

Testování stability UV vytvrditelného laku na akrylátové bázi při dlouhodobém skladování

Anna Švarcová

Bakalářská práce
2018

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Anna Švarcová**
Osobní číslo: **T15451**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Testování stability UV vytvrditelného laku na akrylátové bázi při dlouhodobém skladování**

Zásady pro vypracování:

V rámci práce bude studována stabilita UV vytvrditelného laku na akrylátové bázi při dlouhodobém skladování z hlediska zachování zpracovatelských a užitných vlastností jako je stabilita proti povětrnostním vlivům během používání. Během skladování může docházet k nežádoucím reakcím mezi jednotlivými složkami a tudíž k vytvrzování laku, které může negativně ovlivnit následné zpracování a užitné vlastnosti laku. Stabilita laku bude studována pomocí různých technik jako je skenovací diferenciální kalorimetrie a infračervená spektroskopie.

V rámci bakalářské práce student:

- vypracuje literární rešerši na dané téma.
- provede dlouhodobé testování stability UV vytvrditelného laku pomocí vhodných měřících metod
- výsledky přehledně zpracuje do formy BP

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

SCHWALM, Reinhold. UV coatings: basics, recent developments and new application. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780444529794.

Web of Science

Scopus

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Stloukal, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním 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 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 seznámena s tím, že na moji 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 – 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 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem 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

.....

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 vzdělávacímu 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 užit 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 přihlídá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Abstrakt česky

V rámci bakalářské práce byla testována stabilita UV vytvrditelného laku na akrylátové bázi při dlouhodobém skladování. Během skladování může docházet k nežádoucím reakcím mezi jednotlivými složkami a tudíž k vytvrzování laku, které může negativně ovlivnit následné zpracování a užité vlastnosti laku. Teoretická část poskytuje ucelený přehled o UV lacích zejména na akrylátové bázi, jejich mechanismus vytvrzování, aplikace a použití a v neposlední řadě popis jednotlivých složek a jejich stability z hlediska dlouhodobého skladování. V praktické části byla testována UV stabilita UV vytvrditelného laku na akrylátové bázi při dlouhodobém skladování při standardní teplotě 25°C a zvýšené teplotě 50°C pomocí UV-DSC a FTIR, které poskytují základní informace o stabilitě laku. Ze získaných výsledků, je patrné, že námi testovaný lak nepodléhá nežádoucím reakcím a je stabilní v daném časovém úseku.

Klíčová slova:

UV laky, UV záření, akrylátová pryskyřice, vytvrzování, stabilita

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce

In the bachelor thesis the stability of UV curable lacquer on acrylate base was tested during long-term storage. Undesirable reactions between the components are possible and they can occur the curing of lacquer, which can adversely affect subsequent processing and lacquer performance during the storage. The theoretical part provides a comprehensive overview of UV lacquers especially on acrylate base, their cure mechanism, application and use and last but not least description of individual components and their stability in terms of long-term storage. In the practical part, the UV stability of an UV-curable acrylic-based lacquer was tested for long-term storage at a standard temperature of 25 ° C and an elevated temperature of 50 ° C using UV-DSC and FTIR, which provide basic information on the stability of the coating. From the results obtained, it is obvious that the tested lacquer by us is not subject to undesirable reactions and is stable over a given period of time.

Keywords:

UV lacquer, UV radiation, acrylic resin, curing, stability

Na tomto místě bych ráda poděkovala mému vedoucímu bakalářské práce, Ing. Petru Stloukalovi, PhD., za ochotu, čas a cenné připomínky, které mi věnoval při odborném vedení mé bakalářské práce. Také bych touto cestou ráda poděkovala svým nadřízeným a kolegům v zaměstnání za trpělivost a možnost věnovat se studiu, jakož i celé mé rodině za morální podporu v průběhu celého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 NÁTĚROVÉHMOTY	12
2 UV VYTVRDITELNÉ LAKY	13
2.1 LAKY VYTVRDITELNÉ UV ZÁŘENÍM.....	14
2.2 LAKY VYTVRDITELNÉ EB ELEKTRONOVÝM PAPSREM.....	14
2.3 SPECIFIKACE LAKU.....	14
3 FOTOPOLYMERACE	16
3.1 MECHANISMUS FOTOPOLYMERACE	16
3.1.1 Iniacie.....	17
3.1.2 Propagace.....	17
3.1.3 Terminace.....	17
4 METODY NANÁŠENÍ FILMU	19
4.1 TECHNOLOGIE NANÁŠENÍ NH STŘÍKÁNÍM (FLOW COATING)	19
4.2 TECHNOLOGIE NANÁŠENÍ NH POLÉVÁNÍM CLONOU (CURTAIN COATING).....	20
4.3 APLIKACE	21
4.3.1 Výhody a nevýhody UV vytvrditelných laků	22
5 SLOŽENÍ UV VYTVRDITELNÝCH LAKŮ	24
5.1 TYPY AKRYLÁTOVÝCH PRYSKYŘIC UV LAKŮ.....	25
5.2 AKRYLÁTY	25
5.2.1 Epoxy-akryláty	26
5.2.2 Polyesterové akryláty.....	27
5.2.3 Uretan-akrylátové laky	27
5.2.4 Polyetherové akryláty	28
5.2.5 Akrylované polyakryláty	29
5.3 INICIÁTORY	29
5.3.1 Fotoiniciátory typu I	29
5.3.2 Fotociniciátory typu II.....	30
6 STABILITA UV VYTVRDITELNÝCH LAKŮ	32
6.1 STABILIZACE MONOMERŮ A OLIGOMERŮ.....	32
6.1.1 Inhibice polymerizace v aerobní atmosféře	33
6.1.2 Inhibice polymerizace v inertní atmosféře.....	35
6.2 STABILITA INICIÁTORU	36
6.3 SKLADOVÁNÍ UV VYTVRDITELNÝCH LAKŮ	36
6.3.1 Obal.....	36
6.3.2 Teplota	36
6.3.3 Světlo	37
6.3.4 Kontaminace	37
6.4 PŘÍČINY VAD LAKŮ ZJIŠTĚNÉ PŘI ZPRACOVÁNÍ A ZPŮSOBU USKLADŇOVÁNÍ.....	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
7 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE, VZORKY A JEJICH PŘÍPRAVA	40

7.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	40
7.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	41
7.2.1	UV vytvrditelný akrylátový lak SiLFORT UVHC3000	41
7.3	PŘÍPRAVA VZORKU PRO MĚŘENÍ.....	42
7.3.1	DSC.....	42
7.3.2	FTIR.....	42
8	METODY PRO CHARAKTERIZACI VZORKŮ	43
8.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	43
8.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	43
9	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
9.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	45
9.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE (FTIR)	50
	ZÁVĚR.....	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	57
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	58
	SEZNAM TABULEK	59
	SEZNAM PŘÍLOH	60

ÚVOD

UV laky se v aktuální době využívají čím dál častěji v aplikacích vyžadující dokonalé vlastnosti na povrch jako je vysoký lesk a otěruvzdornost. Jejich velkou výhodou, která vedla k jejich rozvoji, je taktéž snížení množství organických těkavých látek, které se používají u rozpouštědlových laků. Podnětem pro jejich vývoj se taktéž stalo snížení finančních nákladů a zjednodušení výrobního procesu. Světelné vytvrzování nahradilo tepelný proces, který byl pomalejší a složitější na provedení.

Použití laků využívající UV technologii se liší v oblastech NAFTA, Evropy a Dálného východu. V Evropě dominují průmyslové nátěry na dřevo. V USA jsou hlavní aplikací grafiky (barvy, laky) a přetisk, tvořící zároveň nejvyšší podíl na trhu v celosvětovém měřítku. V oblasti Dálného východu vítězí elektronické a zobrazovací aplikace, pro lepší představu jsou součástí např. optických vláken a kapalných Crystal displejů LCD. Studie testování stability laků je důležitá z hlediska předejití nežádoucím vlivům během dalšího zpracování. Špatné podmínky uskladnění by mohly mít za následek nežádoucí vzhled a vlastnosti naneseného filmu by nemusely odpovídat požadovaným nárokům.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NÁTĚROVÉHMOTY

Nátěrové hmoty jsou látky používající se jako mokrá povrchová úprava v mnoha aplikacích na nejrůznější materiály v odlišném prostředí. Využití nátěrových hmot, konkrétně akrylátových laků lze vidět na (Obr. 1).

Nátěrové hmoty jsou tekuté, až tuhé látky, které po nanesení v tenké vrstvě vytvářejí na povrchu předmětu souvislý tenký film. Obsahují jako hlavní složky filmotvorné látky, pigmenty, plniva, zpravidla i těkavá rozpouštědla a ředidla, popř. další pomocné látky. Filmotvorné látky jsou buď reaktoplasty, nebo termoplasty. Z reaktoplastických pojiv jde převážně o polykondenzační a polyadiční pryskyřice. Z termoplastických pojiv se často používají polyakrylátové kopolymery pro latexové nátěrové hmoty a práškové barvy [1].

Nátěrové hmoty nacházejí své uplatnění téměř všude v každodenním životě, nejprominentnější příklady jsou architektonické, stavitelské nátěry a automobilové nátěry. Nátěrový film může být vytvořen různými způsoby: čistě fyzikálními procesy, kombinovanými fyzikálními a chemickými procesy, čistě chemickými procesy, za účelem poskytování dekorativního vzhledu nebo ochranné bariéry [1].

Na jedné straně jsou hlavními funkcemi laku zajištění požadovaného vzhledu (barva, lesk) a na druhé straně zajištění nezbytné ochrany proti korozi, kamínkům, poškrábání, oděru nebo chemickému útoku, jako je červené víno, káva nebo hořčice na nábytkovém laku nebo kyselá dešť, stromové pryskyřice nebo ptačí exkrementy u výrobků automobilového průmyslu [2].

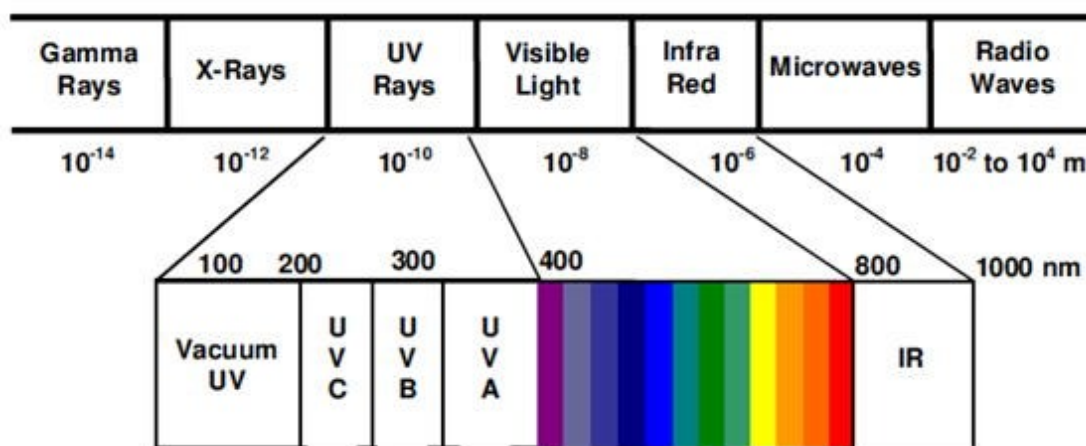


Obr. 1 Využití UV vytvrditelných, akrylátových laků v běžném životě

2 UV VYTVRDITELNÉ LAKY

Zatímco drtivá většina architektonických laků je na vodní bázi, průmyslově používané náterové hmoty obsahují stále ve velké míře rozpouštědla.

Nejšetrnější k životnímu prostředí jsou laky práškové a vytvrditelné ultrafialovým zářením nebo pomocí účinku urychlených elektronů (UV / EB). Jedná se tedy o vysoce energetické oblasti elektromagnetického spektra s kratšími vlnovými délkami ve srovnání s viditelnou oblastí. Elektromagnetické spektrum (Obr. 2) se dělí na oblast blízkého infračerveného (NIR), dále viditelné a ultrafialové (UV) po elektronové paprsky a rentgenové) UV oblasti, dále se dělí na UV-A, UV- B a UV-C záření.



Obr. 2 Oblast elektromagnetického spektra [3]

Tyto laky jsou ze 100% založeny na pevných nebo kapalných složkách laku tj. oligomerů, reaktivních monomerů, nereaktivních monomerů, pigmentů a barviv. Oba druhy barev, vytvrzované odlišnými metodami, mají tyto látky společné. Liší se pouze UV barvy, které ve svém složení obsahují nezbytné fotoiniciátory.

Tyto laky mohou mít také některé nevýhody související s technologickým postupem. U práškových laků dochází často k tvorbě struktury pomerančové kůry, která vzniká v důsledku interference tavení a tvorby filmu síťovací reakcí. U laků vytvrditelných UV zářením se setkáváme často s inhibičními vlastnostmi kyslíku při radikálové polymeraci nebo také s problémy během vytvrzování, které způsobují složky absorbující UV záření, které jsou přítomny ve formulaci, jako pigmenty, aditiva nebo absorbéry ultrafialového záření [2].

2.1 Laky vytvrditelné UV zářením

Princip laku je založen na absorpci fotonů z UV záření iniciátory, kdy dojde k iniciaci fotochemické reakce fotoiniciátorů za vzniku radikálů nebo kationtů. Díky následné radikálové nebo kationové polymeraci se vytvoří polymerní síť.

2.2 Laky vytvrditelné EB elektronovým paprskem

Princip iniciace elektronovým svazkem nebo ozařování elektronů zahrnuje použití beta záření, obvykle s vysokou energií, k ošetření objektu pro nejrůznější účely. Monomery a Oligomery absorbují záření EB, tím se zahájí fotochemická reakce za vzniku radikálů nebo kationtů. V následujícím kroku se radikálová nebo kationová polymerace postará o vytvoření polymerní sítě. Vytvrzování elektronovým paprskem vytváří podobnou povrchovou úpravu jako tradiční postupy odpařování rozpouštědly, ale účinku dosáhneme polymeračním procesem [4].

2.3 Specifikace laku

Laky vytvrditelné UV (dále jen UV laky) zářením se používají v průmyslových aplikacích, kde je tepelné vytvrzování obzvláště obtížné. K tomu dochází u teplotně citlivých substrátů, jako je dřevo, papír a plasty.

UV laky jsou obecně tvořeny pryskyřicemi s nízkou molekulovou hmotností, obvykle v rozmezí molekulové hmotnosti 300-5000 g/mol. Typické UV vytvrditelné pryskyřice se skládají z oligomerů, monomerů (které působí jako ředidla), fotopolymerizačního iniciátoru, koiniciátorů (spektrálního senzibilizátoru, redukčních činidel atd.) a různých dalších přísad, jako jsou stabilizátory, antioxidanty, plastifikátory a pigmenty. Výsledná formulace laku musí poskytnout požadované vlastnosti jako např. vysoký lesk, odolnost proti otěru, barevné efekty, tvrdost, pružnost, a zmíněnou odolnost vůči chemikáliím i poškrábání [5].

Kromě toho vhodný výběr složek musí být proveden tak, aby se umožnil efektivní proces vytvrzení. To znamená, že například oblast vlnových délek UV záření ve, které absorbuje záření fotoiniciátor by se neměla překrývat s oblastí ve, které pohlcují záření UV absorbéry, které se používají jako stabilizátory laku proti UV degradaci.

Materiály, které nemohou ustát tepelné zpracování, jsou vytvrzovány při nízkých teplotách. Ve srovnání s tepelným vytvrzováním je UV vytvrzování mnohem rychlejší proces, což umožňuje vyšší rychlost výrobního pásu a zároveň vyžaduje menší prostor pro vytápě-

ní. Vzhledem k okamžitému vytvrzení jsou chladicí zóny omezené a výrobky mohou být okamžitě uloženy. Proces umožňuje velmi vysokou výrobní kapacitu [5].

