



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Fotochemicky katalyzovaná polymerace a sol-gel kondenzace

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie

*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Bc. Michal Špína**

*Vedoucí práce:* doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Photochemical catalyzed polymerisation and sol-gel condensation

## Master thesis

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology

*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials

*Author:* **Bc. Michal Špína**

*Supervisor:* doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií  
Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Špína**  
Osobní číslo: **M14000221**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Fotochemicky katalyzovaná polymerace a sol-gel kondenzace**  
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

### Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše (fotoiniciované polymerizace).
2. Výběr vhodných struktur pro experimentální studium.
3. In-situ sledování fotoiniciované polymerizace a sol-gel kondenzace.
4. Pokusy o separaci obou dějů (viz bod 3).

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy: **40-50 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. H.-G. Elias: **An Introduction to Polymer Science**, VCH, Weinheim, 1997.
2. N. Moszner, et al.: **New developments of polymeric dental composites. Progress in Polymer Science 2001**, 26(4), 535-576.
3. N. Moszner, et al.: **Light-curing dental composites based on ormocers. Dental Materials 2008**, 24, 851-856.
4. K. Kishi, et al.: **Visible-Light-Curing Resin. Three Bond Technical News 1995**, Vol. 45. Dostupné z: <http://threebond-europe.com/wp-content/uploads/technical-news-pdf/tech45.pdf>

Vedoucí diplomové práce: **doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.**

Katedra chemie

Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Ivan Stibor, CSc.**

Katedra chemie

Ostatní konzultanti: **Mgr. Veronika Zajícová, Ph.D.**

Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce: **10. října 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2017**

prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.  
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2016

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## Poděkování

Nejprve bych chtěl poděkovat lidem, kteří vedli mou diplomovou práci, a to prof. Ing. Ivanu Stiborovi, CSc. za vedení linie celé práce a korekturu a Mgr. Veronice Zajícové, Ph.D. za vedení experimentů v laboratoři a korekturu práce. Děkuji také vedoucí své diplomové práce, doc. Mgr. Ireně Lovětinské-Šlamborové, Ph.D. Ve velké míře bych chtěl poděkovat Ing. Janě Müllerové, Ph.D. za měření infračervené spektroskopie všech vzorků. Poděkovat bych chtěl také Ing. Lukáši Voleskému a Ing. Pavlu Kejzlarovi za měření vrstev. Děkuji také doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za zapůjčení spin-coateru na přípravu vrstev.

Velice děkuji svému zaměstnavateli, centru Toptec, za možnost využívání tavných měřících přístrojů (White Light Interferometrie, měření charakteristiky spekter zdrojů) a podpoře v otázce skloubení studia s prací. Speciálně bych chtěl poděkovat kolegům Ing. Petru Vojtíškoví, Ph.D. a Ing. Františku Procháskovi za pomoc s měřením a rady při psaní diplomové práce. Poděkovat bych chtěl i RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D., Ing. Janu Lukáškoví a Ing. Janě Karpíškové za rady a pomoc při práci v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěl velmi poděkovat své rodině za podporu při psaní této práce.

Tato práce vznikla za podpory poskytnuté v rámci programu NanoEnviCz, Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. LM2015073).

## **Anotace**

Předkládaná práce se zabývá hybridními materiály, které lze polymerovat dvěma různými způsoby. Na jedné straně dochází k sol-gel kondenzaci, kdy se vazby Si-O-C mění na Si-O-Si. Na druhé straně může působením fotoiniciátoru a světla probíhat radikálová fotoiniciovaná polymerace. Cílem práce byla separace těchto dvou procesů. Sol-gel kondenzace probíhala relativně snadno a ve vzdušném prostředí samovolně, zatímco fotoiniciovaná polymerace bylo poměrně obtížné dosáhnout a provádět ji, aniž by sol-gel proces neprobíhal současně. Z tohoto důvodu bylo nutné se v experimentech zaměřit na fotoiniciovanou polymeraci a její separaci od sol-gel procesu.

**Klíčová slova:** hybridní materiál, fotoiniciovaná polymerace, radikálová polymerace, sol-gel

## **Annotation**

The presented thesis deals with hybrid materials, which are possible to polymerize in two different ways. In one way sol-gel condensation occurs, when Si-O-C bonds are changed to Si-O-Si bonds. In the second way, upon exposure of a photoinitiator to light it is possible to initiate a radical photoinitiated polymerization. The aim of this thesis was to achieve these two processes separately. Through condensation the sol-gel process occurs relatively easily and spontaneously in atmospheric air. On the other hand, to achieve the photoinitiated polymerization separately was quite difficult, especially to prevent undesirable spontaneous sol-gel condensation. For this reason focus on photoinitiated polymerization and its separation from sol-gel process was necessary.

**Key words:** hybrid material, photoinitiated polymerization, radical polymerization, sol-gel



## Seznam zkratek

AFM	Mikroskopie atomárních sil (Atom Force Microscopy)
BAPO	Bis Acyl Phosphine
BHT	Butylovaný hydroxytoluen (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol)
BPO	Dibenzoylperoxid
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
IPA	Izopropylalkohol
IR	Infrared (infráčervené záření)
OLED	Organic light emitting diod
ORMOCER	ORganically MOdified CERamic
ORMOSIL	ORganically MOdified SILica
Ra	Střední aritmetická odchylka povrchu v řezu (average roughness)
RMS	Střední kvadratický průměr (root mean square)
Rq	Střední kvadratická odchylka povrchu v řezu (root mean square roughness)
r.t.	Room temperature (pokojová teplota)
Sa	Střední aritmetická odchylka povrchu
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
Sq	Střední kvadratická odchylka povrchu
TMSPA	3-(Trimethoxysilyl)propyl akrylát
TMSPM	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát
WLI	Interferometrie v bílém světle (White Light Interferometry)

# Obsah

1 Úvod.....	12
2 Teoretická část .....	13
2.1 Hybridní anorganicko-organické materiály .....	13
2.1.1 Rozdělení hybridních materiálů.....	13
2.1.2 Přírodní a uměle vytvořené hybridní materiály .....	15
2.1.3 Hybridní materiály v optických aplikacích.....	17
2.1.4 Způsoby přípravy hybridních materiálů .....	18
2.1.5 Hybridní vrstvy .....	19
2.2 Metoda sol-gel .....	20
2.2.1 Základní pojmy sol a gel.....	20
2.2.2 Charakteristika metody sol-gel .....	21
2.2.3 Využití metody sol-gel.....	22
2.2.4 Prekurzory.....	23
2.2.5 Příprava a zpracování vrstev .....	24
2.3 Fotoinicovaná polymerace.....	24
2.3.1 Světlo jako elektromagnetické vlnění.....	24
2.3.2 Charakteristika polymerace .....	26
2.3.3 Charakteristika fotoinicované polymerace .....	27
2.3.4 Fotoiniciátory.....	29
2.3.5 Faktory ovlivňující fotoinicovanou polymeraci .....	32
3 Použité experimentální metody .....	33
3.1 Optická spektrometrie.....	33
3.2 Měření intenzity záření .....	33
3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	34
3.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	36
3.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	36

3.6 Interferometrie v bílém světle (WLI).....	37
4 Experimentální část.....	39
4.1 Měření charakteristiky světelných zdrojů.....	39
4.2 Použité chemikálie.....	39
4.3 Příprava vzorků hybridního materiálu.....	40
4.3.1 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 784.....	40
4.3.2 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Darocur 1173.....	41
4.3.3 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 819.....	42
4.3.4 Příprava vzorků pro kinetiku.....	43
4.3.5 Teplem iniciovaná polymerace s využitím dibenzoylperoxidu (BPO).....	44
4.3.6 Experimenty pod denním světlem.....	44
4.4 Nanášení vrstev vybraných vzorků.....	45
4.5 Analýzy připravených vzorků a vrstev.....	46
4.5.1 Vizualní kontrola.....	46
4.5.2 Infračervená spektroskopie (FTIR).....	46
4.5.3 Interferometrie v bílém světle (WLI).....	47
4.5.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	47
4.5.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	47
5 Výsledky a diskuze.....	48
5.1 Přehled použitých iniciátorů.....	48
5.2 Stanovení světelných podmínek.....	49
5.3 Infračervená spektroskopie vzorků.....	51
5.4 Experimenty s fotoiniciátorem Irgacure 784.....	52
5.5 Měření zdrojů záření pro UV oblast.....	57
5.6 Experimenty s fotoiniciátorem Darocur 1173.....	59
5.7 Experimenty s fotoiniciátorem Irgacure 819.....	63
5.8 Kinetika radikálových polymerací.....	66

5.8.1 Kinetika reakcí s fotoiniciátorem Darocur 1173.....	66
5.8.2 Kinetika reakcí s fotoiniciátorem Irgacure 819 .....	69
5.8.3 Radikálová polymerace s dibenzoylperoxidem (BPO).....	72
5.8.4 Fotoiniciovaná polymerace pod skutečným denním světlem .....	73
5.9 Příprava a analýza vrstev .....	76
5.9.1 Příprava vrstev .....	76
5.9.2 Interferometrie v bílém světle (WLI).....	77
5.9.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	80
5.9.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	83
6 Závěr .....	84
Seznam použité literatury .....	86

# 1 Úvod

Požadavky na materiálové vlastnosti v moderních technologiích jsou stále vyšší, a postupně se dostávají za limit klasických materiálů (kovy, plasty, keramika). Řešením tohoto problému může být materiál vytvořený kombinací různých materiálů jako je kompozit (např. skleněná vlákna s polymerní matricí), či hybridní materiál. Ve správně zvoleném systému získá materiál pozitivní vlastnosti jednotlivých složek a negativní vlastnosti jsou potlačeny. V průmyslu zároveň neustále dochází k postupné miniaturizaci, což ve spojení se zvyšujícími se požadavky na materiálové vlastnosti působí další úskalí. Jedním z řešení tohoto problému může být právě hybridní anorganicko-organický materiál, kde dochází k propojení jednotlivých složek na molekulární úrovni a tím pádem také k mnohem lepší homogenizaci než je tomu u kompozitů. Hybridní materiál může mít vlastnosti vycházející z kombinace vlastností jednotlivých složek, ale také může získat zcela nové unikátní vlastnosti. Hybridní materiály můžeme rozdělit do dvou tříd. Materiál třídy I je tvořen matricí z jedné složky, která v sobě uzavírá molekuly druhé složky, kde dochází buď pouze ke slabé, nebo žádné interakci mezi jednotlivými složkami. Hybridní materiál třídy II je propojen kovalentními, nebo iontovými vazbami mezi anorganickou a organickou částí. Hybridní materiály v sobě kombinují tvrdost anorganické složky a pružnost organické složky.

Ve své diplomové práci jsem se zabýval hybridními prekurzory alkylalkoxysilany TMSPM a TMSPA, které lze polymerovat dvěma různými způsoby, sol-gel kondenzací a radikálovou polymerací. Náplní mé práce byla separace, oddělené studium a optimalizace podmínek jednotlivých způsobů polymerace, především se zaměřením na radikálovou fotoiniciovanou polymeraci za použití fotoiniciátorů Irgacure 784, Darocur 1173 a Irgacure 819.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Hybridní anorganicko-organické materiály

#### 2.1.1 Rozdělení hybridních materiálů

Moderní technologie vyžadují materiály se stále lepšími vlastnostmi, které klasické materiály (kovy, plasty, keramika) často nemohou nabídnout. Vznikají proto nové materiály, které jsou kombinací klasických materiálů. Jednotlivé složky, jako například částice nebo vlákna v kompozitech, mají rozměry v milimetrech, mikrometrech i nanometrech, a stále se zmenšují, čímž se přibližují k rozměrům stavebních jednotek přírodních materiálů. Zmenšováním stavebních jednotek materiálu dochází k větší homogenizaci. Vlastnosti takového materiálu mohou být kombinací výchozích složek (Voigtův, Reussův model), případně lze získat zcela nové unikátní vlastnosti [1]. Odlišnost nanokompozitu a hybridního materiálu tkví v tom, že nanokompozit obsahuje alespoň jednu ze složek ve formě částic (vláken, vrstev) o charakteristickém rozměru 1 - 100 nm [2, 3].

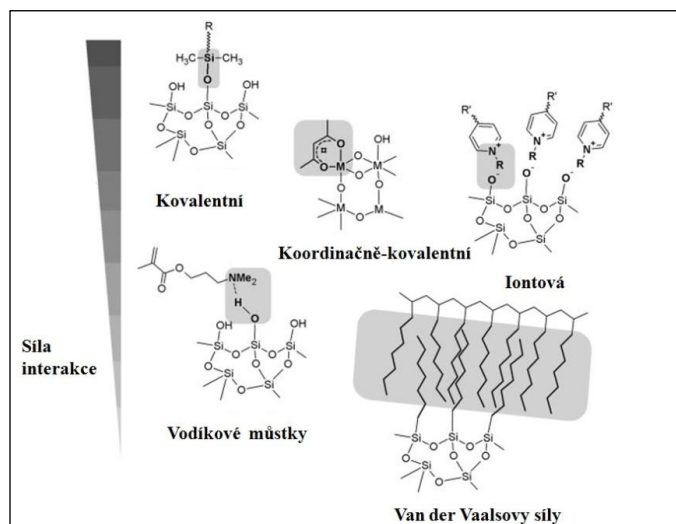
Hybridní materiály jsou široce používaným pojmem obsahujícím mnoho různých systémů od polymerů s velkou mírou krystalinity až po amorfni sol-gel, materiály s i bez interakce mezi organickou a anorganickou složkou [2, 3].

**Tabulka 1.1:** Různé možnosti složení a struktury hybridního materiálu [3].

Matrice			
krystalická		amorfní	
organická		anorganická	
Stavební jednotky			
molekuly	makromolekuly	částice	vlákna
Interakce mezi složkami			
slabá		silná	

Nejčastěji používaná definice uvádí, že hybridní materiál má jednotlivé složky promísené na molekulární úrovni. Podrobnější definice dělí hybridní materiály podle vazby mezi organickou a anorganickou složkou [3].

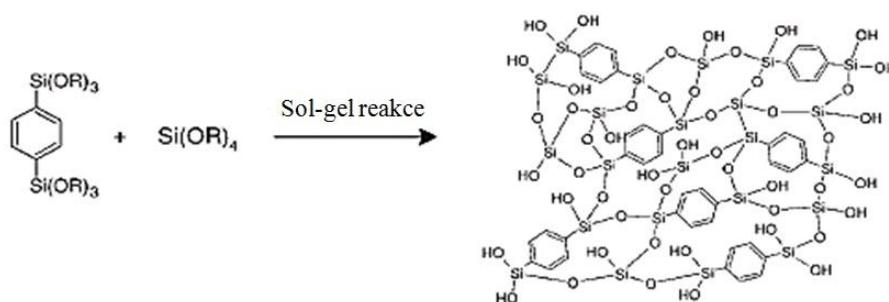
Hybridní materiály lze rozdělit podle vazby mezi anorganickou a organickou částí na 2 třídy. Třída I je tvořena organickou a anorganickou částí, které jsou mezi sebou vázány pouze slabými interakcemi, a to buď van der Waalsovými vazbami, nebo vodíkovými můstky. Anorganická část v tomto případě tvoří jakousi matici, ve které jsou prostorovým uspořádáním zachyceny organické molekuly, případně naopak. Jeden typ molekul je v tomto případě pouze mechanicky uzavřen v síti molekul tvořené molekulami druhého typu. Organická část se v tomto případě dá vymýt vhodným rozpouštědlem (například toluenem) [4, 5]. Vlastnosti takového materiálu jsou součtem dílčích materiálů, které ho tvoří. Do takto připraveného hybridního materiálu lze zabudovat například barviva nebo enzymy. Dalším případem hybridního materiálu prvního typu je slabá interakce mezi oběma částmi, anorganickou i organickou, viz obrázek 2.1 [2, 3].



**Obrázek 2.1:** Přehled interakcí mezi anorganickou a organickou složkou uvnitř hybridního materiálu [3]

Druhý typ anorganicko-organických materiálů (třída II) obsahuje kovalentní, někdy i iontové, vazby mezi jednotlivými složkami. Takto získaný materiál může mít synergický efekt a vykazovat výjimečné chemické i fyzikální vlastnosti. U hybridních materiálů připravených metodou sol-gel je propojení obou částí realizováno vazbou Si-C. Takovéto materiály jsou v literatuře známé pod názvem ORMOCER (ORganically MODified CERamic), nebo ORMOSIL (ORganically MODified SILica). Základními prekurzory jsou alkokoxysilany a alkokoxyd křemíku, které tvoří anorganickou síť

a dodávají materiálu tvrdost. Anorganická síť může být modifikována atomy hliníku, titanu, zirkonia a dalšími, které jsou do systému vnášeny ve formě alkoksidů. Organické skupiny, které obsahují alkylalkoxysilany, zvyšují pružnost materiálu a činí ho odolnějším vůči praskání. Dále mohou modifikovat povrchové vlastnosti materiálu, jako je např. hydrofobicita, hydrofilicita, adheze biomolekul, nanočástic aj. Mohou také sloužit k dalším reakcím a nést reaktivní skupiny aktivující povrch a umožňující jeho funkcionalizaci. Na rozdíl od čistě anorganických sítí, které jsou zhutňovány termicky, mohou být tyto materiály obsahující organické části síťovány fotopolymerací. Odlišná situace nastává, pokud má organická část na sobě dvě nebo tři kotvící skupiny, což umožní začlenit organické molekuly dovnitř anorganické sítě, jak to vidíme na obrázku 2.2. Volné -OH skupiny mohou polykondenzací vázat další atomy křemíku [2, 3, 6].



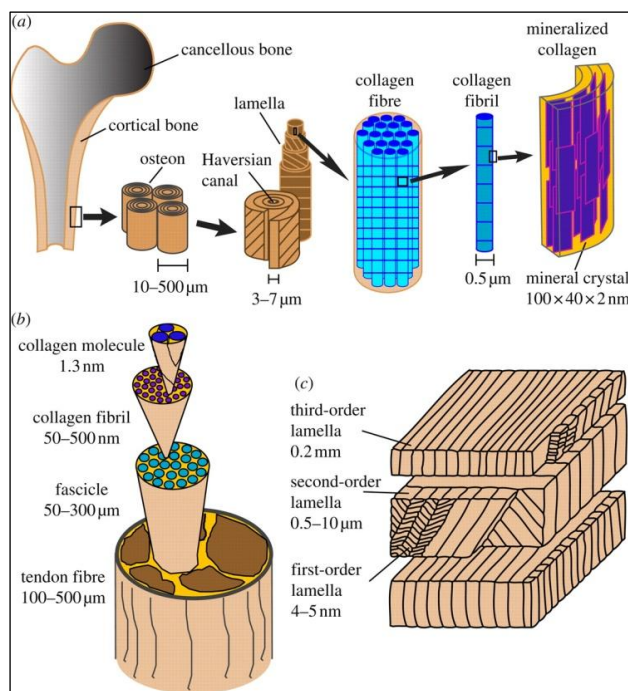
**Obrázek 2.2:** Příklad hybridního prekurzoru se dvěma kotvícími anorganickými skupinami reagujícího s alkoksidem křemíku [3].

### 2.1.2 Přírodní a uměle vytvořené hybridní materiály

Hybridní materiály, kromě těch lidskou činností uměle vyrobených, běžně existují v přírodě jako tzv. biomateriály. V živých organismech mají biomateriály různé funkce: stavební, sensorické, zásobní a další. Příkladem takových přírodních hybridních materiálů jsou kosti [7], zuby [8], oční čočky [3] a další. Živé organismy mají k tomuto účelu relativně úzkou škálu chemických látek, které ale dokáží využít v mnoha různých morfologických uspořádáních. Příkladem látek sloužících živým organismům jako prekurzory (biominerály) jsou sloučeniny vápníku, železa či křemíku, obvykle v kombinaci s kyslíkem ve formě oxidů a dalších sloučenin ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,...). V živém organismu dochází k biomineralizaci pomocí supersaturace z vodného roztoku, kdy na daném místě koncentrace určitých iontů překročí mez rozpustnosti a dojde



k jejich přechodu do pevné fáze. Organickou složkou hybridních biomateriálů jsou proteiny, sacharidy a lipidy. Organická složka, která je často strukturována samoorganizací „*self-assembly*“, může sloužit také jako lešení pro složku anorganickou. Organické molekuly pomocí samoorganizace, vytvářejí síť propojenou slabými interakcemi, taková síť může mít různá uspořádání [3, 9].



**Obrázek 2.3:** Schématické znázornění struktury kosti [10]

Hybridním biomateriálem je například kolagen, tedy skupina proteinů tvořících téměř třetinu bílkovinné hmoty v těle savců, vyskytující se zejména v místech vystavovaných napětí. Kolagen má strukturu Glycin-X-Y, kde X je obvykle prolin a Y nejčastěji hydroxyprolin (eventuálně však i jiná aminokyselina) [11]. Kolagen se v těle savců často nachází ve spojení s vápníkem. Příkladem tohoto spojení je konjugace kolagenu a hydroxylapatitu ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) [7]. Kolagen je také předmětem výzkumu vědců v oblasti náhrad nemocné či poškozené tkáně [12]. Příkladem hybridního materiálu v těle živého organismu může být kost, která je třífázovým kompozitem, složeným z kolagenových vláken, krystalického anorganického hydroxylapatitu a kostní matrice. Molekuly kolagenu mezi sebou reagují elektrostaticky. Kolagenové řetězce tvoří trojitou šroubovici. Tyto šroubovice tvoří vlákna a síť ať už mezi různými typy

kolagenu (kolagenových proteinů je známo 19), nebo v konjugaci s hydroxylapatitem. Kostní matrice tak tvoří hierarchickou víceúrovňovou strukturu [3].

### 2.1.3 Hybridní materiály v optických aplikacích

Všeobecná snaha o miniaturizaci zvyšuje poptávku po stále menších zařízeních s využitím malého množství energie a materiálu, což tlačí průmysl až k nano rozměrům. Dobrou technikou jak kontrolovat výrobu v nano rozměrech je sol-gel proces. V optických aplikacích se uplatňují hybridní materiály na bázi siloxanů, které mají několik výhod:

- a) Flexibilní a chemicky jednoduchý proces s možností udržovat vysokou čistotu, jelikož je užíváno velmi čistých prekurzorů
- b) Univerzální možnosti tvarování a vzorkování podle zamýšlené aplikace
- c) Možnost vytvářet vrstvy s různými indexy lomu podle rozdílných prekurzorů jako je využití  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ .
- d) Možnost zapouzdření dopantů (organických barviv,...) za homogenní distribuce v celém objemu bez velkého rizika jejich degradace

Pro aplikace v optice či fotonice musí hybridní materiál splňovat určitá kritéria. Musí být mechanicky, chemicky, opticky a termicky stabilní. Důležitá je transparence v potřebném rozsahu vlnových délek. Pro vlnovody je významný relativně malý obsah organických skupin, které mohou způsobit ztrátu intenzity elektromagnetického vlnění. Aby nedocházelo k nežádoucímu rozptylu světla, nesmí být optický povrch příliš drsný (do 5 nm RMS) [3, 13].

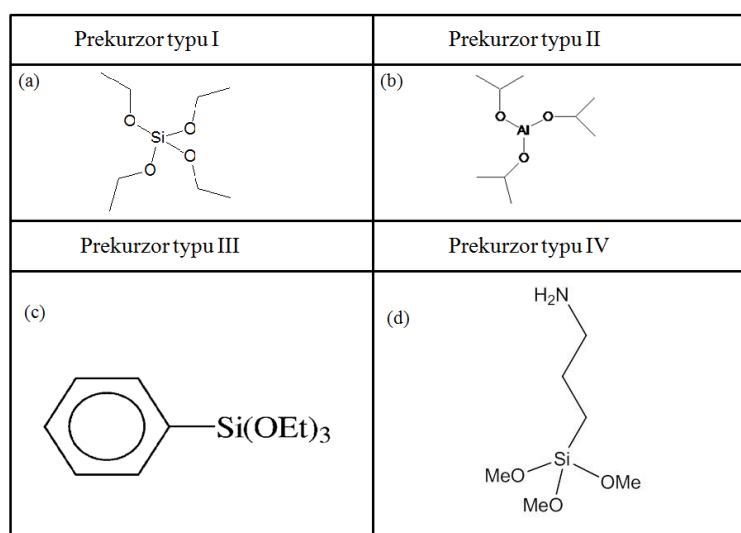
Hybridní materiály nacházejí využití například ve fotovoltaických člancích nebo laserech s dobrou účinností. Mohou být využity jako optická vlákna, elektroluminiscenční diody nebo pro fotoluminiscenci (scintilátory zviditelňující krátkovlnné, okem neviditelné záření). V oblasti elektroluminiscence jsou zajímavé například diody OLED (organic light emitting diod), využitelné pro ploché barevné displeje [14].

## 2.1.4 Způsoby přípravy hybridních materiálů

Formování hybridního materiálu může z hlediska stavebních jednotek probíhat dvěma základními cestami. V prvním případě hybridní materiál vznikne ze základních stavebních bloků, které jsou následně patrné i ve výsledné struktuře vzniklého materiálu. U tohoto způsobu vzniku hybridního materiálu lze poměrně dobře předpovídat jeho vlastnosti. Druhý případ spočívá v transformaci prekurzoru ve zcela nový materiál, různý od prekurzoru. Druhý případ reprezentují například anorganické klastry či nanočástice zakončené reaktivními organickými skupinami. Tato druhá cesta se nazývá *in situ* formování komponent, zakládá se na chemické transformaci materiálu. Příkladem *in situ* formování je organická polymerizace, nebo metoda sol-gel. Struktura takového materiálu je závislá nejen na složení prekurzorů, ale ve velké míře také na reakčních podmínkách při jeho formování.

Prekurzory hybridních materiálu se dělí na čtyři typy:

- 1) Tvořící oxidickou anorganickou síť na bázi oxidu křemičitého, tvořená vazbami Si-O-Si (typ I)
- 2) Tvořící oxidickou anorganickou síť z jiných atomů než Si-O-Si (typ II)
- 3) Modifikující anorganickou síť s nereaktivními organickými skupinami (typ III)
- 4) Formující organickou síť s reaktivními organickými skupinami (typ IV)

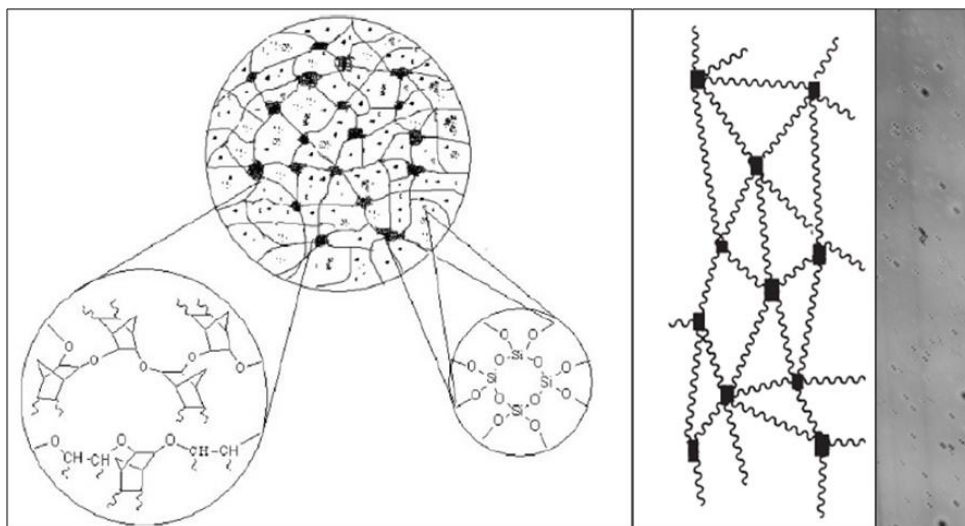


**Obrázek 2.4:** Příklady prekurzorů typu I až IV podle Haase [6]. Prekurzor typu I (a) TEOS; (b) aluminium isopropoxid; (c) fenyltriethoxysilan [6]; (d) aminopropyltrimethoxysilan [15].

Významnou technikou pro tvorbu hybridních materiálů je metoda sol-gel, kde z křemíkových alkoxidů (prekurzorů) vzniká síť oxidu křemičitého. Pomocí sol-gel metody lze vytvořit mnoho různých materiálů, výhodou je stabilita vazby Si-C během vzniku anorganické sítě polykondenzací, což umožňuje vznik organicky modifikované anorganické sítě. Metoda probíhá za relativně běžných podmínek a je možné řídit její průběh.

