

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

**Studium zasychání oxypolymeračních pojiv pomocí metallocenových sloučenin**

**Filip Dytrt**

**Bakalářská práce**

**2014**

**University of Pardubice**  
**Faculty of Chemical Technology**  
**Institute of chemistry and technology macromolecular substances**

**Study of drying oxypolymerization binder using metallocene compounds**  
**Filip Dytrt**

**Bachelor Theses**

**2014**



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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně

V Pardubicích dne 28. 06. 2014

.....

Filip Dytrt

### ***Poděkování***

Na tomto místě bych rád poděkoval za spolupráci, odborné rady a trpělivost panu prof. Ing Petru Kalendovi a dále mé rodině za umožnění studia.

## **Souhrn**

Tato práce je zaměřena na studium zasychání oxypolymeračních pojiv pomocí metallocenových sloučenin. První část bakalářské práce je zaměřena na téma sikaťiv pro oxypolymerační pojiva. Druhá část bakalářské práce je zaměřena na oxypolymerační pojiva a třetí část je zaměřena na organokovová sikaťiva na bázi ferrocenu.

### **Klíčová slova:**

- sikaťiva
- ferrocen
- alkydy
- oleje
- kyseliny
- zasychání
- oxypolymerace

## Summary

This bachelor work is focus on study of drying oxypolymerization binder using metallocene compounds. First part of bachelor work is focus on topic driers for oxypolymerization binder. Second part of bachelor work is focus on oxypolymerization binder and third part is focus on organometallic driers on base ferrocene.

### Keywords:

- driers
- ferrocene
- alkyds
- oils
- acids
- drying
- oxypolymerization

# Obsah

Úvod.....	11
1 Sikativa pro oxypolymerační pojiva .....	12
1.1 Sikativa (sušidla) .....	12
1.1.1 Rozdělení sikativ .....	13
1.1.2 Kovy primárních sikativ .....	13
1.1.2.1 Kobalt.....	13
1.1.2.2 Vanad .....	14
1.1.2.3 Mangan.....	14
1.1.2.4 Cer.....	14
1.1.2.5 Železo.....	14
1.1.2.6 Olovo.....	14
1.1.3 Pomocná sikativa.....	15
1.1.3.1 Baryum.....	15
1.1.3.2 Zirkon.....	15
1.1.3.3 Vápník.....	15
1.1.3.4 Bismut .....	15
1.1.3.5 Zinek .....	16
1.1.3.6 Draslík.....	16
1.1.3.7 Stroncium .....	16
1.1.3.8 Lithium.....	16
1.1.3.9 Hliník .....	16
1.1.4 Pomocné sikativy nekovového charakteru .....	17
1.2 Autooxidace a funkce sikativ .....	17
1.2.1 Inhibiční perioda.....	18
1.2.2 Tvorba peroxidů .....	19



1.2.3	Rozklad peroxidů .....	19
1.2.4	Polymerace .....	19
1.2.5	Další popis .....	20
2	Oxypolymerační pojiva .....	20
2.1	Rostlinné oleje .....	20
2.1.1	Nasycené mastné kyseliny .....	21
2.1.2	Nenasycené mastné kyseliny .....	21
2.1.2.1	Mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou .....	21
2.1.2.1.1	Kyselina olejová .....	22
2.1.2.2	Mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami .....	22
2.1.2.2.1	Kyselina linolová a linolenová .....	22
2.1.2.3	Mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami .....	22
2.1.2.3.1	Kyselina eleostearová a ricinenová .....	22
2.1.3	Vysychavé oleje .....	23
2.1.3.1	Lněný olej .....	23
2.1.3.2	Tungový olej .....	23
2.1.4	Polovysychavé oleje .....	23
2.1.4.1	Sojový olej .....	23
2.1.4.2	Světlicový olej .....	24
2.1.4.3	Slunečnicový olej .....	24
2.1.5	Nevysychavé oleje .....	24
2.2	Alkydové pryskyřice, uretanové alkydy a epoxyestery .....	24
2.2.1	Alkydové pryskyřice .....	24
2.2.2	Uretanové alkydy .....	25
2.2.3	Epoxyestery .....	25
3	Metalloceny .....	25
3.1	Ferrocen .....	26

4	Výběr vhodného sikařivačnřho systému .....	27
5	Závěr .....	28
	Seznam obrázků .....	29
	Citovaná literatura .....	30

# Úvod

Bakalářská práce se zabývá studiem zasychání oxypolymeračních pojiv pomocí metallocenových sloučenin. Metallocenové sloučeniny jsou známy pro svoje katalytické vlastnosti. Tato práce se zabývá studiem metallocenů na bázi ferrocenu .