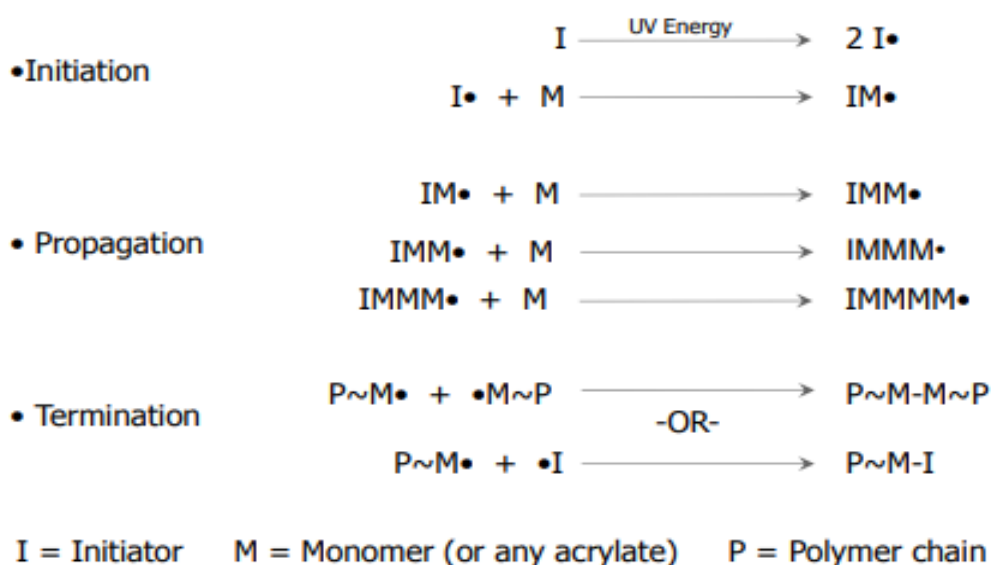
3 FOTOPOLYMERACE

Fotopolymeraci lze rozdělit na radikálovou a kationovou. V průmyslu je nejčastěji používaným typem radikálový princip a to převážně díky rychlému průběhu reakce. Velkou nevýhodou tohoto typu činí inhibice nežádoucím kyslíkem. Akrylové systémy s volnými radikály podléhají inhibici kyslíku, což znamená, že kyslík ve vzduchu může z polymerizace zastavit molekuly na povrchu a zanechat lepkavou povrchovou vrstvu. Kationtová fotopolymerace na rozdíl od radikálové není inhibována kyslíkem a probíhá i po ukončení osvit. Jejím nedostatkem je inhibice vodní parou. Jelikož je práce zaměřena na systém s radikálovou polymerací bude níže popsána pouze tato [5] [6].

3.1 Mechanismus fotopolymerace

Fotopolymerace neboli fotoiniciovaná polymerace je reakce radikálového charakteru, kdy účinkem světelného záření dojde k rozpadu fotoiniciátoru, vznikají aktivní centra (radikálů či kationtů) fotochemickými ději. Tento počáteční děj se nazývá iniciace. Vzniklá aktivní centra účinkem radikálů spouští řetězovou polymerační reakci, při které dojde ke konverzi, rozrušení dvojné vazby v molekule monomeru. Následuje propagace, šíření aktivních center, které reagují s monomerními jednotkami. Pomocí kovalentních vazeb jsou začleňovány do polymerního řetězce. V poslední fázi, terminaci je celý děj ukončen zánikem aktivních center [7].

Schematický průběh celé fotopolymerizační reakce lze vidět na (Obr. 3).



Obr. 3 Reakční mechanismus UV vytvrzování [7]

3.1.1 Iniclace

System je ozařován UV zářením, což má za následek absorpci fotoiniciátoru, jeho rozpadu a tvorbě volných radikálů. Volné radikály pak reagují s monomery nebo oligomery za vzniku nových radikálů, které jsou aktivními centry pro rostoucí polymer. Obsah energie fotonu je definován rovnicí,

$$E = hv = hc / \lambda$$

kde v je frekvence a λ je vlnová délka (nm). Tato rovnice nám říká, že čím kratší je vlnová délka, tím vyšší je energie fotonu. UV záření ve vlnové délce 300-400 nm by mělo již být schopné štěpit C-C vazby. Vysoké energie fotonů e-beam (elektronový paprsek) a X-ray jsou dostatečné pro štěpení C-C nebo C-H vazby, a to tak, že nepotřebují zvláštní fotoiniciátor pro vytvoření požadovaného radikálu jako iniciátory pro polymerizace. Avšak v případě UV záření jsou fotoiniciátory běžně používány, protože procesy přímého štěpení nejsou dostatečně účinné [2].

Hloubka průniku záření vrstvou UV laku závisí na vlnové délce, kdy krátkovlnné UVC proniká nejméně. Záleží i na intenzitě záření, kterou udává příkon zářiče. Důležitým prvkem je intenzita UV dopadající na povrch nátěru. Jejím číselným vyjádřením je veličina nazývaná se zářivý výkon mW/cm^2 . Zdrojem UV záření mohou být:

- Hg výbojky (nízkotlaké, středotlaké, vysokotlaké),
- výbojky bez elektrod,
- pulzní Xe výbojky,
- dusíkový laser.

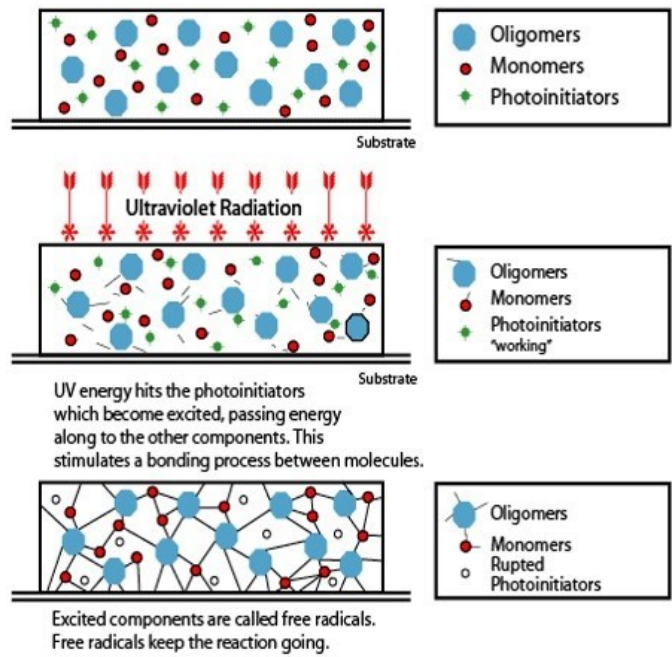
3.1.2 Propagace

Jednotlivé oligomery a monomery postupně reagují s rostoucími řetězci polymerů a vytvářejí síť s vysokou molekulovou hmotností. Volný radikál na konci polymerního řetězce reaguje s akrylátem, aby vznikl nový radikál. Toto se označuje se jako řetězová reakce.

3.1.3 Terminace

K terminaci neboli k ukončení řetězové reakce dochází kombinací tedy vzájemnou reakcí dvou radikálových řetězců. Pokud je koncentrace fotoiniciátoru příliš vysoká, radikály z fotoiniciátoru mohou přispět k vysoké rychlosti ukončení. Vysoká rychlost ukončení může vést k většímu množství nezreagovaného materiálu a tudíž špatným fyzikálním vlastnostem (např. nízká přilnavost, větší zbarvení, špatné vlastnosti v tahu). Fotoiniciátory mohou

být tedy hlavním faktorem při iniciaci a terminaci [7]. Schematické znázornění procesu lze také vidět na (Obr. 4).



Obr. 4 Schématické znázornění UV vytvrzovacího procesu [8]

4 METODY NANÁŠENÍ FILMU

Vlastnosti podkladu, na který je nátěr nanesen a vhodně zvolená technologie nanášení, patří mezi důležité faktory ovlivňující kvalitu i celkovou životnost nátěrů. Všechny technologie přináší své výhody i nevýhody. Před zvolením správného technologického postupu je nezbytné přihlídnout k požadavkům na množství upravovaných předmětů, jejich velikost a tvar. Nejdůležitější je správná a kvalitní příprava povrchu před nátěrem spojená převážně s prostředím, kterému bude hotový výrobek vystaven. Významnou roli mají vzhled a tloušťka nátěru, vlastnosti nátěrové hmoty jako rychlost zasychání, rozliv, těkavost rozpouštědel, reologické vlastnosti a v neposlední řadě náročnost na zvolené technologie.

V současné době lze nanášet nátěrové hmoty různými způsoby. Mezi způsoby nanášení NH patří tradiční ruční nanášení štětcem, dnes již více rozšířené natírání válečkem pro 2x větší výkonnost. Dalšími způsoby jsou máčení do nátěrových hmot, stříkání nátěrových hmot pneumatickým, vysokotlakým (8-25MPa) a nízkotlakým (0,2-0,6 MPa) stříkáním dále elektrostatické nanášení nátěrových hmot (nanášení v elektrickém poli), nanášení navlčováním a elektroforézní nanášení. Technologie nanášení stříkáním a clonováním jsou v rámci práce popsány podrobněji dále [9].

4.1 Technologie nanášení NH stříkáním (flow coating)

V natěračské praxi se používají k nanášení nátěrových hmot nástřikem stříkací pistole pneumatické, napojené na kompresor nebo elektrické vibrační. Principem stříkací techniky je nanášení jemně rozptýlené nátěrové hmoty na povrch předmětu. Stříkací techniky tvoří:

- **Stříkání stlačeným vzduchem:** Proud stlačeného vzduchu rozptýluje barvu a jemné kapičky unáší na lakovaný předmět.
- **Vysokotlaké stříkání:** Nátěrová hmota je čerpadlem vytlačována z trysky pistole pod vysokým tlakem, takže odporem vzduchu se rozptýlí do drobných kapiček.
- **Stříkání z aerosolového obalu:** Nátěrová hmota je pod tlakem v nádobce a je zředěna zkapalněným hnacím plynem – používá se nejčastěji fluor-chlórovaných uhlovodíků. Po opuštění trysky se plyn odpaří a rozptýlí barvu na drobnou mlhu.
- **Elektrostatické stříkání:** Nátěrová hmota se rozptýlí na drobné kapky třeba na odstředivém kotouči a současně se nabije elektrostatickým nábojem na vysoké napětí. Předmět má opačný náboj a přitahuje kapky barvy z prostoru. Tento způsob nanášení je vyhrazen průmyslovému zpracování [10].

4.2 Technologie nanášení NH poléváním clonou (curtain coating)

Nanášení nátěrových hmot clonováním patří mezi průmyslové techniky vhodné na rovné předměty. Principem je vytvoření souvislé clony nátěrové hmoty, kterou prochází upravovaný dílec [11].

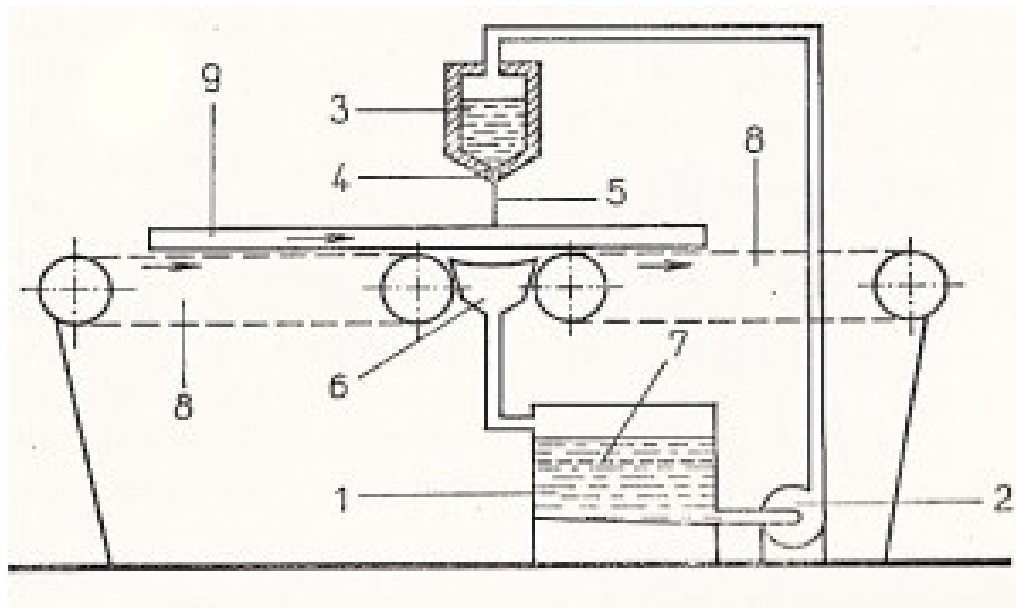
Clonování je jedna z nejvýznamnějších metod nanášení NH. Při polévání nátěrová hmota stéká v jemné cloně na dokončované dílce. Tyto jsou pod ní unášeny na dopravním pásu. Jeden polévací stroj může mít i více hlav (dvě i tři). Každá licí hlava má svůj zásobník nátěrové hmoty. Licí hlava může být otevřená nebo zavřená, tlaková nebo beztlaková. Licí nanášečky můžeme použít i pro nanášení tmelů, určených pro tento způsob nanášení. Z licí hlavy musí vytékat po celé délce štěrbiny pravidelná clona. Hlava je umístěna asi 10 cm nad dílcem. Schematické znázornění licí nanášečky lze vidět na obrázku (Obr. 5) - 1. zásobník laku 2. čerpadlo 3. hlava 4. štěrbina 5. laková clona 6. sběrný žlábek 7. filtr 8. dopravník 9. polévaný dílec. Pokud se má nátěrová hmota nanést i na boky dílců, klademe dílec k cloně v úhlu 60°. Následovně dílec otočíme tak, aby se nátěrová hmota nanesla i na zbývající boky. Optimální šířka štěrbiny je asi 0,3 – 0,4 mm. Nátěrová hmota, která mine dokončovací plochu, stéká do sběracího žlábků a zpět do zásobní nádrže. Odtud je přes filtr znovu čerpána do hlavy [12].

Výhody nanášení clonováním:

- Nízké ztráty nátěrových hmot.
- Stejný nános nátěrových hmot.

Nevýhody nanášení clonováním:

- Omezené tvary předmětů.
- Velké nároky na kvalitu a čistotu nátěrových hmot.



Obr. 5 Schéma jednohlavé lici nanášečky [12]

4.3 Aplikace

Při nanášení laků se film aplikuje jako tenká vrstva (přibližně 5-100 μm) na nosný materiál. Rychlost pásu se pohybuje kolem několika metrů za minutu (např. těžké dřevěné desky) až po několik stovek (např. ochranné nátěry na papíře). Tato rychlost vytvrzení je mnohem vyšší než u běžných způsobů vytvrzování.

Aby bylo dosaženo vysoké kvality výsledného laku jako např. optických a mechanických vlastností klade proces nanášení a následující vytvrzovací proces UV zářením vysoké nároky na určité parametry laku jako je viskozita a reaktivita. Viskozita musí být v souladu s procesem nanášení (např. válcováním, namáčením, postřikem apod.) a je upravena hlavně reaktivním ředidlem.

Reaktivita fotoiniciátoru je klíčovou složkou, pokud jde o citlivost formulace na světlo. Vhodný výběr této přísady je proto primárně důležitý. Rychlost vytvrzení je také ovlivněna typem použitého reaktivního ředidla, typem oligomeru a jejich reakcí během polymerace [5].

Aplikace UV tvrditelných laků nachází své uplatnění v automobilovém průmyslu, přes venkovní použití na oknech, skle, kolech i spotřebičích, jako jsou ledničky a pračky. Další odvětví potahování je často méně k povšimnutí např. lepidla a ochranné nátěry pro DVD a CD, ochranné vrstvy na skleněných vláknech drátů, uvnitř i vně nápojové plechovky, u

automobilových dílů, jako jsou zrcadla světlometů či plnění různých nezbytných funkcí u elektronických součástí.

Specifické aplikace tvrditelných laků jsou laky pro parkety, nábytek, vinylové podlahy, na plastových substrátech (lyže, desky), kompaktní disky, přetisky, laky (plakáty, balení), lepidla, ochranné povlaky pro optická vlákna a elektronické součástky [2].

4.3.1 Výhody a nevýhody UV vytvrditelných laků

Výhody a nevýhody lze rozdělit do několika oblastí.

Ekonomické výhody:

- Úspora energie (obvykle rychlé vytvrzení při pokojové teplotě).
- Vysoká rychlost produkce.
- Malé nároky na prostor.
- Možné okamžité zpracování po vytvrzení.

Ekologické výhody:

- Obecně bez rozpouštědel (snížení VOC).
- Možnost snadné recyklace (snižování produkce odpadu).
- Úspora energie.

Výkonnostní výhody:

- Nízké zahřívání substrátu.
- Vysoká trvanlivost výrobku.
- Aplikace, všestrannost.
- Vysoká odolnost proti poškrábání a odolnost proti chemikáliím.
- Výjimečná vzdornost oděru a odolnost proti rozpouštědlu.
- Lepší houževnatost.

Nevýhody:

- Materiálové náklady jsou vyšší než například na alkydy, polyestery nebo epoxidy.
- Vývoj 3D vytvrzování je v počátcích.
- Proces UV vytvrzování v přítomnosti UV stabilizátorů zpomalil.
- Inhibice kyslíku na povrchu (u mnoha radikálních vytvrzovacích systémů).

- Citlivost na vlhkost (kationový vytvrzovací systém).
- Obtížné průchozí vytvrzování pigmentovaných povlaků (při tloušťce > 5 μm).