### 2.1.5 Hybridní vrstvy

Hybridní vrstvy tvoří kombinaci vlastností organických a anorganických vrstev, poskytují mechanickou odolnost vůči oděru i praskání, s mnoha možnostmi modifikace dle požadovaného účelu. Čistě organické vrstvy mohou obsahovat mnoho složek od polymerního nosiče až po barevné pigmenty, nebo plniva určená ke snížení ceny (např. uhličitan vápenatý), organická rozpouštědla, vodu, iniciátory polymerace a další adheziva podle účelu použití, naproti tomu anorganické vrstvy založené na oxidech kovů zase vynikají svou velkou odolností. Kombinace vlastností těchto dvou základních typů vrstev může poskytnout zcela unikátní vysoce flexibilní hybridní systémy [3].



**Obrázek 2.5:** Model hybridní vrstvy. Tmavé oblasti na obrázku znamenají vysokou koncentraci oxidu křemičitého, zatímco spojnice mezi nimi mají organický charakter [3, 16].

Hybridní vrstvy lze stabilizovat celou řadou metod. Například zářením vytvrzované hybridní vrstvy (zejména UV) mají některé výhody, jakými jsou vysoká efektivita využití vynaložené energie oproti tepelnému vytvrzování a malé nebo žádné potřebné množství těkavých organických látek. Tento způsob vytvrzování materiálů je v případě možnosti jeho využití značně žádaný. UV vytvrzování vrstev může být buď radikálové nebo iniciované kationty (více v kapitole 2.3 o fotoiniciované polymeraci). Kationtově jsou iniciované především polymerace epoxidů [17], radikálově potom sloučeniny s dvojnou vazbou jako jsou akryláty [18]. Rozpouštědlo má při tvorbě vrstev několik funkcí, rozpuštění všech složek, kontrola viskozity, ochrana proti mikroorganismům aj. Při formování hybridní vrstvy mohou vznikat klastry oxidů, které jsou spojené zesíťovanými organickými řetězci, viz obrázek 2.5 [3, 16].

Hybridní materiály mohou být nanášeny na různé substráty, jako jsou polymery, kovy, keramika či sklo. Zejména u polymerů je výhodou možnost využití zářením vytvrditelné vrstvy při úpravě povrchu, neboť v tomto případě nedojde k tepelné degradaci substrátu. Hybridní vrstvy mají mnoho aplikací jako antistatické vrstvy, antireflexní vrstvy, difúzní bariéry, mechanické ochranné povlaky. V závislosti na účelu mohou být hybridní vrstvy měkké jako plast či tvrdé jako keramika [3].

## **2.2 Metoda sol-gel**

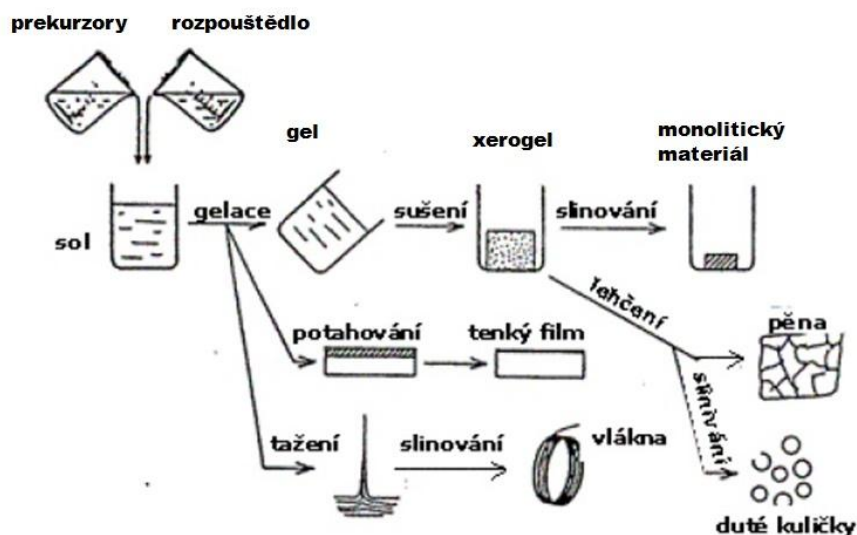
### **2.2.1 Základní pojmy sol a gel**

Sol je definovaný jako poměrně málo koncentrovaný koloidní roztok, který je za aktuálních podmínek relativně stabilní. Jednotlivé koloidní částice jsou ve svém okolí obklopené molekulami rozpouštědla, které tak brání kontaktu koloidních částic mezi sebou a sol tím stabilizují. Změnou podmínek (například teploty nebo pH) v systému může být sol destabilizován a nastane reakce mezi koloidními částicemi za vzniku gelu. Gel je trojdimenzionální pevná prostorová struktura stálého tvaru v kapalném prostředí. Síť gelu vzniká spojováním disperzních částic fyzikálními a chemickými silami. Přestože je disperzní prostředí kapalné, mají gely díky existenci sítě mechanické vlastnosti tuhého stavu. Po odstranění rozpouštědla vznikne xerogel, tedy tuhý a vysoce porézní materiál s póry vyplněnými pouze vzduchem [2, 19].

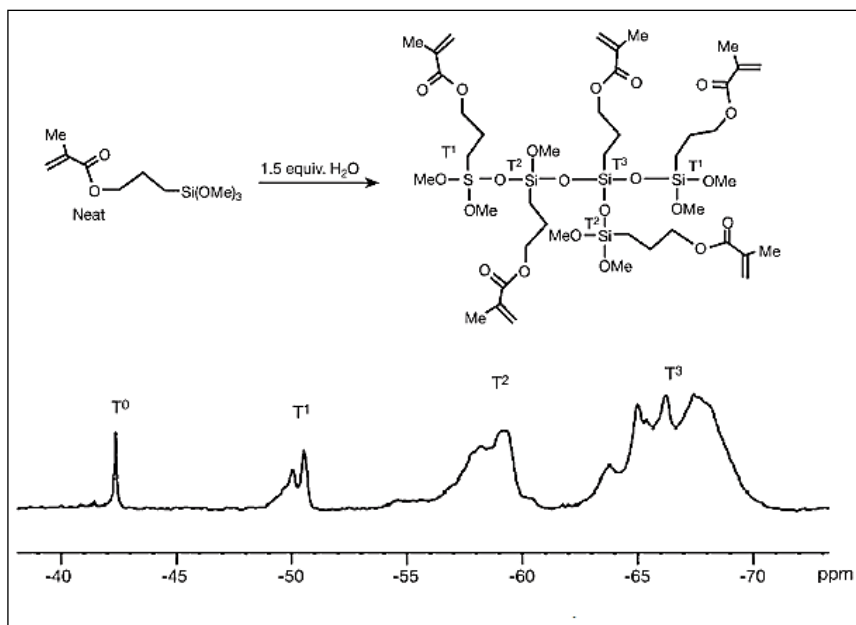
## 2.2.2 Charakteristika metody sol-gel

Metoda sol-gel spočívá v rozpuštění alkoxidů/ alkylalkoxysilanů v bezvodém rozpouštědle. Po homogenizaci složek se přidá přesně stanovené množství vody a kyseliny. Voda s kyselinou slouží k hydrolyze vazeb Si-O-C a následné polykondenzaci. Množství přidané vody je dané molárním poměrem vůči prekurzorům tak, aby byla reakcí vytvořena žádaná struktura - lineární nebo prostorová. Tímto způsobem je připraven sol, jež lze nanášet na substrát různými technikami (viz kapitola 2.2.4). U hybridních materiálů je možno dokončit ztuhnutí solu, nebo vrstvy také fotochemicky [2, 19, 20].

Během sol-gel procesu je důležitý molární poměr  $k=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_m]$ , kde  $m$  je počet skupin O-R vázaných na atomu M (křemík, titan...). Číslo  $k$  je průměrný počet vazeb M-O-R, který je hydrolyzován, při hydrolyze vazby dojde ke vzniku M-O-H a molekuly alkoholu ROH [2, 20]. Pokud je číslo  $k$  u alkoxyilanů menší než 4 (vaznost křemíku), vznikají při kyselé katalýze přednostně lineární makromolekuly [2]. Při probíhající hydrolyze a polykondenzaci se v systému vyskytuje čím dál více různých typů molekul a tím pádem dochází i k mnoha různým reakcím, které lze chemicky ovlivňovat. Polykondenzační reakce jsou doprovázeny růstem molekulové hmotnosti a viskozity než dojde k propojení všech částic a vznikne gel. Necháme-li gel v klidu, dochází k jeho stárnutí, což znamená, že ještě nezreagované Si-OH skupiny kondenzují. Stárnutí je urychlováno vlhkostí z okolního prostředí. Během stárnutí dochází k synerezi, což je zmenšování objemu při zachování stejného tvaru a vytlačování kapaliny z pórů. Synereze může u monolitických materiálů způsobovat praskání [2, 19, 20].



Obrázek 2.6: Obecné schéma metody sol-gel [21].



Obrázek 2.7:  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrum methakryloxypropyltrimetoxysilanu (TMSPM). Ve spektru je rozlišitelná násobnost hydrolyzy a polykondenzace na křemíku. Na obrázku jsou označeny ( $T^0$ ) monomer ( $T^1$ ) jednou ( $T^2$ ) dvojnásobně ( $T^3$ ) plně kondenzované křemíky [3].

### 2.2.3 Využití metody sol-gel

Jedná se o relativně málo nákladnou chemickou techniku přípravy zejména tenkých vrstev, ale také například prášků či monolitického materiálu. Tato technika

nachází využití při přípravě vrstev zlepšujících mechanické, tepelné či optické vlastnosti materiálů. Příprava vrstev pomocí sol-gel metody má několik výhod:

- 1) Snadné dosažení různých kombinací výchozích surovin
- 2) Proces běží při snadno dosažitelných podmínkách (atmosférický tlak, pokojová teplota)
- 3) Vznik homogenní a čisté vrstvy
- 4) Reakci lze dobře kontrolovat
- 5) Možnost přípravy hybridního materiálu s unikátními vlastnostmi

Jednou z důležitých oblastí využití metody sol-gel je optika, kde tyto vrstvy umožňují úpravu intenzity transmise a reflexe světla s ohledem na vlnovou délku. Pro tyto účely jsou používány kombinace oxidu křemičitého a oxidu titaničitého s vyšším indexem lomu než má oxid křemičitý. Záleží zde na vzájemném seřazení a tloušťce jednotlivých vrstev, tak aby docházelo ke konstruktivní či destruktivní interferenci pro dané vlnové délky. Dále mohou sol-gel vrstvy sloužit účelům mechanické či chemické ochrany. Využitím mnoha různých typů prekurzorů lze pomocí této techniky modifikovat povrchy substrátů též v oblasti elektrických vlastností pro využití v mikroelektronice či nanoelektronice (vytvoření dielektrických bariér či vodivých vrstev, např.  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  (ITO)). Touto technikou se dají vytvářet vrstvy fotokonduktivní, s využitím pro solární články či fotodetektory. Pro fotovoltaické účely se využívají například vrstvy TEOS a TMOS dopované kovovými nanočásticemi [22]. Metodou sol-gel se též dají připravit perovskity, tedy oxidické materiály používané pro fotovoltaiku [23]. Sol-gel vrstva na bázi oxidu titaničitého může sloužit také jako samočisticí, je-li vystavena záření [2, 24].

#### **2.2.4 Prekurzory**

Alkoxidy (sloučeniny odvozené od alkoholů) obsahují slabě kyselý vodík z vazby C-O-H, který je nahrazen jiným atomem (Si, Ti, Al, P, Zr...). Mezi další prekurzory vhodné pro metodu sol-gel patří také alkylalkoxysilany, které obsahují vazby Si-C nepodléhající hydrolyze. Přítomnost nehydrolyzovatelných vazeb Si-C má za následek vznik hybridních anorganicko-organických materiálů. Alkylalkoxysilany obsahující dvojnou vazbu C=C mohou být polymerovány fotochemickou cestou



[2, 3, 19, 20]. Příkladem takého alkylalkoxysilanu s dvojnou vazbou C=C, který lze fotochemicky polymerovat je 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TMSPM).

## 2.2.5 Příprava a zpracování vrstev

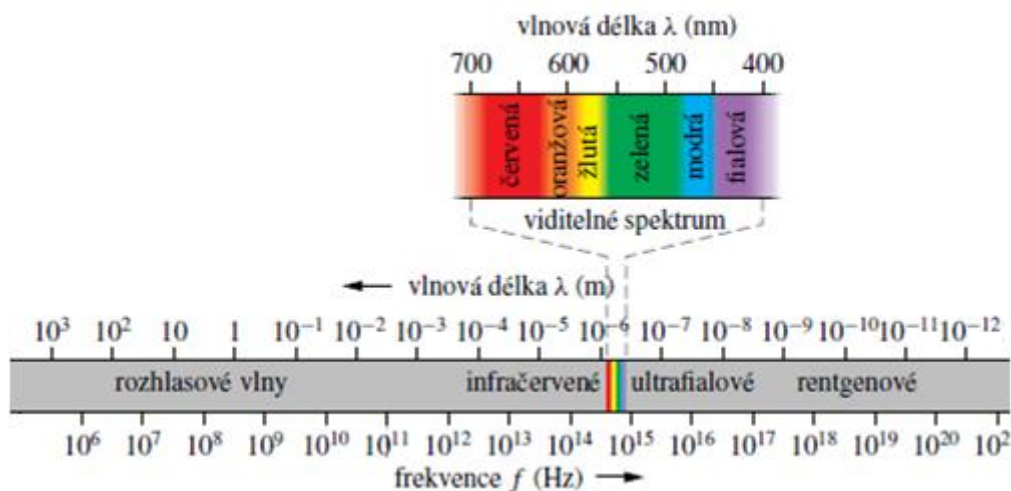
Existuje celá řada technik aplikace solu na substrát. V této kapitole bude popsáno několik z nich. První, často používanou, technikou je dip-coating, neboli metoda tažení, kdy je zavěšený substrát ponořen do roztoku a definovanou rychlostí vytahován ven. Tloušťku vrstvy lze regulovat rychlostí tažení, a to tak, že tloušťka vrstvy má nepřímou úměrnost k rychlosti tažení, neboť sol při rychlejším tažení nestíhá v takové míře odtékat ze substrátu pryč. Další technikou přípravy vrstev je spin-coating, neboli odstředování. Substrát je obvykle upevněn tak, aby střed jeho rotace byl ve vodorovné rovině kolmo k ose otáčení. Na střed otáčejícího se substrátu je nanesen sol, který se odstředivou silou rozprostře po povrchu substrátu a přebytek odlétne přes okraj pryč. Technikou spin-coating se dají připravit tenké vrstvy i za použití relativně malého množství roztoku (desetiny ml). Jinou metodou je spray-coating, tedy sprejování solu na substrát. Výhodou je možnost nanášení solu na substráty komplikovaných a nepravidelných tvarů. Nevýhodou může být určitá nehomogenita tloušťky připravené vrstvy. Další možností je například flow-coating, tedy nalévání, případně capillary coating. Poslední dvě zmíněné metody mají výhodu využití prakticky veškerého solu a tím úspory materiálu [2, 24].

## 2.3 Fotoinicovaná polymerace

### 2.3.1 Světlo jako elektromagnetické vlnění

Světlo tvoří určitý výsek spektra elektromagnetického vlnění z hlediska vlnových délek (viz obrázek 2.8). Skládá se z elektrické a magnetické složky. Světlem se obvykle označuje především viditelná část elektromagnetického záření, pozorovatelná lidským okem. S viditelným světlem z hlediska vlnové délky sousedí oblast infračervená a ultrafialová. Pro šíření světla platí tak zvaný vlnově-částicový dualismus, což znamená, že má zároveň charakter částice i vlny. Vlnový charakter se projevuje při interferenci či difrakci. Částicový charakter světla se uplatňuje například u fotoefektu. Rychlost světla ve vakuu je přibližně  $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . V jiném prostředí než

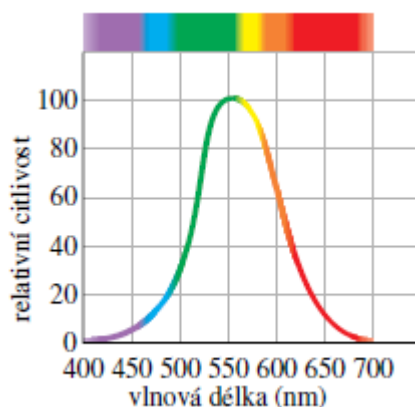
ve vakuu se rychlost šíření světla snižuje podle vzorce  $v = \frac{c}{n}$ , kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $v$  rychlost šíření světla v konkrétním prostředí a  $n$  index lomu, kterým je prostředí charakterizováno. Index lomu světla vzduchu je 1,000277 za laboratorních podmínek (se zvýšením teploty index lomu vzduchu roste), což znamená, že šíření světla ve vzduchu je téměř stejné, jako ve vakuu [25, 26].



**Obrázek 2.8:** Spektrum elektromagnetického vlnění [25]

Světlo můžeme popsat několika různými charakteristikami. První z nich, a pro lidské oko asi ze všech nejnápadnější, je barva. Ta je dána vlnovou délkou  $\lambda$ , která je spojená s frekvencí vlnění. Vztah mezi rychlostí světla v daném prostředí  $c$ , frekvencí  $f$  a vlnovou délkou  $\lambda$  je  $c = f \cdot \lambda$ . Vlnová délka a frekvence světla charakterizují také energii daného fotonu vztahem  $E = h \cdot f$ , kde  $h$  je Planckova konstanta o hodnotě  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ . Čím vyšší frekvence a kratší vlnová délka, tím má foton vyšší energii. Důležitý je též výkon záření ve wattch [W] a intenzita záření (hustota zářivého toku) ve  $[\text{W}/\text{m}^2]$ , což je dáno množstvím fotonů o určité energii dopadajících na plochu [25, 26].

Střed viditelné oblasti světla je 555 nm (žlutozelená), kde je oko nejcitlivější. Hranice viditelného světla nejsou úplně ostré, obvykle jsou uváděny hodnoty někde kolem 380 a 760 nm. Citlivost oka na světlo se na okrajích pozorovatelného pásma asymptoticky blíží nule a alespoň 1 % své maximální citlivosti oko vykazuje v pásmu 430 nm až 690 nm [25, 26].



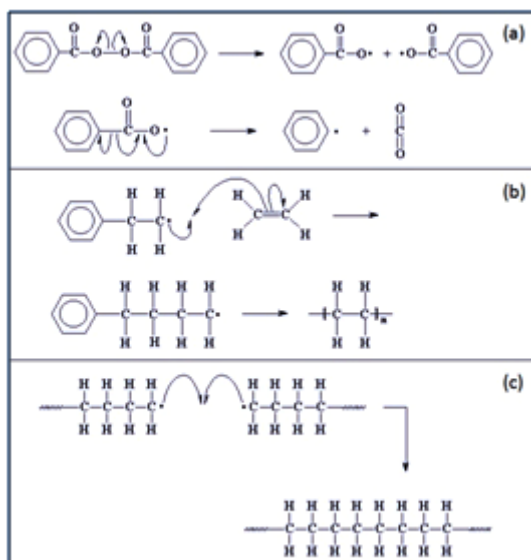
**Obrázek 2.9:** Relativní citlivost oka vůči světlu viditelného spektra [25]

Světlo s vlnovou délkou 100 až 400 nm, tedy menší, než má viditelné spektrum (a tím pádem i s vyšší energií) se nazývá ultrafialové (UV). Můžeme ho rozdělit podle vlnových délek na UVA (315 - 400 nm), UVB (280 - 315 nm) a UVC (100 - 280 nm). Na opačné straně od viditelného světla než je UV se nachází infračervené záření (IR) s vlnovou délkou mezi 760 nm a 1 mm. IR spektrum můžeme ještě dále rozdělit na blízké (0,76 - 5  $\mu\text{m}$ ), střední (5 - 30  $\mu\text{m}$ ) a daleké (30 - 1000  $\mu\text{m}$ ).

### 2.3.2 Charakteristika polymerace

Polymerace je řetězová reakce, probíhající buď iontovým, nebo radikálovým mechanismem, což závisí na typu iniciátoru [27]. Nejlépe propracovaná je polymerace alkenů. Iontovou polymeraci lze rozdělit na kationovou nebo aniontovou. U polymerace se vyskytují dva základní typy štěpení, heterolytické (halogenvodíkové kyseliny) a homolytické (např. dibenzoylperoxid - BPO). Ve své práci se blíže zabývám polymerací radikálovou, která startuje homolytickým štěpením [27, 28, 29].

Polymerace má tři stádia, které se nazývají iniciace, propagace a terminace. U radikálové polymerace vznikne během iniciace homolytickým štěpením radikál. Aby radikál mohl vzniknout, musí být do systému dodána určitá energie, kterou iniciátor reakce absorbuje a rozpadne se na radikály. Energie může být dodána světlem či teplem, absorbovaná množství energie mají na molekulární úrovni diskrétní hodnoty [27, 30, 29].



**Obrázek 2.10:** Jednotlivé fáze radikálové polymerace: (a) iniciace, (b) propagace, (c) terminace [30].

Na obrázku 2.10 jsou vidět jednotlivá stádia radikálové polymerace ilustrovaná na příkladu BPO.

- Homolytickým štěpením se molekula iniciátoru rozpadne na dva radikály. Každý z radikálů má nepárový elektron. Takový rozpad může nastat vlivem tepla, světla či ionizujícího záření.
- Propagace (přenos) radikálu je další fází polymerace. Vzniklý radikál atakuje molekulu monomeru za rozpadu dvojné vazby a řetězec se prodlouží. Tento krok se mnohokrát opakuje.
- Posledním stádiem polymerace je terminace, tedy ukončení růstu řetězce, které může proběhnout dvojím způsobem. Prvním z nich je rekombinace, sloučení dvou volných radikálů. Druhým je disproportionace přenosem atomu vodíku z jednoho řetězce na druhý [27, 30].

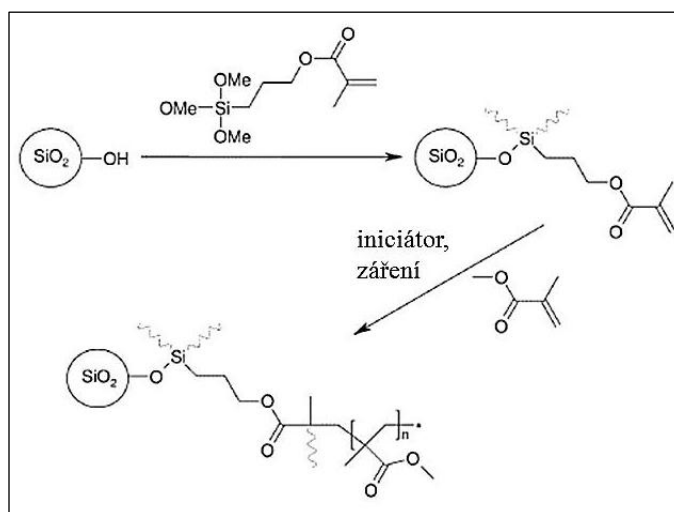
### 2.3.3 Charakteristika fotoiniciované polymerace

Nejprve je třeba odlišit často zaměňované pojmy, kterými jsou fotopolymerace a fotoiniciovaná polymerace. Fotopolymerace probíhá bez iniciátoru a excitován je

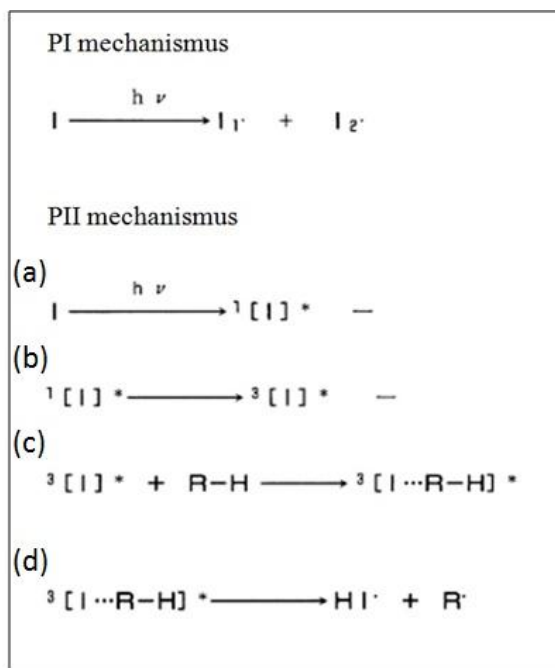
samotný monomer, zatímco u fotoiniciované polymerace spouští reakci iniciátor (obvykle radikálový), jež nastartuje řetězovou reakci [31].

Světlo je přirozeným zdrojem energie pro rostliny, které tuto světelnou energii ve formě dopadajících fotonů přeměňují na energii chemickou, která je následně využívána při produkci kyslíku a pro stavební funkce. Tento proces je katalyzován barvivem, zvaným chlorofyl. Lidé se snaží chemické procesy vyvolané energií světelného záření využívat jak při získávání energie, tak pro přípravu materiálu. Pochopitelně nejlépe při co nejsnáze dosažitelných podmínkách (ideálně při viditelném světle). Fotosyntéza je nejlépe známým příkladem fotoreakce při viditelném světle [28, 32].

Světlem vytvrzované polymery se používají stále častěji, například jako barvy, tmely, krycí látky či adheziva v různých odvětvích průmyslu jako je elektronika [33], automobilový průmysl [34], strojírenství [35], holografie [36] a další. Světlem vyvolaná polymerace je jedním z nejúčinnějších způsobů, jak produkovat organické polymery s vysokým stupněm zesíťování. Obvykle se používá UV záření, ale v posledních letech se rozvíjí oblast sítování zářením v oblasti viditelného spektra, jež má nižší energii jednotlivých fotonů, než UV [28, 37, 38].



**Obrázek 2.11:** Schéma vazby 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylátu na povrch  $\text{SiO}_2$  nanočástice metodou sol-gel a následné vázání methylmethakrylátu působením fotoiniciované polymerace [3, 39].



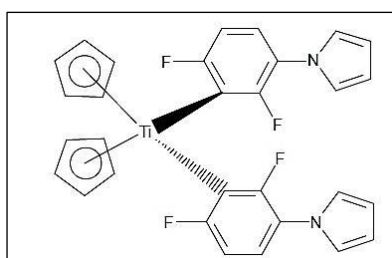
**Obrázek 2.12:** Reakční mechanismy fotoiniciátorů typu PI a PII [28]. Během PI mechanismu se molekula štěpí na dva radikály. U mechanismu PII probíhá postupně (a) excitace na singlet, (b) křížení ze singletu na triplet, (c) generování excitované sloučeniny, (d) odstoupení vodíku a vznik radikálů.

### 2.3.4 Fotoiniciátory

Z hlediska mechanismu můžeme fotoiniciátory rozdělit do dvou kategorií, označovaných PI a PII. Nejčastěji používaný mechanismus je PI, kde se jedna molekula iniciátoru rozpadá na dva radikály. Tento typ mechanismu generování radikálů se uplatňuje především pro UV oblast záření, ve viditelném světle mají tyto fotoiniciátory absorpci buď pouze okrajovou, nebo vůbec žádnou. Příkladem PI fotoiniciátoru je Darocur 1173, vhodný k síťování akrylátů. Charakteristickým rysem fotoiniciátorů typu PII, nazývaného také bimolekulární, je vznik radikálů přenosem vodíku. Mnoho fotoiniciátorů se skládá z barviva absorbujícího světlo a zdroje radikálů nebo donoru vodíku. Mezi fotoiniciátory typu PII můžeme zařadit například benzofenony [28, 37]. Za specifickou kategorii fotoiniciátorů jsou považovány titanoceny, které jsou aktivní ve viditelném světle, jsou katalyzovány vodíkovým kationtem, tak jako PII, avšak měly by částečně pracovat i bez kyselého katalýzy (viz Irgacure 784, který tvoří v přítomnosti kyseliny dvě radikálová centra a bez přítomnosti kyseliny pouze jedno) [28, 40, 41].

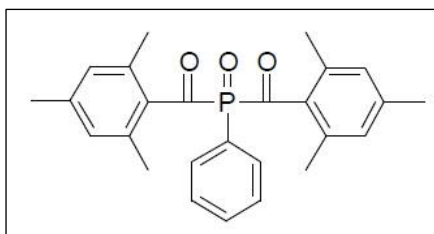
### 2.3.4.1 Fotoiniciátory použité v experimentální části práce

Irgacure 784 je titanocenový fotoiniciátor s deklarovanou aktivitou pod UV i viditelným světlem. Dodávaný je ve formě oranžového prášku. Mechanismus tohoto fotoiniciátoru je radikálový. Je vhodný i pro systémy obsahující vodu. Je určený pro akryláty a nenasycené polyesterové pryskyřice. Je vhodný pro holografii, pájecí masky nebo jako fotorezist. Maximální absorpční účinnost tohoto fotoiniciátoru nastává při vlnových délkách 398 a 470 nm. Jeho účinnost se zvyšuje v kyselém prostředí [28, 40-42].



