

Vytvrzování cykloalifatických epoxidů pomocí UV záření

Bc. Michal Stasiak

Diplomová práce 2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Michal Stasiak
Osobní číslo: T12379
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Forma studia: prezenční

Téma práce: Vytvrzování cykloalifatických epoxidů pomocí UV záření

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.**
- 2. Připravte vzorky UV-síťovatelných cykloalifatických epoxidů.**
- 3. Provedte analýzu kinetiky síťování sáhledem na parametry UV osvitů pomocí online monitorování za využití rotačního reometru.**
- 4. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. PAPPAS, S.P.: **UV Curing: Science and Technology**, 2st ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk, 1978, ISBN: 0-686-23773-0.
2. FINK, J.K.: **Reactive polymers fundamental and applications - A concise guide to industrial polymers**, William Andrew Publishing, Norwich, 2005, ISBN: 0-815-51515-4.
3. **www: Vyhledávání v databázi Web of Science; <http://apps.isiknowledge.com>.**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

7. února 2014


Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2014

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: STASIAK MICHAL


Obor: CHTM- M1

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 23. 5. 2014

.....


¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předmětem této diplomové práce je studium vytvrzování polyuretanových akrylátů pomocí ultrafialového záření. Velká část je věnována inhibici vytvrzovací reakce vzdušným kyslíkem jakožto velké komplikaci pro radikálové vytvrzování akrylátů. Zejména je studován vliv různých parametrů na inhibici a také způsoby, jak inhibici odstranit.

Klíčová slova:

Polyuretanový akrylát, akrylátová pryskyřice, UV vytvrzování, inhibice kyslíkem.

ABSTRACT

Subject of this thesis is study of curing polyurethane acrylate via ultraviolet radiation. A large part is focused on the inhibition of curing reaction by air oxygen, because it's important complication for radical curing of acrylates. The influence of various parameters at inhibition and method show eliminate it are mainly studied.

Keywords:

Polyurethane acrylate, acrylate resin, UV curing, oxygen inhibition.

Rád bych poděkoval Ing. Michalu Sedláčkovi Ph.D. za všestrannou pomoc a podporu, Ing. Jakobovi Sedláčkovi Ph.D. za cenné rady a konzultace, Ing. Tomáši Plachému za ochotu a obětavost a Ing. Martinovi Nedbálkovi za nasměrování, rady a dodaný materiál. Dále pak všem, kteří se byť i nevědomky přičinili o vznik této práce.

Tato diplomová práce vznikla v rámci projektu Technologické agentury ČR (TAČR) „Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů“ (TE 01020216).

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 UV VYTVRZOVÁNÍ	12
1.1 ULTRAFIALOVÉ ZÁŘENÍ A OBECNÉ PRINCIPY	12
1.2 ZDROJE UV ZÁŘENÍ PRO PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ.....	14
1.3 FOTOINICIOVANÁ KATIONTOVÁ POLYMERACE	17
1.4 FOTOINICIOVANÁ RADIKÁLOVÁ POLYMERACE	18
1.4.1 Fotoiniciátory pro radikálovou polymeraci.....	19
1.4.2 Chemické látky vhodné pro fotoiniciovanou radikálovou polymeraci	20
2 INHIBICE RADIKÁLOVÉHO UV – VYTVRZOVÁNÍ AKRYLÁTŮ KYSLÍKEM	24
2.1 VLIV TLOUŠŤKY FILMU NA INHIBICI	27
2.2 VLIV KONCENTRACE KYSLÍKU NA INHIBICI.....	29
2.3 VLIV INTENZITY UV ZÁŘENÍ NA INHIBICI	29
2.4 VLIV FOTOINICIÁTORU NA INHIBICI	30
2.5 VLIV TEPLoty NA INHIBICI.....	32
2.6 VLIV VIZKOZITY SMĚSI NA INHIBICI.....	34
2.7 VLIV REAKTIVITY MONOMERU NA INHIBICI.....	34
2.8 POTENCIÁLNÍ MĚŘICÍ METODY STUPNĚ VYTVRZENÍ.....	35
2.8.1 Jednoduché orientační metody	35
2.8.2 Měření lepivosti povrchu	36
2.8.3 Měření tvrdosti	38
2.8.4 Diferenciální snímací kalorimetrie.....	39
2.8.5 Měření metodou zeslabeného úplného odrazu	41
2.8.6 Real time infračervená spektroskopie	43
3 METODY OMEZENÍ INHIBICE KYSLÍKEM	44
3.1 FYZIKÁLNÍ METODY	44
3.1.1 Zvýšení intenzity UV záření	44
3.1.2 Použití inertní atmosféry	44
3.1.3 Použití fyzických bariér	45
3.2 CHEMICKÉ METODY	45
3.2.1 Aminy.....	46
3.2.2 Borany	46
3.2.3 Fosfany a fosfity.....	47
3.2.4 Použití vhodné výchozí směsi	48
3.2.5 Zvýšení koncentrace fotoiniciátoru.....	48
3.2.6 Použití hybridních systémů	48
3.3 FOTOHEMICKÉ METODY	49
II PRAKTICKÁ ČÁST	50
4 VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	51
5 MATERIÁLY A METODIKA	52

5.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	52
5.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ	53
5.3	MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ	55
5.4	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	56
5.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	57
6	VÝSLEDKY A DISKUSE	59
6.1	PŘÍPRAVA VZORKU	59
6.2	METODY MĚŘENÍ.....	59
6.2.1	Rotační viskozimetr	59
6.2.2	Diferenciální snímací kalorimetrie.....	60
6.2.3	Infračervená spektroskopie	63
6.3	ANALÝZA VZORKŮ	67
6.3.1	Vliv výběru vstupních surovin	67
6.3.2	Vliv zvýšení koncentrace fotoiniciátoru	69
6.3.3	Vliv přídavku trifenylofosfitu	70
6.3.4	Vliv přídavku vosku	71
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	79
	SEZNAM GRAFŮ	81
	SEZNAM OBRÁZKŮ	83
	SEZNAM TABULEK.....	84
	SEZNAM PŘÍLOH.....	85

ÚVOD

Vytvrzování pryskyřic za pomoci UV záření je již v praxi dobře známou metodou, která nalézá uplatnění v celé škále průmyslových oborů. Větší rychlost procesu, ekonomičnost i ekologičnost přispěly k rozšíření této metody a mnohdy k nahrazení původních postupů. I přes dobrou využitelnost jsou tu ale stále jisté překážky, které komplikují využívání vytvrzování. Zejména se jedná o inhibici radikálové polymerace kyslíkem, která způsobuje nedoreagování povrchu a tím zhoršení vlastností popř. nepoužitelnost v komerčním sektoru. Tato práce se vedle úvodu věnovanému samotnému vytvrzování zabývá z velké části výše jmenovaným negativním jevem, shrnuje některé nashromážděné poznatky a v praktické části ověřuje využitelnost některých z nich.

Na základě akutní potřeby společnosti zadávající téma práce došlo k upravení reakčního systému. Nicméně principy, ze kterých tato práce vychází, zůstávají nadále stejné.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UV VYTVRZOVÁNÍ

Vytvrzování nátěrů a tiskařských barev pomocí ultrafialového záření (UV) je poměrně nový technologický proces. Začal být využíván v 60. letech 20. století v Německu v nábytkářském průmyslu, nicméně od té doby došlo k masivnímu rozšíření. V principu se jedná o UV iniciovanou polymeraci, během níž dojde u tekuté pryskyřice v krátkém čase k zesíťování a tím k vytvrzení, jež je provázeno změnou vlastností.[1][2]

Oproti dříve používaným technologiím, jako je vytvrzování teplem, má UV vytvrzování několik výhod, díky kterým došlo k jeho rozšíření. První výhodou je ekologičtější proces. Při výrobě se neuvolňuje takové množství emisí, dále se jeví výhodnější z hlediska využití zdrojů a hlavně energetické spotřeby. Proces vytvrzování má velkou účinnost. Druhou nespornou výhodou je ekonomičtější výroba. Ta se opírá zejména o celkově kratší potřebný časový interval, protože proces UV vytvrzování nevyžaduje extra čas pro míchání všech surovin a samotná doba vytvrzování je kratší. Tím pádem se zvyšuje počet výrobků za jednotku času, kdy s produktivitou stoupá zisk.[3]

Díky svým přednostem našlo UV vytvrzování uplatnění v celé řadě odvětví lidských činností, jako je polygrafie, výroba mikroelektroniky, nátěrů a povlaků, dekorace, lepidel, v 3D tisku atd.

UV vytvrzování se dělí dle mechanismu polymerace na dva druhy. Na kationovou polymeraci a radikálovou polymeraci, která bude v průběhu práce zmíněna podrobněji. Pro oba typy je společná aktivace fotoiniciátoru pomocí UV záření a principy, které z toho vyplývají.

1.1 Ultrafialové záření a obecné principy

Ultrafialové záření je elektromagnetické záření o vlnové délce menší, než má viditelné světlo a větší, než má rentgenové záření. UV záření lze dělit dle několika parametrů, např. dělení dle ISO – 21348[4] zobrazuje (*Tab.1*).

U nás nejčastější rozdělení na UVA, UVB a UVC dle vlnových délek koresponduje s rozdělením dle biologických účinků. Zatímco UVA nezpůsobuje akutní zčervenání kůže ani popálení, UVB zpravidla způsobuje akutní poškození kůže a zrakového ústrojí. UVC je ze všech tří typů nejtvrďší, ale je plně pohlcováno ozonovou vrstvou.[5] Použitému druhu záření musí odpovídat ochranné pomůcky.

Tab. 1. Rozdělení UV záření dle ISO – 21348[4]

Název záření	Označení	Vlnová délka [nm]
Ultrafialové	UV	400 – 100
Ultrafialové A	UVA	400 – 315
Ultrafialové B	UVB	315 – 280
Ultrafialové C	UVC	280 – 100
Blízké Ultrafialové	NUV	400 – 300
Střední Ultrafialové	MUV	300 – 200
Daleké Ultrafialové	FUV	200 – 122
Vodíkové Lyman-alfa	H Lyman- α	122 – 121
Extrémní Ultrafialové	EUV	121 – 10
Vakuové Ultrafialové	VUV	200 – 10

Prvním krokem polymerace iniciované UV zářením je absorpce UV záření fotoiniciátorem. Přitom je důležité, aby absorpční spektrum fotoiniciátoru odpovídalo emisnímu spektru UV zdroje. Míru absorpce určuje bezrozměrná veličina absorbance, A . Absorpční spektrum lze získat měřením pomocí UV-vis spektrofotometru. Pro samotnou absorbanci poté platí Lambert-Beerův zákon[1]:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

kde c je koncentrace iniciátoru [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], ε je molární absorpční koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] a d je šířka kyvety [m]. Molární absorpční koeficient určuje míru pravděpodobnosti absorpce fotoiniciátoru v závislosti na vlnové délce. Je to materiálová vlastnost, která určuje vlnovou délku nejvhodnější pro absorpci fotoiniciátoru. Nicméně je nutné také zvážit emisní spektrum zdroje a požadovanou penetrační hloubku zvoleného UV záření. Přepsáním Lambert-Beerova zákona poté dostaneme[1]:

$$d = \frac{A}{\varepsilon \cdot c} \quad (2)$$

Z rovnice (2) vyplívá nepřímá úměrnost mezi hloubkou penetrace paprsku a molárním absorpčním koeficientem, což je důležité při výběru fotoiniciátorů pro vzorky o větší tloušťce.

Frekvenci záření, ν , [Hz] o známé vlnové délce lze spočítat ze vztahu:

$$\nu = \frac{c_s}{\lambda} \quad (3)$$

Kde c_s je rychlost světla [$3 \cdot 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] a λ je vlnová délka [m].

Energii záření E [J] lze vypočítat ze vztahu:

$$E = h \cdot \nu \quad (4)$$

,kde h je Planckova konstanta [J·s]. Někdy se energie záření vztahuje na jednotku plochy [J·m⁻²].

Z rovnic (3) a (4) je patrné, že je dodaná energie nepřímo úměrná vlnové délce. Vztáhneme-li energii záření na určitou časovou jednotku, dostáváme zářivý tok Φ_e [W]:

$$\Phi_e = \frac{dE}{dt} \quad (5)$$

Dostáváme se k určení Intenzity záření, I [W·m⁻²], díky níž lze specifikovat vyzařování různých světelných zdrojů[6]:

$$I = \frac{d\Phi_e}{dS} \quad (6)$$

1.2 Zdroje UV záření pro průmyslové využití

V praxi využitelný zdroj UV záření musí splňovat hned několik podmínek:

- musí efektivně přeměňovat dodanou elektrickou energii ve stabilní záření o vysoké intenzitě
- musí být dlouhodobě provozně spolehlivý
- emisní vlnová délka musí být optimální pro fotochemické reakce.

Mezi další požadavky může patřit možnost chlazení, zvláště teplotně citlivých výrobků; možnost měnit teplotu, intenzitu záření nebo možnost pracovat v inertní atmosféře.[1]

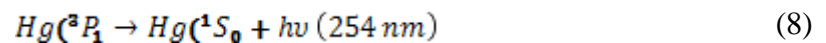
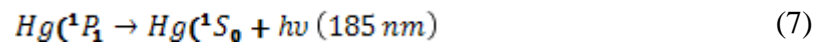
Níže budou rozebrány nejčastěji používané typy lamp.

1.2.1 Nízkotlaké plynové výbojky

Nízkotlaké plynové výbojky stejně jako další typy výbojek fungují na principu elektrického výboje mezi katodami ve vzduchu ve skleněném obalu obsahujícím plyn nebo páry kovu. Přesněji dochází vlivem elektrického pole k urychlení elektronů, které při kolizi s ostatními částicemi působí excitaci některých z nich. Část z excitovaných částic plynu se vrací z excitovaného stavu na nižší energetický stav, což je doprovázeno vznikem záření.[7]

Zásadní postavení mezi prvky používanými ve skleněném obalu výbojky má rtuť. Rozdělení dle tlaku vlastně udává právě tlak rtuťových par. V nízkotlakých plynových výbojkách je to přibližně 10^{-3} Torr. Jako plnicí plyn se často používá argon nebo neon.[1]

Přechod excitovaného atomu rtuti na nižší energetický stav za vzniku emisního záření o vlnových délkách 185 nm a 254 nm lze popsat následovně:



Od prvního používání nízkotlaké rtuťové výbojky došlo k technologickým posunům. V rámci trendu omezování rtuti ve výbojkách se začalo snižovat množství rtuti a to díky jejímu efektivnějšímu dávkování a díky nanášení ochranných vrstev Al_2O_3 , CeO_2 , nebo Y_2O_3 na skleněný obal, které zabraňují penetraci rtuti do skla.[7] Použitím Bismut/Indiového amalgamu lze docílit zvýšení výkonu výbojky. Byl vyvinut nový typ nízkotlaké rtuťové výbojky, který nemá elektrody uvnitř skleněného obalu, ale který má dvě vnější toroidní feritová jádra, což výrazně prodlužuje životnost lampy.[7] Taktéž se experimentuje s nahrazováním rtuti jinými sloučeninami, např. CO[8] nebo MoO_3 a Ar - tzv. RF - excitovaná nízkotlaká výbojka.[9]

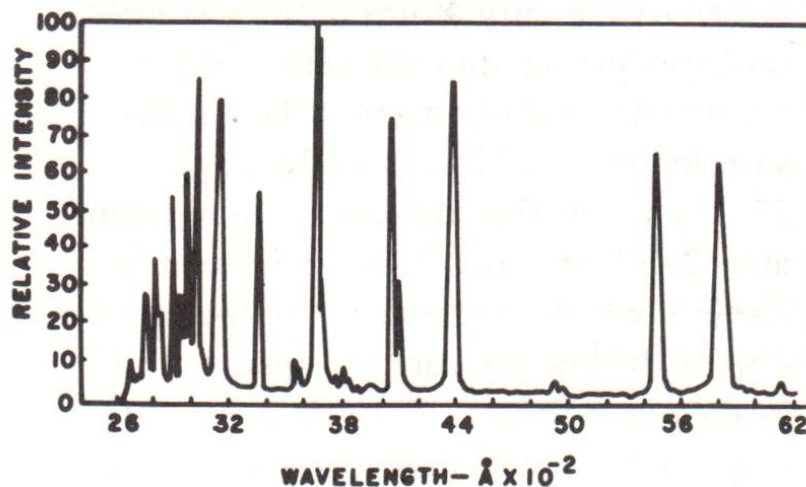
Nízkotlaké plynové výbojky se nejčastěji používají k desinfekci, protože se emisní vlnová délka 254 nm blíží maximu ideálnímu pro desinfekci, kterým je 265 nm.

Variantou používanou v kosmetickém průmyslu[10], na fototerapie apod. je fluorescenční lampa, což je nízkotlaká plynová výbojka, na jejíž skleněný obal je nanášena vrstva luminiforu. Luminofor převádí dopadající záření na záření větší vlnové délky v UV spektru, podobně jak je tomu u zářivek, a tím lampu přizpůsobuje plánovanému využití.[7]

1.2.2 Střednětlaké plynové výbojky

U středotlakých rtuťových výbojek je tlak par v řádu jednotek atmosfér. Jsou schopné spolehlivě zajišťovat výkon přibližně 100–200 W a to při životnosti více než tisíc hodin.[1] Teplota výboje dosahuje až 6000 K, což ovlivňuje proudovou hustotu, a proto je časté vypínání a zapínání středně a vysokotlakých rtuťových výbojek komplikovanější, než u nízkotlakých rtuťových výbojek. Při tlaku par rtuti nad 10^{-3} Torr dojde ke zvýšení frekvence kolizí elektronů s atomy, což vede ke zvýšení počtu excitovaných stavů jiných než 6^1P_1 a 6^3P_1 . S nimi se zvýší počet emitovaných vlnových délek. Vlnové délky záření tedy závisí

na tlaku par a také na napětí a nabývají hodnot od 180 nm až po infračervené oblasti.[1] Emisní spektrum pro středotlakou rtuťovou výbojku zobrazuje (Graf 1).



Graf 1. Emisní spektrum střednětlaké rtuťové výbojky. [1]

1.2.3 Vysokotlaké plynové výbojky

Vysokotlakými rtuťovými výbojkami jsou myšleny výbojky s tlakem rtuťových par v hodnotách několika stovek atmosfér. Jejich emisní spektrum je na rozdíl od nízko a středotlakých výbojek téměř spojitě a velmi bohaté na viditelnou část. Křemenná pouzdra lamp mohou mít kapilární křemenný obal, nebo mohou mít bodový zdroj; kombinací par rtuti s různými plyny a párami lze přizpůsobit emisní spektrum.[1]

1.2.4 Výbojky

V užším slova smyslu je za výbojku označována plynová oblouková lampa, která produkuje záření v pravidelných intervalech – v pulzech. Dochází k pravidelnému hromadění elektrické energie v kapacitoru, která se pravidelně uvolňuje mezi elektrodami za vzniku elektrického oblouku, který dosahuje teplot přibližně 8000-10000 K. Stejně jako v předchozím případě se tak děje za přítomnosti plnicího plynu, kterým je nejčastěji krypton nebo xenon.[11] Emisní spektrum výbojek je velmi široké - od vakuového ultrafialového záření až po daleké infračervené záření - závisí na použitém plynu. Výhodou výbojek je jejich dlouhá životnost a vysoká peaková intenzita, která předčí kontinuální obloukové lampy.

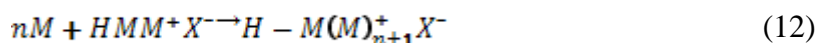
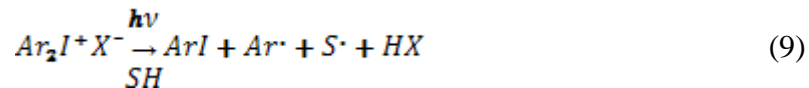
1.2.5 LED

Při UV vytvrzování začínají mít uplatnění i LED technologie. Diody jsou schopné poskytovat záření o několika konkrétních vlnových délkách. Dřívější nevýhody, jako byly neúměrně vysoká pořizovací cena nebo malý výkon, jsou již překonány. [7] Moderní vytvrzo-

vací systémy jsou schopné poskytovat výkon $9500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a emitovat tři odlišné vlnové délky při porovnatelné cenové dostupnosti. [12] Porovnáme-li např. konkrétní vytvrzovací systémy založené na obloukovém výboji a na LED jednoho výrobce, oblouková lampy má vyšší výkon až $30 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, ale na druhou stranu má garantovanou životnost 2000 h, což je výrazně méně než je udávaných 20000 h pro LED systém. [12] Další výhodou LED systému je možnost okamžitého použití diod a výrazně nižší spotřeba energie, která je až o 80 % nižší než u běžných UV obloukových lamp. [12] Pro vyjmenované výhody a další vývoj lze proto očekávat jejich rozšíření.

1.3 Fotoinicovaná kationtová polymerace

Při kationové polymeraci je aktivním centrem kladně elektricky nabytý karbeniový iont C^+ . Ten je vytvořen osvitěním vhodného fotoinicátoru. Fotoinicátory pro kationovou polymeraci se dělí do dvou typů. První typ fotoinicátorů je vhodný jen pro konkrétní monomerní systém. Druhý typ je schopný vyvolat polymeraci u širší škály systémů. Druhému typu se věnovala větší pozornost. Jako fotoinicátory se používají aryldiazoniové soli, které vytváří lewisovykyseliny. [1] Příklad iniciace a propagace kationové reakce je následující:



Písmeno M značí monomer, X je potom anion (např. PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- atp.).

Jako monomery se používají převážně epoxidy a vinyl étery. [2] Jako inhibitory kationové polymerace působí aminy a některé chemikálie vystupující jako donory elektronů.

Výhodami kationové polymerace jsou nízká citlivost k atmosférickému kyslíku a živý charakter polymerace, která je po ozáření UV světlem schopná pokračovat i v temnotě. [2]

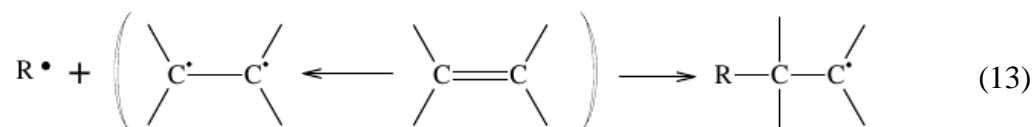
Zatímco radikálová polymerace je omezena nutností použití nenasycených sloučenin, kationovou polymeraci lze potenciálně využít u nasycených sloučenin.

Nicméně poměrně malý výběr fotoiniciátorů schopných vytvořit aktivní centra nutná pro propagaci dlouho odsouval fotoiniciovanou kationtovou polymeraci do pozadí, zatímco se výzkum zaměřoval na radikálovou polymeraci, která dosáhla širokého využití v polygrafickém průmyslu, v nábytkářství, tvorbě ochranných povlaků a podobně.[1]

1.4 Fotoiniciovaná radikálová polymerace

Při radikálové polymeraci je aktivním centrem volný radikál, což je molekula s nepárovým elektronem.

Volný radikál je schopen zahájit řetězovou polymeraci reakcí s nenasycenými monomery či oligomery tím, že v jeho přítomnosti se dvojná vazba mění na biradikál. S jedním z biradikálů vytvoří volný radikál kovalentní vazbu a druhý z radikálů biradikálu pokračuje v polymerační reakci[13]:



Samotný průběh vytvrzování se skládá z následujících kroků: Prvním z nich je aktivace fotoiniciátoru absorpcí UV záření:



Načež může dojít ke změně vnitřního stavu, ze singletového $^1P^*$ na tripletový $^3P^*$.