Témata k odstranění slabých stránek:

- Zlepšení adheze ke kovu, plasty.
- Minimalizace podráždění kůže způsobené některými typy reaktivních ředidel.
- Snížení zápachu (formulací).
- Snížení extrahovatelných látek z vytvrzených povlaků.
- Zlepšení fotoiniciátorů (cena, migrace, nestálost).
- Schválení přímého kontaktu při balení potravin. [2]

5 SLOŽENÍ UV VYTVRDITELNÝCH LAKŮ

Hlavními typy UV vytvrditelných laků jsou radikálově polymerovatelné nenasyčené polyester, molekuly zakončené akrylátem, jako jsou polyepoxydy, polyester, polyethery a polyuretany, jakož i epoxidy a vinylétery. Monomeny a oligomery těchto sloučeniny představují téměř 90%, jejichž vzájemný poměr má významný vliv na výslednou viskozitu. Zatímco monomery snižují viskozitu v UV lácích, oligomery viskozitu naopak zvyšují.

Vedle základních látek mohou být UV laky dále tvořeny aditivy, jako jsou povrchově aktivní látky, odpěňovače, vyrovnávací činidla, regulátory průtoku, flexibilizátory, pigmenty, UV stabilizátory a další. Kluzné prostředky zabezpečují dobrou kluznost vrstvy laku. Rozlivová činidla a síťovací prostředky zajišťují rychlé a rovnoměrné rozlití vrstvy laku na lakovém substrátu v množství 1%. Zlomky procenta tvoří stabilizátory a odpěňovače, aby lak nereagoval na světlo a teplo nebo pouze na požadované úrovni. Obecné složení i s procentuálním zastoupením jednotlivých složek je zobrazeno v tabulce (Tab. 1) [13].

Tab. 1 Obecné složení a funkce UV laku [2]

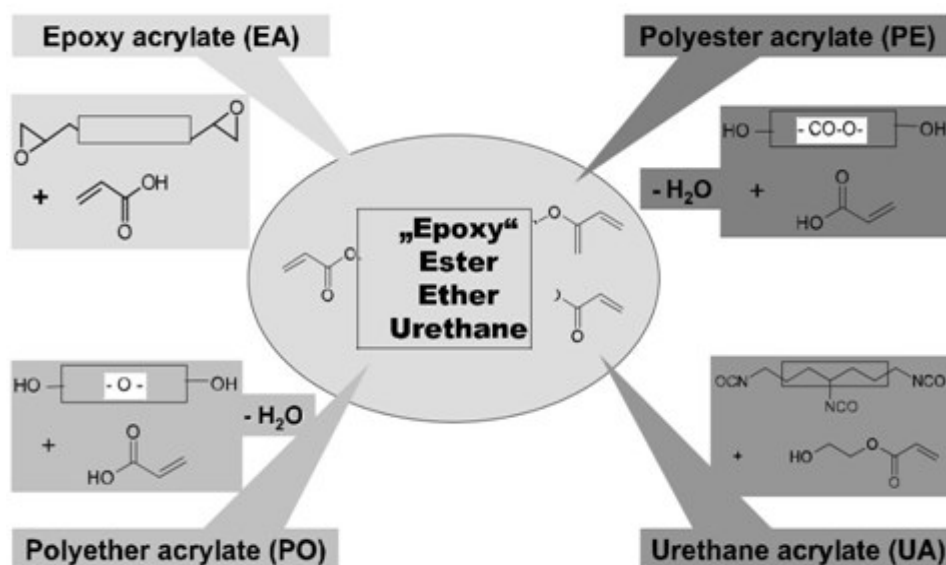
Komponent	Podíl (%)	Funkce
Oligomerní pryskyřice	25-90	tvorba filmu, základní vlastnosti
Reaktivní ředidla	15-60	úprava viskozity
fotoiniciátor	1-8	zahájení reakce
přísady	1-50	povrchově aktivní látky, pigmenty, plniva, stabilizátory, atd.

Všechny složky laku ovlivňují vlastnosti vytvrzeného nátěru, včetně fyzikální a chemické stability, pružnosti, tvrdosti, dlouhodobé životnosti, adheze a vzhledu. Páteř oligomeru určuje vlastnosti, jako je flexibilita a tvrdost. Polyfunkční monomery řídí hustotu sítě a tím i mechanické vlastnosti. Přísady se používají ke zlepšení dlouhodobé stability nebo vlastností, jako je přilnavost k nosnému materiálu. Plniva a pigmenty upravují mechanické a

fyzikální vlastnosti a přidávají barvu. Stabilizátory světla a pigmenty absorbují světlo v UV nebo viditelném rozsahu a mohou proto soutěžit s fotoiniciátorem během prvního kroku procesu fotopolymerace. Správná volba fotoiniciátoru je proto rozhodující pro optimální účinnost vytvrzování: α -hydroxyketonové fotoiniciátory jsou použitelné převážně v aplikacích s čirým lakem, zatímco nově vyvinuté bisacylfosfinové fotoiniciátory umožňují vytvrzování pigmentovaných laků. Fotoiniciátor se většinou spotřebovává během vytvrzovacího kroku a jeho štěpné produkty zůstávají v polymerní síti jako koncové skupiny [5].

5.1 Typy akrylátových pryskyřic UV laků

Hlavní typy pryskyřic jsou znázorněny na (Obr. 6). Jsou to radikálně polymerovatelné nenasycené polyestery, akryláty ukončené molekuly, jako jsou polyepoxidy, polyestery, polyetery a polyuretany. Nejpoužívanější jsou radikálně polymerovatelné akryláty, nenasycené polyestery a thiolové-en systémy, které jsou často zmiňovány díky jejich necitlivosti vůči inhibici kyslíkem, ale doposud použity jen v několika málo specializovaných aplikacích [2].



Obr. 6 Radikálově vytvrditelné akrylátové pryskyřice [2]

5.2 Akryláty

Většina komerčních UV vytvrzených pryskyřic je založena na akrylátových sloučeninách (akrylátech) vytvrzovaných volnými radikály. Prostředky pro vytvrzování volnými radikály jsou nejuniverzálnější systémy vytvrzování s ohledem na vlastnosti produktu a monomery / oligomery dostupné na trhu [5]. UV laky na čistě akrylátové bázi jsou v tomto případě

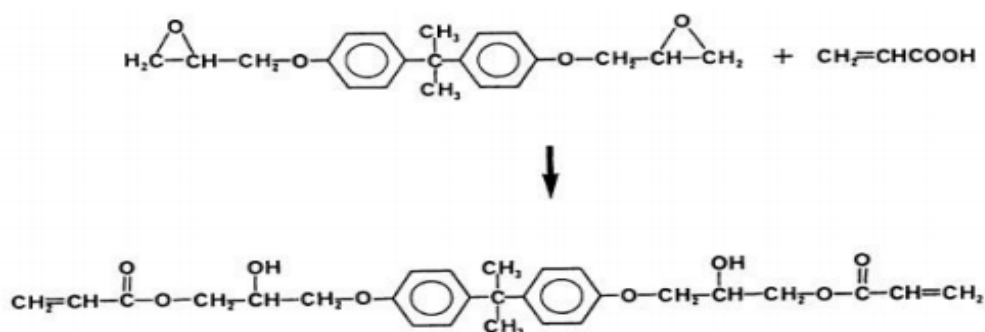
také použitelné, základem je akrylová pryskyřice v kombinaci s UV reaktivní akryl-skupinou. Kyselina akrylová, její soli a estery se používají při výrobě akrylátových disperzí, polymerů, které se poté používají jako plasty, obaly, povlaky, nátěry, lepidla a gumy.

Kyselina akrylová reaguje podobně jako všechny organické kyseliny s alkoholy a hydroxidy za vzniku svých solí, při reakci s alkoholy vznikají estery. Estery a soli této kyseliny se označují jako akryláty, případně propenoáty [6] [14].

5.2.1 Epoxy-akryláty

Epoxidové akryláty jsou velmi oblíbené systémy vytvrzování UV zářením.. Jsou značně používány v litografických barvách a lacích, stejně jako v deskách plošných spojů, dřevěných, betonových a plastových povlacích. Mají dobré vlastnosti, které jsou kombinovány s vysokou rychlostí vytvrzení a výjimečnou adhezní schopností díky přítomnosti polárních hydroxylových a etherových skupin v epoxidové struktuře páteře. Mají také vynikající odolnost proti korozi. Poskytují vysokou reaktivitu, chemickou odolnost a vysoký lesk pro množství aplikací, včetně elektroniky, nátěrových hmot, inkoustů, lepidel, nátěrových hmot a tmelů. Avšak přirozená tvrdost těchto oligomerů má i několik nevýhod spojených se žloutnutím, vysokou viskozitou a špatnou adhezí [4] [15].

Používají se aromatické i alifatické epoxidy. Nejběžnější akrylátové a methakrylátované epoxidové oligomery jsou založeny na diglycidylether bisfenolu A (DGEBA) a jeho derivátech. Mezi další důležité epoxidové akryláty patří oleje s epoxidovanými mastnými kyselinami, jako je sójový nebo lněný olej, a akryláty epoxidových novolaků [4].



Obr. 7 Schéma vzniku epoxy-akrylátu, prepolymeru [6]

Nově vyvinuté oligomery CN-132 a CN-133 s nízkou viskozitou, které nejsou nažloutlé, mohou nahradit konvenční epoxidové akryláty v mnoha aplikacích, včetně nátěrů na dřevo. Tyto výrobky převyšují epoxidové akryláty na bázi bisfenolu A (CN-120) v několika klí-

čových vlastnostech. CN-133 má ekvivalentní tvrdost tužky a chemickou odolnost s vynikající rychlostí vytvrzování povrchu, přilnavostí, odolností proti oděru a odolností proti poškrábání. CN-132 nabízí vlastnosti bez žloutnutí s extrémně nízkou viskozitou, vynikající rychlostí vytvrzování povrchu a adhezí ve srovnání s CN-120 [15].

CN132 je nízkoviskózní alifatický diakrylátový oligomer, který umožňuje rychlé UV a EB vytvrzení do chemicky odolných, pružných a silných filmů. Tento produkt je doporučen pro aplikace, kde je vyžadována vysoká reaktivita v kombinaci s nízkou viskozitou.

CN133 je alifatický triakrylátový oligomer s nízkou viskozitou. CN133 je rychle vytvrditelný, chemicky odolný a vytváří silné, flexibilní fólie. CN133 se doporučuje pro aplikace, kde je požadována pevnost a tvrdost filmu [15].

5.2.2 Polyesterové akryláty

Akrylátové polyestery se vyrábějí v širokém spektru reaktivit a viskozit a používají se hlavně v tiskařských barvách, dřevěných a papírových nátěrech. Jsou to velmi atraktivní systémy pryskyřic vzhledem k jejich relativně nízkým nákladům a kvůli velkému počtu dostupných esterů, které umožňují širokou variabilitu vlastností. V literatuře jsou popsány jak nasycené, tak nenasycené estery.

Tato třída UV-vytvrzovacích pryskyřic má často přiměřený všestranný výkon, ale pouze průměrné vlastnosti ve srovnání s ostatními systémy pryskyřice. Jsou typické nižší viskozitou než epoxidové pryskyřice a jsou mnohem univerzálnější, protože jsou kompatibilnější s jinými prepolymerem, a proto mohou být použity ve větší škále formulací, což umožňuje větší formulační šířku, lepší odolnost proti žloutnutí a lepší flexibilitu. Nabízejí vylepšené provedení v porovnání s epoxyakrylátovými oligomery a jsou cenově výhodnější alternativou k uretanovým akrylátům.

Ve srovnání s uretany se jim tyto nové oligomery vyrovnají nebo i překonají např. adhezivními vlastnosti. Mohou být použity v situacích, kdy odolnost proti povětrnostním vlivům není pro konečnou aplikaci podstatná. V konečném důsledku pak ke snížení nákladů [4] [16].

5.2.3 Uretan-akrylátové laky

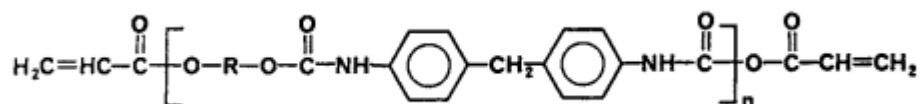
Jeden z nejdůležitějších skupin UV vytvrditelných systémů je založen na akryláty modifikovaných uretanech. Typické prepolymerem této třídy se vyrábějí reakcí polyesterů nebo polyetherdiolů s nízkou molekulovou hmotností s přebytkem alifatických nebo aromatic-

kých diisokyanátů. Struktura prepolymeru uretanového akrylátu je znázorněna na (Obr. 7) Reaktivní ředidla s jednou nebo více vinylovými skupinami se často přidávají, aby se snížila viskozita prepolymeru. Prepolymery se pak zesítňují polymerací s volným radikálem vystavením UV záření [4].

Nejčastěji používané základy kompozitů jsou oligouretanové akryláty (OUA) s různou strukturou bloků vstupujících do jejich řetězce. Obvykle jsou OUA syntetizovány interakcí alifatických nebo aromatických polyizokyanátů, diolů, hydroxyalkylakrylátů bez rozpouštědel nebo v přítomnosti monomerních ředidel a katalyzátorů pro tvorbu uretanu a polymeraci inhibitorů při teplotě 30 až 70 ° C. Struktura těchto sloučenin, jejich poměr a reakční podmínky určují vlastnosti vyrobených laků [17].

Akrylátové uretanové systémy vytvrzené UV zářením mají dobré vlastnosti na všech substrátech. Obvykle mají dobrou nebo excelentní tvrdost filmu, pružnost a rychlost vytvrzování v závislosti na použitém prepolymeru. Díky své vynikající odolnosti a flexibilitě se často používají jako pružné podlahové nátěry a jako nátěry pro flexibilní balení.

Uretanové akryláty nachází uplatnění v různých aplikacích za účelem dekorativního vzhledu a plnění funkce ochranné bariéry (proti korozi, oděru, chemikáliím) především díky vzhledu, vynikající odolnosti, trvanlivosti a odolnosti proti povětrnostním vlivům. Uplatňují se v automobilovém průmyslu, dále jako vrchní nátěry na dřevěný nábytek i podlahoviny [16].



Obr. 8 Struktura pre-polymeru uretan-akrylátu [6]

5.2.4 Polyetherové akryláty

Ethoxylovaný nebo propoxylovaný glycerol nebo trimethylolpropan patří mezi často používané polyetheroly. Takové polyetherakryláty představují třídu pryskyřic s nízkou viskozitou a mohou být použity jako pryskyřice stejně jako reaktivní ředidla. Vzhledem k jejich vyšší molekulové hmotnosti jsou úroveň podráždění kůže významně sníženy ve srovnání s obvyklými ředidly [2].

5.2.5 Akrylované polyakryláty

Jsou založeny na polyeterových, polyesterových a epoxidových pryskyřicích. Akrylátované polyakryláty se získají modifikací polymerů funkčních polyakrylátů obsahujících přídatné hydroxylové, epoxidové, kyselé nebo anhydridové skupiny. Tyto skupiny následně reagují s doplňkovou funkční skupinou obsahující nenasycené monomery esterifikačními nebo adičními reakcemi. Aby se zabránilo tvorbě gelů a udržovaly se nízké viskozity, je umožněno přesné řízení funkčnosti těchto kondenzačních pryskyřic. Funkčnost může být řízena na dva nebo tři [2].

Funkčnost monomeru - polymery vznikají jen z látek, jejichž $f \geq 2$. Takové látky pak můžeme nazývat monomery. Bifunkční monomery mohou intermolekulárními reakcemi tvořit jen lineární polymery. Z polyfunkčních soustav monomerů mohou intermolekulárními reakcemi při dostatečném proreagování vznikat zesíťované polymery. Podmínkou je přítomnost alespoň jednoho monomeru s $f > 2$ [18].

5.3 Iniciátory

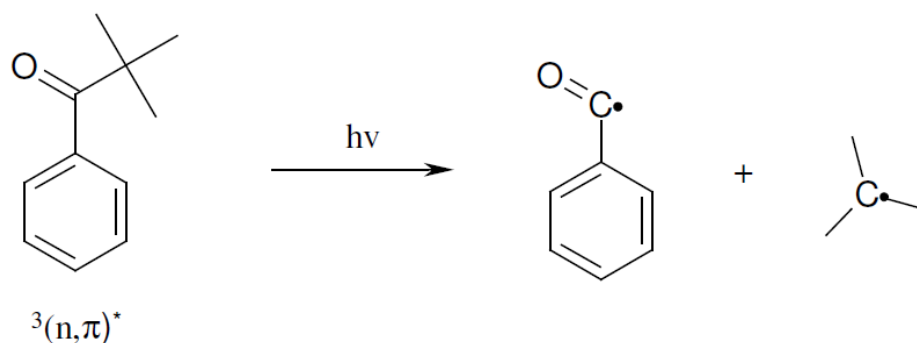
Fotoiniciátory jsou základní složky UV vytvrditelných laků a barev. Podmínky pro vhodně zvolený fotoiniciační systém:

- Absorpční spektrum fotoiniciátoru a emisní spektrum zdroje záření se musí co nejvíce překrývat.
- Absorpční spektrum iniciátoru s absorpčním spektrem některé z dalších složek systému (monomer, aditivum, barvivo, atd.) se nesmí překrývat.