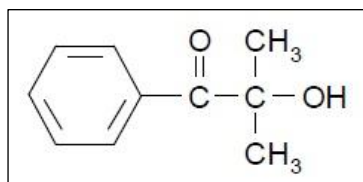
**Obrázek 2.13:** Struktura fotoiniciátoru Irgacure 784, Bis(eta.5-2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-fenyl) titanium [42].

Irgacure 819 patří do třídy Bis Acyl Phosphine (BAPO) a štěpí se mechanismem PI. Je to světle žlutý krystalický prášek. Primárně je určen k vytvrzování polyesterů a styrenů. Používá se do laků, barev určených k tisku na dřevo, plast i papír, tmelů, fotorezistů a kompozitů se skleněnými vlákny. K maximální absorpci dochází při vlnových délkách 295 a 370 nm [34, 36].

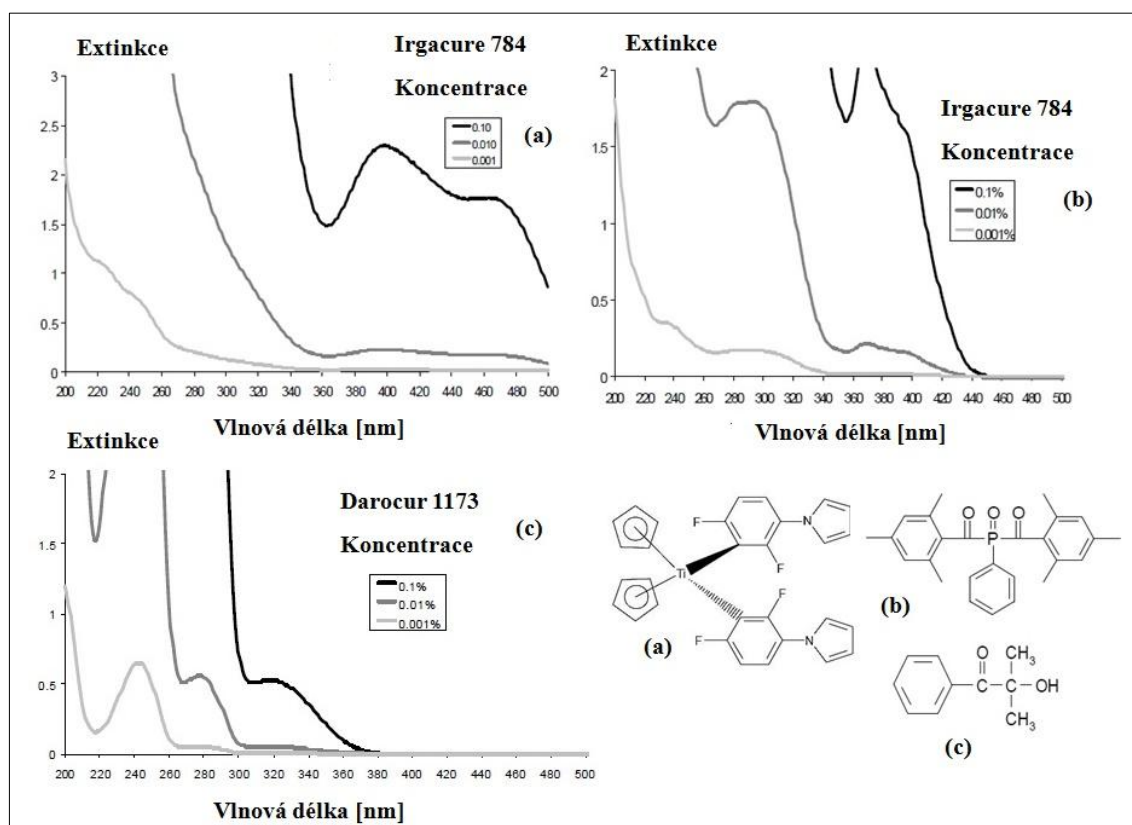


**Obrázek 2.14:** Struktura fotoiniciátoru Irgacure 819, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-fenyl fosfinoxid [43].

Darocur 1173 je nažloutlá kapalina patřící do skupiny  $\alpha$ -hydroxyketonů reagující mechanismem PI. Je vhodný pro nenasycené monomery, například akryláty. Používá se pro tmely, na povrch dřeva, kovu i plastů, k vytvrzování laků, inkoustů či barev [41, 44]. Absorpční maxima fotoiniciátoru Darocur 1173 jsou ve vlnových délkách 245, 280 a 331 nm. Při zvyšující se koncentraci iniciátoru se jeho absorpční spektrum rozšiřuje směrem k delším vlnovým délkám (blíže k viditelnému spektru) [41, 44].



**Obrázek 2.15:** Struktura fotoiniciátoru Darocur 1173, 2-Hydroxy-2-methyl-1-fenylpropan-1-on [44].



**Obrázek 2.16:** Absorpční spektra jednotlivých fotoiniciátorů měřená v acetonitrilu. (a) Irgacure 784, (b) Irgacure 819, (c) Darocur 1173 [42-44].



Fotoiniciátory Irgacure 819 a Darocur 1173 se štěpí mechanismem PI, zatímco fotoiniciátor Irgacure 784 patří mezi metallocenové (konkrétně podskupina titanocenových fotoiniciátorů), které jsou specifickou skupinou nezařazovanou k PI ani k PII, ale podle mechanismu mají blízko ke skupině PII. Rozdílnost fungování popsaných iniciátorů se může projevit zejména bez přítomnosti donoru vodíkových kationtů [28].

### 2.3.5 Faktory ovlivňující fotoiniciovanou polymeraci

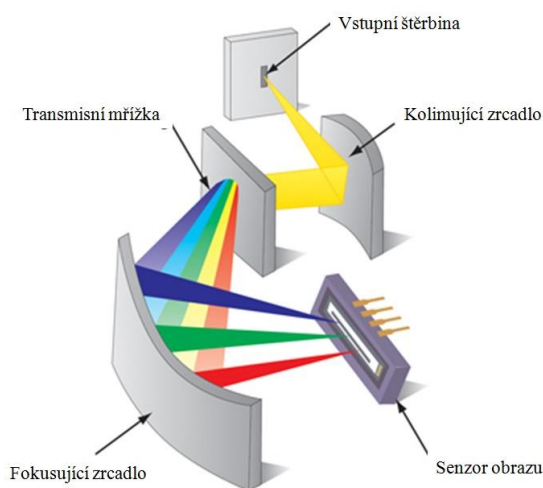
Různé fyzikální i chemické faktory mohou pozitivně i negativně ovlivňovat polymeraci. Faktorem inhibujícím polymeraci během iniciace i propagace je přítomnost kyslíku, dalšími inhibitory mohou být hydrochinon methylester nebo (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl. Inhibice lze využít při stabilizaci skladovaných monomerů [29]. Dalšími faktory inhibujícími fotoiniciovanou polymeraci mohou být nevhodná viskozita, či tvar monomeru, následkem čehož se radikál nedostane k  $\pi$ -vazbě. Vliv má samozřejmě nejen vlnová délka, ale také intenzita dopadajícího záření. Obecně se v literatuře uvádí, že vyšší intenzita záření způsobuje rychlejší konverzi, která by měla být přímo úměrná intenzitě záření, molárnímu absorpčnímu koeficientu, účinnosti fotoiniciátoru a jeho koncentraci [45, 46]. Nemusí to však být pravidlem vždy. Příliš vysoká intenzita záření paradoxně může vést ke zvýšenému množství rekombinací radikálů a tím i horšímu zesíťování materiálu. V takovém případě je konverze neúčinnější v určitém intervalu, například v článku, který publikoval H. Kitano et al (2013), řádově v jednotkách až desítkách  $\text{mW}/\text{cm}^2$  [40].

H. Kitano et al (2013) ve své práci uvádí také vliv pH na účinnost fotoiniciátoru (titanocenového), kdy se v kyselém prostředí za přítomnosti vodíkových kationtů zvýší jeho účinnost [40]. Vliv na průběh polymerace má též rozpouštědlo, pokud je použito, což u světlem iniciovaných polymerací není vždy nezbytně nutné. Některá rozpouštědla, například ta s obsahem karbonylové funkční skupiny (aceton), mohou fungovat jako fotosenzibilizátory a polymeraci napomáhat, jiná mohou mít inhibiční účinek [28, 29, 31, 40]. Obecně by však při nižší viskozitě (která je ovlivněna množstvím rozpouštědla) proces konverze měl být pomalejší z důvodu vyššího prostoupení směsi kyslíkem [47, 48].

## 3 Použité experimentální metody

### 3.1 Optická spektrometrie

Aby bylo možné provádět zářením iniciovanou polymeraci a analyzovat provedené experimenty, je nutné vybrat vhodné zdroje světla. Měření spektra světelného zdroje se provádí pomocí spektrometru. Spektrometr umí měřit vlnové délky a intenzity záření dopadajícího na detektor. Spektrometr buď pomocí difrakční mřížky, nebo optického hranolu rozdělí záření podle vlnové délky, u nichž měří intenzitu. Spektrometry velké množství využití, například pro kvalitativní chemickou analýzu či v astronomii.



**Obrázek 2.17:** Spektrometr na obrázku se skládá ze vstupní štěrbinu, kolimátoru, difrakční mřížky oddělující vlnové délky, zaostřujícího konkávního zrcadla a CCD detektoru [49].

K měření spekter emitovaných použitými světelnými zdroji jsem použil spektrometr Flame od firmy Ocean Optics.

### 3.2 Měření intenzity záření

Intenzita záření toku vyjadřuje množství energie ve wattech, které dopadne na jednotku plochy ( $\text{m}^2$ ,  $\text{cm}^2$ , ...). Tato energie fotonů dopadajících na plochu se dá měřit pomocí fotodetektoru, jež mění energii fotonu na elektrický proud. Pomocí elektrického

signálu je možno přibližně určit množství dopadajících fotonů. Aby bylo měření co nejpřesnější, je potřeba znát vlnovou délku světla, které měříme. Intenzita záření se měří pomocí fotometru, jehož součástí je fotodetektor. Intenzitu záření světelných jsem měřil pomocí přístroje PM100D - Compact Power and Energy Meter Console od firmy Thorlabs v centru Toptec v Turnově.

### 3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

FTIR spektroskopie je nedestruktivní analytická technika založená na měření transmitance nebo absorbance infračerveného záření molekulami látek. Tato metoda pracuje se zářením o vlnové délce nejčastěji se pohybující v rozmezí 1 - 1000 nanometrů. Místo vlnové délky se obvykle používá vlnčet v  $\text{cm}^{-1}$ , který značíme písmenem  $k$ , mezi vlnčetem a vlnovou délkou platí vztah (1)

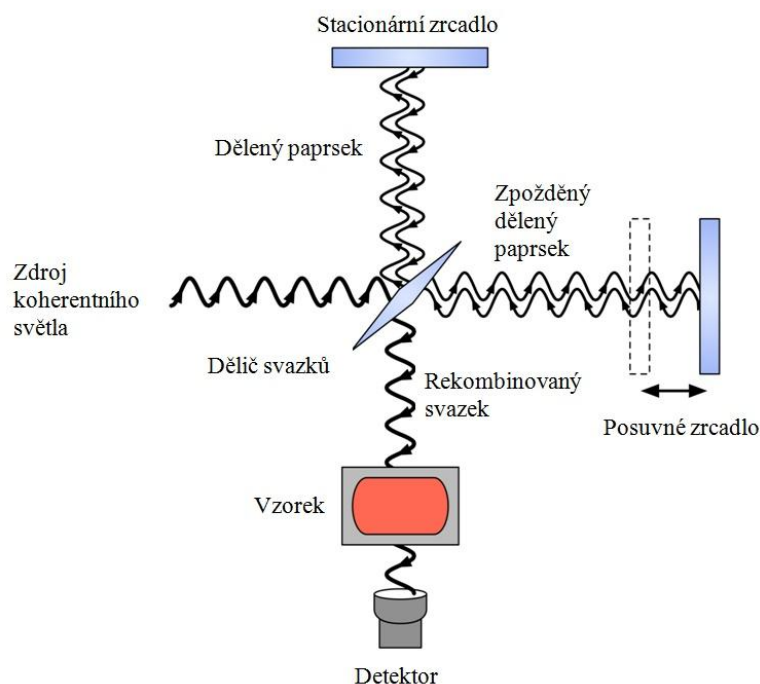
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1)$$

Energie takovýchto fotonů k excitaci nedostačuje, a proto dojde pouze ke změně vibračního nebo rotačního stavu. Rotační přechody mají význam především u plynů, pro pevné látky a kapaliny obvykle splývají v kontinuum a nic z nich nezjistíme. Při vibracích se vazba chová jako pružina. Vibrace, při nichž se mění délka vazby, se nazývají valenční, zatímco těm, při kterých se mění vazebný úhel, se říká deformační. Energie vibračních hladin závisí na hmotnostech molekul a charakteru vazby. Tato vibrační energie je kvantována do diskrétních hladin. Absorbováno je danou látkou pouze záření o takové vlnové délce (vlnočet), jejíž energie je rovna vibračním nebo rotačním přechodům této látky. Absorpčně aktivní jsou takové vibrace, při kterých se u látky mění dipólový moment.

Z hodnoty v absorbovaném spektru získáme informaci o kvalitativním složení zkoumaného vzorku, zatímco intenzita lokálních maxim nám dává údaje o kvantitě nalezených sloučenin. IR spektroskopie je vhodná k analýze polárních vazeb, kde je účinnější než Ramanova spektroskopie, která se naopak lépe hodí pro vazby nepolární.

V dnešní době jsou používány spektrometry využívající Fourierovu transformaci, což je matematický nástroj využívající sinu a cosinu o různých argumentech k popisu

složitých naměřených spekter. Spektrometry FTIR využívají pro nastavení určité vlnové délky princip Michelsonova interferometru (obrázek 3.1).



**Obrázek 3.1:** Schéma IR spektrometru FTIR na bázi Michelsonova interferometru [50].

Z koherentního světelného zdroje, kterým může být žhavená tyčinka z karbidu křemíku, oxid některého z kovů alkalických zemin nebo keramický materiál, vychází svazek světelného záření, jež dopadá na paprskový dělič (polopropustné zrcátko). Polopropustným zrcátkem natočeným v úhlu  $45^\circ$  vůči svazku ze zdroje je polovina světla odražena do referenčního svazku na pevně umístěné zrcadlo, kde se odrazí a polovina z něj projde paprskovým děličem směrem ke vzorku (referenční větev). Druhá polovina světla projde paprskovým děličem k posuvnému zrcátku, od kterého se odrazí a směřuje zpět k polopropustnému zrcadlu, kde se odrazí dolů ke vzorku. Referenční svazek a svazek z posuvného zrcátka spolu při správném seřízení interferují. Podle toho, do jaké polohy nastavíme posuvné zrcátko, dojde k zesílení určité vlnové délky konstruktivní interferencí. Tento svazek směřuje ke vzorku, odkud je detekován a posléze zpracován pomocí počítače. Spektrometr postupně projde celý svůj rozsah vlnových délek, pro které změří absorpci/transmisi záření. Vzorky se snažíme vkládat co nejméně upravené, aby došlo k jejich minimálnímu ovlivnění.

### 3.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Metoda AFM (Atom Force Microscopy), patří mezi mikroskopické metody s využitím skenující sondy (Scanning Probe Microscopy, SPM), které pracují v oblasti takzvaného blízkého pole. Takovéto techniky pracují obvykle ve vzdálenosti několika málo nm od povrchu vzorku a jsou schopny ho snímat se subatomárním rozlišením, poskytují trojrozměrný obraz. Povrch je snímán rastrováním hrotu (cantileveru) po povrchu vzorku, jehož obraz je tvořen elektrickými a mechanickými interakcemi s hrotem. Pohyb hrotu v blízkosti povrchu je ovlivňován zpětnou vazbou.

Hrot, vyrobený z křemíku, wolframu, či na svém konci obsahující magnetickou částici, interaguje se vzorkem prostřednictvím přitažlivých či odpudivých elektrických, magnetických, Van der Waalsových a dalších sil na povrchu vzorku. Raménko má na horní straně zrcátko, na které je nasměrován laserový paprsek umožňující přesně určit polohu raménka a tím i velikost na něj působících sil pomocí kvadrantového fotodetektoru. Přístroj musí být dokonale zabezpečen proti vibracím. Přístroje AFM umožňují různé měřicí režimy, jako jsou konstantní výška nebo konstantní síla. Pomocí mikroskopie atomárních sil je možno získat trojdimenzionální strukturu povrchu na atomární úrovni.

### 3.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM umožňuje pozorování mikrostruktury. Pracuje na principu detekce sekundárních elektronů, což jsou takové elektrony, které byly z obalu atomu vyraženy jiným elektronem o vysoké energii, přilétajícím z katody. K vystřelení elektronů z katody slouží urychlovací napětí, jehož hodnota se řádově pohybuje v kV. Pomocí sekundárních elektronů můžeme získat topografii povrchu tzv. topografický kontrast.

Rozlišovací schopnost mikroskopů je dána jejich vlnovou délkou, pro níž jsou zkonstruovány, protože nejmenší objekty, jaké jsou pomocí záření pozorovatelné, jsou takové, které mají rozměr minimálně stejně velký jako vlnová délka incidentního záření. Vlnová délka elektronu se dá vypočítat pomocí de Broglieho vztahu  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$ , kde  $h$  je Planckova konstanta,  $m$  je hmotnost elektronu,  $e$  jeho elementární náboj a  $U$  je urychlovací napětí. Pro urychlovací napětí 10 kV vychází vlnová délka elektronu

0,012 nm, což umožňuje výrazně lepší topografické rozlišení, než nejkratší vlnová délka viditelného světla 390 nm.

Na SEM se dají pozorovat pouze vzorky o omezené velikosti, které je možné uzavřít do komory pro vzorek určené. Vzorek musí být při umístění do komory čistý a nesmí podléhat degradaci za sníženého tlaku a musí být dostatečně stabilní vůči svazku elektronů, které jej ostřelují. Dále by měl být vzorek vodivý, aby nedocházelo k jeho nabíjení působením primárních elektronů.

Ne všechny vzorky, které chceme pozorovat pod SEM, jsou vždy vodivé. Aby pomocí elektronového mikroskopu bylo možné pozorovat i špatně vodivé vzorky, je možné nabíjení vzorku kompenzovat, což se dá provést několika různými způsoby:

- a) Zvýšení vodivosti napařením několika nm tlusté vrstvy kovu (Au, Ag, Pt).
- b) Profukování dusíkem, kdy elektrony nesoucí záporný náboj ionizují příchozí molekuly dusíku, čímž je vzorek zbaven přebytečného náboje.
- c) Snížení proudu a napětí. Například při 100 V by mělo být vodivé prakticky všechno.
- d) Úprava napětí na detektoru na kladné, aby odsával přebytečný záporný náboj

### **3.6 Interferometrie v bílém světle (WLI)**

Metoda interferometrie v bílém světle, obecně známá jako White light interferometrie (WLI) je bezkontaktní optická metoda měření povrchu. Pomocí této měřicí metody lze měřit povrchové struktury ve 3D. Hodí se k měření drsnosti, textury, ale i různých povrchových vad materiálu. Metoda WLI je vhodná k měření povrchů vyráběných s vysokou přesností v optické kvalitě. Interferometrie využívá fyzikálního jevu zvaného interference, který je založen na skládání (superpozici) elektromagnetických vln. V tomto případě interferuje vlna směřující od zdroje s vlnou odraženou od zkoumaného objektu. Interference může být buď konstruktivní, kdy se setkají stejné fáze obou vln a sečtou se; nebo destruktivní, kdy se potkají opačné fáze jednotlivých vln a intenzity se odečtou. V jaké fázi se vlna ze zdroje setká s odraženou vlnou, záleží na vzdálenosti bodu reflexe od zdroje světla, což je právě využito při 3D měření povrchu [51].

Měření WLI jsem prováděl v centru TOPTEC v Turnově na přístroji ZYGO 7200. Přístroj jsem ovládal pomocí softwaru MetroPro.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Měření charakteristiky světelných zdrojů

Pro fotoiniciovanou polymeraci jsem používal dva LED zdroje emitující záření v oblasti viditelného světla, které mají pracovní označení VIS-1 a VIS-2. Dále jsem použil dva zdroje emitující záření v UV oblasti s pracovním označením UV-366 a UV-pec.

Jako náhrada denního světla sloužil zdroj VIS-2 s barevnou teplotou cca 6300 K. Tento zdroj jsem navrhl a nechal sestavit firmou Dioptra, a.s. Turnov. Zdroj nazývaný UV-pec je fotoreaktor se zářivkami Dulux S Blue UVA 9W/78 od firmy Osram.

Spektra vyzařování zdrojů jsem měřil na spektrometru Flame od Ocean Optics. Intenzitu jsem měřil pomocí přístroje PM100D - Compact Power and Energy Meter Console od firmy Thorlabs, vždy s nastavením pro vlnovou délku odpovídající intenzitnímu maximu, jež jsem získal při měření spekter. Intenzitu a hustotu záření světelných zdrojů VIS-1 a VIS-2 jsem proměřil v různých vzdálenostech. U zdrojů viditelného světla používaných k ozařování směsí s fotoiniciátorem Irgacure 784 jsem intenzitu zdroje záření interpoloval křivkou a intenzitu v oblasti účinnosti fotoiniciátorů jsem vypočítával za použití programů Matlab a Excel.

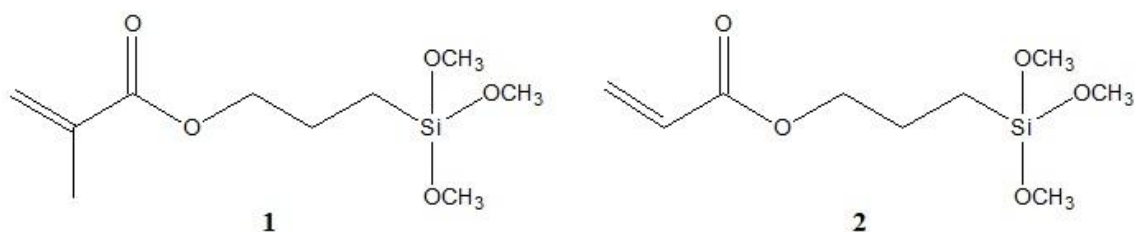
Pro zdroje záření emitující v UV oblasti jsem měřil také propustnost tohoto záření skrz jednu stěnu používané vialky. Míru propustnosti vialek UVA zářením jsem testoval tak, že jsem ve stejné vzdálenosti detektoru od lampy měřil intenzitu záření nejprve s přímou trajektorií a následně skrz vialku, a to pro vzdálenost detektoru 6 cm od lampy, což byla vzdálenost ozařování při přípravě vzorků.

### 4.2 Použité chemikálie

Jako monomery jsem použil 3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (monomer **1**) (98 %, Sigma-Aldrich) a 3-(trimethoxysilyl)propyl akrylát (monomer **2**) (92 %, s obsahem 100 ppm 2,6-Di-tert-butyl-4-methylfenolu jako inhibitoru, Sigma-Aldrich). Izopropylalkohol p.a. (99,9 %, Penta), aceton p.a. (99,5 %, Penta). Většina chemikálií byla použita v dodaném stavu, mimo rozpouštědel IPA a acetonu. Rozpouštědla byla sušena destilací s hořčíkem a 10 % jódu. Po predestilování byla rozpouštědla



uskladněna do lahví s molekulovými sítí 3Å. Ke světlem iniciované polymeraci jsem využíval fotoiniciátory Irgacure 784, Darocur 1173 a Irgacure 819 (Ciba). Pro tepelnou polymeraci jsem používal Luperox® A98, dibenzoyl peroxid (98 %, Sigma-Aldrich). Dále jsem používal HNO<sub>3</sub> (65 %, Penta). Pro část některé experimenty byly monomery destilovány těsně nad jejich teplotou varu, která je 190 °C pro monomer **1** a 68 °C pro monomer **2**. K destilaci byla použita aparatura Glass Oven B-585 (Büchi).



**Obrázek 4.1:** Vzorce monomerů, které jsem využíval v této práci.

3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát (**1**) a 3-(trimethoxysilyl)propyl akrylát (**2**).

### 4.3 Příprava vzorků hybridního materiálu

Ač je zkoumaný sol primárně určen pro tvorbu vrstev, bylo po několika úvodních experimentech nutné nejprve připravovat monolitický vzorek, a to z důvodu jeho lepší chemické analyzovatelnosti.

#### 4.3.1 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 784

Jako první krok přípravy vzorků bylo nutné rozpustit fotoiniciátor, což mohlo být uskutečněno buď v acetonu, nebo v samotném monomeru. V prvním případě byl roztok fotoiniciátoru/ aceton ve vialce smíchán se směsí monomeru (**1** nebo **2**) a IPA (vzorky V1, V4-V7). Druhým způsobem přípravy směsi bylo rozpuštění sypkého fotoiniciátoru přímo v monomeru, bez přidavku dalších látek (vzorek V2). Třetí způsob přípravy vzorků zahrnoval rozpuštění fotoiniciátoru v monomeru, který obsahoval IPA (vzorek V3). V případě použití inertu (argonu) jsem vialku profoukával po dobu 5 minut. Takto připravené směsi byly ozařovány uvedenými světelnými zdroji, v prostoru zakrytém alobalem v inertní atmosféře i bez ní.

**Tabulka 4.1:** Přehled vybraných experimentů s Irgacure 784.

Vzorek č.	1 (μl)	Rozpouštědlo (μl)	Irgacure 784 (mg)
V1	50	IPA (50) + aceton (27)	3,5
V2	57	-	1,6
V3	50	IPA (50)	2,4

V tabulce 4.1 je uveden přehled vybraných experimentů s užitím fotoiniciátoru Irgacure 784. Vzorky byly ozařovány 18 hodin na vzduchu zdrojem VIS-1 s intenzitou 104 mW/cm<sup>2</sup>.

**Tabulka 4.2:** Přehled experimentů s destilovanými monomery.

Vzorek č.	V4	V5	V6	V7
Monomer	2	2	1	1
Destilováno	2x	1x	2x	1x
Čas (h)	18	18	18	18

Pro experimenty V4 - V7 byly monomery destilovány. Každý vzorek obsahoval 50 μl monomeru uvedeného v tabulce. Připravil jsem si zásobní roztok Irgacure 784 v acetonu (23,6 mg Irgacure 784/ 200 μl acetonu). Z tohoto zásobního roztoku jsem do každé vialky přidal k monomeru 22 μl. Dále jsem přidal ještě 50 μl IPA. Všechny vzorky byly před začátkem ozařování 5 minut profoukávány argonem. Vzorky byly ozařovány 18 hodin v inertní atmosféře zdrojem VIS-1 s intenzitou 104 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 4.3.2 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Darocur 1173

Vzorky byly připraveny stejným způsobem jako v kapitole 4.3.1. Tabulka 4.3 obsahuje počáteční experimenty s monomerem 1 (v každém vzorku 400 μl) s fotoiniciátorem Darocur 1173. U některých vzorků (uvedeno v tabulce) jsem mimo zmíněných monomerů a iniciátoru pipetou přidal IPA. Vzorek V8 je bez iniciátoru a v experimentech slouží jako standard. Roztok jsem vždy důkladně promíchal

a profoukal argonem. Takto připravené směsi jsem 60 minut ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5 mW/cm<sup>2</sup>.

**Tabulka 4.3:** Přehled počátečních experimentů s monomerem 1 a fotoiniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	IPA (μl)	Darocur 1173 (μl)
V8	-	-
V9	-	10
V10	400	10

Tabulka 4.4 obsahuje počáteční experimenty s monomerem 2 (v každém vzorku 100 μl) s fotoiniciátorem Darocur 1173. U některých vzorků (uvedeno v tabulce 4.4) jsem mimo zmíněných monomerů a iniciátoru pipetou přidal IPA. Vzorky V11, V14, V15 a V18 jsou bez iniciátoru a v experimentech slouží jako standardy. Roztok jsem vždy důkladně promíchal a profoukal argonem. Takto připravené směsi jsem pod argonem ozařoval po dobu 45 minut. Vzorky V11 až V14 jsem ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5 mW/cm<sup>2</sup>. Vzorky V15 až V18 jsem ozařoval ve fotoreaktoru (UV-pec).