Dalším krokem je dle typu iniciátoru buď přímo vznik radikálu intramolekulárním štěpením (15), nebo reakce s H-donorem za vzniku radikálu I (16):



Následuje iniciace – reakce radikálu s monomerem M:



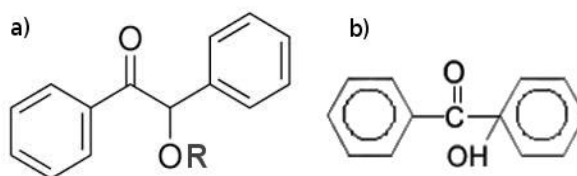
A samotná propagace:



Terminace může proběhnout např. rekombinací dvou makroradikálů nebo makroradiká-
lus radikálem fotoiniciátoru, transferem nepárového elektronu z makroradikálu na jinou
látku a podobně.[1] Reakci také mohou ovlivňovat další přítomné chemické látky, jako
např. vzdušný kyslík, čemuž je věnována samostatná kapitola.

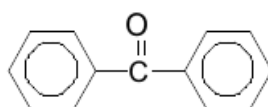
1.4.1 Fotoiniciátory pro radikálovou polymeraci

Základní členění fotoiniciátorů pro radikálovou reakci je dle mechanismu tvorby radikálu.
První typ tvoří radikál přímo z excitovaného stavu intramolekulárním rozštěpením. Foto-
iniciátor se rozštěpí na radikály, z nichž obecně jeden bývá reaktivnější a zahájí polymera-
ci. Nejčastěji se používá benzoin a jeho ethery, nebo např. 1-hydroxy-cyklohexylfenyl-
keton, viz (Obr. 1).



Obr. 1. Fotoiniciátory tvořící radikály rozště-
pením a) Ether Benzofenonu, b) 1-hydroxy-
cyklohexylfenyl-keton.

Fotoiniciátor druhého typu vyžaduje přítomnost H-donoru. Po excitaci dojde k reakci s
donorem, navázání vodíku za vzniku radikálů, viz rovnice (16). Nejčastěji se používá ben-
zofenon, dále např. benzil, xanton apod. Jako donorů lze využít terciálních aminů, které s
fotoiniciátory snadno reagují a navíc zpomalují inhibici kyslíkem.[14]



Obr. 2. Fotoiniciátor
typ II – Benzofenon.

Fotoiniciátory lze dále dělit dle několika kritérií:

Dle skupenství

- Kapalné
- Pevné

Dle požadované tloušťky vytvrzení

- Tenké vrstvy
- Silné vrstvy

Dle barvy produktu

- Bílé
- Barevné
- Čiré

Dále mohou být v systému přítomny látky, které absorbují světlo, a energii převedou na fotoiniciátor, který se následně rozštěpí nebo přijme vodík. Samy se poté vrací do původního stavu. Taková sloučenina, která sama o sobě nepodléhá chemické změně, se nazývá fotosenzibilizátor.

1.4.2 Chemické látky vhodné pro fotoiniciovanou radikálovou polymeraci

Pro radikálovou polymeraci jsou vhodné nenasycené monomery a oligomery. Nejčastěji jsou používány akryláty, protože mají vyšší reaktivitu než metakryláty, nebo sloučeniny s vinylovou, či allylovou skupinou. Taktéž lze vytvrzovat nenasycené polyestery.[14]

Tab. 2. Chemické vzorce vybraných nenasycených skupin[14]

Nenasycená skupina	Chemický vzorec
Akrylátová	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Metakrylátová	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
Allylová	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
Vinylová	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Akrylátové systémy se obecně skládají alespoň z jedné ze tří částí:

- vícefunkční akrylátový oligomer, který určuje základní vlastnosti
- vícefunkční akrylátový monomer, který hlavně slouží ke snížení viskozity, ale též k úpravě vlastností, jako je tvrdost, adheze nebo chemická odolnost

- jednofunkční akrylátový monomer, který slouží ke snížení viskozity, snížení stupně zesíťování, popř. ke snížení objemového smrštění.

Akrylátové oligomery jsou látky o vysoké viskozitě od několika tisíc po víc než milion mPa·s při 25 °C a molární hmotnosti přibližně od 500 po 20000. Obvykle obsahují 2-6 akrylátových skupin. Použitím oligomerů lze dosáhnout lepších vlastností než použitím samotných monomerů. Nejčastější vliv chemického složení oligomerů na vlastnosti a využití shrnuje ([14]

Tab. 3).[14]

Tab. 3. Vliv chemického složení oligomerů na vlastnostiprojektu.[14]

Typ oligomeru	Vliv na vlastnosti	Použití u barev a povlaků
Epoxidové akryláty	Zvýšení reaktivity, tvrdosti, chemické odolnosti, snížení ceny.	Oligomer používaný pro povlaky, snížení ceny barvy.
Alifatické uretanové akryláty	Zvýšení pružnosti, pevnosti, odolnosti vůči povětrnosti. Omezují žloutnutí. Vícefunkční zvyšují reaktivitu, tvrdost, chemickou odolnost.	Zvýšení pružnosti či tvrdosti, odolává povětrnosti. Pro houževnaté barvy silně vystavené povětrnosti.
Aromatické uretanové akryláty	Zvýšení pružnosti, pevnosti, vícefunkční zvyšují reaktivitu, tvrdost, chemickou odolnost. Snižují cenu (oproti alifatickým).	Zvýšení pružnosti či tvrdosti. Neodolává povětrnosti.
Polyesterové akryláty	Zvyšují smáčivost, snižují viskozitu.	Používá se jako litografická barva, pro lepší smáčivost a adhezi pigmentů.
Akrylátové akryláty	Zvýšení adheze, odolnosti proti povětrnosti.	Zvýšení adheze.

Akrylátové monomery mají typicky jednu až čtyři akrylátové skupiny, molekulovou hmotnost přibližně v rozmezí 150 – 500 a viskozitu od 5 do 200 mPa·s při 25 °C. Používají se převážně ke snížení viskozity, tedy dosažení viskozity vhodné k příslušnému využití či způsobu nanášení. Navíc mohou akrylátové monomery tvořit spolu s oligomery kopolymery a tím ovlivňovat výsledné vlastnosti produktu. Vliv počtu funkčních skupin na vlastnosti produktu shrnuje (

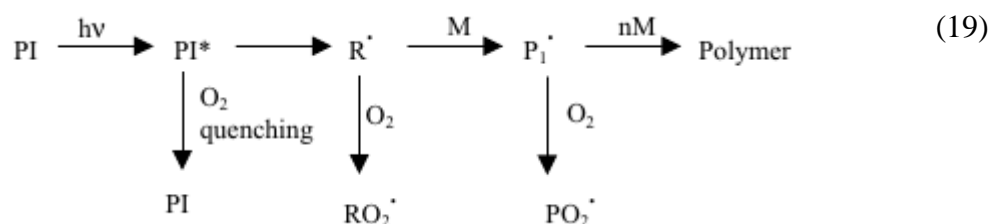
Tab. 4).[14]

Tab. 4. Vliv počtu akrylátových skupin na vlastnosti produktu.[14]

Počet akrylátových skupin	Obsedný vliv na vlastnosti
1	Omezuje síťování, snižuje objemové smrštění, velmi snižuje viskozitu, může způsobit nedotvrzení materiálu, snižuje chem. odolnost a reaktivitu.
2	Dobrý kompromis mezi pružností, tvrdostí, snížením viskozity, chemickou odolností a reaktivitou.
3 a více	Zvýšení stupně síťování, reaktivity, tvrdosti, chemické odolnosti, odolnosti proti poškrábání. Umocňuje smrštění, snižuje pružnost a adhezi, nejsou tak účinné při snížení viskozity.

2 INHIBICE RADIKÁLOVÉHO UV – VYTVRZOVÁNÍ AKRYLÁTŮ KYSLÍKEM

Bylo zjištěno, že molekuly kyslíku, které jsou přítomné ve vzduchu, působí jako inhibitory radikálových UV – polymerací [15], přičemž inhibice kyslíkem je klíčovým jevem, který zásadně ovlivňuje kinetiku vytvrzování. Konkrétně má vliv jak na rychlost reakce, tak na konečný stupeň vytvrzení. [16] Kyslík interaguje s iniciátorem a polymerem několika způsoby. Přítomný kyslík způsobuje jev zvaný quenching, při němž se energie z excitovaného tripletového stavu iniciátoru přenáší na kyslík, což má za následek deaktivaci iniciátoru. [16][17] Dále kyslík reaguje s radikály vzniklými z fotoiniciátoru za vzniku stabilnějších peroxoradikálů, které ale neochotně reagují s dvojnými vazbami, neinicují polymeraci ani se na ní nepodílí. [16][18][19] Obvykle naváží vodík z řetězce za vzniku hydroperoxidů. [19] Ovlivňuje i samotnou propagaci, kdy reaguje s radikály polymerů stejně jako s iniciátory, což vede k terminaci reakce. [16-19] Vše zobrazuje rovnice:

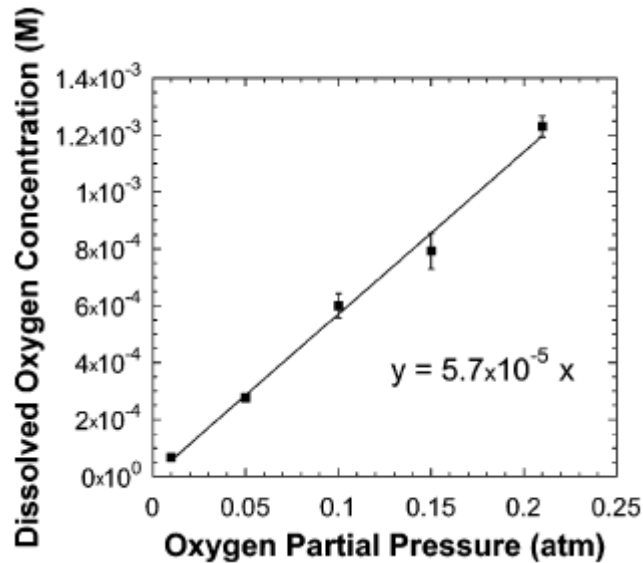


Vytvrzování je tedy dynamický proces, při kterém spolu soutěží iniciační a propagační reakce se všemi negativními jevy, které s sebou přináší přítomnost inhibitoru. Vliv inhibitoru je závislý na jeho množství. Množství rozpuštěného kyslíku je určeno Henryho zákonem:

$$x_1 = \frac{p_1}{K_1} \quad (20)$$

, kde je x_1 molární zlomek rozpuštěného plynu [1], p_1 parciální tlak plynu [Pa], a K_1 je Henryho konstanta [Pa]. Henryho konstanta je charakteristická pro každý plyn a je závislá na teplotě, přičemž se s rostoucí teplotou zvyšuje, tudíž se vzrůstající teplotou se množství rozpuštěné látky snižuje. Z Henryho zákona je tedy patrná lineární závislost mezi parciálním tlakem plynu a rozpuštěným množstvím plynu.

Koncentrace rozpuštěného kyslíku v akrylátech je za normálního tlaku v řádu $\sim 10^{-3}$ M. [18] Závislost koncentrace kyslíku na tlaku (Graf 2) je proložena přímkou naznačující lineární závislost, což lze předpokládat z Henryho zákona.



Graf 2. Závislost koncentrace rozpuštěného kyslíku na parciálním tlaku kyslíku pro 1,6-hexandioldiakrylát. [18]

Nicméně bylo zjištěno, že koncentrace kyslíku, pod kterou polymerace probíhá, je přibližně $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ M [18], což znamená, že se koncentrace kyslíku musí snížit přibližně 300 krát, aby polymerace začala.

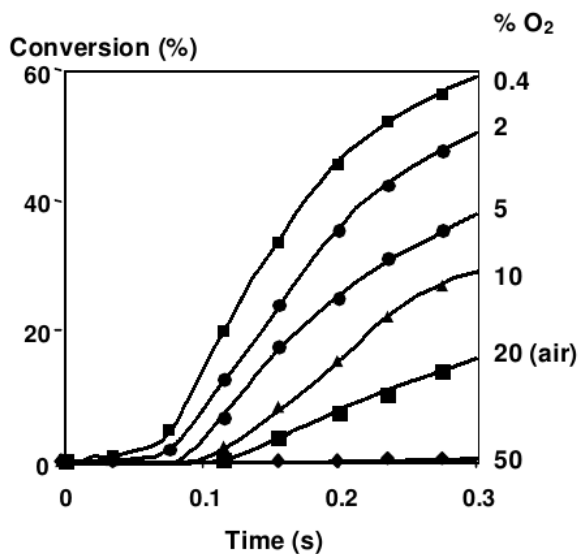
Pronikání molekul kyslíku do akrylátů se řídí principy difúze. Míra difúze se vyjadřuje pomocí hustoty difuzního toku j [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] a udává počet molů látky, která projdou plochou S za jednotku času t :

$$j = \frac{n}{c \cdot t} \quad (21)$$

Velikost hustoty difuzního toku je dána prvním Fickovým zákonem:

$$j = -D \cdot \text{grad } c \quad (22)$$

, kde D je difuzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]. Ten udává, kolik molů látky projde za čas 1 jednotkovou při jednotkovém koncentračním gradientu. Mimo jiné závisí i na teplotě, tlaku a na složení směsi.

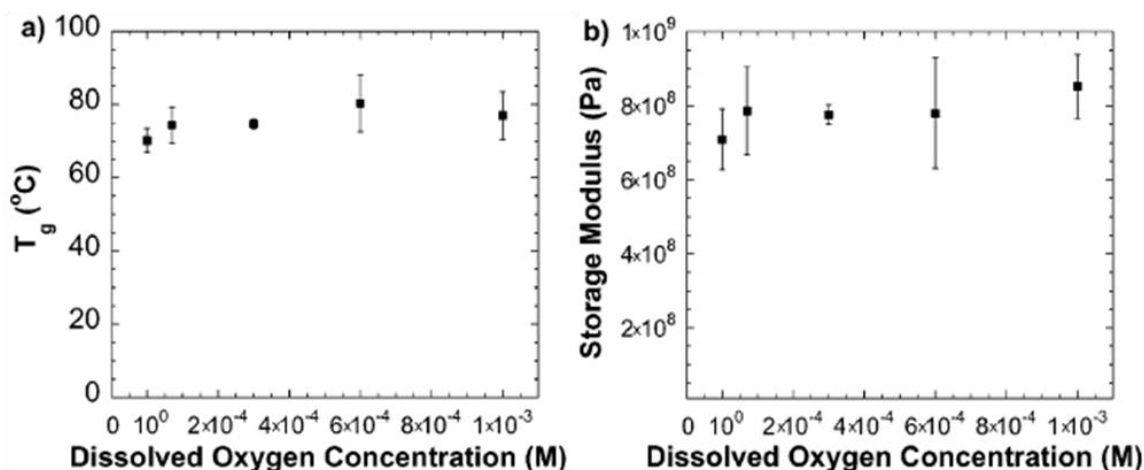


Graf 3. Závislost stupně vytvrzení na době osvitů pro různé koncentrace kyslíku.

$I = 30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, tloušťka filmu $5 \mu\text{m}$. [19]

V minulosti byl zkoumán vliv inhibice jak na povrchové vlastnosti, tak na celkové objemové vlastnosti výrobku. Přítomnost kyslíku snižuje smykový modul povrchové vrstvy, mění optické vlastnosti [18], tvrdost povrchu i chemickou odolnost. [20] Taktéž způsobuje lepivost povrchu, což je asi nejvýraznější projev inhibice, kterou pocítí i běžný uživatel, a proto je snaha lepivost pokud možno odstranit.

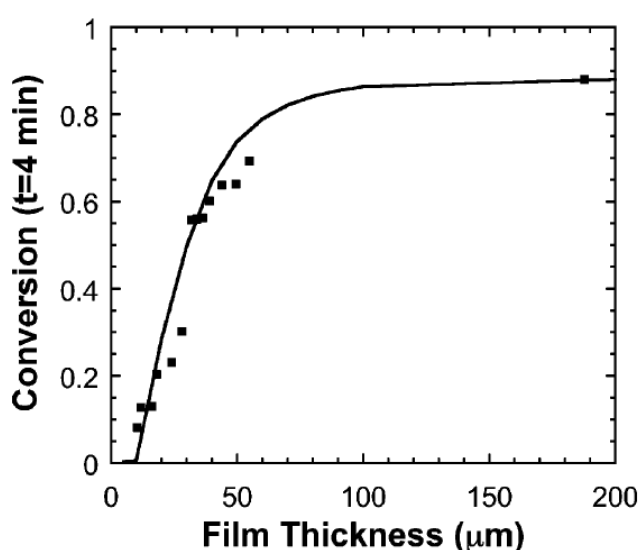
Byl také zjištěn pouze zanedbatelný efekt na objemové vlastnosti výrobku se změnou množství rozpuštěného kyslíku (Graf 4).



Graf 4. Závislost vybraných veličin vzorků polyuretanových akrylátů vytvrzených za různých koncentrací rozpuštěného kyslíku. a) Závislost teploty skelného přechodu (T_g), b) závislost reálné složky komplexního modulu pružnosti v tahu. [18]

2.1 Vliv tloušťky filmu na inhibici

Vzhledem k tomu, že molekuly kyslíku pronikají do vzorků prostřednictvím difúze se dá očekávat, že se vzrůstající tloušťkou filmu bude stupeň konverze vyšší a inhibice bude mít globálně nižší vliv. Molekuly kyslíku ve vzorku o větší tloušťce musí urazit delší vzdálenost, což zvyšuje pravděpodobnost úspěšné polymerace. [18](Graf 5) zobrazuje závislost naměřeného stupně konverze 1,6-hexanedioldiakrylátu (HDDA) na tloušťce filmu. Je patrný nárůst stupně konverze s tloušťkou filmu. Stupeň konverze stoupá přibližně do kritické tloušťky 200 μm , od které se příliš nemění.[18]

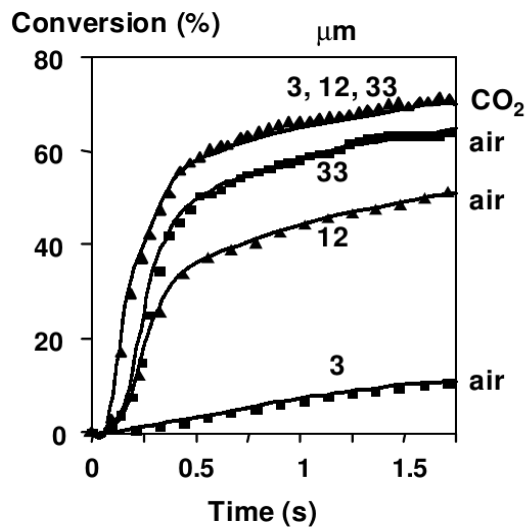


Graf 5. Závislost celkového stupně konverze akrylátu na tloušťce filmu. Doba osvitů $t=4$ min, $p(\text{O}_2)=0,21\text{atm}$, $I=30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. [18]

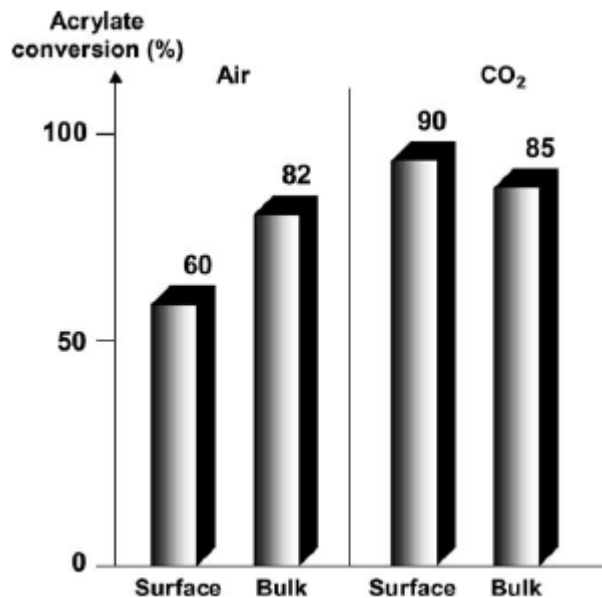
(Graf 6) zobrazuje závislost stupně konverze stejné sloučeniny na vytvrzovacím čase. Film s největší tloušťkou dosahuje nejvyššího stupně konverze. Navíc je zobrazen průběh vytvrzování bez přístupu vzduchu v atmosféře oxidu uhličitého, který potvrzuje inhibiční vlastnosti kyslíku.

Všechny uvedené stupně konverze jsou celkové. Ve skutečnosti je inhibiční efekt kyslíku na povrchu vzorku výraznější než uvnitř, a proto je i stupeň konverze nižší. Např. u vzorku tlustého 24 μm byl celkový stupeň konverze 82 %, zatímco stupeň konverze na povrchu byl 60 %, viz (Graf 7). [19] Právě nízký stupeň vytvrzení vrchních několika mikrometrů způsobuje lepivost povrchu. [13-19] Naopak v inertní atmosféře je povrch lépe vytvrzen

z důvodu přímého kontaktu se světlem UV lampy. Uvedená naměřená data tedy odpovídají předpokladům.



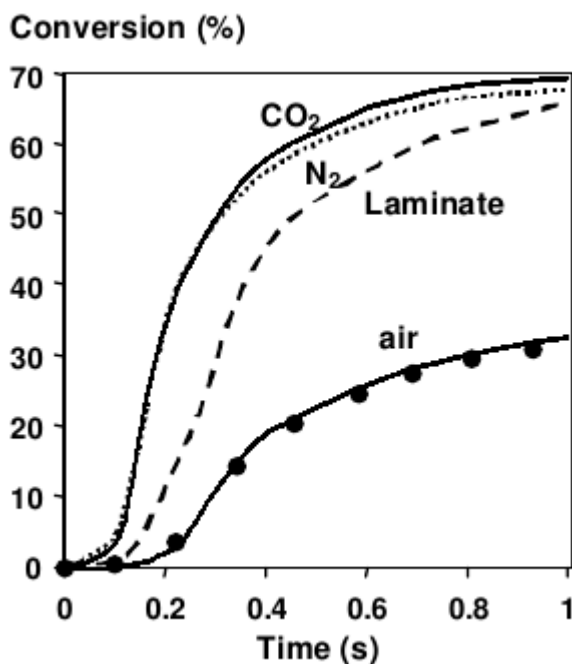
Graf 6. Závislost celkového stupně konverze polyuretanových akrylátů na době osvětlení pro vybrané tloušťky filmu. $I = 30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. [19]



Graf 7. Rozdíl mezi povrchovým a celkovým stupněm konverze vzorku o tloušťce 24 μm za přítomnosti vzduchu a CO₂. [14]

2.2 Vliv koncentrace kyslíku na inhibici

Přítomnost kyslíku má přímý vliv na stupeň vytvrzení výrobku. (Graf 3) zobrazuje vliv inhibice kyslíku při jeho různém procentuálním zastoupení v prvních okamžicích vytvrzování. Je z něj patrné, že v tenkých vrstvách nedosahuje stupeň konverze při atmosférickém obsahu kyslíku dvaceti procent. Naopak bez přístupu kyslíku dosahují vzorky i po jediné minutě vysokých stupňů vytvrzení. Přístupu kyslíku lze zabránit vytvrzováním v inertní atmosféře tvořené např. dusíkem [11-14][21] nebo oxidem uhličitým. [17][19]. (Graf 8) zaznamenává průběh při použití oxidu uhličitého a dusíku. Je nutno podotknout, že vzorky byly již 10 min před vytvrzováním vystaveny přítomnosti inertních plynů. Laminátová vrstva v záznamu představuje průběh při vystavení atmosféře po přikrytí vzorku polypropylénovou fólií.