Na základě mechanismu iniciace lze fotoiniciátory rozdělit na dva základní typy.

5.3.1 Fotoiniciátory typu I

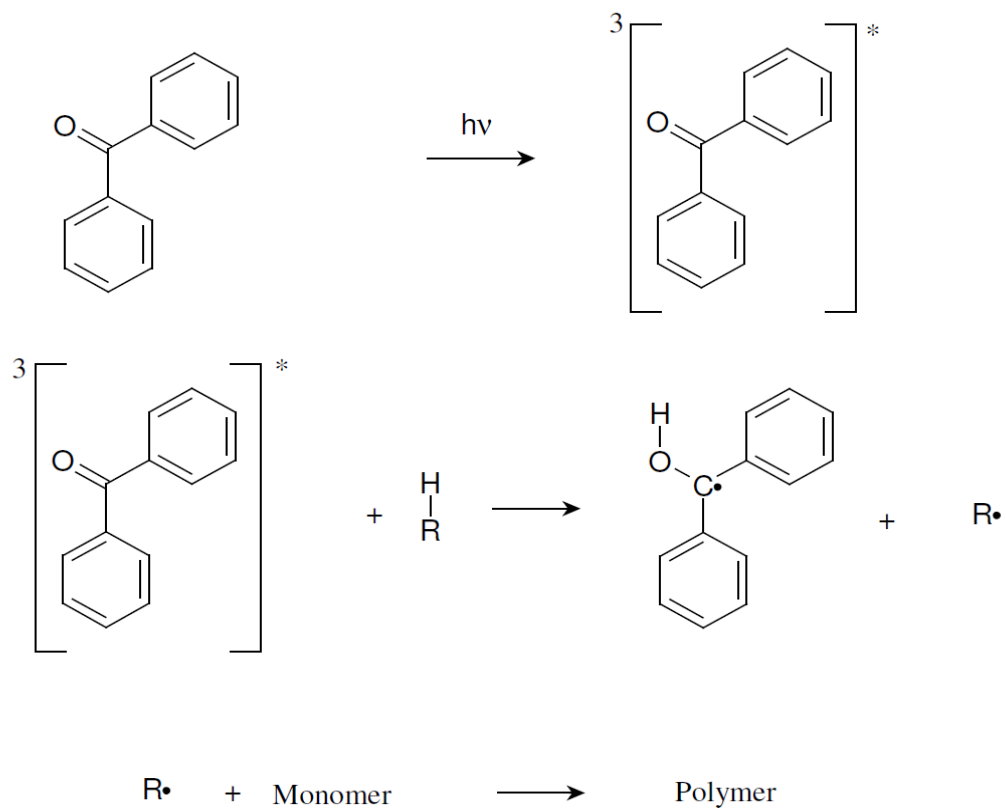
Typ I zahrnuje aromatické karbonylové sloučeniny podléhající po ozáření monomolekulární fotochemické reakci, které se vlivem záření rozpadají a tím vytvoří volné radikály, jedná se o tzv. jednomolekulární fotoiniciátory. Nejčastěji dochází k α -štěpení (Obr. 9) C-C vazby mezi karbonylem a alkylovým zbytkem arylketonů. Tato fragmentační reakce je označována jako Norrishovo štěpení typu I. Běžně používané fotoiniciátory na bázi tohoto typu jsou deriváty benzoinu, α -dialkylacetofenony, α -hydroxyalkylfenony, α -aminoalkylfenony a fosfinoxid [8].



Obr. 9 α - štěpení za vzniku dvou radikálů [8]

5.3.2 Fotoiniciátory typu II

Pro dvoumolekulární fotoiniciační systémy (fotoiniciátory typu II) je charakteristické, že po excitaci zářením podléhají bimolekulární fotochemické reakci s koiniciátorem (sloužící jako donor vodíku nebo elektronu) vedoucí k jejich rozpadu. Tato reakce je oproti předešlé pomalejší, protože se jedná o bimolekulární reakci. Nejvíce využívány jsou diarylketony, mezi které patří např. benzofenon (Obr. 10), dále to mohou být thioxantony, benzily, chinony a organická barviva. Tento typ fotoiniciátoru je založen na intermolekulární reakci, při níž dojde v tripletovém stavu k odštěpení vodíku z molekuly vhodného donoru (Obr. 10), kterými mohou být aminy, alkoholy, ethery či thioly. Mezi další používané fotoiniciátory v této kategorii řadíme 1,2-diketony, deriváty thioxanthonu a další [8].



Obr. 10 Intermolekulární reakce - tripletový stav reaguje s donorem atomu vodíku [8]

6 STABILITA UV VYTVRDITELNÝCH LAKŮ

Problematika stability UV laků během dlouhodobého skladování může být rozdělena do dvou dílčích problematik a to stability monomerů a oligomerů a pak stability iniciátoru.

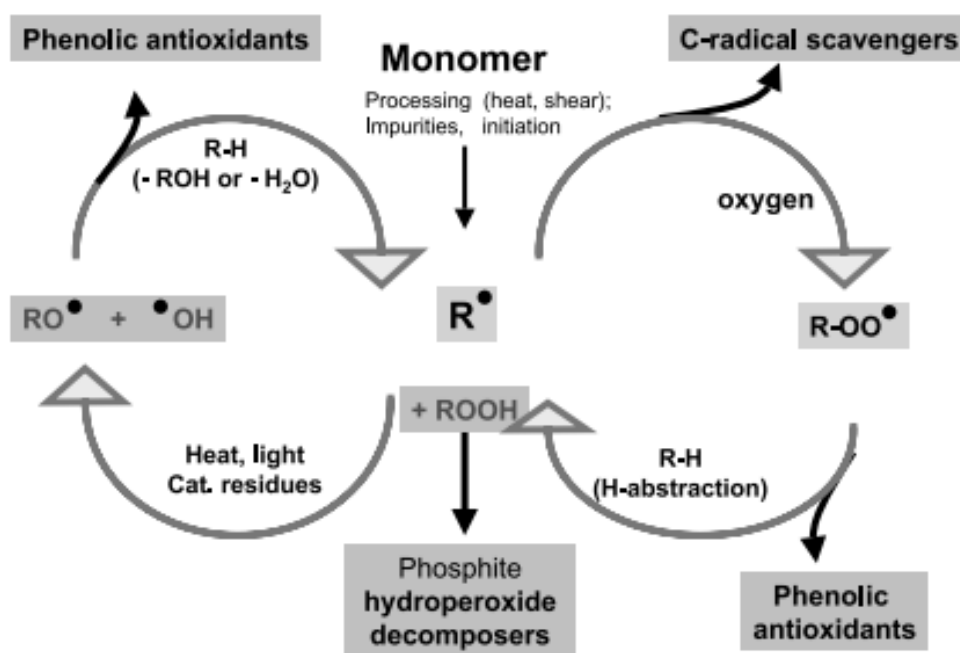
6.1 Stabilizace monomerů a oligomerů

Problém stabilizaci akrylátových pryskyřic během syntézy a skladování proti nežádoucí polymeraci zahrnuje nejvíce degradaci a autooxidaci oligomerních řetězců. Stabilizační problém lze rozdělit na fáze syntetického procesu a dlouhodobou stabilizaci, stejně jako na podmínky manipulace v aerobní nebo inertní atmosféře. V průběhu těchto procesů, může vznikat mnoho typů radikálů, jak je znázorněno v reakčním schématu (Obr. 11).

Tyto různé typy potřebují a umožňují různé cesty možných stabilizačních opatření. Tvorba počátečního radikálu může být vyvolána teplem, smykovou silou vyvolanou čerpáním laku, zbytky katalyzátoru v redoxních reakcích nebo vystavením světlu.

Tyto primárně generované radikály soustředěné na atomu uhlíku vytvářejí v přítomnosti kyslíku (vpravo na Obr. 11) velmi rychlou reakcí hydroperoxidový radikál ($R-OO\bullet$). Další reakce s monomerem je velmi pomalá, takže velmi účinným způsobem stabilizace monomerů proti nežádoucí polymeraci v přítomnosti kyslíku je vylučování hydroperoxidového radikálu fenolickými antioxidanty. Takto vytvořené fenolové radikály neinicují polymeraci. Pokud hydroperoxidové radikály nejsou zachyceny fenolickými antioxidanty, pak abstrahují atom vodíku, tvoří hydroperoxy ($R-OOH$) a vytvářejí alkylové radikály. Hydroperoxy se mohou také rozkládat za vzniku dalších radikálů na velmi reaktivní alkoxy skupiny a hydroxy skupiny pod vlivem UV světla, tepla nebo katalytických zbytků (levá strana Obr. 11). Aby se zabránilo rozkladu hydroperoxidů na škodlivé radikály, často se přidávají hydroperoxidové rozkladače, které rozkládají hydroperoxy za vzniku neškodných produktů. Velmi účinnými hydroperoxidovými rozkladači jsou organofosforové sloučeniny, jako fosfity a fosfony.

Za inertních podmínek musí být primárně vytvořený uhlíkatý radikál nebo reakční produkty těchto radikálů s monomery účinně vychytávány. V literatuře je uvedeno jen několik účinných C-radikálů [2].

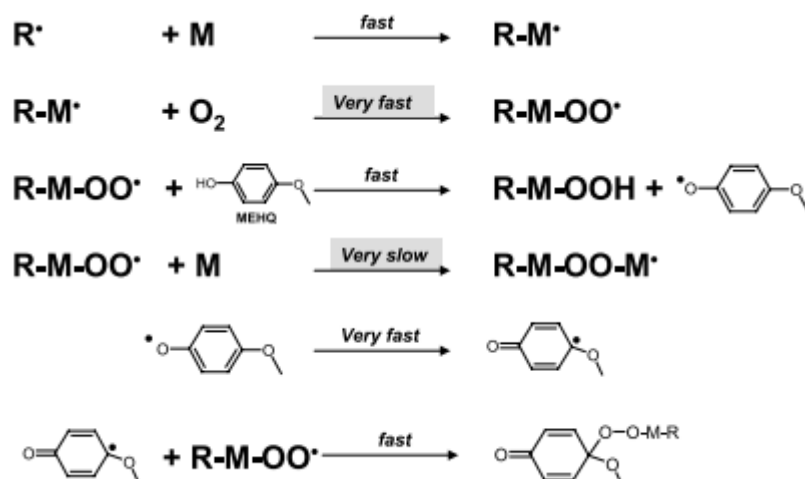


Obr. 11 Druhy radikálů vznikající při zpracování nebo skladování a stabilizaci [2]

Inhibitory se často přidávají k monomeru záměrně při jeho skladování. Před polymerací je proto musíme čistit destilací nebo vypíráním, podle povahy inhibitoru. Chinon např. vytřepáváme roztokem NaOH. Retardačně může působit vzdušný O_2 , proto provádíme polymerace v inertní atmosféře – N_2 , abychom vyloučili přítomnost komplikujících biradikálů $\cdot O-O\cdot$ ze vzdušného O_2 [18].

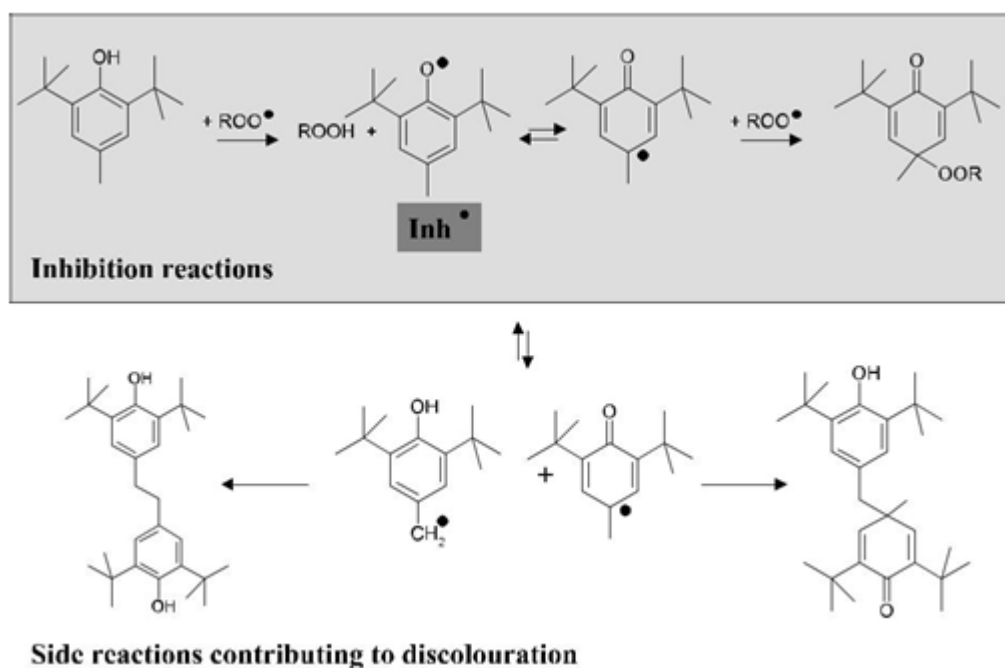
6.1.1 Inhibice polymerizace v aerobní atmosféře

Inhibice nežádoucí polymerace akrylátů během syntézy nebo skladování za přítomnosti vzduchu nebo sníženého obsahu vzduchu (asi 6% vzduchu v dusíku) je způsobena hlavně tvorbou méně reaktivních peroxidických radikálů, které jsou pak zcela deaktivovány inhibitory reagujícími se soustředěnými radikály kyslíku. Mechanismus inhibice v podmínkách kyslíku je vysvětlen na (Obr. 12).



Obr. 12 Mechanismus inhibice polymerace za použití MEHQ [2]

Nejčastěji používané aerobní inhibitory patří do chemické třídy fenolů, jako je monomethylether hydrochinonu (MEHQ), hydroxyanisolu nebo 2,6-diterc.butyl-kresolu. Existuje mnoho fenolických antioxidantů, které jsou částečně nebo zcela substituovány sterickými objemnými substituenty v poloze 2, 4 a / nebo 6. Tyto fenolické antioxidanty účinně inhibují polymeraci, nicméně vzniklé reakční produkty mohou také přispět k odbarvení (Obr. 13) [2].



Obr. 13 Inhibiční mechanismus fenolických antioxidantů a vedlejších reakcí. [2]

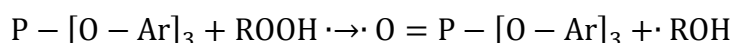
Zatímco fenoly se většinou aplikují jako dlouhodobé stabilizátory během skladování, MEHQ se také používá při syntéze, například esterifikace kyselinou akrylovou, vzhledem

k její vysoké těkavosti, která přispívá ke stabilizaci plynné fáze. Deaktivace je založena hlavně na zachycení peroxyradikálů s nízkou reaktivitou. Při nepřítomnosti kyslíku MEHQ vůbec neinhibuje polymeraci.

Velmi účinným přírodním antioxidantem je vitamin E, který byl také použit jako stabilizátor při syntéze akrylátů a byl hodnocen jako model pro zlepšení účinku syntetických fenolických antioxidantů, což ukazuje, že zavedení alkoxykupiny do kterékoli z pozice 2, 4 nebo 6 by mělo mít vynikající stabilizační schopnost.

Další popsané molekuly vychytávající oba alkylové a alkoxylové radikály s nízkými koncentracemi kyslíku jsou deriváty benzofuranonu.

V průběhu syntézy se často používají rozkladače hydroperoxidu. Příkladem je následující rovnice:



Vzhledem k tomu, že tyto sloučeniny jsou náchylné k hydrolýze, v praxi se používají hlavně substituované hydrolyticky stabilní fosfity nebo fosfony. Tyto stabilizátory jsou zvláště vhodné, pokud se polyetheroly používají v esterifikační reakci s kyselinou akrylovou, protože ethery jsou velmi náchylné k tvorbě hydroperoxidů. Jako další účinné hydroperoxidové rozkladače se často používají soli mědi, thioestery nebo kovové komplexy thiokarbamátů [2].

6.1.2 Inhibice polymerizace v inertní atmosféře

Mechanismus spojený s inhibicí polymerace v anaerobních nebo inertních podmínkách souvisí s dvěma reakcemi, které se vyskytují; s přidáním molekuly inhibitoru k primárně vytvořenému radikálu a se stabilizací nepárového elektronu. Technicky nejvíce používaným inhibitorem pro stabilizaci za inertních podmínek je fenothiazin.

Další třídou velmi účinných lapačů C-radikálů jsou nitroxylové radikály, například 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO), které jsou velmi reaktivní vůči radikálům soustředěným na uhlíku, ale nikoliv k nepárovému elektronu na kyslíku.

