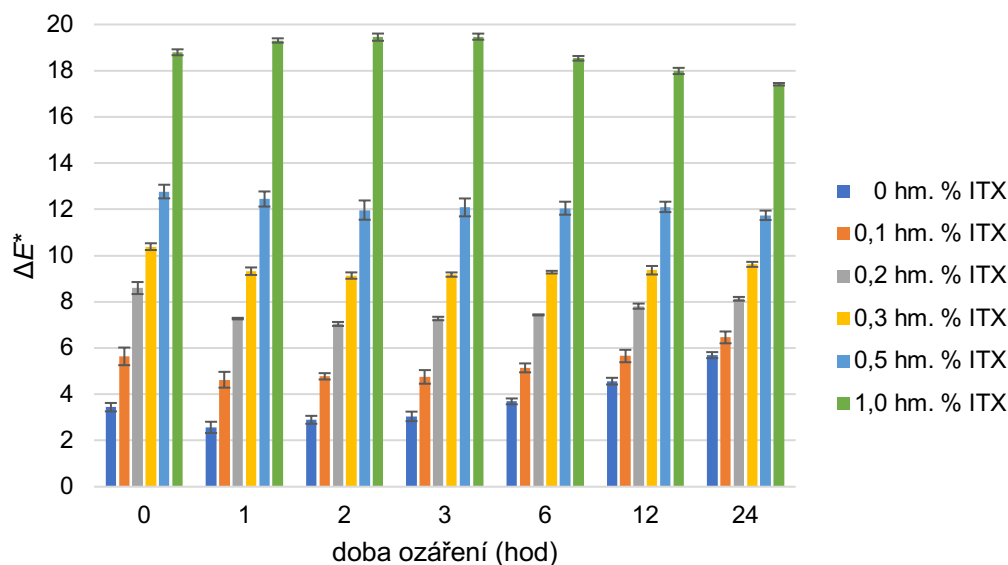
	tloušťka (μm)	σ (μm)
TMPEOTA	20	1
TMPPOTA	21	1
DPGDA	20	0
NPGPDA	22	2
POEA	19	2
S-221	20	2
DVE-3	21	2
S-21	23	1

U většiny vzorků monomerů (s výjimkou monomerů NPGPDA, POEA, DVE-3 a S-21) po 14 dnech uchování vzorků ve tmě došlo k mírnému poklesu barvové odchylky. U monomerů NPGPDA, DVE-3 a S-21 se barvová odchylka po 14 dnech v souvislosti s velikostí směrodatné odchylky nezměnila. U monomeru POEA došlo k nárůstu barvové odchylky o ΔE^* 1,0. Porovnáním barvových odchylek v čase 0 a 56 dní nedošlo k výrazné změně hodnot barvových

odchylek. Výjimkou jsou monomery POEA a DVE-3, kde došlo k nárůstu hodnoty barvové odchylky. Za 56 dní ve tmě došlo k nárůstu průměrné barvové odchylky u monomeru POEA o ΔE^* 2,7, u monomeru DVE-3 o ΔE^* 3,8. Srovnáním naměřených hodnot barvových odchylek před ozářením v zařízení Q-Sun a v čase 0 hod ve tmě (měřeno ve stejnou dobu od tisku), je patrné, že s rostoucí tloušťkou vrstvy roste barvová odchylka.

2.5.5 Vliv ITX na žloutnutí UV laků

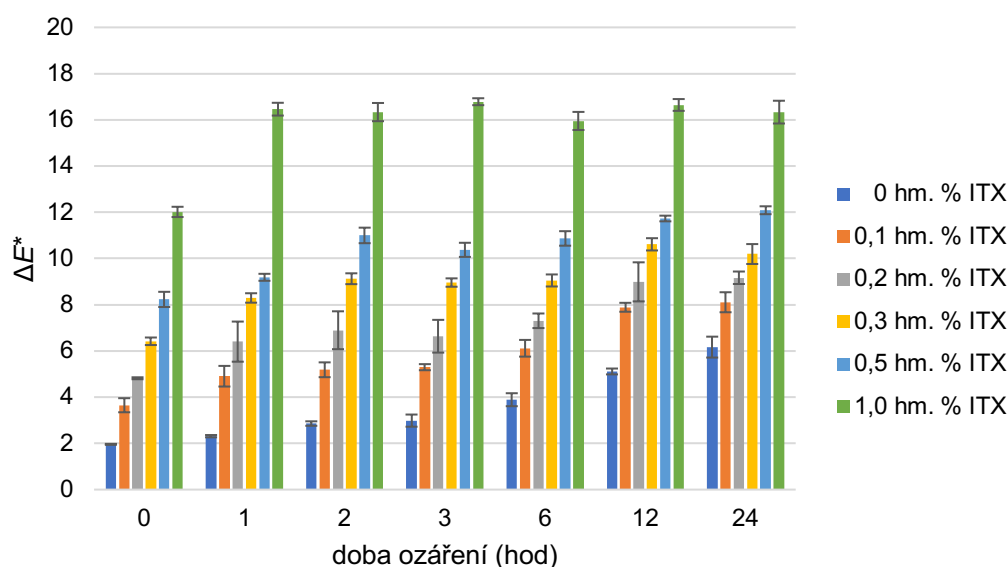
Byla proměřována změna barevnosti připravených vzorků s různou koncentrací ITX v hybridních směsích H1 a H2. Byly připraveny dvě sady vzorků s odstupem jednoho měsíce a každá sada byla zvlášť testována v zařízení Q-Sun. Hodnocení změny odstínu probíhalo obdobně jako při hodnocení monomerů. Průměrné naměřené hodnoty barvových odchylek ze dvou sad vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 zobrazuje Obrázek 33, ve směsi H2 Obrázek 34. Tloušťka všech vzorků se pohybovala v rozmezí $21 \pm 2 \mu\text{m}$.



Obrázek 33. Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 po ozáření v zařízení Q-Sun

S rostoucí koncentrací ITX ve směsi H1 rostla barvová odchylka. Je patrné, že samotné ITX má vliv na změnu odstínu vzorků. V případě samotné hybridní směsi H1 byla barvová odchylka před ozářením ΔE^* 3,4. Barvová odchylka směsi H1 po první hodině ozáření nepatrně klesla, od druhé hodiny byl patrný pozvolný nárůst hodnoty barvové odchylky. Důvodem poklesu barvové odchylky po první hodině ozařování je fotovybělovací efekt použitého fotoinicátoru. Po 24 hodinách dosahovala barvová odchylka směsi H1 ΔE^* 5,7. V případě koncentrací 0,1 a 0,2 hm. % ITX ve směsi H1 docházelo k poklesu hodnoty barvové odchylky

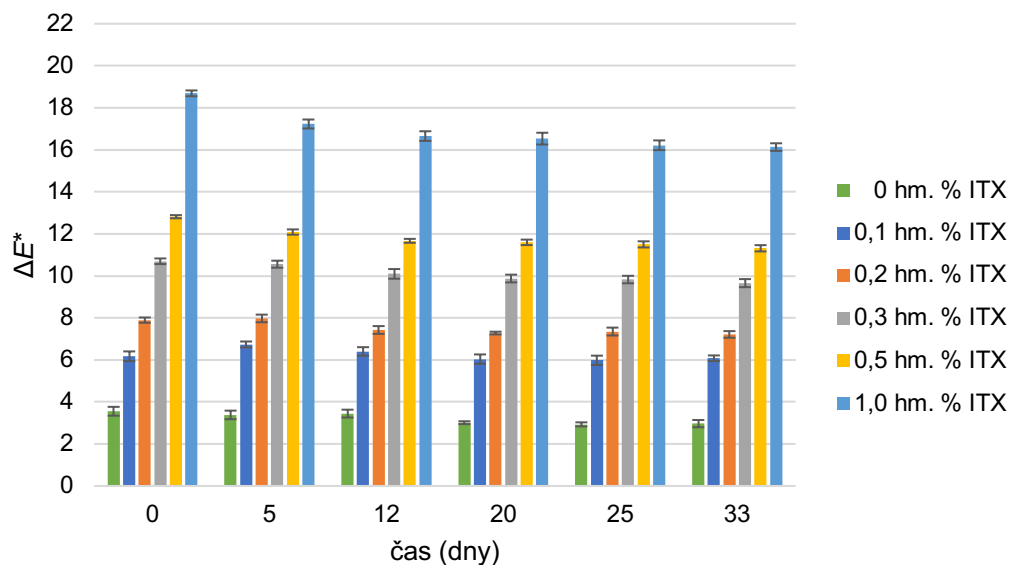
po první hodině ozařování, do šesté hodiny ozáření se výrazně neměnila a poté docházelo k pozvolnému růstu hodnoty. Barвовá odchylka po 24 hodinách ozařování s 0,1 hm. % ITX byla ΔE^* 6,5, s 0,2 hm. % ITX ΔE^* 8,1. V případě koncentrací 0,3 a 0,5 hm. % ITX docházelo k poklesu hodnoty barвовé odchylky po první hodině ozařování, do 12. hodiny ozáření se hodnota barвовé odchylky výrazně neměnila. Po 24 hodinách byla barвовá odchylka vzorku s 0,3 hm. % ITX ΔE^* 9,6; vzorku s 0,5 hm. % ITX ΔE^* 11,7. Barвовá odchylka u vzorku s 1 hm. % ITX po první hodině vzrostla, do třetí hodiny se výrazně neměnila a od šesté hodiny docházelo k výraznému poklesu hodnoty barвовé odchylky. Po 24 hodinách ozařování v zařízení Q-Sun byla barвовá odchylka ΔE^* 17,4.