Graf 8. Průběh vytvrzování polyuretanových akrylátů v přítomnosti odlišných plynů. Tloušťka vzorku $8 \mu\text{m}$, $I = 35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. [19]

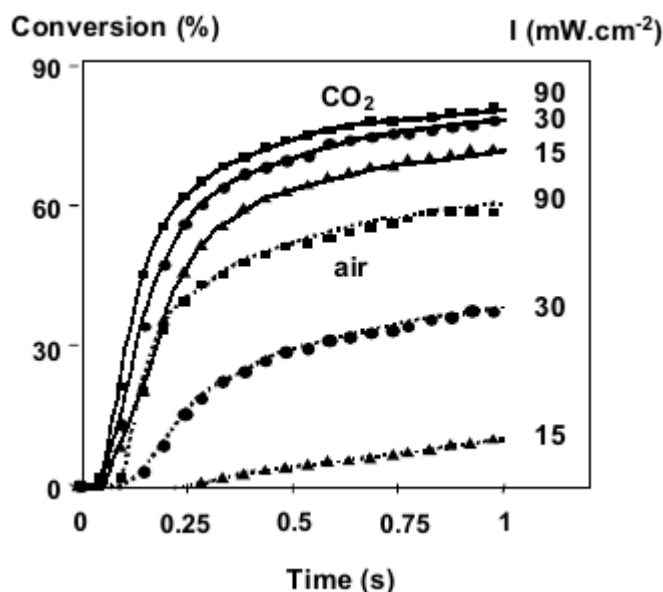
2.3 Vliv intenzity UV záření na inhibici

Se vzrůstající intenzitou zdroje UV záření se zvýší rychlost iniciace, zvýší se i počet vzniklých radikálů. Závislost mezi rychlostí iniciace R [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$] a intenzitou světelného zdroje udává následující rovnice:

$$R = \phi \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C \quad (23)$$

, kde ϕ je účinnost iniciátoru, ε molární absorpční koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] a C koncentrace iniciátoru [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Rovnováha mezi inhibicí a polymerací je posunuta ve prospěch propagace, což se v praxi projevuje vyšším stupněm konverze. [12-13][21][22] S narůstající intenzitou záření se navíc snižuje rozdíl ve vytvrzení za přístupu kyslíku a bez něj. [17]

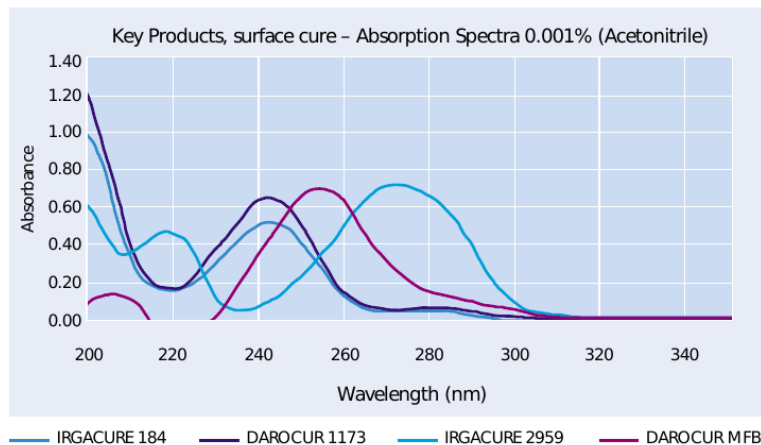


Graf 9. Závislost stupně konverze akrylátu na intenzitě záření u vzorku o tloušťce $6 \mu\text{m}$.

V případě použití inertní atmosféry můžeme navíc pozorovat vyšší stupeň vytvrzení vrchní části vzorku oproti spodní části, což je zapříčiněno nerovnoměrnou reakcí. Iniciátor na povrchu vzorku je dříve spotřebován, dochází k rychlejší tvorbě radikálů iniciace, a tím je i polymerace urychlena. [21]

2.4 Vliv fotoiniciátoru na inhibici

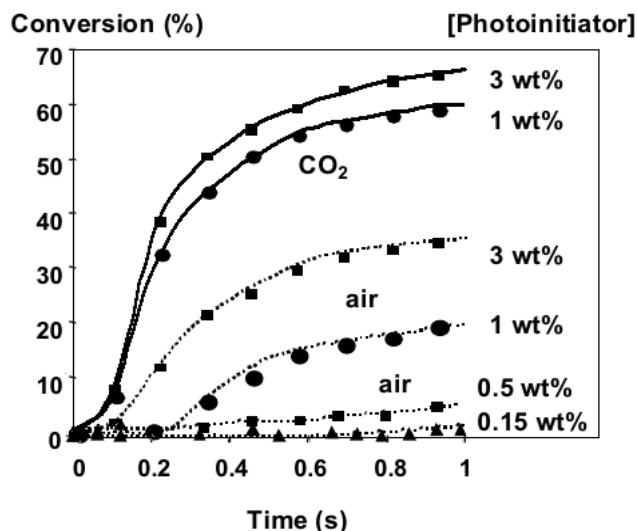
Fotoiniciátory navzájem se liší absorpčními spektry, tedy různou mírou absorbance pro stejnou vlnovou délku. Fotoiniciátory mají různé široké absorpční pásy a různá absorpční maxima, která v závislosti na světelném zdroji vymezují jejich použití. Jejich variabilita dovoluje vybrat konkrétní sloučeninu nebo kombinaci pro daný zdroj UV záření.



Obr. 3. Různé absorbance několika různých fotoiniciátorů. [23]

Při porovnání různých fotoiniciátorů za jednotného monochromatického záření pak byly pozorovány variace ve stupni konverze, lepivosti a tvrdosti [22], způsobené různou rychlostí iniciace, což potvrzuje nutnost vhodného výběru fotoiniciátoru.

Dalším důležitým faktorem ohledně iniciátoru je jeho dávkování. Jak lze předpokládat, s vyšším dávkováním fotoiniciátoru je stupeň konverze vyšší. Jinými slovy při malých koncentracích iniciátoru je stupeň konverze za přítomnosti kyslíku velmi malý a se vzrůstající koncentrací výrazně narůstá. K nárůstu stupně vytvrzení s přibývajícím koncentrací dochází i v inertní atmosféře, ovšem i při malých hmotnostních podílech fotoiniciátoru je v těchto případech stupeň konverze značný. [17]



Graf 10. Závislost stupně konverze PUA na čase prorůzné koncentrace fotoiniciátoru. $I = 40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 10 \text{ }\mu\text{m}$. [17]

Dávkování fotoiniciátoru má i své omezení. Zaprvé je tu ekonomická stránka věci, která diktuje používat nejnižší přípustné koncentrace fotoiniciátoru, popř. použít metody, u kterých lze použít méně fotoiniciátoru pro dosažení stejných podmínek a cenové výhodnosti. Druhým problémem nadměrného dávkování může být žloutnutí vzorku. Barva fotoiniciátoru se s větším množstvím stává výraznější. Větší množství fotoiniciátoru může být navíc v pryskyřici špatně rozpustné. Poslední komplikací může být tzv. „filter effect“. V případě velkého dávkování fotoiniciátoru může ve vrstvách vzorku blíže zdroji záření dojít k zesíťování o vysokých stupních konverze, které ale brání dalšímu pronikání UV záření do nitra vzorku, což vede k špatnému vytvrzení spodních vrstev vzorku. [23]

2.5 Vliv teploty na inhibici

Teplota má vliv hned na několik mechanismů, které provází proces vytvrzování. Opět je výsledný efekt součtem všech efektů předchozích, které se mohou jak podporovat, tak naopak soutěžit. V první řadě se se zvyšující teplotou snižuje množství rozpuštěného kyslíku v akrylátech, jak vyplývá z Henryho zákona. Během počáteční fáze polymerace je z důvodu inhibice spotřebováván rozpuštěný kyslík v akrylátech a jeho další přítomnost bude záviset na difúzních poměrech, přičemž difúzní koeficient D je přímo úměrný teplotě $T[\text{K}]$, jak vyplývá z Einsteinovy rovnice:

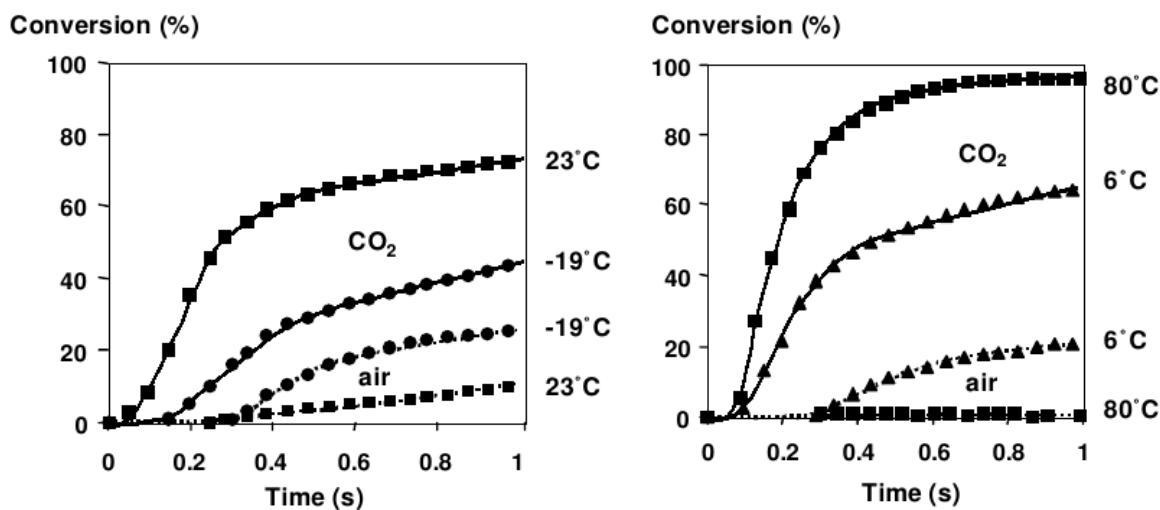
$$D = \frac{k_B T}{f_i} \quad (24)$$

, kde je k_B Boltzmannova konstanta [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$] a f_i koeficient tření [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$].

Teplota má také výrazný vliv na dynamickou viskozitu η [$\text{Pa} \cdot \text{s}$], jak je ostatně popsáno např. WLF nebo Arrheniovou rovnicí, přičemž s nárůstem teploty viskozita klesá. Difúzní koeficient je na viskozitě závislý, kdy s poklesem viskozity dochází k umocnění difúze.

Na druhou stranu se zvýšením teploty a tedy i snížením viskozity se molekuly stávají mobilnějšími, čímž je radikálová polymerace umocněna.

Z (Graf 11), kde jsou za nízkých intenzit osvitů měřeny velmi tenké vzorky podávající přehled o poměrech v blízkosti povrchu vzorků, je patrné, že v inertní atmosféře vede zvýšení teploty ke zrychlení reakce a vyšším stupňům konverze. Oproti tomu za přítomnosti kyslíku je stupeň konverze za vyšších teplot nižší. Za velmi nízkých teplot, kdy pryskyřice zamrzla a difúze tedy byla značně omezena, byl stupeň konverze dokonce nejvyšší. Je tedy jasně patrné, že inhibiční efekt na povrchu vzorku převažuje. Je nutné zdůraznit, že obvykle používané filmy disponují mnohem větší tloušťkou, přičemž globálně v celém objemu bude výrazně převažovat kladný efekt zvýšení teploty, který tedy polymeraci uspíší. Sám o sobě ovšem neodstraní inhibiční efekt na tenkém povrchu vzorku. [19]



Graf 11. Závislost stupně konverze PUA na čase za různých teplot. $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 6 \mu\text{m}$. [19]

2.6 Vliv viskozity směsi na inhibici

Jak již bylo řečeno v kapitole o vlivu teploty (2.5), lze u inhibičních procesů předpokládat významný vliv viskozity reakční směsi. Obecně platí, že inhibiční efekt roste spolu s klesající viskozitou vytvrzovací směsi. [19][24]

(Tab. 5.) ukazuje maximální rychlosti polymerace a poměr reaktivit v inertní atmosféře a vzduchu pro několik používaných sloučenin. Je patrné, že kapaliny s nižší viskozitou jsou kvůli značné difúzi kyslíku na vzduchu za daných podmínek nevytvrditelné.

Tab. 5. Přehled maximální rychlosti polymerace, poměrů rychlostí v inertní atmosféře a za přístupu vzduchu, a finálních stupňů konverze pro sloučeniny s různou dynamickou viskozitou. [19]

Monomer	η (mPa s, 25 °C)	$(R_p/[M]_0)_{\max, \text{CO}_2}$ (s^{-1})	$[(R_p/[M]_0)_{\max, \text{CO}_2}/(R_p/[M]_0)_{\max, \text{air}}]$	Final conversion CO ₂ (after 20 s irradiation) (%)
HEA	7	1.4	–	80
EDGA	8	0.28	–	95
HDDA	8	1.2	–	89
IBOA	10	0.18	–	90
TPGDA	13	2.1	–	100
Laromer [®] 8887	40	0.85	–	69
Laromer [®] 8863	100	2.5	125	98
Ebecryl 350	350	5	25	100
PETIA	1100	1	10	53
Laromer [®] 8987	6490	3.8	3.2	92

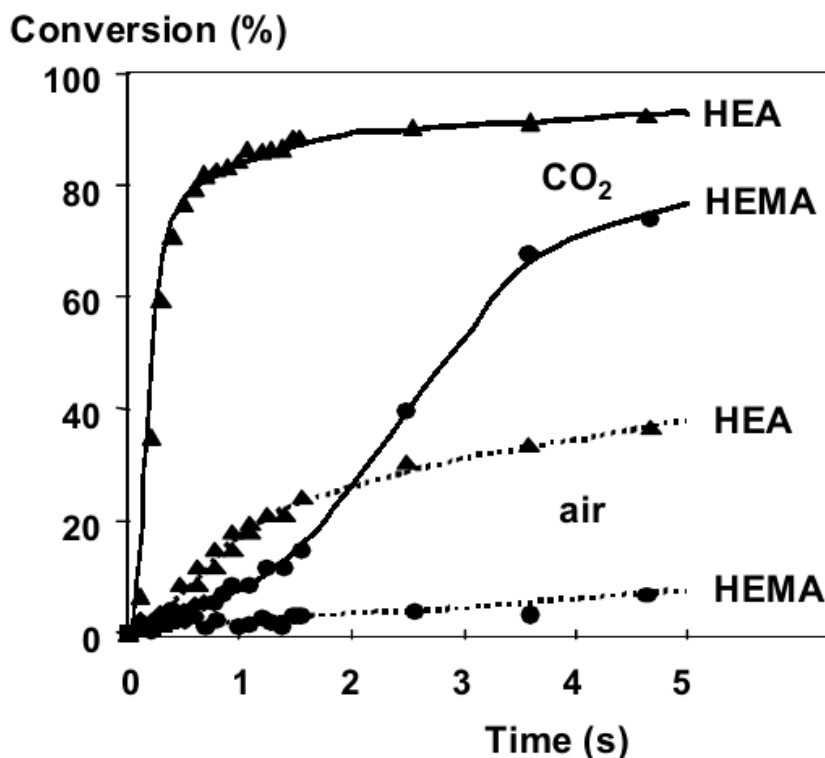
S nárůstem tloušťky vzorku se stupeň konverze bude zvyšovat z důvodu obtížnějšího pronikání molekul kyslíku do sloučeniny, nicméně vliv viskozity se stále podepisuje na povrchu v podobě nedoreagovaného lepivého povrchu.

2.7 Vliv reaktivity monomeru na inhibici

Výběr monomeru ovlivňuje dva důležité parametry. V první řadě reaktivitu, která přímo ovlivňuje rychlost vytvrzování. Čím rychleji reakce proběhne, tím zbude menší čas na penetraci kyslíku do vzorku a inhibování reakce. Monomer také ovlivňuje viskozitu vzorku, která řídí právě rychlost penetrace kyslíku do vzorku. Viskozita je při vytvrzování za přítomnosti vzduchu dominantnější vlastností směsi, a proto i pryskyřice s vysokou reaktivitou nemůže dosáhnout vysokých stupňů konverze nebo i začít na povrchu síťovat, pokud je viskozita příliš nízká. [17]

Reaktivita pryskyřice je dána jejím složením a počtem funkčních skupin, přičemž je důležité složení jak monomeru, tak oligomeru. Srovnání reaktivnějšího hydroxyethylmonomethakrylátu (HEMA) s hydroxyethylmonomethakrylátu (HEA) o kterém je známo, že je méně reaktivní [17], zobrazuje (Graf 12.). Reaktivnější HEA dosahuje vyšších stupňů kon-

verze a to za kratší čas. HEMA je díky nižší reaktivitě více citlivý na přítomnost kyslíku, což se projevilo na stupni vytvrzení.



Graf 12. Porovnání stupně vytvrzení PUA systémů oligomermonomer v závislosti na reaktivitě. HEA je reaktivnější, HEMA méně reaktivní. Oligomer: Laromer 8987, $I = 30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t = 6 \mu\text{m}$. [17]

2.8 Potenciální měřicí metody stupně vytvrzení

2.8.1 Jednoduché orientační metody

První orientační metodou je Finger tack test. Jak sám název napovídá, jedná se o rozpoznávání lepivosti povrchu jakožto projevu inhibice pomocí hmatu. Tato metoda je velice jednoduchá a instinktivní, což jsou její nesporné výhody. Tím ale pozitiva končí. Jedná se spíše o kvalitativní test, který pouze dokáže určit, zdali vzorek lepí či nelepí. Veškeré snahy o posouzení míry inhibice jsou čistě subjektivní, nelze tedy porovnávat např. různou účinnost aditiv zabraňujících inhibici. Výsledek tohoto testu také může být zavádějící, protože rozlišovací schopnost lidských smyslů má své limity. Za použití probetack testeru se nejevily povrchy, u kterých byla naměřena hodnota síly pod 10 gf [22], lepkivé a tedy i

zdánlivě zcela vytvrzený povrch může vykazovat zbytkovou lepivost, která dále může mít vliv na jakost povrchu, interakci s prachovými částicemi a podobně.

Další metodou je zjišťování přilnavosti bavlněného kosmetického tampónu na vzorku. Bavlněný tampón je umístěn na zesíťovaný povrch v přesně daném čase od vytvrzení. Používají se časy 1 h, 1,5 h, 2 h, 3 h, a 12 h. Na tampón je umístěno na jednu minutu závaží o hmotnosti 1 kg, které je poté sejmuto. Tampón je ponechán na povrchu vzorku po další jednu minutu a následně je odstraněn. Hodnotí se, zda popř. v jaké míře, části bavlněného tampónu ulpí na povrchu. [25] Opět se jedná o metodu jen do omezené míry kvantitativní.

Poslední zmíněná metoda, která je spíše demonstrativní, bude Foot step test. Při něm jsou bílé vzorky v určitém daném čase po vytvrzení zatíženy vahou testující osoby, přičemž se následně hodnotí intenzita otisku obuvi na vzorek popř. barevné změny vzorku způsobené přenesením znečišťujících částic. Tato metoda byla například použita pro názorné předvedení vlivu zvyšujícího se hmotnostního podílu aditiv potlačujících inhibici ve vzorku. [25]

2.8.2 Měření lepivosti povrchu

Nejvýraznějším projevem inhibice kyslíkem je nedoreagovaný, lepkavý povrch. Proto se logicky nabízí možnost měřit lepivost povrchu, a tak přímou metodou stanovit míru inhibice.

Existuje celá řada způsobů, kterými lze měřit lepivost; například peel test a jeho varianty jako např. butt joint test, neboli stanovení lepivosti tuhých spojů a podobně. Problémem je, že jsou normy ošetřující postup zkoušení uzpůsobené chemickým látkám zajišťujícím co nejpevnější spojení dvou materiálů – lepidlům. Oproti nim vykazuje povrch akrylátů pouze slabou lepivost a také je tu problém ohledně jiné technologie nanášení. Proto je většina způsobů měření nepoužitelná.

Chceme-li porovnávat právě lepivost povrchu, je výhodné se zaměřit na metody testování lepidel citlivých na tlak (pressure sensitive adhesives – PSA). Z českých norem je to stanovení dotykové lepivosti metodou kuličky (ČSN EN 1719), při které se za definovaných podmínek spouští kulička na nakloněné rovině, přičemž dráha pod nakloněnou rovinou je opatřena páskou s PSA, na které kulička postupně zastaví. Měří se maximální dráha kuličky. Vzhledem k nízké lepivosti by dráha byla velmi dlouhá, nehledě na to, že bude spíše snahou otestovat vlastní výrobek s nanesenou vrstvou místo pásku, na který je nanesená

vrstva, kterou chceme měřit. Proto je tato metoda nevhodná, navíc je sice jednoduchá, ale poměrně nepřesná.

Nutnost nanášení povlaku na pásek platí i pro měření dotykové lepivosti metodou smyčky (ČSN EN 1719), při kterém se smyčka z pásku s naneseným PSA spustí na skleněnou nebo kovovou destičku o dané ploše a následně se měří síla potřebná k odtržení. O něco vhodnější se jeví varianta, kdy je PSA nanášeno na destičku a spouští se smyčka z čistého polyesterového pásku (BS 7116). Zde by se dala původní destička nahradit upnutou vyříznutou částí vzorku o stejných rozměrech, a tak měřit lepivost povlaku. Otázkou zůstává, zda budou adhezní síly mezi povrchem akrylátu a smyčkou po pouhém dotyku dostatečně velké na to, aby byly měřitelné.

Jako nejvhodnější se jeví použití Probetack testeru. Ten se sestává z ocelové sondy o daném průměru 5 mm, tvrdosti atp. Ta se přiblíží definovanou rychlostí k vzorku a po kontaktu s ním na něj působí nastaveným tlakem. Po uplynutí výdrže se začne sonda od povrchu vzorku definovanou rychlostí vzdalovat, přičemž je měřena síla, kterou spoj klade odpor, a to v závislosti na vzdálenosti sondy nebo na čase. Nejdůležitějším získaným údajem je právě nejvyšší naměřená síla. [26] Vzorek nemusí mít podobu polyesterové pásky s naneseným PSA, ale i vhodně vyříznuté části povrchu výrobku.

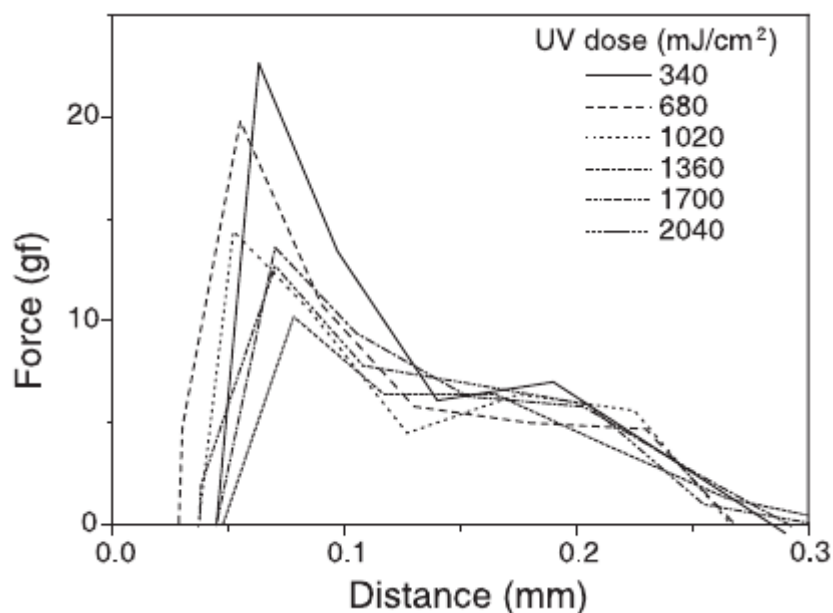
Probetack tester byl již k vyhodnocování stupně vytvrzení akrylátů využit, přičemž byla i pro určité podmínky změřena síla, při které se povrch po dotyku ještě jeví jako lepidlo. [22] Záznam z měření zobrazuje (Graf 13).