Navzdory skutečnosti, že fenothiazin nebo N-oxyly jsou velmi účinnými inhibitory, jejich široké použití je narušeno dvěma nevýhodami. První z nich souvisí s jejich účinností, protože v požadované fotopolymeraci musí být inhibitor překonán vyšší koncentrací fotoche-

micky produkovaných radikálů, aby se zahájila zesíťovací reakce. A druhá je způsobena změnou barvy spojenou s použitím těchto sloučenin [2].

6.2 Stabilita iniciátoru

Obecně jsou fotoiniciátory používané v UV vytvrditelných formulacích teplotně stálé při dlouhodobém skladování i v přítomnosti reaktivních monomerů a oligomerů [5].

Problém může být u některých typů jako například benzoin etherů, které vykazují nízkou stabilitu v přítomnosti reaktivních monomerů, u nichž dochází k nežádoucí polymerizaci i během skladování v temnu. Tato nízká stabilita je dána reaktivním vodíkem na benzylovém zbytku, který bývá pro zlepšení stability substituován [19].

6.3 Skladování UV vytvrditelných laků

Z výše uvedených rešeršních poznatků vyplývá, že během dlouhodobého skladování v nedostatečných podmínkách může docházet k samovolné polymerizaci, a následné změně důležitých procesních parametrů jako je viskozita. Z tohoto důvodu je nutné dodržovat požadavky na skladování jako je obal, teplota, sluneční svit a kontaminace.

6.3.1 Obal

Většina produktů je dodávána v leštěných (vypálených, fenolových) ocelových, plastových nebo vláknových kontejnerech s plastovým obložením nebo vložkami. Polyethylenové láhve nebo vložky jsou přijatelné, pokud jsou neprůsvitné vůči ultrafialovému světlu a nepoužívají se k uchování materiálů obsahující rozpouštědlo. Plastové nádoby vyrobené z polystyrenu nebo polyvinylchlorid (PVC) by neměly být použity pro skladování.

UV laky obsahující akryláty by neměly přicházet do styku se železem, mědí nebo slitinami obsahující měď, aby byla zajištěna stabilita produktu. Uzávěry kontejneru by měly být pečlivě utěsněny a chránit UV produkty před kontaminací v případě nepoužití [20].

6.3.2 Teplota

Zatímco UV polymerizovatelné pryskyřice mají specifické požadavky na vystavení UV záření, nemají požadavky na životnost nebo mrazírenské skladování - jsou stabilní při pokojové teplotě za nepřítomnosti UV záření [20].

Kontejnery nebo skladovací nádrže s obsahem UV materiálu by měly být uchovávány v interiérech při teplotách v rozmezí 15-30°C. Teploty nad 30°C urychlí vyčerpání stabilizátorů obsažených v produktu. Jakmile jsou stabilizátory vyčerpány, nastane polymerace

U formulací s pigmenty dochází při zvýšení teploty k zvýšení rychlosti usazování pigmentu. Teploty pod 15°C mohou vést k oddělení jednotlivých fází nebo může dojít ke srážení stabilizátorů. Pokud se předpokládá, že byl produkt vystaven teplotě pod 15°C po delší dobu, měl by být důkladně promíchán a zkontrolován před použitím [20].

6.3.3 Světlo

Materiály vytvrzené UV zářením by měly být chráněny před slunečním světlem nebo jinými zdroji záření, jako jsou fluorescenční nebo rtuťové výbojky. Vystavení záření zvýší viskozitu produktu a případně vede k polymerizaci [20].

Při nepřítomnosti světla je fotoiniciátor ve většině případů chemicky a tepelně stabilní sloučeninou. Komponenty mohou být připraveny a uchovávány po dlouhou dobu bez jakýchkoliv změn. Použití vhodného světelného zdroje umožňuje iniciovat rychlé vytvrzování na požádání [5].

6.3.4 Kontaminace

Zdroje volných radikálů, jako jsou peroxidy a kontaminace železem, mohou iniciovat polymeraci akrylátových produktů. Výrobky na bázi epoxidů budou podléhat rychlé polymerizaci při kontaminaci silnými kyselinami. Aplikace lapačů volných radikálů (fenolické sloučeniny a další) zpomalí rychlost vytvrzení produktů na bázi akrylátu. Alkalická nebo aminová kontaminace zpomalí rychlost vytvrzování epoxidových látek. Náhodná kontaminace inhibitory způsobí pomalejší rychlost vytvrzení.

Je také důležité zabránit náhodné kontaminaci produktu organickými rozpouštědly nebo vodou [20].

6.4 Příčiny vad laků zjištěné při zpracování a způsobu uskladňování

- 1) H₂O – voda, která se do laku mohla dostat během přepravy či skladování nebo voda, která je při vytvrzování odštěpována.
- 2) Použití nevhodných rozpouštědel - převážně u laků na bázi polymerů způsobí zákal.

- 3) Dlouhodobé vystavení vzduchu - problémy spojené s netěsností obalu. Následkem je houstnutí laku vzhledem k odpaření těkavé složky, což vede ke špatné zpracovatelnosti.
- 4) Nízká teplota uskladnění – gel efekt, dvoufázový systém. Zamrznutí vodní fáze nátěru, koagulace disperzní fáze.
- 5) Poměr pevných a tekutých složek v systému – svou roli má i obsah filmotvorných složek, sušiny.
- 6) Sedimentace – při dlouhodobějším uskladňování se s ní musí počítat.
- 7) Uskladnění při teplotě nad 20°C – laky s rostoucí teplotou nad 20°C mají tendenci snižovat viskozitu, což se projeví zrychleným procesem sedimentace.
- 8) Napadení nátěru bakteriemi, plísněmi, mikroorganismy.
- 9) Nevhodné zvolení materiálu, nádoby pro uskladnění laků – rezivění ochranného obalu. Změna barvy a slabá krycí schopnost nátěru, zapříčiněno rží obalu a narůstající viskozitou vlivem usazování pigmentů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE, VZORKY A JEJICH PŘÍPRAVA

7.1 Použité přístroje

- Analytické váhy (Kern).
- Diferenciální skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1 STAR System (Mettler Toledo).
- UV lampa L9588-01 (Hamatsu).
- Sušárna Memmert UFB 400.
- FTIR spektrometr Nicolet iS10 FT-IR.



Obr. 14 DSC 1 firmy Mettler Toledo [21]



Obr. 15 Nicolet iS FT-IR Spektrometr [22]

7.2 Použité chemikálie

7.2.1 UV vytvrditelný akrylátový lak SilFORT UVHC3000

Jedná se o čirý akrylátový lak složený z akrylátových monomerů a oligomerů

- pentaerythritol tetraakrylát,
- hexan-1,6-diol diakrylát,
- pentaerythritol triakrylát.

Jako fotoiniciátor obsahuje bifenyl(2,4,6-trimetylbenzoyl) fosfin oxid. Viskozita laku je upravena rozpouštědlem 1-methoxy-2-propanol [23].

Lak je vytvrzován UV zářením a poskytuje ochranu proti oděru, chemikáliím, UV degradaci a povětrnostním vlivům dílům vyrobených z čirého polykarbonátu (PC). Vyhovuje předpisům ECE pro automobilový průmysl pro evropské přední osvětlení u vozidel. Aplikace AMECA uvádí tři roky expozice na Floridě a Arizoně. UVHC3000 se aplikuje na 8 - 12 μm na čirém polykarbonátu [23].

Tab. 2 Typické fyzikální vlastnosti [23]

Obsah pevných látek	45 hmotnostních %
Rozpouštědlo	1-methoxy-2-propanol
Doporučená rozpouštědla	1-methoxy-2-propanol
Volitelná rozpouštědla	isopropanol, n-butanol, isobutanol
Hustota	1,02 g / cm ³ (1,020 kg / m ³)
Viskozita (25 ° C, Ostwaldova trubka)	10

Postup vytvrzování:

1. Teplota při nanášení laku by se měla pohybovat mezi 20-30°C s relativní vlhkostí vzduchu alespoň pod 50%.
2. Po odpaření rozpouštědla by se měl předehřát substrát pro lepší adhezi laku na teplo-tu mezi 69-95°C po dobu alespoň 2 minut v závislosti na materiálu.
3. Následné vytvrzování by mělo probíhat pomocí vhodné lampy pro vytvrzování typu Fusion F300 nebo F600 s H nebo H+ výbojkou nebo UV lampa se středně nebo vyso-

kotlakovou rtuťovou lampou. Minimální dávka záření pro účinné vytvrzení by měla být $5,0 \text{ J/cm}^2$ nebo $0,6 \text{ W/cm}^2$ (pouze v UV-A oblasti).

7.3 Příprava vzorku pro měření

7.3.1 DSC

Pro přípravu vzorku při měření metodou DSC bylo potřeba odpipetovat množství laku do hmotnosti cca 10 mg do hliníkové misky a vzorek zvážit na analytických váhách. Takto připravený vzorek byl umístěn do sušárny Memmert UFB 400 po dobu 8 minut, aby došlo k odpaření rozpouštědla. Poté byl vzorek znovu zvážen pomocí analytických vah, aby byla získána již váha čistého laku.

7.3.2 FTIR

Pro přípravu vzorku při zkoumání infračervených spekter metodou měření pomocí přístroje FTIR spektrometr Nicolet iS10 FT-IR bylo zapotřebí odebrat malé množství laku a umístit jej na příslušný krystal.

8 METODY PRO CHARAKTERIZACI VZORKŮ

8.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tepelné vlastnosti vzorků byly měřeny pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Měření bylo provedeno pomocí Mettler Toledo DSC1 STAR System opatřeným lampou s UV filtrem A9616-05 (Obr. 1) poskytující záření o vlnové délce 320-400 nm. Intenzita záření lampy byla 5% 223 mW/cm² [21].

Měření byla provedena v atmosféře dusíku (50 cm³·min⁻¹). Měření probíhalo při konstantní teplotě 25°C. Měřící probíhalo po dobu 4 minut, kdy byl vzorek osvětlen lampou po první minutě měření po dobu 2 minut. Byly měřeny rozdíly mezi množstvím tepla, které se uvolnilo vytvrzovací reakcí u vzorku akrylátového laku a referencí která byla tvořena již vytvrzeným lakem. ΔH [J·g⁻¹] označuje celkovou entalpii uvolněnou z reakce všech dvojných vazeb v molekule monomer a je vypočtena z počtu dvojných vazeb produktu na molekulu monomer ($n=1$) krát standartní teplo polymerace akrylátové dvojně vazby. K zajištění dostatečné konverze bylo nezbytné nastavení vhodných počátečních parametrů a podmínek vzhledem k dosažení požadovaných vlastností [24].

Integrací plochy pod píkem naměřeného průběhu vytvrzovací křivky bylo zjištěno celkové uvolněné teplo během reakce. Podílem hodnoty navážkou vzorku se získala celková entalpie reakce ΔH pro různou dobu osvitu (vliv času). Vliv času představovala doba, po kterou byl testovaný vzorek laku vystaven UV záření. Konverze složky reaktantu v chemické reakci je množství složky, které skutečně zareagovalo. Metodou DSC byla zjišťována konverze reakce v závislosti na stáří uskladněného laku. Konverze představuje počet dvojných vazeb přeměněných při síťování na vazby jednoduché. Konverze 100% by znamenala, že všechny dvojně vazby byly přeměněny a lak byl vytvrzen, sesíťován.

8.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Fourierovy transformovaná infračervená spektra, metoda celkové zmenšené odrazivosti (FTIR-ATR) byla zaznamenána na Nicolet iS10 nástroji vybavené krystalem zinku a selenidu (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). Shromážděná spektra v rozsahu vlnových délek od 600 do 4000 cm⁻¹ představovala průměr 64 snímků při spektrálním rozlišení 1 cm⁻¹ [25].

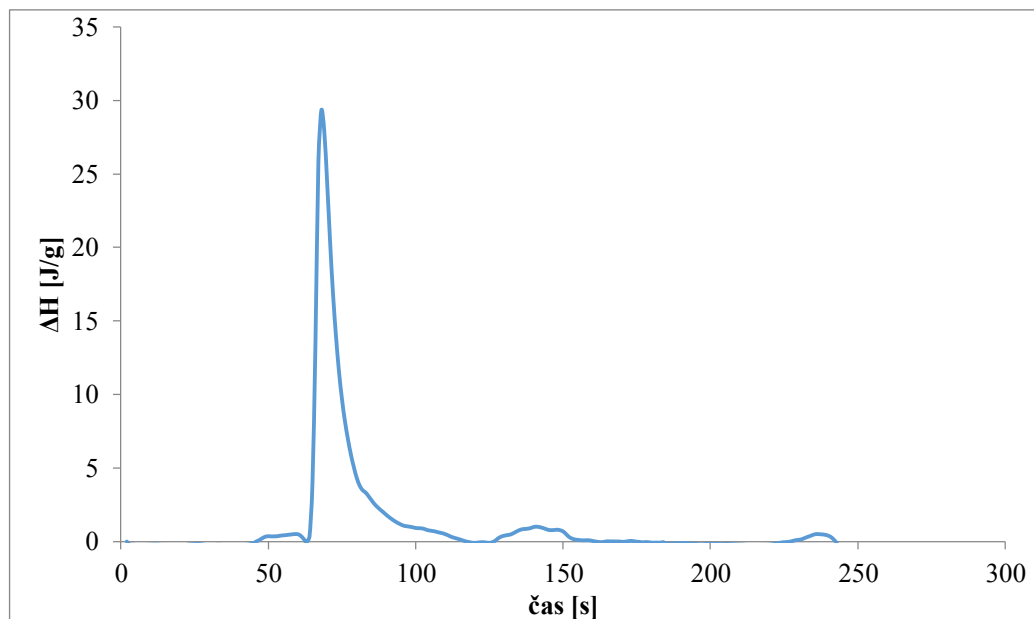
Molekulární struktury některých polymerů se mění v čase, kdy se polymery mísí, zahřívají nebo vystavují světlu. Fourier transformované infračervené spektrofotometry (FTIR) jsou velmi účinné při sledování chemických reakcí a změn kvůli jejich rychlému měření [25].

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

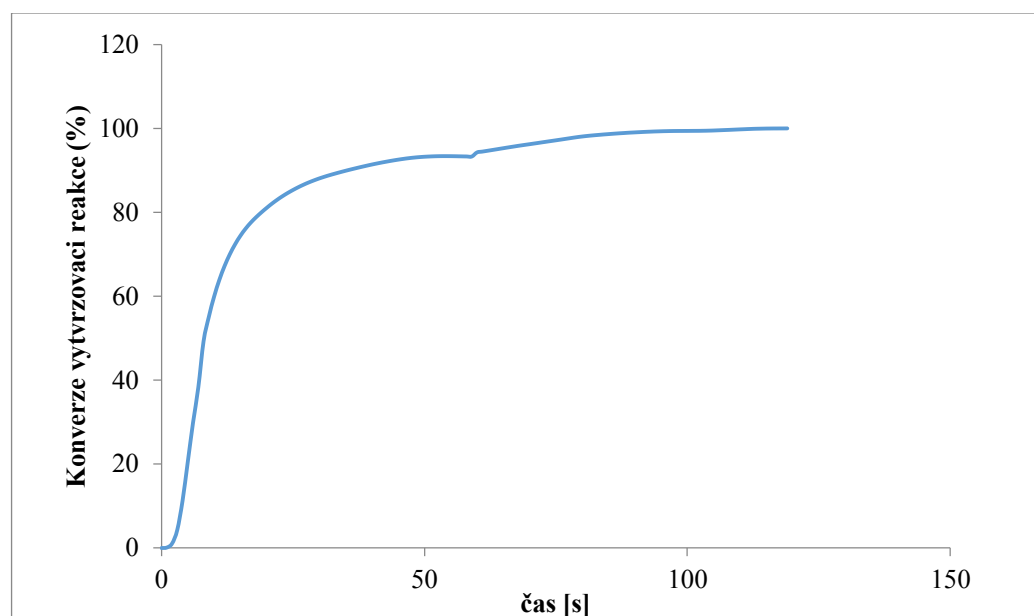
9.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pomocí UV-DSC byla měřena celková reakční tepla uvolněná během vytvrzovací reakce laku. Předpokládá se, že v případě samovolných reakcí mezi jednotlivými vícefunkčními akrylátovými monomery by během skladování došlo ke změně v celkové reakční entalpii vytvrzovací reakce laku. Pro každý odběr byla reakční tepla měřena třikrát vedle sebe, jelikož se od sebe mohou lišit v důsledku obsahu rozpouštědlové složky snižující viskozitu laku, která musí být před měřením odpařena. Z vypočtených konverzních křivek, lze poté vyhodnotit změny v mechanismu vytvrzování.

