

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

PŘÍPRAVA OXOVANADIČNÝCH KOMPLEXŮ A JEJICH POUŽITÍ
V ALKYDOVÝCH NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH
DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Marek Mrázek

Vedoucí práce: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR MATERIALS

SYNTHESIS OF OXOVANADIUM(V) COMPLEXES AND THEIR
APPLICATION IN ALKYD PAINTS
MASTER THESIS

Author: Bc. Marek Mrázek

Supervisor: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek Mrázek**
Osobní číslo: **C16497**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Příprava oxovanadičných komplexů a jejich použití
v alkydových nátěrových hmotách**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o alkydových pryskyřicích. Zaměřte se na využití komplexů přechodných kovů jako sikativů.
 2. Připravte a dostupnými metodami charakterizujte oxovanadičné komplexy s vybranými chelátujícími ligandy.
 3. Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro vybrané alkydové pryskyřice.
 4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.
-


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

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.5.2018

Bc. Marek Mrázek

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval všem, kteří mi pomáhali při realizaci této diplomové práce. Zvláště pak Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za odborné rady, za poskytnutý čas, cenné informace a četné konzultace s touto prací spojené. Dále bych rád poděkoval Ing. Ivě Charamzové, za odborné vedení v laboratoři.

Poděkování také patří mé přítelkyni, rodině a přátelům za veškerou podporu v průběhu mého studia.

ANOTACE

Teoretická část této diplomové práce je zaměřena na alkydové pryskyřice. Zabývá se surovinami pro jejich výrobu, výrobou, jejich vlastnostmi a použitím. Dále popisuje mechanismus zasychání a význam sikativů. V experimentální části je popsána příprava dvou oxovanadičných komplexů. Tyto komplexy byly charakterizovány elementární analýzou. Dále byla testována jejich sikativační aktivita v modelových nátěrech alkydových pryskyřic za použití standardních mechanických zkoušek, jako je stanovení doby zasychání, stanovení relativní tvrdosti a hodnocení vizuálních vlastností. Alkydové pryskyřice, použité v rámci této práce, byly charakterizovány IČ a Ramanovou spektropií. Vybrané formulace byly použity pro studium kinetiky autooxidace.

Klíčová slova: alkydové pryskyřice, sikativy, IČ spektroskopie, Ramanova spektroskopie

ANNOTATION

Theoretic part of this master thesis is focused on alkyd resins. It deals with raw materials for their production, production itself, their properties and application. It further describes mechanism of drying process and role of metal driers. In practical part, preparation of two oxovanadium(V) complexes is described. These compounds were characterized by elementary analysis. The drying activity of the oxovanadium(V) complexes was studied on test alkyd coating using standard mechanical tests such as determining the drying time, determining the relative hardness and evaluation of visual properties. The alkyd resins, used in this study, were characterized by infrared and Raman spectroscopy. Selected formulations were used for kinetic study of the autooxidation process.

Keywords: alkyd resin, metal driers, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy

OBSAH

ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	15
1.1 Alkydové pryskyřice.....	15
1.1.1 Výroba modifikovaných alkydů.....	15
1.1.2 Dělení alkydů podle olejové délky.....	17
1.1.3 Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydů.....	17
1.1.4 Speciální alkydy.....	21
1.1.5 Vlastnosti a použití modifikovaných alkydových pryskyřic.....	23
1.1.6 Zasychání alkydových pryskyřic.....	24
1.1.7 Zasychání vysokosuškových alkydových pryskyřic.....	27
1.2 Sikativy.....	27
1.2.1 Dělení sikativů.....	28
1.2.2 Primární sikativy.....	28
1.2.3 Sekundární sikativy.....	31
1.2.4 Terciární sikativy.....	31
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	32
2.1 Použité chemikálie.....	32
2.2 Analytické metody.....	33
2.2.1 IČ spektroskopie.....	33
2.2.2 Ramanova spektroskopie.....	33
2.2.3 Rentgenová difrakční analýza.....	34
2.3 Příprava [(Et ₂ NCS ₂) ₃ VO].....	34
2.4 Příprava [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO].....	35
2.4.1 Příprava ligandu Na[Bu ₂ NCS ₂].....	35
2.4.2 Příprava komplexu [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO].....	35
2.5 Příprava a charakterizace nátěrových filmů.....	36
2.5.1 Příprava nátěrů.....	36
2.5.2 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů pomocí hrotu.....	37
2.5.3 Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů.....	37
2.5.4 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů.....	37

2.5.5	Měření IČ a Ramanových spekter nátěrových filmů.....	37
2.6	Studium kinetiky autooxidace.....	38
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
3.1	Příprava vanadylových komplexů.....	39
3.2	Příprava a charakterizace nátěrových filmů.....	41
3.2.1	Stanovení doby zasychání a relativní tvrdosti nátěrových filmů	41
3.2.2	Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů	44
3.2.3	IČ a Ramanova spektra nátěrových filmů	44
3.3	Studium kinetiky autooxidace.....	49
4	ZÁVĚR.....	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
	PŘÍLOHA	57

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Schéma přípravy monoglyceridu.....	16
Obrázek 2: Polykarboxylové kyseliny používané pro výrobu alkydů	17
Obrázek 3: Polyalkoholy používané pro výrobu alkydů.....	18
Obrázek 4: Mastné kyseliny obsažené v olejích používaných pro výrobu alkydů	20
Obrázek 5: Schéma výroby kopolymerovaného alkydu	22
Obrázek 6: Struktura tixotropní alkydové pryskyřice	22
Obrázek 7: Kyselina trimellitová (a) a kyselina adipová (b)	23
Obrázek 8: Vodíkové atomy na methylenové skupině obklopené dvojnými vazbami	24
Obrázek 9: Schéma zjednodušeného mechanismu autooxidace	25
Obrázek 10: Schéma β -štěpení.....	26
Obrázek 11: Primární sikativy na bázi kobaltu	29
Obrázek 12: Dusíkaté chelátující ligandy	30
Obrázek 13: Komplex $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	30
Obrázek 14: Schéma přípravy $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	35
Obrázek 15: Schéma přípravy ligandu $\text{Na}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]$	35
Obrázek 16: Schéma přípravy komplexu $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	36
Obrázek 17: Schéma přípravy $\text{Na}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]$	39
Obrázek 18: Schéma přípravy vanadylových komplexů.....	39
Obrázek 19: Struktura monokrystalu $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	40
Obrázek 20: IČ a Ramanova spektra pojiva S471 a nátěru S471 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	45
Obrázek 21: IČ a Ramanova spektra pojiva S401 a nátěru S401 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	47
Obrázek 22: IČ a Ramanova spektra pojiva S622 a nátěru S622 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	48
Obrázek 23: IČ a Ramanova spektra pojiva TI870 a nátěru TI870 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	48
Obrázek 24: IČ a Ramanova spektra pojiva TRI841 a nátěru TRI841 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$	48
Obrázek 25: Graf závislosti A_t/A_0 na čase	49
Obrázek 26: Graf závislosti $\ln(100 \cdot A_t/A_0)$ na čase	50

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Klasifikace vzhledu nátěrů.....	37
Tabulka 2: Délky vazeb a vazebné úhly komplexu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$	40
Tabulka 3: Srovnání $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ a $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ v nátěru S471	42
Tabulka 4: Srovnání nátěrů $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ ve vybraných alkydových pryskyřicích	43
Tabulka 5: Parametry IČ a Ramanových spekter S471.....	45
Tabulka 6: Parametry zasychání S471 + $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$	50
Tabulka 7: Vzhled zaschlých alkydových nátěrů.....	60
Tabulka 8: Parametry IČ a Ramanových spekter.....	61

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ATR	attenuated total reflectance = ztlumená celková odrazivost
DMSO	dimethylsulfoxid
EL	ethylinoleát
IČ	infračervená
IT	indukční perioda
MEK	methylethylketon
UV	ultra violet = ultrafialové
VOC	volatile organic compound = těkavá organická látka

ÚVOD

Alkydové pryskyřice jsou formálně nasycené polyestery. Jejich název vznikl v roce 1927 u firmy General Electric ze spojení slov Alcohol + Acid.^[1] V průmyslu nátěrových hmot se používají především modifikované alkydové pryskyřice. Jejich struktura je tvořena většinou dvojfunkční karboxylovou kyselinou, vícefunkčním alkoholem a rostlinným olejem, případně mastnými kyselinami získanými z oleje. Z ekologického hlediska jsou alkydové pryskyřice poměrně atraktivní, protože oleje, které mohou tvořit velkou část alkydu, pocházejí z obnovitelných zdrojů. V současné době se vyrábí velké množství druhů alkydů. Vysokosušivé alkydové pryskyřice obsahují minimum organických rozpouštědel, což z environmentálního hlediska jejich atraktivitu ještě zvyšuje. Zasychání alkydových pryskyřic probíhá autooxidačně. Tento proces je za standardních podmínek pomalý a bez použití aditiv lze alkydy použít pouze pro vypalovací nátěrové hmoty. Aby bylo možné alkydové pryskyřice použít i za standardních podmínek, je nutné proces autooxidace katalyzovat primárními sikativy.

Primární sikativy jsou komplexní sloučeniny přechodných kovů, které katalyzují jednoelektronové procesy. Těchto vlastností se využívá pro rozklad hydroperoxidů, které jsou poměrně stabilními meziprodukty autooxidace. V průmyslu nátěrových hmot jsou nejrozšířenějšími sikativy sloučeniny kobaltu. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je jejich toxicita. V literatuře jsou popsány genotoxické a karcinogenní účinky kobaltnatých sloučenin.^[2] V současné době jsou studovány komplexní sloučeniny na bázi železa, manganu či vanadu.^[3] Na komplexní sloučeniny vanadu je tato diplomová práce zaměřena.

Cílem této diplomové práce je připravit oxovanadičné komplexy s vybranými chelátujícími ligandy a u těchto komplexů dále testovat jejich sikativační aktivitu v různých alkydových pryskyřicích.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Alkydové pryskyřice

Vývoj alkydových pryskyřic započal ve dvacátých letech dvacátého století a od třicátých let dvacátého století jsou alkydové pryskyřice používány primárně jako pojiva v nátěrových hmotách.^[4,5] Alkydové pryskyřice, zkráceně alkydy, jsou formálně nasycené polyestery. Kvůli jejich charakteristickým vlastnostem jsou však alkydy často klasifikovány odděleně od ostatních polyesterů.^[6] Základní dělení alkydových pryskyřic je na jednoduché alkydy a modifikované alkydy.

Jednoduché, (nemodifikované) alkydové pryskyřice jsou polyestery polykarboxylových kyselin a polyalkoholů.^[7] Alespoň jedna složka musí být troj- nebo vícefunkční. Tyto alkydy mají rozvětvenou až zesíťovanou strukturu, ale jsou málo rozpustné ve většině organických rozpouštědel a mají nevyhovující filmotvorné vlastnosti. Existuje velké množství takovýchto alkydů, z nejrůznějších surovin. V praxi se však osvědčilo jen velmi málo typů, prakticky jen pro speciální použití. Podle použití lze tyto jednoduché alkydy rozdělit na:

- 1) bezolejové alkydy, tedy alkydy používané jako modifikující složka laků
- 2) alkydy pro práškové nátěrové hmoty
- 3) alkydy používané jako složky polyuretanů
- 4) alkydy používané jako pojivo do elektroizolačních laků

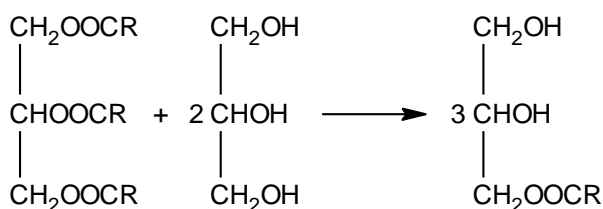
Nemodifikované alkydové pryskyřice mají nedostatečnou rozpustnost v organických rozpouštědlech a nevyhovující filmotvorné vlastnosti, proto se dají jen velmi omezeně použít jako samostatné filmotvorné složky nátěrových systémů. Jednoduché alkydy se tedy modifikují vestavěním monokarboxylové kyseliny do alkydové pryskyřice. Vhodné pro tyto účely jsou mastné kyseliny vysychavých i nevysychavých olejů. Touto úpravou se dosáhne nejen dobré rozpustnosti produktů v běžných rozpouštědlech, ale současně se kombinuje výborná filmotvornost rostlinných olejů a síťovací schopnost alkydů. Modifikované alkydové pryskyřice jsou komplexním systémem různých složek od nízkomolekulárních látek po vysokomolekulární podíly blížící se gelovitému stavu.

1.1.1 Výroba modifikovaných alkydů

Modifikované alkydy se vyrábí dvěma způsoby. První způsob výroby je jednostupňový (z mastných kyselin) a druhý je dvoustupňový, tzv. monoglyceridový způsob výroby.

V jednostupňovém způsobu výroby modifikovaných alkydových pryskyřic spolu reagují dikarboxylová kyselina, polyalkohol a mastné kyseliny (ve vhodném poměru) tak dlouho, dokud se nedosáhne požadované viskozity a čísla kyselosti produktu. Výhodou tohoto procesu je jeho jednoduchost, rychlost a variabilita modifikací alkydů. Nevýhodou však je nutnost použít destilované mastné kyseliny vzniklé štěpením olejů, které jsou dražší než samotné oleje. Navíc musejí být potrubí a zásobníky odolnější proti korozi. Tento způsob je používán především pro výrobu alkydových pryskyřic s krátkou olejovou délkou (vysvětlení termínu olejová délka v kapitole 1.1.2 *Dělení alkydů podle olejové délky*), protože výroba krátkých alkydů dvoustupňovým procesem nese při výrobě riziko zgelovatění násady. Dále se alkydové pryskyřice vyrábí jednostupňovým způsobem v případě, že je použit jiný polyalkohol, než glycerol.

Naproti jednostupňovému způsobu výroby modifikovaných alkydových pryskyřic je způsob dvoustupňový, tzv. monoglyceridový. V prvním stupni (obrázek 1) tohoto procesu probíhá alkoholýza triglyceridu polyalkoholem. Alkoholýza probíhá při teplotách 230 až 260 °C a je urychlována nadbytkem polyalkoholu a přidavkem katalyzátoru. Katalyzátor je nejčastěji oxid olovnatý, oxid vápenatý nebo hydroxid alkalického kovu. Výsledná směs by měla obsahovat co nejvíce monoglyceridů a co nejméně nezreagovaného triglyceridu a polyalkoholu. Tato směs je následně ve druhém stupni esterifikována ftalanhydridem nebo jinou dikarboxylovou kyselinou na alkyd. Voda, vznikající při esterifikaci, je kontinuálně odváděna z reaktoru. Monoglyceridový způsob se používá hlavně pro výrobu alkydových pryskyřic s dlouhou olejovou délkou. Pro výrobu dlouhých alkydů je tento způsob ekonomičtější variantou, než jednostupňový. Vychází se přímo z daného oleje, který je levnější oproti mastným kyselinám z něj získaných.



Obrázek 1: Schéma přípravy monoglyceridu

1.1.2 Dělení alkydů podle olejové délky

Olejová délka alkydu vyjadřuje obsah mastných kyselin nebo modifikujícího oleje. Pro alkydové pryskyřice, vyrobené přímo z olejů, platí vztah pro výpočet olejové délky:^[6]

$$\text{olejová délka} = \frac{\text{hmotnost oleje pro výrobu alkydu} * 100}{\text{hmotnost reaktantů} - \text{hmotnost vzniklé vody}}$$

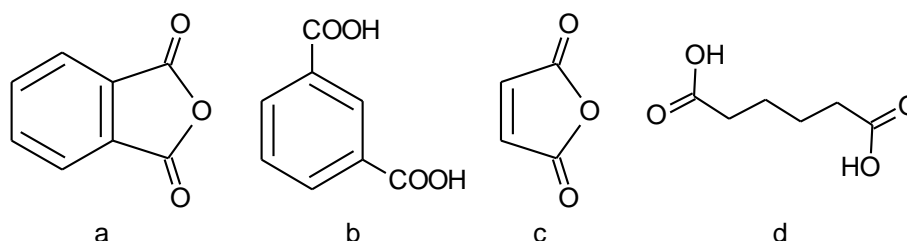
Podle olejové délky se modifikované alkydové pryskyřice dělí na:

- 1) krátké alkydy – obsah oleje pod 40 %
- 2) střední alkydy – obsah oleje 40 – 60 %
- 3) dlouhé alkydy – obsah oleje nad 60 %

1.1.3 Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydů

Polykarboxylové kyseliny

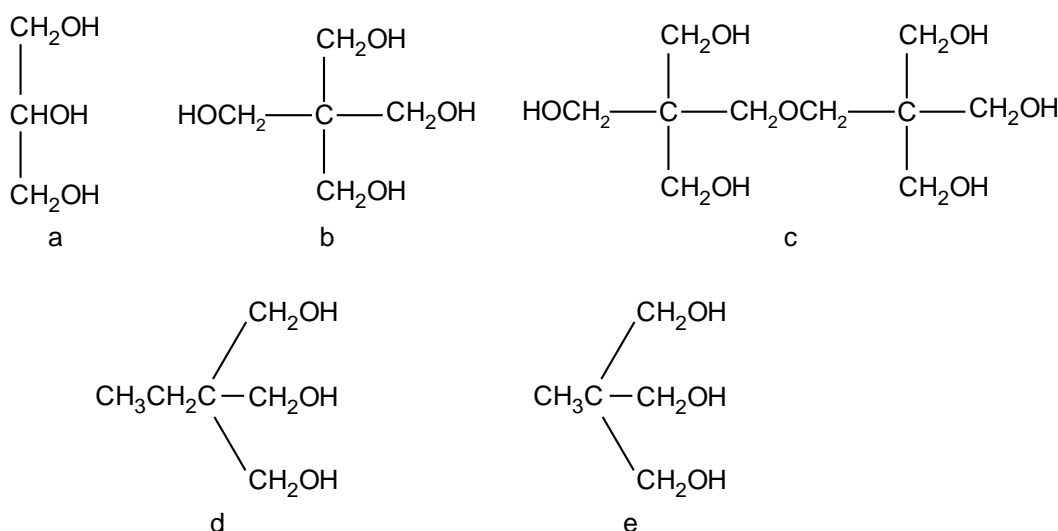
Pro výrobu alkydových pryskyřic má největší význam ftalanhydrid (obrázek 2 a).^[7] V současné době však na významu nabývá i kyselina isoftalová (obrázek 2 b), která je používána ve směsi s ftalanhydridem. Alkydové pryskyřice, vyrobené pouze z ftalanhydridu, mají z prostorového hlediska nelineární molekulové řetězce. Z tohoto důvodu nemají takový stupeň krystalinity, jako alkydové pryskyřice vyrobené ze směsi ftalanhydridu a kyseliny isoftalové. Nízký stupeň krystalinity u nátěrových hmot je žádoucí z důvodu lepších aplikačních vlastností. Alkydové pryskyřice na bázi kyseliny isoftalové mají na druhou stranu vyšší tvrdost i odolnost proti otěru a mají vyšší lesk a lepší barvu. Další používanou surovinou je maleinanhydrid (obrázek 2 c), který je používán jako přísada pro zlepšení prosychání, barvy a tvrdosti. Zástupcem alifatických dikarboxylových kyselin, používaných pro výrobu alkydových pryskyřic, je kyselina adipová (obrázek 2 d). Ta je používána pro výrobu vláčných alkydů a typů určených pro elektroizolační laky.