Výhodami použití Probetack testeru jsou:

- možnost upravit přítlačný tlak, dobu výdrže i rychlost posuvu sondy dle svých potřeb
- není potřebné další složité zpracovávání dat
- k měření není třeba velkého množství vzorku, respektive je měřením ovlivněna jen malá plocha

Nevýhodami jsou:

- nutné speciální vybavení, které není příliš rozšířené
- zařízení je poměrně drahé a kromě lepivosti nemá širšího využití
- měřicí plocha je malá, pro posouzení jakosti povrchu je nutný větší počet měření

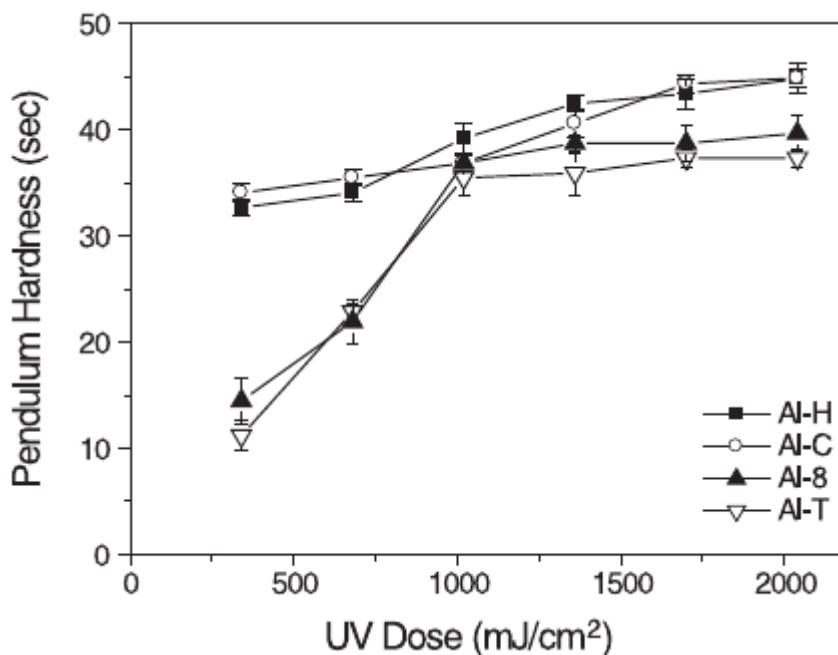


Graf 13. Závislost síly na vzdálenosti sondy probetack testeru při různé intenzitě osvitu PUA.[22]

2.8.3 Měření tvrdosti

Se vzrůstajícím stupněm konverze začíná postupně převažovat elastické chování akrylátu nad viskózním. To se projevuje změnou vlastností, kdy mezi nimi je i tvrdost. A právě změna tvrdosti tak může sloužit jako ukazatel stupně konverze povrchu materiálu, a tedy i tomu, nakolik dominantním jevem je inhibice.

Zkoušek tvrdosti je velké množství, ovšem jen některé se hodí pro organické materiály. Navíc se akryláty často používají jako povlaky, přičemž zkouška potom musí zohledňovat jen tvrdost povlaku, nikoliv tvrdost podkladu. Uvedeným předpokladům odpovídá měření pomocí mikrotvrdoměrů za použití normy ČSN ISO 14577-4, což je zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky. [27] Další použitelnou metodou je zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla, kterou ošetřuje česká technická norma ČSN EN ISO 1522. Konkrétně se jedná o zkoušky Persoz a König, přičemž „přístroje pro obě varianty zkoušky pracují na stejném principu: Amplituda kyvadla spočívajícího na povrchu vzorku je tlumena a to tím více, čím je zkoušený vzorek měkčí. Metody se liší rozměry přístroje, periodou a amplitudou kývání.“ [28] Konkrétně metoda König byla použita při porovnání vlivu různých typů fotoiniciátorů na stupeň konverze PUA za přístupu vzduchu, viz (Graf 14).



Graf 14. Závislost tvrdosti PUA měřené metodou König v závislosti na množství dodané energie pro čtyři typy fotoiniciátorů. [22]

Mezi výhody použití tvrdoměru patří:

- přiměřená cena
- účelnost přístroje – lze měřit tvrdost povrchu i jako sledovaný výstupní parametr
- univerzálnost přístroje

Mezi nevýhody patří:

- nemožnost porovnávat stupeň vytvrzení v závislosti na chemickém složení, protože to má přímý vliv na tvrdost.
- měřicí plocha je malá, pro posouzení jakosti povrchu je nutný větší počet měření

2.8.4 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), se řadí mezi termické metody, kterými lze měřit celou řadu specifických vlastností materiálu, jako jsou teplota tání, odpařování, nebo teplota skelného přechodu. Lze také sledovat průběh endotermních a exotermních procesů a v závislosti na nich sledovat průběh chemické reakce (polymerace atp). Principem měření je sledování rozdílu dodávaného tepla mezi vzorkem a referenčním vzorkem za definované měřicí metody, což může být lineární změna teploty, nebo naopak udržování jedné teploty pro endotermní a exotermní reakce. Vzorky jsou v řádech jednotek až stovek mg umístěny

na pánvičky z kovového materiálu jako je hliník, zlato, stříbro, nebo ocel. Referenční pánvička i pánvička se vzorkem poté prochází stejným teplotním režimem dle nadefinované metody. Naměřený rozdíl rychlosti tepelného toku se následně udává v závislosti na teplotě nebo času.

Jak bylo řečeno výše, DSC lze využít ke sledování procesu vytvrzování. Samotné síťování je totiž exotermní proces, který lze pomocí DSC měřit a tím zprostředkovaně získávat informaci o stavu vytvrzování. Při sledování procesu síťování je důležitý předpoklad nepřítomnosti žádného dalšího tepelně významného mechanismu, protože potom by výsledky byly sumací obou procesů a nikoliv jen námi pozorovaného vytvrzování. Při sledování UV vytvrzování se diferenciální snímací kalorimetr opatří externím nastavcem. Ten se sestává ze světlovodu a lampy, u které lze upravovat intenzitu UV záření i záření filtrovat, a tak upravovat výstupní vlnové délky záření.

Mezi získaná data patří maximum tepelného toku q , [W], což je pík tepelného toku. Je praktické veličinu vztáhnout na váhu vzorku, poté je jednotka $[W \cdot g^{-1}]$.

Dále je možné měřit čas dosažení maxima tepelného toku - tedy za kolik sekund nebo minut po otevření clony lampy maximum nastane.

Plocha pod křivkou, kterou vypočítáme integrací tepelného toku podle času v určitých mezích, reprezentuje celkové reakční teplo, resp. entalpii, H , [J], resp. $[J \cdot g^{-1}]$:

$$\Delta H = \int_{t_0}^t q(t) dt \quad (25)$$

Pro výpočet stupně konverze z reakčního tepla potřebujeme celkové reakční teplo, $\Delta H_{\text{celk.}}$, potřebné k plnému vytvrzení vzorku v celém objemu. To lze najít buď v odborné literatuře, nebo změřit za vhodných podmínek. Pokud například dochází k inhibici kyslíkem, potom je nutné vytvrzování za inertní atmosféry. Pro doplnění je nutno uvést, že maximální stupeň vytvrzení se nemusí rovnat teoretickému maximálnímu vytvrzení. Ve vzorku stále může zůstat určité množství dvojných vazeb z důvodu narůstající viskozity bránící ve finále radikálové polymeraci omezením pohyblivosti částic, přesto je možné takový vzorek považovat za vytvrzený.

Stupeň konverze α v čase t vypočítáme z následující rovnice:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{celk}}} \quad (26)$$

Takto lze vypočítat stupeň konverze v průběhu měření. Pokud bychom chtěli porovnávat např. vzorek vytvrzený na vzduchu, na něj působí inhibice, pak bychom jednoduše podělili celkové změřené teplo teplem pro maximální stupeň vytvrzení a opět bychom dostali stupeň konverze.

Výhody:

- lze měřit různé materiály
- přístroj je velmi univerzální
- lze sledovat proces přímo během vytvrzování

Nevýhody:

- nákladné
- měří celkový stupeň vytvrzení, nelze změřit pouze povrch
- nelze testovat přímo výrobek, pouze pryskyřice
- při měření je tu jistá doba odezvy, kvůli které je tato metoda nevhodná pro měření velmi rychlých reakcí
- tloušťka filmu, kterou vytvoří navážka obvyklého množství pryskyřice (v řádu mg) do pánvičky, je mnohem větší než ve většině aplikací.

2.8.5 Měření metodou zeslabeného úplného odrazu

Metoda zeslabeného úplného odrazu (attenuated total reflectance – ATR) je spektroskopická metoda, která funguje na principu totálního odrazu na rozhraní mezi vzorkem a měřicím krystalem. Aby došlo k totálnímu odrazu uvnitř krystalu, musí být úhel dopadu infračerveného záření větší než kritický úhel θ_c : [29]

$$\theta_c = \frac{1}{\sin\left(\frac{n_v}{n_k}\right)} \quad (27)$$

, kde n_v je index lomu vzorku a n_k index lomu ATR krystalu. Index lomu krystalu musí být dostatečně velký a zároveň je důležitá i jeho netečnost k chemickým látkám a rozpouštědům. Nejčastěji se používá selenid zinečnatý, germánium, směs bromidu a jodidu thallného nazývaná KRS-5, křemík či diamant. Krystal bývá nejčastěji ve tvaru lichoběžníkového hranolu. [29]

Infračervený paprsek světla je tedy přiveden do krystalu pod takovým úhlem, aby došlo k totálnímu odrazu. Paprsek se šíří krystalem, v místě totálního odrazu ovšem přechází ve

formě evanescentní vlny také do vzorku, který je nanesen na krystal. V případě, že vzorek absorbuje dané záření, je jeho složka v odraženém paprsku zeslabena, což je zaznamenáno. Zkoušením paprsků o různých vlnových délkách se získá celé spektrum. Hloubka penetrace paprsku do vzorku je velmi malá, řádově do několika μm , je dána vztahem (28)[29]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_v}{n_k}\right)^2}} \quad (28)$$

Hloubka penetrace tedy bude záviset na typu krystalu a také na konkrétní vlnové délce záření. S rostoucí vlnovou délkou se zvyšuje hloubka penetrace, z čehož vyplývá i zvyšování relativní intenzity pásů. Tento jev bývá matematicky kompenzován tzv. ATR korekcí. [29]

Měření kromě indexů lomu, vlnové délky a úhlu dopadu paprsku ovlivňuje také kvalita kontaktu mezi vzorkem a ATR krystalem, což se týká zejména měření pevných vzorků, kde přítlak může ovlivnit naměřené hodnoty.

Měření technikou ATR je vhodné pro pevné i kapalné látky a to i vysokoviskózní.

Vzhledem k tomu, že se inhibice nejvíce projevuje na povrchu vzorku, se metoda ATR jeví jako nadějná pro měření míry inhibice, resp. povrchového stupně vytvrzení. Zaměřením na pásy související se vznikem polymerů, nebo naopak úbytkem výchozích látek (např. sledování pásů spojených s dvojnými vazbami) lze zjistit stupeň konečného vytvrzení.

Výhody:

- rychlé
- není nutná úprava vzorku
- univerzální
- měří povrch vzorku, kde je inhibice nejvýraznější.

Nevýhody:

- cena přístroje
- dokonalost kontaktu krystalu a vzorku má vliv na měření
- měří pouze malou oblast povrchu.

2.8.6 Real time infračervená spektroskopie

Pro měření kinetiky a procesu vytvrzení velmi rychlých fotopolymerací byla vyvinuta metoda realtime infračervené spektroskopie (RT-FTIR, nebo RTIR). Při ní je vzorek ozařován UV zářením vyvolávajícím fotopolymeraci a zároveň je analyzován pomocí infračerveného paprsku. Vzorek je umístěn v cele z materiálu transparentního pro UV i IR záření. Používá se krystal BaF_2 , který je transparentní pro UV záření nad 250 nm a pro IR záření nad 800 cm^{-1} . Cella může být plněna plynem např. pro sledování vytvrzování za inertní atmosféry. RTIR se obecně provádí v transmisním módu, nicméně může být spojena i s ATR. Opět se věnuje pozornost specifickým pásům, jako u ATR. [17][19]

Výhody:

- lze přímo pozorovat průběh vytvrzování a to i u velmi rychlých reakcí (i do 1 s)
- měření se blíží reálným výrobním podmínkám
- měření je citlivé.

Nevýhody:

- v transmisním módu lze měřit jen transparentní vzorky
- v transmisním vzorku lze sledovat jen vzorky do tloušťky cca $100 \mu\text{m}$
- v transmisním módu je nutné příslušenství transparentní pro UV a zároveň IR záření.

3 METODY OMEZENÍ INHIBICE KYSLÍKEM

3.1 Fyzikální metody

3.1.1 Zvýšení intenzity UV záření

Zvýšením intenzity záření lze zvýšit stupeň vytvrzení při stejné době osvitu. Vznikne více radikálů, které mohou reagovat s kyslíkem, a tak snížit jeho koncentraci na úroveň potřebnou k průběhu propagace. Toto opatření má samozřejmě své limity a samo o sobě nemusí stačit k odstranění lepivosti povrchu. Navíc u látek méně podléhajících inhibici může rychle vytvrzená krusta na povrchu fungovat jako filtr bránící dalšímu vytvrzení. Více o vlivu intenzity záření na inhibici v kapitole 2.3.

3.1.2 Použití inertní atmosféry

Použití inertní atmosféry je bezesporu nejúčinnějším řešením problémů spojených s kyslíkem. Úplným odstraněním kyslíku z procesu polymerace lze dosáhnout vysokých rychlostí polymerace a stupňů vytvrzení za použití nižších intenzit osvitu a nižších koncentrací fotoiniciátoru. Díky vysokému stupni vytvrzení a vyšším molekulovým vahám lze dosáhnout dobrých povrchových vlastností.

Nejběžněji používaným inertním plynem je dusík. Použití tohoto plynu má ovšem svá úskalí. Jeho přítomnost je nutná během celého procesu vytvrzování. Sycení vzorku dusíkem, tedy nahrazení navázaných molekul kyslíku, se řídí principy difúze, která je u viskóznějších vzorků časově náročnější. Proto je nutný dodatečný čas na prosycení vzorku dusíkem, který ovšem snižuje efektivitu výroby. Další nevýhodou je, že dusík je plyn lehčí než vzduch, proto je manipulace s ním obtížnější a jeho ztráty prodražují výrobu. [30]

Byla zkoumána možnost využití oxidu uhličitého jako alternativy za dusík. Oxid uhličitý má vyšší hustotu, je těžší než vzduch, což potenciálně zjednodušuje jeho využití ve výrobě ve formě naplněné nádoby, na jejímž dně se drží, a která tím pádem nevyžaduje stálý přísun nového plynu. Studie kinetiky reakce prokázaly, že oxid uhličitý je při eliminaci inhibičního efektu stejně účinný jako dusík. [17][19]

Byla testována i schopnost dalších inertních plynů zabraňovat inhibici. Plyny, které snáze difundují do směsi pro vytvrzení, jsou schopné rychleji odstranit molekuly kyslíku ze systému. Například helium je ve vytěsňování rozpuštěného kyslíku ve vzorku účinnější než

dušík. [30] Pořád je tu ale ekonomická stránka věci, kvůli které je snaha použití inertních plynů obejit.

3.1.3 Použití fyzických bariér

Další možností je překrytí povrchu výrobku kapalinou nebo pevnou látkou zabraňující difúzi kyslíku. Fotopolymerizace může být prováděna na pryskyřici ponořené do čiré kapaliny [31], což je sice pro masové použití v kontinuální průmyslové výrobě nevhodné, potenciál využití však může být u kusové výroby silnějších tvrzených předmětů.

Je možné použít tenký film transparentní pro UV záření, kterým se překryje vzorek a jenž se po polymeraci sloupne. [32] Tento způsob ale také není použitelný univerzálně.

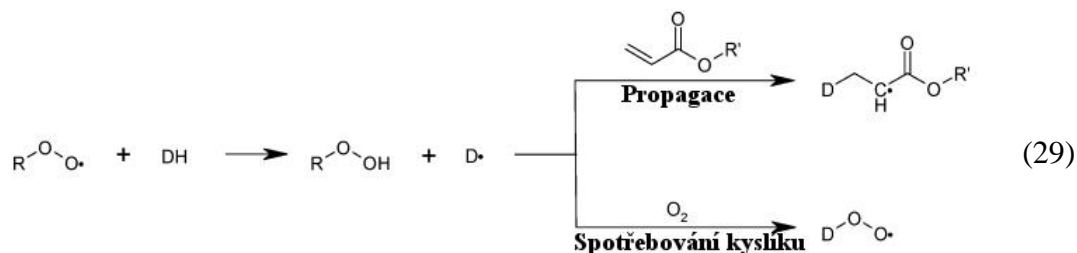
Variantou vyvinutou pro povrchové vytvrzování ve vysokorychlostním tisku je metoda, při které se na povrch barvy nanese nevytvrzovaná želatina, která obsahuje velké množství fotoiniciátoru. Ta zabraňuje přístupu vzdušného kyslíku a navíc slouží jako dodatečný zdroj fotoiniciátoru. [30]

Do této kategorie také spadá přidání vosků do vytvrzovací směsi, zvláště tam, kde je velký vliv difúze. Vosk, kterého se dávkuje až 10 hm. % [33], vyplave na hladinu a na povrchu vytvoří krustu, která brání přístupu kyslíku. Vliv přídavku je velký a lze jej srovnávat s použitím inertní atmosféry. [30] Má ale několik nevýhod. Lze jej využít jen do určitých teplot (nicméně existují i tepelně stálé varianty [34]). Použití vosku neovlivní již rozpuštěný kyslík, pouze brání difúzi dalšího kyslíku, proto polymerace začne až po spotřebování rozpuštěného kyslíku. Může být nutné dodatečné odstranění vrstvy vosku např. broušením či leštěním, což je komplikace navíc. [30][33] Nicméně firmy se snaží nedostatky vosků překlenout nabízením stále dokonalejších výrobků slibujících lepší tepelnou odolnost, či inertlaminární adhezi. [35] Vosk se nejčastěji používá u UV tvrditelných tiskařských barev. [33]

3.2 Chemické metody

Chemické metody se sestávají z úprav či nahrazení pryskyřic, monomerů či oligomerů za vhodnější a ze změn typu či dávkování fotoiniciátoru nebo volby některého z aditiv. Aditiva se dávkuje v menších množstvích, často do 5 hm. %. Většinou je lze přidávat bez úpravy složení směsi či technologie výroby a navíc nemají zásadnější vliv na mechanické vlastnosti výrobků, což je velké pozitivum.

Část aditiv (aminy, thioly, silany, atd.) funguje na stejném principu. [33] Jsou to donory vodíku (DH). Ty jsou schopné snadno odštěpit vodík, jenž se naváže na alkylperoxy radikál. Samotný alkylperoxy radikál nedokáže spustit polymeraci, naopak se účastní terminace. Takto již k terminaci nemůže dojít a nově vzniklý radikál ($D\cdot$) z původního H-donoru může posloužit jako iniciátor, nebo na sebe navázat další kyslík. Vše zobrazuje rovnice (29)[33]:



Vodík může poskytnout i samotný monomer a tím vykazovat podobné vlastnosti.

Některá aditiva fungují sama o sobě jako redukční činidla, která jsou do systému přidávána, aby přímo reagovala s peroxy radikály nebo molekulárním kyslíkem. Dvě nejvýznamnější třídy obsahují bor nebo fosfor, kdy během reakce působí jako redukční činidla a zvyšují své oxidační číslo.

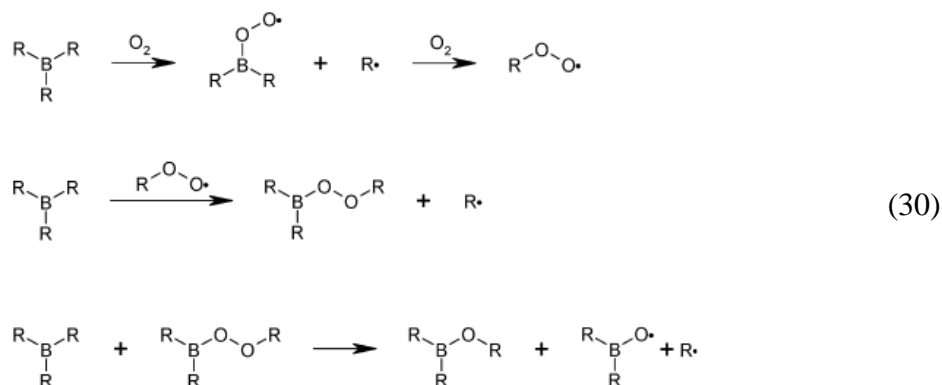
3.2.1 Aminy

Použití aminů při radikálové polymeraci nemusí být vázáno pouze na použití fotoiniciátoru typu II. Bylo objeveno, že potlačuje inhibici i jako aditivum ve spojitosti s fotoiniciátorem typu I. [33] Jako donory vodíku mohou být použity primární, sekundární i terciální aminy, ovšem terciální aminy jsou používány nejčastěji. Jsou nejreaktivnější a nejméně těkavé.

Bohužel použití aminů s sebou nese i negativní jevy, jako je žloutnutí či snížení odolnosti proti povětrnostním vlivům přítomností hydroperoxidů.