Na obrázku (Obr. 17) lze vidět tepelnou odezvu vytvrzovací reakce laku po ozáření UV lampou. Vzorek laku byl ozařován po dobu 2 minut a z tvaru píku je patrné, že vytvrzovací reakce proběhla v maximální míře. Měrná reakční entalpie vzorku byla měřena v jednotkách J/g. Z tepelné odezvy vytvrzování byl sestrojen graf znázorňující konverzi laku v závislosti na čase expozice UV záření (Obr. 18). Křivka je znázorněna pouze v čase vytvrzování tzn. od 1-3 minuty. Z grafu je patrné, že konverze laku proběhla z více jak 95% již po 50 s ozařování. Nastavené parametry vytvrzování jsou tedy zvoleny dostatečně pro následnou studii stability laku během dlouhodobého skladování.



Obr. 16 Tepelná odezva vytvrzovací reakce vzorků laku po ozáření UV lampou před začátkem testu stability při dlouhodobém skladování.



Obr. 17 Konverze laku v závislosti na po ozáření UV lampou

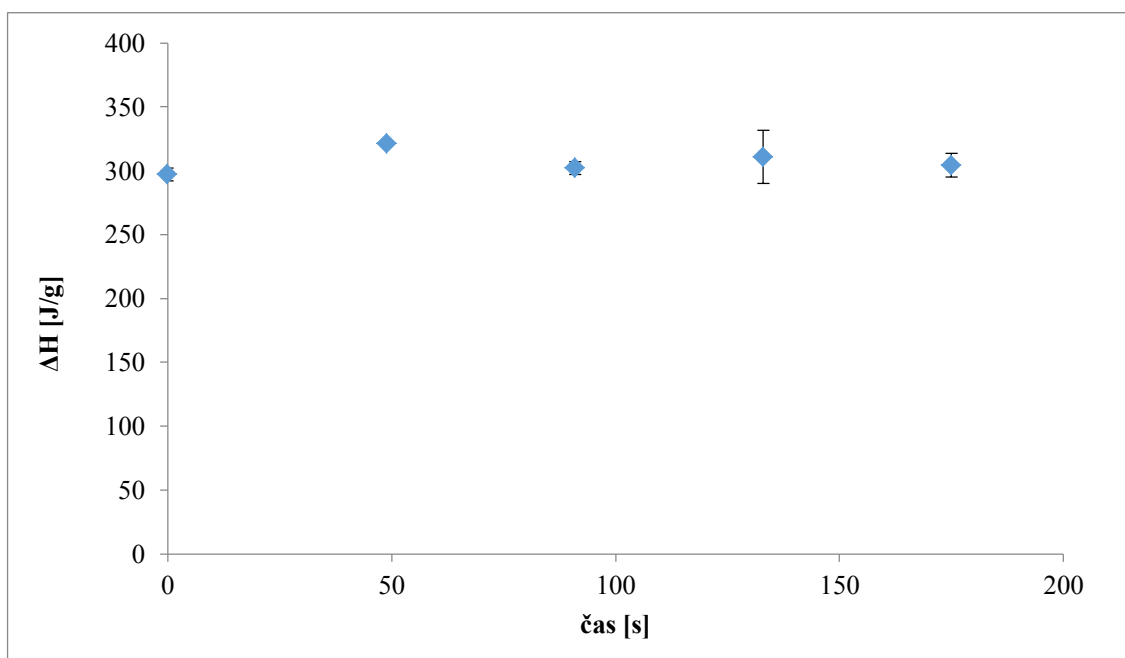
Stabilita UV vytvrzitelného laku během dlouhodobého skladování byla sledována při běžné teplotě 25°C a zvýšené teplotě 50°C. Při srovnání reakčního tepla vytvrzovací reakce pro jednotlivé týdny odběru při teplotě 50°C (Obr. 19) lze pozorovat mírnou fluktuaci velikosti měrných reakčních tepel pro jednotlivé týdny skladování. Na základě tohoto chování by se dalo domnívat, že během skladování při zvýšené teplotě dochází k chemickým změnám.

nám uvnitř laku, nicméně výsledné hodnoty se pohybují více méně v rozsahu značných směrodatných odchylek, takže lze předběžně říci, že ke změnám pravděpodobně nedochází. Vysoké směrodatné odchylky u jednotlivých vzorků mohou být způsobeny nedostatečným odpařením rozpouštědla, které poté zkresluje celkovou hmotnost vytvrzovaného laku.

U naměřených vzorku skladovaných při teplotě 25°C (Obr. 20) nastává podobná situace jako v předchozím případě. Hodnoty naměřených měrných reakčních entalpií určující množství vazebných reakcí UV vytvrditelného laku mírně kolísají v průběhu doby skladování, nicméně nedochází k výraznému poklesu reakčních entalpií na jejichž základě by bylo možné předpokládat samovolné vytvrzování laku v průběhu sledovaného období 175 dní při teplotě 25°C.

Tab. 3 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku při teplotě 50°C

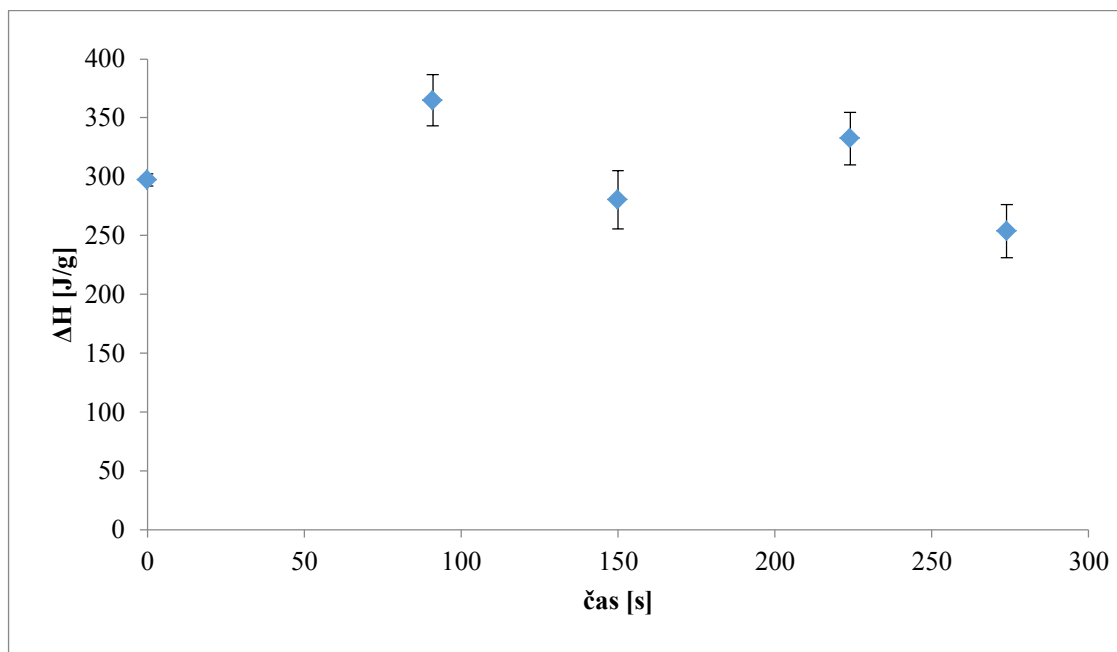
dny	ΔH [J.g ⁻¹]	sm. od.
0	297,2	5,0
49	321,5	0,7
91	302,2	4,9
133	310,9	20,9
175	304,3	9,3



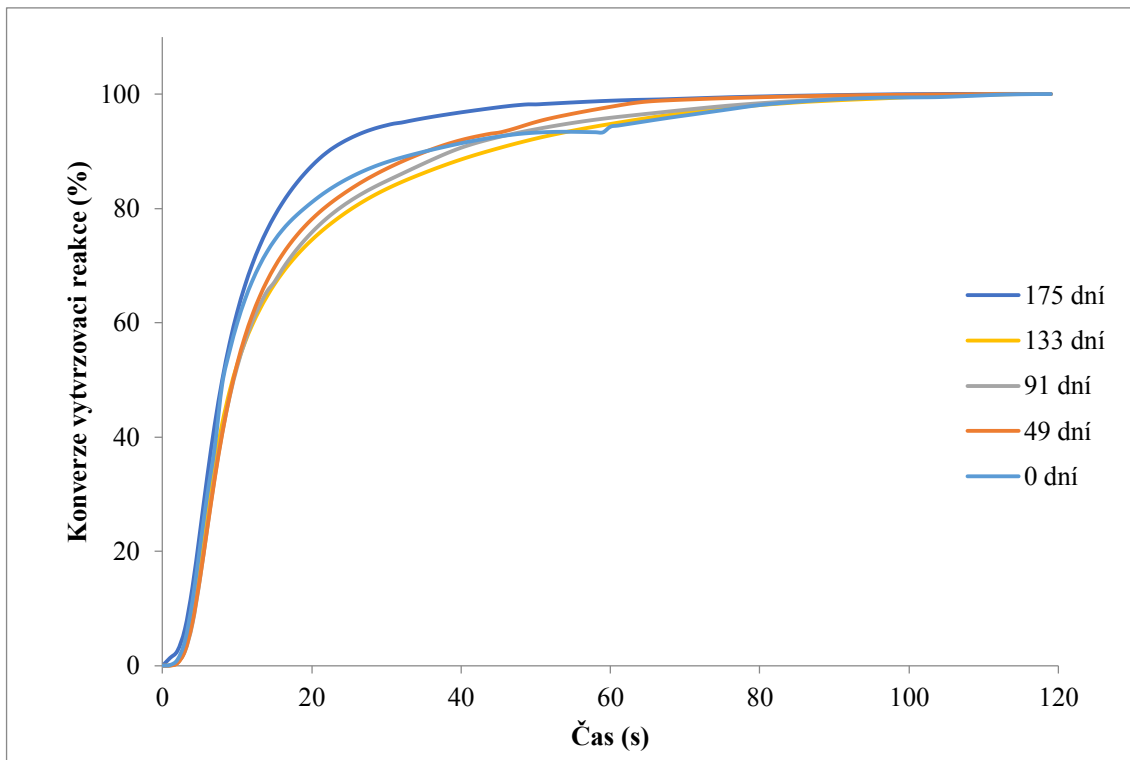
Obr. 18 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku po ozáření UV lampou pro jednotlivé odběry při teplotě skladování 50°C.

Tab. 4 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku při teplotě 25°C

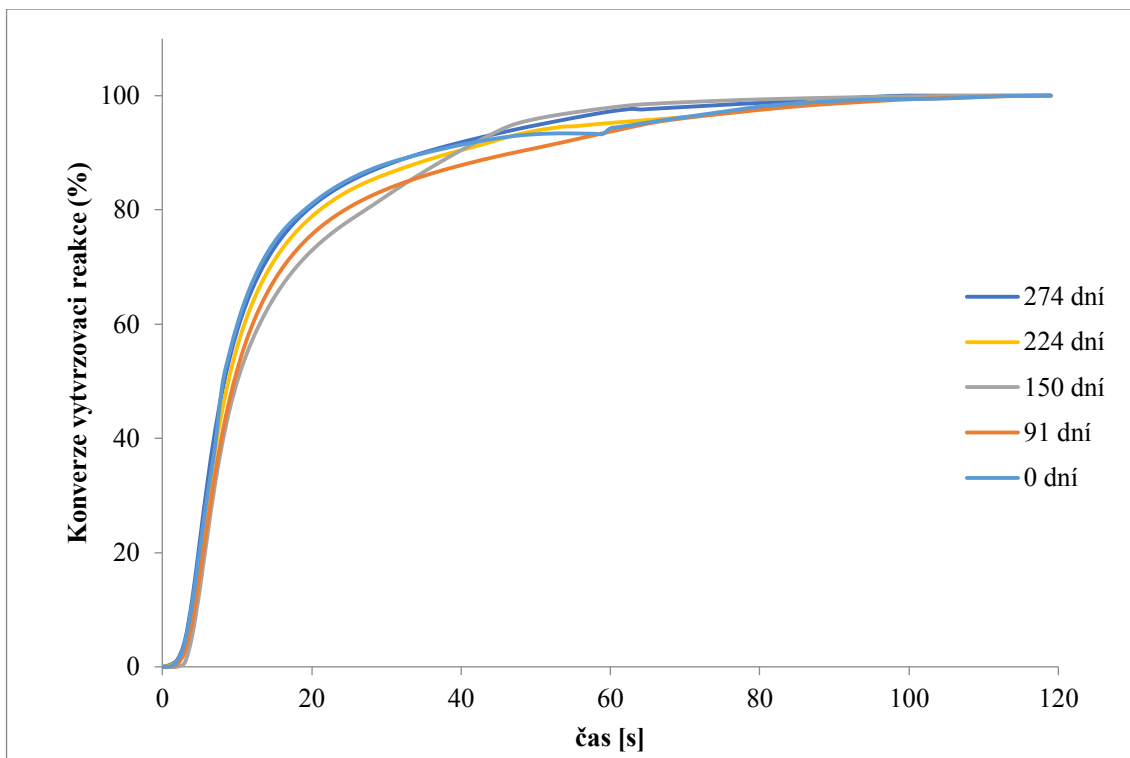
dny	ΔH [J.g ⁻¹]	sm. od.
0	297,2	5,0
91	364,9	21,7
150	280,2	24,7
224	332,3	22,3
274	253,8	22,5



Obr. 19 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku po ozáření UV lampou pro jednotlivé odběry při teplotě skladování 25°C.



Obr. 20 Konverze laku v závislosti na době skladování při teplotě 50°C



Obr. 21 Konverze laku v závislosti na době skladování při teplotě 25°C

U vzorků laku skladovaných při teplotě 50°C (Obr. 21) pozorujeme mírně rychlejší konverzi ve srovnání se zbylými vzorky. Vyšší rychlost vytvrzovacích reakcí může být dána například snazším rozpadem fotoiniciátoru, který nevyžaduje takové množství počáteční energie, aby došlo k vytvoření radikálů a zahájení vytvrzovací reakce. Avšak, takové chování by pravděpodobně odpovídalo zrychlení již na začátku vytvrzovací reakce. V našem případě, je patrné, že tato rychlost je akcelerována spíše v průběhu reakce tedy ve fázi propagace. Toto chování lze tedy přisuzovat spíše intenzivnějšímu růstu polymerních řetězců a vytváření akrylátové sítě.

U počátečního vzorku a vzorku laku skladovaného po dobu 91 dní při teplotě 25°C (Obr. 22) lze pozorovat odlišný průběh ve srovnání s ostatními vzorky skladovanými po delší dobu. U testovaných vzorků se nepatrně liší rychlost vytvrzovací reakce k dosažení 100% konverze. To může mít za vinu nedostatečné odpaření rozpouštědla ze vzorku před zahájením vytvrzovací reakce nebo zpomalení, inhibice reakce kyslíkem.

9.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)

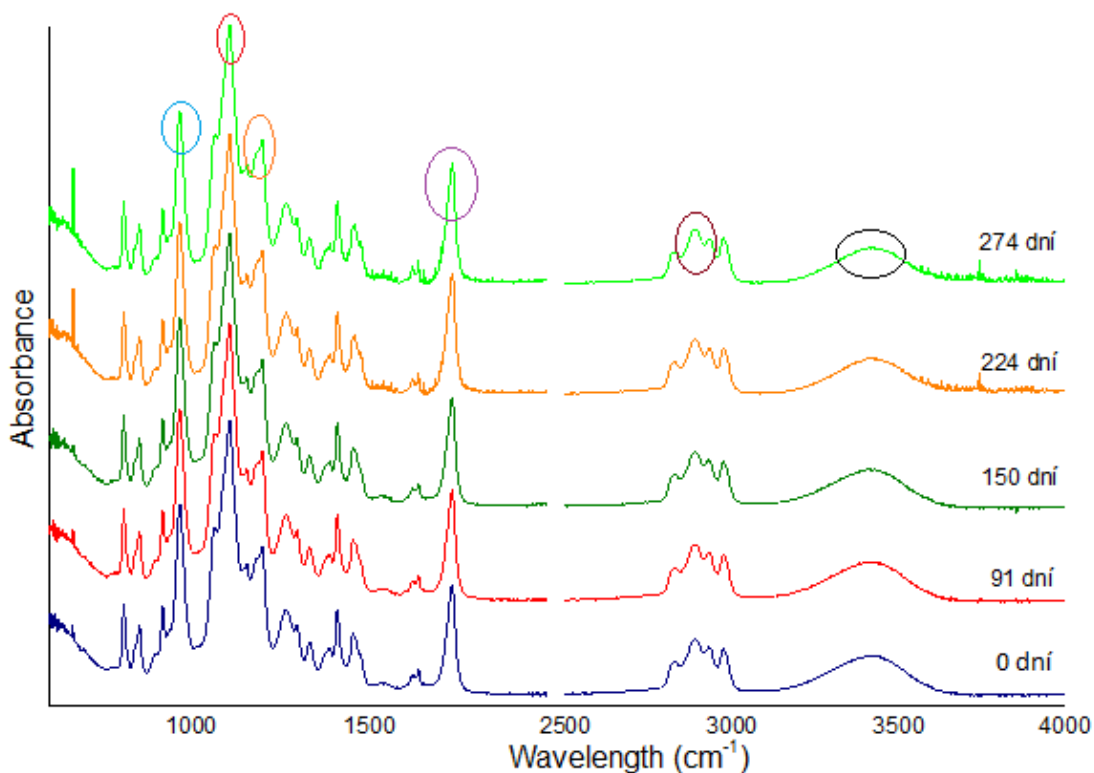
Pomocí FTIR spektroskopie byly sledovány možné změny u jednotlivých složek UV vytvrditelného laku. Byly posuzovány změny u jednotlivých charakteristických píků. V případě samovolné vytvrzovací reakce by došlo ke zmenšení velikosti píku patřící dvojné vazbě u více funkčních akrylátů. V případě nestability a případných degradačních reakcích jednotlivých akrylátových složek laku, by toto bylo pravděpodobně taktéž pozorovatelné na výsledných FTIR spektrech.