Sikativa, jak se obecně tyto látky nazývají, jsou autooxidační katalyzátory obsahující jako aktivní složku kovový ion vázaný ke zbytku organické alifatické kyseliny. Používají se organické sole kobaltu, manganu, zirkonu či vápníku. Nejvíce se používá ale kobalt společně s některým jmenovaným, neboť vylepšuje vlastnosti kobaltu. V dnešní době se nejčastěji používají jako primární sikativa kobaltnaté soli 2-ethylhexanové kyseliny, ale podle nových studií byla zjištěna možná karcinogenita a je proto nasnadě zajistit snížení množství látek na bázi kobaltu v technické praxi.

# 1 Sikativa pro oxypolymerační pojiva

## 1.1 Sikativa (sušidla)

Sikativy jsou sloučeniny, které urychlují autooxidaci oxypolymeračních poživ. Tyto sloučeniny podporují zasychání či tvrdnutí filmů obsahujících oxidovatelné olejové komponenty a jsou přidávány do nátěrových hmot schnoucích na vzduchu. Dále mohou i pozitivně ovlivnit rovnoměrnost zasychání, mechanické vlastnosti a zlepšit odolnost vůči vodě a povětrnosti. Jejich nevýhodou je, že jejich účinky po vytvoření nátěru nepřestávají a mohou se podílet na jeho degradaci. Sikativa dělíme na tři skupiny. [1]

Po chemické stránce jsou sikativy kovová mýdla - organické kyseliny s vícemocnými kovy. Kovová nebo kationtová část katalyzuje autooxidační reakci, aniontová část molekuly, kterou tvoří karboxyláty vhodných kyselin, slouží k rozpouštění sikativu v pojivu. Rozlišujeme několik druhů kovových mýdel [2]:

**Neutrální**  $(\text{R-COO}^-)_2\text{M}^{2+}$  nebo  $(\text{R-COO}^-)_3\text{M}^{3+}$

- jednoduché dikarboxyláty, kde se kovy vyskytují oxidačním stavu +II.

**Kyselá**  $(\text{R-COO}^-)_2\text{M}^{2+}.\text{R-COOH}$  nebo  $(\text{R-COO}^-)_3\text{M}^{3+}.\text{R-COOH}$

- ve struktuře zabudovaná jedna organická kyselina a jsou pro snížení viskozity a lepší zpracování rozpuštěná v uhlovodíkovém rozpouštědle.

**Zásaditá**  $(\text{R-COO}^-)\text{M}^{2+}(\text{OH}^-)$

- mocenství kovu je vyrovnáno mastnou kyselinou a nějakým aniontem.

**Směsná**  $(\text{R-COO}^-)(\text{R}^1\text{-COO-})\text{M}^{2+}$  nebo  $(\text{R-COO}^-)(\text{R}^1\text{-COO}^-)(\text{R}^2\text{-COO-})\text{M}^{3+}$

Jsou to pevné látky, rozpouštěné ve vhodném rozpouštědle, nejčastěji v lakovém benzínu. Vzniklý roztok nazýváme sikativem.

## 1.1.1 Rozdělení sikativ

### 1. 1. skupina

- **primární (aktivní)** sikativy obsahující přechodný kov, působí jako katalyzátory pro rozpad hydroperoxidů tím způsobem, že snižují aktivační energii rozpadu. Dále zvyšují absorpci kyslíku a podporují tvorbu peroxidů. Patří sem  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 2. 2. skupina

- **sekundární** sikativy nejeví katalytickou aktivitu, ale aktivují polymeraci. Působí až za vyšší teploty a jsou pouze v jediném oxidačním stavu. Náleží sem např.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  a nebo  $\text{Al}^{3+}$ .

### 3. 3. skupina

- **pomocné** sikativy upravují aktivitu aktivních sikativ, zvyšují rozpustnost aktivních sikativ a mění redox potenciál kovu. [3]

## 1.1.2 Kovy primárních sikativ

### 1.1.2.1 Kobalt

Kobalt je nejvýznamnější a nejpoužívanější kov při sikativaci organických povlaků. Způsobuje rychlé zasychání povrchu nátěrového filmu, což zhoršuje difúzi a kyslíku a snižuje rychlost zasychání spodních vrstev nátěru. To může vést k tvorbě povrchových defektů, jako je vrásnění nátěrového filmu. Pro dosažení stejnoměrného zasychání je proto kobalt často používán v kombinaci s jinými kovy jako jsou např. mangan, zinek, zirkon, vápník a dříve i olovo [2].