3.2.2 Borany

Borany jsou v základu sloučeniny boru a vodíku, které se používají jako radikálové iniciátory, jež mohou najít uplatnění i při vytvrzování záření. [35] Borany k iniciaci spotřebovávají kyslík, jakožto ko-iniciátor, což se jeví jako jednoduché řešení snížení koncentrace kyslíku při vytvrzování. Schéma reakce viz rovnice (30)[35]:

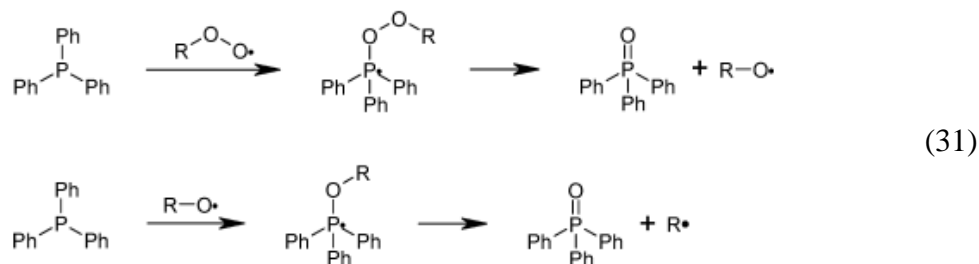


Nicméně testované sloučeniny nejsou stabilní a reagují předčasně, což je velký problém. Ve snaze zvýšit stabilitu byly testovány komplexy s aminy. Ty jsou stabilní a lze je i využít s iniciátory typu II. Také byly zkoumány komplexy s fosfity a imidazoly, jež se ukázaly být dobrými stabilizátory. [33]

Boron-aminové systémy jsou dále obecně označovány za použitelné v automobilovém průmyslu pro tvorbu povlaků za přístupu vzduchu. [33]

3.2.3 Fosfany a fosfity

Organické sloučeniny fosforu se při UV vytvrzování často používají jako fotoiniciátory ve formě oxidů acylfosfanu, nicméně mají využití i samotné fosfeny či fosfity. Jako příklad může posloužit reakce trifenylofosfanu, který za přítomnosti peroxy radikálů oxiduje za tvorby radikálů schopných podílet se na propagaci [36][37]:



Trifenylofosfan za pokojové teploty reaguje přímo se vzdušným kyslíkem poměrně neschopně, nicméně existuje celá řada kovových solí, jimiž lze reakce katalyzovat. [33]

Na zcela stejném principu fungují i fosfity, např. trifenylofosfit. Ten se mimo jiné často používá jako antioxidant. Trialkylfosfity jsou na druhou stranu reaktivnější, což znesnadňuje skladování, a navíc mohou nepříjemně zapáchat, proto je snaha tyto vlastnosti odstranit. Toho lze docílit například použitím aldehydů za vzniku aduktů s fosfity, které jsou stabilnější a nezapáchají. [38]

3.2.4 Použití vhodné výchozí směsi

Zvolením reaktivnějších látek s vyšší viskozitou a k nim ověřených fotoiniciátorů či jejich kombinace lze výrazně omezit vliv inhibice a v některých případech i dosáhnout přiměřeně vytvrzeného produktu. Na druhou stranu velká viskozita v mnohém omezuje možnosti nanášení směsi, a proto viskóznější pryskyřice často nelze volit. O vlivu viskozity a reaktivity více v kapitolách 2.6 a 2.7.

Variantou je zařazení pryskyřice zvyšující povrchovou tvrdost do výchozí směsi. Příkladem může být merkapto modifikovaná polyesterakrylátová pryskyřice s komerčním názvem Additol LED 01, jejímž přidáním se lze zbavit lepivého povrchu. Dávkuje se v nezanedbatelném množství – vzorové složení směsi obsahuje 65 % oligomeru, 10 % monomeru, 20 % této pryskyřice a 5 % fotoiniciátoru. [39] Spotřeba této pryskyřice tedy nebude při masové výrobě malá.

3.2.5 Zvýšení koncentrace fotoiniciátoru

Zvyšováním koncentrace fotoiniciátoru lze zvýšit stupeň konverze. Podobně jako u zvýšení intenzity záření dojde k navýšení počtu aktivních radikálů, které mohou překonat vliv kyslíku. Dávkování má ovšem své negativní důsledky, kdy vše podstatné je popsáno v kapitole 2.4 o vlivu fotoiniciátoru na inhibici.

3.2.6 Použití hybridních systémů

Radikálové reakce mají sice velkou reakční rychlost, jsou ale velmi náchylné vůči inhibici kyslíkem. U kationové polymerace k takovému jevu nedochází z důvodu jiného mechanismu reakce. Proto vznikly hybridní systémy, které mají obě kladné vlastnosti. Jako pryskyřice pro radikálovou polymeraci se používají akryláty, pro kationovou polymeraci epoxidy. Jako fotoiniciátory se používají látky, které jsou schopné vyvolat jak radikálovou tak kationovou polymeraci, např. hexafluorofosfátové soli. [30]

Během polymerace sice podléhá akrylátová pryskyřice inhibici, epoxidová pryskyřice ovšem začne tvrdnout, protože na ni kyslík nemá vliv. Tím dojde ke zvýšení viskozity, která omezí difúzi kyslíku, díky čemuž může být zahájena radikálová polymerace. Navíc kationtová polymerace je živá, může doběhnout i bez lampy, zatímco je radikálová polymerace dávno ukončena. U hybridních systémů tak byl pozorován vyšší stupeň vytvrzení a vyšší polymerační rychlost, než u samostatných radikálových systémů. [30]

3.3 Fotochemické metody

Fotochemické metody jsou založeny na produkci singletu kyslíkové molekuly $^1\text{O}_2$ pomocí fotosenzibilizátoru a jeho následné reakci s další látkou, jež vede k odstranění ze systému. [30] Do systému jsou přidány látky pohlcující světlo většinou na bázi organických barviv. Ty po ozáření přejdou do tripletového stavu a předají svoji energii molekule kyslíku v základním stavu, která přeje do singletového stavu. Singlet kyslíkové molekuly na rozdíl od neexcitovaného kyslíku nereaguje s radikály během polymerace, proto také obvykle nepůsobí jako inhibitor. [33] Kyslíkový singlet je také reaktivnější a více elektrofilní než kyslík v základním stavu, tj. nechá se zreagovat s další přidanou látkou k tomu určenou za vzniku hydroperoxidů, či endoperoxidů. [30] Jako příklad může posloužit první využití této metody: Vytvrzovací směs byla osvětlena viditelným světlem. Přidaná methylenová modř působila jako fotosenzibilizátor. Singlet kyslíku následně zreagoval s 1,3-difenyl-isobenzofuranem a byl odstraněn ze systému akrylamidové pryskyřice během 20 s. [33] Následně byl systém pomocí UV záření vytvrzen. Problémem nadále zůstávala difúze kyslíku do systému ze vzduchu. Metoda je ale dále vylepšována [30] a některé výsledky jsou porovnatelné s vytvrzováním v inertní atmosféře. [33] Problémem pro nasazení v průmyslu je silné zabarvení fotosenzibilizátorů, proto je nutné nalezení látek neovlivňujících, nebo alespoň minimálně ovlivňujících výslednou barvu výrobku.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Vytyčeným cílem diplomové práce bylo zjištění příčiny lepivosti povrchu vzorků, určení metody, díky které bude možné lepivost měřit, a konečně nalezení způsobu eliminace, či alespoň potlačení lepivosti u vzorků vytvrzovaných UV zářením. To vše pro dodané chemické materiály a za daných podmínek, kterými jsou přibližný rozsah vlnových délek UV záření a žádné dodatečné zahřívání během vytvrzování.

V rámci plnění daného cíle bylo prvním krokem ověření, že inhibice UV vytvrzování kyslíkem je důvodem nedoreagování povrchu, a následné studium tohoto jevu. Tomu se věnuje teoretická část této práce.

Následovala příprava vzorků a jejich analyzování několika metodami. Metoda měření lepivosti, která se ukázala nejvhodnější, posloužila pro výběr výchozí směsi vzorku, jenž nejméně podléhal inhibici kyslíkem. Tato vybraná výchozí směs byla dále v poslední části doplněna o aditiva používaná k zabránění inhibice na povrchu vzorku a vyrobené vzorky byly následně analyzovány.

5 MATERIÁLY A METODIKA

5.1 Použité materiály

Pro řešení diplomové práce byly dodány jeden oligomer, jeden monomeroligomer, dva monomery a fotoiniciátor. Jejich kombinováním byly připraveny vytvrzovací směsi. Dále byla použita dvě aditiva.

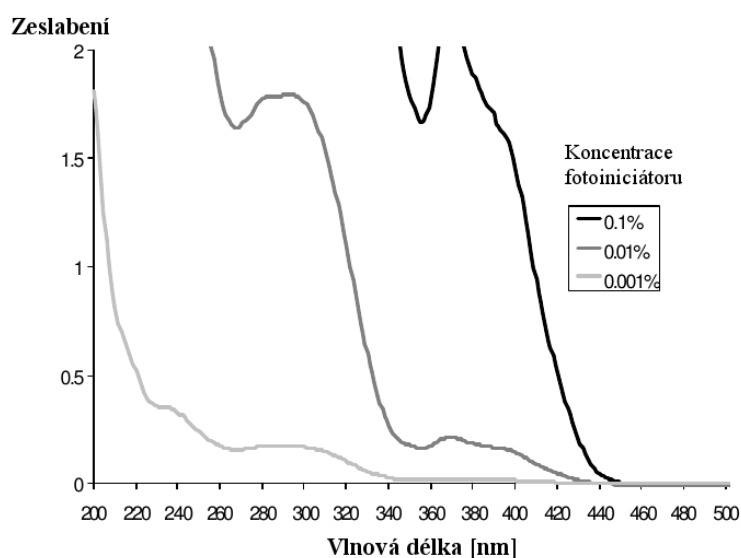
Oligomer I je dvojfunkční polyuretanový akrylát bez zabarvení. Jeho viskozita při 60 °C je 3102 mPa·s a hustota při 25 °C je 1,10 g·cm⁻³.

Monomeroligomer II je směs oligomeru a monomeru v hmotnostním obsahu 80 a 20 hm. %. Monomeroligomer je čtyřfunkční polyuretanový akrylát opět bez zabarvení. Jeho viskozita při 60 °C je 5000 mPa·s a hustota při 25 °C je 1,13 g·cm⁻³.

Monomer 1 je bezbarvý monofunkční akrylát. Je přidáván pro snížení viskozity, zvýšení adheze, odolnosti proti vodě a poškrábání. Viskozita při 25 °C je v rozmezí 15-25 mPa·s a hustota při stejné teplotě je 0,984 g·cm⁻³.

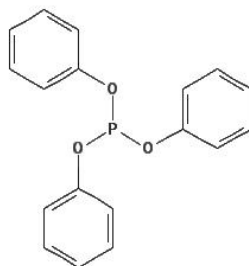
Monomer 2 je bezbarvá, nenasyčená, monofunkční sloučenina. Jeho viskozita při 25 °C je 12 mPa·s a hustota při téže teplotě je 1,14 g·cm⁻³.

Fotoiniciátor je ve formě žlutého prášku, který se řadí mezi radikálové fotoiniciátory prvního typu (viz 1.4.1 Fotoiniciátory pro radikálovou polymeraci). Tento fotoiniciátor absorbuje i UV záření blízké viditelnému světlu, viz (Graf 15).



Graf 15. Závislost zeslabení fotoiniciátoru na vlnové délce. [40]

První použité aditivum byl trifenylofosfit (Obr. 4). Je to za normálních podmínek žlutá kapalina o hustotě $1,184 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a viskozitě při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ je $2100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.



Obr. 4. Trifenylofosfit.

Druhým aditivem byl vosk zvláště vyráběný pro odstranění lepivosti povrchu. Použitý typ dle výrobce navíc zaručuje dobrou přilnavost mezi vrstvami navzájem. Je to za laboratorních podmínek bílá pevná látka. Jeho hustota při $40 \text{ }^\circ\text{C}$ je $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

5.2 Příprava vzorků

Nejprve byly vytvořeny zásobní směsi A, B a C navážením daného množství monomerů/oligomerů, viz (Tab. 6).

Tab. 6. Složení namíchaných směsí.

Název směsi	Použité chemikálie	Poměr [hm. %]
Směs A	Oligomer I + Monomer 1	50/50
Směs B	Monomeroligomer II + Monomer 2	50/12,5/37,5
Směs C	Monomeroligomer II	80/20

Po jejich navážení byla kádinka s chemikáliemi ručně promíchána, překryta alobalem a umístěna do sušárny vyhřáté na teplotu $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pro snížení viskozity kvůli snadnějšímu míchání. Průběžně byla budoucí směs ručně míchána, dokud se nestala homogenní.

Při výrobě vzorků byly jako podklad použity skleněné a plastové Petriho misky o průměru 5 cm a $6,5 \text{ cm}$. Pomocí směsné hustoty směsi bylo vypočítáno teoretické množství materiálu potřebné k tvorbě vzorků o tloušťce $2,5 \text{ mm}$, viz rovnice (32). Meniskus byl zanedbán.

$$m = \rho_s \cdot V = \rho \cdot t_L \cdot S = \rho \cdot t_L \cdot \frac{\pi d^2}{4} \quad (32)$$

Kde je ρ_s směsná hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], t_L tloušťka vzorku [cm] a d průměr Petriho misky [cm].

Předpřipravená směs byla nahřata na 60 °C a vypočítané množství bylo naváženo do Petriho misky.

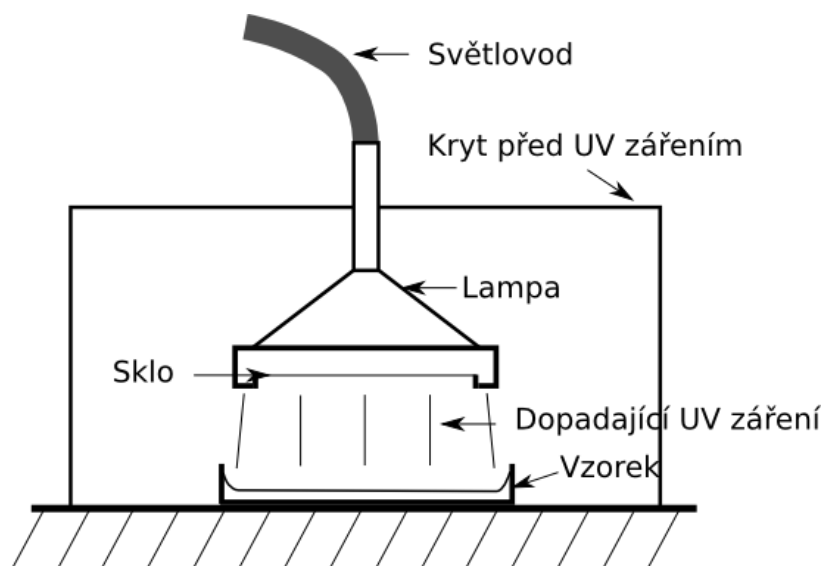
U vzorků, které byly doplněny o aditiva, tedy o průmyslově vyráběný vosk a trifenyfosfit byla tato v tomto okamžiku odvážena a přimíchána. V případě vosku byl tento před přimícháním roztaven zahříváním v sušárně za teploty 40 °C.

Tab. 7. Názvy vzorků a jejich obsah aditiv.

Název vzorku	Obsah vosku [hm. %]	Obsah trifenyfosfitu [hm. %]	Obsah fotoiniciátoru [hm. %]
A	0	0	0,5
B	0	0	0,5
C	0	0	0,5
A_f2,5	0	0	2,5
A_tff1	0	1	0,5
A_tff5	0	5	0,5
A_v0,5	0,5	0	0,5
A_v1,5	1,5	0	0,5
A_v10	10	0	0,5

Poté bylo přidáno 0,5 hm. % fotoiniciátoru (popř. 2,5 % u vzorku A_f2,5), který byl do nahřáté méně viskózní směsi ručně vmíchán. Při práci s fotoiniciátorem se vždy pracovalo v zatemněné místnosti.

Připravená směs byla bezodkladně vytvrzena. Vytvrzování bylo prováděno v ručně sestavené komoře pomocí UV lampy. Jako zdroj UV záření byla použita vodíková oblouková lampa Omnicure® S1000 o výkonu 100 W od výrobce Lumen Dynamics Group. Vzorek byl ozařován z horní strany z výšky 3 cm po dobu 5-ti minut. UV záření produkované lampou bylo v rozmezí 320 – 500 nm o výstupní intenzitě ze světlovodu 10,0 W/cm². Tato hodnota byla ověřována pomocí radiometru OmniCure® S2000 UV Radiometr. Uspořádání během vytvrzování shrnuje (Obr. 5).



Obr. 5. Schéma uspořádání během vytvrzování.

Vytvrzené vzorky byly zabaleny do alobalu a uschovány do skříně. Následně byly analyzovány nejpozději do 24 h.

Pro analýzu směsi pomocí DSC bylo do menší kádinky s malým množstvím nahřáté směsi o hmotnosti přibližně stejné jako pro výrobu standardních vzorků pečlivě vmícháno 0,5 hm % fotoiniciátoru. Kádinka byla zabalena do alobalu a uschována do skříně, přičemž z ní byla dávkována směs do pánviček používaných v DSC. Zásobní směs byla spotřebována tentýž den.

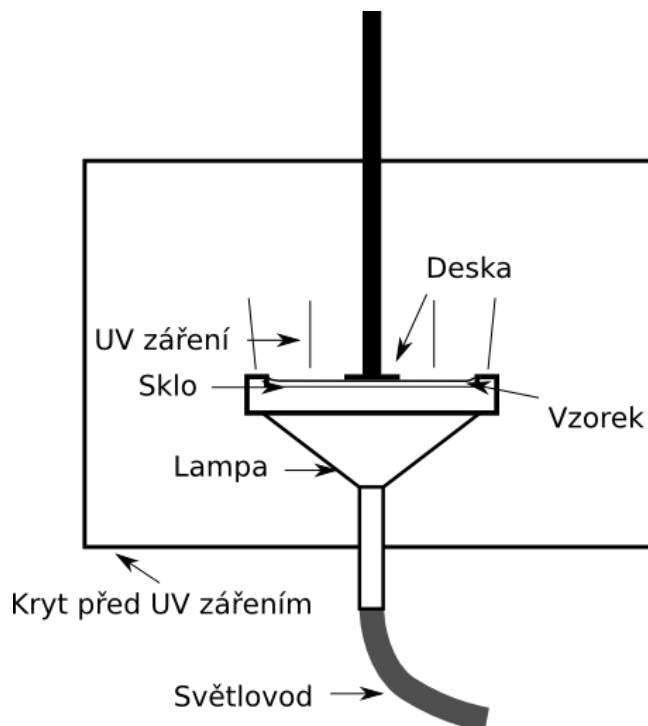
Při přípravě vzorků pro reologická měření se navázilo požadované množství nahřáté směsi, vmíchal se do ní fotoiniciátor a takto připravená vytvrzovací směs byla uschována v kádince obalené alobalem do použití, které následovalo po výrobě.

5.3 Měření reologických vlastností

Pro měření reologických vlastností byl použit rotační viskozimetr Anton – Paar MCR 502 s geometrií typu deska – deska (PP 25). K ovládání viskozimetru a vyhodnocování dat byl použit software RheoPlus 32 verze 3.61. K němu byla připojena cela pro vyhodnocování reologických vlastností během osvitů vzorku UV zářením. Jako zdroj UV záření byla použita stejná lampa jako při výrobě vzorků, intenzita ozařování se měnila. Teplota byla nastavena na 25 °C.

Vzorek s fotoiniciátorem byl navážen tak, aby přímo na skle UV lampy vytvořil vrstvu 1 mm silnou. Vzorek byl tedy ozařován zespodu, viz (Obr. 6).

Měření bylo prováděno v oscilačním módu za využití metody Amplitudesweep, která představuje standard pro měření závislosti modulu na deformaci při frekvenci oscilace $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 6. Uspořádání soustavy při měření reologických vlastností.

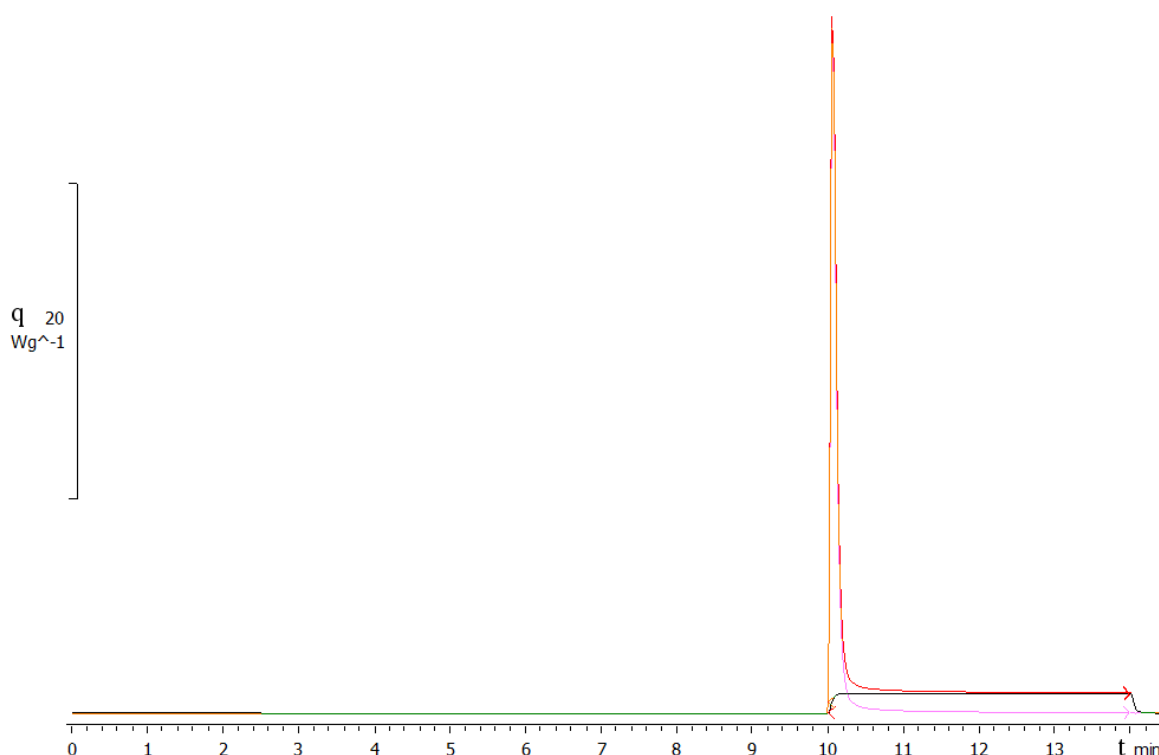
5.4 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro měření byl použit diferenční snímací kalorimetr od výrobce Mettler Toledo, typ SMP/PF7548/MET/400W. Pro osvit byla použita UV lampa Hamamatsu typ L9588-01. Lampa byla opatřena filtrem pro rozmezí 320-400 nm.

K měření se používaly hliníkové pánvičky, do kterých byla dávkována předpřipravená směs o hmotnosti v rozmezí 8,5 – 9,5 mg. Pro měření i vyhodnocování dat byl použit STARe Software. Byly použity dvě metody měření při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (obě isothermální). Při první metodě je vzorek deset minut ponechán v inertní atmosféře (z důvodu odstranění nadifundovaného kyslíku), použitý plyn je dusík, průtok $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Následně byl vzorek 4 minuty ozařován UV zářením o intenzitě 10 %, což po přepočtu odpovídá $145 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. [41] Při druhé metodě byl vzorek (z důvodu pozdějšího snadnějšího vyhodnocování) ponechán 10 minut v běžné atmosféře vzduchu. Následně byl po 4 minuty také vystaven záření o intenzitě $145 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Samotné měření probíhalo následovně: V inertní atmosféře byl vytvrzen první vzorek bez referenčního protějšku. Druhý vzorek byl již monitorován, přičemž první vytvrzený vzorek sloužil jako referenční. Nakonec byly oba, nyní již vytvrzené vzorky změřeny společně, pro získání „blank“ křivky. Následovalo měření třetího vzorku proti referenčnímu, atd.

Vyhodnocování probíhalo přímo v STARe Software. Od křivky vzorku, která je v (Graf 16) vykreslena červeně se odečetla blank křivka, která je zobrazena černě. Plocha pod blank křivkou odpovídá teplu dodanému vzorku UV lampou, které je nutno odečíst. Z rozdílu křivek vznikla křivka růžová.



Graf 16. Závislost tepelného toku nevytvrzeného a vytvrzeného vzorku na čase. Měřeno pomocí DSC.

Integrací takto korigovaného tepelného toku v časových mezích 10 – 14 min bylo získáno celkové reakční teplo resp. entalpie, viz rovnice (25).