Obrázek 2: Polykarboxylové kyseliny používané pro výrobu alkydů

Polyalkoholy

Od počátku výroby alkydových pryskyřic je nejdůležitějším polyalkoholem glycerol (obrázek 3 a). Ten dodává alkydovým nátěrům vláčnost a pevnost. Navíc je glycerol levnou a dostupnou surovinou. Má ale pouze tři funkční skupiny, takže pokud je potřeba dosáhnout vyšší hodnoty olejové délky, je nutné zvolit polyalkohol s více funkčními skupinami. Takovým polyalkoholem je např. pentaerythritol (obrázek 3 b). V menším množství se používají ještě dipentaerythritol (obrázek 3 c), trimethylolpropan (obrázek 3 d) a trimethylolethan (obrázek 3 e). Poslední dva jmenované mají lepší snášenlivost s močovinoformaldehydovými a fenolformaldehydovými pryskyřicemi.



Obrázek 3: Polyalkoholy používané pro výrobu alkydů

Oleje a mastné kyseliny

Rozhodující vliv na vlastnosti alkydů, při zachování stejných ostatních faktorů při jejich výrobě, má výběr oleje a jeho kvalita. Mastné kyseliny, obsažené v přírodních olejích, jsou buď nasycené, nebo mají ve svém řetězci jednu či více dvojných vazeb. Přírodní oleje se dělí na:^[1]

- 1) nevysychavé
- 2) polovysychavé
- 3) vysychavé

Nevysychavé oleje mají jodové číslo vyšší než 170. V řetězci mastné kyseliny mají jednu nebo žádnou dvojnou vazbu. Mezi nevysychavé oleje patří např. lněný nebo tungový olej. Polovysychavé oleje mají jodové číslo 100 – 170. Mezi polovysychavé oleje patří např.

sójový nebo slunečnicový olej. Vysychavé oleje mají jodové číslo nižší než 100. V řetězci mastné kyseliny mají dvě a více dvojných vazeb. Řadí se mezi ně např. kokosový, olivový nebo palmový olej. Olejové číslo vyjadřuje množství jodu v gramech, které je zapotřebí k nasycení dvojných vazeb 100 g oleje.^[8]

Tím, že se oleje, respektive jejich mastné kyseliny, zabudují do struktury alkydu, se do určité míry stírá rozdíl mezi vlastnostmi jednotlivých olejů. Například rozdíl rychlosti zasychání lněného a sójového oleje je velký, ale modifikované alkydy na bázi lněného a sójového oleje už rozdíl v rychlosti zasychání nemají tak značný. Molekulová hmotnost modifikovaných alkydů je tak velká, že již nepatrné zesítnění, vlivem vzdušného kyslíku, reaktivních míst mastných kyselin vede ke vzniku gelu.

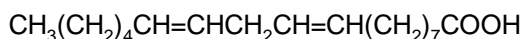
Dříve byl nejpoužívanější olej lněný. Lněný olej obsahuje průměrně 45 % kyseliny linolenové (obrázek 4 a), 24 % kyseliny linolové (obrázek 4 b) a 21 % kyseliny olejové (obrázek 4 c). Kyselina linolenová má však silný sklon ke žloutnutí a tak se dnes dává přednost sójovému oleji, který kyselinu linolenovou neobsahuje. Sójový olej je navíc ekonomičtější variantou. Obsahuje asi 53 % kyseliny linolové a 32 % kyseliny olejové. Je řazen mezi polovysychavé oleje, ale alkydové pryskyřice modifikované tímto olejem zasychají skoro stejně rychle, jako alkydové pryskyřice na bázi lněného oleje.

Pro výrobu vysychavých alkydových pryskyřic se dále používá bavlníkový nebo světlicový olej. Dalším zástupcem je tungový olej, který obsahuje kyselinu eleostearovou (obrázek 4 d). Ten lze však použít pouze ve směsi s méně reaktivními oleji, protože při výrobě hrozí nebezpečí zgelovatění. Pro jeho reaktivitu lze tungový olej používat v čisté formě, slouží např. na nátěry dřeva.

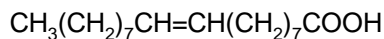
Pro výrobu nevysychavých alkydových pryskyřic, které jsou určeny pro vypalovací nátěrové hmoty, se používají hlavně olej kokosový a palmojádrový. Ricinový olej obsahující převážně kyselinu ricinolejovou (obrázek 4 e) se používá jak pro výrobu nevysychavých alkydů (nedošlo-li při přípravě k dehydrataci), tak i pro výrobu vysychavých alkydových pryskyřic (jestliže dehydratací za vyšších teplot, než 250 °C došlo ke vzniku nenasycených kyselin). Mezi další používané oleje patří olej tallový. Tallový olej není triglyceridem, ale směsí mastných kyselin, hlavně kyseliny linolové a olejové.



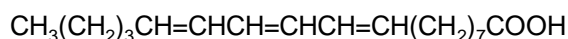
a - kyselina linolenová



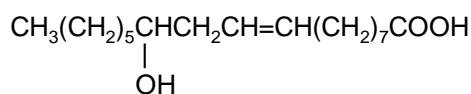
b - kyselina linolová



c - kyselina olejová



d - kyselina eleostearová



e - kyselina ricinolejová

Obrázek 4: Mastné kyseliny obsažené v olejích používaných pro výrobu alkydů

Obnovitelné zemědělské suroviny se v nepotravinářských aplikacích využívají po staletí. Například rostlinné oleje se dříve využívaly pro veřejné osvětlení, mazání a také pro výrobu nátěrových hmot.^[9] Zahájení těžby neobnovitelných minerálních olejů vedlo k trvalému poklesu využívání obnovitelných zdrojů v různých průmyslových oblastech, nejen v průmyslu nátěrových hmot. Pro ilustraci, celkový objem tuků a olejů, používaných při výrobě nátěrových hmot, je nyní méně než třetinový proti roku 1950. Vzhledem k tomu, že celkový objem vyrobených pryskyřic od té doby podstatně vzrostl, snížení podílu produktů na bázi rostlinných olejů je tak ještě výraznější. V posledních několika jednotkách až desítkách let však spotřebitelský a průmyslový zájem o ekologicky šetrnější nátěrové hmoty velmi roste. Tento trend byl podnícen nejen tím, že dodávka fosilních zdrojů je sama o sobě konečná, ale také rostoucím znepokojením v otázkách životního prostředí, jako jsou emise těkavých organických látek (VOC) a recyklace nebo problémy s likvidací odpadu na konci ekonomické životnosti pryskyřic. Kromě toho vývoj na poli nátěrových hmot a základní znalosti fyziky a chemie nátěrových hmot vyřešily některé problémy, které se dříve vyskytovaly u nátěrových systémů na bázi rostlinných olejů.

S výjimkou anhydridu kyseliny ftalové, který má původ v petrochemickém průmyslu, jsou dnes ostatní suroviny použité při výrobě alkydových pryskyřic z biologicky obnovitelných zdrojů.^[5] Původ surovin, spolu s jejich biologickou rozložitelností, činí alkydové pryskyřice z ekologického hlediska velmi zajímavými pojivy. Rozpouštědla, která se používají ke snížení

a úpravě viskozity nátěrového systému, jsou z ekologického hlediska jediným problémem alkydových nátěrů. V uplynulých letech bylo vyvinuto poměrně značné úsilí při navrhování nových vodou ředitelných alkydových emulzí a vysokosušivých alkydových pryskyřic, které mohou sloužit pro nátěrové systémy příznivější životnímu prostředí.

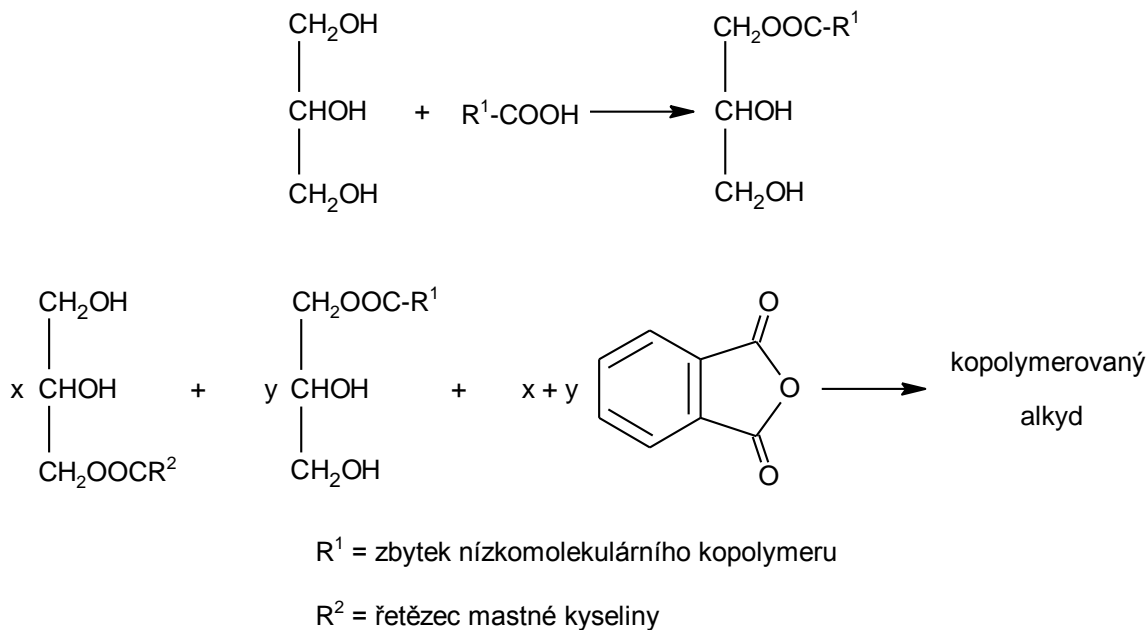
Protože lze předpokládat, že poptávka po biologicky obnovitelných surovinách bude stále vyšší, byly provedeny rozsáhlé výzkumné programy, jakým způsobem efektivněji pěstovat plodiny a uspokojit tak nárůst poptávky a zlepšit stávající produkty.^[10] Programy šlechtění rostlin dokáží zvýšit produktivitu olejnatých plodin jak v kvantitě, tak i v kvalitě pomocí mutací nebo výběrem a rekombinací vhodných fenotypů rostlin.

1.1.4 Speciální alkydy

Speciální typy alkydů vznikly při snaze ještě vylepšit alkydové pryskyřice. V současné době se tak vyrábí zejména kopolymerované alkydové pryskyřice, vyznačující se velmi rychlým zasycháním lakových filmů.^[7] Mají také vysokou tvrdost. Pro kopolymeraci se využívá převážně styren, dále potom vinyltoluen a methylnmethakrylát.

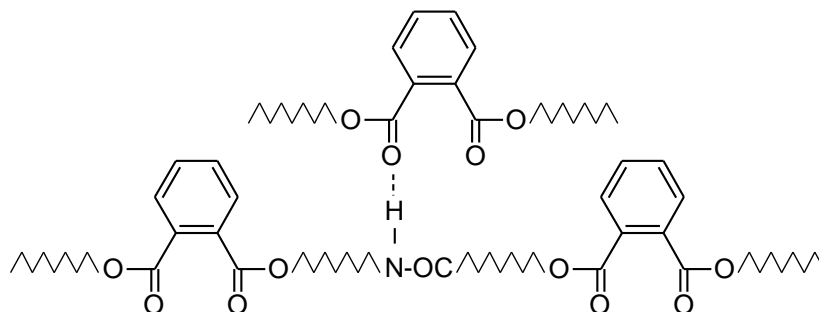
Pro výrobu kopolymerovaných alkydů jsou vyvinuty dva způsoby. První způsob spočívá v tom, že se hotový alkyd, obsahující konjugované mastné kyseliny, kopolymeruje v přítomnosti uhlovodíkových rozpouštědel a vhodných peroxidů za zvýšené teploty.

Druhým způsobem výroby kopolymerované alkydové pryskyřice je zabudování kopolymeru styrenu s malým množstvím jednosytné nenasyčené kyseliny do alkydové molekuly (obrázek 5). Nejprve se připraví nízkomolekulární kopolymer styrenu nebo methylnmethakrylátu s malým množstvím kyseliny methakrylové nebo akrylové. Tento kopolymer se potom naváže pomocí volných karboxylových skupin na hydroxylové skupiny glycerolu a další polyesterifikace probíhá již běžným způsobem.



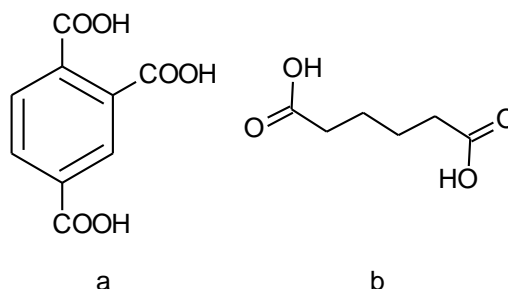
Obrázek 5: Schéma výroby kopolymerovaného alkydu

V posledních letech se na poli nátěrových hmot hojně rozšířily tixotropní nátěrové hmoty, které mícháním přecházejí ze silně viskózní formy do kapalné, a po ukončení mechanického působení se opět vrací jejich viskozita na výchozí hodnotu. Tixotropní nátěrové hmoty mají pro uživatele řadu výhod. Plniva a pigmenty se neusazují, nátěrová hmota neodkapává ze štětce a na svislých plochách nestéká. Tixotropní alkydové pryskyřice se vyrábějí reakcí alkydové pryskyřice s vhodným polyamidem. Přídavek polyamidové pryskyřice je asi 3 až 5 %. Vznik vodíkových vazeb mezi esterovými skupinami alkydu a amidovými skupinami polyamidové pryskyřice vyvolává tixotropní vlastnosti výsledné pryskyřice (obrázek 6).



Obrázek 6: Struktura tixotropní alkydové pryskyřice

Dalším speciálním typem alkydových pryskyřic jsou vodorozpustné alkydy, používané v nátěrových hmotách ředěných vodou. Při výrobě vodorozpustných alkydových pryskyřic je používán ftalanhydrid v kombinaci s maleinanhydridem. Rozpustnosti alkydu ve vodě se dosáhne zakomponováním hydrofilních skupin do struktury. Hydrofilní skupiny se do struktury alkydové pryskyřice dostávají esterifikací, nejčastěji z anhydridu kyseliny trimellitové (obrázek 7 a), kyseliny adipové (obrázek 7 b) a různých diolů.



Obrázek 7: Kyselina trimellitová (a) a kyselina adipová (b)

Při aplikaci se tyto alkydové pryskyřice ředí vodou s přídavkem triethylaminu, který slouží k neutralizaci kyselých skupin a pomocných rozpouštědel mísitelných s vodou. Vodorozpustné alkydové pryskyřice je možné za tepla síťovat na nerozpustný film pomocí močovinoformaldehydových, melaminoformaldehydových nebo fenolformaldehydových pryskyřic, rozpustných ve vodě. Největší využití vodorozpustných alkydových pryskyřic je aplikace buď do nátěrových hmot nanášených elektrochemicky, nebo pro základní nátěry nanášené máčením.

1.1.5 Vlastnosti a použití modifikovaných alkydových pryskyřic

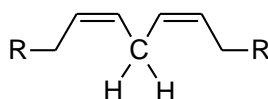
Alkydové pryskyřice jsou vysoce viskózní až polotuhé nažloutlé látky. Mají nízké povrchové napětí, které umožňují jejich aplikaci na nejrůznější substráty.^[11] Slouží k výrobě nátěrových hmot a jsou dodávány buď jako 100%, nebo rozpuštěné v xylenu, či lakovém benzínu.^[7] V lakovém benzínu jsou rozpuštěny alkydové pryskyřice s obsahem oleje více než 50 %, kdežto v xylenu jsou rozpuštěny alkydové pryskyřice s nižší hodnotou olejové délky. Alkydy se dělí na vysychavé, polovysychavé a nevysychavé, podle druhu použitého oleje (viz kapitola 1.1.3 *Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydů*). Vysychavé alkydové pryskyřice tvoří nelepivé tvrdé lakové filmy. Nevysychavé alkydové pryskyřice samostatně filmy nevytváří a tak se pro získání nelepivého tvrdého filmu musejí kombinovat s jinými druhy pojiv, jako jsou například fenolformaldehydové pryskyřice, melaminoformaldehydové

pryskyřice či močovinoformaldehydové pryskyřice. Takto upravené nátěrové hmoty mají využití jako vypalovací barvy a laky. K zesítnění dochází za vyšší teploty.

1.1.6 Zasychání alkydových pryskyřic

Zasychání nátěrů na bázi alkydových pryskyřic, které jsou v surovém stavu viskózními kapalinami, probíhá dvěma základními procesy, a to fyzikálním a chemickým zasycháním. V prvním kroku dochází k zasychání alkydových nátěrových systémů fyzikálně. Při tomto procesu dojde k odpaření těkavých složek nátěrového systému, tedy rozpouštědel, případně dalších těkavých látek, např. aditiv. Po fyzikálním zasychání následuje proces autooxidace (chemické zasychání). Autooxidace je řada radikálových reakcí, které probíhají na dvojných vazbách modifikujících mastných kyselin. Tento složitý proces je možné monitorovat pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v reálném čase.^[12]

Rychlost zasychání alkydových pryskyřic je závislá jednak na počtu dvojných vazeb, a jednak na vzájemném postavení dvojných vazeb v řetězci. Záleží na tom, zda se jedná o izolované dvojně vazby, nebo zda jde o konjugovaný systém dvojných vazeb, protože mechanismus vzniku peroxidů je odlišný. Na izolovaných dvojných vazbách se tvoří hlavně hydroperoxydy, u konjugovaného systému zase vznikají primárně cyklické peroxydy.^[3,13] Vysoká náchylnost nekonjugovaného systému dvojných vazeb polynenasycených mastných kyselin k autooxidaci je zapříčiněna přítomností reaktivních vodíkových atomů na methylenové skupině obklopené dvojnými vazbami (obrázek 8). Hodnota disociační energie této vazby je pouhých 75 kcal/mol.^[14,15] Pro porovnání, hodnota disociační energie vazby methylenové skupiny obklopené jednou dvojnou vazbou činí 88 kcal/mol a hodnota disociační energie vazby methylenové skupiny obklopené jednoduchými vazbami je 101 kcal/mol.