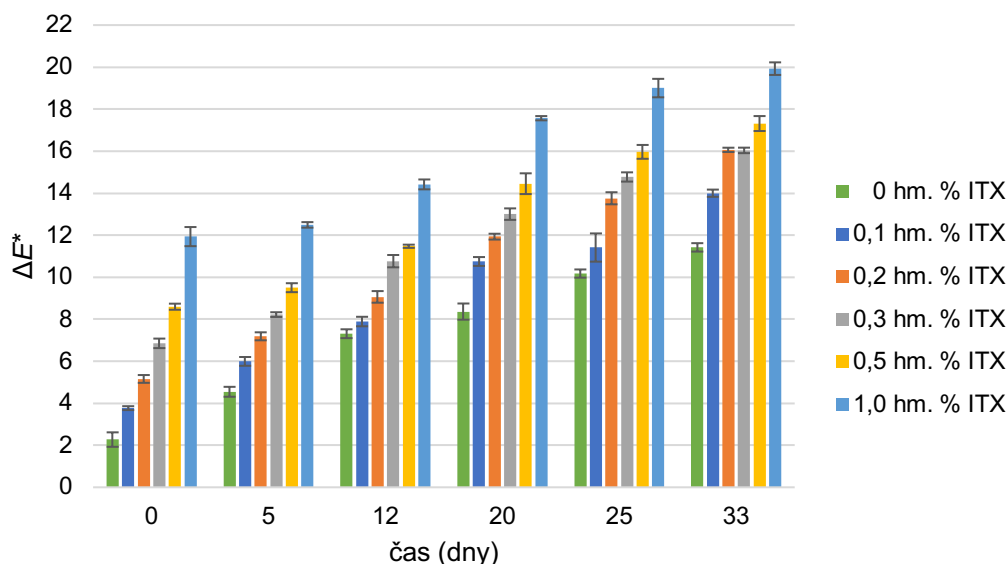
Obrázek 34: Barвовé odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 po ozáření v zařízení Q-Sun

U vzorků hybridní směsi H2 s nižším obsahem ITX je patrné, že barвовá odchylka rostla s dobou ozařování vzorku. Oproti směsi H1 nebyl patrný pokles barвовých odchylek v prvních hodinách ozařování. V případě směsi H2 není tento efekt pozorován z toho důvodu, že byl potlačen výraznou změnou odstínu monomeru DVE-3. U vyšších koncentrací (0,5 a 1 hm. % ITX) byl patrný velký nárůst po první hodině, poté se hodnota barвовé odchylky již výrazně neměnila. Po 24 hodinách urychleného stárnutí dosáhla hybridní směs H2 barвовé odchylky ΔE^* 6,2; s přidavkem 0,1 hm. % ITX ΔE^* 8,4; s 0,2 hm. % ITX ΔE^* 8,9 a s 0,3 hm. % ITX ΔE^* 10,4. Vzorek H2 s přidavkem 0,5 hm. % ITX dosáhl barвовé odchylky ΔE^* 12,1 a vzorek s 1 hm. % ITX ΔE^* 16,3. Na základě výsledků byly vybrány tři koncentrace (0,1; 0,2 a 0,3 hm. % ITX), které byly připraveny v hybridně polymerujících vzorcích H1 i H2 společně s TEA.

Dvě sady vzorků byly také uchovávány ve tmě a pomocí spektrofotometru byly proměřovány hodnoty L^* , a^* , b^* po dobu 33 dní v intervalu 5–8 dní. Obrázek 35 zobrazuje naměřené průměrné hodnoty vzorků H1 s různým obsahem ITX, Obrázek 36 vzorků H2 s různým obsahem ITX (uchovaných ve tmě). Všechny průměrné hodnoty barvových odchylek směsí H1 a H2 s různou koncentrací ITX, jak testovaných v zařízení Q-Sun, tak uchovávaných ve tmě jsou součástí Přílohy 1.



Obrázek 35: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 uchovávaných ve tmě

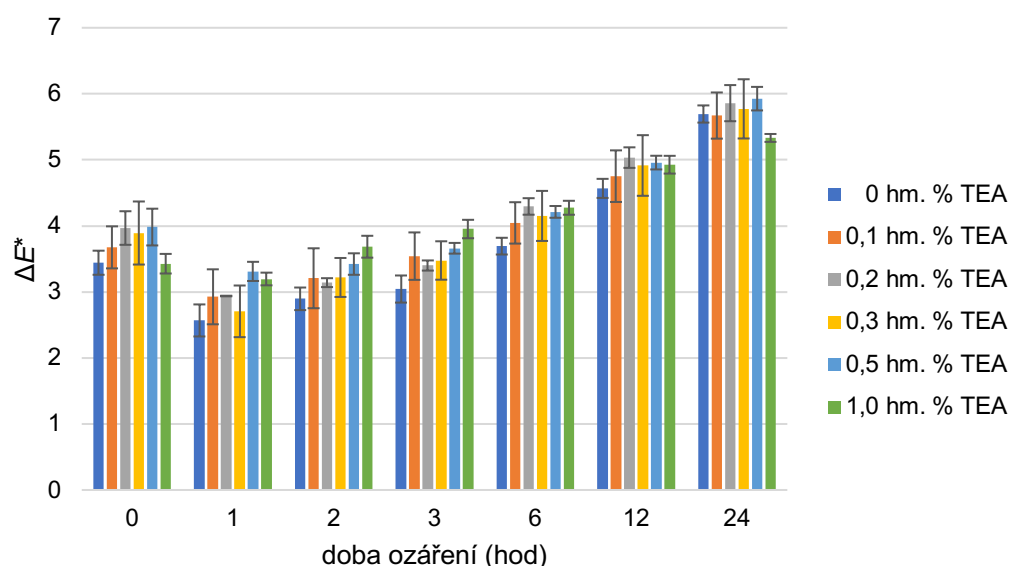


Obrázek 36: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 uchovávaných ve tmě

Z naměřených hodnot vzorků uchovávaných ve tmě vyplývá, že barвовá odchylka u vzorků H1 s různou koncentrací ITX po celou dobu sledování mírně klesala. U samostatné hybridní směsi H1 klesla barвовá odchylka za 33 dní o ΔE^* 0,6. S přidavkem ITX klesla barвовá odchylka o ΔE^* 0,7–2,6 (porovnáním hodnot v čase 0 a 33 dní) s výjimkou vzorku s obsahem 0,1 hm. % ITX, kde nedošlo ke změně barevnosti při porovnání počátečních a konečných hodnot. V případě hybridní směsi H2 s ITX docházelo naopak k nárůstu barвовé odchylky v čase a nárůst byl výrazný. U všech vzorků (samostatná směs H2 i vzorky s přidavkem ITX) vzrostla barвовá odchylka v průběhu testování o ΔE^* 8,0–10,9. Ke změně barevnosti docházelo u tohoto typu vzorků i bez působení záření. Vyšší nárůst barвовých odchylek u směsi H2 je způsoben nižší stabilitou monomeru DVE-3, u kterého dochází k výrazné změně barevnosti v čase.

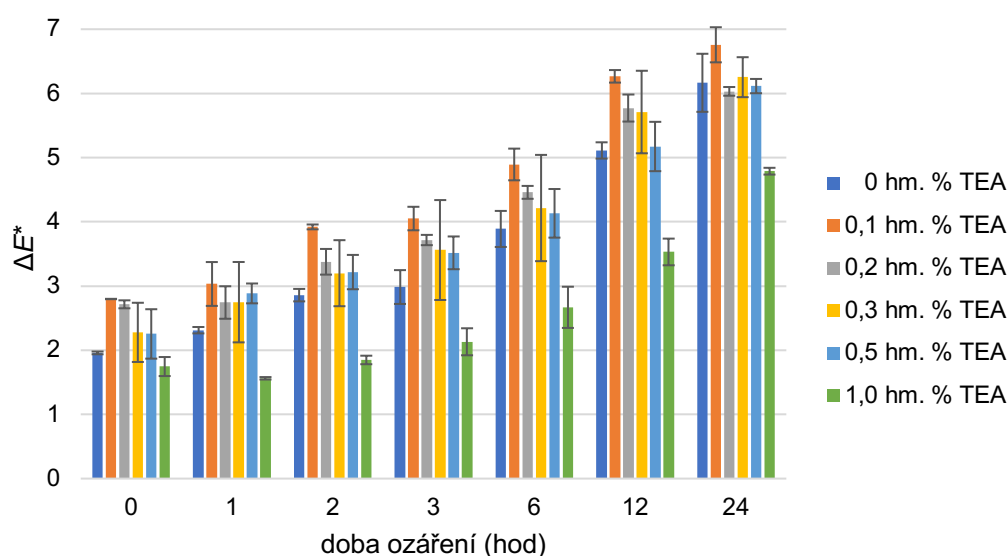
2.5.6 Vliv TEA na žloutnutí UV laků

Stejný princip měření a hodnocení barevnosti vzorků byl proveden i u vzorků s různou koncentrací TEA. Dvě sady vzorků byly s odstupem jednoho měsíce proměřovány po dobu 24 hodin v zařízení Q-Sun. Výsledky obou měření se významně nelišily a získané hodnoty barвовých odchylek byly zprůměrovány. Výsledky měření barвовých odchylek u hybridní směsi H1 jsou znázorněny na Obrázku 37, směsi H2 na Obrázku 38. Tloušťka všech vzorků se pohybovala v rozmezí $20 \pm 2 \mu\text{m}$.