5.5 Infračervená spektroskopie

K měření byl použit FT-IR spektrometr Nicolet 6700, měření probíhalo metodou zeslabeného totálního odrazu, přičemž byl použit diamantový krystal. K práci se spektrometrem a se samotnými spektry byl použit program Omnic, v němž byla zvolena metoda měření MIR-ATR Diamond v rozsahu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Rozlišení bylo 4 cm^{-1} a počet snímků 64.

Vzorek byl vždy vypreparován z Petriho misky, načež na něm bylo změřeno na pěti různých místech spektrum. Těsně před samotným měřením bylo vždy odečteno pozadí. Po změření vzorků byl krystal důkladně očištěn toluenem a následně osušen.

Pomocí programu TQ Analyst9 byla ze změřených spekter odečtena velikost pásu pro 810 cm^{-1} , který je charakteristický pro twisting akrylátové $\text{CH}=\text{CH}_2$ vazby. [21][33][42] Zároveň byla odečtena velikost pásu pro 1525 cm^{-1} , který odpovídá vazbě dusíku v polyuretanu.

Naměřené hodnoty byly exportovány do softwaru LibreOffice Calc, kde byly následně zpracovávány. Pro výpočet konverze byl využit v podobných případech často využívaný vztah: [17][19][21-22][33]

$$\alpha(t) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \quad (33)$$

Kde je A_0 absorbance v čase vytvrzování $t = 0$, resp. v našem případě absorbance nevytvrzené pryskyřice a A_t je absorbance v čase vytvrzování t . Vzorec vychází z představy nejvyššího množství dvojných vazeb na začátku vytvrzování, přičemž se dvojně vazby spotřebovávají na síťování a tím klesá jejich absorbance.

Tento vzorec lze použít pro průběžný výpočet stupně vytvrzení během procesu vytvrzování, čímž lze získat závislost stupně vytvrzení na době osvitů. V našem případě je vzorek změřen až po vystavení UV záření, takže A_t je potom absorbance měřeného vzorku a dále pak jelikož vzorek není měřen transmisně (jako u RTIR), nebo není nakápnutý na krystal a poté vytvrzen a zároveň měřen, což zajišťuje vždy stejný přítlak (jako u ATR RTIR) je nutné korigovat různou sílu přítlaku, kterou je vzorek přitlačen na krystal. Kvalita kontaktu vzorku s krystalem ovlivňuje měření, přičemž sice je pomocí závitů vzorek přitlačen na plochu krystalu, nejsou však zaručeny vždy stejné podmínky.

Korekce byla provedena dosazováním podílů absorbancí pásů pro 810 cm^{-1} a 1525 cm^{-1} z jednoho spektra, do vzorce (33) místo samotných absorbancí. Pás 1525 cm^{-1} , jež se dobře odečítá a příliš se nemění, je tu použit jako referenční pás. Rovnice (33) tedy nabývá tvaru:

$$\alpha(t) = \frac{\frac{A_0(810\text{cm}^{-1})}{A_0(1525\text{cm}^{-1})} - \frac{A_t(810\text{cm}^{-1})}{A_t(1525\text{cm}^{-1})}}{\frac{A_0(810\text{cm}^{-1})}{A_0(1525\text{cm}^{-1})}} \cdot 100 \quad (34)$$

Pomocí tohoto vzorce za výpočtů z výšek a ploch pásů byly zpracovány všechny vzorky.

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Příprava vzorku

V průmyslovém využití mají povlaky vyráběné technologií UV vytvrzování tloušťku do 50 μm [19][33] a jen při ojedinělých využitích vyšší než 100 μm . [33] Snaha o vytvoření tenčích vrstev ale vedla k celé řadě problémů. Fotoiniciátor musel být předem nadávkován do zásobního roztoku, protože ho přímo dávkovat do vzorku, vzhledem k malé hmotnosti, nešlo. Vyskytly se problémy s tvrdnutím tak tenkých vrstev, vizuální kontrola byla krajně obtížná. Především byl nicméně problém přímo ve vytvoření natolik tenké rovnoměrné vrstvy a to vzhledem k viskozitě směsí.

Proto byla zvolena tloušťka 2,5 mm. Pryskyřice se tak jednoduše dávkovala, vzorky byly dobře proreagované a snadno se pohledem, či Finger tack testem kontrolovaly. Vliv přítomnosti kyslíku se projevoval na povrchu vzorku nedoreagováním, čili lepivostí, a proto mohl být i nadále zkoumán. Volba větší tloušťky vzorku umožnila dávkovat fotoiniciátor přímo do vzorku a tak odpadly starosti s manipulací se zásobním roztokem citlivým na světlo. Silný vzorek se navíc poměrně dobře odlupoval z Petriho misky.

6.2 Metody měření

6.2.1 Rotační viskozimetr

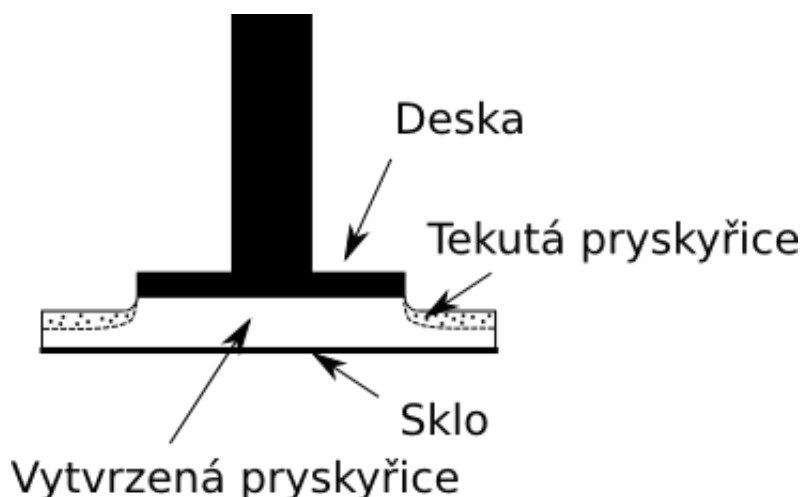
Měření rotačním viskozimetrem se ukázalo jako nevhodné pro studování procesu vytvrzování radikálové polymerace. Nicméně samotné pokusy poskytly několik zajímavých informací. Maximálně několik vteřin po spuštění experimentu totiž došlo k pevnému spojení desky s vytvrzeným materiálem a experiment tak musel být ukončen, aniž by byla získána nějaká data. Ukázalo se tedy, že je radikálová reakce velice rychlá. Dokonce ani snížení intenzity osvětlení na minimální dostupnou hodnotu na situaci nic nezměnilo. Spojení desky se vzorkem, byť se deska jen lehce dotýkala hladiny, bylo natolik pevné, že vzorek musel být ponořen do toluenu pro snadnější oddělení. Vše ilustruje (Obr. 7).

Velice výrazný byl rozdíl mezi vytvrzením vzorku na dně a na povrchu. To je zapříčiněno použitím dolního osvětlení. Dolní vrstvy jsou snadno vytvrzeny, zatímco horní vrstvy jsou ovlivněny přítomným kyslíkem a proto zde k vytvrzení nedošlo. Během reakce mohl kyslík dále difundovat z atmosféry do vzorku a tím inhibovat reakci. Navíc zde může hrát výraznou roli fakt, že záření nadále proniká přes již vytvrzený vzorek, který do jisté míry

může fungovat jako filtr. Proto je takový rozdíl mezi horním osvitem použitým při výrobě vzorku vedoucím k plnému vytvrzení pouze s nedoreagovaným lepivým povrchem, kde je UV záření nejprve vystaven problematický povrch a dolním osvitem. Z toho také vyplývá, že celkový čas osvitu 5 minut při přípravě vzorku je zejména nutný kvůli vytvrzení povrchu, protože směs, jež není ovlivněna kyslíkem je schopná konverze v mnohem kratším čase.

Výrazný rozdíl ve vytvrzení je také mezi různými místy na povrchu vzorku. Vzorek je plošně na povrchu tekutý, pouze pod deskou rotačního viskozimetru je vytvrzený. Deska totiž brání difúzi kyslíku do vzorku a tím umožní plné vytvrzení vzorku.

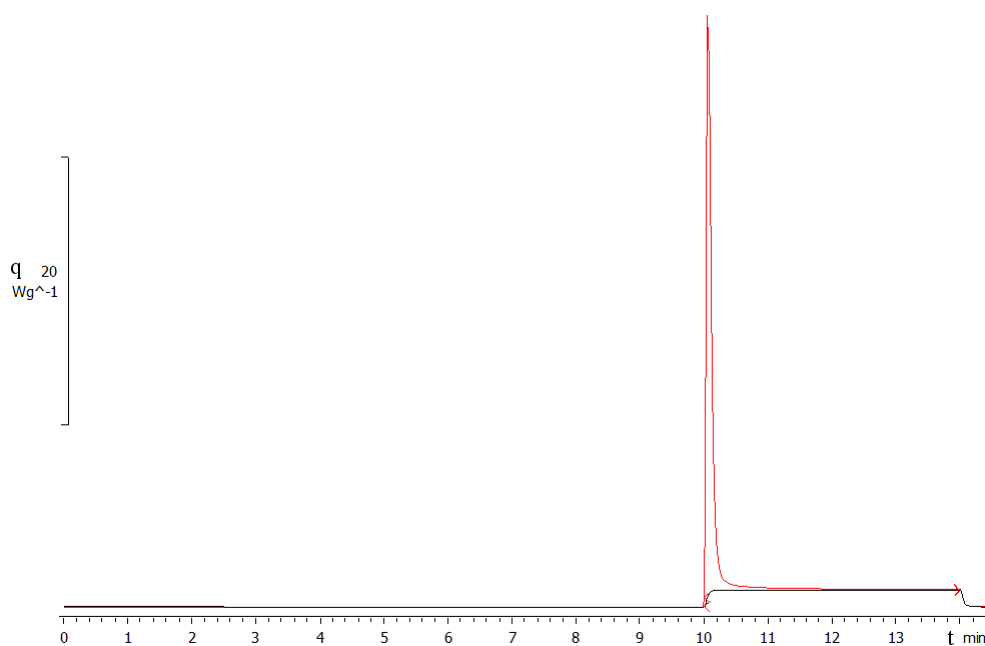
Interpretace pozorovaných jevů tedy odpovídá vlivu kyslíku jako inhibitoru radikálové polymerace.



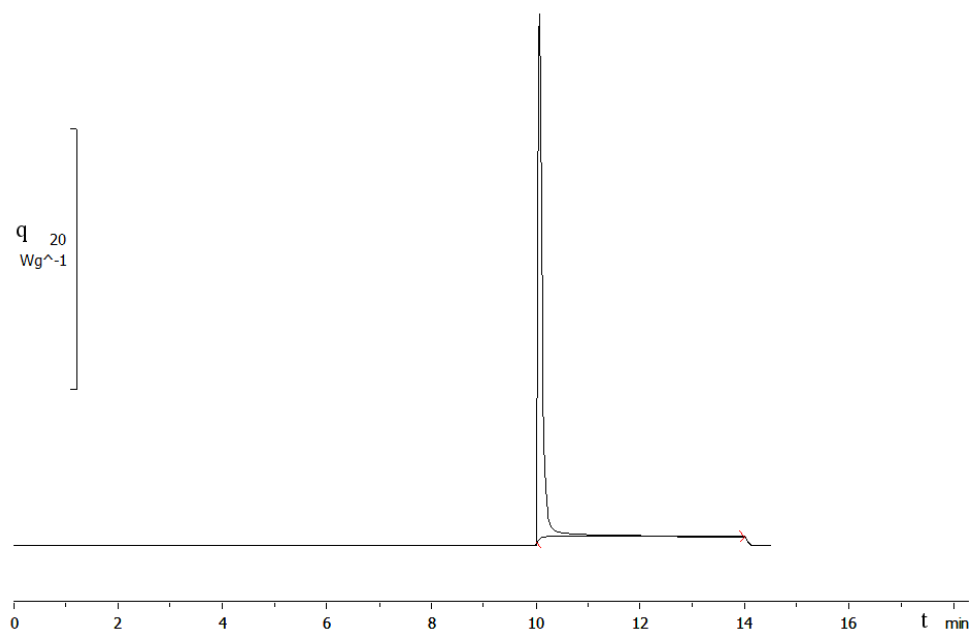
Obr. 7. Detail vytvrzování pryskyřice na rotačním viskozimetru.

6.2.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

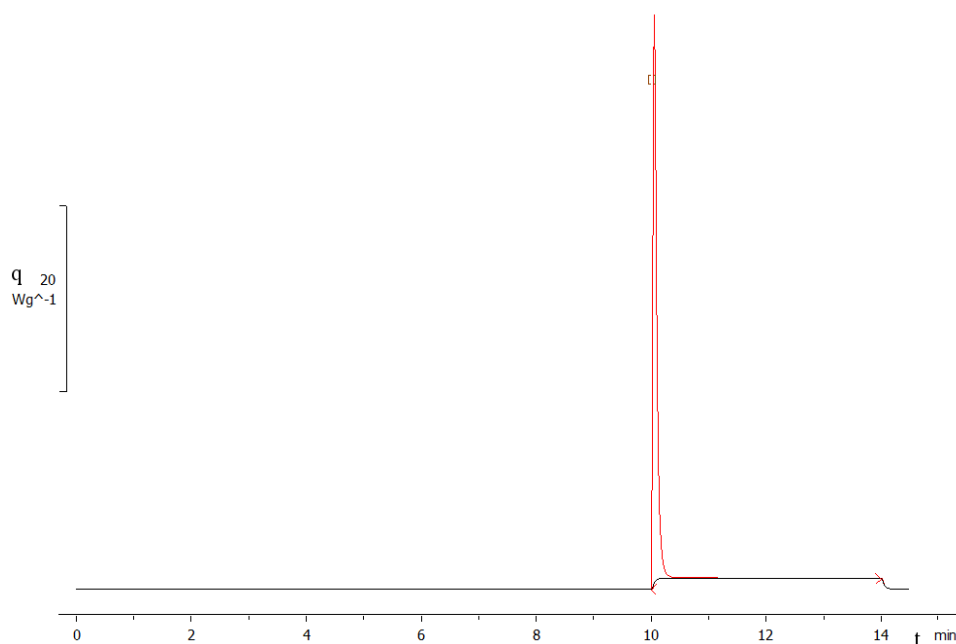
Ze tří následujících grafů (Graf 17, Graf 18, Graf 19), které byly změřeny pro různé směsi s různým obsahem iniciátoru a za přítomnosti i nepřítomnosti inertního plynu, je patrné, že byl průběh vytvrzování ve všech případech prakticky totožný a lišil se jen velikostí tepelného toku.



Graf 17. Závislost tepelného toku vzorku směsi A na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 2,5 hm. %, měřeno v přítomnosti kyslíku pomocí DSC.



Graf 18. Závislost tepelného toku vzorku směsi A na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 0,5 hm. %, měřeno v přítomnosti dusíku pomocí DSC.



Graf 19. Závislost tepelného toku vzorku směsi B na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 0,5 hm. %, měřeno v přítomnosti kyslíku pomocí DSC.

Z grafů je dobře patrný rychlý průběh vytvrzování, které začalo bezprostředně po vystavení vzorku UV záření. To odpovídá pozorování získanému při použití rotačního viskozimetru.

V (Tab. 8) je přehled vypočítaných hodnot entalpie pro všechny vzorky. Ze vzorků nelze vyvodit žádný trend. Nelze pozorovat vyšší hodnoty entalpie pro vzorky vytvrzené v atmosféře dusíku, jak je tomu v několika pracích [21][33][43] a jak bylo odhadováno.

Opačné výsledky než v předchozích člancích, tj. vyšší hodnoty entalpie pro vzorky vytvrzené na vzduchu byly naměřeny v článku [24], přičemž se rozdíl se zvyšující navázkou stíral. V tomto článku byly k rozlišení použity jiné ukazatele, např. peak maximum, což je čas v sekundách, za který nastane maximum tepelného toku po začátku osvit. Při orientačním vyhodnocení testovaných směsí se ale tato metoda ukázala také být neprůkaznou, a hodnoty entalpie získané měřením vzorků nesledují ani tento trend. Pro úplnost je nutno dodat, že se všechny zmíněné články zabývají stejným typem látek a že se v člancích orientovaných na toto téma používala za referenční vzorek vždy prázdná pánvička, nicméně použití vytvrzeného vzorku jako referenčního metodicky není chybným krokem.

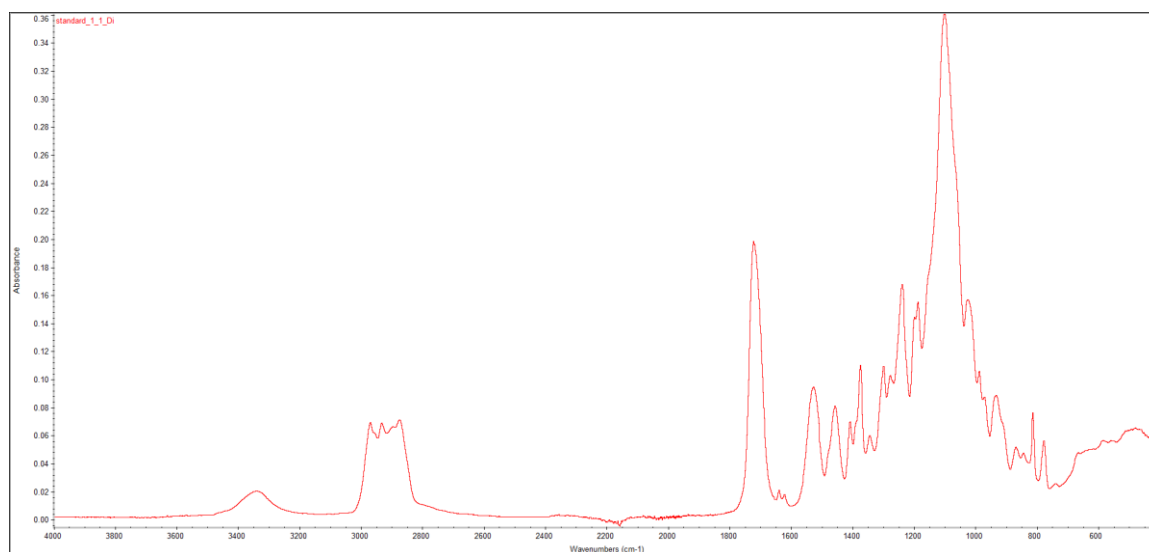
Vzhledem k výše jmenovaným skutečnostem bylo od použití diferenciální snímací kaloriemie, jakožto ukazatele stupně vytvrzení, upuštěno.

Tab. 8. Přehled hodnot entalpie pro všechny vzorky změřená pomocí DSC.

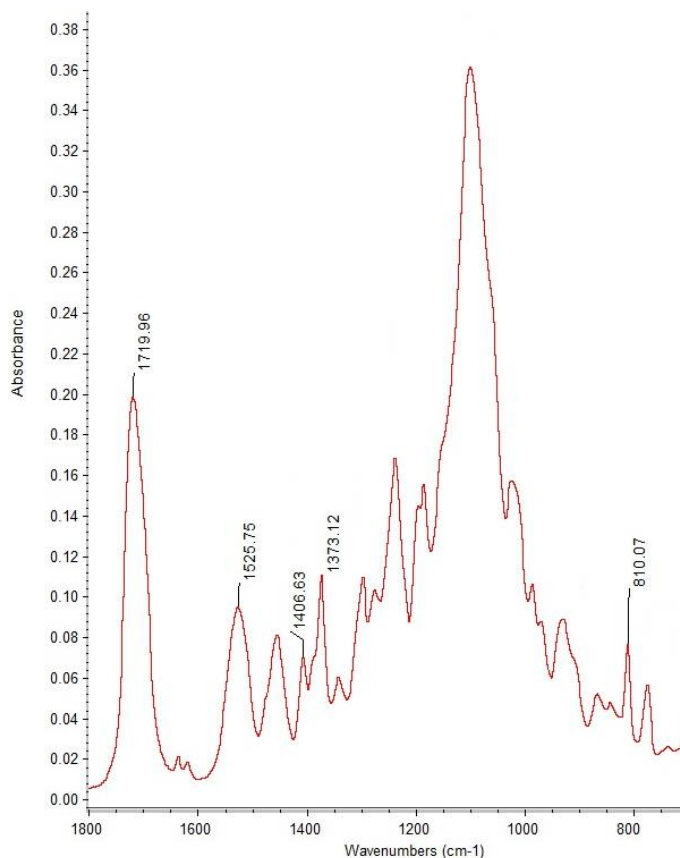
Název vzorku	Plyn	Množství fotoin. [hm. %]	Entalpie [Jg ⁻¹]
A_1	Dusík	0,5	-228
A_2	Kyslík	0,5	-232
A_f2,5_1	Dusík	2,5	-223
A_f2,5_2	Kyslík	2,5	-238
B_1	Dusík	0,5	-296
B_2	kyslík	0,5	-290

6.2.3 Infračervená spektroskopie

Celé naměřené spektrum vzorku A zobrazuje (Graf 20). Jeho část poté zobrazuje (Graf 21).



Graf 20. IR Spektrum vzorku A. Měřeno metodou MIR-ATR.



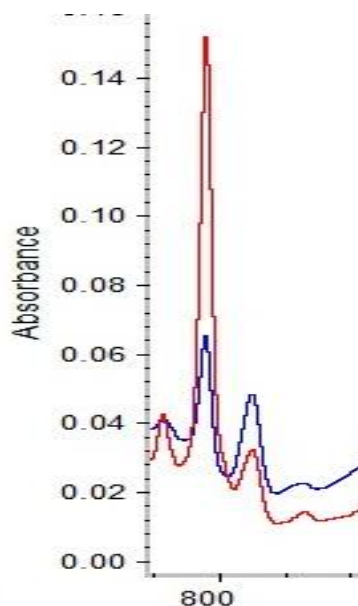
Graf 21. Část IR spektra vzorku A. Měřeno metodou MIR-ATR.

Pásky na 810 cm^{-1} a 1407 cm^{-1} jsou charakteristické pro dvojnou vazbu akrylátové skupiny, pás na 810 cm^{-1} byl vybrán k měření. Pás pro 1373 cm^{-1} charakteristický pro CH_3 skupinu, byl zvažován jako referenční, nicméně se ukázal jako nevhodný z důvodu přílišné změny tvaru při měření různých vzorků. Pás na 1526 cm^{-1} charakteristický pro vazbu dusíku v uretanech byl použit jako referenční. Pás na 1720 cm^{-1} je charakteristický pro karbonylovou skupinu.

Z (Tab. 1) a příslušného (Graf 22) je patrný naměřený úbytek akrylátových dvojných vazeb, které jsou spotřebovávány na síťování. To odpovídá předpokladům.

Tab. 9. Plocha a výška pásu akrylátové dvojně vazby vzorku 1 pro směs A.

Název	Plocha pásu 810 cm^{-1}	Výška pásu 810 cm^{-1}
A – nevytvrzený	1,245	0,129
A_1_1	0,399	0,042



Graf 22. Úbytek
pásu 810 cm^{-1}
adekvátní datům
v Tab. 9.

Vypočítaný průměrný stupeň konverze vzorku A a další zprůměrované údaje získané z dvaceti pěti měření udává (Tab. 10).

Tab. 10. Vyhodnocená data pro vzorek A.