**Tabulka 4.4:** Přehled počátečních experimentů s monomerem 2 fotoiniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	V18
IPA (μl)	-	-	100	100	-	-	100	100
Darocur 1173 (μl)	-	2,5	2,5	-	-	2,5	2,5	-

### 4.3.3 Příprava vzorků s fotoiniciátorem Irgacure 819

Irgacure 819 je krystalická látka rozpustná v akrylátových monomerech. Tento fotoiniciátor jsem používal vždy v koncentraci 0,1 % vůči monomeru, pro kterou je v technickém listu uvedené absorpční spektrum. Nejprve jsem navázil fotoiniciátor do vialky. Podle hmotnosti fotoiniciátoru jsem vypočetl potřebné množství monomeru, aby bylo dosaženo požadované koncentrace a připravil zásobní roztok. Obsah vialky jsem míchal, než došlo k úplnému rozpuštění fotoiniciátoru za vzniku roztoku žluté barvy. V experimentu jsem postupoval stejně jako u vzorků s Darocur 1173.

Vzorky V19 až V24 jsem připravil ze zásobního roztoku 0,1 % fotoiniciátoru Irgacure 819. Do každé vialky jsem nadávkoval 100  $\mu$ l tohoto roztoku. U vzorků V22 až V24 jsem přidal 100  $\mu$ l IPA, Vzorky V19 až V21 IPA neobsahovaly.

**Tabulka 4.5:** Polymerace monomeru **1** iniciovaná fotoiniciátorem Irgacure 819.

Vzorek č.	V19	V20	V21	V22	V23	V24
Intenzita ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	UV-pec	UVA-366 (0,5)	VIS-2 (350)	UV-pec	UVA-366 (0,5)	VIS-2 (350)

#### 4.3.4 Příprava vzorků pro kinetiku

Vzorky V29 až V34 jsem připravil ze stejného zásobního roztoku a dávkoval do jednotlivých vialek. Zásobní roztok obsahoval 600  $\mu$ l a 15  $\mu$ l fotoiniciátoru Darocur 1173. Ze zásobního roztoku jsem odebral po 100  $\mu$ l do jednotlivých vialek, profoukal vzorky argonem a ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Jejich ozařování začalo ve stejný čas, poté jsem je vytahoval z místa ozařování v časech uvedených v tabulce.

**Tabulka 4.6:** Kinetika polymerace monomeru **1** iniciované fotoiniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	V25	V26	V27	V28	V29	V30
Čas (min)	5	10	15	20	30	45

Směsi pro vzorky V31 až V33 jsem připravoval stejným způsobem jako pro předchozí vzorky V25 až V30. Rozdíl je pouze v tom, že pro vzorky V31 až V33 jsem použil monomer **2** místo monomeru **1**. Časy ozařování byly 5 min (V31), 7 minut (V32) a 9 minut (V33)

**Tabulka 4.7:** Kinetika polymerace monomeru **1** iniciované fotoiniciátorem Irgacure 819.

Vzorek č.	V34	V35	V36	V37	V38	V39
Čas (min)	5	10	15	20	30	45

Pro vzorky V34 až V39 jsem připravil roztok 0,1 % fotoiniciátoru Irgacure 819 v monomeru **1**. Z něj jsem odebíral 100  $\mu$ l do jednotlivých vialek a profoukával 5 minut argonem. Vzorky jsem ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5 mW/cm<sup>2</sup> po dobu uvedenou v tabulce 4.7.

### 4.3.5 Teplem iniciovaná polymerace s využitím dibenzoylperoxidu (BPO)

1. Nejprve jsem do baňky navážil 0,1 g (0,41 mmol) BPO a přidal 20 ml IPA. Obsah baňky jsem míchal při pokojové teplotě až do úplného rozpuštění.
2. Do další baňky se septem, kterou jsem profoukával argonem, jsem přidal 1 ml (4,5 mmol) monomeru **2** a 10 ml IPA a obsah baňky jsem míchal 30 min/700 rpm/ r.t.
3. V další baňce jsem smíchal 10 ml IPA, 0,05 ml ( $1,6 \times 10^{-3}$  mmol) HNO<sub>3</sub> o koncentraci 2 mol/l a 0,05 ml (2,8 mmol) demineralizované vody.
4. Vše z bodu 3 jsem přidal do baňky s monomerem **2** (z bodu 2) a 30 minut míchal při r.t.
5. Do baňky s monomerem **2** jsem přidal i BPO rozpuštěný v IPA z bodu 1 a ponechal směs míchat dalších 30 minut. Poté následoval odběr vzorku solu (T<sub>0</sub>)
6. Baňku se solem jsem umístil do olejové lázně s teplotou mezi 95 a 99 °C. Přibližně po 25 minutách se sol začal vařit. Od začátku varu jsem stříkačkou odebíral vzorky v časech 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240 a 270 minut. Po odběru jsem vzorky až do změření FTIR uchovával v mrazicím boxu při teplotě -20 °C. Vzorky pro tepelnou polymeraci mají označení Tx, kde je počet minut od začátku varu.

### 4.3.6 Experimenty pod denním světlem

Vzorky V40 až V45 jsem připravil ze stejného zásobního roztoku a dávkoval do jednotlivých vialek. Zásobní roztok obsahoval 600  $\mu$ l monomeru **1** a 15  $\mu$ l fotoiniciátoru Darocur 1173. Ze zásobního roztoku jsem odebral po 100  $\mu$ l do jednotlivých vialek, profoukal vzorky argonem. Vialky se směsí jsem postavil

na okenní parapet (směrem na východ) v laboratoři (začátek 12. 7. 2016 v 9:00), následně jsem vzorky odebíral v časových intervalech podle tabulky 4.8 a uschoval ve tmě do proměření na FTIR.

**Tabulka 4.8:** Ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 slunečním světlem.

Vzorek č.	V40	V41	V42	V43	V44	V45
Čas (h)	1	3	6	12	24	48

Pro vzorky V46 až V51 jsem připravil roztok 0,1 % fotoiniciátoru Irgacure 819 v monomeru **1**. Z něj jsem odebíral 100  $\mu$ l do jednotlivých vialek a profoukával 5 minut argonem. Vialky se směsí jsem postavil na okenní parapet (směrem na východ) v laboratoři (začátek 12. 7. 2016 v 9:00). Následně jsem vzorky odebíral v časových intervalech podle tabulky 4.9 a uschoval do tmy, než byly změřeny na FTIR.

**Tabulka 4.9:** Ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 slunečním světlem.

Vzorek č.	V46	V47	V48	V49	V50	V51
Čas (h)	1	3	6	12	24	48

#### 4.4 Nanášení vrstev vybraných vzorků

Prvním krokem pro přípravu vrstev byla předpolymerace roztoků. Příprava roztoků byla prakticky stejná, jako u monolitických vzorků, tedy smíchání monomeru s iniciátorem a rozpouštědlem. Vialku se směsí jsem profoukal argonem. Takto připravený roztok jsem po stanovený čas (viz tabulka 4.10) ozařoval (předpolymerace), po dobu dostatečně krátkou, aby materiál ještě nebyl v pevném stavu. Část předpolymerovaného materiálu (100  $\mu$ l), jsem nabral automatickou pipetou a nanesl na vyčištěné podložní sklíčko, upevněné oboustrannou lepicí páskou na spin-coater. Po nakapání vzorku předpolymerovaného materiálu na sklíčko jsem spin-coater spustil na 10 sekund, 3000 otáček/ min. Sklíčka s nanesenými vrstvami jsem nejprve na 20 minut vsadil do UV-pece (teplota 58 °C). Potom jsem je ještě nechal až do úplného vychladnutí na vzduchu bez přístupu světla a následně uskladnil.

K přípravě směsí jsem použil monomery uvedené v tabulce (500  $\mu$ l), stejný objem IPA a 12,5  $\mu$ l fotoiniciátoru Darocur 1173.

**Tabulka 4.10:** Příprava vzorků ve formě vrstev. Vrstvy na sklech označeny písmeny SK.

Vzorek č.	Monomer	Čas (min)
SK1	1	15
SK2	2	2
SK3	2	10

Vzorky SK1 a SK2 jsem ze stejné směsi nanesl na více sklíček, označených SK1A a SK1B; SK2A až SK2D. Vzorky se stejným číslem jsou připravovány stejným způsobem, a proto by měly být totožné.

## 4.5 Analýzy připravených vzorků a vrstev

### 4.5.1 Vizuální kontrola

Jako první orientační techniku ověřování konverze monomeru na polymer jsem využíval vizuální hodnocení změny viskozity vzorku. Tuto kontrolu jsem prováděl obrácením vialky se vzorkem o 90 ° do horizontální polohy, potažmo o 180 ° dnem vzhůru, načež jsem pozoroval tekutost/ tuhost vzorku.

### 4.5.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Měřeno bylo na přístroji Nicolet iZ10 (ThermoFischer Scientific) ATR technikou (metoda totálně zeslabené reflexe) na jednodrazovém krystalu z Ge. Vzorek byl nanesen na krystal a spektrum bylo změřeno po odpaření rozpouštědel. Spektra byla korigována na vliv atmosféry, baseline a dále byla normalizována na intenzitu rovnou hodnotě 1 pásu Si-O vazeb s vlnočtem v okolí 1080  $\text{cm}^{-1}$  (nejintenzivnější pás spektra). Po normování intenzit jsem hodnotil zejména úbytek vazeb C=C a změny v karbonylovém peaku vzhledem k původnímu monomeru.

### **4.5.3 Interferometrie v bílém světle (WLI)**

Měřil jsem na interferometru ZYGO 7200 pod objektivem se zvětšením 20x. Přístroj jsem ovládal za pomoci softwaru MetroPro. Každý vzorek jsem změřil minimálně na dvou různých místech.

### **4.5.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Měření vrstev bylo prováděno na elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus. Bylo snímáno rozhraní mezi vrstvou a substrátem.

### **4.5.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)**

K měření byl použit mikroskop rastrující sondy typu NanoWizard® 3a NanoScience od společnosti JPK Instruments. Měření byly nejprve vzorky vrstev na skle, tak jak byly připraveny. Následně jsem na některých vybraných vrstvách udělal rýhu skalpelem a měření bylo provedené v tomto místě.



## 5 Výsledky a diskuze

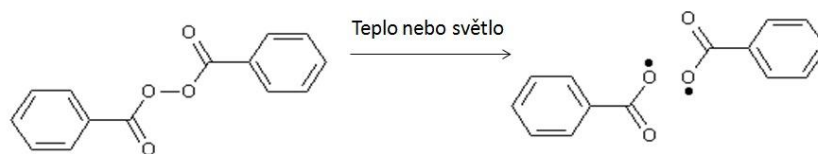
Tato práce se zabývá hybridními materiály, které jsou polymerovatelné dvěma různými metodami. Na obrázku 4.1 jsou testované hybridní monomery, schopné na jedné straně polymerovat sol-gel kondenzací, kdy se vazby Si-O-C změni na Si-O-Si, a na druhé straně se jejich organická část polymeruje radikálově přes vazby C=C (viz obrázek 2.11).

Zvolil jsem fotoiniciovanou a tepelně iniciovanou polymeraci. Použil jsem iniciátory Irgacure 784, Darocur 1173 a Irgacure 819 pro fotoiniciovanou polymeraci, dibenzoylperoxid (BPO) pro polymeraci tepelnou. Takovýmto způsobem vzniká hybridní anorganicko-organický materiál. Ve své diplomové práci jsem se snažil o separaci obou polymeračních dějů, radikálové polymerace a sol-gel procesu, a jejich oddělené studium. Snažil jsem se také o realizaci těchto dějů za co nejnázve dosažitelných a nejméně nákladných podmínek, a to zejména u fotoiniciované polymerace. Získané výsledky by měly sloužit k optimalizaci podmínek přípravy hybridního materiálu s antibakteriálními účinky.

### 5.1 Přehled použitých iniciátorů

Hlavními důvody volby fotoiniciátoru Irgacure 784 k prvním experimentům bylo zvýšení účinnosti iniciátoru v přítomnosti kyseliny a deklarovaná účinnost pod zářením viditelného spektra. Vzorec a absorpční spektrum tohoto iniciátoru je na obrázku 2.16 spolu s dalšími dvěma fotoiniciátory, které byly v práci postupně použity. Částečnou inspirací pro experimenty s tímto fotoiniciátorem byl článek H. Kitana, 2013 [40]. Důvodem výběru fotoiniciátorů Irgacure 819 a Darocur 1173 byla jejich vhodnost k polymeraci testovaných hybridních monomerů (1 a 2).

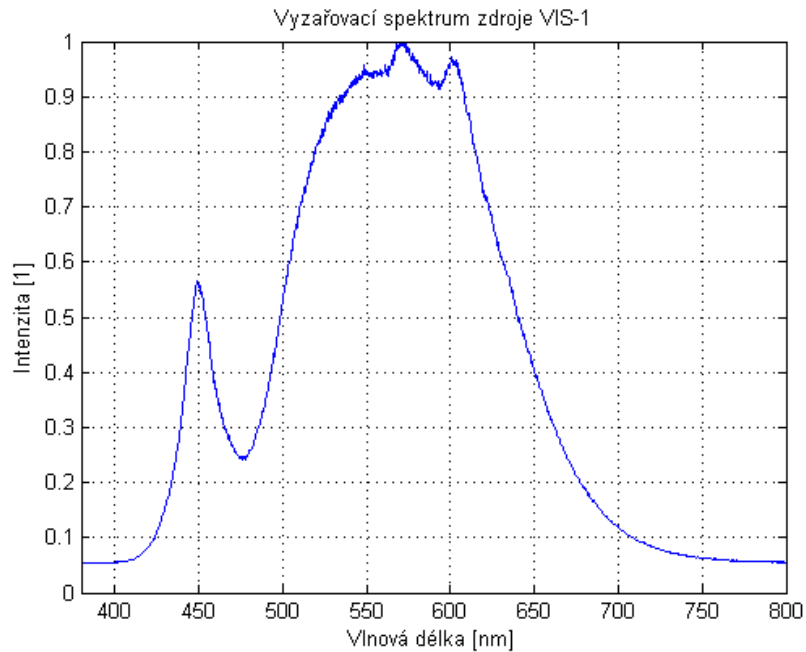
Radikálový iniciátor BPO se homolyticky štěpí při teplotě 92 °C a vyšší, rozpadá se též působením světla. Je využíván například k polymeraci akrylátových monomerů.



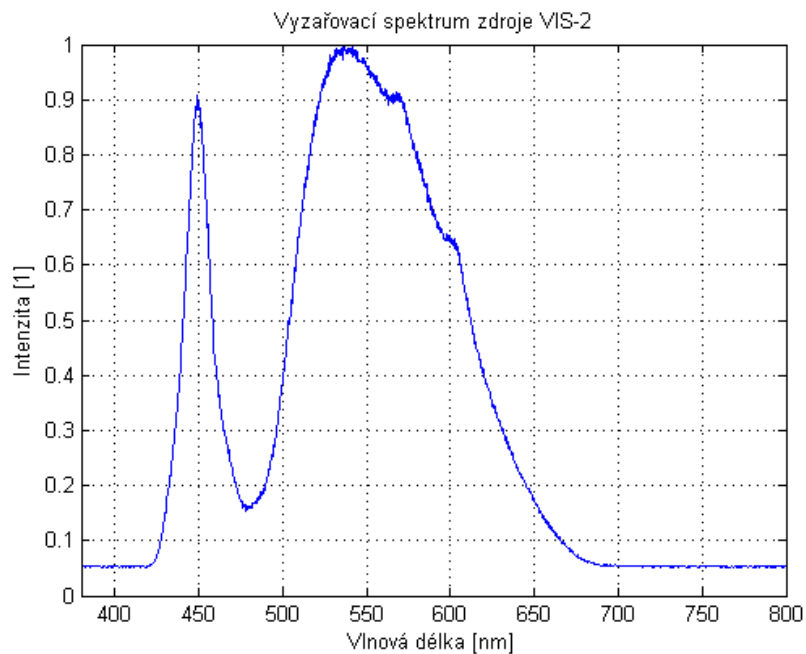
**Obrázek 5.1:** Homolytický rozpad BPO na dva radikály, který může nastat vlivem tepla nebo světla. Tyto radikály následně atakují dvojnou vazbu C=C a dochází k polymeraci (viz obrázek 2.10 v teoretické části) [52].

## 5.2 Stanovení světelných podmínek

Po volbě fotoiniciátoru bylo potřeba najít vhodné zdroje záření s ohledem na tento použitý fotoiniciátor. U světelných zdrojů jsou důležitými charakteristikami spektrum emitovaného záření a jeho intenzita. S vyzařovaným spektrem je spojena další charakteristika zvaná teplota chromatičnosti (barevná teplota) udávaná v kelvinech [K], což je teplota absolutně černého tělesa, při které emituje spektrum elektromagnetického vlnění, jež je nejbližší spektru vyzařování daného světelného zdroje. Spektrum vyzařování absolutně černého tělesa se mění s jeho teplotou, a to tak, že se s rostoucí teplotou posouvá intenzitní maximum směrem ke kratším vlnovým délkám. Důležitým údajem je v tomto ohledu barevná teplota denního světla. Ta se pohybuje mezi 6000 a 6500 K. Teplota Slunce je sice cca 5800 K, ale rozptyl světla v zemské atmosféře způsobuje, že se barevná teplota denního světla od teploty Slunce odchyluje. Pro účely umělého napodobení denního světla existuje standard osvětlení D65, jehož teplota chromatičnosti je 6500 K. Jako umělá náhrada standardizovaného denního světla se dá použít například xenonová výbojka nebo vhodně sestavený LED zdroj. Jako náhrada denního světla, co se týče spektrální charakteristiky, mi sloužil zdroj VIS-2 s barevnou teplotou cca 6300 K, sestavený firmou Dioptra, a.s. Turnov. Druhý používaný zdroj v této části práce, nazvaný VIS-1, měl teplotu chromatičnosti cca 4500 K a jeho emisní spektrum bylo tedy o něco více posunuté směrem k delším vlnám, měl menší podíl modrého a vyšší podíl červeného světla oproti zdroji VIS-2.



**Obrázek 5.2:** Vyzařovací spektrum LED zdroje označeného jako VIS-1, maximální intenzita vyzařování naměřená u tohoto zdroje byla na vlnové délce 571,6 nm (zelená). Další lokální maxima má zdroj na vlnových délkách 600,9 nm (žlutá) a 439,3 nm (modrá).



**Obrázek 5.3:** Vyzařovací spektrum LED zdroje označeného jako VIS-2, maximální intenzita vyzařování naměřená u tohoto zdroje byla na vlnové délce 536,41 nm (zelená). Další lokální maxima má zdroj na vlnové délce 449,3 nm (modrá).

Intenzitu a hustotu záření světelných zdrojů VIS-1 a VIS-2 jsem proměřil v různých vzdálenostech. Body jsem vynesl do grafu a proložil křivkou, která v tomto měřítku nejlépe odpovídala z hlediska spolehlivosti (podle druhé mocniny koeficientu korelace). Pro zdroje viditelného světla, které jsem použil pro fotoiniciátor Irgacure 784, jsem pomocí programu Excel interpolací vypočítal přibližnou intenzitu zdroje v závislosti na vzdálenosti od zdroje. V programu Matlab jsem dělením integrálů vypočítal poměrnou část spektrální oblasti, ve které má fotoiniciátor deklarovanou účinnost vzhledem k celému spektru. Pro přehlednost uvádím u prováděných experimentů u zdrojů VIS-1 a VIS-2 intenzitu zdroje ve spektru deklarované účinnosti fotoiniciátoru. Díky velmi podobným rozměrům ozařovaného vzorku a měřícího fotodetektoru bylo možné rovnou změřit intenzitu záření vztahenou na plochu.

Podíl účinné části spektra zdroje v rámci celkové byl pro zdroj VIS-1 u fotoiniciátoru Irgacure 784 přibližně 15 %, v pásmu vlnových délek kratších než 500 nm. U zdroje VIS-2 tento podíl činil přibližně 19 %. Z důvodu kombinace použitých údajů ze dvou různých přístrojů může být zatíženo relativní chybou okolo 10 %.

### **5.3 Infračervená spektroskopie vzorků**

Infračervená spektroskopie, v tomto případě FTIR (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) má pro tuto práci zcela zásadní význam, je to hlavní analytická metoda sledování polymerace. S její pomocí jsem mohl analyzovat chemické změny vzorků během reakce, zejména úbytek dvojných vazeb C=C, který značí radikálovou polymeraci přes  $\pi$ -elektrony dvojných vazeb. V tabulce 5.1 je základní přehled spektrálních pásů, které mají pro dané experimenty význam. Přítomnost určitého pásu ve spektru znamená, že vzorek obsahuje typ vazby, který je reprezentován daným vlnočtem.

**Tabulka 5.1:** Přehled vybraných absorpčních pásů pro FTIR.

Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	Typ vazby
Okolo 2945	Asymetrické valenční vibrace C-H z CH <sub>3</sub>
Okolo 2890	Symetrické valenční vibrace C-H z CH <sub>3</sub>
Okolo 2840	Symetrické valenční vibrace C-H z CH <sub>2</sub>
1700 - 1750	Valenční vibrace C=O
1620 - 1680	Valenční vibrace C=C
Okolo 1455	Deformační vibrace C-H
1345 - 1140	Vazby C-O
Okolo 1085	Vazby Si-O-C
3400 - 3600	Valenční vibrace O-H vazby
Okolo 1520	Valenční vibrace C-C v aromatickém kruhu

## 5.4 Experimenty s fotoiniciátorem Irgacure 784

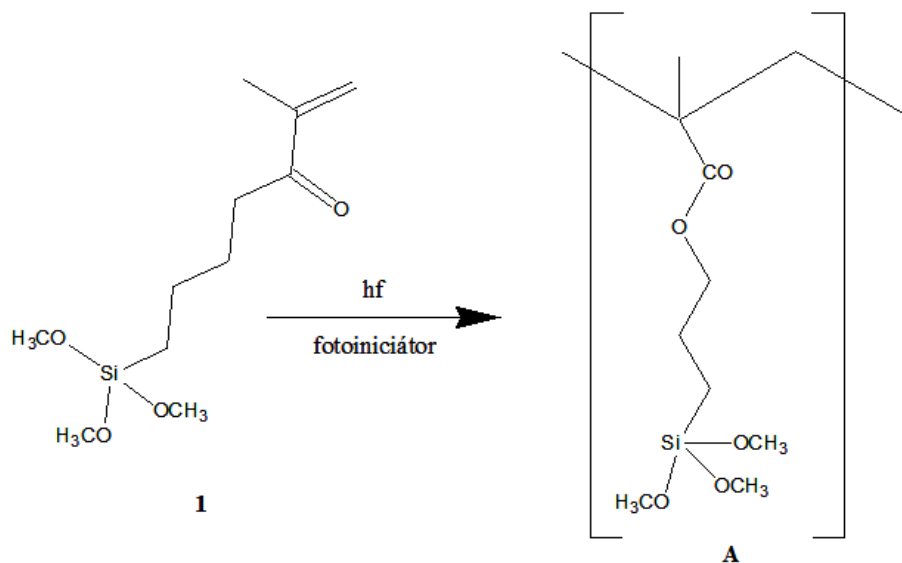
Nejprve bylo nutné optimalizovat reakční směs z hlediska rozpouštění fotoiniciátoru, který se nerozpouští v IPA, což je rozpouštědlo využívané při přípravě antibakteriálního solu, z níž částečně vychází tato práce. Irgacure 784 je rozpustný v acetonu nebo i v hybridním monomeru, jakým je **1**. V této fázi práce jsem zkoušel různé postupy z hlediska rozpouštění fotoiniciátoru a přípravy reakční směsi. Příkladem jsou vzorky V1 až V3, kde jsem se snažil zjistit, které složení směsi (případně zda vůbec nějaké) bude polymerovat nejlépe.

**Tabulka 5.2:** Optimalizace postupu vnášení fotoiniciátoru do systému.

Vzorek č.	Monomer <b>1</b> (μl)	Rozpouštědlo (μl)	Fotoiniciátor (mg)
V1	50	IPA (50) + aceton (27)	Irgacure 784 (3,5)
V2	57	-	Irgacure 784 (1,6)
V3	50	IPA (50)	Irgacure 784 (2,4)

V prvním případě (vzorek V1) byl fotoiniciátor rozpuštěn v acetonu a následně ve vialce smíchán se směsí monomeru (**1**) a IPA. Druhý způsob přípravy (vzorek V2) směsi bylo rozpuštění sypkého fotoiniciátoru přímo v monomeru, bez přidavku žádných dalších látek. Třetí způsob přípravy (vzorek V3) také zahrnoval rozpuštění fotoiniciátoru v monomeru, který navíc obsahoval IPA. Vzorky jsem ozařoval ve vzduchové atmosféře zdrojem VIS-1 po dobu 18 hodin. Zdroj vyzařoval ve viditelném

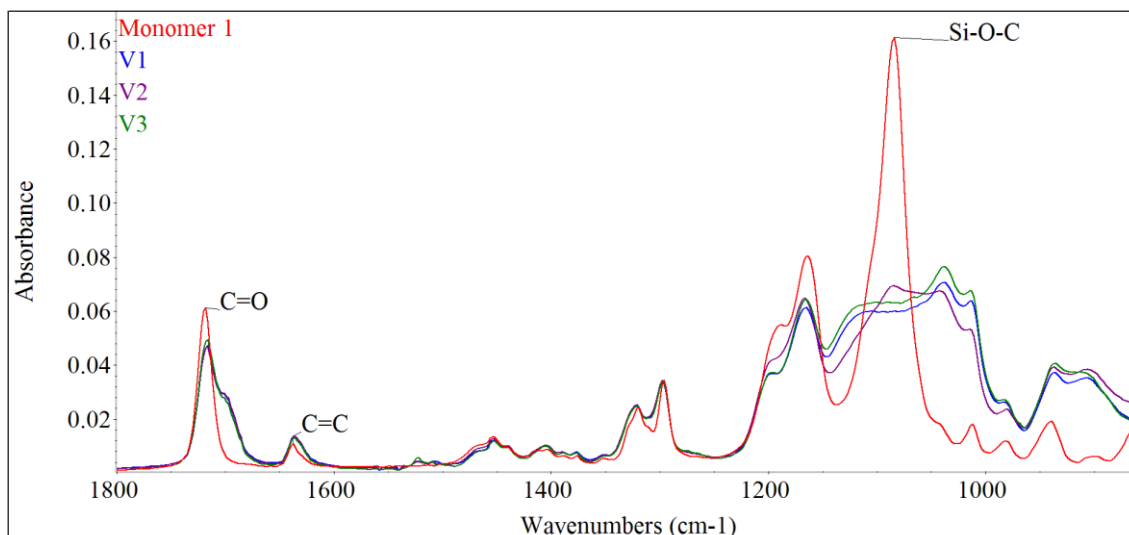
spektru na vzduchu, tedy velmi snadno dosažitelné podmínky. Celková intenzita byla  $104 \text{ mW/cm}^2$ , intenzita v oblasti účinnosti fotoiniciátoru [28, 40, 42] cca  $15 \text{ mW/cm}^2$ .



**Schéma 1:** Rovnice očekávané polymerace monomeru **1** iniciované fotoiniciátorem Irgacure 784 za vzniku polymeru **A**. Písmeno  $h$  značí Planckovu konstantu a  $f$  frekvenci dopadajícího záření.

Vzorky jsem testoval infračervenou spektroskopií s cílem detekovat úbytek dvojných vazeb  $\text{C}=\text{C}$ , který značí polymeraci.

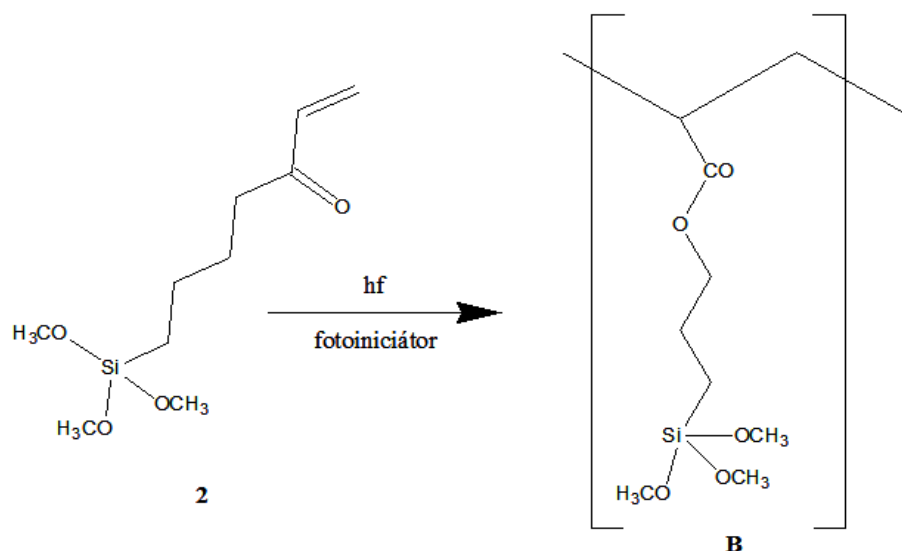
Spektra naměřená na FTIR ze vzorků V1 - V3 na obrázku 5.4 byla normalizována podle  $\text{C}-\text{H}$  vazeb (mimo výřez kolem  $2900 \text{ cm}^{-1}$ ), ty by se neměly citelně měnit. Dvojných vazeb v oblasti  $1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$  oproti standardnímu monomeru **1** neubývá, dochází však ke změně poměru pásů v oblasti vazeb  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ , což je s největší pravděpodobností způsobeno polykondenzací, která nastává působením vzdušné vlhkosti a  $\text{CO}_2$  v atmosféře, který působí ve styku s vodní vlhkostí jako kyselý katalyzátor sol-gel procesu.