Obrázek 37: Barвовé odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H1 po ozáření v zařízení Q-Sun

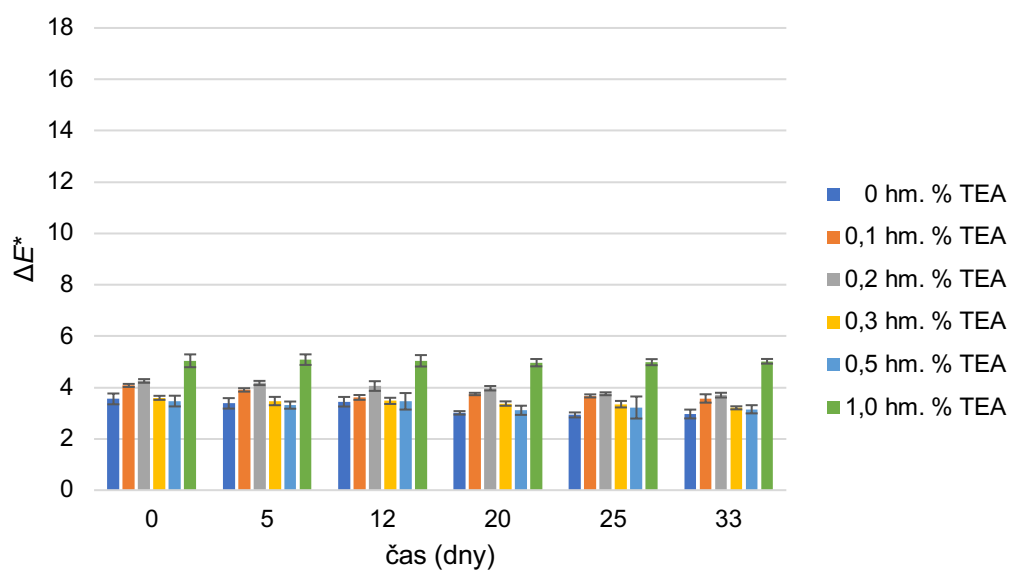
Barvová odchylka všech vzorků směsi H1 po první hodině ozařování klesla (pravděpodobně z důvodu fotovybělovacího efektu použitého fotoiniciátoru Omnirad 819), poté docházelo k růstu barvové odchylky. Ve srovnání s hodnotami barvových odchylek vzorků s různou koncentrací ITX, byly naměřené hodnoty po 24 hodinách ozařování vzorků s různou koncentrací TEA nižší. V případě ITX byl patrný nárůst barvové odchylky s přidavkem ITX, v případě TEA byl tento trend nevýznamný a rozdíly mezi vzorky byly často v rozmezí směrodatné odchylky (vzorků s přidavkem TEA vůči vzorku bez přidavku TEA). Na změnu odstínu směsi H1 nemá přidavek TEA v přidávaných koncentracích vliv. Po 24 hodinách dosahovaly vzorky barvové odchylky v rozmezí ΔE^* 5,3–5,9.



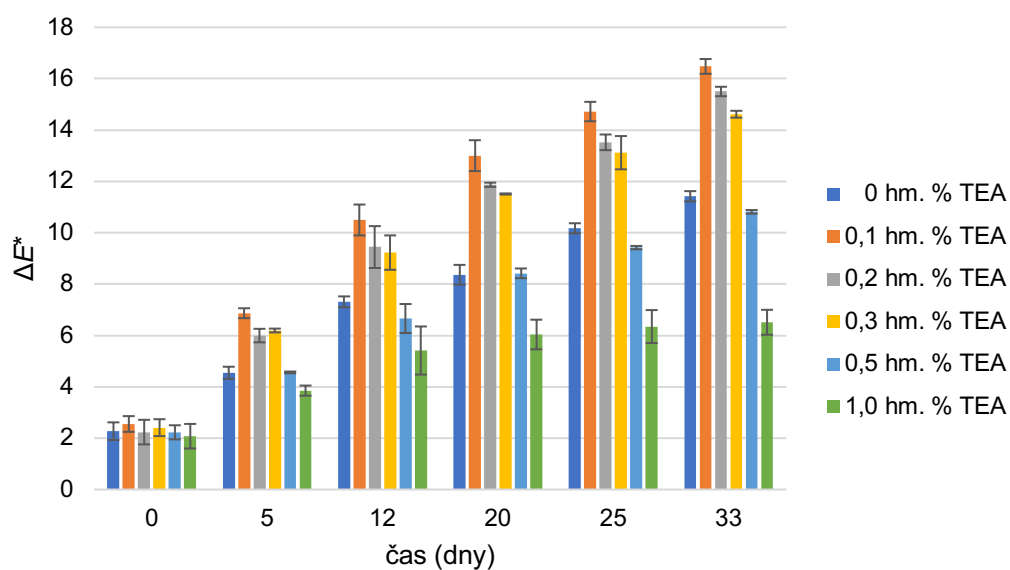
Obrázek 38: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H2 po ozáření v zařízení Q-Sun

V případě hybridní směsi H2 s přidavkem TEA docházelo k pozvolnému růstu barvové odchylky s dobou ozáření. Vliv přidavku TEA se stejně jako u hybridní směsi H1 zdál nevýznamný (s výjimkou vzorku s přidavkem 1 hm. % TEA). Po 24 hodinách ozáření dosáhly tyto vzorky barvové odchylky v rozmezí ΔE^* 6,0–6,8. Vzorek s přidavkem 1 hm. % TEA se špatně vytvrzoval a bylo nutné ho vytvrzovat čtyřmi průjezdy v UV tunelu pro dosažení vytvrzené nelepivé vrstvy, což mohlo být důvodem nižších hodnot barvové odchylky (po 24 hodinách ozařování ΔE^* 4,8) ve srovnání se vzorky s nižším obsahem TEA. Z toho důvodu, že se přidavek TEA výrazně neprojevoval na barvové odchylce, byla snaha vybrat co nejvyšší obsah TEA do následujících hybridních směsí. Z důvodu problematického vytvrzování vzorků s 1 hm. % TEA byla vybrána koncentrace 0,5 hm. % TEA, která byla připravena ve směsi společně s ITX.

Dvě sady vzorků, které byly uchovávány ve tmě, byly proměřeny v daných časových intervalech pomocí spektrofotometru a z naměřených hodnot L^* , a^* , b^* byla vypočtena barvová odchylka. Obrázek 39 zobrazuje naměřené průměrné hodnoty vzorků H1 s různým obsahem TEA, Obrázek 40 vzorků H2 s různým obsahem TEA (uchovaných ve tmě). Všechny průměrné hodnoty barvových odchylek směsí H1 a H2 s různou koncentrací TEA, jak ozařovaných v zařízení Q-Sun, tak uchovávaných ve tmě jsou součástí Přílohy 2.



Obrázek 39: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H1 uchovávaných ve tmě

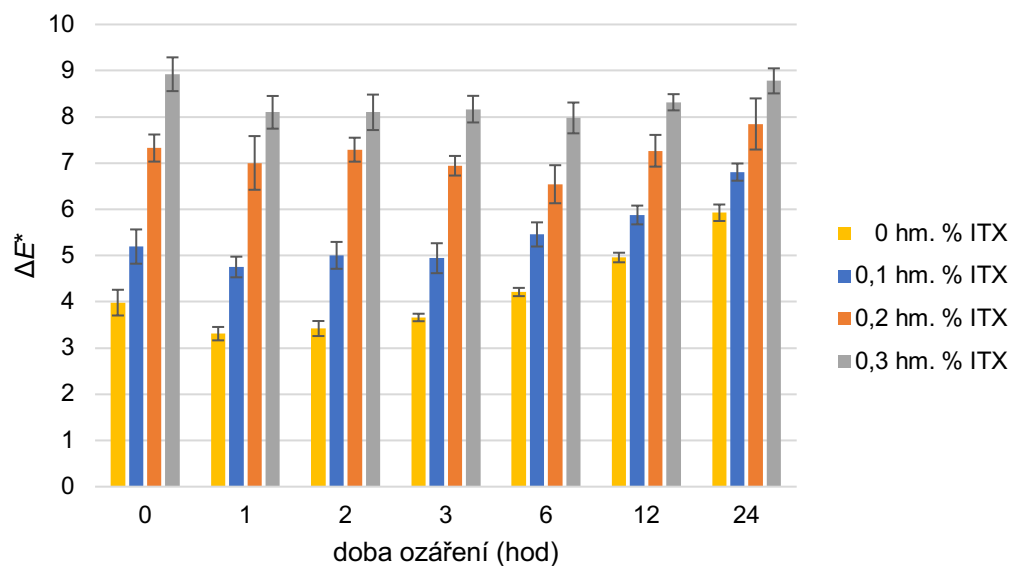


Obrázek 40: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací TEA v hybridní směsi H2 uchovávaných ve tmě