Jednotlivé píky u naměřených FTIR spekter lze přiřadit charakteristickým skupinám jednotlivých složek UV vytvrditelného laku.

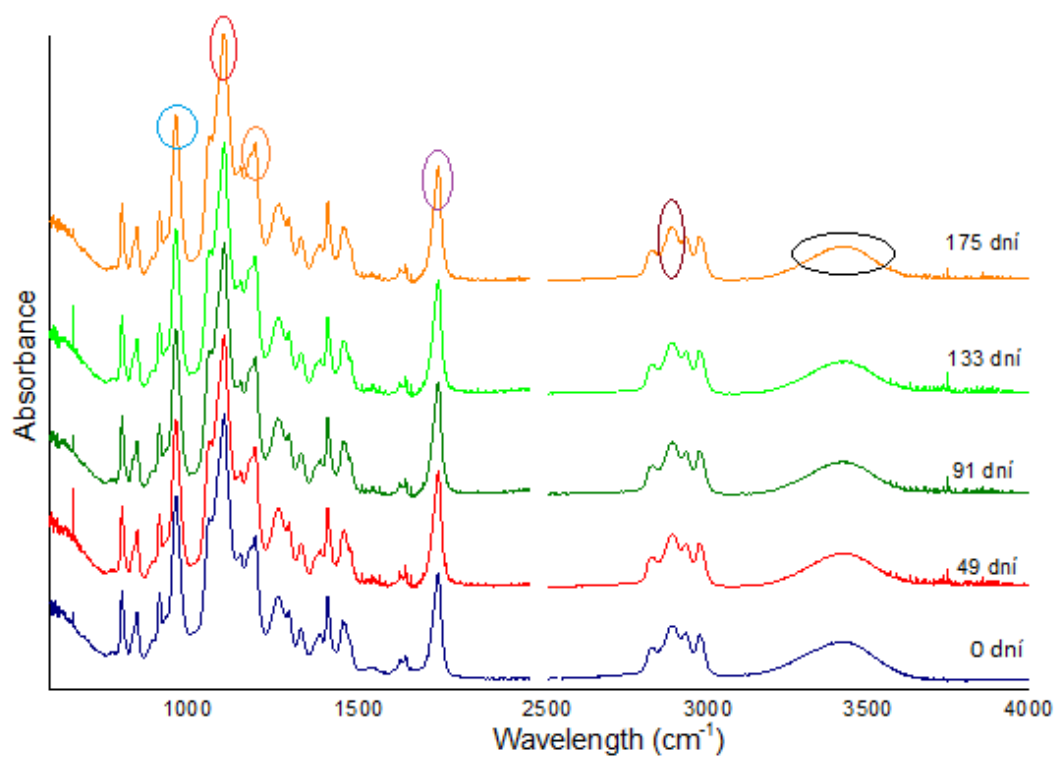
V rozmezí vlnočtu 1000-950 cm^{-1} by se mohlo jednat o vinylové vazby $\text{CH}=\text{CH}$ - vyskytující se ve výchozích složkách monomerů a oligomerů (modrý kruh). Ve vlnočtu v rozmezí 1200-1015 cm^{-1} je zastoupená vazba C-OH pro alkoholy, vzhledem k vyskytujícímu se rozpouštědlu, kterým je 1-methoxy-2-propanol (červený kruh). Tato rozpouštědlová složka je také patrná z intenzivního píku v rozmezí od cca 3420-3250 cm^{-1} (černý kruh). V rozpětí 1870-1830 cm^{-1} (fialový kruh) je typická karbonylová skupina $\text{C}=\text{O}$ vázaná na monomerní a oligomerní akrylátové pryskyřice. Je taktéž možný výskyt fosfinoxydové vazby $\text{P}=\text{O}$ ve složce fotoiniciátoru patrný z píku v rozsahu 1300-1175 cm^{-1} (oranžový kruh).

Rozsah vlnočtů 2990-2850 cm^{-1} (tmavě červený kruhu) charakterizuje skupiny $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$ v alifatickém řetězci akrylátových monomerů.

Z porovnání jednotlivých spekter naměřených pro vzorky UV laku s různými časovými intervaly skladování, lze vidět, že se jednotlivé píky v charakteristických vlnočtech nemění a nedochází ani ke změně jejich velikosti. Toto chování lze pozorovat u obou testovaných teplot skladování. Nedochází ke změně velikosti charakteristického píku patřícího dvojným vazbám akrylátových monomerů, na základě čehož lze opět usuzovat, že během skladování nedošlo k samovolné iniciaci a reakcím akrylátových monomerů. Tato zjištění jsou v souladu s výsledky z UV-DSC analýzy.



Obr. 22 Graf závislosti vlnočtu na absorbanci intenzity IČ záření při 25°C



Obr. 23 Graf závislosti vlnočtu na absorbanci intenzity IČ záření při 50°C

ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce poskytuje čtenáři ucelený přehled problematiky UV vytvrditelných laků na akrylátové bázi a jejich chování při dlouhodobém skladování. V rámci bakalářské práce byla studována stabilita UV vytvrditelného laku při dlouhodobém skladování. Vzorky byly skladovány při teplotě 25°C a 50°C, odebírány v daných časových intervalech a studovány pomocí metod UV-DSC a FTIR spektrometrie k odhalení možných nežádoucích změn jako je samovolná polymerizace nebo degradace jednotlivých složek laku. Z porovnání naměřených reakčních entalpií uvolněných během vytvrzovací reakce pomocí UV-DSC, které odpovídají počtu zreagovaných dvojných vazeb akrylátových monomerů, pro jednotlivé časy skladování, je patrné, že nedochází k samovolným vytvrzovacím reakcím pro obě teploty skladování. V případě, že nedochází ke snižování vytvrzovací entalpie, nedochází ani ke snižování počtu dvojných vazeb u testovaných vzorků a tím pádem k samovolné polymeraci. Metoda FTIR neprokázala možné degradace výchozích složek, monomerů a oligomerů, které by mohly prokázat výskyt nežádoucích funkčních skupin a vazeb v rozsahu vlnočtu uvedeném v tabulce interpretace. Průběh absorpčního pásma při daných vlnočtech byl u všech testovaných vzorků velmi podobný, což také potvrzuje, že nedochází k degradaci polymerního řetězce vlivem dlouhodobého skladování. FTIR potvrzuje výsledky z DSC neměnný pík pro dvojně vazby.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] SCHWALM, Reinhold. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 04-445-2979-9.
- [3] GREEN, W. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. 1st ed. Auflage: Taylor and Francis Group, 2010, 302 s. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [4] Polymer Properties Database [online]. Crow, 2015 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com>
- [5] BASF Dispersions and Pigments. *Dispersions and Pigments [online]*. Ludwigshafen, Německo: BASF, 2017 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: <https://www.dispersions-pigments.basf.com>
- [6] HOYLE, Charles a James KINSTLE. *Radiation Curing of Polymeric Materials*. 1st ed. Washington: American Chemical Society, 1990. ISBN 0-8412-1730-0.
- [7] ESF: College of Environmental Science and Forestry [online]. New York: State University of New York, 2012 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: http://www.esf.edu/openacademy/uvebwebinar/documents/Intro_Basic_UV_curing2012_MJI.pdf
- [8] *UV Curing: Part Three; Free Radical Photoinitiators: Practical Tips and Advice for Polymer, Innovation and Product Development Professionals* [online]. California: Polymer Innovation Blog, 2016. Dostupné také z: <https://polymerinnovationblog.com/uv-curing-part-three-free-radical-photoinitiators/>
- [9] LUKAVSKÝ, Ladislav, Stanislav BOUŠKA a Václav FIALA. *Nátěrové hmoty Díl 1*. 3. vyd. Praha: Merkur, 1993. ISBN 80-7032-301-9.
- [10] Hobby stránky [online]. Praha: Vydavatelství MAC, 2018 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: <http://www.hobbystranky.cz/jak-na/nanaseni-naterovych-hmot-strikanim>
- [11] Učební text pro obor Malíř a lakýrník 2. ročník [online]. Brno: Střední škola

- polytechnická, 2009 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/166/18.html>
- [12] Zvyšování kvality výuky technických oborů. In: *Ssto-havirov* [online]. Havířov: SSTO Havířov, 2012 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: www.ssto-havirov.cz/katalog-obrazku/clanek-172/2060-vy-52-inovace-5219-28.pdf
- [13] THOMA, Patrik. UV laky: technologie nanášení. Svět tisku. 2005, 2005(1).
- [14] Kyselina akrylová. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Kyselina_akrylov%C3%A1,
- [15] Sartomer: Arkema Group [online]. b.r. [cit. 2018-05-07]. Dostupné z:
<https://asia.sartomer.com/en/products/specialty-acrylates/epoxy-acrylates/>
- [16] PCI: Paint and Coatings Industry [online]. Chicago: BNP Media, 2006 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: <https://www.pcimag.com/articles/87070-new-radiation-curable-polyester-acrylate-oligomers>
- [17] SINEOKOV, A., Z. KHAMIDULOVA a D. ARONOVICH. A Review of Acrylic UV Curable Coatings for Light-Conducting Glass Fibres. *Plasticheskie Massy*. International Polymer Science and Technology, 2006, **2005**(11), 16-28.
- [18] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Univerzita Tomáše Baťi ve Zlíně: Univerzita Tomáše Baťi ve Zlíně, 2005.
- [19] KRONGAUZ, V.V. a A.D. TRIFUNAC. Processes in Photoreactive Polymers. 1st ed. Illinois: Springer, 1995, 409 s. ISBN 1461357128.
- [20] UV-Curable Materials: *Safe Handling Guide* [online]. Shangai: DSM, 2011 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z:
https://www.dsm.com/content/dam/dsm/cworld/en_US/documents/dsm-functional-materials-uv-curable-materials-safe-handling-guide.pdf
- [21] Thermal Analysis Excellence: *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* [online]. Switzerland: Mettler Toledo, 2011 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z:
<http://pdf.archiexpo.com/pdf/mettler-toledo-process-analytics-ag/dsc-1-differential->

scanning-calorimeter/79829-122815.html

- [22] Introduction to FTIR *Spectroscopy [online]*. USA: Thermo Fisher Scientific, 2016 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [23] SilFORT* UVHC3000: *Weatherable Abrasion-Resistant Hardcoat [online]*. New York: Momentive, 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.momentive.com/en-us/products/tds/silfort-uvhc3000/>
- [24] Research & Reviews: *Journal of Pharmaceutical Analysis [online]*. India: PDEA's Shankarrao Ursal College of Pharmaceutical Sciences and Research Centre Kharadi, 2014 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://www.rroj.com/open-access/differential-scanning-calorimetry-a-review-.php?aid=34700>
- [25] Analysis of the *Reaction of Acrylate UV Curable Resin by UV Exposure / FTIR: Shimadzu Global Analytical and Measuring Instruments [online]*. Japan: Shimadzu Corporation, 2018 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.shimadzu.com/an/industry/petrochemicalchemical/n9j25k00000i0dh6.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	Infračervená spektroskopie.
IČ	Infračervené záření
NAFTA	Dohoda o volném obchodu spojující Kanadu, USA, Mexiko
NH	Nátěrové hmoty
UV	Ultrafialové záření
VOC	Status výjimek v USA

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Využití UV vytvrditelných, akrylátových laků v běžném životě</i>	12
<i>Obr. 2 Oblast elektromagnetického spektra</i>	13
<i>Obr. 3 Reakční mechanismus UV vytvrzování</i>	16
<i>Obr. 4 Schématické znázornění UV vytvrzovacího procesu</i>	18
<i>Obr. 5 Schéma jednohlavé licí nanášedky</i>	21
<i>Obr. 6 Radikálově vytvrditelné akrylátové pryskyřice</i>	25
<i>Obr. 7 Schéma vzniku epoxy-akrylátu, prepolymeru</i>	26
<i>Obr. 8 Struktura pre-polymeru uretan-akrylátu</i>	28
<i>Obr. 9 α - štěpení za vzniku dvou radikálů</i>	30
<i>Obr. 10 Intermolekulární reakce - tripletový stav reaguje s donorem atomu vodíku</i>	31
<i>Obr. 11 Druhy radikálů vznikající při zpracování nebo skladování a stabilizaci</i>	33
<i>Obr. 12 Mechanismus inhibice polymerace za použití MEHQ</i>	34
<i>Obr. 13 Inhibiční mechanismus fenolických antioxidantů a vedlejších reakcí</i>	34
<i>Obr. 14 DSC 1 firmy Mettler Toledo</i>	40
<i>Obr. 15 Nicolet iS FT-IR Spektrometr</i>	40
<i>Obr. 17 Tepelná odezva vytvrzovací reakce vzorků laku po ozáření UV lampou před začátkem testu stability při dlouhodobém skladování</i>	46
<i>Obr. 18 Konverze laku v závislosti na po ozáření UV lampou</i>	46
<i>Obr. 19 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku po ozáření UV lampou pro jednotlivé odběry při teplotě skladování 50°C</i>	47
<i>Obr. 20 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku po ozáření UV lampou pro jednotlivé odběry při teplotě skladování 25°C</i>	48
<i>Obr. 21 Konverze laku v závislosti na době skladování při teplotě 50°C</i>	49
<i>Obr. 22 Konverze laku v závislosti na době skladování při teplotě 25°C</i>	49
<i>Obr. 23 Graf závislosti vlnočtu na absorbanci intenzity IČ záření při 25°C</i>	51
<i>Obr. 24 Graf závislosti vlnočtu na absorbanci intenzity IČ záření při 50°C</i>	52

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Obecné složení a funkce UV laku</i>	<i>24</i>
<i>Tab. 2 Typické fyzikální vlastnosti</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 3 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku při teplotě 50°C</i>	<i>47</i>
<i>Tab. 4 Měrné reakční entalpie vytvrzovacích reakcí vzorků laku při teplotě 25°C</i>	<i>48</i>

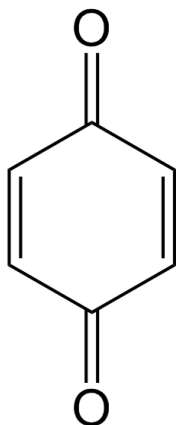
SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: CHEMIKÁLIE

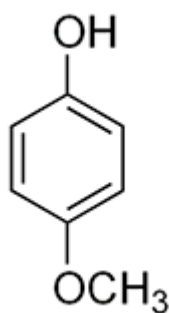
PŘÍLOHA P II: TABULKA INTERPRETACE

PŘÍLOHA P I: CHEMIKÁLIE

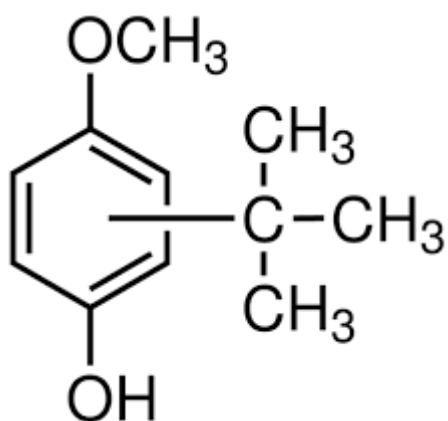
Chinon CAS 106-51-4



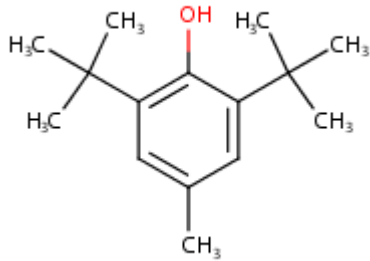
MEHQ CAS 150-76-5



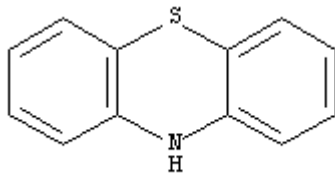
Hydroxianisol CAS 121-00-6



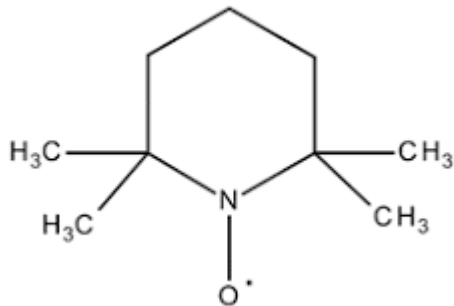
2,6-ditercbutylkresol CAS 128-37-0



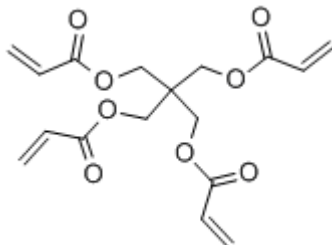
Phenothiazin CAS 92-84-2



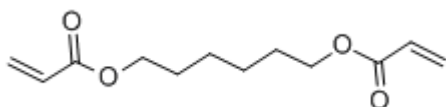
TEMPO CAS 2564-83-2



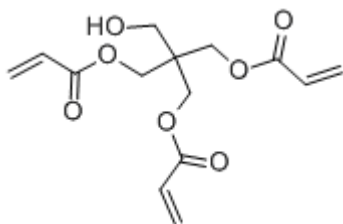
pentaerythritol tetraakrylát CAS 4986-89-4