Kobalt se při mechanismu autooxidace podílí na absorpci kyslíku, tvorbě peroxidů, a jejich rozpadu. Funguje jako přenašeč kyslíku a jako katalyzátor rozpadu hydroperoxidů. Předpokládá se i jeho přímá interakce s nenasycenými molekulami pojiva vedoucí ke vzniku volných radikálů. Jeho nevýhodou je kromě sklony k vrásnění na povrchu i intenzivní modro-fialová barva jeho roztoků, která způsobuje mírné zbarvení transparentních laků.

Nedávno studie prokázaly možnou karcinogenitu a genotoxicitu kobaltu a jeho solí [3].

### **1.1.2.2 Vanad**

Sloučeniny vanadu mají silné sikativační účinky. Širšímu použití však brání vysoká cena a malá stabilita roztoků, především velká citlivost systémů s vanadem na vlhkost. Značnou nevýhodou je také tendence zbarvovat nátěrový film.

### **1.1.2.3 Mangan**

Mangan patří mezi aktivní sikativy, ale jeho účinnost je v porovnání s kobaltem je nižší. Oproti kobaltu má tu výhodu, že poskytuje stejnoměrné zasychání nátěrového filmu v celé jeho tloušťce, čímž nedochází k jeho vrásnění. Mangan také není tolik citlivý k teplotním změnám a ke změnám vlhkosti. Vekou nevýhodou je manganatých mýdel je intenzivní zbarvení jejich roztoků a proto se nepoužívá do bílých nátěrů. Jsou ovlivňovány i odstíny všech pastelových barev. Manganatá sikativa jsou zřídka používány samostatně. Kobalt je obvykle hlavním aktivním sikativem a mangan představuje jeho užitečný modifikátor.

### **1.1.2.4 Cer**

Sikativa na bázi ceru urychlují polymeraci a zasychání filmu v celé jeho tloušťce a používají se především ve vypalovacích systémech, nebo v bílých lacích. Jejich velkou předností je minimální zbarvení nátěru.

### **1.1.2.5 Železo**

Karboxyláty železa v nátěrových hmotách na vzduchu schnoucích mají jen malý význam. Jejich sikativační účinky se projevují až při vyšších teplotách a používají se pro vypalovací nátěrové systémy. Vypalovací telota se pohybuje většinou nad 130 °C, kdy železo vykazuje značnou katalytickou aktivitu.

### **1.1.2.6 Olovo**

Olovo urychluje polymeraci pojivového systému [4]. Aktivita samotného sikativu je však velmi malá, což je důvod proč bývá olovo často řazeno do skupiny pomocných. Ve srovnání s kobaltem nebo jinými povrchovými sikativy olovo podporuje zasychání filmu v celé jeho tloušťce. Zlepšuje pružnost, houževnatost a dlouhodobou životnost nátěrového filmu. Zvyšuje také odolnost filmu vůči vodě a solím, čehož se dá výhodně využít při formulaci antikoročních nátěrových hmot. Další předností olova je použití jako smáčedla a může tedy usnadnit dispergaci pigmentů a plniv v pojivovém systému. Zásadní nevýhodou je jeho toxicita. Pro zvýšenou pozornost k životnímu prostředí jsou současné aplikační možnosti olovnatých sikativ v nátěrových hmotách značně omezeny.

Sikativy olova také snižují výsledný lesk nátěrových hmot pigmentovaných hliníkem. Olovo se pro svoji nízkou účinnost samostatně používá jen zřídka, častěji se kombinuje s kobaltem, manganem, vápníkem, aj. Jeho význam se stává spíše historii.

### **1.1.3 Pomocná sikativa**

#### **1.1.3.1 Baryum**

Sikativy na barya se používají jako náhrada za olovo v bezolovnatých nátěrech. Baryum zlepšuje zasychání filmu v celé jeho tloušťce a má dobré smáčecí a dispergační účinky. Na rozdíl od olova baryum není považováno za kumulativní jed, ale má dosti vysokou akutní toxicitu, což omezuje jeho použití.

#### **1.1.3.2 Zirkon**

Zirkon tvoří pomocné sikativy, které jsou svojí účinností blízké olovu a používá se jich proto k nahrazení olova [5]. Zirkon zlepšuje zasychání nátěru v celé jeho tloušťce zejména tvorbou koordinačních vazeb s hydroxylovými a karboxylovými skupinami pojiva. Je-li v nátěrové hmotě přítomen i kobalt, předpokládá se tvorba komplexu, čímž je příznivě ovlivněna katalytická aktivita kobaltu. Sikativy zirkonu se proto často v kombinaci kobalt/olovo/vápník. Oproti olovu má zirkon řadu výhodných vlastností - je netoxický, nesnižuje lesk a tvoří pružnější nátěrové filmy.