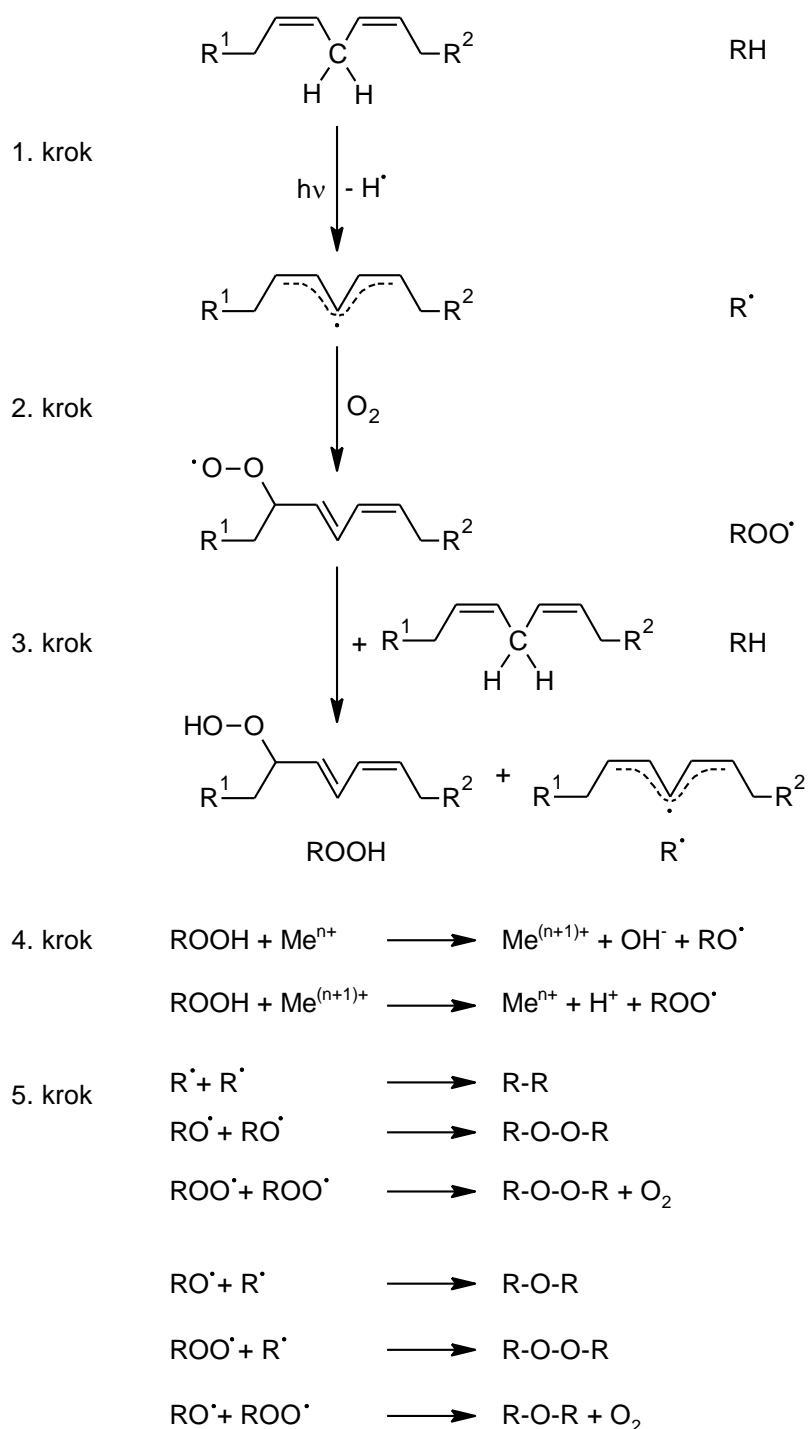


Obrázek 8: Reaktivní vodíkové atomy na methylenové skupině obklopené dvojnými vazbami

Mechanismus autooxidačního zasychání alkydových pryskyřic

Autooxidace je radikálový proces, který se skládá z několika kroků. Na obrázku 9 je zjednodušené schéma celého autooxidačního zasychání alkydové pryskyřice, která je modifikována mastnými kyselinami s izolovanými dvojnými vazbami.^[16,17] Methylenová

skupina, obklopená z obou stran dvojnou vazbou, nese nejreaktivnější vodíkové atomy. Přes tyto atomy vodíku dochází v prvním kroku k aktivaci molekuly alkydu (RH). Buď pomocí UV záření, tepelně, či za přítomnosti oxidačně-redukčního kovového iniciátoru, tzv. sikativu, se odštěpí jeden vodík z této methylenové skupiny a dojde tak k vytvoření radikálu (R·). Ten je stabilizován delokalizací dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny.



Obrázek 9: Schéma zjednodušeného mechanismu autooxidace

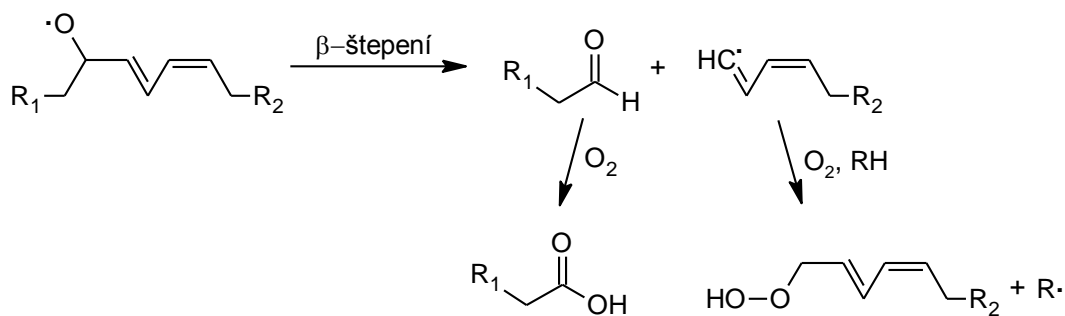
Stabilizovaný radikál ($R\cdot$), vytvořený v prvním kroku, okamžitě reaguje ve druhém kroku s molekulami vzdušného kyslíku a dochází tak k vytvoření peroxylového radikálu ($ROO\cdot$). Zároveň dochází ke vzniku konjugovaného systému dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny, protože ten je energeticky nejvýhodnější. Vzniklý peroxylový radikál ($ROO\cdot$) může reagovat s další molekulou alkydu (RH) a dochází k řetězové reakci. V pozdějších fázích autooxidace naopak dochází k ukončení radikálového procesu rekombinací přítomných radikálů.

Ve třetím kroku tedy peroxylový radikál ($ROO\cdot$) reaguje s dalším řetězcem nenasycené mastné kyseliny (RH), z níž opět vytrhne vodík z methylenové skupiny obklopené z obou stran dvojnými vazbami. Odtržený vodíkový radikál ($H\cdot$) z této methylenové skupiny reaguje s peroxylovým radikálem ($ROO\cdot$) za vzniku hydroperoxidu ($ROOH$). Tato reakce je relativně pomalá a určuje rychlost vzniku hydroperoxidů ($ROOH$). Nově vzniklý radikál ($R\cdot$) z napadeného řetězce může opět reagovat se vzdušným kyslíkem a proces se opakuje podle druhého kroku.

Čtvrtý krok autooxidace se týká vzniklých hydroperoxidů ($ROOH$). Hydroperoxidy jsou sice nestabilní látky, ale jejich rozpad je relativně pomalý. Rozpad lze urychlit katalyzováním kovovými oxidačně-redukčními látkami. Hydroperoxidy ($ROOH$) se rozpadají na alkoxylové ($RO\cdot$) a peroxylové radikály ($ROO\cdot$).

V pátém kroku autooxidace dochází k terminaci radikálového procesu. Všechny radikály, vzniklé v průběhu autooxidace, se navzájem rekombinují za vzniku kovalentní vazby $C-C$, etherové vazby $C-O-C$ nebo peroxidové vazby $C-O-O-C$.^[18] Vzniká zpolymerizovaná trojrozměrná síť zaschlé alkydové pryskyřice.

Alkoxylové radikály ($RO\cdot$) mohou podlehnout tzv. β -štěpení, kdy výsledkem je vznik těkavých či netěkavých nízkomolekulárních látek, které obsahují kyslík, např. aldehydy nebo karboxylové kyseliny, viz schéma na obrázku 10.^[19]



Obrázek 10: Schéma β -štěpení

1.1.7 Zasychání vysokosušivých alkydových pryskyřic

Trend snižování množství emisí těkavých organických látek (VOC) do ovzduší se týká i alkydových nátěrových hmot. Jedním ze způsobů, jak snížit toto množství, je použití vody místo organických rozpouštědel.^[20] Ačkoli vodou ředitelné alkydové emulze mají stále větší zastoupení na trhu, nemohou se rovnat jedinečným vlastnostem rozpouštědlových alkydových nátěrů z hlediska jejich slévavosti a vyrovnání povrchu. Dalším způsobem, jak snížit emise těkavých organických látek (VOC), je snížit obsah rozpouštědel v nátěrovém systému. Tento přístup vedl k rozšíření vysokosušivých alkydových nátěrových hmot, které se vyznačují vysokým leskem a vynikající slévavostí, srovnatelnou s běžnými nátěrovými hmotami. Tyto vlastnosti jsou získány použitím alkydů s nízkou viskozitou a zvýšenou reaktivitou. Nízká viskozita je dosažena hlavně nižší molekulovou hmotností, než ředěním, jako u běžných nátěrů. Je zřejmé, že proces zasychání nyní závisí převážně na autooxidaci a v mnohem menším rozsahu na fyzikálním zasychání. Proto je nutné nastartovat autooxidaci zvýšenou reaktivitou, aby bylo dosaženo konvenčních vlastností filmu. Po odpaření malého množství rozpouštědla přítomného ve vysokosušivých nátěrových hmotách, zůstává zbarvený film, který má stále nízkou viskozitu. To je v kontrastu s běžnými rozpouštědlovými nátěrovými hmotami, jejichž povrch je po odpaření rozpouštědel zavadlý. V důsledku toho je první fáze zasychání za podmínek okolního prostředí pro vysokosušivé alkydy poněkud pomalejší, zejména při nižších teplotách. Tato skutečnost musí být považována za inherentní vlastnost vysokosušivých alkydů.

Po výzkumu relevantních modelových sloučenin bylo zjištěno, že singletový kyslík může reagovat s nenasyceným systémem za vzniku hydroperoxidů. Vzhledem k tomu, že hydroperoxy jsou nezbytné pro zasychání, je třeba zvýšit tvorbu singletového kyslíku. Toho lze dosáhnout přidáním barviv, např. methylenové modře nebo bengálské růže. Tato barviva fungují jako fotosenzitizéry, které přeměňují kyslík ze standardního stavu na jeho reaktivnější excitovanou singletovou formu. Tento efekt je nejvýraznější při nižších teplotách (10 °C). Výsledkem je, že zasychání vysokosušivých alkydových nátěrů je srovnatelné s běžnými produkty. Barevný odstín získaný zavedením fotosenzitizérových barviv přestává být patrný asi po šesti dnech, pravděpodobně kvůli fotooxidačnímu zblednutí.

1.2 Sikativy

Přirozená doba sušení nátěrů na bázi alkydových pryskyřic by byla týdny či dokonce měsíce, což není z praktického hlediska žádoucí. Proces autooxidace může být urychlen

dvěma způsoby. Prvním způsobem je zvýšení teploty. Toho je využíváno u vypalovacích laků. Pokud zvýšení teploty není možné a je třeba urychlit zasychání za standardní teploty, je druhou možností přidání katalyzátoru, tzv. sikativu.^[11] Obecně jsou sikativy komplexní sloučeniny kovu s organickými ligandy. Sikativy musejí být dobře rozpustné v systému, do kterého jsou přidávány, a který mají katalyzovat. Aktivní látkou v molekule sikativu je kationt kovu. Aniont v molekule sikativu slouží pouze k rozpuštění sikativu v systému.^[3]

1.2.1 Dělení sikativů

Sikativy se v zásadě rozdělují do třech hlavních skupin, podle aktivity kovového kationtu, který je v molekule sikativu obsažen. Dělí se na:

- primární sikativy, též zvané jako povrchové sikativy
- sekundární sikativy, též zvané jako hloubkové sikativy
- terciární sikativy, též zvané jako pomocné sikativy.

Primární sikativy jsou označovány jako povrchové sikativy, protože vyvolávají zasychání nátěrového filmu od povrchu do nitra. Sekundární sikativy jsou označovány jako hloubkové sikativy, protože umožňují zesítnění do hloubky nátěrového filmu. Používají se v kombinaci s primárními sikativy, protože samy nemají vliv na oxidačně-redukční děje při zasychání. Terciární sikativy se uplatňují převážně pro podporu příjmu kyslíku při autooxidačních reakcích.

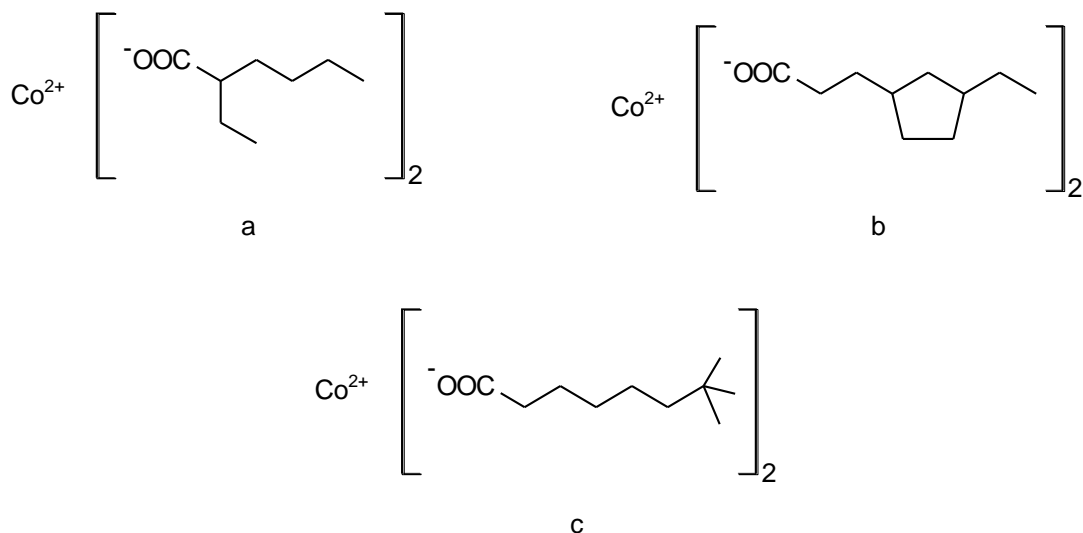
1.2.2 Primární sikativy

Primárním sikativem je komplexní sloučenina přechodného kovu, který je stabilní ve více oxidačních stavech. Mezi primární sikativy jsou tak řazeny sloučeniny na bázi kobaltu, manganu, vanadu, ceru a železa. Primární sikativy urychlují rozpad hydroperoxidů a tím pádem urychlují autooxidaci. Mohou však autooxidaci i samy iniciovat. Pokud jsou hydroperoxydy v alkydovém nátěrovém systému již obsaženy, jsou primárním sikativem rozloženy a není tak potřeba UV záření k jejich rozkladu.

Sikativy na bázi kobaltu

Největší zastoupení mezi primárními sikativy mají komplexní sloučeniny na bázi kobaltu. Kobalt vykazuje spolehlivou sikativační aktivitu. Použití sikativů na bázi kobaltu vede k vysoce zesítněným a tvrdým filmům. Při použití samotného kobaltového sikativu, nebo jeho

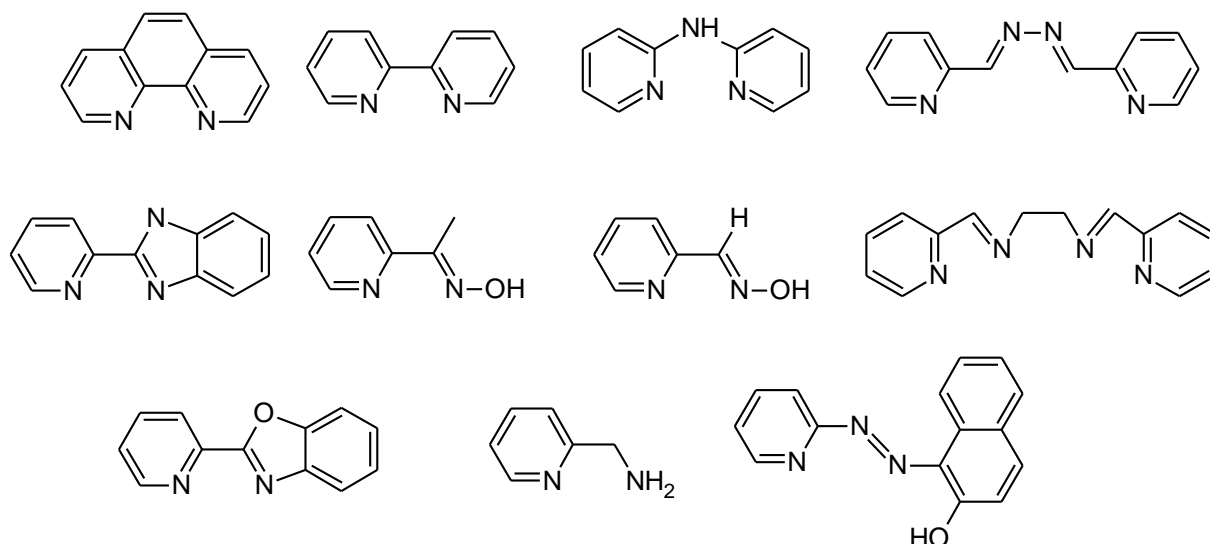
vysoké koncentrace, se na povrchu nátěru vytvoří zaschlý škraloup, který brání dobrému přístupu dalšího kyslíku a brání tak kvalitnímu prosychání v celém objemu nátěru.^[3] Důsledkem je zvrásnění povrchu, protože dojde k objemové kontrakci zaschlého škraloupu na povrchu na nezaschlé spodní vrstvě nátěru. Tento problém je obvykle řešen kombinací sikativu na bázi kobaltu se sikativem na bázi jiného kovu, např. manganu. Podle některých environmentálních studií sloučeniny kobaltu naznačují potenciální genotoxicitu a karcinogenitu. Musejí se proto hledat alternativy.^[11,21] Nejběžnějším sikativem na bázi kobaltu je 2-ethylhexanoát kobaltnatý, komerčním názvem Co-Nuodex (obrázek 11 a). Jeho ligandy umožňují výbornou rozpustnost v alkydových pryskyřicích.^[8] Dalším typem sikativu na bázi kobaltu je naftenát kobaltnatý (obrázek 11 b) či neodekanoát kobaltnatý (obrázek 11c).^[19]



Obrázek 11: Primární sikativy na bázi kobaltu

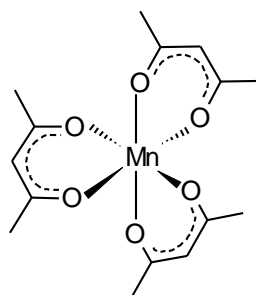
Sikativy na bázi manganu

Dalšími významnými zástupci primárních sikativů jsou komplexní sloučeniny na bázi manganu. Sikativy na bázi manganu mají nižší účinnost zasychání, než sikativy na bázi kobaltu, nicméně v současné době jsou nejrozšířenější alternativou kobaltnatých sikativů. Karboxyláty manganu jsou použitelné kvůli jejich tmavě hnědé barvě pouze omezeně. Lze je použít pouze do tmavých silně pigmentovaných barev, v bezbarvých lacích je jejich použití nemožné. Aktivitu karboxylátů manganu lze zlepšit zakomponováním bipyridinových^[21], či jiných dusíkatých chelátujících ligandů do komplexu (obrázek 12).^[14]



Obrázek 12: Dusíkaté chelátující ligandy

Jiným studovaným sikativem na bázi manganu je acetylacetonátový komplex manganu $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$. Jeho struktura je uvedena na obrázku 13. Aktivita tohoto komplexu byla porovnávána se dvěma komerčními sikativy, a to 2-ethylhexanoátem kobaltnatým a 2-ethylhexanoátem manganatým.^[22] Zároveň byl zkoumán vliv přídavku bipyridinu k $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$. V porovnání s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým a 2-ethylhexanoátem manganatým, vykazoval $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ lepší aktivitu. Zesilující vliv bipyridinu nebyl patrný.