Barvové odchylky všech vzorků uchovávaných ve tmě směsi H1 s různou koncentrací TEA (s výjimkou vzorku s obsahem 1 hm. % TEA) v čase mírně klesla. U všech vzorků došlo k poklesu barvové odchylky za 33 dní o ΔE^* 0,3–0,6; což bylo často srovnatelné s velikostí směrodatné odchylky. Naměřené hodnoty barvové odchylky vzorku s 1 hm. % TEA dosáhly hodnoty ΔE^* 5,0 a po sledovanou dobu měření neklesaly. Barvové odchylky vzorků směsi H2 s různou koncentrací TEA uchovávaných ve tmě v čase významně rostly. U všech vzorků došlo během 33 dní ve tmě k nárůstu barvové odchylky o ΔE^* 8,6–13,9. Důvodem vyššího nárůstu barvové odchylky u směsi H2 je nižší stabilita monomeru DVE-3. Výjimkou byl vzorek s 1 hm. % TEA, kde nárůst barvové odchylky nebyl tak velký. Ve srovnání s naměřenými hodnotami vzorků testovaných 24 hodin v zařízení Q-Sun, je patrné, že naměřené hodnoty vzorků H2 s různou koncentrací TEA uchovávaných ve tmě jsou po 33 dnech významně vyšší. Stejněho závěru bylo dosaženo i srovnáním naměřených hodnot vzorků H2 obsahující různou koncentrací ITX. Důvodem je, že ve tmě nedochází k fotovybělovacímu efektu fotoiniciátoru Omnirad 819. I přesto, že není patrný pokles barvové odchylky v prvních hodinách ozařování, fotovybělování použitého fotoiniciátoru snižuje barvovou odchylku vzorků ozařovaných v zařízení Q-Sun (ve srovnání s naměřenými hodnotami vzorků uchovávaných ve tmě).

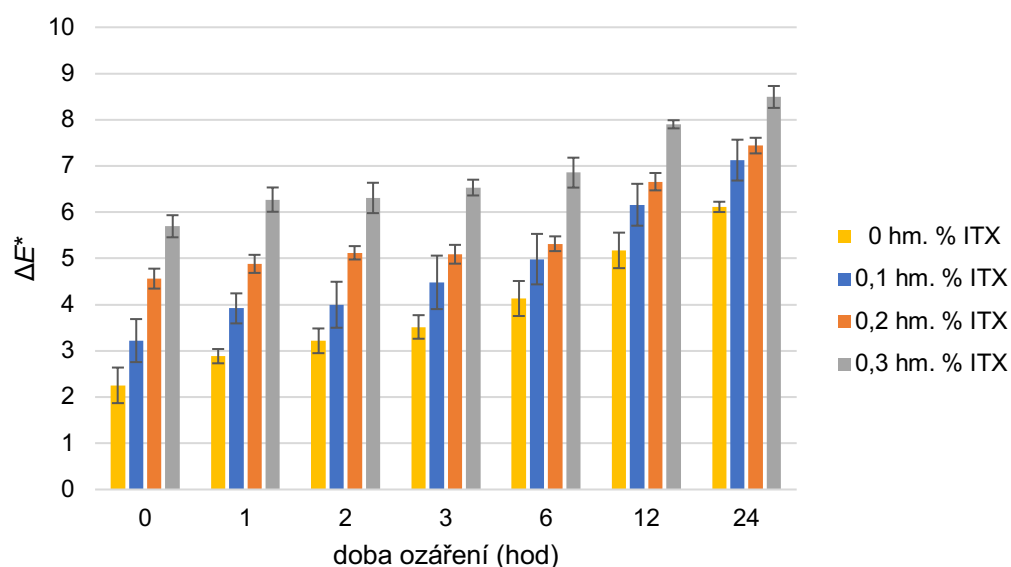
2.5.7 Vliv ITX a TEA na žloutnutí UV laků

Na základě předchozích měření byly vybrány celkem tři koncentrace ITX (0,1; 0,2 a 0,3 hm. %), které byly přidány do hybridních směsí H1 a H2 společně s 0,5 hm. % TEA. Byla opět sledována změna barvové odchylky v čase u vzorků testovaných v zařízení Q-Sun. Na Obrázku 41 je zobrazena změna barvové odchylky ve směsi H1, na Obrázku 42 ve směsi H2. Tloušťka všech vzorků se pohybovala v rozmezí $20 \pm 1 \mu\text{m}$.



Obrázek 41: Barvé odchytky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 s 0,5 hm. % TEA po ozáření v zařízení Q-Sun

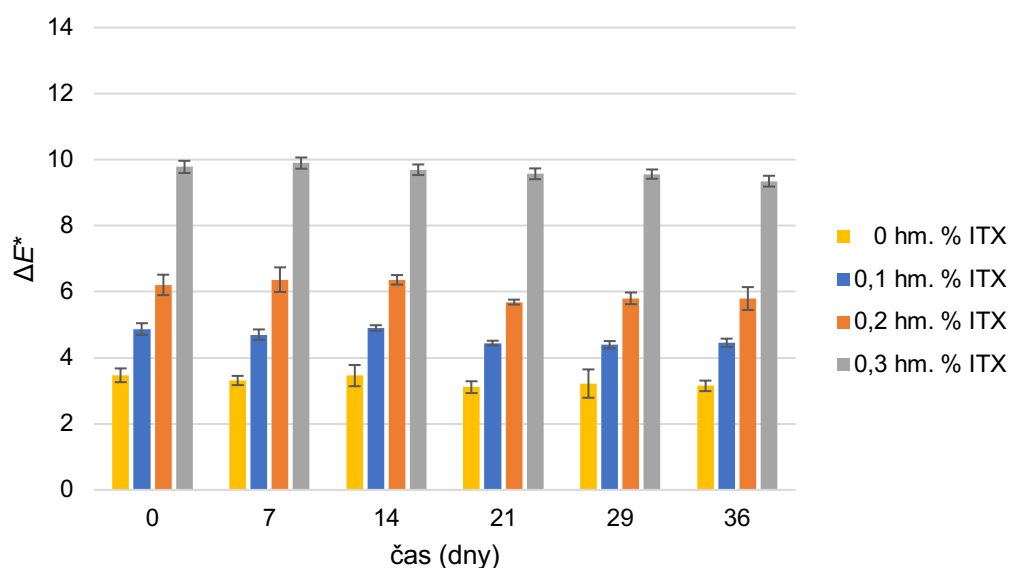
U směsi H1 s 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX docházelo k poklesu barvé odchytky po první hodině ozařování. Poté docházelo k pozvolnému nárůstu hodnoty barvé odchytky. Přídavek 0,1 hm. % ITX do směsi H1 s TEA před ozářením způsobil vzrůst hodnoty barvé odchytky o ΔE^* 1,2; přídavek 0,2 hm. % ITX o ΔE^* 3,3 a přídavek 0,3 hm. % ITX o ΔE^* 4,9.



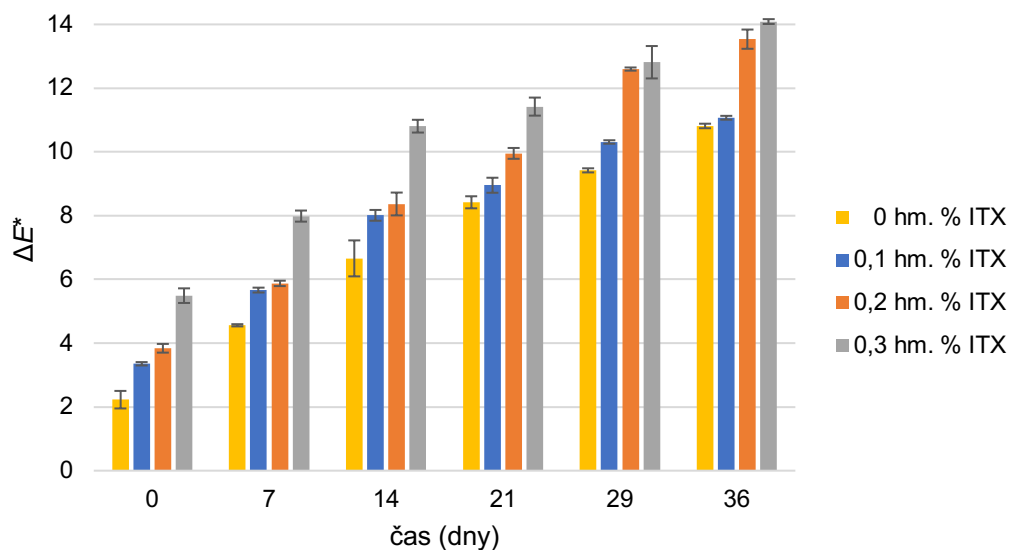
Obrázek 42: Barvé odchytky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 s 0,5 hm. % TEA po ozáření v zařízení Q-Sun

Ve směsi H2 s 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX docházelo k růstu barvové odchylky po celou dobu testování a nárůst byl významnější než v případě směsi H1. V případě obou směsí byl patrný vliv ITX a docházelo k růstu barvové odchylky s narůstajícím obsahem ITX. Přídavek 0,1 hm. % ITX do směsi H2 s TEA před ozářením způsobil vzrůst hodnoty barvové odchylky o ΔE^* 0,9; přídavek 0,2 hm. % ITX o ΔE^* 2,3 a přídavek 0,3 hm. % ITX o ΔE^* 3,4. Na základě výsledků měření byly vybrány dvě koncentrace ITX (0,1 a 0,2 hm. %) s 0,5 hm. % TEA, které byly následně využity jako výchozí vzorky pro hodnocení vlivu přídavku monomeru GMA na změnu odstínu (žloutnutí) vrstev.