#### **1.1.3.3 Vápník**

Vápník se používá zejména ve směsných sikativových systémech. Sám o sobě jeví jen malou aktivitu, ale je velmi užitečný s kombinací s jinými kovy. Použití vápníku jako pomocného sikativu snižuje ztrátu zasychací účinnosti aktivních sikativ při dlouhodobém skladování nátěrové hmoty. Může také sloužit jako smáčecí a dispergační činidlo a při jeho použití se dosahuje vyšší tvrdosti a lesku výsledného nátěrového filmu. Svůj význam má také ve vysoko-suškových nátěrových hmotách, kde je vyžadován vyšší obsah sikativ oproti běžným rozpouštědlovým nátěrovým hmotám [2].

#### **1.1.3.4 Bismut**

Bismut se do jisté míry používá jako náhrada za olovo. Silně aktivuje kobalt, zlepšuje zasychání nátěru v celé jeho tloušťce a zasychání za zhoršených povětrnostních podmínek. Je také používán ve vypalovacích barvách ke zlepšení tvrdosti.

#### **1.1.3.5 Zinek**

Zinek se hlavně používá společně s kobaltem pro zabránění nadměrného zasychání povrchu nátěrového filmu, čímž je umožněno tvrdnutí i spodních vrstev nátěru a zabraňuje se tím tvorbě povrchových defektů. Kromě toho jsou sikativy zinku dobrými smáčedly a značně urychlují dispergaci pigmentů a plniv v pojivovém systému. Jeho extrémně světlá barva dovoluje dávkovat i vyšší množství sikativu beze změny barvy výsledného nátěru.

#### **1.1.3.6 Draslík**

Draslík funguje nejlépe, je-li dávkován společně s kobaltem. Silně jej aktivuje ve vodou ředitelných a vysoko-sušinových nátěrových hmotách s malou počáteční molekulovou hmotností řetězců.

#### **1.1.3.7 Stroncium**

Stroncium je další možností nahrazení olova v bezolovnatých systémech. Vykazuje dobré vlastnosti při aplikaci nátěrové hmoty za zhoršených povětrnostních podmínek a urychluje zasychání filmu v celé jeho tloušťce. Jeho předností oproti jiným sikativům, které lze použít jako náhradu za olovo, je jeho lepší stabilita při skladování nátěrových hmot a nižší tendence k jejich gelovatění [2].

#### **1.1.3.8 Lithium**

Nejlepší výsledky vykazuje lithium při jeho použití společně s kobaltem. Kromě použití lithia jako náhrady za olovo, jsou významné i jeho aplikace ve vysoko-sušinových nátěrech založených na nízkomolekulárním pojivu, kde urychluje tvrdnutí a snižuje citlivost k vrásnění na povrchu nátěrového filmu.

#### **1.1.3.9 Hliník**

Sloučeniny hliníku velmi zvyšují tvrdost filmů sikativovaných kobaltem [6]. Předpokládá se, že hliník urychluje tvorbu polymerní sítě jeho vzájemnými reakcemi s polárními skupinami pojiva vytvořenými během oxidace, přičemž se stává součástí polymerní sítě [7]. Tato schopnost hliník předurčuje pro použití ve vysokosušinových nátěrových hmotách pro urychlení polymerace.