Obrázek 13: Komplex $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

Sikativy na bázi železa

Dalšími významnými zástupci primárních sikativů jsou komplexní sloučeniny na bázi železa. První studovanou skupinou jsou karboxyláty železa. Ty vykazovaly špatnou aktivitu při standardní teplotě. Navíc se vyskytoval problém se zabarvením čirých laků.^[23] Další vývoj byl zaměřen na sloučeniny na bázi ferrocenu. Ferrocen a jeho deriváty vykazovaly kratší indukční periodu zasychání a výraznější nárůst tvrdosti nátěrového filmu, v porovnání s komerčním sikativem na bázi kobaltu.^[24] Dále byla provedena studie reaktivity komplexní sloučeniny železa s bispidonovými ligandy.^[25] Bispidon je pentadentátní ligand, obsahující

5 dusíkových atomů, který výrazně mění oxidačně-redukční vlastnosti železa. Byla pozorována podobná reaktivita, vzhledem ke karboxylátům kobaltu, ale komplex železa s bispidonem fungoval srovnatelně již při nižších koncentracích v nátěru.

Sikativy na bázi vanadu

Jinými zástupci mezi primárními sikativy jsou komplexní sloučeniny na bázi vanadu. Byla provedena studie na sikativační aktivitu 2-ethylhexanoátu vanadylu.^[26] Série experimentů prokázala vynikající aktivitu vůči rozpouštědlovým alkydovým pryskyřicím různé olejové délky, při výrazně nižší koncentraci kovu, než je optimální koncentrace komerčního 2-ethylhexanoátu kobaltnatého. Pro komplexy, připravené v rámci této diplomové práce, dosud odborné studie nejsou.

1.2.3 Sekundární sikativy

Sekundární sikativy, označovány také jako hloubkové sikativy, nemají samy o sobě vliv na oxidačně-redukční procesy. Při zasychání umožňují zesítnění do hloubky nátěrového filmu a výrazně zlepšují prosychání nátěrového filmu. Používají se v kombinaci s primárními sikativy, zvyšují jejich aktivitu a slouží jako kokatalyzátory Lewisovy kyseliny.^[3] Mezi sekundární sikativy se řadí karboxyláty na bázi olova, zirkonia, neodymu, bizmutu, stroncia, lanthanu, hliníku a barya. Některé z nich, zejména karboxyláty olova, se již nepoužívají, kvůli jejich podezření na toxicitu a legislativnímu zákazu používání.

1.2.4 Terciární sikativy

Terciární sikativy mají podobnou funkci jako sekundární sikativy. Mají za úkol zlepšit vlastnosti primárních sikativů při zasychání. Zrychlují difuzi kyslíku do nátěrového filmu a zabraňují deaktivaci primárních sikativů. Mezi terciární sikativy se řadí karboxyláty draslíku, zinku, vápníku a lithia.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Diethylether p.a.; b.v. 35 °C; PENTA

Di-*n*-butylamin 99%; b.v. 159 °C; ACROS Organics

Dichlormethan p.a.; b.v. 40 °C; PENTA

Dimethylsulfoxid p.a.; b.v. 189 °C; Fluka, molekulové síto N4

Hexan p.a.; b.v. 68 °C; PENTA

Hydroxid sodný; M_r 39,997; INCHEMA

CHS-ALKYD **S401** X 60; Spolchemie a.s.; 40 % olejová délka; číslo kyselosti 7 mg(KOH)/g; obsah sušiny 60,17 %

CHS-ALKYD **S471** X 60; Spolchemie a.s.; 47 % olejová délka; číslo kyselosti 6 mg(KOH)/g; obsah sušiny 59,25 %

CHS-ALKYD **S622** N 60; Spolchemie a.s.; 62 % olejová délka; číslo kyselosti 7 mg(KOH)/g; obsah sušiny 59,41 %

CHS-ALKYD **TI870**; Spolchemie a.s.; 87 % olejová délka; číslo kyselosti 7 mg(KOH)/g; obsah sušiny 98,92 %

CHS-ALKYD **TRI841**; Spolchemie a.s. 84 % olejová délka; číslo kyselosti 10 mg(KOH)/g; obsah sušiny 98,88 %

Methanol p.a.; b.v. 65 °C; lach:ner

3-methoxy-butan-1-ol 99%; b.v. 161 °C; ACROS Organics

N,N-diethyldithiokarbamát sodný; M_r 171,31; SIGMA-ALDRICH

Peroxid vodíku 30%; b.v. 106 °C; PENTA

Síran vanadylu pentahydrát; M_r 253,08; fisher scientific

Sírouhlík 99,9%; M_r 76,13; ACROS Organics

Voda; b.v. 100 °C; demineralizovaná, deoxygenovaná

Všechny syntézy a úpravy rozpouštědel byly prováděny pomocí techniky Schlenkových baněk pod inertní atmosférou dusíku na vakuové lince vakuum-inert. Diethylether, dichlormethan a hexan byly před použitím zbaveny vody na sušící lince Pure Solv MD7.

2.2 Analytické metody

2.2.1 IČ spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda založená na měření energie infračerveného záření absorbovaného vibracemi molekuly. Je vhodná ke zkoumání pevných, kapalných i plynných vzorků.^[27] Infračervená spektroskopie má více uspořádání. Při transmisním uspořádání se infračervená spektra získávají po průchodu záření celým vzorkem. V případě měření na ATR krystalu se infračervená spektra získávají pouze z tenké vrstvy vzorku na rozhraní krystal – vzorek. Infračervené záření vstupuje na toto rozhraní pod tupým úhlem a většina se odráží. Protože mají krystal a vzorek odlišný index lomu, tak malá část záření přes rozhraní projde až do vzorku. Pronikne do vrstvy řádu mikrometrů (záleží na vlnové délce infračerveného záření), kde se odrazí a toto odražené záření má nižší energii. Pro všechny druhy uspořádání infračervené spektroskopie platí, že jednotlivé vibrace absorbují záření při určité vlnové délce. Hodnoty vlnočtů jsou pro jednotlivé vibrace unikátní a jsou tabelované.

Infračervená spektra kinetiky zasychání alkydu v této práci byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet iS50, v transmisním uspořádání a na ATR krystalu. Měření na diamantovém ATR krystalu probíhalo za konstantních podmínek (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %) a v transmisním uspořádání probíhalo měření na křemíkové destičce za konstantních podmínek (teplota 29 ± 2 °C a relativní vlhkost 20 ± 5 %).

2.2.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je analytická metoda patřící mezi vibrační spektroskopie. Je komplementární s IČ spektroskopií.^[28] Přestože některé vibrace molekuly mohou být pozorovány jak v IČ, tak v Ramanově spektroskopii, tyto metody jsou od sebe odlišné. Zatímco u infračervené spektroskopie intenzita pásu závisí na velikosti změny dipólového momentu, tak intenzita pásu v Ramanově spektroskopii závisí na polarizovatelnosti molekuly.

Spektra v této práci byla měřena na přístroji Nicolet iS50 s nástavcem pro měření Ramanových spekter. Analyzované samotné čerstvé pojivo i nátěr pojiva s přídavkem daného sikařinu v nejnižší koncentraci kovu byly měřeny za konstantních podmínek (teplota 29 ± 2 °C a relativní vlhkost 20 ± 5 %).

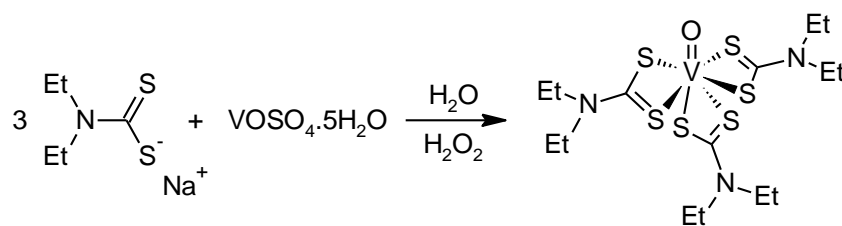
2.2.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je analytická metoda, díky které lze získat 3D obraz vzorku na atomární úrovni. Jedná-li se o rentgenovou difrakční analýzu monokrystalu, získává se informace přímo o jeho struktuře. Dále se využívá tato metoda k určení koordinačního čísla komplexní sloučeniny, k určení geometrie, ke zjištění vazebných parametrů, jimiž jsou délka a úhel vazby, případně k zaznamenání neobvyklých meziatomových nebo intermolekulárních spojení.^[29]

Rentgenová struktura $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ byla získána pomocí difraktometru Nonius KappaCCD, vybaveného detektorem Bruker APEX-II CCD. Vlnová délka monochromatizovaného rentgenového záření byla 0,71073 Å a měření probíhalo při teplotě 150 K.

2.3 Příprava $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$

Do Schlenkovy baňky opatřené míchadlem byl navážen 1,00 g (4,0 mmol) komerčního $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a rozpuštěn v malém množství degasované H_2O . Do druhé Schlenkovy baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 2,67 g (11,9 mmol) komerčního $\text{Na}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]$ a rozpuštěn v malém množství degasované H_2O . Do roztoku VOSO_4 bylo přidáno 0,8 ml 30% H_2O_2 . Barva roztoku VOSO_4 přešla z modré barvy přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl po kapkách přidán k roztoku $\text{Na}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]$. V průběhu přikapávání se začala tvořit jemná hnědá sraženina a obsah se mírně zahříval. Po přikapání veškerého roztoku VOSO_4 byla suspenze ponechána sedimentaci a následně byl zbylý roztok nad sraženinou oddekantován. Suspenze byla 3x promyta degasovanou H_2O . Barva sraženiny postupně zesvětlala. Pod vakuem byl odpařen zbytek promývací vody. Po vysušení byla sraženina pod inertem rozpuštěna v sušeném CH_2Cl_2 , roztok byl zfiltrován přes skelnou vatu a následně byl roztok přesrážen přidáním degasovaného hexanu pod inertem. Po usazení produktu bylo oddekantováno rozpouštědlo a výsledný produkt byl dosušen pod vakuem. Takto připravený prášek $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ má hnědočervenou barvu. Bylo získáno 0,91 g (1,8 mmol, 44,8 %) produktu. Schéma přípravy je na obrázku 14.



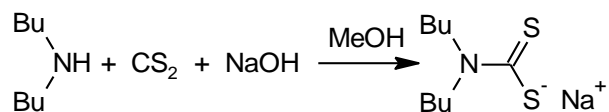
Obrázek 14: Schéma přípravy [(Et₂NCS₂)₃VO]

Komplex [(Et₂NCS₂)₃VO] byl pod inertní atmosférou rozpuštěn v degasovaném CH₂Cl₂, čímž vznikl nasycený roztok. Ten byl pod inertem převeden do úzké Schlenkovy baňky, naředěn degasovaným CH₂Cl₂ na poloviční koncentraci a převrstven degasovaným hexanem. Po 3 dnech byly získány monokrystaly, vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu. Monokrystaly byly následně ještě promyty hexanem.

2.4 Příprava [(Bu₂NCS₂)₃VO]

2.4.1 Příprava ligandu Na[Bu₂NCS₂]

Do Schlenkovy baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 0,53 g (13,3 mmol) NaOH. Za míchání a na ledové lázni bylo přidáno 2,3 ml (13,3 mmol) dibutylaminu a cca 20 ml degasovaného MeOH. Po 20 minutách bylo přidáno 0,8 ml CS₂ a směs byla ponechána 10 minut na ledové lázni. Poté byla směs ponechána 24 hodin při laboratorní teplotě. Vzniklý dithiokarbamát nebyl z roztoku izolován, byl ihned spotřebován pro reakci na příslušný dithiokarbamát vanadylu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 15.

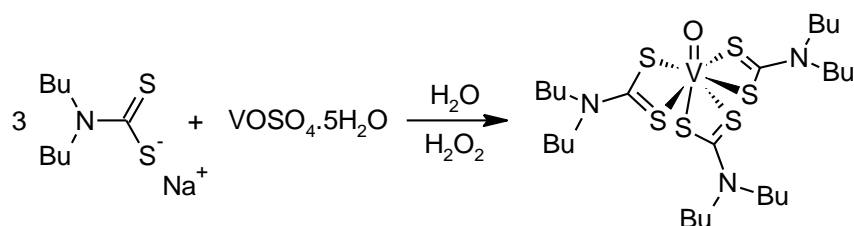


Obrázek 15: Schéma přípravy ligandu Na[Bu₂NCS₂]

2.4.2 Příprava komplexu [(Bu₂NCS₂)₃VO]

Do Schlenkovy baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 1,12 g (4,4 mmol) komerčního VOSO₄·5H₂O a rozpuštěno ve 20 ml degasované H₂O. Do roztoku VOSO₄ bylo pod inertem přidáno 0,9 ml 30% H₂O₂. Barva roztoku VOSO₄ přešla z modré barvy přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl po kapkách a za stálého

chlazení přidán k roztoku připraveného ligandu $\text{Na}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]$. V průběhu přikapávání se nejprve začala vytvářet jemná žlutá sraženina, která časem zhnědla. Vzniklá sraženina byla promývána degasovanou H_2O , oddekantována a vysušena pod vakuem. Surový produkt byl rozpuštěn v degasovaném CH_2Cl_2 , roztok byl zfiltrován přes filtrační kanylu a následně opět vysušen pod vakuem. Surový produkt byl rozpuštěn v cca 10 ml diethyletheru a za chlazení ledovou lázní byl následně roztok přesrážen degasovaným hexanem. Vzniklý jemný oranžový prášek byl oddekantován, promyt degasovaným hexanem a vysušen pod vakuem. Bylo získáno 1,16 g (1,7 mmol, 38,5 %) produktu. Schéma přípravy je na obrázku 16.



Obrázek 16: Schéma přípravy komplexu $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$

2.5 Příprava a charakterizace nátěrových filmů

2.5.1 Příprava nátěrů

Sikativační aktivita připravených komplexů $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ a $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ byla studována v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03; 0,01 a 0,005 % hm. vanadu na sušinu alkydové pryskyřice. Sikativační aktivita byla zkoumána v alkydových pryskyřicích **S401**, **S471**, **S622**, **TI870** a **TRI841**. K měření doby zasychání nátěrového filmu, podle normy ASTM D5895, a k měření relativní tvrdosti nátěrového filmu, podle normy ISO 1522, byl vzorek připraven následujícím způsobem:

- navážení daného komplexu do lékovky, s přesností na desetiny mg, v navážce odpovídající příslušné koncentraci kovu v 5 g alkydu
- přidání rozpouštědel mikropipetou, s přesností na jednotky μl , v množství 70 μl DMSO a 30 μl 3-methoxybutanolu – toto množství odpovídá navážce 5 g alkydu
- přidání 5 g dané alkydové pryskyřice, s přesností na jednotky mg
- v případě vysokosušivých alkydů přidání dearomatizovaného benzínu s přesností na jednotky mg, v navážce 0,4200 g (pro **TI870**) a 0,4177 g (pro **TRI 841**) – toto množství odpovídá 5 g alkydu

2.5.2 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů pomocí hrotu

Stanovení doby zasychání nátěrového filmu bylo provedeno podle normy ASTM D5895. Nátěrové filmy byly připraveny podle postupu uvedeného v předchozí kapitole 2.5.1 *Příprava nátěrů* a nanoseny pravítkem s výškou štěrbinu 76 μm na předem očištěná a odmaštěná skla o rozměrech 305 x 25 mm. Vzorokly byly měřeny na přístroji BYK drying recorder po dobu 24 hodin za konstantních podmínek (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %).

2.5.3 Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů

Stanovení relativní tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno podle normy ISO 1522. Měření probíhalo na kyvadle typu Persoz, kde se měří doba útlumu kyvadla z amplitudy 12 ° na amplitudu 4 °. Nátěrové filmy byly připraveny podle postupu uvedeného v předchozí kapitole 2.5.1 *Příprava nátěrů* a nanoseny pravítkem s výškou štěrbinu 150 μm , respektive 90 μm v případě vysokosušinných alkydů, na předem očištěná a odmaštěná skla o rozměrech 100 x 200 mm. Tvrdost nátěrového filmu byla sledována po dobu 100 dní za konstantních podmínek (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %).

2.5.4 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů

U nátěrů zaschlých více než 100 dní byl hodnocen zákal, bubliny, částice a povrch dle následující tabulky 1.

Tabulka 1: Klasifikace vzhledu nátěrů

Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
Z ₁ – bez zákalu	B ₁ – bez bublin	C ₁ – žádné částice	P ₁ – hladký slitý
Z ₂ – slabý zákal	B ₂ – ojedinělé bubliny	C ₂ – 3 částice na ploše 1 cm ²	P ₂ – stopy po štětci
Z ₃ – silný zákal	B ₃ – bubliny v celé ploše	C ₃ – 10 částic na ploše 1 cm ²	P ₃ – dolíčky, krátery, pomerančová kůra
Z ₄ – zbledení		C ₄ – více částic	

2.5.5 Měření IČ a Ramanových spekter nátěrových filmů

Pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie byly charakterizovány samotné čerstvé alkydové pryskyřice. V případě rozpouštědlových alkydů **S401**, **S471** a **S622** byla nechána 30 minut

odpařovat rozpouštědla při laboratorní teplotě, aby dále nijak neovlivňovala spektra samotných pryskyřic.

Dále byla měřena IČ a Ramanova spektra nátěrů [(Bu₂NCS₂)₃VO] v alkydových pryskyřicích (**S401**, **S471**, **S622**, **TI870** a **TRI841**). Nátěry byly zaschlé více než 100 dní. Byl měřen vždy nátěr s nejnižší koncentrací sikativu v dané koncentrační řadě.

IČ spektra byla měřena pomocí ATR krystalu za konstantních podmínek (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %). Měření probíhalo v rozmezí 4000 – 400 cm⁻¹ ± 1 cm⁻¹. Ramanova spektra byla měřena také za konstantních podmínek (teplota 29 ± 2 °C a relativní vlhkost 20 ± 5 %). Měření probíhalo v rozmezí 3500 – 200 cm⁻¹ ± 2 cm⁻¹.