Dvě sady vzorků směsi H1 a H2 s 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX byly opět uchovávány ve tmě a měření barvových odchylek a vyhodnocení barevnosti vzorků probíhalo obdobně jako u předchozích vzorků. Obrázek 43 zobrazuje naměřené průměrné hodnoty vzorků s 0,5 hm. % TEA a různými koncentracemi ITX ve směsi H1, Obrázek 44 ve směsi H2 (vždy uchovaných ve tmě). Všechny průměrné hodnoty barvových odchylek směsí H1 a H2 s obsahem 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX, jak ozařovaných v zařízení Q-Sun, tak uchovávaných ve tmě, jsou součástí Přílohy 3.



Obrázek 43: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H1 s 0,5 hm. % TEA uchovávaných ve tmě



Obrázek 44: Barvové odchylky vzorků s různou koncentrací ITX v hybridní směsi H2 s 0,5 hm. % TEA uchovávaných ve tmě

U směsi H1 s 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX došlo k mírnému poklesu barvové odchylky v průběhu 36 dní, kdy byly vzorky uchovávané ve tmě. Pokles barvové odchylky vzhledem k velikosti směrodatné odchylky byl většinou nevýznamný. Barvová odchylka za 36 dní poklesla o ΔE^* 0,3–0,4. Z Obrázku 42 je patrný vliv přídavku ITX na barvovou odchylku, která se zvyšovala s rostoucí koncentrací ITX. U směsi H2 s 0,5 hm. % TEA a vybranými koncentracemi ITX bylo možné pozorovat růst barvové odchylky v čase. Důvodem je nižší stabilita monomeru DVE-3. Za 36 dní vzrostla barvová odchylka o ΔE^* 7,7–9,7. Barvová odchylka se zvyšovala po celou dobu, kdy byly vzorky uchovány ve tmě.

2.5.8 Vliv GMA na žloutnutí UV laků

V první fázi byl sledován vliv hybridního monomeru GMA na změnu odstínu (žloutnutí) u samostatných hybridních směsí H1 a H2. Byly připraveny celkem čtyři sady vzorků, u kterých byly proměřeny hodnoty L^* , a^* , b^* pomocí spektrofotometru X-Rite eXact. Naměřené průměrné hodnoty barvové odchylky jsou zaznamenány v Tabulce 9 a 10. Tloušťka všech vzorků se pohybovala v rozmezí $20 \pm 2 \mu\text{m}$.

Tabulka 9: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
H1	3,4	2,6	2,9	3,0	3,7	4,6	5,7
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
H1 + 5 hm. % GMA	2,5	2,3	2,4	2,6	3,2	4,2	5,3
	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3
H1 + 10 hm. % GMA	1,5	1,6	1,9	2,1	2,8	3,8	4,7
	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1

Z naměřených dat je patrné, že s přidavkem GMA ve směsi H1 klesla barvová odchylka (vzhledem k vzorku H1 bez přidavku monomeru GMA). Barvová odchylka začínala významně vzrůstat až po 6. hodině ozařování vzorků. V případě směsi H1 s 10 hm. % GMA byl vzrůst barvové odchylky patrný už po druhé hodině ozařování. Barvová odchylka před ozařováním s přidavkem 5 hm. % GMA klesla o ΔE^* 0,9; s přidavkem 10 hm. % o ΔE^* 1,9. Naměřené hodnoty barvových odchylek po 24 hodinách ozařování hybridní směsi H1 se lišily o ΔE^* 0,4 vůči vzorku s obsahem 5 hm. % GMA (nejedná se o významný rozdíl v souvislosti s velikostí směrodatné odchylky) a o ΔE^* 1,0 vůči vzorku s 10 hm. % GMA.

Tabulka 10: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
H2	2,0	2,3	2,9	3,0	3,9	5,1	6,2
	0,0	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,5
H2 + 5 hm. % GMA	1,9	2,2	2,4	2,8	3,8	5,0	5,9
	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
H2 + 10 hm. % GMA	1,3	1,7	1,9	2,2	2,9	4,4	5,3
	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3

Ve směsi H2 se přidavek GMA na poklesu barvové odchylky projevil méně než v případě vzorku H1. S přidavkem 5 hm. % GMA do samostatné hybridní směsi H2 klesla průměrná barvová odchylka o ΔE^* 0,1–0,5 v závislosti na době ozařování. S přidavkem 10 hm. % GMA do směsi H2 klesla barvová odchylka o ΔE^* 0,6–1,0. Vzhledem k velikosti směrodatné odchylky nemá přidavek 5 hm. % GMA do směsi H2 vliv na snížení barvové

odchyly. V případě vzorku s přídavkem 10 hm. % GMA byl rozdíl větší a lze pozorovat mírné zlepšení a pokles barvové odchyly. Barvová odchylyka jak směsi H2, tak směsi s přídavkem GMA, po celou dobu ozařování rostla. V případě obou hybridních směsí se přídavek monomeru GMA projevil příznivě a došlo obecně k poklesu barvových odchylek.

V další fázi byl přidán monomer GMA (5 a 10 hm. %) do hybridních směsí obsahující jak ITX, tak TEA. Byly připraveny čtyři sady těchto vzorků, které byly následně proměřeny pomocí spektrofotometru. Naměřené hodnoty barvových odchylek s přídavkem GMA (5 a 10 hm. %) ve směsi H1 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA jsou zaznamenány v Tabulce 11, ve směsi H1 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA v Tabulce 12. Barvové odchyly smění H2 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA jsou zaznamenány v Tabulce 13, směsi H2 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA v Tabulce 14.

Tabulka 11: Barvové odchyly hybridní směsi H1 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přídavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
0 hm. % GMA	5,2	4,8	5,0	4,9	5,5	5,9	6,8
	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
5 hm. % GMA	4,9	4,2	4,5	4,7	4,8	5,4	6,1
	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2
10 hm. % GMA	3,2	3,0	3,4	3,7	4,4	5,0	5,8
	0,4	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2

Barvové odchyly u všech tří vzorků po první hodině ozáření v zařízení Q-Sun mírně klesly (z důvodu fotovybělovacího efektu použitého fotoiniciátoru Omnirad 819), od druhé hodiny docházelo k pozvolnému nárůstu barvové odchyly. Po 24 hodinách ozařování dosáhla směs s 5 hm. % GMA barvové odchyly ΔE^* 6,1; s obsahem 10 hm. % GMA barvové odchyly ΔE^* 5,8. Oproti směsi bez přídavku GMA je to pokles o ΔE^* 0,7 v případě vzorku s 5 hm. % GMA a o ΔE^* 1,0 v případě vzorku s 10 hm. % GMA.

Tabulka 12: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
0 hm. % GMA	8,9	8,1	8,1	8,2	8,0	8,3	8,8
	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3
5 hm. % GMA	7,7	7,2	7,3	7,3	7,5	7,8	8,3
	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2
10 hm. % GMA	5,6	5,5	5,6	5,6	5,9	6,6	7,4
	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2

U sad vzorků směsi H1 s vyšším obsahem ITX (0,3 hm. %) byla patrná obecně větší míra poklesu barvové odchylky než u vzorků stejného typu s obsahem ITX 0,1 hm. %. Barvová odchylka vzorků s 5 a 10 hm. % GMA po první hodině ozářování opět klesla, od druhé hodiny ozářování docházelo k pozvolnému nárůstu průměrné barvové odchylky. Přídavek 5 hm. % GMA se ve směsi před ozářením v zařízení Q-Sun projevil poklesem průměrné barvové odchylky o ΔE^* 1,2; přídavek 10 hm. % GMA o ΔE^* 3,3. Po 24 hodinách ozáření byl rozdíl průměrných barvových odchylek vzorku bez obsahu GMA a s 5 hm. % GMA ΔE^* 0,5; rozdíl barvových odchylek vzorku bez GMA a s obsahem 10 hm. % GMA byl ΔE^* 1,4. V případě směsi H1 s obsahem 0,5 hm. % TEA a 0,1 i 0,3 hm. % ITX se přídavek monomeru GMA projevil příznivě na snížení barvové odchylky (žloutnutí) připravených vzorků.