**Obrázek 5.4:** FTIR spektrum ozařování monomeru **1** s Irgacure 784, zdroj VIS-1.

Za tohoto uspořádání nedošlo ani po 18 hodinách k žádné radikálové polymeraci vazeb C=C. Jako možné inhibitory reakce přicházely v úvahu kyslík a látky uvnitř roztoku monomeru určené k jeho stabilizaci. V následujících experimentech s iniciátorem Irgacure 784 jsem použil směs s IPA a acetonem, ve kterém jsem Irgacure 784 rozpouštěl, IPA je složkou antibakteriálního solu, k jehož polymeraci by měl sloužit výzkum prováděný v rámci této práce. Tato směs sice nevykazovala fotoiniciovanou polymeraci přes C=C (stejně jako druhá dvě složení), ale v acetonu se iniciátor nejlépe rozpouštěl. Jedním z dalších experimentů bylo využití destilovaného monomeru, který by měl být díky svému nižšímu bodu varu (68 °C **2**), zbaven inhibitorů polymerace. Inhibitor BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol) má bod varu 265 °C.

Pro vzorky V4 a V5 jsem použil monomer **2** (50  $\mu$ l) a fotoiniciátor Irgacure 784 (2,6 mg) rozpuštěný v acetonu a následně jsem přidal vždy 50  $\mu$ l IPA. Připravil jsem si zásobní roztok Irgacure 784 v acetonu (23,6 mg Irgacure 784/ 200  $\mu$ l acetonu), z něj jsem do vialek dávkoval po 22  $\mu$ l. Vialky s roztokem jsem 5 minut profoukával inertem. Poté jsem vialky upnul do držáku na stojan a zespoda na ně svítil zdrojem VIS-1. Celková intenzita byla 104 mW/cm<sup>2</sup>, intenzita v oblasti účinnosti fotoiniciátoru cca 15 mW/cm<sup>2</sup>.



**Schéma 2:** Rovnice očekávané radikálové polymerace monomeru **2** iniciované fotoiniciátorem Irgacure 784 za vzniku polymeru **B**.

Pro vzorky V6 a V7 jsem použil monomer **1** (50  $\mu\text{l}$ ) a fotoiniciátor Irgacure 784 (2,6 mg) rozpuštěný v acetonu (22  $\mu\text{l}$  ze zásobního roztoku) a následně jsem přidal vždy 50  $\mu\text{l}$  IPA. Vialky s roztokem jsem 5 minut profoukával argonem. Poté jsem vialky upnul do držáku na stojan a zespoda na ně svítil zdrojem VIS-1. Celková intenzita byla 104  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , intenzita v oblasti účinnosti fotoiniciátoru cca 15  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

**Tabulka 5.3:** Ozařování destilovaných monomerů pod argonem.

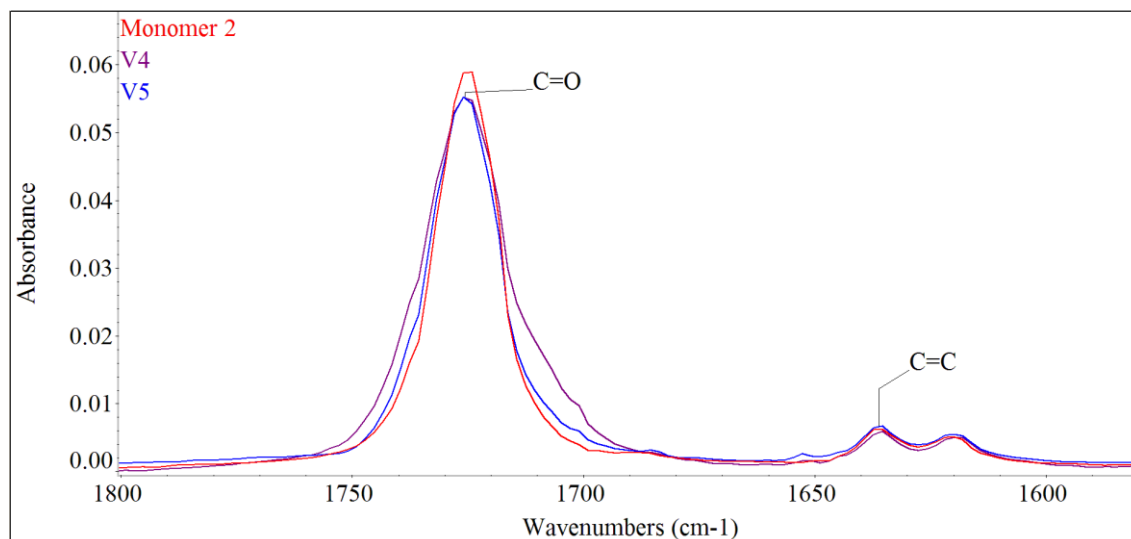
Vzorek č.	V4	V5	V6	V7
<b>Monomer</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Destilováno</b>	2x	1x	2x	1x
<b>Čas (h)</b>	18	18	18	18

Vzorky jsem opět testoval infračervenou spektroskopií s cílem změřit množství dvojných vazeb C=C a porovnat se standardem původního monomeru **1** respektive **2**. Očekávána byla reakce vzorků V6 a V7 podle schématu 1, kdy se monomer **1** během reakce změní na polymer **A**. U vzorků V4 a V5 byla očekávána reakce podle schématu 2, tedy změna monomeru **2** na polymer **B**.

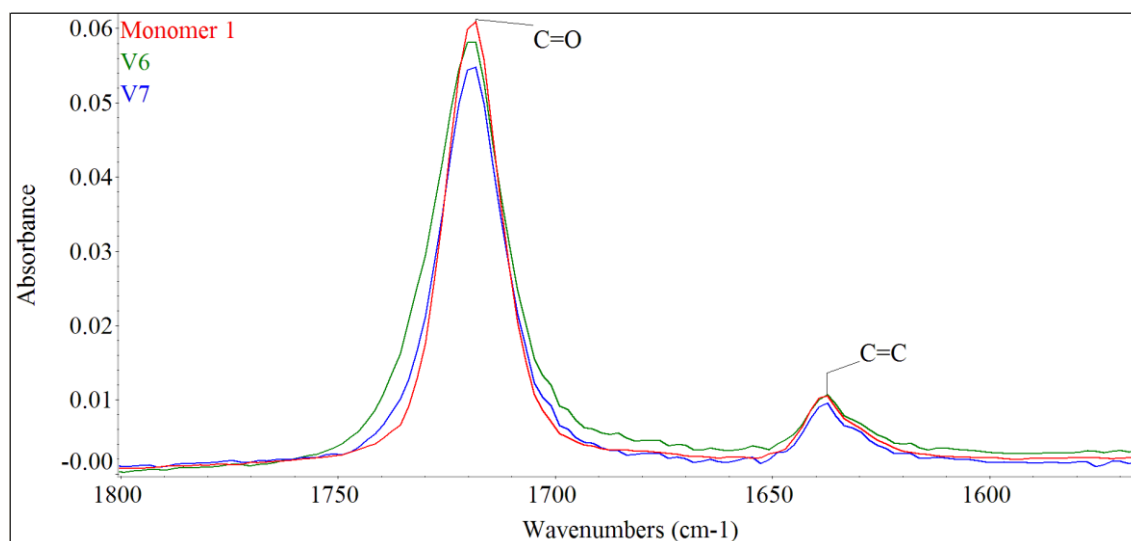
Ani v tomto případě nevedly experimenty s hybridními monomery **1** a **2** k fotoiniciované polymeraci. Žádné ze spekter pro tyto dvě dvojice vzorků na obrázcích



5.5 a 5.6 nevykazuje úbytek dvojných vazeb C=C ani vlnočtový posun na karbonylové skupině, který se projevoval u polymerních vzorků s později použitými iniciátory (viz obrázek 5.15).



**Obrázek 5.5:** Spektra naměřená na FTIR ze vzorků V4 a V5 podle tabulky 5.3.

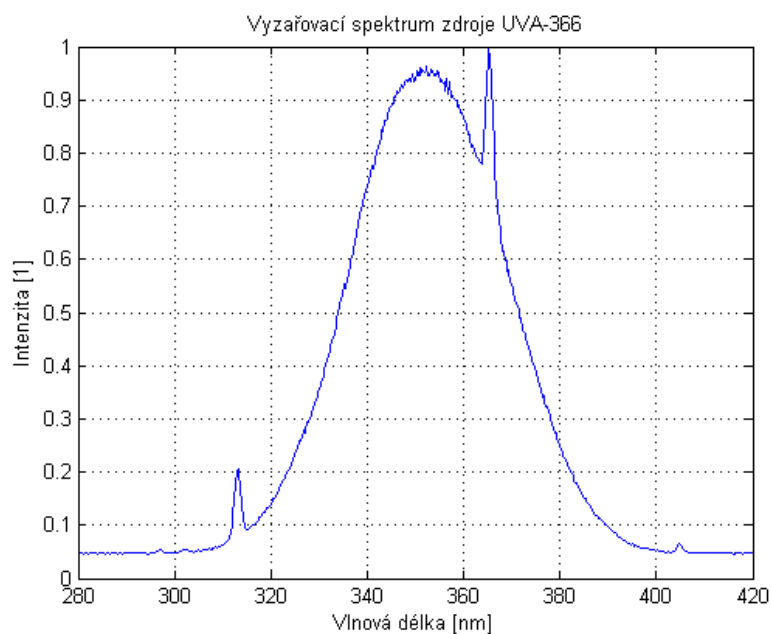


**Obrázek 5.6:** Spektra naměřená na FTIR ze vzorků V4 a V5. Výřez Dvojných vazeb a karbonylu u vzorků destilovaného **1** s fotoiniciátorem Irgacure 784 pod argonem.

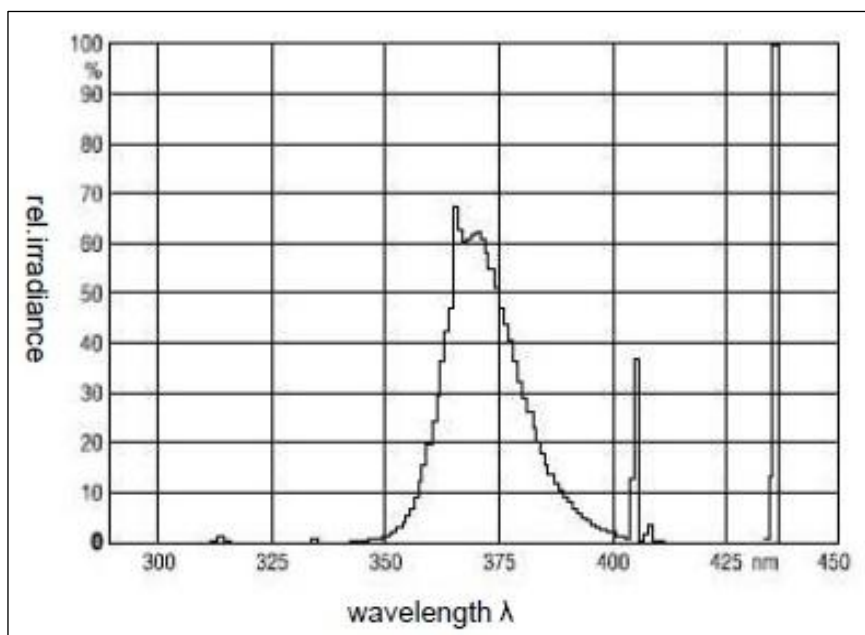
Žádná varianta složení reakční směsi ve vzduchu ani v inertu nevykazovala známky radikálové polymerace vlivem viditelného světla při použití fotoiniciátoru Irgacure 784. Monomer **2** by měl být díky absenci methylové skupiny oproti monomeru **1** výrazně reaktivnější, avšak v tomto případě také nedocházelo k polymeraci. Změny v Si-O-C

vazbách jsou pravděpodobně dány pouze změnou stérického uspořádání. Z těchto důvodů jsem se rozhodl k ukončení experimentů s fotoiniciátorem Irgacure 784 a přešel k dalším dvěma fotoiniciátorům Darocur 1173 a Irgacure 819. Uvedené fotoiniciátory jsou aktivní především v oblasti UVA, bylo proto nezbytné vybrat vhodné zdroje záření.

## 5.5 Měření zdrojů záření pro UV oblast



**Obrázek 5.7:** Vyzařovací spektrum lampy UVA-366 má maximum na vlnové délce 365,3 nm a lokální maximum na vlnové délce 350,82 nm. Při svícení přes vialku je tvar křivky stejný, pouze intenzita je nižší.



**Obrázek 5.8:** Spektrum vyzařování UV-pecce. Maximum intenzity záření je přibližně na vlnové délce 365 nm. Zdroj má také doprovodný vedlejší pás na hranici UVA a VIS, přibližně na hodnotě 406 nm. Celková intenzita záření udávaná výrobcem je 1,4 W. Z důvodu konstrukce tohoto fotoreaktoru nebylo možné intenzitu ani spektrum měřit stejným způsobem jakou u předchozích zdrojů. Převzato z materiálu firmy Osram.

Spektrum těchto zdrojů pro oblast UVA-366 jsem měřil tak jako předchozí zdroje záření za použití spektrometru Flame a intenzitu fotometrem PM100D (Thorlabs) v centru Toptec v Turnově. Fotoreaktor (UV-pec) jsem z důvodu jeho konstrukce nerozebíral a použil spektrum od společnosti Osram na obrázku 5.8. Vzhledem ke skutečnosti, že některá skla a další transparentní látky mají v UV oblasti vysokou absorpci, jsem proměřil průchodnost záření UVA skrz jednu stěnu používané vialky. Míru propustnosti vialek UVA zářením jsem testoval tak, že jsem ve stejné vzdálenosti detektoru od lampy měřil intenzitu záření nejprve s přímou trajektorií a následně skrz vialku. Pro vzdálenost detektoru 6 cm od lampy, což byla vzdálenost ozařování při přípravě vzorků, byla intenzita záření zdroje UVA-366 bez vialky  $720 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  a přes vialku  $494 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , což v tomto případě odpovídá transmisi 68,6 %. Množství procházejícího světla mírně kolísá, ale pohybovalo se u všech měření nad 68 %.

## 5.6 Experimenty s fotoiniciátorem Darocur 1173

Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.4, tak žádný z experimentů s Irgacure 784 nevedl k radikálové polymeraci dvojných vazeb C=C. Začal jsem tedy experimentovat s dalšími dvěma fotoiniciátory vhodnými pro radikálovou polymeraci monomerů (**1** a **2**). Vybral jsem iniciátory Darocur 1173 a Irgacure 819. Oba dva jsou aktivní v blízké UV oblasti a na hranici UV a VIS spektra.

Nejprve bylo nutné otestovat, v jakém složení a zda vůbec budou hybridní monomery **1** a **2** za použití fotoiniciátoru Darocur 1173 radikálově polymerovat přes vazbu C=C (viz schéma 1). Testoval jsem polymeraci monomerů **1** a **2** bez rozpouštědla i s rozpouštědlem IPA. Používal jsem dva různé světelné zdroje vyzařující v oblasti UVA. V rámci počátečních zkoušek použití iniciátoru Darocur 1173 k polymeraci monomeru **1** uvádím vzorky V8 - V10 (viz tabulka 5.4).

**Tabulka 5.4:** Testování polymerace s iniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	IPA (μl)	Darocur 1173 (μl)
V8	-	-
V9	-	10
V10	400	10

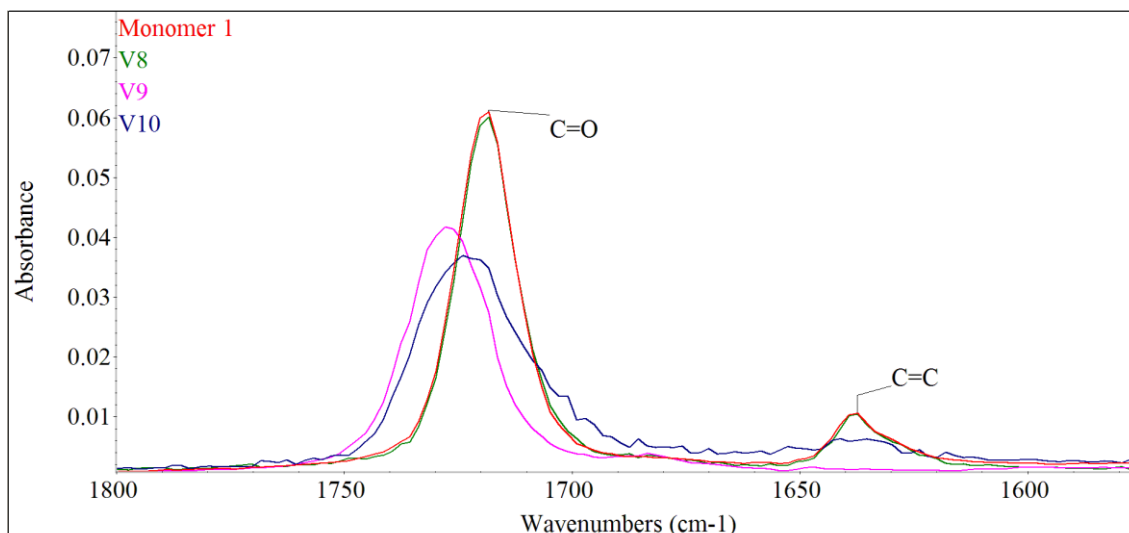
Pro skupinu vzorků V8 - V10 jsem použil monomer **1** (400 μl). U vzorků V9 a V10 byl fotoiniciátor Darocur 1173 v koncentraci 2,5 % vůči monomeru. Ve vzorku V9 bez rozpouštědla, vzorek V14 potom obsahoval rozpouštědlo IPA v objemovém poměru 1:1 vůči monomeru. Vzorek V8 sloužil jako referenční standard bez fotoiniciátoru za účelem vyzkoušení účinku UV lampy na čistý monomer. Tyto vzorky byly ozařovány 1 hodinu v inertní atmosféře. Vzorky byly měřeny infračervenou spektroskopií a porovnány se standardem monomeru **1**, především ohledně úbytku vazeb C=C. Rychlou orientační metodou ještě před použitím FTIR spektroskopie byla také vizuální kontrola viskozity, která se s rostoucí molekulovou hmotností zvyšuje, až postupně dojde k přechodu na gel (obrázek 5.9).



**Obrázek 5.9:** Příklad polymerního vzorku vzniklého polymerací monomeru **2**, který je gelem (spektrum tohoto vzorku bude diskutováno později pod označením V16, zde pouze jako ilustrace vizuálního hodnocení).

Vzorky V9 a V10 byly gelovité a daly se obrátit dnem vzhůru, aniž by se hmota uvnitř přelévala podle účinků gravitace, což naznačovalo, že by vzorky měly být polymerní. Vzorek V8 (standard) byl stále tekutý.

Na obrázku 5.10 je vidět úbytek dvojných vazeb ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) u vzorků s fotoiniciátorem a charakteristický vlnočtový posun karbonylového pásu  $\text{C}=\text{O}$ . Ačkoli byla použitá intenzita záření  $0,5\text{ mW/cm}^2$  velmi nízká, došlo u vzorků V9 i V10 k polymeraci přes dvojně vazby  $\text{C}=\text{C}$ . Rovněž se u těchto vzorků posouvá vlnočet karbonylového pásu  $\text{C}=\text{O}$ , což je také jeden z projevů vzorků síťovaných přes  $\text{C}=\text{C}$ . Z obrázku 5.10 je vidět, že pro vzorek V9 neobsahující rozpouštědlo proběhla výrazně větší konverze dvojných vazeb než u vzorku V10 s rozpouštědlem.



**Obrázek 5.10:** Výřez FTIR spekter vzorků V8 - V10 s fotoiniciátorem Darocur 1173 v porovnání se standardem monomeru 1.

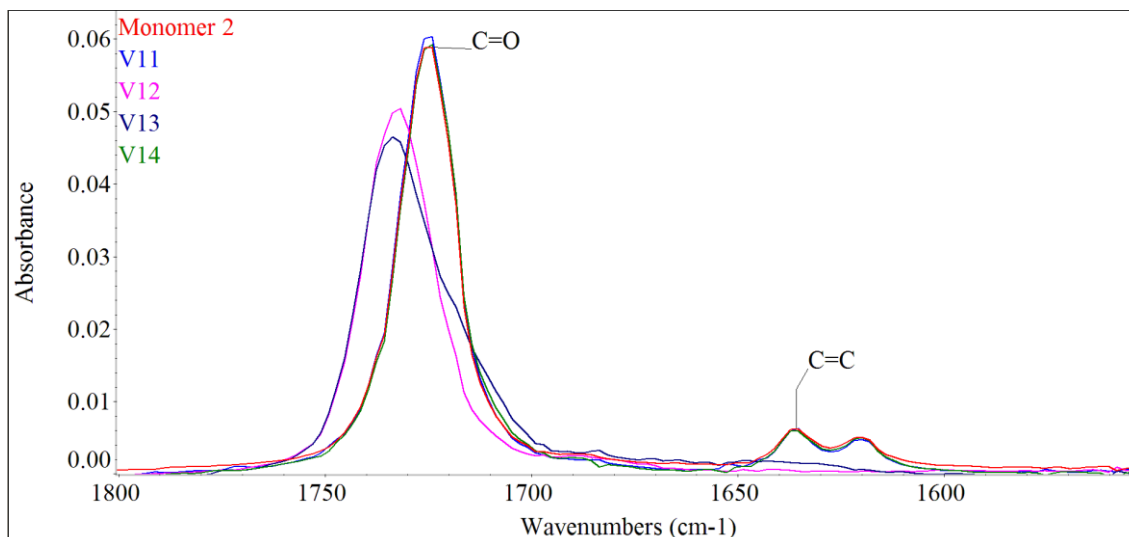
V dalším experimentu jsem se rozhodl testovat polymeraci monomeru 2 iniciovanou pomocí fotoiniciátoru Darocur 1173. Za tímto účelem jsem použil 2 různé zdroje UVA záření. Prvním byl v předchozí sérii použitý zdroj nazvaný UVA-366 s intenzitou záření  $0,5 \text{ mW/cm}^2$ , druhým potom fotoreaktor se zářivkou Osram, pracovně nazývaný UV-pec (spektra uvedena výše, viz obrázky 5.7 a 5.8). Zdroje měly téměř stejná maxima vyzařování, jediný rozdíl byl ve vyšší teplotě ve fotoreaktoru (přibližně  $58 \text{ }^\circ\text{C}$ ). U zdroje UVA-366 byla teplota stejná jako ve zbytku laboratoře (cca  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ozařování bylo prováděno pod argonem po dobu 45 minut. Složení vzorků je uvedené v tabulce 5.5.

**Tabulka 5.5:** Monomer 2 s fotoiniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	V18
IPA ( $\mu\text{l}$ )	-	-	100	100	-	-	100	100
Darocur 1173 ( $\mu\text{l}$ )	-	2,5	2,5	-	-	2,5	2,5	-

Vždy byl zkoušen vzorek s rozpouštědlem a bez rozpouštědla a ke každému z nich standard bez fotoiniciátoru.

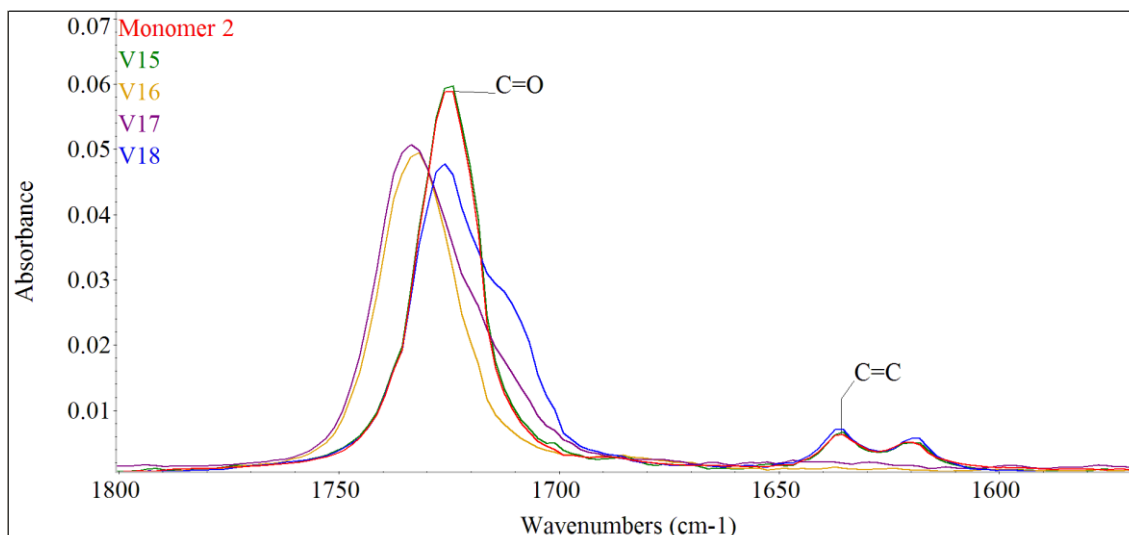
Nejprve jsem provedl vizuální kontrolu změny viskozity vzorků. Vzorky V12 a V13 byly po 45 minutách zgelovatělé. Poté jsem vzorky testoval infračervenou spektroskopií s cílem změřit množství dvojných vazeb C=C a porovnat se standardem původního monomeru **2**, dalším pozorovaným znakem byl posun vlnočtu karbonylového pásu C=O.



**Obrázek 5.11:** Výřez měření FTIR spektroskopie vzorků monomeru **2** s fotoiniciátorem Darocur 1173.

Obrázek 5.11 se spektry vzorků V11 - V14 ukazuje, že V12 a V13 (oba vzorky s fotoiniciátorem) jsou polymerní, neboť došlo k velkému úbytku vazeb C=C (pro vzorek V12 téměř 100 % úbytek absorbance, pro V13 více než 50 %). U vzorků V12 a V13 též došlo k vlnočtovému posunu v grafu doleva, což byl také typický jev, který jsem při polymeraci obou monomerů pozoroval. Reakce probíhala podle schématu 2 (str. 52).

Ve fotoreaktoru UV-pec byly taktéž oba vzorky s fotoiniciátorem (V16 a V17) po vizuální kontrole po 45 minutách zgelovatělé. Obrázek 5.12 se spektry vzorků V15 - V18 ukazuje, že V16 a V17 jsou polymerní, neboť došlo k velmi výraznému úbytku vazeb C=C. U vzorků V16 i V17 též došlo k vlnočtovému posunu v grafu doleva, což byl během experimentů také typický jev značící polymeraci (úbytek) přes C=C.



**Obrázek 5.12:** FTIR spektra vzorků monomeru **2** s fotoiniciátorem Darocur 1173 ozařovaných ve fotoreaktoru UV-pec.

V sérii vzorků V11 až V18 se podařilo radikálově polymerovat monomer **2** s fotoiniciátorem Darocur 1173 podle schématu 2. K polymeraci došlo jak u vzorků obsahujících pouze monomer **2** s iniciátorem bez rozpouštědla (vzorky V12 a V16), tak u vzorků které navíc obsahovaly rozpouštědlo IPA (vzorky V13 a V17). Naproti tomu standardní vzorky bez fotoiniciátoru V11, V14, V15 a V18 radikálovou polymeraci nevykazovaly a intenzita pásu vazeb C=C se u nich shoduje s původním vzorkem monomeru **2**. Pod dvěma různými zdroji UVA záření bylo dosaženo podobných výsledků, v obou případech polymerovaly vzorky obsahující fotoiniciátor, a to jak vzorek s rozpouštědlem, tak vzorek bez rozpouštědla.

## 5.7 Experimenty s fotoiniciátorem Irgacure 819

Po úspěšném otestování fotoiniciátoru Darocur 1173 jsem se rozhodl otestovat další fotoiniciátor aktivní v UVA oblasti, a to Irgacure 819. Tento iniciátor by navíc měl zasahovat částečně do viditelné modré oblasti (obrázek 2.16) [43].