2.6 Studium kinetiky autooxidace

Pomocí IČ spektroskopie byla studována kinetika zasychání alkydové pryskyřice **S471** ve směsi s [(Bu₂NCS₂)₃VO] v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03; 0,01 a 0,005 % hm. vanadu na sušinu alkydu. Měření probíhalo jednak na ATR krystalu a jednak v transmisním uspořádání IČ spektrometru. Byla sledována závislost A/A₀ v závislosti na čase a závislost ln(100*A/A₀) na čase. V oblasti 3017 – 2995 cm⁻¹ byly hodnoty zintegrovány. Z grafu s logaritmickou závislostí byla získána hodnota rychlostní konstanty k_{CHmax} jako směrnice přímky v lineární oblasti. Z grafu s nelogaritmickou závislostí byly získány hodnoty indukční periody (IT) a poločasu autooxidace (T_{1/2}).

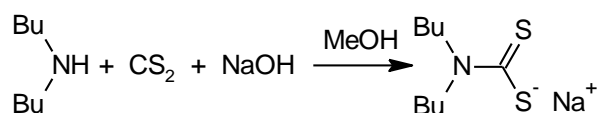
Pro měření kinetiky zasychání na ATR krystalu byl vždy připraven nátěr alkydu v dané koncentraci sikativu a natřen pravítkem se štěrbinou 25 μm. Měření probíhalo za konstantních podmínek (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %) po dobu 20 hodin v intervalu 5 minut.

Pro měření kinetiky zasychání v transmisním uspořádání byl vždy připraven nátěr alkydu v dané koncentraci sikativu a natřen pravítkem se štěrbinou 100 μm. Měření probíhalo za konstantních podmínek (teplota 29 ± 2 °C a relativní vlhkost 20 ± 5 %) po dobu 20 hodin v intervalu 5 minut.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

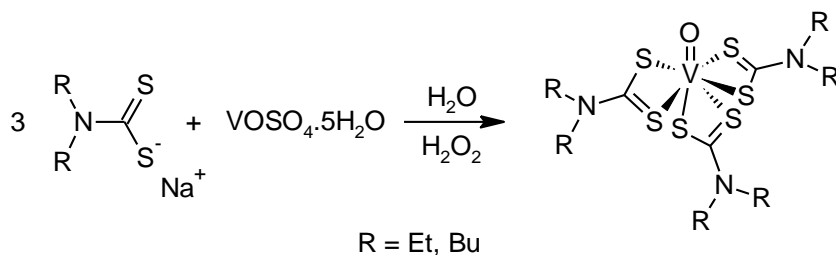
3.1 Příprava vanadylových komplexů

Vanadylové komplexy $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ a $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$, popsané v této diplomové práci, byly připraveny podle modifikovaného postupu z literatury.^[30] K přípravě $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ byl použit komerčně dostupný diethyldithiokarbamát sodný. Pro přípravu $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ musel být dithiokarbamátový ligand nejprve připraven podle modifikovaného postupu z literatury.^[31] Dibutyldithiokarbamát sodný byl připraven reakcí dibutylaminu se sirouhlíkem v bazickém prostředí (obrázek 17).



Obrázek 17: Schéma přípravy $\text{Na}[\text{Bu}_2\text{NCS}_2]$

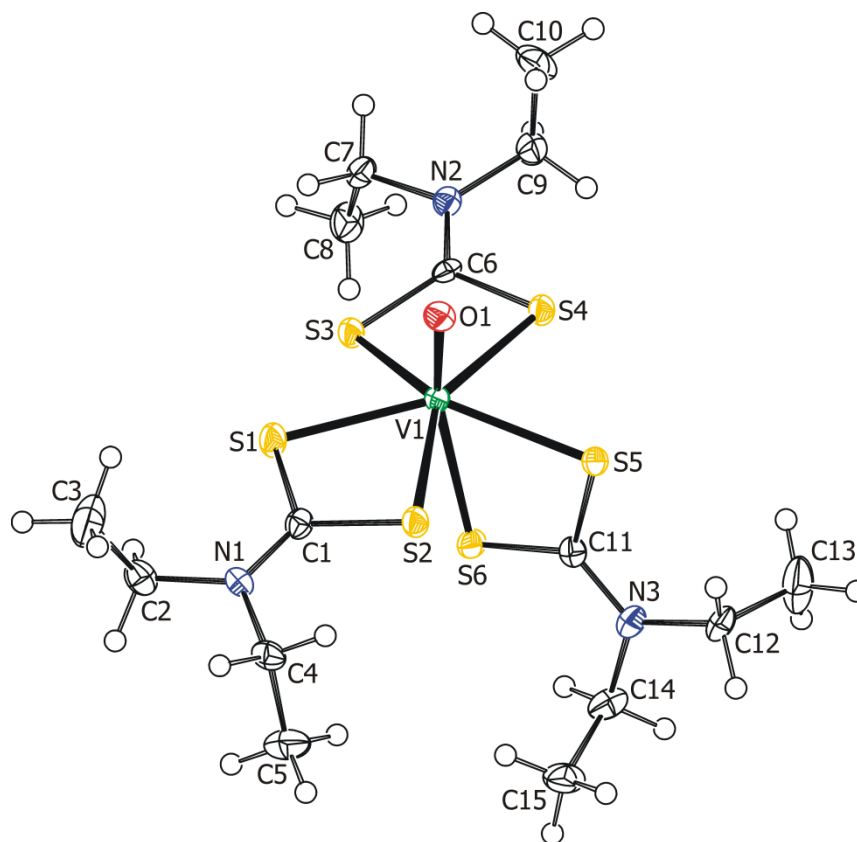
Vzniklý dibutyldithiokarbamát sodný nebyl z roztoku izolován a byl kvantitativně spotřebován pro reakci na příslušný vanadylový komplex. Vanadylové komplexy byly připraveny z komerčně dostupného síranu vanadylu. Síran vanadylu byl ve vodném prostředí zoxidován peroxidem vodíku. Barva roztoku síranu vanadylu přešla z modré barvy přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl přidán k roztoku dithiokarbamátového ligandu. Po přidání se vyloučila žlutá sraženina. Schéma přípravy komplexů je na obrázku 18.



Obrázek 18: Schéma přípravy vanadylových komplexů

Vysrážený surový produkt byl v případě $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ rekrystalizován ze směsi dichlormethan/hexan. $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ byl více rozpustný v organických rozpouštědlech a proto byl rekrystalizován ze směsi diethylether/hexan. Vysrážený produkt byl oddekantován a dosušen pod vakuem. Výtěžek těchto reakcí se pohybuje okolo 40 %.

Připravené komplexy byly charakterizovány elementární analýzou. Předpokládaná struktura komplexu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou na připraveném monokrystalu.



Obrázek 19: Struktura monokrystalu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$

Tabulka 2: Délky vazeb a vazebné úhly komplexu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$

	Vzdálenost [Å]
V1–O1	1,600(3)
V1–S1	2,4639(16)
V1–S2	2,5031(17)
V1–S3	2,4652(16)
V1–S4	2,4865(17)
V1–S5	2,5034(15)
V1–S6	2,6187(15)
	Úhel [°]
S1–V1–S2	68,89(5)
S3–V1–S4	69,09(5)
S5–V1–S6	68,92(4)

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla určena krystalová struktura komplexu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$. Molekulová struktura je uvedena na obrázku 19. Geometrické parametry, popisující koordinační okolí centrálního kovu, jsou uvedeny v tabulce 2.

Koordinační okolí atomu vanadu V1 tvoří deformovaná pentagonální bipyramida, kdy se v axiálních polohách nachází atomy kyslíku O1 a síry S6 a v polohách ekvatoriální roviny se nachází atomy síry S1 – S5. Největší odchylkou od ideální struktury je vychýlení atomu síry S6 od základní osy, kdy vazebný úhel O1–V1–S6 nemá ideálních 180° , ale pouhých $166,22(15)^\circ$. Délky vazeb mezi atomem vanadu V1 a atomy síry v ekvatoriální rovině (S1 – S5), se pohybují v rozmezí $2,4639(16) - 2,5034(15) \text{ \AA}$. Délka vazby mezi atomem vanadu a atomem síry v axiální poloze S6 je o něco vyšší a činí $2,6187(15) \text{ \AA}$, což je způsobeno transefektom kyslíkového atomu. Dithiokarbamatové ligandy jsou chelátově vázány a důvodem je, že rozdíl vzdáleností V – S jednotlivých ligandů nepřesáhl hodnotu $0,1153(15) \text{ \AA}$.

3.2 Příprava a charakterizace nátěrových filmů

Pro zhotovení nátěrových filmů byly použity alkydové pryskyřice od českého výrobce Spolchemie a.s. Byly použity alkydové pryskyřice s různou hodnotou olejové délky, a to jak alkydové pryskyřice rozpouštědlového typu (**S401**, **S471**, **S622**), tak vysokosušinnové alkydové pryskyřice (**TI870**, **TRI841**). Sikativační aktivita komplexů $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ a $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$, připravených v rámci této diplomové práce, byla studována v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03; 0,01 a 0,005 % hm. vanadu na sušinu alkydové pryskyřice. Nátěrové filmy byly hodnoceny z hlediska doby zasychání, relativní tvrdosti a vzhledu, dále byly charakterizovány pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie.

3.2.1 Stanovení doby zasychání a relativní tvrdosti nátěrových filmů

Stanovení doby zasychání nátěrového filmu bylo provedeno podle normy ASTM D5895 a stanovení relativní tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno v souladu s normou ISO 1522. V první části bylo provedeno srovnání nátěrů jednotlivých komplexů v alkydové pryskyřici střední olejové délky **S471**. V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé hodnoty časů zasychání a hodnoty relativní tvrdosti nátěrů po 10 a po 100 dnech. Grafické průběhy závislosti relativní tvrdosti na čase jsou k dispozici v příloze této diplomové práce.

Tabulka 3: Srovnání $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ a $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ v nátěru S471

Komplex	Koncentrace kovu [% hm.]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	H _{rel} 10 [%]	H _{rel} 100 [%]
$[(Et_2NCS_2)_3VO]$	0,1	-	3,9	7,5	26,9	51,1
	0,06	-	5,0	8,5	25,9	50,1
	0,03	-	4,6	8,7	25,2	48,1
	0,01	-	6,9	>24	24,1	43,3
	0,005	-	10,4	>24	22,5	41,5
$[(Bu_2NCS_2)_3VO]$	0,1	-	4,1	18,7	25,6	45,8
	0,06	-	3,1	14,1	24,4	50,4
	0,03	-	3,9	7,7	27,4	53,8
	0,01	-	4,7	9,7	23,8	42,9
	0,005	-	6,4	14,6	27,9	47,1

Z tabulky 3 je patrné, že u obou komplexů je optimální koncentrace kovu na sušinu alkydové pryskyřice **0,03** % hm. Při vyšších koncentracích došlo k přesikatování, které se projevilo u $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ prodloužením času T₂ u koncentrace 0,06 % hm., časy T₃ se příliš neliší. U $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ dochází k výraznému prodloužení T₃ a při koncentraci 0,1 % hm. dochází ke snížení celkové relativní tvrdosti nátěru. U nižších koncentrací dochází k prodlužování časů zasychání a ke snižování relativní tvrdosti nátěrů. U formulací $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ v koncentracích 0,005 a 0,01 % hm. nátěry nezaschly ani během 24 hodin, formulace $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ při těchto koncentracích zaschnou za 14,6, respektive 9,7 hodiny. Z naměřených dat je zřejmé, že $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ funguje lépe, při optimální koncentraci má lepší hodnoty zasychání i vyšší hodnotu relativní tvrdosti. Jeho další výhodou je vyšší rozpustnost v alkydových pryskyřicích.

Pro další experimenty byl proto použit pouze butylový derivát. Bylo testováno, jak se nátěry $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ chovají v rozpouštědlových alkydech krátké olejové délky (**S401**), dlouhé olejové délky (**S622**) a ve vysokosušivých alkydových pryskyřicích (**TI870** a **TRI841**). Jednotlivé hodnoty časů zasychání a hodnoty relativní tvrdosti alkydových nátěrů po 10 a po 100 dnech jsou uvedeny v následující tabulce. Grafické průběhy závislosti relativní tvrdosti na čase vybraných alkydů jsou k dispozici v příloze této diplomové práce.

Tabulka 4: Srovnání nátěrů [(Bu₂NCS₂)₃VO] ve vybraných alkydových pryskyřicích

Použitý alkyd	Koncentrace kovu [% hm.]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	H _{rel} 10 [%]	H _{rel} 100 [%]
S401	0,1	-	1,5	10,6	29,2	53,7
	0,06	-	1,3	9,5	27,0	51,4
	0,03	-	2,9	7,7	18,8	45,0
	0,01	-	2,9	9,4	26,5	46,1
	0,005	-	4,9	17,4	26,0	42,8
S622	0,1	-	4,3	8,9	27,6	53,7
	0,06	-	4,0	8,2	22,0	48,4
	0,03	-	2,8	14,3	15,8	39,6
	0,01	-	3,6	>24	16,9	36,2
	0,005	-	4,9	>24	12,8	29,0
TI870	0,1	4,9	6,8	13,9	4,6	25,8
	0,06	6,2	8,9	17,1	4,3	23,3
	0,03	8,3	12,8	> 24	4,7	21,4
	0,01	16,4	> 24	> 24	3,7	14,3
TRI841	0,1	5,6	7,2	>24	4,7	21,6
	0,06	6,9	9,2	20,6	4,4	17,8
	0,03	7,6	11,3	>24	5,5	19,8
	0,01	15,7	21,0	>24	5,0	15,4

Z tabulky 4 je patrné, že v případě alkydu **S401** je optimální koncentrace kovu na sušinu alkydové pryskyřice **0,03** % hm., stejně jako v případě alkydu **S471**. Rozdíl v hodnotách olejového délky je u těchto dvou typů pryskyřic relativně malý. Při vyšších koncentracích [(Bu₂NCS₂)₃VO] v alkydu dochází k přesikativování nátěru, které se projevuje delší celkovou dobou zasychání T₃. K prodloužení T₂ došlo až při koncentraci 0,1 % hm. Čas potřebný k celkovému zaschnutí nátěru roste i při nižších koncentracích kovu. U nátěrů alkydové pryskyřice **S622** s komplexem [(Bu₂NCS₂)₃VO], je optimální koncentrací **0,06** % hm. Tento posun je způsoben větším rozdílem olejových délek, ve srovnání s alkydem **S471**. Při nižších koncentracích výrazně roste čas potřebný k celkovému zaschnutí nátěru a zároveň výrazně klesá relativní tvrdost nátěrů. Při vyšší koncentraci dochází k přesikativování nátěru, které se

projevuje nepatrně delším časem zasychání. Trend zvýšení optimální koncentrace kovu se zvyšující se olejovou délkou použitého alkydu lze pozorovat rovněž u nátěrů vysokosušivých alkydů **TI870** a **TRI 841**. Optimální koncentrací je opět **0,06 % hm.** Při zvýšení koncentrace sikativu dojde v případě **TI870** k nepatrnému snížení doby zasychání a nárůstu relativní tvrdosti, naopak u **TRI 841** dojde k přesikativování. To je způsobeno rozdílnou modifikací těchto dvou vysokosušivých alkydů. Zatímco **TI870** je modifikovaný sójovým olejem, **TRI 841** je modifikován tallovým a dehydratovaným ricinovým olejem, který obsahuje konjugovaný systém dvojných vazeb a je tedy citlivější na přesikativování. Snížení koncentrace kovu v alkydu vede k prodloužení času celkového zaschnutí nátěru na více jak 24 hodin.

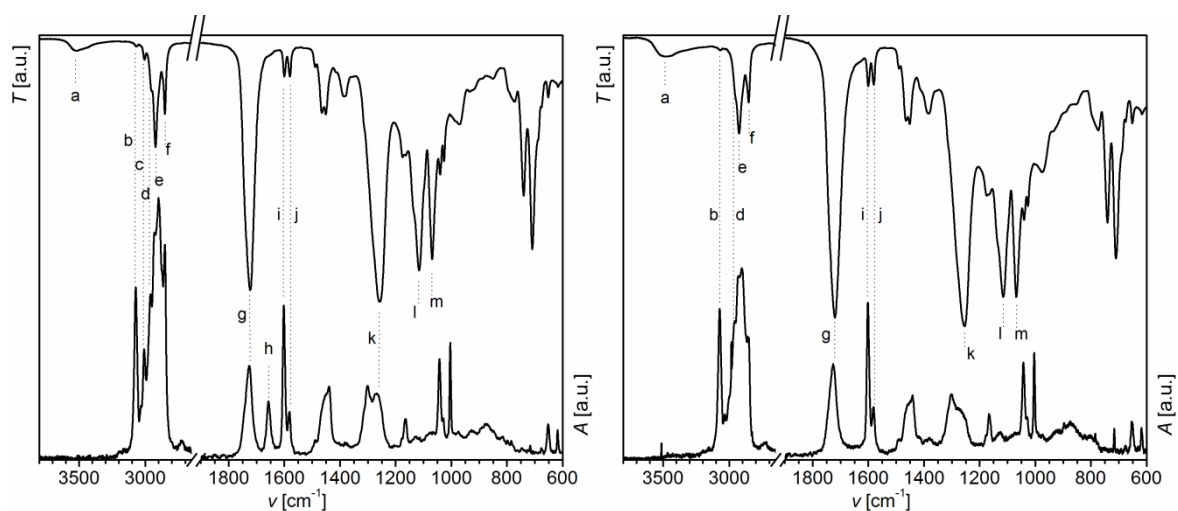
Z výsledků měření dob zasychání nátěrů je zřejmé, že tyto komplexy fungují při nižších koncentracích, než je v literatuře uváděno pro sikativ Co-Nuodex.^[26] V případě **S401** a **S471** je optimální koncentrací 0,03 % hm., u **S622**, **TI870** a **TRI841** je nejvyšší účinnost sikativu při 0,06 % hm., zatímco u Co sikativu je doporučována koncentrace 0,1 % hm. Další výhodou vanadylových sikativů je, že fungují v širším rozmezí koncentrací. Např. nátěrové filmy [(Bu₂NCS₂)₃VO] + **S471** zaschly během 24 hodin v celé oblasti koncentrací 0,005 – 0,1 % hm., kdežto Co sikativ byl účinný pouze v rozsahu 0,03 - 0,1 % hm.^[26]

3.2.2 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů

Vzhled nátěrů, zaschlých více než 100 dní, byl hodnocen podle tabulky 1 (kapitola 2.5.4 *Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů*). Obecně lze říci, že všechny nátěry byly bez bublin, zákal většinou vzrůstal se zvyšujícím se množstvím sikativu, povrch nátěrů byl vždy hladký, bez výraznějších defektů (pouze u některých nátěrů se vytvořily mělké krátery). V případě alkydů **S401** a **S471** s komplexem [(Bu₂NCS₂)₃VO] se nevyskytovaly ani žádné nerozpuštěné částice. V ostatních formulacích byla pozorována přítomnost jemných nerozpuštěných částic. Kompletní přehled vyhodnocení vzhledu je uveden v tabulce 7, v příloze této diplomové práce.