Tabulka 13: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přidavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
0 hm. % GMA	3,2	3,9	4,0	4,5	5,0	6,2	7,1
	0,5	0,3	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4
5 hm. % GMA	2,8	3,3	3,4	3,6	4,2	5,3	6,1
	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2
10 hm. % GMA	2,4	2,7	2,8	2,9	3,6	4,4	5,7
	0,4	0,2	0,1	0,4	0,2	0,3	0,4

Přídavek 5 hm. % GMA ve směsi H2 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA se na průměrné barvové odchylce před ozáření projevila poklesem barvové odchylky o ΔE^* 0,4. Přídavek 10 hm. % GMA způsobil snížení barvové odchylky o ΔE^* 0,8. Po 24 hodinách ozařování poklesla průměrná barvová odchylka s přídavkem 5 hm. % GMA o ΔE^* 1,0; s přídavkem 10 hm. % o ΔE^* 1,4.

Tabulka 14: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA s přídavkem monomeru GMA po ozáření v zařízení Q-Sun

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	doba ozáření (hod)						
	0	1	2	3	6	12	24
0 hm. % GMA	5,7	6,3	6,3	6,5	6,9	7,9	8,5
	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2
5 hm. % GMA	5,0	5,3	5,8	5,8	6,2	7,2	7,7
	0,5	0,6	0,2	0,4	0,2	0,1	0,5
10 hm. % GMA	4,1	4,9	5,1	5,7	5,8	6,9	7,5
	0,6	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2

Ve směsi H2 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA se přídavek 5 hm. % GMA před ozáření projevila poklesem průměrné barvové odchylky o ΔE^* 0,7; přídavek 10 hm. % GMA se projevila poklesem průměrné barvové odchylky o ΔE^* 1,6. Po 24 hodinách ozařování v zařízení Q-Sun dosáhl vzorek bez přídavku monomeru GMA barvové odchylky ΔE^* 8,5. S přídavkem 5 hm. % GMA byla průměrná barvová odchylka po 24 hodinách ozařování ΔE^* 7,7; s přídavkem 10 hm. % GMA ΔE^* 7,5. Vzhledem k velikosti směrodatné odchylky měření se nejedná o významný pokles barvové odchylky. Stejně jako u předchozích dvou směsí, nedocházelo k počátečnímu poklesu a průměrné barvové odchylky s dobou ozařování vzrůstali.

Dvě sady vzorků byly uchovávány ve tmě. Měření a hodnocení barevnosti probíhalo stejně jako u předchozích vzorků. Tabulka 15 zobrazuje naměřené průměrné hodnoty vzorků H1 (s různými přídavky ITX, TEA, GMA), Tabulka 16 ve směsi H2 (s různými přídavky ITX, TEA, GMA).

Tabulka 15: Barvové odchylky hybridní směsi H1 s různými přísadkami ITX, TEA a GMA pro vzorky uchovávané ve tmě

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$			čas ve tmě (dny)				
			0	7	13	21	28
H1			3,6	3,4	3,4	3,0	2,9
			0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
+ 5 hm. % GMA			2,6	2,2	2,3	2,2	1,9
			0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
+ 10 hm. % GMA			1,8	1,5	1,5	1,4	1,5
			0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
H1 + 0,5 hm. % TEA	0,1 hm. % ITX	0 hm. % GMA	4,9	4,7	4,9	4,4	4,4
			0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
		5 hm. % GMA	4,1	3,8	3,9	4,0	4,4
			1,0	0,6	0,8	0,7	0,7
		10 hm. % GMA	3,5	3,4	3,5	3,5	3,5
			0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
	0,3 hm. % ITX	0 hm. % GMA	9,8	9,9	9,7	9,6	9,6
			0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
		5 hm. % GMA	7,2	7,0	7,0	6,8	6,2
			0,8	0,7	0,8	0,7	0,3
		10 hm. % GMA	5,1	4,8	5,0	4,9	4,7
			0,6	0,5	0,3	0,3	0,1

U samostatné směsi H1 a směsí H1 s různým obsahem monomeru GMA byl patrný mírný pokles hodnot barvových odchylek po prvních 7 dnech, poté nedocházelo k výrazným změnám hodnot barvových odchylek. Po 28 dnech byl rozdíl barvových odchylek vzorku samostatné směsi H1 bez přísadky GMA a vzorku s obsahem 5 hm. % GMA ΔE^* 1,0 a rozdíl vzorku bez GMA a s obsahem 10 hm. % GMA byl ΔE^* 1,4. Ve směsi H1 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA přísadka 5 hm. % GMA nebyl vzhledem k velikosti směrodatných odchylek významný. Přísadka 10 hm. % GMA se projevil poklesem hodnot barvových odchylek. Po 28 dnech klesla barvová odchylka s přísadkou 10 hm. % GMA o ΔE^* 0,9. Významný pokles barvových odchylek byl pozorován v případě směsi H1 s 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA. Po tisku (v čase 0 dní) se přísadka 5 hm. % GMA projevil poklesem průměrné barvové odchylky o ΔE^* 2,6, přísadka 10 hm. % GMA poklesem o ΔE^* 4,7. Průměrné barvové odchylky se v rámci jednoho vzorku s časem výrazně neměnili, popřípadě mírně klesali.

Tabulka 16: Barvové odchylky hybridní směsi H2 s různými přísadkami ITX, TEA a GMA pro vzorky uchovávané ve tmě

			ΔE^*	čas ve tmě (dny)				
			σ	0	7	13	21	28
H2				2,3	4,5	7,3	8,4	10,2
				0,3	0,2	0,2	0,4	0,2
+ 5 hm. % GMA				2,2	4,8	6,1	7,7	8,9
				0,3	0,3	0,2	0,1	0,2
+ 10 hm. % GMA				1,6	3,0	3,9	5,6	7,0
				0,1	0,2	0,1	0,2	0,4
H2 + 0,5 hm. % TEA	0,1 hm. % ITX	0 hm. % GMA		3,4	5,7	8,0	9,0	10,3
				0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
		5 hm. % GMA		2,4	3,9	5,5	7,8	7,7
				0,2	0,4	0,4	0,7	0,6
		10 hm. % GMA		2,5	3,4	4,5	5,5	5,5
				0,1	0,4	0,8	0,4	0,2
	0,3 hm. % ITX	0 hm. % GMA		5,5	8,0	10,8	11,4	12,8
				0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
		5 hm. % GMA		5,1	7,3	9,1	11,1	12,4
				0,1	0,3	0,2	0,3	0,1
		10 hm. % GMA		4,6	5,8	7,8	10,2	11,4
				0,7	0,6	0,3	0,3	0,1

U samostatné směsi H2 se přísadek 5 hm. % GMA v prvních sedmi dnech měření neprojevil. Viditelný byl pokles průměrné barvové odchylky s přísadkem 5 hm. % GMA po 13 dnech testování. Po 28 dnech byl pokles barvové odchylky s přísadkem 5 hm. % GMA vůči směsi H2 bez obsahu GMA ΔE^* 1,3. V případě vzorku s obsahem 10 hm. % GMA byl patrný pokles barvové odchylky ihned po tisku (v čase 0 dní). Po 28 dnech ve tmě byl rozdíl barvové odchylky vzorku s přísadkem 10 hm.% GMA a vzorku bez GMA ΔE^* 3,2.

U vzorků směsi H2 s obsahem 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA byl patrný pokles barvové odchylky s přísadkem GMA, avšak vliv změny koncentrace monomeru GMA nebyl v prvních 13 dnech významný (rozdíl průměrných hodnot vzorku s 5 a 10 hm. % nebyl vzhledem k velikosti směrodatné odchylky významný). Po 28 dnech ve tmě byl rozdíl průměrných barvových odchylka vzorku bez GMA a s přísadkem 5 hm. % GMA ΔE^* 2,6 a rozdíl u vzorku bez GMA a s obsahem 10 hm. % GMA byl ΔE^* 4,8. Podobných závěrů bylo dosaženo sledováním barvových odchylek u směsí obsahující H2, 0,3 hm. % ITX, 0,5 hm. % TEA a monomeru GMA. Po 28 dnech ve tmě se obsah 5 hm. % GMA na změnu barvové odchylky

výrazně neprojevil (vzhledem k velikosti směrodatné odchylky). Příklad 10 hm. % GMA se projevil poklesem průměrné barvové odchylky o ΔE^* 1,4. Vliv GMA nebyl v tomto případě tak výrazný jak v případě směsi H2 s 0,1 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA (srovnáním poklesu průměrných barvových odchylek mezi vzorky s obsahem a bez obsahu GMA).