První sérii pokusů s fotoiniciátorem Irgacure 819, která měla ověřit, zda budou hybridní prekurzory s tímto fotoiniciátorem radikálově polymerovat přes vazby C=C, jsem provedl se třemi různými zdroji světla. K ozařování jsem použil oba předtím



využívané zdroje UVA záření, tedy UVA-366 i UV-pec. Třetím použitým zdrojem byl VIS-2, sloužící jako standard osvětlení D65, tedy umělá napodobenina denního světla. K vyzkoušení viditelného zdroje VIS-2 jsem se rozhodl z důvodu mírného přesahu absorpčního spektra fotoiniciátoru Irgacure 819 až do viditelné modré oblasti. Pro každý ze všech tří světelných zdrojů jsem vyzkoušel složení směsi s rozpouštědlem IPA i bez rozpouštědla.

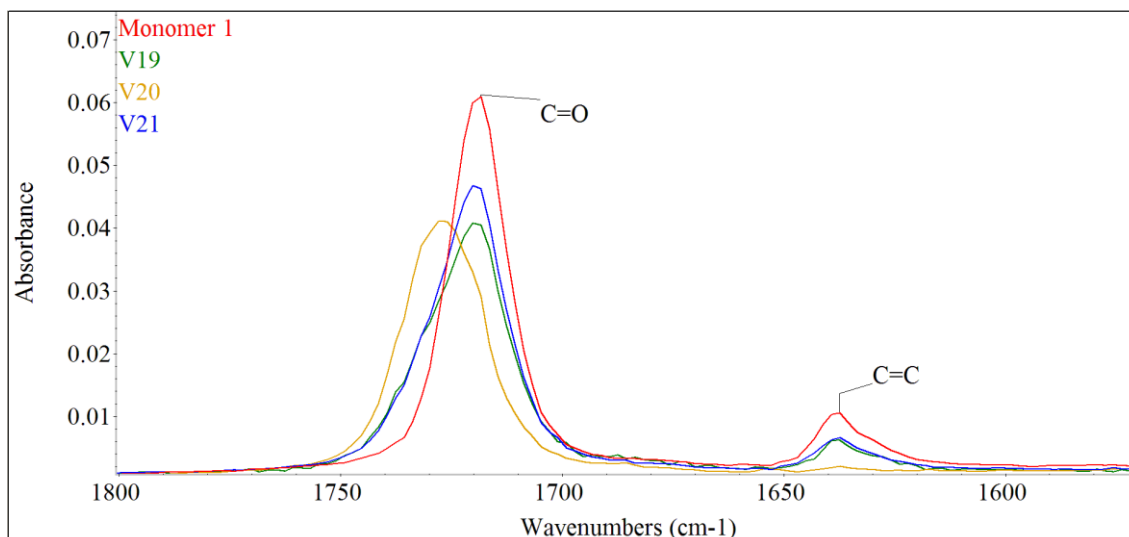
**Tabulka 5.6:** Polymerace monomeru **1** za použití fotoiniciátoru Irgacure 819.

Vzorek č.	V19	V20	V21	V22	V23	V24
Zdroj (mW/cm <sup>2</sup> )	UV-pec	UVA-366 (0,5)	VIS-2 (350)	UV-pec	UVA-366 (0,5)	VIS-2 (350)

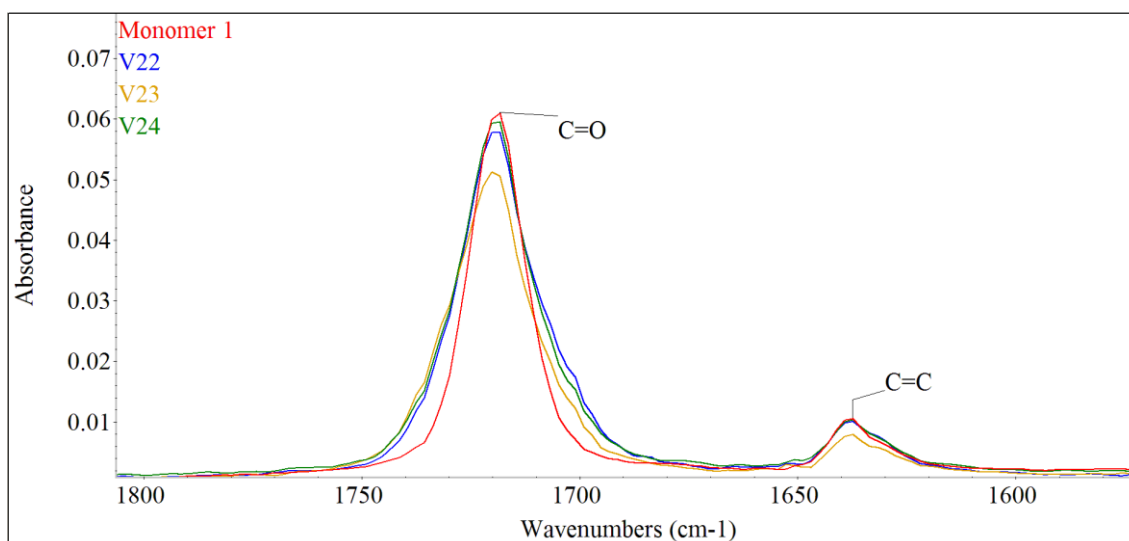
Jako hybridní monomer jsem pro vzorky V19 až V24 použil monomer **1**. Fotoiniciátor Irgacure 819 byl vůči monomeru vždy v koncentraci 0,1 %. Po rozpuštění fotoiniciátoru v monomeru jsem do vzorků V22 - V24 přidal IPA v objemovém poměru 1:1 vůči monomeru. Následně jsem vialky se směsí po dobu 5 minut profoukával argonem a poté umístil pod zdroje záření, kterými byly vzorky vystaveny po dobu 60 minut.

Vzorky jsem nejprve vizuálně a mechanicky (špachtlí při odběru pro FTIR) zkontroloval z hlediska viskozity. Vzorky V19 - V21 byly tuhé, nejtvrďší byl vzorek V20, polymerovaný zdrojem UVA-366.

Následně jsem připravené vzorky podrobil FTIR spektroskopii za účelem zjištění úbytku dvojných C=C vazeb a vlnočtový posun skupiny C=O, který se u polymerních vzorků projevoval (zřetelný na obrázku 5.15 u vzorků V25 až V30). Spektra byla normována na nejintenzivnější přítomný pás Si-O-C (okolo 1085 cm<sup>-1</sup>).



**Obrázek 5.13:** Výřez FTIR spektra polymerace monomeru **1** iniciované pomocí fotoiniciátoru Irgacure 819 (schéma 1). Každý z těchto tří vzorků byl připraven za použití jiného zdroje (viz tabulka 5.6).



**Obrázek 5.14:** Výřez FTIR spektra polymerace monomeru **1** iniciované pomocí fotoiniciátoru Irgacure 819 za přítomnosti IPA (viz schéma 1). Každý z těchto tří vzorků byl připraven pomocí jiného zdroje (viz tabulka 5.6).

Výřez spektra vzorků V19 až V21 ukazuje, že vzorek V22 polymerovaný lampou UVA-366 vykazoval po 60 minutách nejvyšší viskozitu a neobsahoval téměř žádné dvojně C=C vazby. Projevil se zde také nejvýraznější posun pásu C=O z této

trojice. Vzorek ozařovaný ve fotoreaktoru UV-pec vykazoval částečný úbytek C=C, stejně jako vzorek ozařovaný zdrojem VIS-2, tedy viditelným světlem. Ve skupině vzorků V22 až V24, které obsahovaly IPA, došlo pouze k malému úbytku C=C vazeb. Tato série experimentů dokazuje, že fotoiniciátor Irgacure 819 je schopen v inertní atmosféře vyvolat radikálovou polymeraci přes vazby C=C (podle schématu 1, str. 50), úbytek byl nejvyšší v systému neobsahujícím IPA pod zdrojem UVA-366.

## 5.8 Kinetika radikálových polymerací

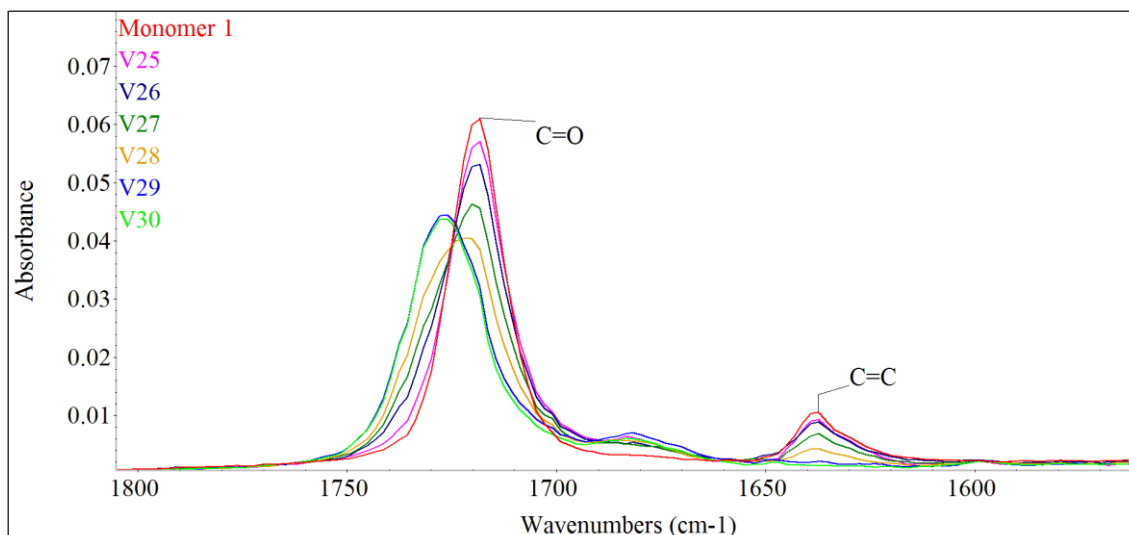
### 5.8.1 Kinetika reakcí s fotoiniciátorem Darocur 1173

Poté, co jsem si ověřil, že radikálová polymerace hybridních monomerů **1** a **2** s fotoiniciátorem Darocur 1173 pod UVA zářením funguje, přikročil jsem k testování její kinetiky. Připravil jsem vzorky V25 až V30, obsahující vždy 100  $\mu\text{l}$  monomeru **1** a 2,5  $\mu\text{l}$  fotoiniciátoru Darocur 1173. Žádné rozpouštědlo v této sérii vzorků použito nebylo. Vzorky jsem ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  v atmosféře argonu po dobu uvedenou v tabulce 5.7 (reakce viz schéma 1, str. 50).

**Tabulka 5.7:** Kinetika monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173.

Vzorek č.	V25	V26	V27	V28	V29	V30
Čas (min)	5	10	15	20	30	45

V uvedených časech od začátku ozařování jsem vzorky odstranil ze zdroje záření. Tyto vzorky jsem měřil FTIR spektroskopií na úbytek vazeb C=C a změnu vlnočtu pásu C=O.

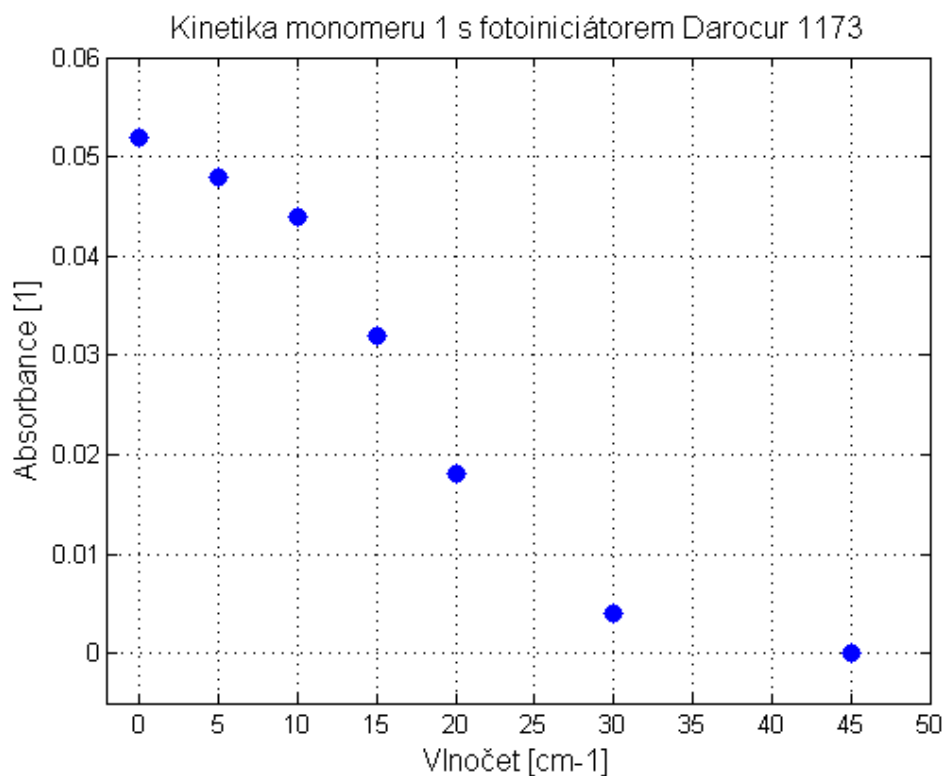


**Obrázek 5.15:** Kinetika polymerace monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 pod UVA. Na vodorovné ose je vlnočet, svislá vyjadřuje relativní absorbanci.

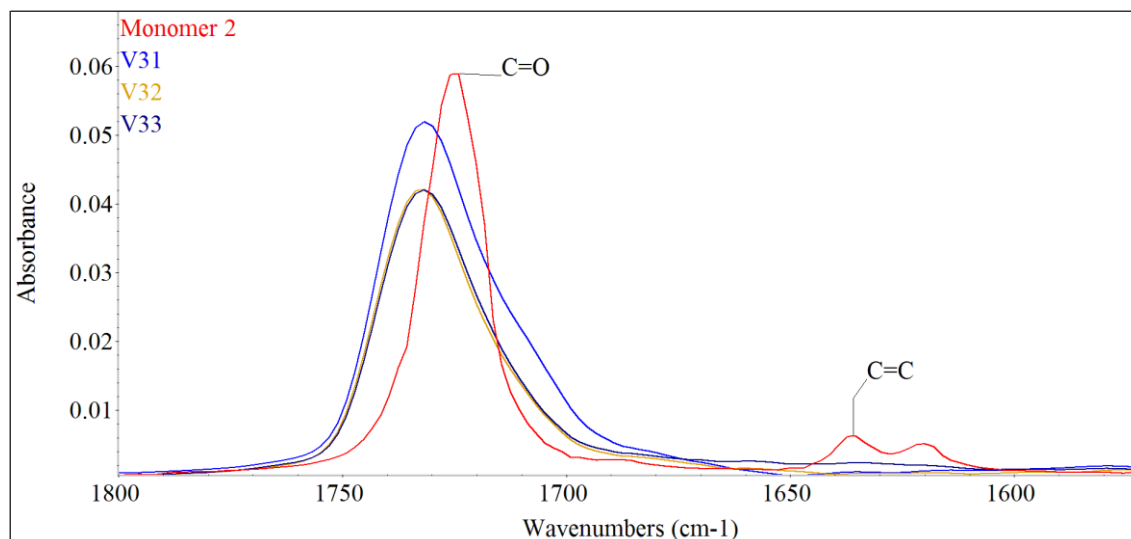
Dvojných vazeb C=C s rostoucím časem ubývá a naopak maximum karbonylového pásu se přesouvá směrem k vyššímu vlnočtu doleva.

Množství dvojných vazeb C=C v systému jsem mezi jednotlivými vzorky relativně srovnával pomocí absorbance v závislosti na vlnové délce. Porovnávána byla absorbance pro vlnočet  $1640\text{ cm}^{-1}$  s korigovanou základnou podle spojnice vlnočtů  $1820$  a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Při pohledu na obrázek spektra a graf na obrázku 5.16 absorbance v závislosti na čase dochází k úbytku všech dvojných vazeb C=C mezi 30. a 45. minutou.

Kinetiku reakce s fotoiniciátorem Darocur 1173 (podle schématu 2, str. 47) jsem testoval také pro monomer **2**. Vzorky byly připraveny ze  $100\text{ }\mu\text{l}$  monomeru **2** a 2,5 % iniciátoru Darocur 1173. Vialky byly profoukány argonem a poté umístěny pod zdroj záření UVA-366 s intenzitou  $0,5\text{ mW/cm}^2$  a ozařovány po dobu časových intervalů 5 (V31), 7 (V32) a 9 minut (V33). Předpokladem měla být vyšší reaktivita monomeru **2** ve stejných podmínkách než monomeru **1**, který má methylovou skupinu navíc. Methylová skupina by měla reaktivitu snižovat. Nastavil jsem proto u monomeru **2** časové intervaly odběru vzorků výrazně nižší, než v případě monomeru **1**. Připravené vzorky jsem testoval FTIR spektroskopií na úbytek vazeb C=C a změnu vlnočtu pásu C=O.



**Obrázek 5.16:** Kinetika polymerace monomeru s fotoiniciátorem Darocur 1173 pod UVA, graf závislosti absorbance pásu C=C na čase ozařování.



**Obrázek 5.17:** FTIR spektra kinetiky monomeru 2 s fotoiniciátorem Darocur 1173.

Z obrázku kinetiky monomeru 2 s fotoiniciátorem Darocur 1173 je vidět, že již po 5 minutách je vzorek polymerní, neboť vazby C=C výrazně ubyly a karbonylový pás C=O je posunutý ve vzorku V31 oproti standardu monomeru. Dala by se udělat série

experimentů s kratšími časy, avšak pravděpodobnost zanesení chyb by při daném charakteru experimentu v takovém případě byla mnohem vyšší než u delších časových úseků. Nemělo by proto v tomto případě smysl dělat graf závislosti absorbance na čase. Víme však, že už ve vzorku V31 bylo množství dvojných vazeb C=C minimální, vzorek byl polymerní. Stejně na tom byly vzorky V32 i V33.

Ke kinetice polymerace monomeru **2** s iniciátorem Darocur 1173 jsem taktéž zkoušel kinetiku pro systém s IPA, avšak už po 3 minutách bylo vidět, že je vzorek značně tuhý a nemělo proto smysl zkoušet nastavovat časovou řadu, neboť by bylo obtížné dosáhnout pro tak krátké časy s malými rozestupy hodnověrných výsledků, například kvůli chybám způsobeným při manipulaci se vzorky.

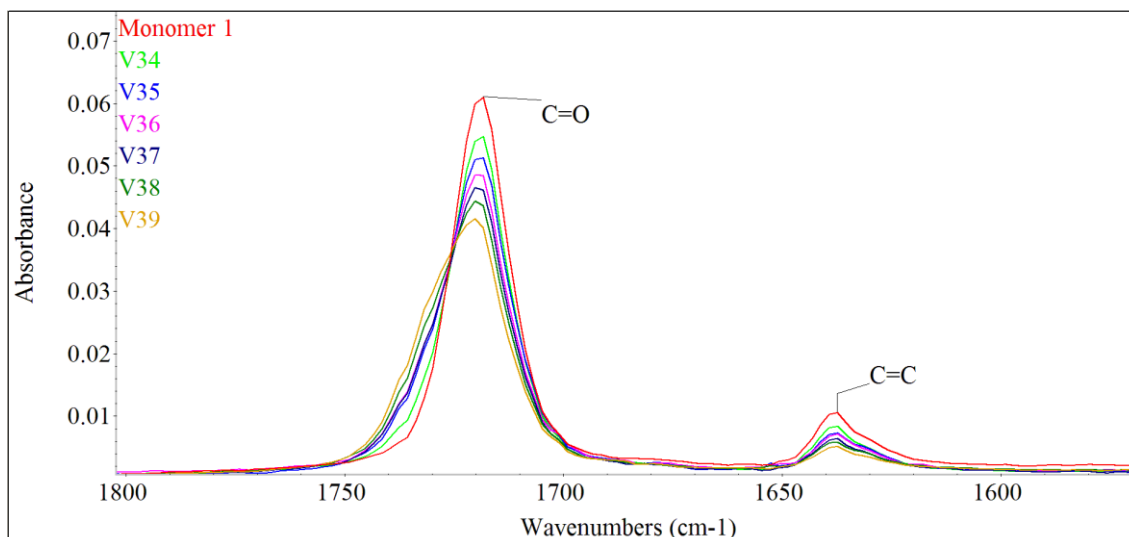
### 5.8.2 Kinetika reakcí s fotoiniciátorem Irgacure 819

Protože i s fotoiniciátorem Irgacure 819 fungovala radikálová polymerace monomeru **1** přes dvojně vazby, vyzkoušel jsem také kinetiku pro systém monomeru **1**. Připravil jsem vzorky V34 až V39, obsahující vždy 100  $\mu\text{l}$  monomeru **1** s obsahem 0,1 % fotoiniciátoru Irgacure 819. S ohledem na výsledek série experimentů V19 - V24 jsem jako předlohu bral vzorek V20, který prokázal nejvyšší konverzi vazeb C=C. Vzorky jsem ozařoval zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  v atmosféře argonu po dobu časů uvedených v tabulce 5.8, bez rozpouštědla. Časy jsou stejné jako pro kinetiku reakce monomeru **1** s iniciátorem Darocur 1173 (viz tabulka 18, reakce podle schématu 1), abych mohl fotoiniciátory porovnat (obrázek 5.20).

**Tabulka 5.8:** Časy ozařování vzorků monomeru **1** s fotoiniciátorem Irgacure 819, zdroj UVA-366.

Vzorek č.	V34	V35	V36	V37	V38	V39
Čas (min)	5	10	15	20	30	45

Vzorky jsem analyzoval pomocí FTIR spektroskopie na úbytek C=C vazeb a posun vlnočtu pásu C=O.

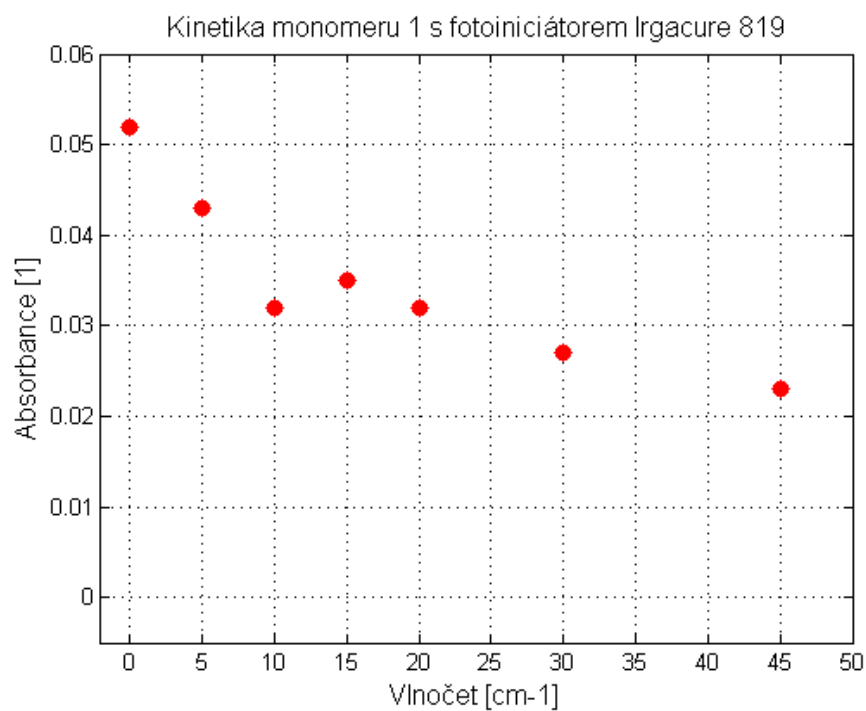


**Obrázek 5.18:** Výřez FTIR spektra kinetiky reakce monomeru **1** s fotoiniciátorem Irgacure 819 pod zdrojem záření UVA-366.

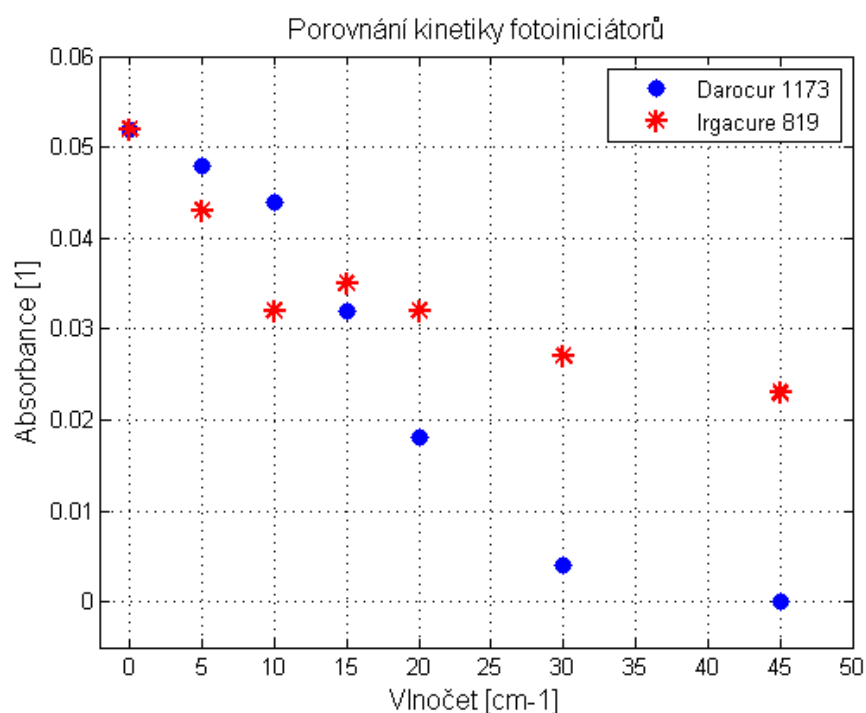
Získaná data relativní absorbance v oblasti C=C vazeb jsem vynášel do grafu jako časovou závislost absorbance (pro vlnočet  $1640\text{ cm}^{-1}$ ) podle času ozářování jednotlivých vzorků (viz tabulka 5.8). Hodnoty relativní absorbance byly korigované odečtem spojnice vlnočtů  $1820$  a  $1580\text{ cm}^{-1}$  na základně.

Pro vzorky s postupujícím časem dochází k postupnému úbytku C=C dvojných vazeb, ovšem ne tak markantnímu, jako v systému monomer **1** + Darocur 1173. Obrázek 5.20 ukazuje graf porovnání rychlosti přeměny monomeru **1** na polymer **A** (viz schéma 1, str. 50) obou fotoiniciátorů v systému bez rozpouštědla.

Zatímco směs obsahující Darocur 1173 ztrácí dvojně vazby mezi 30. až 45. minutou pod UVA-366 s intenzitou  $0,5\text{ mW/cm}^2$  prakticky úplně, pro monomer **1** s fotoiniciátorem Irgacure 819 běží polymerace pomaleji.



**Obrázek 5.19:** Graf relativní absorbance pásu C=C v závislosti na času ozařování monomeru 1 s fotoiniciátorem Irgacure 819, zdroj UVA-366.



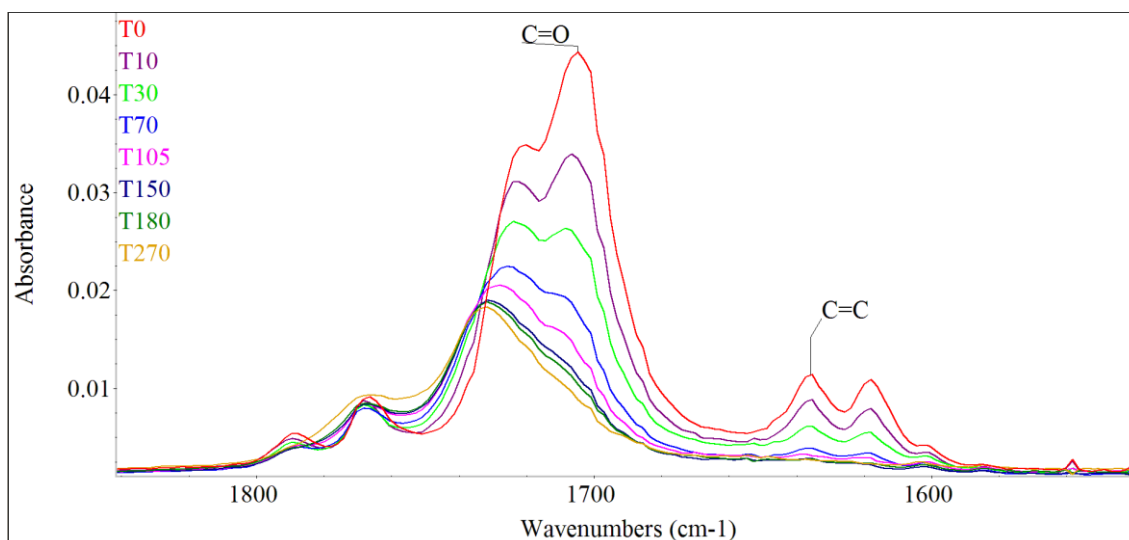
**Obrázek 5.20:** Porovnání rychlosti úbytku dvojných vazeb C=C při polymeraci monomeru 1 s iniciátory Darocur 1173 (V25 až V30) a Irgacure 819.