Název vzorku	Kon. z S	Kon. z h	$\widehat{\sigma}_{\bar{\mu}}(\text{k.h.})$	Korig. Kon. z S	Korig. Kon. z h	$\widehat{\sigma}_{\bar{\mu}}(\text{k.k.h.})$
A	75,9	75,6	0,7	87,9	87,5	0,4

V (Tab. 10) je zkratkou „Kon.“ myšlena konverze počítaná dle rovnice (33), zkratka „Korig. kon.“ potom označuje konverzi vztaženou k referenčnímu píku, viz rovnice (34). $\widehat{\sigma}_{\bar{\mu}}(\text{k.h.})$ je směrodatná odchylka aritmetického průměru pro konverzi počítanou z výšky píku, $\widehat{\sigma}_{\bar{\mu}}(\text{k.k.h.})$ je směrodatná odchylka aritmetického průměru pro korigovanou konverzi počítanou z výšky píku.

Spektra směsí se navzájem liší. Dochází i k lehkému posouvání pásu akrylátové dvojné vazby. U měření plochy pásu je ale důležité přesné vytyčení plochy pásu. TQ Analyst 9, software ve kterém byla data vyhodnocena, dokáže přesně určit maximum ve zvoleném úseku, ale neumí měnit ručně nastavený úsek adekvátně k drobným změnám každému

spektru, což může vést k nepřesnostem v měření plochy pásů. Z tohoto důvodu bude nadále vycházeno z výšky a vše bude označováno prostým slovem „konverze“ či „korig. konverze“. Nicméně i přesto se v drtivé většině případů výsledky vycházející z plochy a výšky pásů liší maximálně v řádu jednotek.

Z tabulky je patrné, že se konverze a korigovaná konverze značně velikostně liší. Korigovaná konverze má také ve všech naměřených případech výrazně menší rozptyl. Nicméně obě hodnoty konverze i korig. konverze plně neodpovídají realitě, protože vzorek vykazující povrchový stupeň konverze blíží se 80 % by již neměl být lepkavý [17][19], avšak vizuálně a pohmatem byla lepkavost prokázána.

Ač možná vypočítané hodnoty přesně neodpovídají reálnému stupni vytvrzení, stále lze tyto údaje použít k porovnávání vzorků mezi sebou. Hodnota korigované konverze narušila od prosté konverze dobře odpovídala pozorovaným změnám v lepkavosti vzorků, a proto byla použita jako kritérium pro posouzení lepkavosti povrchu, resp. stupně povrchového vytvrzení.

(Tab. 11) je přehledem průměrů všech klíčových dat. Chyby byly vypočítány pomocí Gaussova zákona přenosu chyb.

Tab. 11. Přehled výšek pásů, vypočítané konverze a korigované konverze pro všechny vzorky.

Název vzorku	Výška pásu 810cm ⁻¹	Kon. z h	korig. kon. z h
A	0,031	75,6 ± 0,7	87,5 ± 0,1
A_f2,5	0,030	75,0 ± 3,0	87,0 ± 2,0
B	0,027	82,0 ± 5,0	57,0 ± 6,0
C	0,092	20,9 ± 0,5	26,9 ± 0,2
A_tff1	0,065	50,0 ± 2,0	68,4 ± 0,7
A_tff5	0,068	47,0 ± 1,7	61,0 ± 0,7
A_v0,5	0,055	58,0 ± 4,0	69,0 ± 1,6
A_v1,5	0,053	59,0 ± 5,0	76,0 ± 1,8
A_v10	0,027	79,0 ± 3,0	82,0 ± 1,5

6.3 Analýza vzorků

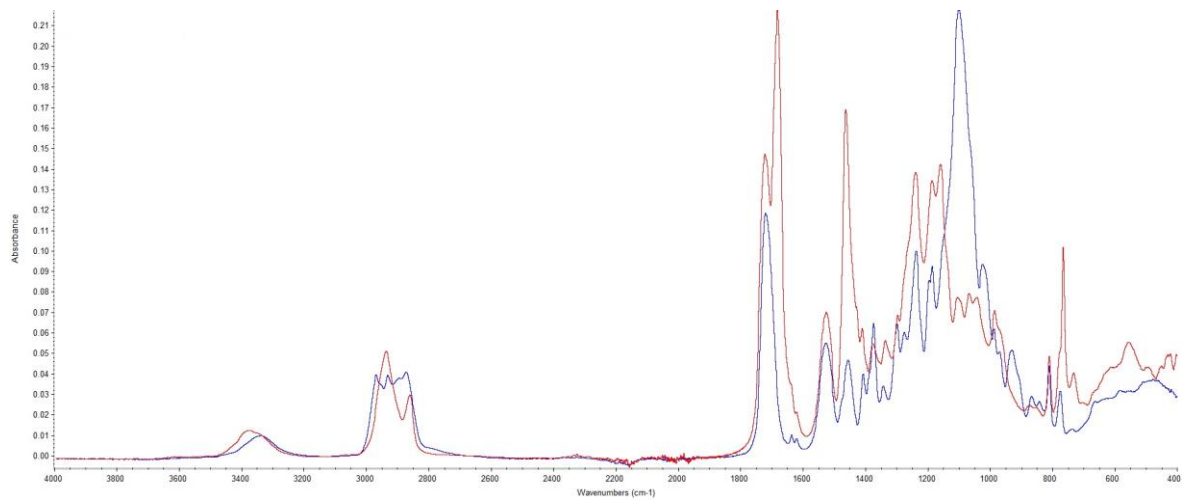
6.3.1 Vliv výběru vstupních surovin

Naměřená spektra vzorků A a B zobrazuje (Graf 23). Mezi stupněm vytvrzení jednotlivých směsí byl znatelný rozdíl. Směs A byla v celém objemu dobře vytvrzená a na povrchu lehce lepkavá. Směs B byla také plně vytvrzená, nicméně povrch byl znatelně více nedoreagovaný. Směs C byla vytvrzená znatelně nejméně a to nejen na povrchu; pevná, ale měkká hmota vzorku doslova plavala v nedoreagované pryskyřici. Směs C měla přitom ze všech směsí nejvyšší viskozitu, tedy byla nejméně náchylná k difúzi kyslíku do vzorku. Rozdíl ve stupních konverze bude patrně výsledkem různé reaktivity vstupních surovin.

Vliv výběru pryskyřice měl vliv i na konkrétní podobu vzorku. Vzorky směsi A měly rovný povrch a minimum bublin. Vzorky směsi B měly sice minimum bublin, ale nerovný povrch. Vzorky směsi C obsahovaly velké množství bublin, které při přípravě nebylo možné odstranit.

Výsledky vypočítané korig. konverze pro typy směsí A,B a C zobrazuje (

Tab. 12).



Graf 23. Porovnání IR spekter směsí A a B. Měřeno metodou MIR-ATR. Červená – směs A, modrá – směs B.

Tab. 12. Korigovaná konverze pro různé typy směsí.

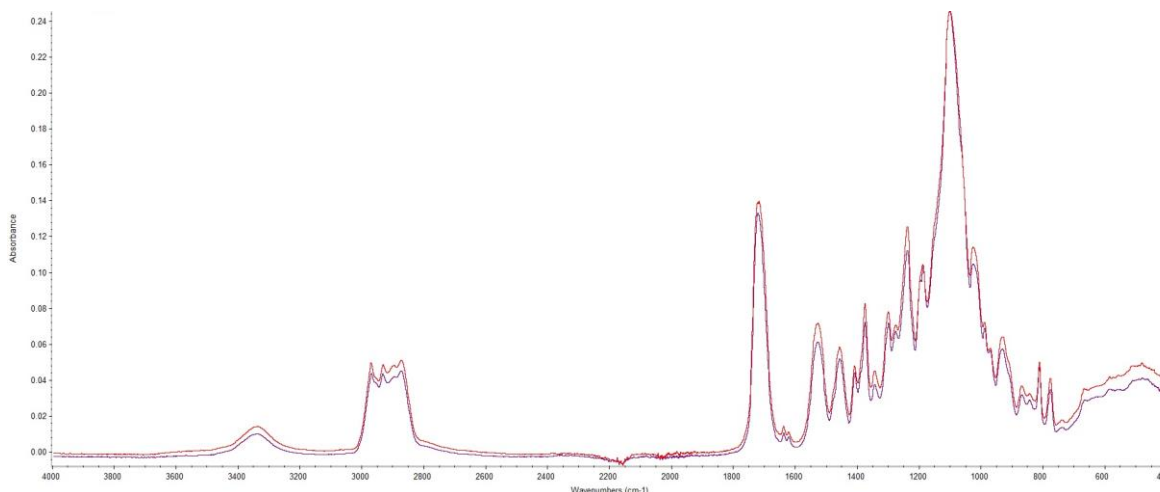
Název vzorku	korig. konverze [%]
A	87
B	57
C	27

6.3.2 Vliv zvýšení koncentrace fotoiniciátoru

Bylo testováno zvýšení koncentrace fotoiniciátoru za účelem zvýšení stupně vytvrzení povrchu výrobku. Jak je vidět v (Tab. 13), stupeň vytvrzení se přidavkem fotoiniciátoru nezměnil. Jediným vizuálním projevem bylo výraznější zabarvení vzorku vlivem vyšší koncentrace žlutého iniciátoru. Zdá se, že buď došlo k malé změně, která se při měření neprojevila, nebo za daných podmínek nebylo navýšení koncentrace dostačující ke zvýšení stupně konverze. Nejvyšší rozdíly jsou patrné při změnách nižších koncentrací, např. z 0,15 hm. % na 0,5 hm. % [17] a z tohoto pohledu nemusí být měřená změna ze standardního dávkování 0,5 hm. % na 2,5% výraznější změnou. Použitý fotoiniciátor je ovšem citlivý na dávkování, proto nebylo vhodné testování vyšších koncentrací.

Tab. 13. Korigovaná konverze pro dvě různé koncentrace fotoiniciátoru.

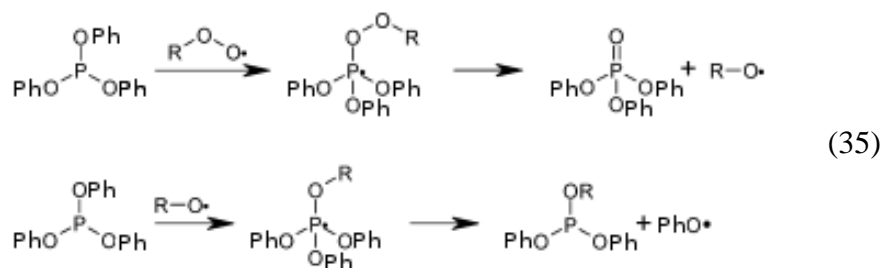
Název vzorku	korig. konverze [%]
A	87
A_f2,5	87



Graf 24. Porovnání IR spekter směsí A s různými koncentracemi fotoiniciátoru.. Měřeno metodou MIR-ATR. Červená – $w(f)=2,5\%$, modrá – $w(f)=0,5\%$.

6.3.3 Vliv přidavku trifenylofosfitu

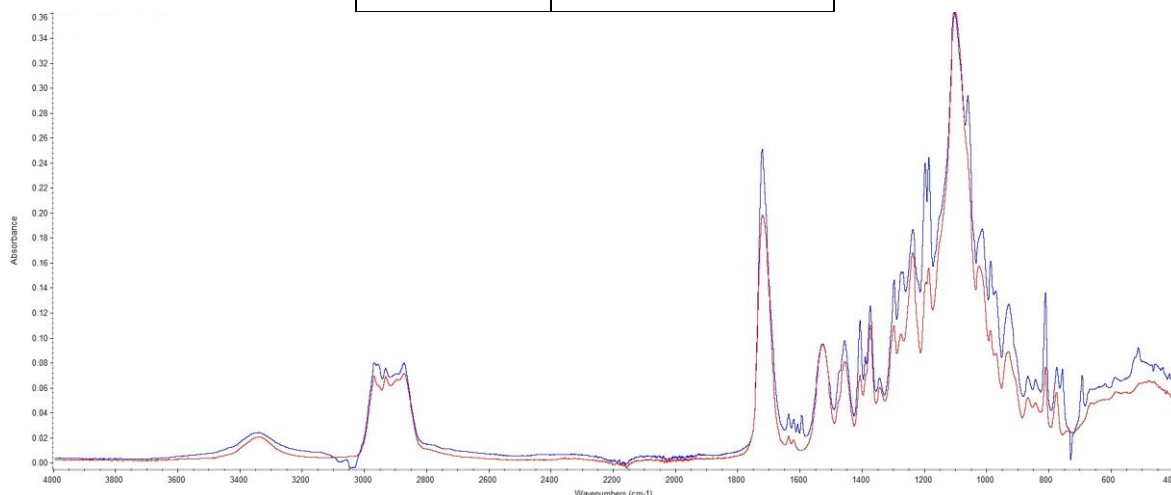
Trifenylofosfit byl do vzorku přidán, aby plnil funkci tzv. „oxygen scavengeru“, a reagoval s peroxyradikály ve snaze jim zabránit v terminaci reakce. Měl by fungovat na stejném principu jako trifenylofosfan[33], jehož účinnost byla prokázána[24]. Mechanismus působení je patrný z rovnice (35).



Z (Tab. 14) je patrné, že přidavek trifenylofosfitu stupeň konverze nezvýšil, naopak se projevilo negativně. Vyšší koncentrace aditiva vedla k nižšímu stupni vytvrzení. To naznačuje, že během procesu převládá negativní aspekt, který má výraznější vliv, než potenciální přínos trifenylofosfitu. Reakci by v negativním smyslu mohl ovlivnit např. pohlcováním UV záření v rozmezí 300-500 nm a tím snižovat účinnost fotoiniciátoru. Nicméně nebylo změněno spektrum trifenylofosfitu v tomto měření, takže toto tvrzení nelze potvrdit. I přes pohlcování peroxyradikálů stále docházelo k difúzi kyslíku do vzorku, což má samo o sobě vliv na stupeň konverze. Také je otázkou, jak rychle dojde ke spotřebování trifenylofosfitu, který je důležitý po celou dobu procesu vytvrzování. Negativní ovlivnění vlivem špatného rozmíchání a nahromadění na povrchu je z důvodu nejvyšší hustoty spíše nepravděpodobné.

Tab. 14. Korigovaná konverze pro vzorky s přidavem trifenylofosfitu.

Název vzorku	korig. konverze [%]
A	87
A_tff1	68
A_tff5	61



Graf 25. IR spektrum čisté směsi A (červená křivka) a směsi s přidavkem 5-ti hm. % trifenylofosfitu (modrá křivka). Měřeno metodou MIR-ATR.

6.3.4 Vliv přidavku vosku

Vosk byl do vytvrzovací směsi přidán, aby plnil funkci bariéry bránící přístupu kyslíku a tím napomohl zvýšit stupeň konverze. Naměřené výsledky shrnuje (Tab. 15). Podle nich nelze usuzovat na žádný kladný efekt přidavku vosku, naopak stupeň konverze u vzorků s aditivem je nižší. Se zvyšujícím se množstvím přidavku vosku nicméně rostl stupeň konverze. Navíc u vzorku s nejvyšší koncentrací vosku byla pozorována výborná adheze vzorku k Petriho misce a povrch byl naomak spíše mastný.

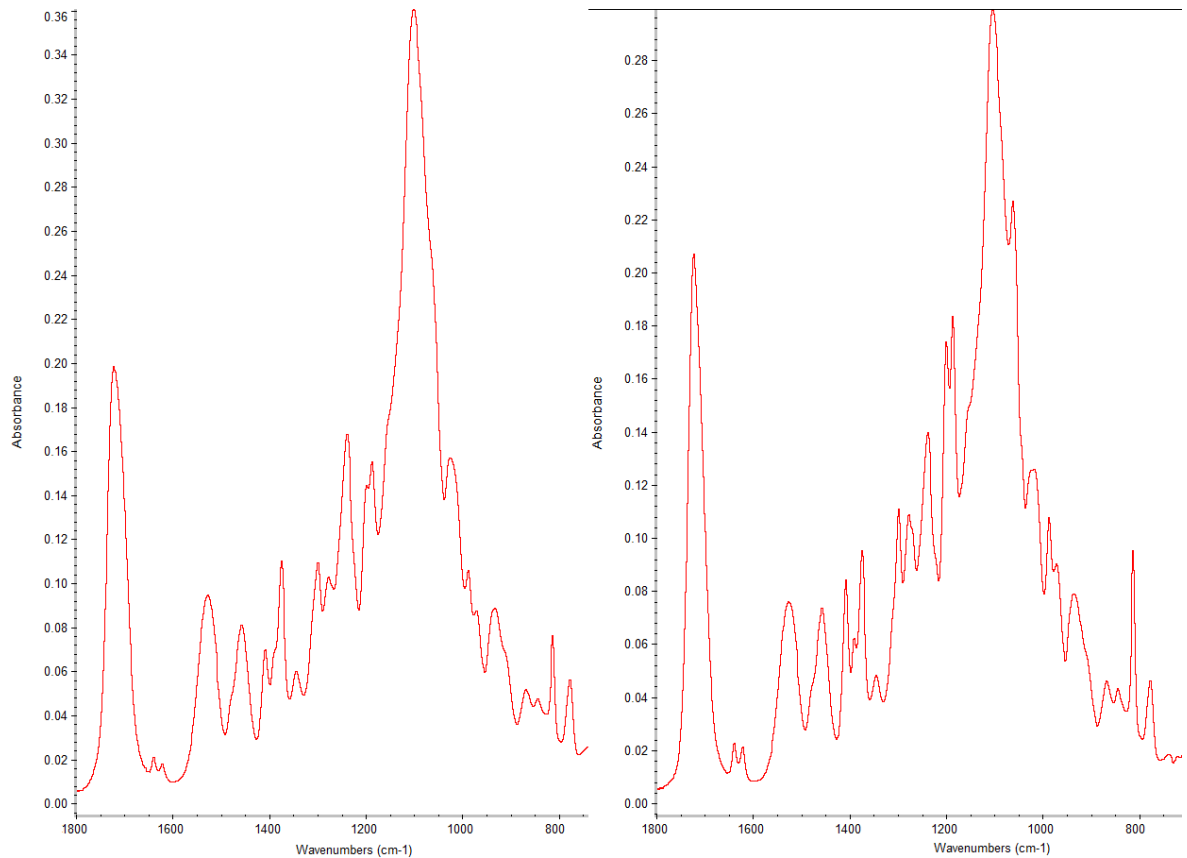
Zvýšená přilnavost poukazuje na výskyt vosku na dně vzorku. Z toho lze usuzovat, že většina vosku nevystoupila k povrchu vzorku a nevytvořila vrstvu, jak by tomu mělo být, ale že byl vosk alespoň částečně dispergován v objemu, přičemž se nalézal jak na povrchu, tak na dně. Na dně pak napomohl k lepší adhezi mezi vytvrzenou směsí a Petriho miskou. Pokud by tomu tak bylo, potom by výskyt na povrchu vzorku byl nejvyšší pro největší dávkování a mohl se tak nejvíce kladně projevit. To ale nevysvětluje snížení stupně vytvrzení povrchu oproti směsi bez přidavku aditiva.

Také se mohla negativně projevit tloušťka vzorku. Původní doporučené udávané dávkování, které je 0,5 – 1,5 hm. % bude totiž pravděpodobně předpokládat standardně používanou tloušťku povlaku, tj. do 50 μ m. Pokud má vosk působit pouze na povrchu (předpokládá-li výrobce, že dávkovaný vosk vytvoří rovnoměrnou vrstvu o určité tloušťce), tak je velký rozdíl při použití natolik odlišných tloušťek filmu. Povrch vzorku se totiž nemění, ale množství vosku, které by mohlo vytvořit krustu, se výrazně bude lišit. Přidání stejného hmotnostního podílu do vzorku o tloušťce 50 μ m a 2,5 mm se tak může projevit různě.

Také nelze vyloučit chybu ve způsobu dávkování, která mohla mít vliv na funkčnost aditiva. Ostatní typy vosků od stejného výrobce se podávají v pevném skupenství. U typu použitého v této práci výrobce dovoluje roztavení vosku za daných podmínek pro usnadnění zacházení, čehož bylo využito. Byl sice dodržen postup doporučovaný výrobcem, ale z důvodu nezkušenosti a nedostatku informací mohl být opomenut některý důležitý krok – např. mohlo být důležité náležitou dobu počkat, než vosk opět zatuhne. Nicméně takové případné chyby se při experimentování bez zkušeností s přesným postupem dávkování podobných aditiv dá jen těžko vyhnout.

Tab. 15. Korigovaná konverze pro vzorky směsi A s různým přídatkem vosku.

Název vzorku	korig. konverze [%]
A	87
A_v0,5	69
A_v1,5	76
A_v10	82



Graf 26. Porovnání IR spekter čisté vytvrzené směsi A (vlevo) a směsi A s přídavkem 0,5-ti hm. % vosku (vpravo). Měřeno metodou MIR-ATR.

ZÁVĚR

Tato práce v teoretické části podává informace o UV vytvrzování jakožto rychlém a efektivním způsobu tvorby povlaků, nátěrů, barev a atp., studuje vliv kyslíku na vytvrzování a naznačuje několik metod, jak vliv kyslíku měřit a eliminovat.

V praktické části potom testuje způsoby měření a vliv vstupních surovin, množství fotoiniciátoru a dvou aditiv na stupeň vytvrzení. Jako způsob měření stupně vytvrzení byla zvolena infračervená spektroskopie, technika zeslabeného úplného odrazu (ATR). Výběr vstupních surovin měl velký vliv na konečný stupeň vytvrzení. Přídavek většího množství fotoiniciátoru se výrazně neprojevil. Přídavek aditiv měl spíše negativní efekt. Hlavní cíl – tvorba nelepivého povrchu s dostatečným stupněm konverze naplněn nebyl.

Vzhledem k šířce tématu, diplomová práce zdaleka nevyčerpala všechny možnosti. Dalšími postupy navazujícími na tuto práci by mohlo být otestování měření metody tvrdosti, jakožto potenciální snadno dostupné metody vhodné pro kvantifikování míry inhibice, testování dalších aditiv, snaha o optimalizaci uvedených postupů atp.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PAPPAS, Peter. *UV curing: science & technology*. 2. vydání. Fargo: Polymers and Coatings Department, 1980. ISBN 0-686-23773-0.
- [2] DECKER, Christian. UV-radiationcuringchemistry. *Pigment & Resin Technology*; 2001; 30,5; ProQuest s. 278-286.
- [3] WALL, Ch., Richards B., Bradlee Ch. *Ecological and Economic Benefitsof UV-Curing Technology*. [Online]. BASF,2004, [cit. 2014-05-10]. Dostupné z: http://www.basf.com/group/corporate/en/function/conversions:/publishdownload/content/sustainability/eco-efficiency-analysis/images/Ecological_and_Economic_Benefits_of_UV-Curing_Technology.pdf
- [4] ISO 21348. *Spaceenvironment (natural and artificial) — Processfordeterminingsolarirradiance*s. Ženeva, Švýcarsko. 2007-05-01.
- [5] PUMANN, Petr. *UV záření*. In: Státní zdravotnický ústav. [online].[cit. 2014-05-10]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/koupani-ve-volne-prirode/uv-zareni>
- [6] Gymnázium Ladislava Jaroše Holešov. *Přenos energie elektromagnetickým zářením*. [online]. [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/12_energie/12_energie.htm
- [7] HEERING, W. (2004) *UV Sources - Basics, Properties and Applications*. UV-Karlsruhe 2004 Conference,Germany.
- [8] HATTA, A. 2004. VUV emissionfrom CO gasdischarge, Proc. 10thInt. Symp. on Light-Sources, Toulouse, France, p. 561-562, Institute ofPhysicsPublishing, Bristol and Philadelphia,ConferenceSeries No. 182.
- [9] GIULIANI, J.L. and Petrov, G.M. 2004. *Emission and kineticsof a moly-oxide-argon dischargebulb*, Proc. 10thInt. Symp. onLightSources, Toulouse, France, s. 263-264, Institute ofPhysicsPublishing, Bristol and Philadelphia, ConferenceSeries No. 182.