Srovnáním naměřených hodnot průměrných barvových odchylek směsi H1 a směsi H2 (v obou případech s různým obsahem ITX, TEA i GMA), barvové odchylky u směsi H2 v čase vzrůstaly v důsledku velké změny barevnosti monomeru DVE-3, u směsi H1 nedocházelo k výrazné změně barevnosti v průběhu času (popřípadě docházelo k mírnému poklesu hodnot). Porovnáním hodnot průměrných barvových odchylek v čase 0 a 28 dní u směsi H2 s obsahem 0,3 hm. % ITX a 0,5 hm. % TEA došlo k nárůstu barvové odchylky u směsi s obsahem 5 hm. % o ΔE^* 7,3; u směsi s obsahem 10 hm. % o ΔE^* 6,8. U vzorků směsi H1 se stejným obsahem ITX a TEA, došlo k poklesu průměrné barvové odchylky u směsi s obsahem 5 hm. % o ΔE^* 1,0; u směsi s obsahem 10 hm. % o ΔE^* 0,4. Obecně se přídavek monomeru GMA projevil pozitivně na pokles barvové odchylky (žloutnutí) připravovaných vzorků.

3 Závěr

V rámci diplomové práce byl sledován vliv různých koncentrací fotoiniciátoru isopropylthioxanthonu, triethanol aminu jako inhibitoru předčasné kationtové polymerace a hybridního monomeru glycidyl methakrylátu na změnu odstínu (žloutnutí) UV zářením vytvrzovaných laků. V první fázi experimentální části práce byl sledován vliv samostatných monomerů na žloutnutí UV laků. Bylo připraveno celkem osm vzorků s různými monomery (jak radikálově, tak kationtově polymerující) se stejným fotoiniciačním systémem. Vzorky monomerů byly po dobu 120 hodin ozařovány v zařízení Q-Sun Xe-1B a dále byla sledována změna odstínu vzorků umístěných ve tmě. Výrazný nárůst barvové odchylky byl pozorován u monomerů POEA, S-21 a DVE-3. Na základě sledování chování samostatných monomerů byly stanoveny dvě základní hybridně polymerující směsi – H1, která jako zástupce kationtových monomerů obsahovala oxetanový monomer S-221 a H2, která obsahovala vinyl etherový monomer DVE-3. Jako radikálově polymerující monomery byly vybrány POEA a TMPEOTA.

Společně s hybridně polymerujícími vzorky H1 a H2 byly namíchány vzorky s různou koncentrací ITX, TEA a GMA. U těchto vzorků byl sledován vliv přísad na změnu odstínu připravených vzorků. Vzorky byly stejně jako vzorky monomerů ozařovány v zařízení Q-Sun Xe-1B (po dobu 24 hodin) a druhá sada byla vždy uchovávána ve tmě a v daných intervalech byla sledována změna její barevnosti. Samotná směs H1 vykazovala obecně oproti směsi H2 nižší změnu barevnosti, a to jak při ozařování v zařízení Q-Sun, tak při uchovávání ve tmě. V případě všech vzorků ozařovaných v zařízení Q-Sun docházelo k nárůstu barvových odchylek s dobrou ozařování u obou typů hybridních směsí, avšak u směsi H1 méně výrazně než v případě směsi H2. Sledováním změny odstínu vzorků uchovávaných ve tmě s různými kombinacemi ITX, TEA a GMA bylo patrné, že v případě směsi H1 se odstín měnil minimálně (ΔE^* se v čase neměnila nebo docházelo k mírnému poklesu barvové odchylky). Oproti tomu u směsi H2 docházelo v čase k výraznému nárůstu barvové odchylky. U vzorku H1 s přísadkou 0,3 hm. % ITX, 0,5 hm. % TEA a 10 hm. % GMA nedošlo během 28 dnů ve tmě k nárůstu barvové odchylky oproti tomu u stejné kombinace ITX, TEA a GMA ve směsi H2 došlo k nárůstu barvové odchylky o ΔE^* 6,8. Důvodem vyššího žloutnutí směsi H2 je výrazné žloutnutí použitého monomeru DVE-3, které u tohoto monomeru bylo patrné již během sledování změny odstínu samostatných monomerů v čase. U směsi H1 s různými přísadkami ITX, TEA a GMA byl patrný pokles barvových odchylek v prvních hodinách ozařování v zařízení Q-Sun Xe-1B. Důvodem je pravděpodobně fotovybělovací efekt použitého fotoiniciátoru

Omnirad 819, u kterého dochází k rozpadu zbylého množství fosfinoxidu ve směsi působením UV záření a světla za vzniku bezbarvých fotoproduktů. V případě směsi H2 nebyl tento efekt viditelný, protože byl potlačen výraznou změnou odstínu způsobenou monomerním DVE-3.

Přídavek ITX v obou hybridních směsích výrazně ovlivnil změnu odstínu. I malá změna koncentrace ITX se významně projevila na změně barvové odchylky (přídavek 0,1 hm. % ITX do samotné směsi H1 způsobil vzrůst průměrné barvové odchylky o ΔE^* 2,2; do směsi H2 o ΔE^* 1,9). Oproti tomu TEA v připravovaných koncentracích ovlivňoval změnu barevnosti minimálně (přídavek 0,5 hm. % TEA do samotné směsi H1 způsobil vzrůst průměrné barvové odchylky o ΔE^* 0,6; do směsi H2 o ΔE^* 0,3). Přídavek monomeru GMA pozitivně ovlivňoval změnu odstínu vzorků, kdy snižoval barvovou odchylku. Důvodem poklesu barvových odchylek u zkoumaných vzorků může být kopolymerace použitých monomerů za vzniku polymerních sítí s nižší tendencí ke žloutnutí. Důvod změny odstínu (snížení míry žloutnutí) hybridně polymerujících směsí s přídavkem hybridního monomeru GMA bude předmětem dalšího výzkumu.

4 Použitá literatura

- [1] ŠNUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. 3. dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [2] ARCENEUX, J. A. *UV/EB Chemistry and Technology: Printer's Guide*. *RadTech* [online]. USA, RadTech, 2016 [cit. 2023-4-13]. Dostupné z: https://radtech.org/archive/images/printers-guide-new/ChemistryPrimer_2016update_PROOF.pdf
- [3] JASŮREK, B. a J. VALIŠ. UV/EB Inks and varnishes in printing industry. *International Symposium on Graphic Engineering and Design* [online]. 2012, 51–58 [cit. 2023-4-14]. Dostupné z: <https://www.grid.uns.ac.rs/symposium/enzbornik2012.html>
- [4] GREEN, W. A. *Industrial photoinitiators: A Technical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [5] SANGERMANO, M., N. RAZZA a J. CRIVELLO. Cationic UV-Curing: Technology and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2014, 775–793.
- [6] SCHWALM, R. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. 1. vyd. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. ISBN 978-0-444-52979-4.
- [7] DROBNY, J. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003. ISBN 1-58716-108-7.
- [8] WEBSTER, G. *Volume II: Prepolymers & Reactive Diluents: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Varnishes*. 2. vyd. London: John Wiley, 1997. ISBN 0471-97891-4.
- [9] YAN, L. a J. W. STANSBURY. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. *Polymer* [online]. 2003, 44 (17), 4781–4789 [cit. 2023-4-24]. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00469-5
- [10] MAGWOOD, L., B. FICEK, A. SCRANTON a C. CORETSOPOULOS. Stage-Curable Free Radical/Cationic Photopolymerizations. *RadTech* [online]. 2008 [cit. 2023-04-27]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/proceedings/2008/papers/028.pdf>

- [11] CRIVELLO, J. V. a K. DIETLIKER. *Volume III: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation: Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Varnishes*. 2. vyd. London: John Wiley, 1998. ISBN 0471-97892-2.
- [12] Radtech Europe. UV/EB Brochure. *RadTech Europe* [online]. 2018 [cit. 2023-4-19]. Dostupné z: https://www.radtech-europe.com/uploads/Bestanden/rte_uveb_brochure_2018_0.pdf
- [13] IGM Resins. UV / EB radcure Product Guide. *IGM Resins* [online]. [cit. 2023-4-19]. Dostupné z: https://www.igmrresins.com/Product_documentation/IGM_General_Product_Guide_4_4_Digital.pdf
- [14] ATIFF M., R. BONGIOVANNI a J. YANG. Cationically UV-cured Epoxy Composites. *Polymer Reviews* [online]. 2015, 55 (1), 90–106 [cit. 2023-4-19]. doi: 10.1080/15583724.2014.963236
- [15] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. 3. vyd. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [16] KIYOI, E. The State of UV-LED Curing: An Investigation of Chemistry and Applications. *RadTech Report* [online]. 2013, 7(2), 32–36 [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/magazinearchives/#rt2014>
- [17] SCHÄR M., T. KRIVÉC a G. GOLOB. Yellowing of Thick-Film Coatings printed with UV-Curable Inkjet Varnishes. *Advances in Printing and Media Technology*. Iarigai, 2015, 62 (2), 265–274. ISBN 978-3-9870704-1-9.
- [18] STUDER, K. a R. KÖNIGER. Initial photoyellowing of photocrosslinked coatings. *European Coatings Journal*. 2001, 26–33.
- [19] NERGIS A., R. S. DAVIDSON a R. HOLMAN. Factors affecting the photoyellowing which occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 1995, 169–175.
- [20] JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů*. 3. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-392-8.