### 5.8.3 Radikálová polymerace s dibenzoylperoxidem (BPO)

Další časovou řadou radikálové polymerace hybridních monomerů **1** a **2** (TMSPM a TMSPA), v tomto případě polymerace teplem, bylo testování tepelné polymerace monomeru **2**, iniciované BPO, který se rozkládá při 92 °C na radikály (viz obrázek 5.1). Tepelná polymerace monomeru **1** iniciovaná BPO již byla testována v dizertační práci Mgr. Veroniky Zajícové, Ph.D. [53], na kterou tato diplomová práce částečně navazuje. Proto jsem zde testoval polymeraci druhého používaného hybridního monomeru, a to **2**. Postupoval jsem podle postupu uvedeného v kapitole 4.3.5.

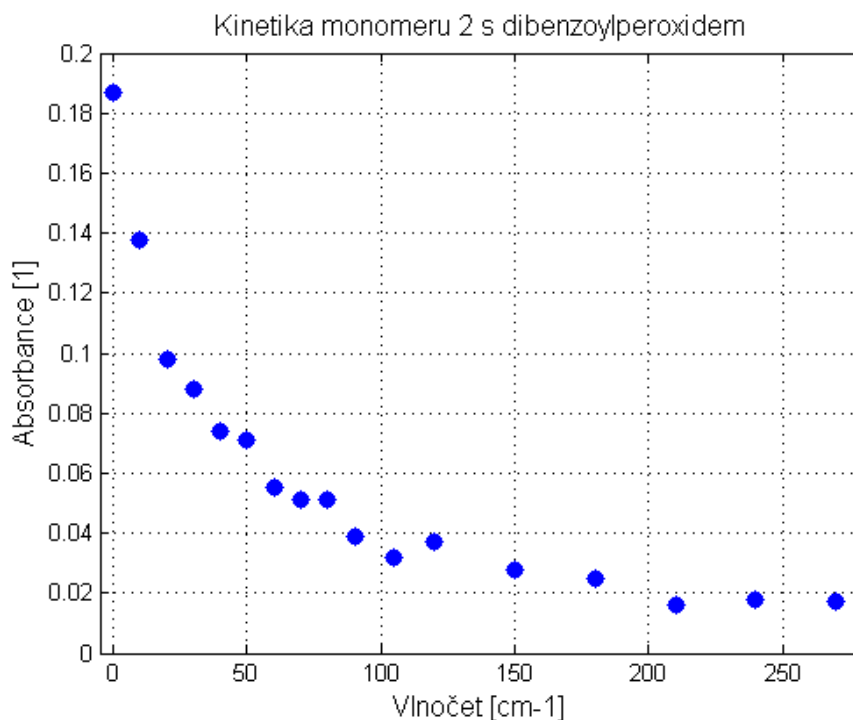
Vzorky jsem opět analyzoval na přítomnost dvojných C=C vazeb. Vzorek označený T<sub>0</sub> byl odebrán při začátku zahřívání. Ostatní vzorky tepelné polymerace jsou označeny písmenem T s čísly znamenajícími časy v minutách od začátku varu, tedy T10 znamená odběr 10 minut po začátku varu atd. FTIR spektra ve vybraných časech (jsou znázorněna v obrázku 5.21). Naměřené absorbance pro vlnočet 1635 cm<sup>-1</sup> jsem vynesl jako časovou závislost do grafu. Absorbance byly korigovány odečtením základny („baseline“).



**Obrázek 5.21:** Výřez FTIR spektra tepelné polymerace monomeru **2** iniciované pomocí BPO.

Ze spektra je vidět, že hlavní úbytek dvojných vazeb C=C nastal od začátku varu do 105 minut, poté už relativní absorbance dvojných vazeb klesala spíše pozvolna, došlo však ke konverzi téměř všech dvojných vazeb C=C. Tepelná polymerace monomeru **2** (schéma 2) iniciovaná BPO, tedy také vedla k vytvoření polymeru **B**. Tepelná

polymerace poskytla očekávané výsledky. Původní záměr optimalizace kombinace obou způsobů polymerace jsem však z časových důvodů u tohoto experimentu nestihl ověřit.



**Obrázek 5.22:** Graf absorbance v oblasti C=C vazeb (vlnočet 1635 cm<sup>-1</sup>).

#### 5.8.4 Fotoiniciovaná polymerace pod skutečným denním světlem

Jedním z cílů této práce bylo dosažení fotoiniciované polymerace hybridních monomerů **1** a **2** (TMSPM a TMSPA) za co nejnázve dosažitelných podmínek. Rozhodl jsem se vyzkoušet, zda budou systémy monomer **1** + Darocur 1173, popřípadě monomer **1** + Irgacure 819 reagovat působením skutečného denního světla. Tento experiment nemá možnost kvantifikovatelnosti a neslouží jako technologický postup, měl pouze zodpovědět otázku, zda dojde k radikálové fotoiniciované polymeraci, pokud bude daný hybridní monomer s fotoiniciátorem Darocur 1173 nebo Irgacure 819 vystaven slunečnímu záření.

Vzorky V40 až V45 jsem připravil ze stejného zásobního roztoku. Zásobní roztok obsahoval 600  $\mu$ l monomeru **1** a 15  $\mu$ l fotoiniciátoru Darocur 1173. Ze zásobního roztoku jsem odebíral po 100  $\mu$ l do jednotlivých vialek a profoukal vzorky argonem.

Vialky s nadávkovanou směsí jsem umístil na okenní parapet (východním směrem) v laboratoři se začátkem v 9:00 12. 7. 2016.

Vzorky jsem odebíral v časových intervalech podle tabulky 5.9 a uschoval do tmy, než byly změřeny na FTIR. Pomocí FTIR jsem zjišťoval úbytek dvojných vazeb C=C oproti původnímu monomeru (**1**) a vlnočtový posun karbonylového pásu C=O.

**Tabulka 5.9:** Ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 slunečním světlem.

Vzorek č.	V40	V41	V42	V43	V44	V45
Čas (h)	1	3	6	12	24	48

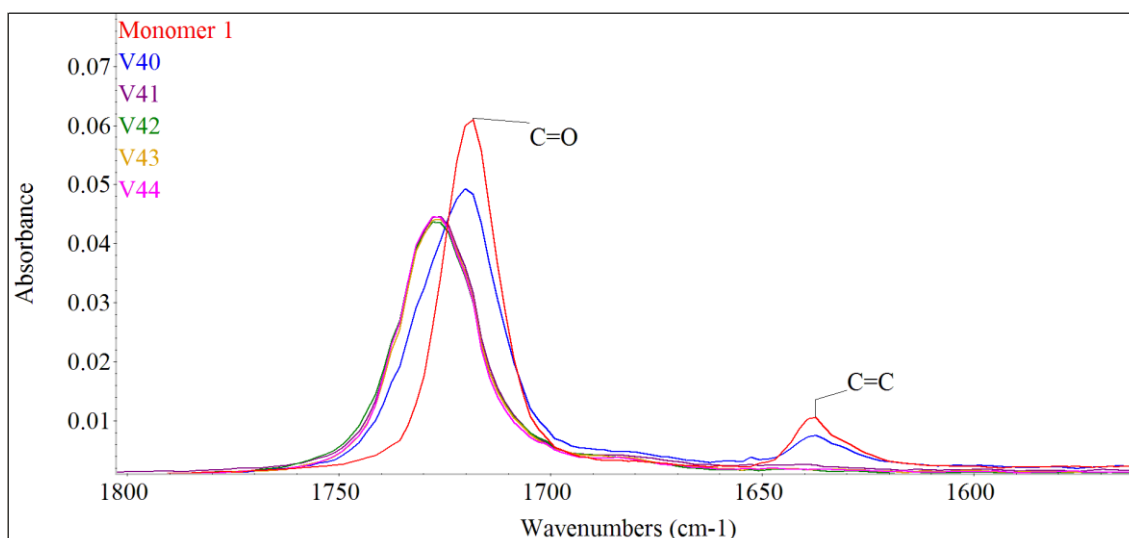
Vzorky V46 až V51 jsem připravoval z jednoho zásobního roztoku. Tento zásobní roztok se skládal z monomeru **1** s 0,1 % koncentrací fotoiniciátoru Irgacure 819, ze kterého jsem odebíral po 100 µl do jednotlivých vialek. Vialky se směsí jsem profoukával argonem po dobu 5 minut a následně postavil na okenní parapet (směr na východ) v laboratoři (začátek 12. 7. 2016 v 9:00). Po uplynutí časových intervalů podle tabulky 5.9 jsem vzorky odebíral z parapetu a uschoval do tmy, než byly změřeny pomocí FTIR na přítomnost dvojných vazeb C=C a vlnočtový posun karbonylového pásu C=O.

Zatímco vzorek V40 vykazoval mírný úbytek vazeb C=C, vzorky V41 (3 hodiny) až V44 vykazovaly prakticky úplný úbytek dvojných vazeb C=C. Rovněž u vzorků V41 až V44 objevil posun vlnočtu pásu C=O, charakteristický při radikálové polymeraci C=C vazeb. Z důvodu úplného úbytku vazeb C=C ve vzorcích V41 (3 hodiny) až V44 (24 hodin) již nebyl měřen vzorek V45 po 48 hodinách, neboť jeho výsledek by měl být stejný.

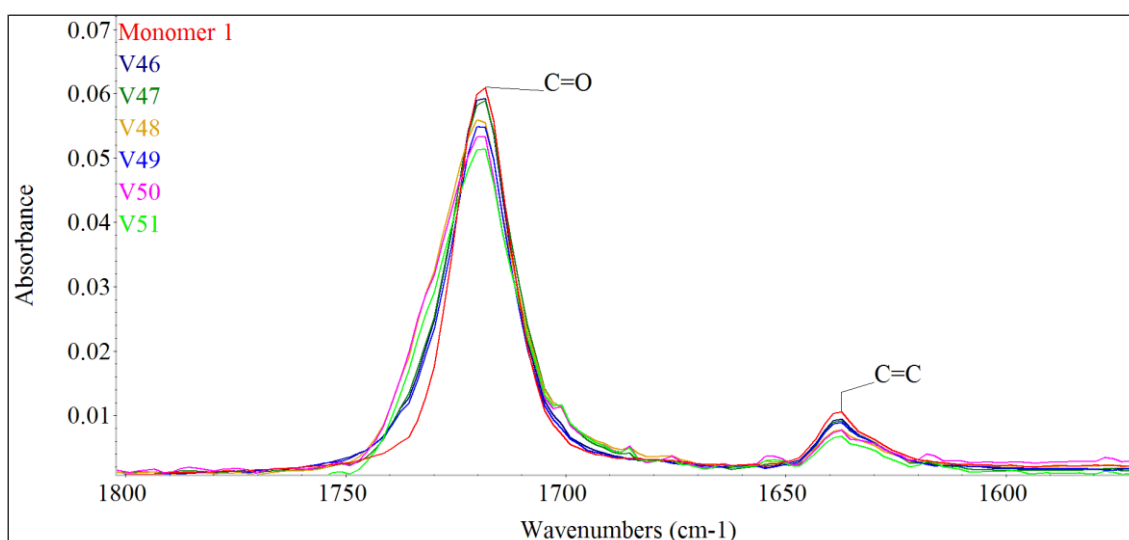
**Tabulka 5.10:** Ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 slunečním světlem.

Vzorek č.	V46	V47	V48	V49	V50	V51
Čas (h)	1	3	6	12	24	48

Vzorky jsem odebíral v časových intervalech podle tabulky 5.10 a uschoval do tmy, než byly změřeny na FTIR. Pomocí FTIR jsem zjišťoval úbytek dvojných vazeb C=C oproti původnímu monomeru (**1**) a vlnočtový posun karbonylového pásu C=O.



**Obrázek 5.23:** Výřez FTIR spektra ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 pro vzorky V40 - V44.



**Obrázek 5.24:** Výřez FTIR spektra ozařování monomeru **1** s fotoiniciátorem Irgacure 819 pro vzorky V46 - V51.

Spektra vzorků monomeru **1** s fotoiniciátorem Irgacure 819 pod denním světlem ve vzorcích V46 - V51 ukazují postupný, avšak velmi malý úbytek dvojných vazeb C=C. Zatímco v experimentech V46 až V51 s fotoiniciátorem Irgacure 819 je efekt

denního světla na úbytek dvojných vazeb monomeru **1** velmi malý, v případě použití iniciátoru Darocur 1173 došlo mezi 1 a 3 hodinami k úplné konverzi vazeb C=C. Došlo tedy k radikálové fotoinicované polymeraci, ačkoliv intenzita UV záření na zemském povrchu je velmi malá (jednotky až desítky mW/cm<sup>2</sup> (většina je absorbována ozonovou vrstvou). Musíme také odečíst částečnou absorpci UV záření sklem (okno a vialka), která sice nebude v oblasti efektivnosti fotoiniciátoru (UVA) tak vysoká, jako pro UVA a UVB, ale přesto znatelná [52, 54, 55].

## 5.9 Příprava a analýza vrstev

### 5.9.1 Příprava vrstev

Po dokončení testů přípravy materiálu v monolitické formě ve vialkách jsem přikročil k přípravě vzorků ve formě hybridních vrstev nanášených na sklo. K přípravě vrstev jsem použil směsi, jejichž složení jsem otestoval v předchozí části práce při přípravě monolitického materiálu. Jako nejlepší způsob nanášení vrstev jsem vyhodnotil techniku spin-coating z důvodů úspornosti materiálu a tvorby homogenní vrstvy.

Reakční směs jsem připravoval klasickým způsobem (viz tabulka 4.3). Ozařování UVA zdrojem však bylo potřeba ve vhodnou dobu zastavit, aby viskozita nevzrostla natolik, že by již materiál nebyl kapalný a nemohla by být vytvořena vrstva.

Z vialky s předpolymerovanou směsí jsem automatickou pipetou nadávkoval 100 µl na sklo v místě středu osy otáčení, zavřel víčko a spustil na 10 sekund při rychlosti 3000 otáček/ min. Tímto způsobem se odstředivou silou směs rozprostřela do vrstvy tenké na povrchu skla. Pokud byla směs dostatečně tekutá, byla vrstva homogenní. V případě příliš vysoké viskozity hmota není schopna se dostatečně dělit. Na okrajích tvoří vrstva paprsky směřující radiálně od středu, proto bylo nutné směs včas odstavit od zdroje ozařování, aby k tomuto nedošlo, a mohla být vytvořena homogenní vrstva. Sklo s vrstvou jsem vložil na 20 minut do fotoreaktoru UV-pec a pak nechal na vzduchu, než bylo suché. Na vzduchu mohla mezitím, vlivem vzdušné vlhkosti, probíhat hydrolyza a polykondenzace, čemuž napomáhal také atmosférický CO<sub>2</sub>, který působil ve spojení s vlhkostí jako kyselý katalyzátor. V prvním kroku tedy probíhala fotochemicky iniciovaná polymerace, ve druhém potom sol-gel kondenzace

za vzniku hybridní vrstvy. Tyto vrstvy jsem analyzoval pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a interferometrie v bílém světle (WLI).

**Tabulka 5.11:** Tenké vrstvy vytvořené spin-coatingem.

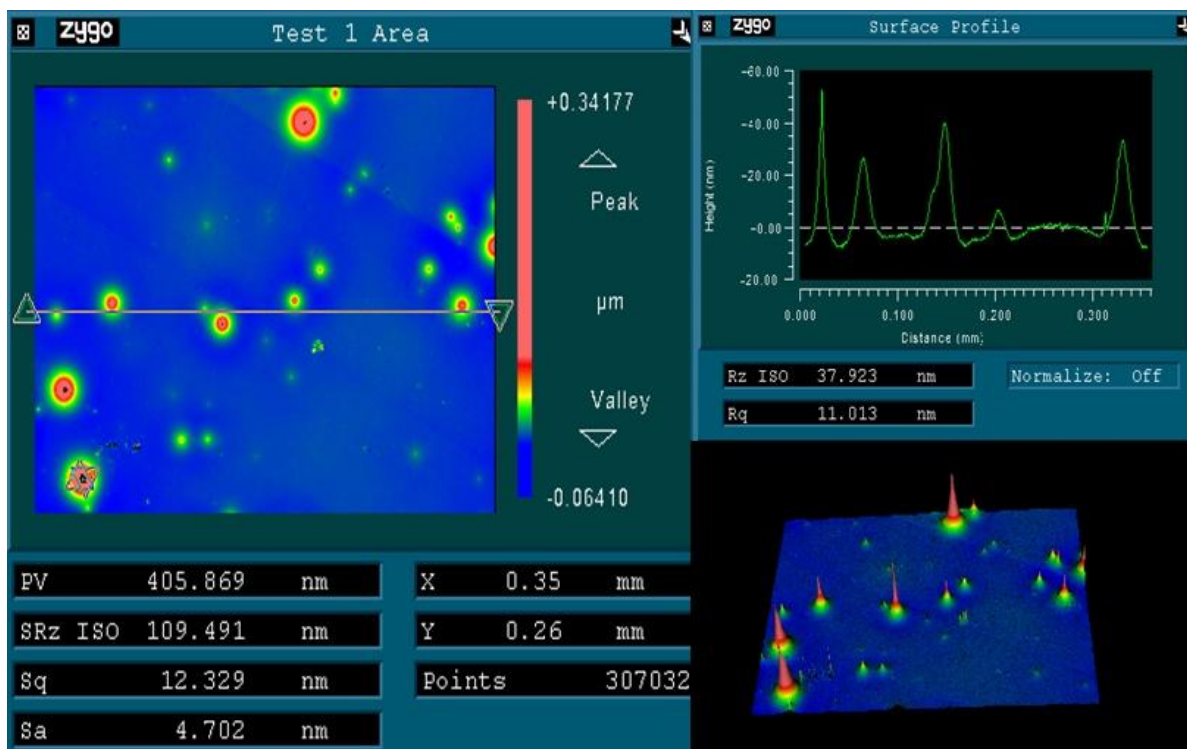
Vzorek č.	Monomer	Čas (min)
SK1	1	15
SK2	2	2
SK3	2	10

Všechny tři uvedené směsi pro přípravu vrstev na začátku obsahovaly 12,5  $\mu\text{l}$  fotoiniciátoru Darocur 1173 (2,5 % vůči monomeru) a 500  $\mu\text{l}$  IPA, poté jsem vialky profoukal argonem a nechal ozařovat zdrojem UVA-366 s intenzitou 0,5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Po odstavení od zdroje záření jsem nadávkovoval 100  $\mu\text{l}$  směsi na sklo a technikou spin-coating připravil vrstvu. Z jednotlivých směsí jsem připravil více identických vzorků.

Vrstva SK3, která byla ozařována 10 minut, byla o mnoho viskóznější než SK2 se stejným složením polymerovaná jen 2 minuty. Kvůli vysoké viskozitě směsi byla spin-coatingem připravená vrstva nehomogenní.

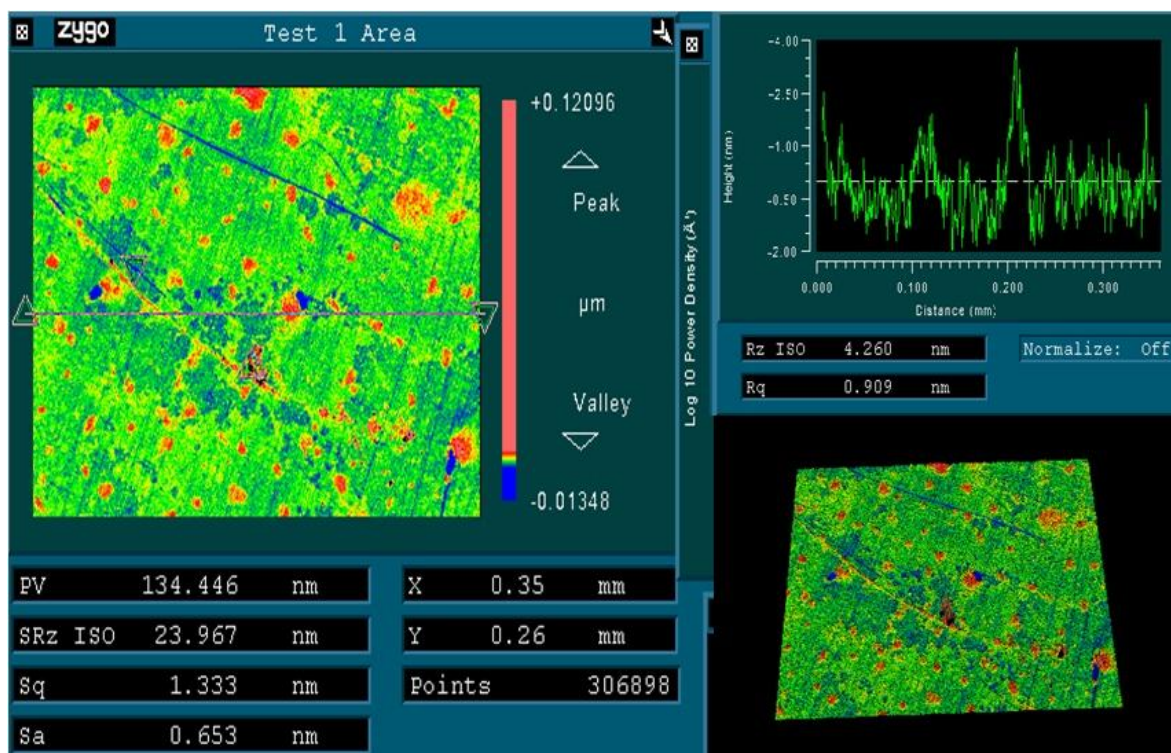
### 5.9.2 Interferometrie v bílém světle (WLI)

Pomocí WLI jsem analyzoval charakter vrstev z hlediska drsnosti. Měřil jsem na interferometru ZYGO 7200 pod objektivem se zvětšením 20x. Přístroj jsem ovládal za pomoci softwaru MetroPro. Měření jsem prováděl v centru TOPTEC v Turnově. Sledoval jsem parametry  $S_a$  a  $S_q$ , což je aritmetický průměr odchylek od střední roviny plochy a kvadratický průměr odchylky od střední roviny proložené plochou. Dalšími sledovanými parametry byly  $R_a$  (aritmetický průměr) a  $R_q$  (kvadratický průměr) odchylek. Oproti parametrům S, odchylkám od roviny, značí parametry R odchylky od konkrétního řezu.

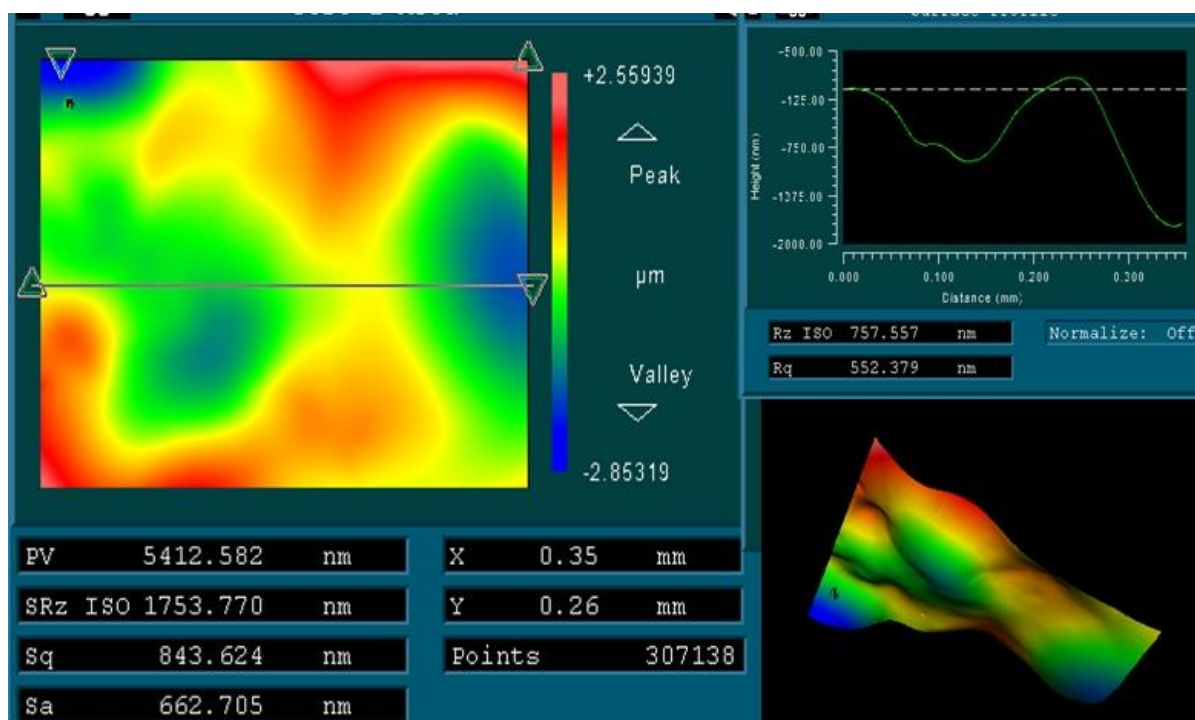


Obrázek 5.25: WLI měření vrstvy SK1.

Vrstva SK1 se zdá být relativně hladká -  $S_q = 12,3$  nm;  $S_a = 4,7$  nm. Vrstva SK2, připravená z monomeru **2**, je na tom ještě lépe -  $S_q = 1,3$  nm;  $S_a = 0,653$  nm. To znamená povrch téměř absolutně hladký. Vzorek vrstvy SK3, který byl při nanášení výrazně viskózní, vykazuje pro měřenou oblast hodnoty  $S_q = 843,6$  nm;  $S_a = 662,7$  nm. Obrázek 5.27 ukazuje velmi zvlňný povrch. Výstupky na povrchu jsou pravděpodobně shluky materiálu, kde radikálová polymerace převažovala nad sol-gel kondenzací.



Obrázek 5.26: WLI měření vrstvy SK2.



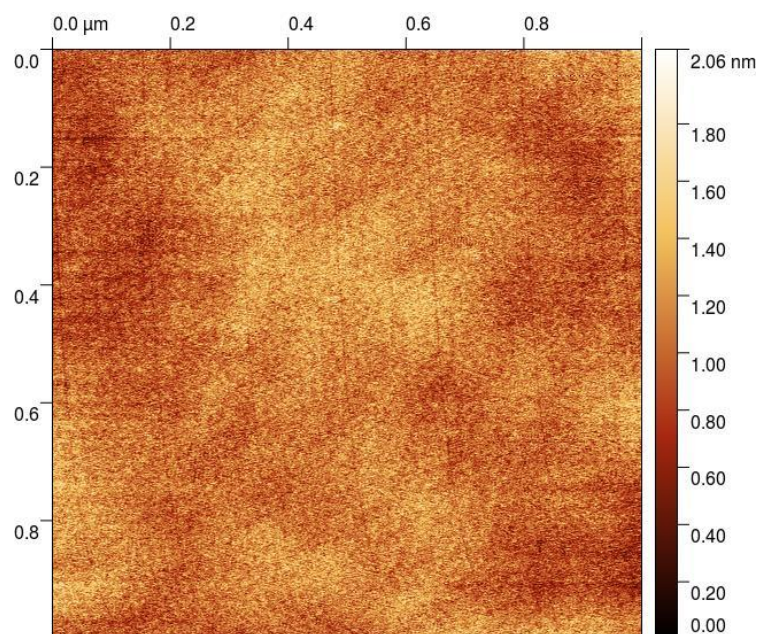
Obrázek 5.27: WLI měření vrstvy SK3.