3.2.3 IČ a Ramanova spektra nátěrových filmů

Pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie byly charakterizovány jak čerstvé alkydy bez přídavku sikativu, tak nátěrové filmy alkydů (**S401**, **S471**, **S622**, **TI870** a **TRI841**) s přídavkem [(Bu₂NCS₂)₃VO], zaschlé více než 100 dní. Pro tyto měření byl použit nátěrový film nejnižší koncentrace sikativu v dané koncentrační řadě.



Obrázek 20: IČ a Ramanova spektra čerstvého pojiva S471 (vlevo) a nátěru S471 + [(Bu₂NCS₂)₃VO] (vpravo)

Tabulka 5: Parametry IČ a Ramanových spekter S471

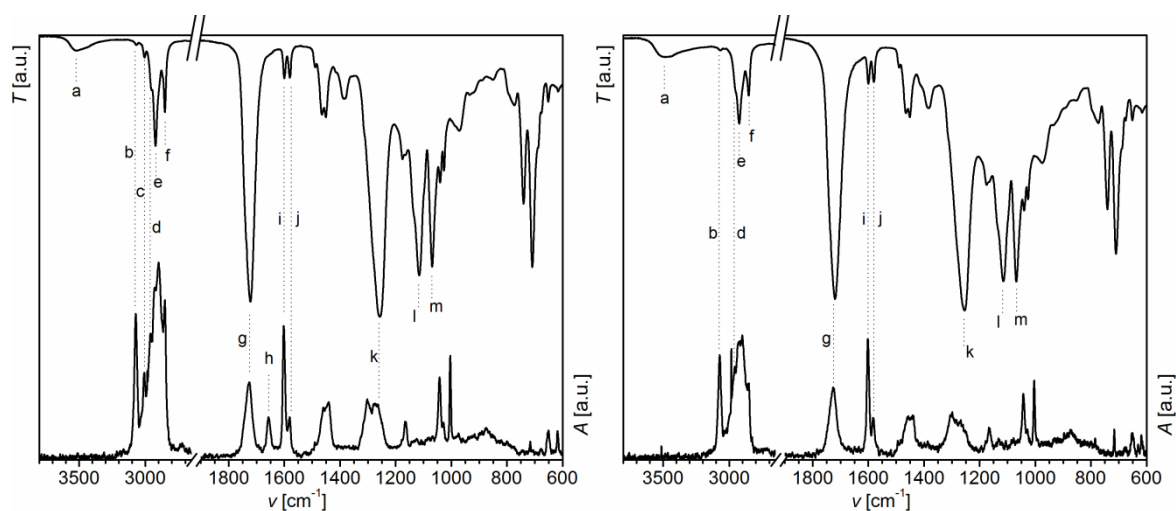
Označení	S471		S471 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]		Typ vibrace
	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	
a	3520 m-br	-	3477 m-br	-	u (O-H)
b	3068 w	3073 s	3071 w	3074 s	u (C-H, arom.)
c	3008 w	3010 w	-	-	u _A (cis - C=C-H)
d	2953 sh	2962 vw	2954 sh	2961 vw	u _A (-CH ₃)
e	2924 m	-	2927 m	-	u _A (-CH ₂ -)
f	2853 m	-	2856 m	-	u _S (-CH ₂ -)
g	1723 vs	1726 m	1720 vs	1727 m	u (C=O)
h	-	1658 m	-	-	u (cis - C=C-H)
i	1600 m	1602 s	1600 m	1602 s	u (C=C, arom.)
j	1580 m	1581 w	1581 m	1581 w	u (C=C, arom.)
k	1258 vs	1268 w	1254 vs	-	u (C-O, ester)
l	1116 s	-	1116 s	-	u (C-O, ester)
m	1069 s	-	1068 s	-	u (C-O, ester)

U alkydové pryskyřice **S471** (obrázek 20) lze identifikovat a jednoznačně přiřadit 13 charakteristických absorpčních pásů (tabulka 5). Jejich poloha koresponduje s hodnotami vlnočtů, které jsou uvedeny v literatuře.^[32] Absorpční pás **a**, pozorovaný pouze v IČ spektru, odpovídá vibraci vazby O-H. Poloha tohoto pásu se liší u čerstvé alkydové pryskyřice

a u nátěru alkydu s přídavkem sikativu, což je způsobeno přítomnými hydroperoxydy, které vznikly v průběhu autooxidace. Při $\sim 3008 \text{ cm}^{-1}$ byl pozorován absorpční pás **b**, který je v Ramanově spektru intenzivní a v IČ spektru slabý. Odpovídá vibraci vazby C-H v aromatických kruzích. Jeho poloha a intenzita se po zaschnutí nátěru nezměnila. Absorpční pás **c** odpovídá vibraci vazby izolované dvojně vazby C=C-H u řetězců mastných kyselin. Tento pás po zaschnutí nátěru zmizí, což je důsledek tvorby hydroperoxidů při autooxidaci, kdy vzniká konjugovaný systém dvojných vazeb. Absorpční pás **d** odpovídá vibraci vazby -CH₃. Absorpční pásy **e** a **f** v IČ spektru odpovídají antisymetrickým a symetrickým vibracím vazeb C-H methylenové skupiny (-CH₂-). Antisymetrická vibrace je intenzivnější, než symetrická. V Ramanově spektru se v této oblasti nachází více vibračních módů, které nelze jednoznačně určit. Absorpční pás **g** odpovídá vibraci vazby C=O esterové skupiny. Absorpční pás je velmi intenzivní v IČ, což je způsobeno vysokou polaritou vazby. Absorpční pás **h**, pozorovaný pouze v Ramanově spektru, odpovídá vibraci izolované dvojně vazby C=C-H u řetězců mastných kyselin. Tento pás byl pozorován pouze u čerstvé alkydové pryskyřice bez přídavku sikativu, po zaschnutí tento pás zmizí, protože při autooxidaci dochází ke vzniku konjugovaného systému dvojných vazeb. Absorpční pásy **i** a **j** odpovídají vazbě C=C v aromatických kruzích. Poloha a intenzita těchto pásů se mezi čerstvým alkydem a zaschlým nátěrem prakticky neliší. Absorpční pásy **k**, **l** a **m**, pozorované pouze v IČ spektru, odpovídají vibracím vazby C-O v esterových skupinách.

Pro studium zasychání jsou nejdůležitější absorpční pásy **c** a **h**, které se týkají vibrací fragmentů C=C-H v řetězcích mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami. V průběhu autooxidace dochází k odtržení reaktivního vodíku z těchto vazeb, vzniku hydroperoxidů a následnému vzniku konjugovaného systému dvojných vazeb. Proto je možné absorpční pásy **c** a **h** pozorovat pouze ve spektrech čerstvých alkydových pryskyřic.

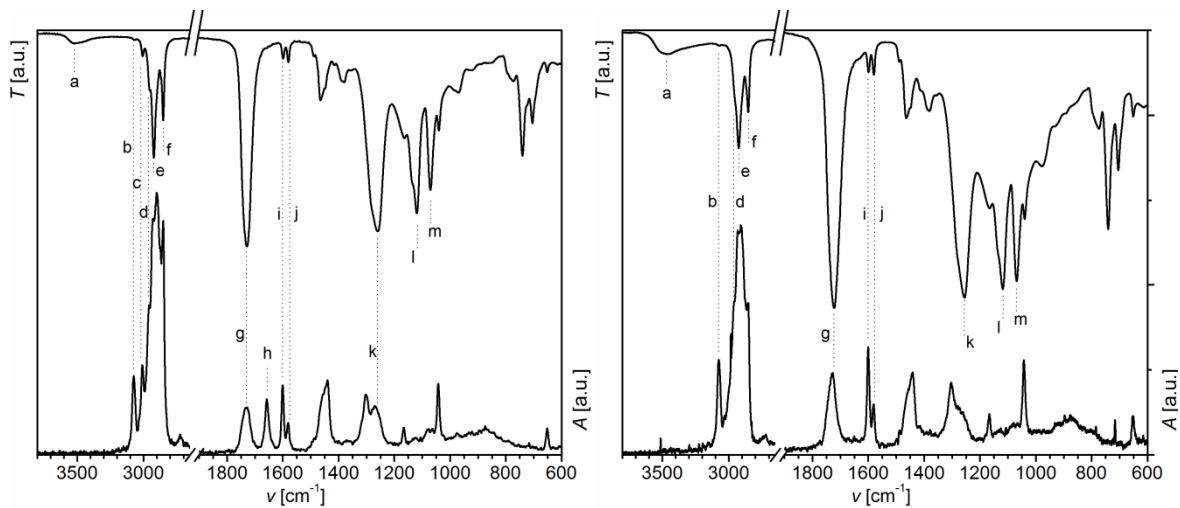
U alkydové pryskyřice **S401** měla IČ a Ramanova spektra (obrázek 21) obdobný charakter, jako byl pozorován u alkydu **S471**. Vlnočty a intenzity se lišily pouze nepatrně. To je způsobeno tím, že oba alkydy mají podobné složení a rozdíl v olejových délkách není příliš velký.



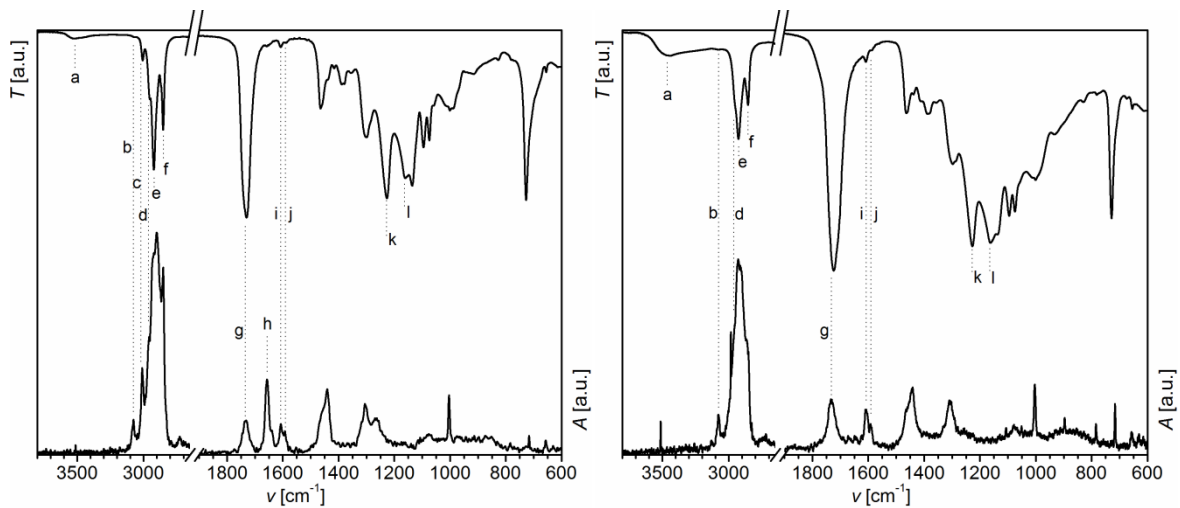
Obrázek 21: IČ a Ramanova spektra čerstvého pojiva S401 (vlevo) a nátěru S401 + [(Bu₂NCS₂)₃VO] (vpravo)

V případě alkydové pryskyřice **S622** vykazovala IČ a Ramanova spektra (obrázek 22) výraznější změny, v porovnání se spektry alkydu **S471**. Konkrétní hodnoty vlnočtů absorpčních pásů IČ a Ramanových spekter jsou uvedeny v tabulce 8, v příloze této diplomové práce. Vyšší olejová délka způsobila ve spektrech snížení intenzity absorpčního pásu **b**, který odpovídá vibracím vazeb C-H v aromatických kruzích, a naopak zvýšení intenzity absorpčních pásů **e** a **f**, které odpovídají vibracím vazeb -CH₂- alifatických řetězců. V Ramanově spektru čerstvého alkydu dochází ke zvýšení intenzity absorpčního pásu **h**, který odpovídá vibracím izolované dvojné vazby. Tyto změny jsou důsledkem vyšší olejové délky. To se projevuje zvýšením poměru mezi alifatickými a aromatickými skupinami a zvýšením poměru mezi esterovými a aromatickými skupinami v molekule alkydu.

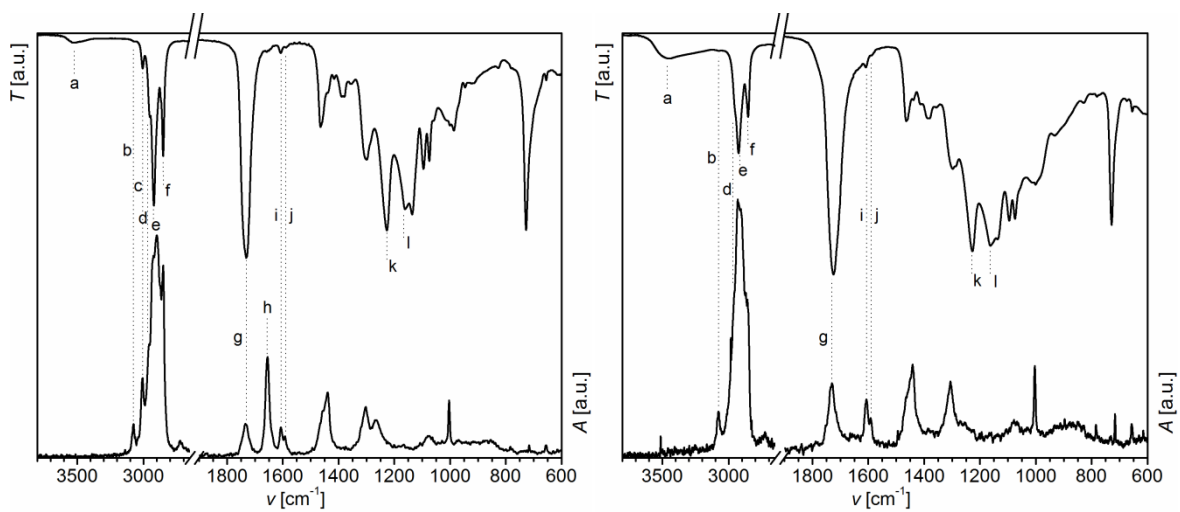
Tento trend se mnohem výrazněji projevil u spekter vysokosušinových alkydů **TI870** (obrázek 23) a **TRI841** (viz obrázek 24), protože mají hodnotu olejové délky ještě vyšší než **S622**. Změny lze pozorovat také v oblasti pod 1600 cm⁻¹. Absorpční pásy odpovídající vibraci C-O esterové skupiny, jsou méně intenzivní a z tohoto důvodu se podařilo přiřadit pouze absorpční pásy **k** a **l**. To odpovídá tomu, že se jedná o polyestery kyseliny isoftalové a pentaerythritolu, zatímco výše uvedené rozpouštědlové alkydy jsou na bázi glycerolu a kyseliny ftalové, respektive ftalanhydridu.



Obrázek 22: IČ a Ramanova spektra čerstvého pojiva S622 (vlevo) a nátěru S622 + [(Bu₂NCS₂)₃VO] (vpravo)



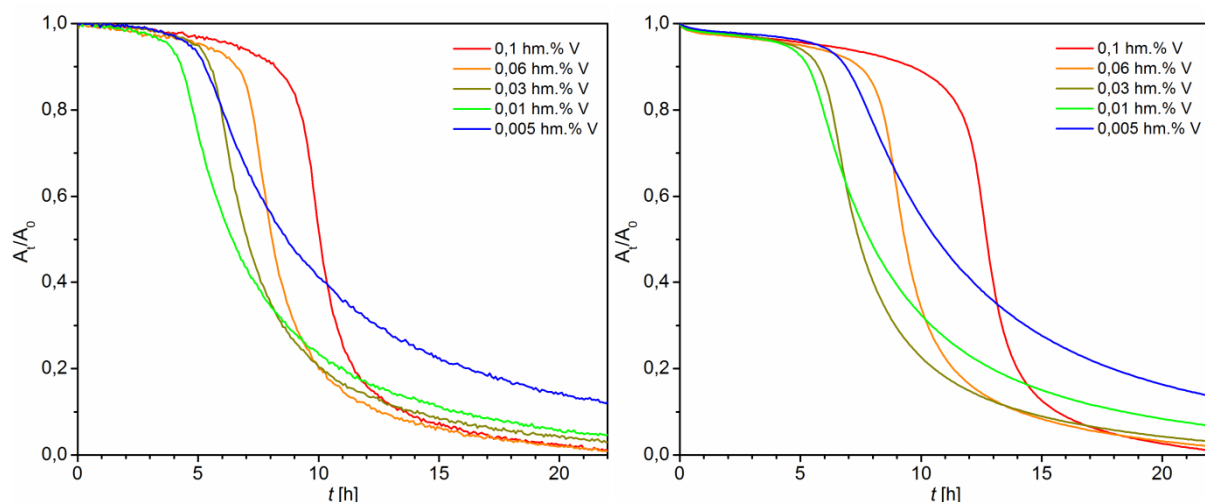
Obrázek 23: IČ a Ramanova spektra čerstvého pojiva TI870 (vlevo) a nátěru TI870 + [(Bu₂NCS₂)₃VO] (vpravo)



Obrázek 24: IČ a Ramanova spektra čerstvého pojiva TRI841 (vlevo) a nátěru TRI841 + [(Bu₂NCS₂)₃VO] (vpravo)

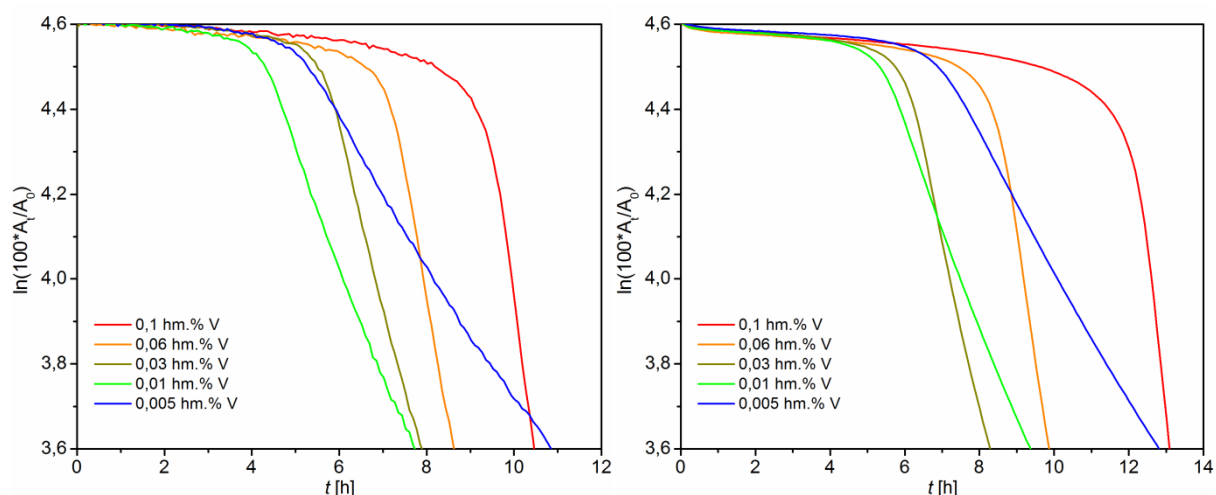
3.3 Studium kinetiky autooxidace

Pomocí IČ spektroskopie byla studována kinetika zasychání alkydové pryskyřice **S471** ve směsi s $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03; 0,01 a 0,005 % hm. vanadu na sušinu alkydu. Měření probíhalo jak v transmisním uspořádání, tak na ATR krystalu. Při transmisním uspořádání byla měřena vrstva s tloušťkou 100 μm a při ATR technice okolo 5 μm . Porovnání získaných křivek by mělo určit, zda nátěr prosychá rovnoměrně. Při měření kinetiky zasychání nátěru byla sledována intenzita absorpčního pásu při vlnovku 3008 cm^{-1} , což odpovídá valenční vibraci C-H fragmentu C=C-H v řetězcích mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami. Intenzita tohoto pásu při zasychání nátěru klesá, což koresponduje se vznikem hydroperoxidů. Grafy závislosti A_t/A_0 na čase, získané pomocí měření na ATR krystalu a při transmisním uspořádání, jsou uvedeny na obrázku 25. V obou případech dojde ke spotřebě většiny reaktivních izolovaných dvojných vazeb během 24 hodin.