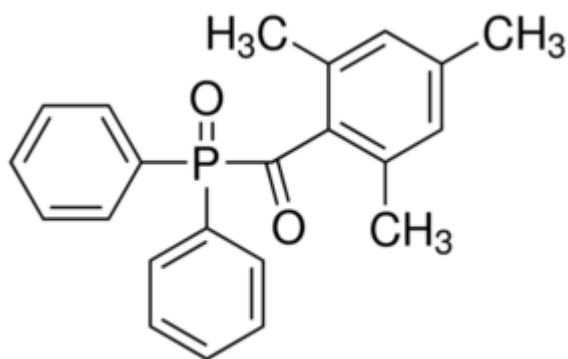
hexan-1,6-diol diakrylát CAS 13048-33-4



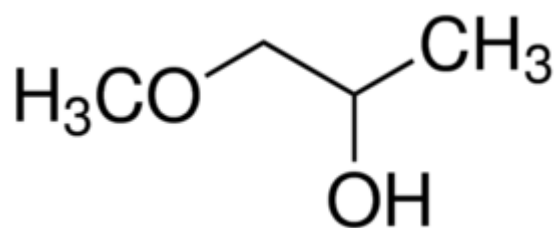
pentaerythritol triakrylát CAS 3524-68-3



difenyl(2,4,6-trimetylbenzoyl) fosfine oxid CAS 75980-60-8



1-methoxy-2-propanol CAS 107-98-2



PŘÍLOHA P II: TABULKA INTERPRETACE




A Numerical Listing of Wavenumber Ranges in Which Some Functional Groups and Classes of Compounds Absorb in the Infrared

Range (cm ⁻¹) and Intensity*	Group and Class	Assignment and Remarks
3700–3600 (s)	—OH in alcohols and phenols	OH stretch (dil soln)
3520–3320 (m–s)	—NH ₂ in aromatic amines, primary amines and amides	NH stretch (dil soln)
3420–3250 (s)	—OH in alcohols and phenols	OH stretch (solids and liquids)
3360–3340 (m)	—NH ₂ in primary amides	NH ₂ antisym stretch (solids)
3320–3250 (m)	—OH in oximes	O—H stretch
3300–3250 (m–s)	≡CH in acetylenes	≡C—H stretch
3300–3280 (s)	—NH in secondary amides	NH stretch (solids); also in polypeptides and proteins
3200–3180 (s)	—NH ₂ in primary amides	NH ₂ sym stretch (solids)
3200–3000 (v br)	—NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ ⁺ antisym stretch
3100–2400 (v br)	—OH in carboxylic acids	H-bonded OH stretch
3100–3000 (m)	≡CH in aromatic and unsaturated hydrocarbons	≡C—H stretch
2990–2850 (m–s)	—CH ₃ and —CH ₂ — in aliphatic compounds	CH antisym and sym stretching
2850–2700 (m)	—CH ₃ attached to O or N	CH stretching modes
2750–2650 (w–m)	—CHO in aldehydes	Overtone of CH bending (Fermi resonance)
2750–2350 (br)	—NH ₃ ⁺ in amine hydrohalides	NH stretching modes
2720–2560 (m)	—OH in phosphorus oxyacids	Associated OH stretching
2600–2540 (w)	—SH in alkyl mercaptans	S—H stretch; strong in Raman
2410–2280 (m)	—PH in phosphines	P—H stretch; sharp peak
2300–2230 (m)	N≡N in diazonium salts	N≡N stretch, aq soln
2285–2250 (s)	N=C=O in isocyanates	N=C=O antisym stretch
2260–2200 (m–s)	C≡N in nitriles	C≡N stretch
2260–2190 (w–m)	C≡C in alkynes (disubstitution)	C≡C stretch; strong in Raman
2190–2130 (m)	C≡N in thiocyanates	C≡N stretch
2175–2115 (s)	N≡C in isonitriles	N≡C stretch
2160–2080 (m)	N=N=N in azides	N=N=N antisym stretch
2140–2100 (w–m)	C≡C in alkynes (monosubstitution)	C≡C stretch
2000–1650 (w)	Substituted benzene rings	Several bands from overtones and combinations
1980–1950 (s)	C=C=C in allenes	C=C=C antisym stretch
1870–1650 (vs)	C=O in carbonyl compounds	C=O stretch
1870–1830 (s)	C=O in β-lactones	C=O stretch
1870–1790 (vs)	C=O in anhydrides	C=O antisym stretch; part of doublet
1820–1800 (s)	C=O in acid halides	C=O stretch; lower for aromatic acid halides
1780–1760 (s)	C=O in γ-lactones	C=O stretch
1765–1725 (vs)	C=O in anhydrides	C=O sym stretch; part of doublet
1760–1740 (vs)	C=O in α-keto esters	C=O stretch; enol form
1750–1730 (s)	C=O in δ-lactones	C=O stretch
1750–1740 (vs)	C=O in esters	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1740–1720 (s)	C=O in aldehydes	C=O stretch; 30 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1720–1700 (s)	C=O in ketones	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1710–1690 (s)	C=O in carboxylic acids	C=O stretch; fairly broad
1690–1640 (s)	C=N in oximes	C=N stretch; also imines
1680–1620 (s)	C=O and NH ₂ in primary amides	Two bands from C=O stretch and NH ₂ deformation
1680–1635 (s)	C=O in ureas	C=O stretch; broad band
1680–1630 (m–s)	C=C in alkenes, etc.	C=C stretch
1680–1630 (vs)	C=O in secondary amides	C=O stretch (Amide I band)
1670–1640 (s–vs)	C=O in benzophenones	C=O stretch
1670–1650 (vs)	C=O in primary amides	C=O stretch (Amide I band)
1670–1630 (vs)	C=O in tertiary amides	C=O stretch



*Key: s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad.

Continued

A Numerical Listing of Wavenumber Ranges in Which Some Functional Groups and Classes of Compounds Absorb in the Infrared—cont'd



Range (cm^{-1}) and Intensity*	Group and Class	Assignment and Remarks
1655–1635 (vs)	C=O in β -ketone esters	C=O stretch; enol form
1650–1620 (w-m)	N—H in primary amides	NH deformation (Amide II band)
1650–1580 (m-s)	NH ₂ in primary amines	NH ₂ deformation
1640–1580 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ ⁺ deformation
1640–1580 (vs)	C=O in β -diketones	C=O stretch; enol form
1620–1610 (s)	C=C in vinyl ethers	C=C stretch; doublet due to rotational isomerism
1615–1590 (m)	Benzene ring in aromatic compounds	Ring stretch; sharp peak
1615–1565 (s)	Pyridine derivatives	Ring stretch; doublet
1610–1580 (s)	NH ₂ in amino acids	NH ₂ deformation; broad band
1610–1560 (vs)	COO ⁻ in carboxylic acid salts	 antisym stretch
1590–1580 (m)	NH ₂ primary alkyl amide	NH ₂ deformation (Amide II band)
1575–1545 (vs)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ antisym stretch
1565–1475 (vs)	NH in secondary amides	NH deformation (Amide II band)
1560–1510 (s)	Triazine compounds	Ring stretch; sharp band
1550–1490 (s)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ antisym stretch
1530–1490 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids or hydrochlorides	NH ₃ ⁺ deformation
1530–1480 (m-s)	N=N—O in azoxy compounds	N=N—O antisym stretch
1515–1485 (m)	Benzene ring in aromatic compounds	Ring stretch, sharp band
1475–1450 (vs)	CH ₂ in aliphatic compounds	CH ₂ scissors vibration
1465–1440 (vs)	CH ₂ in aliphatic compounds	CH ₂ antisym deformation
1440–1400 (m)	OH in carboxylic acids	in-plane OH bending
1420–1400 (m)	C—N in primary amides	C—N stretch (Amide III band)
1400–1370 (m)	<i>tert</i> -Butyl group	CH ₃ deformations (two bands)
1400–1310 (s)	COO ⁻ group in carboxylic acid salts	 sym stretch; broad band
1390–1360 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ antisym stretch
1380–1370 (s)	CH ₂ in aliphatic compounds	CH ₂ sym deformation
1380–1360 (m)	Isopropyl group	CH ₃ deformations (two bands)
1375–1350 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ sym stretch
1360–1335 (vs)	SO ₂ in sulfonamides	SO ₂ antisym stretch
1360–1320 (vs)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ sym stretch
1350–1280 (m-s)	N=N—O in azoxy compounds	N=N—O sym stretch
1335–1295 (vs)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ antisym stretch
1330–1310 (m-s)	CF ₃ attached to a benzene ring	CF ₃ antisym stretch
1300–1200 (vs)	N—O in pyridine <i>N</i> -oxides	N—O stretch
1300–1175 (vs)	P=O in phosphorus oxyacids and phosphates	P=O stretch
1300–1000 (vs)	C—F in aliphatic fluoro compounds	C—F stretch
1285–1240 (vs)	Ar—O in alkyl aryl ethers	C—O stretch
1280–1250 (vs)	Si—CH ₃ in silanes	CH ₃ sym deformation
1280–1240 (m-s)	 in epoxides	C—O stretch
1280–1180 (s)	C—N in aromatic amines	C—N stretch
1280–1150 (vs)	C—O—C in esters, lactones	C—O—C antisym stretch
1255–1240 (m)	<i>tert</i> -Butyl in hydrocarbons	Skeletal vibration; second band near 1200 cm^{-1}
1245–1155 (vs)	SO ₂ H in sulfonic acids	S=O stretch
1240–1070 (s-vs)	C—O—C in ethers	C—O—C stretch; also in esters
1230–1100 (s)	C—C—N in amines	C—C—N bending
1225–1200 (s)	C—O—C in vinyl ethers	C—O—C antisym stretch
1200–1165 (s)	SO ₂ Cl in sulfonyl chlorides	SO ₂ sym stretch
1200–1015 (vs)	C—OH in alcohols	C—O stretch
1170–1145 (s)	SO ₂ NH ₂ in sulfonamides	SO ₂ sym stretch
1170–1140 (s)	SO ₂ — in sulfones	SO ₂ sym stretch

A Numerical Listing of Wavenumber Ranges in Which Some Functional Groups and Classes of Compounds Absorb in the Infrared—cont'd

Range (cm ⁻¹) and Intensity*	Group and Class	Assignment and Remarks
1160–1100 (m)	C=S in thiocarbonyl compounds	C=S stretch; strong in Raman
1150–1070 (vs)	C—O—C in aliphatic ethers	C—O—C antisym stretch
1120–1080 (s)	C—OH in secondary or tertiary alcohols	C—O stretch
1120–1030 (s)	C—NH ₂ in primary aliphatic amines	C—N stretch
1100–1000 (vs)	Si—O—Si in siloxanes	Si—O—Si antisym stretch
1080–1040 (s)	SO ₂ H in sulfonic acids	SO ₂ sym stretch
1065–1015 (s)	CH ₂ —OH in cyclic alcohols	C—O stretch
1060–1025 (vs)	CH ₂ —OH in primary alcohols	C—O stretch
1060–1045 (vs)	S=O in alkyl sulfoxides	S=O stretch
1055–915 (vs)	P—O—C in organophosphorus compounds	P—O—C antisym stretch
1030–950 (w)	Carbon ring in cyclic compounds	Ring breathing mode; strong in Raman
1000–950 (s)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	=CH out-of-plane deformation
980–960 (vs)	CH=CH ₂ in trans disubstituted alkenes	=CH out-of-plane deformation
950–900 (vs)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	CH ₂ out-of-plane wag
900–865 (vs)	 in vinylidenes	CH ₂ out-of-plane wag
890–805 (vs)	1,2,4-trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
860–760 (vs, br)	R—NH ₂ primary amines	NH ₂ wag
860–720 (vs)	Si—C in organosilicon compounds	Si—C stretch
850–830 (vs)	1,3,5-trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
850–810 (vs)	Si—CH ₃ in silanes	Si—CH ₃ rocking
850–790 (m)	 in trisubstituted alkenes	CH out-of-plane deformation
850–550 (m)	C—Cl in chloro compounds	C—Cl stretch
830–810 (vs)	<i>p</i> -disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
825–805 (vs)	1,2,4-trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
820–800 (s)	Triazines	CH out-of-plane deformation
815–810 (s)	CH=CH ₂ in vinyl ethers	CH ₂ out-of-plane wag
810–790 (vs)	1,2,3,4-tetrasubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
800–690 (vs)	<i>m</i> -disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
785–680 (vs)	1,2,3-trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
775–650 (m)	C—S in sulfonyl chlorides	C—S stretch; strong in Raman
770–690 (vs)	Monosubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
760–740 (s)	<i>o</i> -disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
760–510 (s)	C—Cl alkyl chlorides	C—Cl stretch
740–720 (w-m)	—(CH ₂) _n — in hydrocarbons	CH ₂ rocking in methylene chains; intensity depends on chain length
730–685 (s)	CH=CH in <i>cis</i> disubstituted alkenes	CH out-of-plane deformation
720–600 (s, br)	Ar—OH in phenols	OH out-of-plane deformation
710–570 (m)	C—S in sulfides	C—S stretch; strong in Raman
700–590 (s)	O=C=O in carboxylic acids	O=C=O bending
695–635 (s)	C—C—CHO in aldehydes	C—C—CHO bending
680–620 (s)	C—OH in alcohols	C—O—H bending
680–580 (s)	C≡C—H in alkynes	C≡C—H bending
650–600 (w)	S—C≡N in thiocyanates	S—C stretch; strong in Raman
650–600 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ deformation
650–500 (s)	Ar—CF ₃ in aromatic trifluoro-methyl compounds	CF ₃ deformation (two or three bands)
650–500 (s)	C—Br in bromo compounds	C—Br stretch
645–615 (m-s)	Naphthalenes	In-plane ring deformation
645–575 (s)	O—C—O in esters	O—C—O bend
640–630 (s)	=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting
635–605 (m-s)	Pyridines	In-plane ring deformation
630–570 (s)	N—C=O in amides	N—C=O bend

Continued

A Numerical Listing of Wavenumber Ranges in Which Some Functional Groups and Classes of Compounds Absorb in the Infrared—cont'd

Range (cm ⁻¹) and Intensity*	Group and Class	Assignment and Remarks
630-665 (s)	C—CO—C in ketones	C—CO—C bend
615-635 (s)	C=O in amides	C=O out-of-plane bend
610-665 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ deformation
610-645 (m-s)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ scissoring
600-465 (s)	C—I in iodo compounds	C—I stretch
580-530 (m-s)	C—C—CN in nitriles	C—C—CN bend
580-520 (m)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ deformation
580-430 (s)	Ring in cycloalkanes	Ring deformation
580-420 (m-s)	Ring in benzene derivatives	In-plane and out-of-plane ring deformations (two bands)
570-530 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ rocking
565-520 (s)	C—C=O in aldehydes	C—C=O bend
565-440 (w-m)	C _n H _{2n+1} in alkyl groups	Chain deformation modes (two bands)
560-510 (s)	C—C=O in ketones	C—C=O bend
660-500 (s)	 in amino acids	 rocking
555-545 (s)		
=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting	
550-465 (s)	C—C=O in carboxylic acids	C—C=O bend
545-520 (s)	Naphthalenes	In-plane ring deformation
530-470 (m-s)	NO ₂ in nitro compounds	NO ₂ rocking
520-430 (m-s)	C—O—C in ethers	C—O—C bend
510-400 (s)	C—N—C in amines	C—N—C bend
490-465 (variable)	Naphthalenes	Out-of-plane ring bending
440-420 (s)	Cl—C=O in acid chlorides	Cl—C=O in-plane deformation
405-400 (s)	S—C≡N in thiocyanates	S—C≡N bend