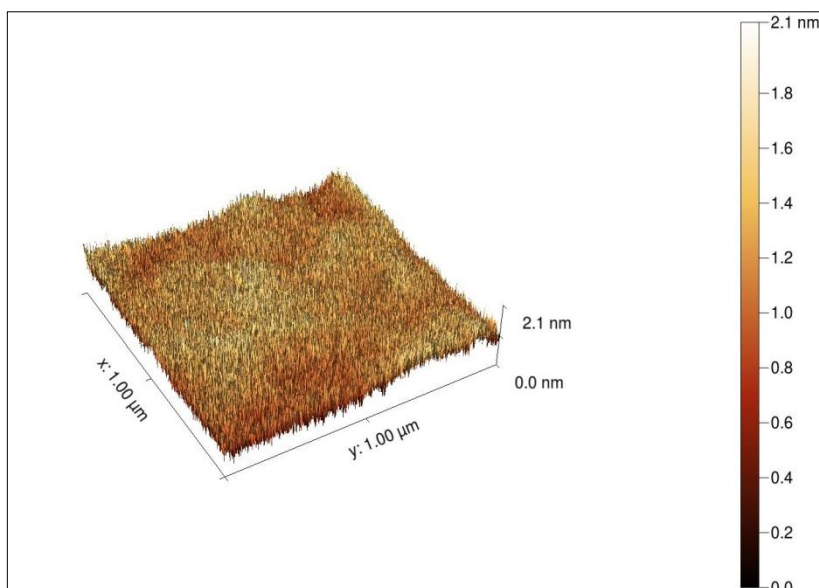
Z měření na WLI je zřejmé, že k dosažení hladké hybridní vrstvy uvedenou metodou přípravy je třeba správně odhadnout čas fotoinicované polymerace.

### 5.9.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

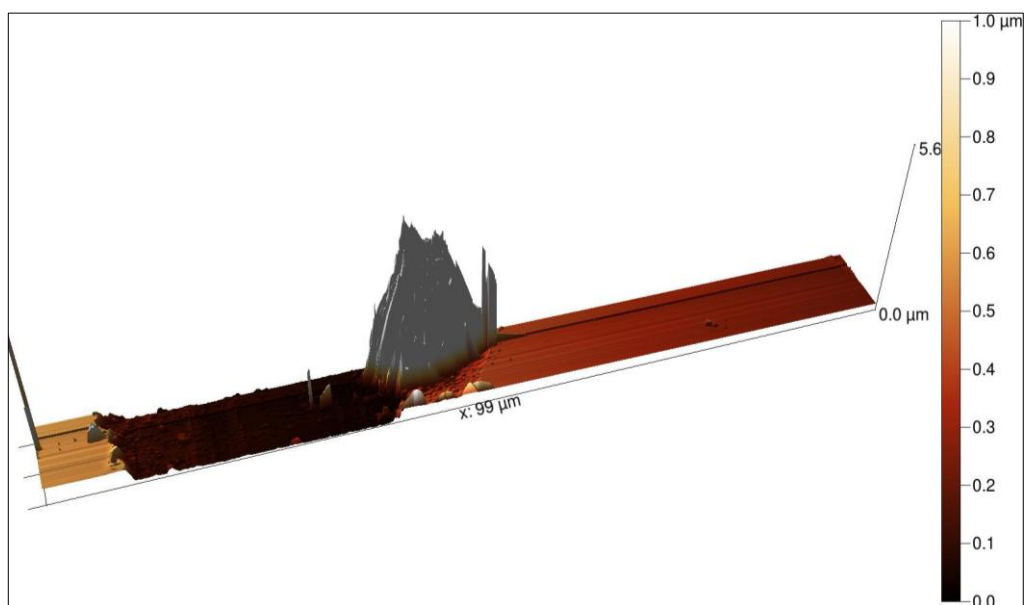
AFM je přístroj zobrazující povrch s atomárním rozlišením. Bylo proto možné si detailně prohlédnout povrch připravených vrstev, což jsem učinil jak pro původní povrch hybridní vrstvy, tak pro rýhu vytvořenou v hybridní vrstvě skalpelem. Měření prováděl Ing. Lukáš Voleský pomocí mikroskopu rastrující sondy typu NanoWizard® 3a NanoScience.



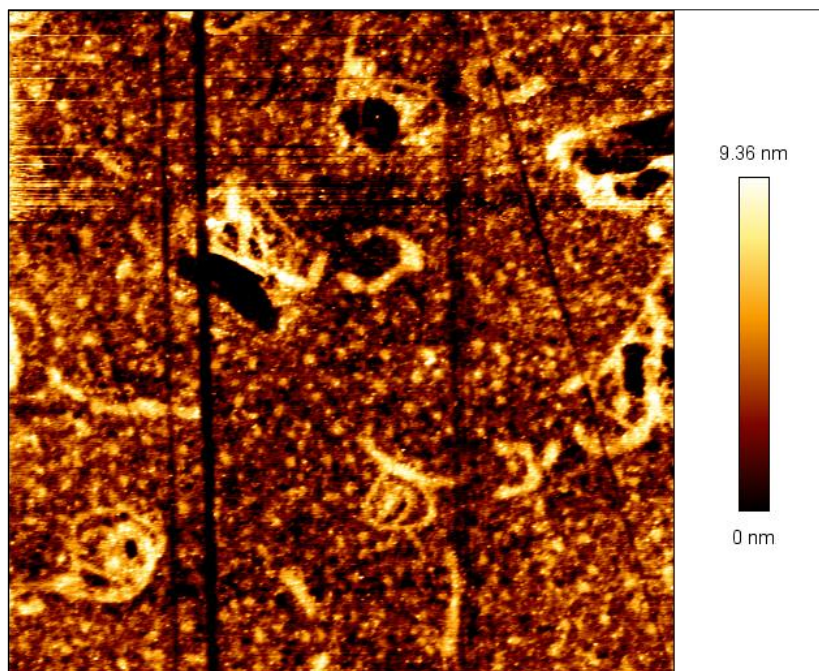
**Obrázek 5.28:** Dvourozměrný pohled na vrstvu SK1 vzniklou polymerací monomeru **1** s fotoinicátorem Darocur 1173 za použití IPA.



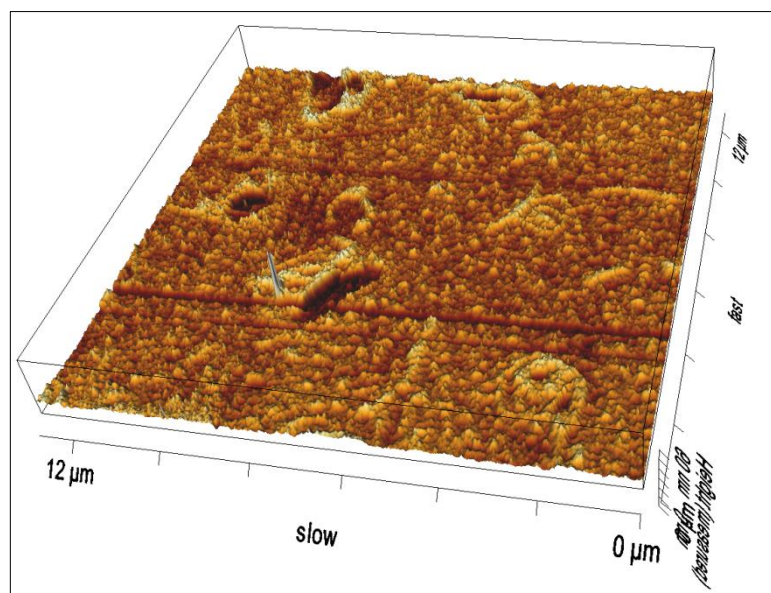
**Obrázek 5.29:** Trojrozměrný obraz povrchu vrstvy SK1, maximální odchylka od průměru 2,1 nm znamená velmi hladký povrch.



**Obrázek 5.30:** 3D obraz řezu vrstvou SK1 vytvořený pomocí AFM.



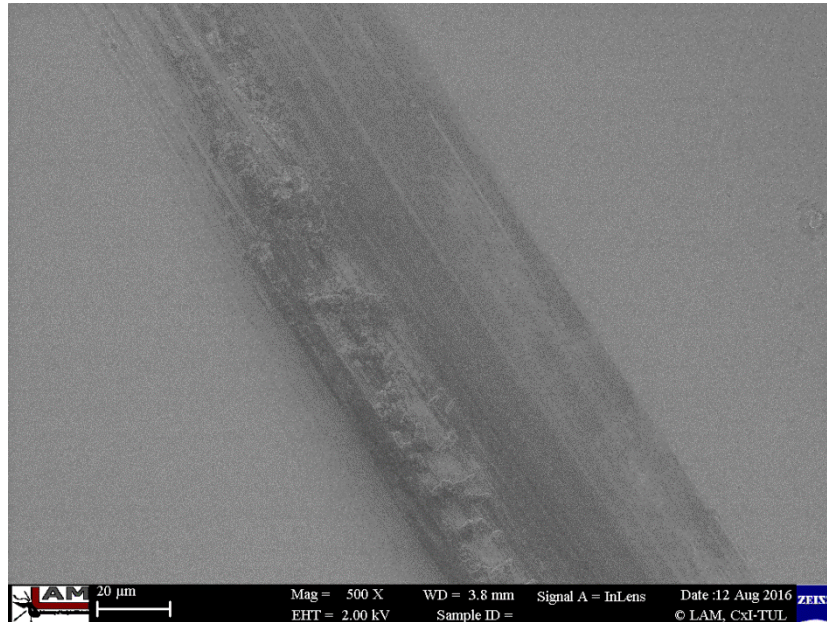
**Obrázek 5.31:** Obrázek vrstvy SK2, na kterém jsou vidět shluky hmoty (světlé), které by měly značit vyšší koncentraci organické části hybridní vrstvy. Tmavé skvrny mohou být póry vniklé během zpracování vrstvy, či místa s vyšší koncentrací SiO<sub>2</sub> (viz obr. 2.5, kapitola 2.1.5).



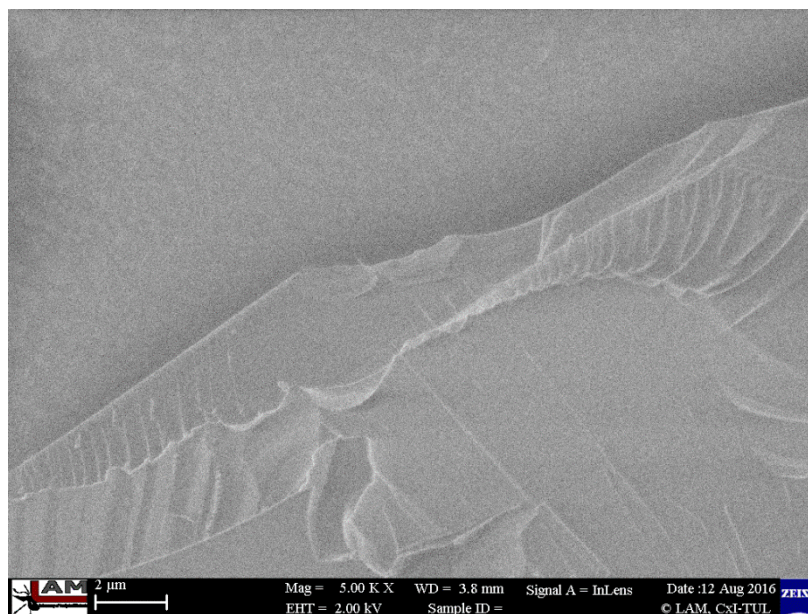
**Obrázek 5.32:** Předchozí obrázek vrstvy SK2 převedený do 3D pohledu.

#### 5.9.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM umožňuje měřit topografický kontrast povrchu materiálu pomocí sekundárních elektronů. Měření prováděl Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D. na mikroskopu Zeiss.



**Obrázek 5.33:** Zobrazení řezu skalpelem ve vrstvě SK1 vytvořené polymerací monomeru 1.



**Obrázek 5.34:** Vrstva SK2 byla po rozlomení skleněného substrátu částečně odloupnuta a pozorována SEM.

## 6 Závěr

Náplní této práce byl výzkum reakcí hybridních monomerů **1** a **2** (TMSPM a TMSPA). Testované monomery mohou polymerovat dvěma různými způsoby. Prvním z nich je sol-gel kondenzace přes methoxy skupiny, kde se vazba Si-O-C mění na Si-O-Si. Druhým způsobem je radikálová polymerace přes dvojně vazby C=C.

V této práci jsem se snažil o separaci obou polymeračních dějů, radikálové polymerace a sol-gel procesu, a jejich oddělené studium. Snažil jsem se také o realizaci těchto dějů za co nejnázve dosažitelných podmínek, a to zejména u fotoinicované polymerace. Finální aplikací, která přesahuje rámec této práce, by měla být optimalizovaná fotoinicovaná polymerace hybridních anorganicko-organických vrstev s antibakteriálními účinky [53]. V rámci toho byla práce zařazena do studentské grantové soutěže v projektu „Tenké vrstvy připravené chemicky a fotochemicky určené k inhibici biofilmů ve zdravotnictví“. Cílem bylo využít v projektu poznatky získané v oblasti vývoje hybridního materiálu s antibakteriálními účinky.

Jako první testovaný systém byla zvolena polymerace monomeru **1** iniciovaná titanocenovým fotoinicátorem Irgacure 784, který by měl vyvolat radikálovou polymeraci přes dvojně vazby C=C pod viditelným světlem (konkrétně by měl využívat hlavně oblast modré). Bylo potřeba najít vhodný zdroj záření. Vybral jsem tedy 2 LED zdroje viditelného světla, z nichž jeden jsem nechal speciálně vyrobit ve firmě Dioptra jako standard D65, tedy náhradu viditelného světla. Spektra vyzařování zdrojů jsem měřil na spektrometru Flame od Ocean Optics. Intenzitu jsem měřil pomocí přístroje PM100D - Compact Power and Energy Meter Console od firmy Thorlabs. Obojí jsem měřil v centru Toptec v Turnově. Při použití žádného ze světelných zdrojů nedošlo k úbytku dvojných vazeb C=C, a to na vzduchu ani v inertu. K radikálové polymeraci přes dvojně vazby nedocházelo pro monomer **1**, ani pro podstatně reaktivnější monomer **2**.

Systém s titanocenovým fotoinicátorem Irgacure 784 jsem tedy opustil a začal testovat fotoinicátory Darocur 1173 a Irgacure 819, které shodně pracují mechanismem PI a nepotřebují vodíkový kation jako katalyzátor. Oba dva tyto fotoinicátory mají deklarovanou oblast absorpce záření v oblasti UVA. Blízké UV záření nad 350 nm má tu výhodu, že jeho značná část prochází sklem, a proto mohl využít zdroje s maximem vyzařování v okolí 365 nm a nadále experimenty provádět ve vialkách (měření

propustnosti vialky pro UV záření ze zdroje UVA-366 je uvedeno v kapitole 5.5, výsledkem byla propustnost přibližně 50 %). V inertní atmosféře se podařilo dosáhnout radikálové polymerace C=C vazeb pod zdroji záření UVA u obou zmíněných fotoiniciátorů: Darocur 1173 i Irgacure 819. Důvodem je vytěsnění kyslíku, který působí jako inhibitor radikálové polymerace.

Hybridní monomery **1** i **2** při využití fotoiniciátoru Darocur 1173 v argonové atmosféře pod UVA zářením polymerovaly, a to i při relativně malé intenzitě dopadajícího záření  $0,5 \text{ mW/cm}^2$ . S fotoiniciátorem Irgacure 819 docházelo při stejné intenzitě k polymeraci také. Navíc se potvrdil částečný přesah absorpčního spektra tohoto iniciátoru do oblasti viditelné modré, když se podařilo ve vzorku V21 uskutečnit částečnou konverzi C=C vazeb zdrojem VIS-2 (náhrada denního světla). Při porovnání rychlostí účinku fotoiniciátorů na polymeraci monomeru **1** pod UVA-366 (obrázek 5.20) byl Darocur 1173 (mezi 30. a 45. minutou množství C=C vazeb kleslo pod detekovatelnou mez) efektivnější než Irgacure 819. Porovnání monomerů **1** a **2** při iniciaci fotoiniciátorem Darocur 1173 vedlo k závěru, že díky chybějící methylové skupině je monomer **2** výrazně reaktivnější a polymerace i za přítomnosti IPA (který u monomeru **1** reakci zpomaloval) běží velice rychle, během jednotek minut byly vzorky vytvrzené.

Pro směs monomeru **1** s fotoiniciátorem Darocur 1173 v inertní atmosféře se podařilo dosáhnout absolutního úbytku dvojných vazeb C=C dokonce i pod běžným denním světlem po 3 hodinách. U experimentů s fotoiniciátorem Irgacure 819 v inertu došlo pouze k malému úbytku dvojných vazeb C=C. Stejně experimenty jsem provedl také na vzduchu, zde však nedošlo k úbytku C=C vazeb ani po 48 hodinách. Při použití fotoiniciátoru Darocur 1173 v inertu tedy dokáže hybridní monomer **1** radikálově polymerovat i denním světlem, ačkoliv denní světlo obsahuje jen málo fotonů v pásmu UV (pro UVA oblast v jednotkách  $\mu\text{W/cm}^2$ ) [55].

U vrstev připravených z hybridních monomerů předpolymerací jejich monolitických vzorků je důležitá přítomnost IPA, který pomáhá modifikovat (snižovat) viskozitu směsí, což umožňuje snadnější tvorbu vrstev. Co se týče praktického využití, jeví se k dalšímu studiu nejvhodněji fotoiniciátor Darocur 1173. Monomer **2** je výrazně reaktivnější a má proto lepší předpoklady co do aplikovatelnosti, díky krátkým časům polymerace.

## Seznam použité literatury

- [1] PARK, J. B., LAKES, R. S.: *Biomaterials: an introduction*. 3. vyd. New York: Springer, c2007. ISBN 9780387378800.
- [2] EXNAR, P.: *Metoda sol-gel*. [skripta]. Liberec, Technická univerzita v Liberci 2006, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
- [3] KICKELBICK, G.: *Hybrid Materials*. Weinheim, Wiley-VCH 2006, 516 s. ISBN 978-3-527-31299-3.
- [4] HOFFMANN, F., CORNELIUS M., MORELL, J., FRÖBA, M.: *Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials*. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, **45**(20), 3216-3251. DOI: 10.1002/anie.200503075.
- [5] MEYNEN, V., COOL, P., VANSANT, E. F.: *Verified syntheses of mesoporous materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, **125**(3), 170-223. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
- [6] HAAS, K. H., WOLTER, H.: *Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s)*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1999, **4**(6), 571-580. DOI: 10.1016/S1359-0286(00)00009-7.
- [7] WANG, Y.: *Bioadaptability: an Innovative Concept for Biomaterials*. *Journal of Materials Science & Technology*. 2016. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.08.002.
- [8] ERISKEN, C., KALYON, D. M., ZHOU, KIM, S. G., MAO, J. J.: *Viscoelastic Properties of Dental Pulp Tissue and Ramifications on Biomaterial Development for Pulp Regeneration*. *Journal of Endodontics*. 2015, **41**(10), 1711-1717. DOI: 10.1016/j.joen.2015.07.005.
- [9] DRIESENS, F. C. M., MANN, S., WEBB, J., WILLIAMS, R. J. P.: *Biomineralization*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1990, **94**(2), 209-209. DOI: 10.1002/bbpc.19900940231.
- [10] ZHANG, Z., ZHANG, Y. W., GAO, H.: *On optimal hierarchy of load-bearing biological materials*. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2011, **278**(1705), 519-525. DOI: 10.1098/rspb.2010.1093.

- [11] MOUW, J. K., OU, G., WEAVER, V. M.: *Extracellular matrix assembly: a multiscale deconstruction*. Nature Reviews Molecular Cell Biology. 2014, **15**, 771-785. DOI: doi:10.1038/nrm3902.
- [12] DEGORICIA, L.: *Hydrogels for osteochondral repair based on photocrosslinkable carbamate dendrimers*. Biomacromolecules. 2008, s. 2863-2872. DOI: 10.1021/bm800658x.
- [13] *Understanding Optical Specifications*. Edmund optics [online]. Barrington, USA: Edmund Optics Inc, 2016 [cit. 2016-08-07]. URL: <http://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/optics/understanding-optical-specifications/>
- [14] CHEN, Y., WANG, J., ZHONG, Z. a kol.: *Fabricating large-area white OLED lighting panels via dip-coating*. Organic Electronics. 2016, **37**, 458-464. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.07.025.
- [15] Imaging & Microscopy. Imaging & Microscopy [online]. 2014 [cit. 2016-07-19]. URL: <http://www.imaging-git.com>
- [16] HUANG, H. H., WILKES G.: *Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric poly(tetramethylene oxide) with inorganic silicates by a sol-gel process*. Polymer Bulletin. 1987, **18**(5). 455-462. DOI: 10.1007/BF00275602.
- [17] ORTYL, J., MILART, P., POPIELARZ, R.: *Applicability of aminophthalimide probes for monitoring and acceleration of cationic photopolymerization of epoxides*. Polymer Testing. 2013, **32**(4), 708-715. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.009.
- [18] SUTHABANDITPONG, W., TAKAI, C., FUJI, M., BUNTEM, R., SHIRAI, T.: *Studies of optical properties of UV-cured acrylate films modified with spherical silica nanoparticles*. Advanced Powder Technology. 2016, **27**(2), 411-416. DOI: 10.1016/j.appt.2016.01.022.
- [19] ALIOFKHAZRAEI, M.: *Anti-abrasive nanocoatings*. Boston, MA: Elsevier, 2014, 628 s. ISBN 9780857092113.



- [20] ŠPÍNA, M.: *Nové typy nátěrových interiérových hmot s antibakteriálním efektem*. [bakalářská práce] Liberec, Technická univerzita v Liberci. 2014
- [21] HORKAVCOVÁ, D.: *Příprava vrstev metodou sol-gel*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. Praha [cit. 2016-08-10]. URL: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Navody-Sol-gel%20povlaky-%20Obor%20restaurovani.pdf>
- [22] GARCIA-MACEDO, J., KAFABI Z. H., LANE, P. A., FRANCO, A., VALVERDE, G., ZINK, J. I.: *Photoconductivity on nanostructured sol-gel thin films with silver nanoparticles*, SPIE, 2014. **49**, 206-215. DOI: 10.1117/12.559688.
- [23] KIM, J., KIM, G., KIM, T. K., a kol.: *Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial modification of a sol-gel ZnO electron collection layer*. *Journals of Materials Chemistry A*. 2014, **2**(41), 17291-17296. DOI: 10.1039/C4TA03954H.
- [24] *Surface technology* [online]. Birmingham: Academic Publishers [cit. 2016-08-07]. URL: [http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/sol\\_gel.htm](http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/sol_gel.htm)
- [25] HALLIDAY, D., RESNICK, R., a WALKER, J.: *Fundamentals of physics: extended*. 5. vyd. New York [etc.]: John Wiley & Sons, 1997. ISBN 9780471283232.
- [26] FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B., SANDS, M.: *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady*. Havlíčkův Brod: Fragment, 2000. ISBN 80-7200-405-0.
- [27] ELIAS, H. G.: *Macromolecules*. Weinheim: Wiley-VCH, c2008, 492 s. ISBN 978-3-527-28790-1.
- [28] KISHI, K.: *Three Bond Technical News*, 1995. **45**. Second Research Section, Research Department Three Bond Co., Ltd.
- [29] ALLEN, N. S.: *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2010, 689 s. ISBN 978-0-470-13796-3

- [30] *Free Radical Vinyl Polymerization* [online]. Dept. of Polymer Science, University of Southern Mississippi, 1998 [cit. 2016-07-20].
- [31] KLÁN, P.: *Organická fotochemie*. Brno: Masarykova univerzita, 2001. ISBN 80-210-2526-3.
- [32] CORRIGAN, N., SHANMUGAM, S., XU, J., BOYER, C.: *Photocatalysis in organic and polymer synthesis*. Chemical Society Review 2016, **45**(22), 6165-6212. DOI: 10.1039/C6CS00185H.
- [33] LI, J., SANO T., HIRAYAMA Y., SHIBATA K.: *White polymer light emitting diodes with multi-layer device structure*. Synthetic Metals. 2009, **159**(1-2), 36-40. DOI: 10.1016/j.synthmet.2008.07.010.
- [34] NOH, S. M., LEE, J. W., NAM, J. H., BYUN, K. Ha kol.: *Dual-curing behavior and scratch characteristics of hydroxyl functionalized urethane methacrylate oligomer for automotive clearcoats*. Progress in Organic Coatings. 2012, **74**(1), 257-269. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.01.002.
- [35] SANGERMANO, M., FOIX, D., KORTABERRIA, G., MESSORI, M.: *Multifunctional antistatic and scratch resistant UV-cured acrylic coatings*. Progress in Organic Coatings. 2013, **76**(9), 1191-1196. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.03.030.
- [36] LIN, S. H., HSIAO, Y. N., HSU, K. Y.: *Preparation and characterization of Irgacure 784 doped photopolymers for holographic data storage at 532 nm*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2009, **11**(2), 024012. DOI: 10.1088/1464-4258/11/2/024012.
- [37] KACZMAREK, H., DECKER, C.: *Interpenetrating polymer networks. I. Photopolymerization of multiacrylate systems*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **54**(13), 2147-2156. DOI: 10.1002/app.1994.070541317.
- [38] SABOL, D., MILER, M., HRABOVSKÝ, M., GLEESON, M. R., LIU, S., SHERIDAN, J. T.: *Photokinetic study of Irgacure 784 dye in an epoxy resin fotopolymer*. 2009, 735804-735812. DOI: 10.1117/12.820839.

- [39] SUNKARA, H. B., JETHMALANI, J. M., FORD, W. T.: *Composite of Colloidal Crystals of Silica in Poly(methyl methacrylate)*. Chemistry of Materials. 1994, **6**(4), 362-364. DOI: 10.1021/cm00040a006.
- [40] KITANO, H., RAMACHANDRAN, K., BOWDEN N. B., SCRANTON, A. B.: *Unexpected visible-light-induced free radical photopolymerization at low light intensity and high viscosity using a titanocene photoinitiator*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **128**(1), 611-618. DOI: 10.1002/app.38259.
- [41] *Photoinitiators for UV Curing: Key Products Selection Guide 2003*. Basilej, 2003. URL: <http://www.cibasc.com/coatingeffects>
- [42] *Ciba Irgacure 784*. Basilej, 1998. URL: <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045535.pdf>
- [43] *Ciba Irgacure 819*. Basilej, 2001. URL: <http://www.xtgchem.cn/upload/20110629045602.PDF>
- [44] *Ciba Darocur 1173*. Basilej, 2001. URL: [https://people.rit.edu/deemc/reference\\_13/Imprint/darocur\\_1173-2.pdf](https://people.rit.edu/deemc/reference_13/Imprint/darocur_1173-2.pdf)
- [45] ARCENEUX, J. A.: *UV Curableconcretecoatings.CytecIndustries Inc., Smyrna, GA.* [online]. [cit. 2014-05-13]. URL: [www.uvcurenow.com/uvcurableconcretecoatings.pdf](http://www.uvcurenow.com/uvcurableconcretecoatings.pdf).
- [46] RUSU, M. C., BLOCK C., VAN ASSCHE, G., VAN MELE, B.: *Influence of temperature and UV intensity on photo-polymerization reaction studied by photo-DSC*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012, **110**(1), 287-294. DOI: 10.1007/s10973-012-2465-5.
- [47] BELON, C., ALLONAS, X., CROUTXÉ-BARGHORN, C., LALEVÉE, J.: *Overcoming the oxygen inhibition in the photopolymerization of acrylates: A study of the beneficial effect of triphenylphosphine*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2010, **48**(11), 2462-2469. DOI: 10.1002/pola.24017.
- [48] STUDER, K., DECKER, C., BECK, E., SCHWALM, R.: *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I*.

- Progress in Organic Coatings. 2003, **48**(1), 92-100. DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00120-6.
- [49] *Photonics: Selecting CCDs for Raman Spectroscopy*. Photonics [online]. 2011 [cit. 2016-12-06]. URL: <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=45915>
- [50] *World Technology Information: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)* [online]. World Technology Information, 2015 [cit. 2016-12-05]. URL: <http://worldinfovr.co.in/all-technology/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>
- [51] WYANT, J. C., CAULFIELD, H. J.: *White Light Interferometry*. SPIE. 2002, **4737**, 98-107. DOI: 10.1117/12.474947.
- [52] *Free Radical Polymerisation* [online]. 2001 [cit. 2016-10-02]. URL: [http://discovery.kcpc.usyd.edu.au/9.2.1/9.2.1\\_FRP.html](http://discovery.kcpc.usyd.edu.au/9.2.1/9.2.1_FRP.html)
- [53] ZAJÍCOVÁ, V.: *Modifikace vlastností povrchů různých materiálů pomocí organicko-anorganických vrstev*. [dizertační práce] Liberec, 2011.
- [54] *B270-Superwite, transmission spectrum*. Präzisions Glas & Optik [online]. 2016 [cit. 2016-12-08]. URL: [https://www.pgo-online.com/intl/katalog/curves/B270\\_kurve.html](https://www.pgo-online.com/intl/katalog/curves/B270_kurve.html)
- [55] BALASARASWATHY, P.: *UVA and UVB in sunlight, optimal utilization of UV rays in sunlight for phototherapy*. Indian J Dermatol Venereol Leprol. 2002, **68**(4), 198-201.