Obrázek 25: Graf závislosti A_t/A_0 na čase, měření na ATR krystalu (vlevo) a měření v transmisním uspořádání (vpravo)

Studie na ethyllinoleátu (EL) ukazují, že kinetika autooxidace odpovídá reakci pseudoprvního řádu.^[21] V případě měření v této diplomové práci odpovídá kinetika autooxidace pseudoprvnímu řádu přibližně do 65 % konverze, což je zřejmé z lineárního průběhu logaritmické závislosti na čase (obrázek 26). Ze získaných grafů byly vyhodnoceny tři parametry – hodnota rychlostní konstanty ($-k_{\text{CH,max}}$), indukční perioda (IT) a poločas autooxidace ($T_{1/2}$), viz tabulka 6.



Obrázek 26: Graf závislosti $\ln(100 \cdot A_t/A_0)$ na čase, měření na ATR krystalu (vlevo) a měření v transmisním uspořádání (vpravo)

Tabulka 6: Parametry zasychání S471 + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$

Koncentrace [% hm.]	Rychlostní konstanta [h^{-1}]		Indukční perioda [h]		$T_{1/2}$ [h]	
	ATR	trans	ATR	trans	ATR	trans
0,1	0,78	0,81	9,3	12,0	10,0	12,8
0,06	0,62	0,61	7,1	8,3	8,0	9,3
0,03	0,44	0,44	5,5	5,9	7,0	7,4
0,01	0,30	0,26	4,2	5,2	6,4	7,8
0,005	0,19	0,17	5,0	6,8	8,7	10,6

Z tabulky 6 je patrné, že se vzrůstající koncentrací sikařivu roste hodnota rychlostní konstanty. Indukční perioda se snižující se koncentrací sikařivu klesá. Pouze u nejnižší koncentrace 0,005 % hm. dochází k jejímu nárůstu.

Hodnoty rychlostní konstanty, získané měřením na ATR krystalu a v transmisním uspořádání, jsou prakticky stejné. Výrazné rozdíly je možné pozorovat pouze u hodnot indukční periody. Měření pomocí ATR krystalu vykazuje nižší hodnoty indukční periody. Dalo by se předpokládat, že důvodem tohoto jevu je rozdílná tloušťka nátěrů při měření. Při ATR technice se totiž mokrá tloušťka pohybovala okolo 5 μm , zatímco při transmisním uspořádání byla 100 μm . Tloušťka nátěru ovšem na rozdílné chování zřejmě nemá zásadní vliv, protože získané křivky dané koncentrace by měly mít rozdílný průběh. U nátěrů s vyšší tloušťkou by mělo docházet k odchýlení od linearitu (obrázek 26) při nižších konverzích vlivem nerovnoměrného zasychání. K tomuto jevu by mělo docházet převážně při vyšších

koncentracích sikativu, kdy lze očekávat výrazný vliv difuze kyslíku. Při nízkých koncentracích sikativu by potom měl být vliv difuze kyslíku zanedbatelný a při absenci dalších vlivů by měly být křivky získané ATR i transmisní metodou totožné. Rozdílné hodnoty indukční periody budou zřejmě způsobeny odlišnými podmínkami při měření. Zatímco u měření na ATR byly podmínky stejné jako u mechanických testů (teplota 23 ± 2 °C a relativní vlhkost 50 ± 5 %), měření v transmisním uspořádání probíhalo při vyšší teplotě a nižší relativní vlhkosti (teplota 29 ± 2 °C a relativní vlhkost 20 ± 5 %).

Ze získaných kinetických parametrů je zřejmé, že zasychání je výrazně ovlivněno jak rychlostní konstantou, tak indukční periodou. Tyto vlivy je možné pozorovat na hodnotách poločasu autooxidace ($T_{1/2}$), kdy při koncentraci 0,03 % hm. a vyšších převažuje efekt dlouhé indukční periody, zatímco u koncentrace 0,01 % hm. a nižších převažuje efekt nízké rychlostní konstanty. Obdobný efekt byl pozorován i při mechanických testech, kdy dlouhá indukční perioda způsobila přesikativování nátěrů **S471** + $[(\text{Bu}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$ u koncentrací vyšších, než 0,03 % hm.

4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly připraveny a charakterizovány dva oxovanadičné komplexy $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ a $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$. Struktura komplexu $[(Et_2NCS_2)_3VO]$ byla potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy připraveného monokrystalu. U připravených komplexů byla studována jejich sikativační aktivita jak v nátěrech rozpouštědlových alkydových pryskyřic (**S401**, **S471**, **S622**), tak v nátěrech vysokosušinových alkydů (**TI870** a **TRI841**). U nátěrů byla hodnocena doba zasychání a relativní tvrdost. Testované nátěry zasychají při nižších koncentracích, než u kobaltnatého sikativu (Co-Nuodex). Navíc fungují jak při zasychání rozpouštědlových alkydů různých olejových délek, tak ve vysokosušinových alkydech. Použité alkydové pryskyřice byly charakterizovány IČ a Ramanovou spektroskopií. Ve spektrech byly popsány změny, které probíhají při autooxidaci. Největší význam pro studium autooxidace mají absorpční pásy při vlnočetu 3008 cm^{-1} a 1658 cm^{-1} . Ty odpovídají vibračním fragmentů C=C-H v řetězcích mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami. Po zaschnutí nátěru již tyto absorpční pásy ve spektrech není možné pozorovat. Dále byla studována na systému **S471** + $[(Bu_2NCS_2)_3VO]$ kinetika autooxidace. Bylo zjištěno, že alkydová pryskyřice v tloušťce $100\text{ }\mu\text{m}$ prosychá rovnoměrně v celém koncentračním rozsahu. Rychlost autooxidace ve vysokých koncentracích je výrazně ovlivněna dlouhou indukční periodou a při nízkých koncentracích nízkou rychlostní konstantou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

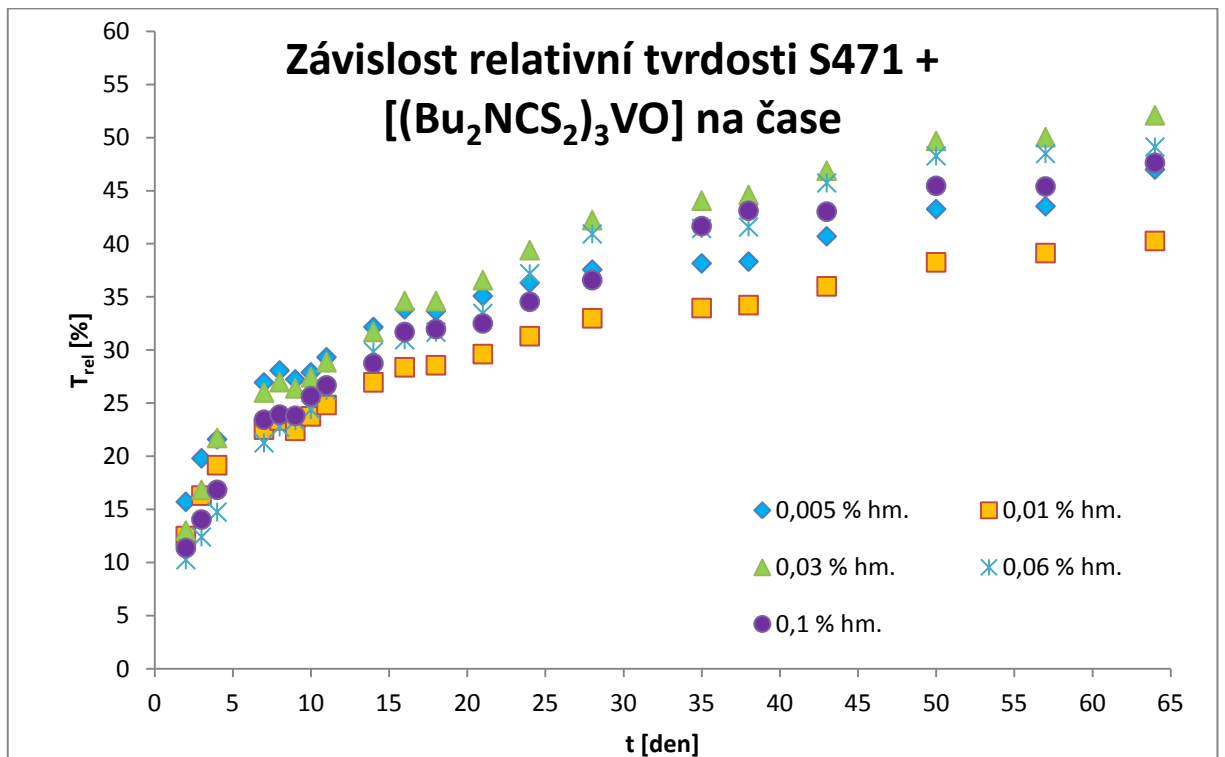
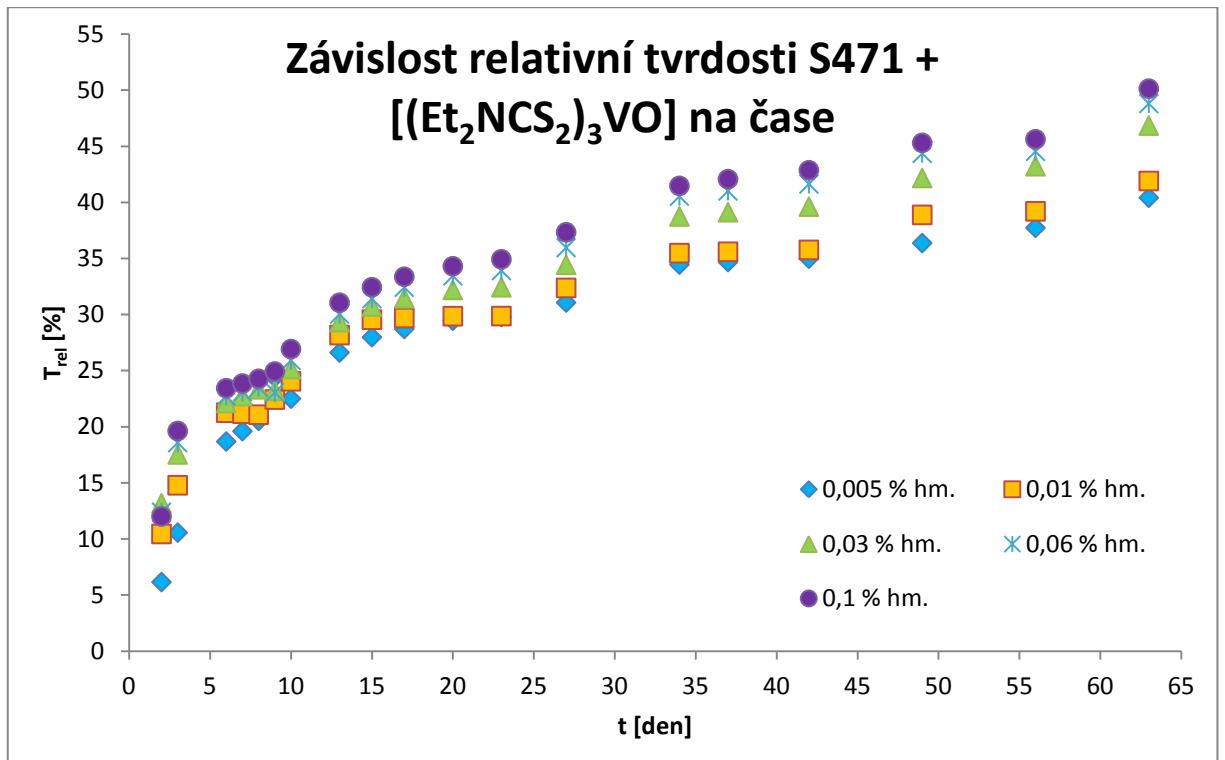
- [1] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. Chemie filmotvorných látek. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998, ISBN 80-7194-169-7.
- [2] LISON, D. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 58(10), 619-625 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1136/oem.58.10.619, ISSN 13510711. Dostupné z: <http://oem.bmj.com/cgi/doi/10.1136/oem.58.10.619>.
- [3] SOUCEK, M.D., T. KHATTAB a J. WU. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings* [online], 2012, 73(4), 435-454 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.021, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011002529>.
- [4] STURDY, Lauren F., Alexander YEE, Francesca CASADIO a Kenneth R. SHULL. Quantitative characterization of alkyd cure kinetics with the quartz crystal microbalance. *Polymer* [online], 2016, 103, 387-396 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.063, ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386116308631>.
- [5] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings* [online], 2012, 73(4), 274-282 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.01.014, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011000324>.
- [6] JONES, Frank N. Alkyd Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000, 2003-01-15 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1002/14356007.a01_409, ISBN 3527306730. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a01_409.
- [7] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, ISBN 80-85920-72-7.
- [8] KALENDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004, ISBN 80-7194-691-5.
- [9] DERKSEN, Johannes T.P., F. PETRUS CUPERUS a Peter KOLSTER. Renewable resources in coatings technology: a review. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1996, 27(1-4), 45-53 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/0300-9440(95)00518-8, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0300944095005188>.

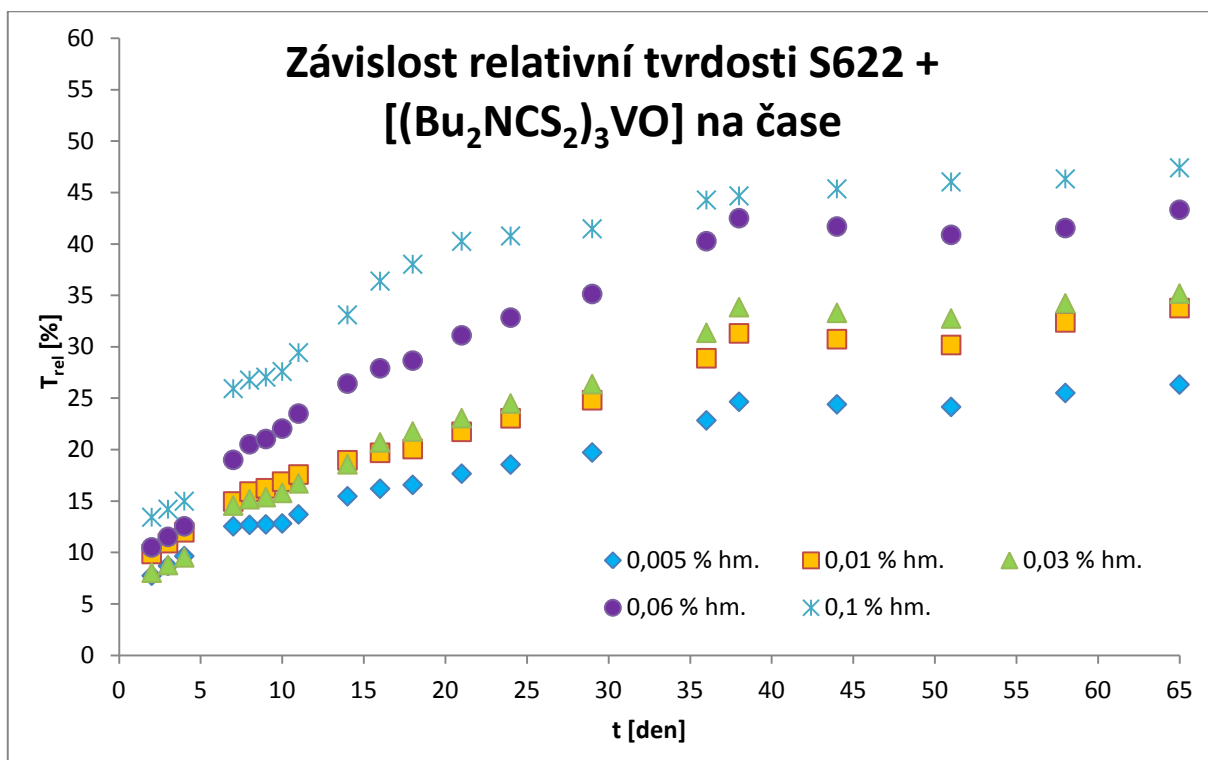
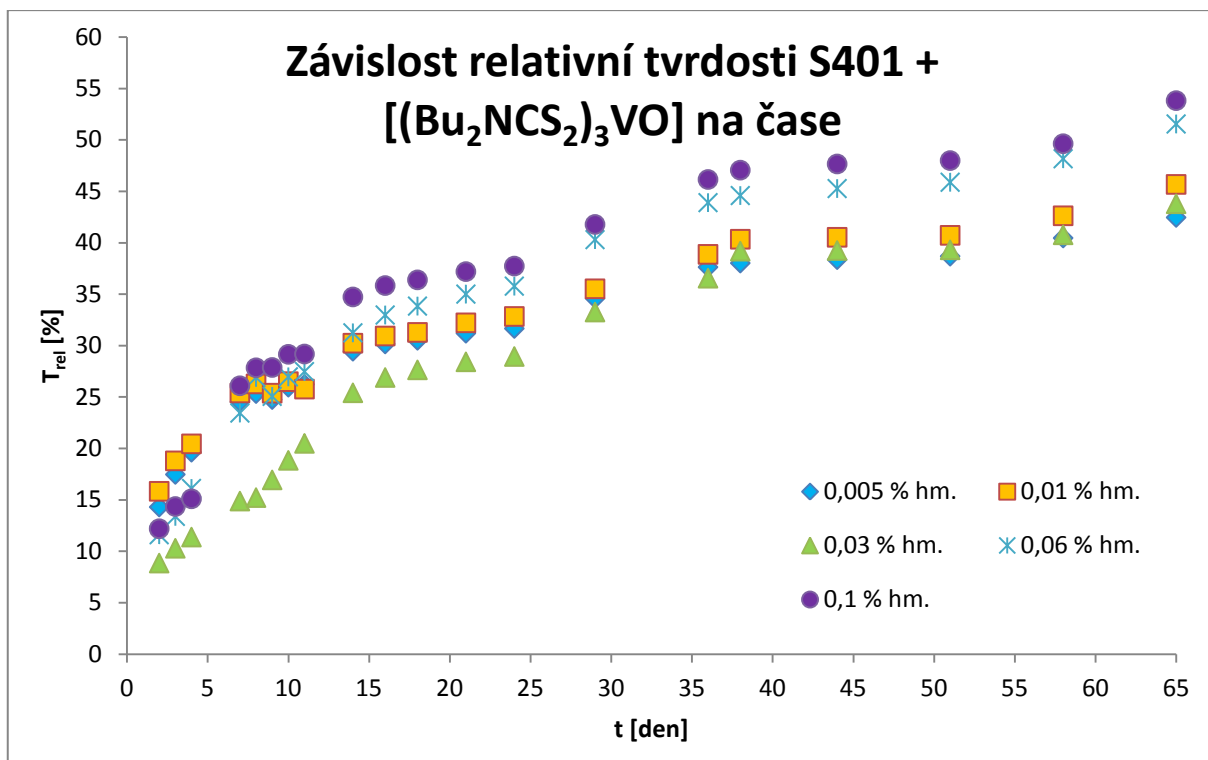
- [10] BAUMANN, Horst, Matthias BÜHLER, Heinz FOCHEM, Frank HIRSINGER, Hans ZOEBELEIN a Jürgen FALBE. Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition in English* [online]. 1988, 27(1), 41-62 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1002/anie.198800411, ISSN 0570-0833. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.198800411>.
- [11] GEZICI-KOÇ, Özlem, Charlotte A.A.M. THOMAS, Marc-Edouard B. MICHEL, et al. In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe- based catalysts as cobalt alternatives. *Materials Today Communications* [online]. 2016, 7, 22-31 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.03.001, ISSN 23524928. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492816300125>.
- [12] VAN DE VOORT, F. R., A. A. ISMAIL, J. SEDMAN a G. EMO. Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online], 1994, 71(3), 243-253 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1007/BF02638049, ISSN 0003021X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1007/BF02638049>.
- [13] OYMAN, Z.O., W. MING a R. van der LINDE. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst, *Progress in Organic Coatings* [online], 2005, 54(3), 198-204 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.004, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094400500144X>.
- [14] VANGORKUM, R a E BOUWMAN. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online], 2005, 249(17-18), 1709-1728 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.002, ISSN 00108545. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854505000342>.
- [15] LOGAN, Amy, Uwe NIENABER a Xiangqing PAN. *Lipid oxidation: challenges in food systems*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2013, ISBN 0983079161.
- [16] OKAN OYMAN, Z, W MING a R VAN DER LINDE. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Progress in Organic Coatings* [online], 2003, 48(1), 80-91 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00119-X, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094400300119X>.
- [17] DUBRULLE, L., R. LEBEUF, L. THOMAS, M. FRESSANCOURT-COLLINET a V. NARDELLO-RATAJ. Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, 104, 141-151 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.018, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016302624>.