- [21] NĚMCOVÁ, I., L. ČERMÁKOVÁ a P. RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-2.
- [22] WALDHANS D. *Studium mechanických vlastností UV zářením tvrditelných monomerů a jejich směsí*. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [23] Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate [online]. Merck [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/409073>
- [24] Trimethylolpropane propoxylate triacrylate [online]. Merck [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/407577>
- [25] OXT technical report [online]. Toagosei [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://sanyocorp.com/wp-content/uploads/2015/06/ARON-OXETANE-OXT-221.pdf>
- [26] BASF Vinyl Monomers [online]. BASF [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: https://chemicals.basf.com/global/en/Intermediates/Product_groups/Vinyl_Compounds_Ethers.html
- [27] Syna Epoxy 21 [online]. Synasia [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <http://synasia.com/products/resins/syna-epoxy-21/>
- [28] Glycidyl methacrylate [online]. Merck [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/779342>
- [29] Photoinitiators for UV Curing: Key Products Selection Guide 2003 [online]. Ciba [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://gnusha.org/~nmz787/mems/unorganized/Photoinitiators%20for%20UV%20curing.pdf>
- [30] SpeedCure 938 [online]. Arkema [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: https://emea.sartomer.arkema.com/en/product-finders/product/f/sartomer_Lambson/p/speedcure-938/
- [31] MUKHA L. *Hybridní polymerace nízkoviskózních laků vytvrzovaných pomocí UV záření*. Pardubice, 2019. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [32] BYK-UV 3570 [online]. BYK [cit. 2023-4-21]. Dostupné z: <https://www.byk.com/en/products/additives-by-name/byk-uv-3570>

[33] Laminating Pouches A4, Glossy, 80mic. [online]. Q-Connect [cit. 2023-4-21].
Dostupné z: <https://www.q-connect.com/products/business-machines-and-supplies/laminating-pouches/laminating-pouches-a4-glossy-80mic>

[34] X-Rite eXact Standard [online]. X-Rite Pantone [cit. 2023-4-21]. Dostupné z:
<http://www.xrite.cz/prepress-a-tisk/spektrofotometry-exact/x-rite-exact-denzitometr-bez-bluetooth-1.html>

[35] SEGUROLA, J., N. S. ALLEN, M. EDGE, A. MCMAHON a S. WILSON.
Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, 64 (1), 39–48.
doi: 10.1016/S0141-3910(98)00169-4

5 Přílohy

Příloha 1: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsí H1 a H2 s různými koncentracemi ITX pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

Příloha 2: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsí H1 a H2 s různými koncentracemi TEA pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

Příloha 3: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsí H1 a H2 s 0,5 hm. % TEA a s vybranými koncentracemi ITX pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

Příloha 1: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsí H1 a H2 s různými koncentracemi ITX pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	hm. % ITX	doba ozáření v Q-Sun (hod)							čas ve tmě (dny)						
		0	1	2	3	6	12	24	0	5	12	20	25	30	
H1	0	3,4	2,6	2,9	3,0	3,7	4,6	5,7	3,6	3,4	3,4	3,0	2,9	3,0	
		0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	
	0,1	5,6	4,6	4,8	4,8	5,1	5,7	6,5	6,2	6,7	6,4	6,0	6,0	6,1	
		0,4	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	
	0,2	8,6	7,3	7,0	7,3	7,4	7,8	8,1	7,9	8,0	7,4	7,3	7,3	7,2	
		0,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	
	0,3	10,4	9,3	9,1	9,2	9,3	9,4	9,6	10,7	10,6	10,1	9,9	9,8	9,7	
		0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
	0,5	12,8	12,4	12,0	12,1	12,1	12,1	11,7	12,8	12,1	11,7	11,6	11,5	11,3	
		0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
	1	18,8	19,3	19,5	19,5	18,5	18,0	17,4	18,7	17,2	16,7	16,5	16,2	16,1	
		0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	
	H2	0	2,0	2,3	2,9	3,0	3,9	5,1	6,2	2,3	4,5	7,3	8,4	10,2	11,4
			0,0	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	0,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2
0,1		3,9	4,9	4,8	5,2	6,3	7,6	8,4	3,8	6,0	7,9	10,7	11,4	14,0	
		0,3	0,4	0,3	0,1	0,4	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2	
0,2		4,9	5,5	6,1	5,9	7,0	8,1	8,9	5,2	7,2	9,1	11,9	13,8	16,1	
		0,0	0,9	0,8	0,7	0,3	0,8	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	
0,3		6,4	8,0	8,2	8,1	8,9	10,1	10,4	6,9	8,2	10,8	13,0	14,8	16,0	
		0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	
0,5		8,2	9,2	11,0	10,4	10,9	11,7	12,1	8,6	9,5	11,5	14,5	16,0	17,3	
		0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,3	0,4	
1		12,0	16,5	16,3	16,8	16,0	16,6	16,3	11,9	12,5	14,4	17,6	19,0	19,9	
		0,2	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,5	0,5	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3	

Příloha 2: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsi H1 a H2 s různými koncentracemi TEA pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

$\frac{\Delta E^*}{\sigma}$	hm. % TEA	doba ozáření v Q-Sun (hod)							čas ve tmě (dny)						
		0	1	2	3	6	12	24	0	5	12	20	25	30	
H1	0	3,4	2,6	2,9	3,0	3,7	4,6	5,7	3,6	3,4	3,4	3,0	2,9	3,0	
		0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	
	0,1	3,7	2,9	3,2	3,5	4,0	4,8	5,7	4,1	3,9	3,6	3,7	3,7	3,6	
		0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	
	0,2	4,0	2,9	3,1	3,4	4,3	5,0	5,9	4,3	4,2	4,1	4,0	3,8	3,7	
		0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	
	0,3	3,9	2,7	3,2	3,5	4,2	4,9	5,8	3,6	3,5	3,5	3,4	3,3	3,2	
		0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	
	0,5	4,0	3,3	3,4	3,7	4,2	5,0	5,9	3,5	3,3	3,5	3,1	3,2	3,2	
		0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	
	1	3,4	3,2	3,7	4,0	4,3	4,9	5,3	5,0	5,1	5,0	5,0	5,0	5,0	
		0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	
	H2	0	2,0	2,3	2,9	3,0	3,9	5,1	6,2	2,3	4,5	7,3	8,4	10,2	11,4
			0,0	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	0,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2
0,1		2,8	3,0	3,9	4,1	4,9	6,3	6,8	2,6	6,9	10,5	13,0	14,7	16,5	
		0,0	0,3	0,0	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6	0,4	0,3	
0,2		2,7	2,7	3,4	3,7	4,5	5,8	6,0	2,2	6,0	9,4	11,9	13,5	15,5	
		0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,3	0,8	0,1	0,3	0,2	
0,3		2,3	2,7	3,2	3,6	4,2	5,7	6,3	2,4	6,2	9,2	11,5	13,1	14,6	
		0,5	0,6	0,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,3	0,1	0,7	0,0	0,6	0,1	
0,5		2,3	2,9	3,2	3,5	4,1	5,2	6,1	2,2	4,6	6,7	8,4	9,4	10,8	
		0,4	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,1	0,3	0,0	0,6	0,2	0,1	0,1	
1		1,7	1,6	1,8	2,1	2,7	3,5	4,8	2,1	3,9	5,4	6,0	6,3	6,5	
		0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,2	0,9	0,6	0,6	0,5	

Příloha 3: Průměrné hodnoty barvových odchylek a směrodatné odchylky vzorků směsí H1 a H2 s 0,5 hm. % TEA a s vybranými koncentracemi ITX pro vzorky ozařované v zařízení Q-Sun a vzorky uchovávané ve tmě

$\frac{\Delta E^*}{s}$	hm. % ITX	doba ozáření v Q-Sun (hod)							čas ve tmě (dny)						
		0	1	2	3	6	12	24	0	7	14	21	29	36	
H1 + 0,5 hm. % TEA	0	4,0	3,3	3,4	3,7	4,2	5,0	5,9	3,5	3,3	3,5	3,1	3,2	3,2	
		0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	
	0,1	5,2	4,8	5,0	4,9	5,5	5,9	6,8	4,9	4,7	4,9	4,4	4,4	4,5	
		0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	
	0,2	7,3	7,0	7,3	6,9	6,5	7,3	7,8	6,2	6,4	6,4	5,7	5,8	5,8	
		0,3	0,6	0,3	0,2	0,4	0,3	0,6	0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	0,3	
	0,3	8,9	8,1	8,1	8,2	8,0	8,3	8,8	9,8	9,9	9,7	9,6	9,6	9,4	
		0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	
	H2 + 0,5 hm. % TEA	0	2,3	2,9	3,2	3,5	4,1	5,2	6,1	2,2	4,6	6,7	8,4	9,4	10,8
			0,4	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,1	0,3	0,0	0,6	0,2	0,1	0,1
		0,1	3,2	3,9	4,0	4,5	5,0	6,2	7,1	3,4	5,7	8,0	9,0	10,3	11,1
			0,5	0,3	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
0,2		4,6	4,9	5,1	5,1	5,3	6,7	7,4	3,8	5,9	8,4	10,0	12,6	13,5	
		0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	0,0	0,3	
0,3		5,7	6,3	6,3	6,5	6,9	7,9	8,5	5,5	8,0	10,8	11,4	12,8	14,1	
		0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5	0,1	