- [10] NAILS MAGAZINE. *Diference between LED and UV lamps*. [online]. [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: <http://www.nailsmag.com/article/93494/the-difference-between-led-and-uv-lamps>
- [11] MORIMOTO, Y., SUMITOMO, T., YOSHIOKA, M. and TAKEMURA, T. Recent progress on UV lamps for industries. *Industry Applications Conference*. 2004. 39th IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2004 IEEE, kapitola: 2
- [12] FULLSPECTRUM TECHNOLOGIES. *Omnicure LX400 + LED Spot Curing System - NEW*. [online]. [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: <http://fullspectech.com/products/lumen-dynamics/uv-spot-curing/omnicure-lx400/>
- [13] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. [elektronická skripta]. 2005, [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: www.utb.cz/file/36245_1_1/
- [14] ARCENEUX, A. and WILLIARD, K. *UV & EB Chemistry and Technology*. [online]. RADTECH: The association for UV & EB technology, [cit. 2014-05-12]. Dostupné z: [vhttp://72.52.184.8/~radtecho/pdfs/PrinterGuideChemistry.pdf](http://72.52.184.8/~radtecho/pdfs/PrinterGuideChemistry.pdf)
- [15] KOLESKE, J.V. "Radiation Curing of Coatings," ASTM International, 2002, pp. 45-48.
- [16] RUIZ, C.S.B., MACHADO, L., D., B., VOLPONI, J.E. and SEGURA P. Oxygen Inhibition and Coating Thickness Effects on UV Radiation Curing of Weatherfast Clearcoats Studied by Photo-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 01/2004. 5(2):507-512.
- [17] STUDER, K., DECKER, C., BECK, E. and SCHWALM, R. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II. *Progress in organic coatings*. 2003, Volume 48, Issue 1, s. 101-111.
- [18] O'BRIEN, A.K. and BOWMAN, CH.N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules*. 2006. 39, s. 2501-2506.
- [19] STUDER, K., DECKER, C., BECK, E. and SCHWALM, R. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I. *Progress in organic coatings*. 2003. Volume 48, Issue 1, s. 92-100.
- [20] ARCENEUX, J.A. *UV Curable concrete coatings*. Cytec Industries Inc., Smyrna, GA. [online]. [cit. 2014-05-13]. Dostupné z: www.uvcurenow.com/uvcurableconcretecoatings.pdf

- [21] RUSU, M.C., BLOCK, C., ASSCHE, G.V. and VAN MELE, B. Influence of temperature and UV on photo-polymerization reaction intensity studied by photo-DSC. *J Therm Anal Calorim.* 2012. 110: s. 287-294. DOI 10.1007/s10973-012-2465-5.
- [22] BYOUNG-HOO, L., JAE-HOON, CH. and HYUN-JOONG, K. Coating Performance and Characteristics for UV-Curable Aliphatic Urethane Acrylate Coatings Containing Norrish Type I Photoinitiators. *JCT Research.* Červenec 2006. Vol. 3. S. 221-229.
- [23] CIBA SPECIALTY CHEMICALS. *UV Curing: Technical principle and mechanism.* 2002. [elektronický článek]. [cit. 2014-05-20]. Dostupné z: http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/rz_uv_curing_brosch%EE%BB%AAe07%5B1%5D.pdf.
- [24] BELLON, C.; Allonas, X.; Croutxé-Bargorn, C.; Lalevée, J. Overcoming the Oxygen Inhibition in the Photopolymerization of Acrylates: A Study of the Beneficial Effect of Triphenylphosphine. [online]. In: *Wiley InterScience.* [online]. 17.8.2009, [cit. 2014-05-13]. Dostupné po registraci z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.24017/pdf>.
- [25] WESEL. *Additives to Prevent Tacky Surfaces.*, Coldcure. BYK: additives, substances. 2007.
- [26] ASTM D 2979. *Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine.* 2009.
- [27] ČSN EN ISO 14577-4. *Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky.* Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [28] ČSN EN ISO 1522. *Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla.* Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [29] KANIA, Patrik. *Infračervená spektroskopie.* [elektronická skripta]. [cit. 2014-05-20]. Dostupné z: www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [30] GOU, Lijing. Photochemical Method to Eliminate Oxygen Inhibition in Free-radical Photopolymerization.
- [31] NODA, M.; Ogawa, H. (Noda Screen Co., Ltd.). U.S. Patent US6583849 B1, 2000.
- [32] SHANKS, R. A.; Clarke, S. R. *Polym. Photochem.* 1983, 3, 157.

- [33] LIGON, S. C., Husár, B., Wutzel, H., Holman, R., Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chemical Reviews*. 2014. 114, s. 557-589.
- [34] BYK: Additives & Instruments. *Data sheet S512*. [online]. [cit. 2014-05-20]. Dostupné z: http://www.additives-downloads.de/output/ag_download.aspx?file=S512_EN.pdf.
- [35] BHANU, V. A.; Kishore, K. *Chem. Rev.* 1991, 91, 99.
- [36] BELON, C.; Allonas, X.; Croutxé-Barghorn, C.; Lalevé e, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 2462.
- [37] HAHN, E. A. (PPG Industries). U.S. Patent US 4113893, 1978.
- [38] SHUKLA, D. (Eastman Kodak Co.). World Patent Application WO 2012112294, 2012.
- [39] ALLNEX. *Additol led 01: Technical data sheet*. [elektronický dokument]. [cit. 2014-05-20]. Dostupné po bezplatné registraci z: <http://www.innovadex.com/documents/1233679.pdf?bs=2421&b=199729&st=20>.
- [40] CIBA SPECIALTY CHEMICALS. *Coating effect segments*. Basle. 30.8. 2001.
- [41] GALBAVÝ, V. Vytvrzování reaktoplastických hybridních systémů. Zlín, 2011. 97 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Vladimír Pavlínek.
- [42] SCHERSER, T., Decker, U. Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of ultrafast photopolymerization reactions induced by monochromatic UV light. *Vibrational Spectroscopy* 19. 1999. S. 385-398.
- [43] AZOM.COM: The A to Z Materials. *Using Photo-Differential Scanning Calorimetry (DSC) for Investigating UV-Curing Systems*. [elektronický článek]. 26. 6. 2013. [cit. 2014-05-22]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9381>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Absorbance [1]
C	Koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
ε	Molární absorpční koeficient [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]
d	Šířka/průměr [m]
ν	Frekvence [Hz]
λ	Vlnová délka [m]
c_s	Rychlost světla [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
E	Energie [J]
Φ_e	Zářivý tok [W]
I	Intenzita záření [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
S	Plocha [m^2]
x_1	Molární zlomek [1]
p	Tlak [Pa]
K_1	Hennryho konstanta [Pa]
j	Hustota difúzního toku [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
t	Čas [s]
T	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
R	Rychlost reakce [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
Φ	Účinnost fotoiniciátoru [1]
D	Difúzní koeficient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
k_B	Boltzmannova konstanta [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
f_i	Koeficient tření [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]
η	Dynamická viskozita [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
q	Maximum tepelného toku [Wg^{-1}]

H	Entalpie [Jg^{-1}]
α	Stupeň konverze [1]
θ_c	Kritický úhel [$^\circ$]
n	Index lomu [1]
UV	Ultrafialové záření
T_g	Teplota skelného přechodu
HDDA	1,6-hecaendioldiakrylát
PUA	Polyuretanová pryskyřice
HEA	Hydroxyethylmonoakrylát
HEMA	Hydroxyethylmometakrylát
PSA	Pressure sensitive adhesive
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
ATR	Zeslabený totální odraz
RTIR	Real timeinfračervená spektroskopie

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Emisní spektrum střednětlaké rtuťové výbojky. [1].....	16
Graf 2. Závislost koncentrace rozpuštěného kyslíku na parciálním tlaku kyslíku pro 1,6-hexandioldiakrylát. [18].....	25
Graf 3. Závislost stupně vytvrzení na době osvitu pro různé koncentrace kyslíku. $I = 30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, tloušťka filmu $5 \mu\text{m}$. [19].....	26
Graf 4. Závislost vybraných veličin vzorků polyuretanových akrylátů vytvrzených za různých koncentrací rozpuštěného kyslíku. a) Závislost teploty skelného přechodu (T_g), b) závislost reálné složky komplexního modulu pružnosti v tahu. [18]	26
Graf 5. Závislost celkového stupně konverze akrylátu na tloušťce filmu. Doba osvitu $t=4 \text{ min}$, $p(\text{O}_2)=0,21 \text{ atm}$, $I=30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. [18]	27
Graf 6. Závislost celkového stupně konverze polyuretanových akrylátů na době osvitu pro vybrané tloušťky filmu. $I = 30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. [19].....	28
Graf 7. Rozdíl mezi povrchovým a celkovým stupněm konverze vzorku o tloušťce $24 \mu\text{m}$ za přítomnosti vzduchu a CO_2 . [14].....	28
Graf 8. Průběh vytvrzování polyuretanových akrylátů v přítomnosti odlišných plynů. Tloušťka vzorku $8 \mu\text{m}$, $I = 35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. [19].....	29
Graf 9. Závislost stupně konverze akrylátu na intenzitě záření u vzorku o tloušťce $6 \mu\text{m}$	30
Graf 10. Závislost stupně konverze PUA na čase pro různé koncentrace fotoiniciátoru. $I = 40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t=10 \mu\text{m}$. [17].....	32
Graf 11. Závislost stupně konverze PUA na čase za různých teplot. $I = 15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 6 \mu\text{m}$. [19].....	33
Graf 12. Porovnání stupně vytvrzení PUA systémů oligomer-monomer v závislosti na reaktivitě. HEA je reaktivnější, HEMA méně reaktivní. Oligomer: Laromer 8987, $I = 30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 6 \mu\text{m}$. [17]	35
Graf 13. Závislost síly na vzdálenosti sondy probetack testeru při různé intenzitě osvitu PUA. [22].....	38
Graf 14. Závislost tvrdosti PUA měřené metodou König v závislosti na množství dodané energie pro čtyři typy fotoiniciátorů. [22]	39
Graf 15. Závislost zeslabení fotoiniciátoru na vlnové délce. [40]	52

Graf 16. Závislost tepelného toku nevytvrzeného a vytvrzeného vzorku na čase. Měřeno pomocí DSC.....	57
Graf 17. Závislost tepelného toku vzorku směsi A na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 2,5 hm. %, měřeno v přítomnosti kyslíku pomocí DSC.....	61
Graf 18. Závislost tepelného toku vzorku směsi A na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 0,5 hm. %, měřeno v přítomnosti dusíku pomocí DSC.....	61
Graf 19. Závislost tepelného toku vzorku směsi B na čase. Koncentrace fotoiniciátoru: 0,5 hm. %, měřeno v přítomnosti kyslíku pomocí DSC.....	62
Graf 20. IR Spektrum vzorku A. Měřeno metodou MIR-ATR.	63
Graf 21. Část IR spektra vzorku A. Měřeno metodou MIR-ATR.	64
Graf 22. Úbytek pásu 810 cm^{-1} adekvátní datům v Tab. 9.	65
Graf 23. Porovnání IR spekter směsí A a B. Měřeno metodou MIR-ATR. Červená – směs A, modrá – směs B.	68
<i>Graf 24. Porovnání IR spekter směsí A s různými koncentracemi fotoiniciátoru.. Měřeno metodou MIR-ATR. Červená – $w(f)=2,5\%$, modrá – $w(f)=0,5\%$.</i>	<i>70</i>
Graf 25. IR spektrum čisté směsi A (červená křivka) a směsi s přídavkem 5-ti hm. % trifenyfosfitu (modrá křivka). Měřeno metodou MIR-ATR.	71
Graf 26. Porovnání IR spekter čisté vytvrzené směsi A (vlevo) a směsi a s přídavkem 0,5-ti hm. % vosku (vpravo). Měřeno metodou MIR-ATR.	73

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Fotoiniciátory tvořící radikály rozštěpením a) Ether Benzofenonu, b)1-hydroxy-cyklohexylfenyl-kebon.	19
Obr. 2. Fotoiniciátor typ II – Benzofenon.	19
<i>Obr. 3. Různé absorbance několika různých fotoiniciátorů. [23]</i>	<i>31</i>
Obr. 4. Trifenylfosfit.....	53
Obr. 5. Schéma uspořádání během vytvrzování.	55
Obr. 6. Uspořádání soustavy při měření reologických vlastností.	56
Obr. 7. Detail vytvrzování pryskyřice na rotačním viskozimetru.....	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Rozdělení UV záření dle ISO – 21348[4]	13
Tab. 2. Chemické vzorce vybraných nenasycených skupin[14].....	20
Tab. 3. Vliv chemického složení oligomerů na vlastnostiproduktu.[14].....	21
Tab. 4. Vliv počtu akrylátových skupin na vlastnosti produktu.[14]	23
Tab. 5. Přehled maximální rychlosti polymerace, poměrů rychlostí v inertní atmosféře a za přístupu vzduchu, a finálních stupňů konverze pro sloučeniny s různou dynamickou viskozitou. [19]	34
Tab. 6. Složení namíchaných směsí	53
Tab. 7. Názvy vzorků a jejich obsah aditiv	54
Tab. 8. Přehled hodnot entalpie pro všechny vzorky změřená pomocí DSC.	63
Tab. 9. Plocha a výška pásu akrylátové dvojné vazby vzorku 1 pro směs A.	64
Tab. 10. Vyhodnocená data pro vzorek A.	65
Tab. 11. Přehled výšek pásů, vypočítané konverze a korigované konverze pro všechny vzorky.....	66
Tab. 12. Korigovaná konverze pro různé typy směsí.	69
Tab. 13. Korigovaná konverze pro dvě různé koncentrace fotoiniciátoru.....	69
Tab. 14. Korigovaná konverze pro vzorky s přidavemtrifenylfosfitu.	71
Tab. 15. Korigovaná konverze pro vzorky směsi A s různým přidavkem vosku.....	72

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Data vzorků z analýzy infračervených spekter

PŘÍLOHA P I: DATA VZORKŮ Z ANALÝZY INFRAČERVENÝCH SPEKTER

Naměřená data pro směs A, obsah fotoiniciátoru 0,5 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesít'ovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_1_1	0,399	0,042	2,126	0,071
A_1_2	0,376	0,040	2,180	0,072
A_1_3	0,332	0,035	2,223	0,074
A_1_4	0,277	0,030	2,188	0,073
A_1_5	0,355	0,037	2,165	0,072
A_2_1	0,278	0,029	2,218	0,074
A_2_2	0,307	0,032	2,173	0,072
A_2_3	0,293	0,031	2,243	0,074
A_2_4	0,297	0,031	2,226	0,074
A_2_5	0,320	0,033	2,213	0,073
A_3_1	0,285	0,030	2,196	0,073
A_3_2	0,316	0,033	2,209	0,073
A_3_3	0,314	0,032	2,200	0,073
A_3_4	0,299	0,031	2,203	0,073
A_3_5	0,262	0,028	2,118	0,070
A_4_1	0,331	0,034	2,208	0,073
A_4_2	0,347	0,035	2,091	0,069
A_4_3	0,324	0,034	2,219	0,074
A_4_4	0,328	0,034	2,225	0,074
A_4_5	0,313	0,033	2,230	0,074
A_5_1	0,255	0,027	2,161	0,072
A_5_2	0,240	0,025	2,097	0,070
A_5_3	0,208	0,022	1,976	0,066
A_5_4	0,240	0,026	2,135	0,071
A_5_5	0,216	0,023	2,040	0,068

Naměřená data pro směs A, obsah fotoiniciátoru 2,5 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesít'ovaný	1,162	0,120	1,167	0,039
A_f2,5_1_1	0,252	0,026	1,687	0,056
A_f2,5_1_2	0,286	0,030	1,968	0,065
A_f2,5_1_3	0,280	0,029	1,852	0,061
A_f2,5_1_4	0,304	0,032	1,947	0,064
A_f2,5_1_5	0,322	0,034	2,054	0,068
A_f2,5_2_1	0,094	0,010	0,693	0,023
A_f2,5_2_2	0,116	0,012	0,933	0,031
A_f2,5_2_3	0,252	0,027	1,944	0,064
A_f2,5_2_4	0,207	0,022	1,776	0,059
A_f2,5_2_5	0,273	0,028	2,075	0,069
A_f2,5_3_1	0,145	0,015	1,302	0,043
A_f2,5_3_2	0,501	0,059	6,023	0,238
A_f2,5_3_3	0,596	0,051	6,314	0,251
A_f2,5_3_4	0,441	0,050	5,826	0,225

Naměřená data pro směs B

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
B_nesít'ovaný	0,530	0,056	1,122	0,040
B_1_1	0,528	0,056	1,149	0,041
B_1_2	0,133	0,013	0,767	0,026
B_1_3	0,017	0,002	0,091	0,003
B_1_4	0,383	0,037	2,295	0,079
B_1_5	0,098	0,010	0,656	0,022
B_2_2	0,294	0,028	1,444	0,049
B_2_3	0,115	0,011	0,586	0,020
B_2_4	0,239	0,023	1,128	0,039
B_2_5	0,181	0,017	0,882	0,030

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
B_nesít'ovaný	0,551	0,058	1,137	0,042
B_1_1	0,088	0,008	0,503	0,017
B_1_2	0,368	0,036	1,827	0,063
B_1_3	0,058	0,006	0,274	0,009
B_1_4	0,042	0,004	0,194	0,007
B_1_5	0,137	0,013	0,669	0,023

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
B_nesíťovaný	0,554	0,058	1,157	0,041
B_1_1	0,241	0,024	1,244	0,043
B_1_2	0,123	0,012	0,608	0,021
B_1_3	0,041	0,004	0,253	0,009
B_1_4	0,067	0,006	0,314	0,011
B_1_5	0,032	0,003	0,141	0,005
B_2_1	0,021	0,002	0,063	0,002
B_2_2	0,023	0,002	0,089	0,003
B_2_3	0,204	0,020	1,106	0,038
B_2_4	0,205	0,020	1,108	0,038

Naměřená data pro směs C

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
C_nesíťovaný	1,242	0,116	2,146	0,075
C_1_1	1,007	0,094	2,306	0,080
C_1_2	0,996	0,094	2,324	0,080
C_1_3	0,995	0,093	2,330	0,081
C_1_4	0,998	0,093	2,337	0,081
C_1_5	0,993	0,093	2,343	0,081
C_2_1	0,960	0,090	2,341	0,081
C_2_2	0,947	0,089	2,349	0,081
C_2_3	0,947	0,089	2,359	0,082
C_2_4	0,959	0,090	2,364	0,082
C_2_5	0,978	0,092	2,364	0,082

Naměřená data pro směs A, přídavek trifenylofosfitu 1 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesíťovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_tff1_1_1	0,489	0,052	1,958	0,065
A_tff1_1_2	0,327	0,034	1,357	0,045
A_tff1_1_3	0,551	0,058	1,903	0,063
A_tff1_1_4	0,593	0,062	1,867	0,062
A_tff1_1_5	0,580	0,061	1,898	0,063
A_tff1_2_1	0,704	0,073	1,702	0,057
A_tff1_2_2	0,752	0,078	1,625	0,054
A_tff1_2_3	0,721	0,075	1,648	0,055
A_tff1_2_4	0,717	0,074	1,698	0,057
A_tff1_2_5	0,655	0,068	1,760	0,059
A_tff1_3_1	0,614	0,064	1,838	0,061
A_tff1_3_2	0,664	0,069	1,794	0,060
A_tff1_3_3	0,697	0,072	1,735	0,058
A_tff1_3_4	0,613	0,064	1,825	0,061
A_tff1_3_5	0,620	0,065	1,852	0,062

Naměřená data pro směs A, přídavek trifenylofosfitu 5 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesít'ovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_tff5_1_1	0,697	0,071	1,504	0,051
A_tff5_1_2	0,764	0,077	1,391	0,047
A_tff5_1_3	0,853	0,086	1,280	0,043
A_tff5_1_4	0,755	0,076	1,454	0,049
A_tff5_1_5	0,613	0,062	1,618	0,055
A_tff5_2_1	0,530	0,054	1,630	0,055
A_tff5_2_2	0,582	0,059	1,604	0,054
A_tff5_2_3	0,620	0,063	1,545	0,052
A_tff5_2_4	0,602	0,061	1,562	0,052
A_tff5_2_5	0,638	0,065	1,513	0,051
A_tff5_3_1	0,780	0,079	1,308	0,044
A_tff5_3_2	0,676	0,068	1,491	0,050
A_tff5_3_3	0,630	0,063	1,543	0,052
A_tff5_3_4	0,632	0,063	1,534	0,052
A_tff5_3_5	0,684	0,069	1,474	0,050

Naměřená data pro směs A, přídavek vosku 0,5 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesít'ovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_v0,5_1_1	0,828	0,086	1,036	0,035
A_v0,5_1_2	0,241	0,025	1,107	0,037
A_v0,5_2_1	0,443	0,047	1,836	0,061
A_v0,5_2_2	0,445	0,047	1,857	0,062
A_v0,5_2_3	0,241	0,026	1,190	0,039
A_v0,5_2_4	0,446	0,048	1,830	0,061
A_v0,5_2_5	0,461	0,049	1,828	0,061
A_v0,5_3_1	0,614	0,065	1,655	0,055
A_v0,5_3_2	0,616	0,065	1,673	0,056
A_v0,5_3_3	0,634	0,067	1,645	0,055
A_v0,5_3_4	0,620	0,065	1,644	0,055
A_v0,5_3_5	0,611	0,064	1,679	0,056

Naměřená data pro směs A, přídavek vosku 1,5 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesítovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_v1,5_1_1	0,310	0,034	1,925	0,064
A_v1,5_1_2	0,220	0,024	1,529	0,051
A_v1,5_1_3	0,267	0,029	1,649	0,055
A_v1,5_1_4	0,143	0,015	1,096	0,036
A_v1,5_1_5	0,141	0,015	1,097	0,036
A_v1,5_2_1	0,543	0,058	1,729	0,057
A_v1,5_2_2	0,549	0,058	1,766	0,059
A_v1,5_2_3	0,560	0,060	1,778	0,059
A_v1,5_2_4	0,544	0,058	1,813	0,060
A_v1,5_2_5	0,616	0,065	1,810	0,060
A_v1,5_3_1	0,737	0,078	1,637	0,055
A_v1,5_3_2	0,719	0,076	2,271	0,077
A_v1,5_3_3	0,702	0,074	2,673	0,090
A_v1,5_3_4	0,682	0,072	2,750	0,093
A_v1,5_3_5	0,774	0,082	2,710	0,092

Naměřená data pro směs A, přídavek vosku 10 hm. %

Název	Plocha pásu 810	Výška pásu 810	Plocha pásu 1525	Výška pásu 1525
A_nesítovaný	1,245	0,129	1,086	0,037
A_v10_1_1	0,344	0,037	1,518	0,051
A_v10_1_2	0,195	0,020	1,065	0,035
A_v10_1_3	0,181	0,019	1,077	0,036
A_v10_1_4	0,204	0,022	1,178	0,039
A_v10_1_5	0,334	0,036	1,523	0,051