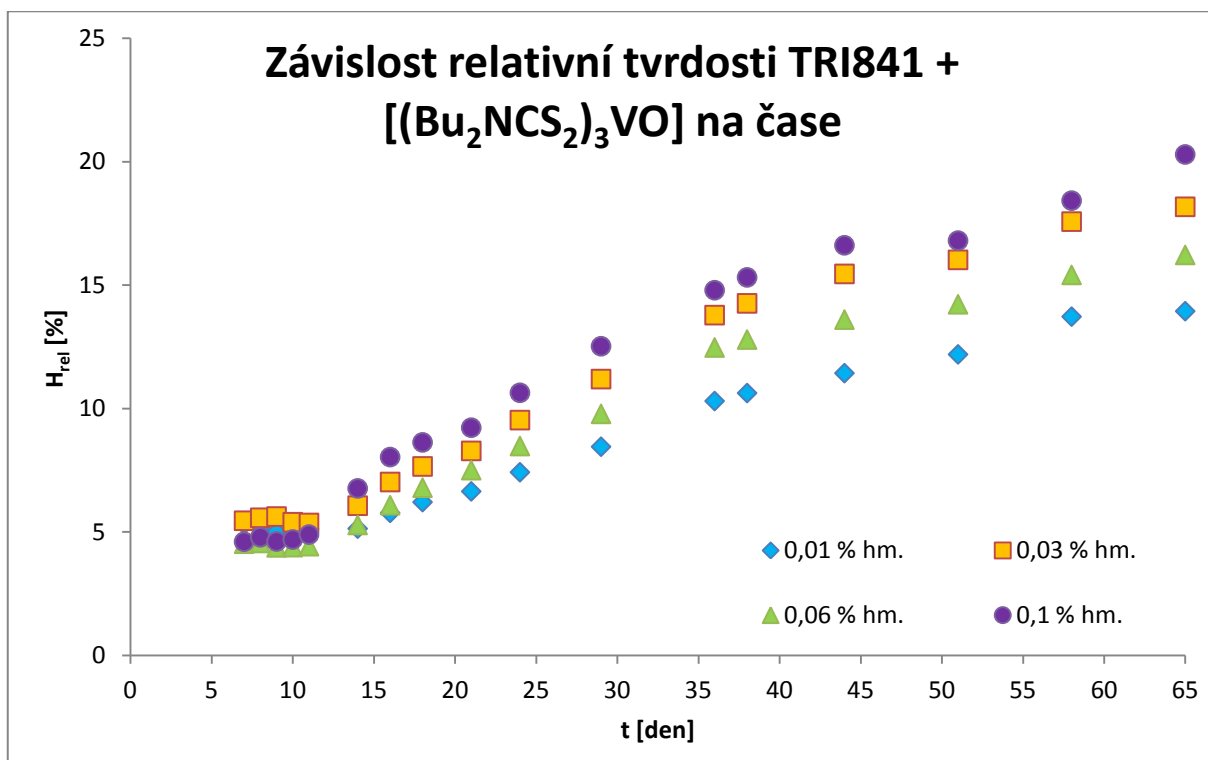
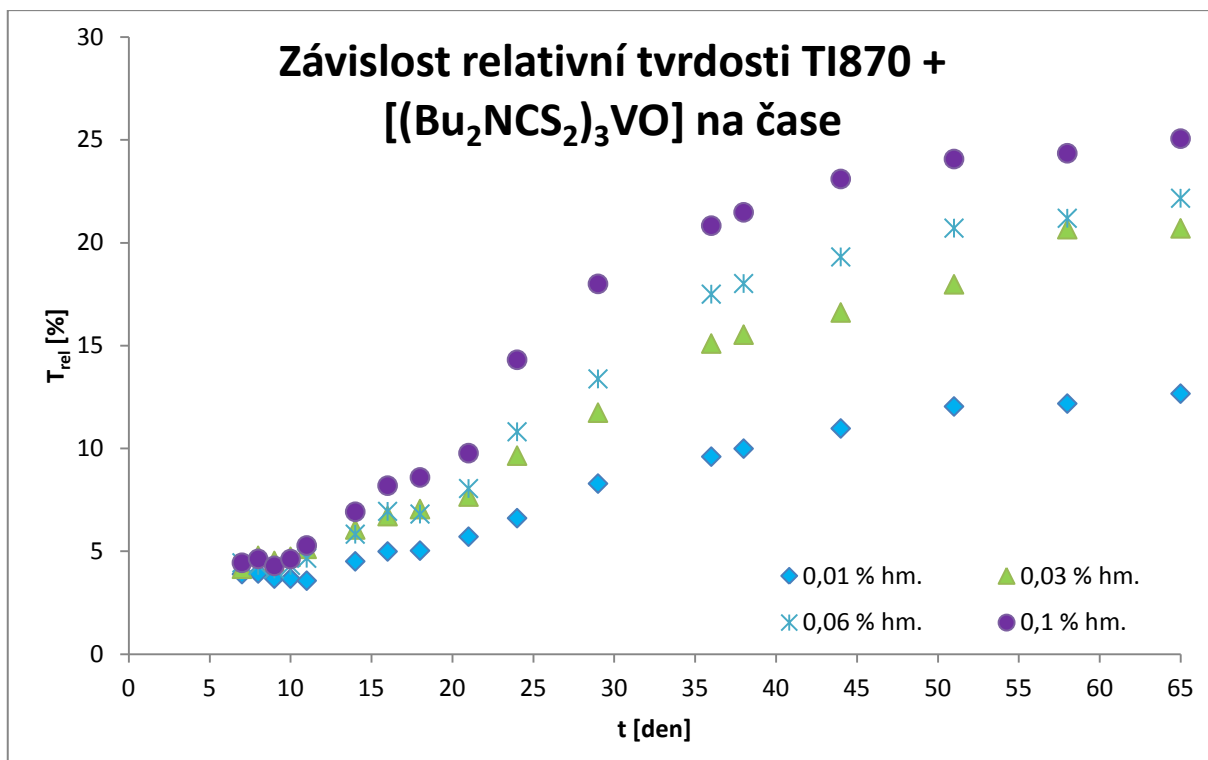
- [18] MALLÉGOL, Jacky, Jacques LEMAIRE a Jean-Luc GARDETTE. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* [online], 2000, 39(2-4), 107-113 [cit. 2018-05-09], DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00126-0, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944000001260>.
- [19] HAGE, Ronald, Johannes DE BOER a Karin MAAIJEN. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics* [online], 2016, 4(2), 11- [cit. 2018-05-10]. DOI: 10.3390/inorganics4020011, ISSN 2304-6740. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2304-6740/4/2/11>.
- [20] HUBERT, J. C., R. A. M. VENDERBOSCH, W. J. MUIZEBELT, R. P. KLAASEN a K. H. ZABEL. Singlet oxygen drying of alkyd resins and model compounds. *Journal of Coatings Technology* [online], 1997, 69(6), 59-64 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1007/BF02696154, ISSN 0361-8773. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02696154>.
- [21] WARZESKA, Sabine T, Marjon ZONNEVELD, Remy VAN GORKUM, Wim J MUIZEBELT, Elisabeth BOUWMAN a Jan REEDIJK. The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2002, 44(3), 243-248 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1016/S0300-9440(02)00057-7, ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944002000577>.
- [22] VAN GORKUM, Remy, Elisabeth BOUWMAN a Jan REEDIJK. Fast Autoxidation of Ethyl Linoleate Catalyzed by [Mn(acac)₃] and Bipyridine: A Possible Drying Catalyst for Alkyd Paints. *Inorganic Chemistry* [online]. 2004, 43(8), 2456-2458 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1021/ic0354217, ISSN 0020-1669. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic0354217>.
- [23] DE BOER, JW, WESENHAGEN, PV, WENKER, ECM, MAAIJEN, K, Gol, F, GIBBS, H, HAGE, R, „The Quest for Cobalt-free Alkyd Paint Driers.“ *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 3581–3591.
- [24] STAVA, Vit, Milan ERBEN, David VESELY a Petr KALENDA. Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2007, 68(5-6), 799-802 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.11.019, ISSN 00223697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369706004884>.
- [25] PIRŠ, Barbara, Bogdan ZNOJ, Saša SKALE, Jožefa ZABRET, Jerneja GODNJAVEC a Peter VENTURINI. Iron as an alternative drier for curing of high-solid alkyd coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* [online], 2015, 12(6), 965-974 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1007/s11998-015-9724-x, ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-015-9724-x>.

- [26] PREININGER, Ondřej, Jan HONZÍČEK, Petr KALENDA a Jaromír VINKLÁREK. Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research* [online], 2016, 13(3), 479-487 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1007/s11998-015-9779-8, ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-015-9779-8>.
- [27] STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: J. Wiley, c2004, ISBN 978-0-470-85428-0.
- [28] PETER, J Larkin. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. 2nd edition. Waltham, MA: Elsevier, 2017, ISBN 978-0-12-804162-8.
- [29] *Metals handbook*. 9th ed. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1989, ISBN 978-0-87170-007-0.
- [30] CASEY, AT, DJ MACKEY, RL MARTIN a AH WHITE. N,N-Dialkyldithiocarbamate complexes of niobium(V), vanadium(V), molybdenum(V), molybdenum(VI), and rhenium(v). *Australian Journal of Chemistry* [online], 1972, 25(3), 477- [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1071/CH9720477, ISSN 0004-9425. Dostupné z: <http://www.publish.csiro.au/?paper=CH9720477>.
- [31] SHARMA, Anand Kumar. Thermal behaviour of metal-dithiocarbamates. *Thermochimica Acta* [online], 1986, 104, 339-372 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1016/0040-6031(86)85208-X, ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060318685208X>.
- [32] ELLIS, G., M. CLAYBOURN a S.E. RICHARDS. The application of fourier transform raman spectroscopy to the study of paint systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* [online], 1990, 46(2), 227-241 [cit. 2018-05-10], DOI: 10.1016/0584-8539(90)80092-D, ISSN 05848539. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/058485399080092D>.

PŘÍLOHA







Tabulka 7: Vzhled zaschlých alkydových nátěrů

Nátěr	Koncentrace [% hm.]	Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
S471 + [(Et ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,06	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,01	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,005	Z ₁	B ₁	C ₃	P ₁
S401 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₃	B ₁	C ₁	P ₁
	0,06	Z ₃	B ₁	C ₁	P ₃
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₁	P ₁
	0,01	Z ₁	B ₁	C ₁	P ₃
	0,005	Z ₁	B ₁	C ₁	P ₁
S471 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₃	B ₁	C ₁	P ₁
	0,06	Z ₃	B ₁	C ₁	P ₁
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₁	P ₃
	0,01	Z ₁	B ₁	C ₁	P ₁
	0,005	Z ₁	B ₁	C ₁	P ₁
S622 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₃	B ₁	C ₄	P ₃
	0,06	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₃	P ₁
	0,01	Z ₁	B ₁	C ₂	P ₃
	0,005	Z ₁	B ₁	C ₃	P ₁
TI870 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₃	B ₁	C ₄	P ₃
	0,06	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₃
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₃
	0,01	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₃
TRI841 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]	0,1	Z ₃	B ₁	C ₄	P ₃
	0,06	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,03	Z ₂	B ₁	C ₄	P ₁
	0,01	Z ₂	B ₁	C ₃	P ₃

Tabulka 8: Parametry IČ a Ramanových spekter

Označení	S401		S401 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]		Typ vibrace
	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	
a	3520 m-br	-	3464 m-br	-	u (O-H)
b	3068 w	3073 s	3070 w	3074 s	u (C-H, arom.)
c	3008 w	3009 w	-	-	u _A (cis - C=C-H)
d	2953 sh	2962 vw	2954 sh	2960 vw	u _A (-CH ₃)
e	2924 m	-	2926 m	-	u _A (-CH ₂ -)
f	2853 m	-	2855 m	-	u _S (-CH ₂ -)
g	1722 vs	1726 m	1720 vs	1727 m	u (C=O)
h	-	1657 m	-	-	u (cis - C=C-H)
i	1600 m	1603 s	1600 m	1602 s	u (C=C, arom.)
j	1580 m	1581 w	1580 m	1583 w	u (C=C, arom.)
k	1257 vs	1264 w	1254 vs	-	u (C-O, ester)
l	1116 s	-	1115 s	-	u (C-O, ester)
m	1069 s	-	1069 s	-	u (C-O, ester)

Označení	S622		S622 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]		Typ vibrace
	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	
a	3521 m-br	-	3464 m-br	-	u (O-H)
b	3068 vw	3074 s	3073 vw	3076 s	u (C-H, arom.)
c	3008 w	3011 w	-	-	u _A (cis - C=C-H)
d	2953 sh	2959 vw	2954 sh	2961 vw	u _A (-CH ₃)
e	2924 m	-	2926 m	-	u _A (-CH ₂ -)
f	2853 m	-	2855 m	-	u _S (-CH ₂ -)
g	1728 vs	1729 m	1723 vs	1727 m	u (C=O)
h	-	1658 m	-	-	u (cis - C=C-H)
i	1599 m	1601 m	1599 m	1600 s	u (C=C, arom.)
j	1580 m	1581 w	1580 m	1581 w	u (C=C, arom.)
k	1259 vs	1271 w	1255 vs	-	u (C-O, ester)
l	1119 s	-	1119 s	-	u (C-O, ester)
m	1071 s	-	1069 s	-	u (C-O, ester)

Označení	TI870		TI870 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]		Typ vibrace
	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	
a	3521 m-br	-	3438 m-br	-	u (O-H)
b	3068 vw	3077 m	3080 vw	3080 m	u (C-H, arom.)
c	3008 w	3011 m	-	-	u _A (cis - C=C-H)
d	2953 vw	2959 vw	2954 sh	2956 vw	u _A (-CH ₃)
e	2924 s	-	2928 m	-	u _A (-CH ₂ -)
f	2854 m	-	2857 m	-	u _S (-CH ₂ -)
g	1731 vs	1732 m	1724 vs	1734 m	u (C=O)
h	-	1656 m	-	-	u (cis - C=C-H)
i	1607 w	1607 w	1609 w	1607 m	u (C=C, arom.)
j	1590 vw	1593 vw	1589 vw	1592 w	u (C=C, arom.)
k	1227 m	-	1227 m	-	u (C-O, ester)
l	1161 w	-	1163 w	-	u (C-O, ester)

Označení	TRI841		TRI841 + [(Bu ₂ NCS ₂) ₃ VO]		Typ vibrace
	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	IČ (cm ⁻¹)	RA (cm ⁻¹)	
a	3521 m-br	-	3449 m-br	-	u (O-H)
b	3072 vw	3076 m	3078 vw	3079 m	u (C-H, arom.)
c	3008 w	3008 m	-	-	u _A (cis - C=C-H)
d	2953 vw	2958 vw	2954 sh	2960 sh	u _A (-CH ₃)
e	2924 s	-	2927 m	-	u _A (-CH ₂ -)
f	2854 m	-	2856 m	-	u _S (-CH ₂ -)
g	1731 vs	1735 m	1725 vs	1730 m	u (C=O)
h	-	1655 s	-	-	u (cis - C=C-H)
i	1608 w	1607 w	1609 w	1607 m	u (C=C, arom.)
j	1588 vw	1593 vw	1589 vw	1592 vw	u (C=C, arom.)
k	1227 m	-	1227 m	-	u (C-O, ester)
l	1162 w	-	1162 w	-	u (C-O, ester)

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava oxovanadičných komplexů a jejich použití v alkydových nátěrových hmotách
Autor práce	Bc. Marek Mrázek
Obor	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	<p>Teoretická část této diplomové práce je zaměřena na alkydové pryskyřice. Zabývá se surovinami pro jejich výrobu, výrobou, jejich vlastnostmi a použitím. Dále popisuje mechanismus zasychání a význam sikativů. V experimentální části je popsána příprava dvou oxovanadičných komplexů. Tyto komplexy byly charakterizovány elementární analýzou. Dále byla testována jejich sikativační aktivita v modelových nátěrech alkydových pryskyřic za použití standardních mechanických zkoušek, jako je stanovení doby zasychání, stanovení relativní tvrdosti a hodnocení vizuálních vlastností. Alkydové pryskyřice, použité v rámci této práce, byly charakterizovány IČ a Ramanovou spektropií. Vybrané formulace byly použity pro studium kinetiky autooxidace.</p>
Klíčová slova	alkydové pryskyřice, sikativy, IČ spektroskopie, Ramanova spektroskopie