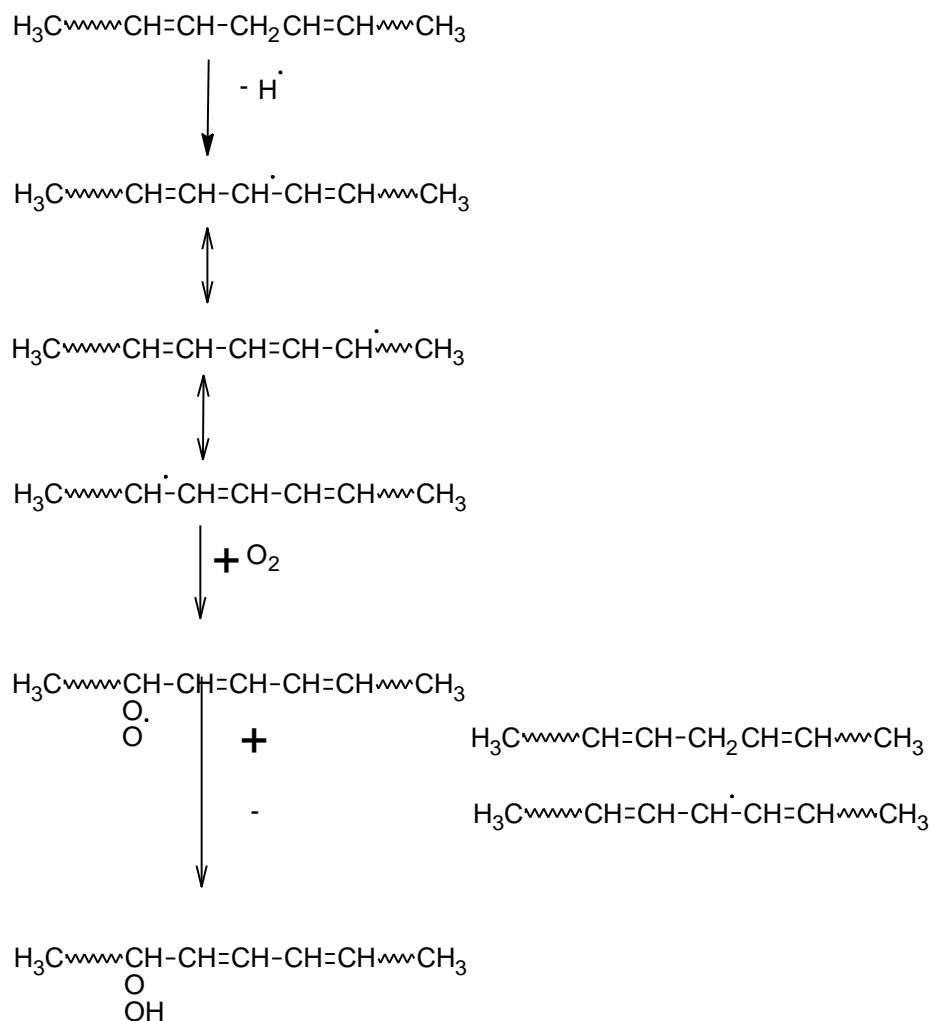


### 1.1.4 Pomocné sikativy nekovového charakteru

Určité organické látky, které tvoří komplexní sloučeniny s manganem, železem, příp. jinými aktivními kovy, ovlivňují jejich katalytickou účinnost a mohou být proto označovány jako pomocné sikativy. Mezi tyto komplexotvorné látky patří např. 1,10-fenantrolin nebo bipyridin. Organický ligand hraje důležitou roli při katalytickém oxidačním zasychání nátěrových hmot. Silně chelatující ligandy ovlivňují katalytickou reaktivitu změnou elektronové hustoty na kovovém centru komplexního iontu a tedy jeho redox potenciál. Význam těchto sloučenin vzrostl zejména v poslední době, kdy se zvyšuje tlak na nahrazení mýdel z důvodu jejich toxicity [8].

## 1.2 Autooxidace a funkce sikativ

Autooxidace je proces, při kterém po odpaření rozpouštědla reaguje kyslík ze vzduchu samovolně s nenasycenou mastnou kyselinou pojiva. Jako pojiva se používají např. alkydové pryskyřice, uretanové oleje nebo epoxyesterové pryskyřice. Tyto pojiva se obecně nazývají oxypolymerační. V průběhu tohoto procesu dochází k přechodu kapalné fáze nátěrové hmoty do pevné fáze. Obecně toto nazýváme zasychání. Toto zasychání je urychlováno právě přidávkem již zmiňovaných katalyzátorů - sikativ. Reakce je iniciována odtržením vodíku za vzniku radikálu na  $\alpha$ -methylenové skupině. Vzniklý radikál nám reaguje s kyslíkem za vzniku hydroperoxidů, které se buď samovolně nebo pomocí sikativ rozkládají na alkoxy ( $RO\cdot$ ) a peroxy ( $ROO\cdot$ ) radikály viz. Obrázek 1 Autooxidační reakce izolovaných dvojných vazeb. Za pomoci těchto radikálů nám vzniká pevná zesítená struktura, čímž dochází k vytvrzování nátěrového filmu. Po vzniku této struktury autooxidace není ukončena, ale pokračuje samovolně dál a pevné produkty se nám postupem času oxidací odbourávají a dochází ke křehnutí. Tento proces známe jako stárnutí olejových filmů. Proces autooxidace ovlivňuje spoustu faktorů jako je např. koncentrace kyslíku, teplota, záření, parciální tlak kyslíku, množství aktivních míst aj. [9].



Obrázek 1 Autooxidační reakce izolovaných dvojných vazeb

Autooxidační proces se skládá ze 4 kroků:

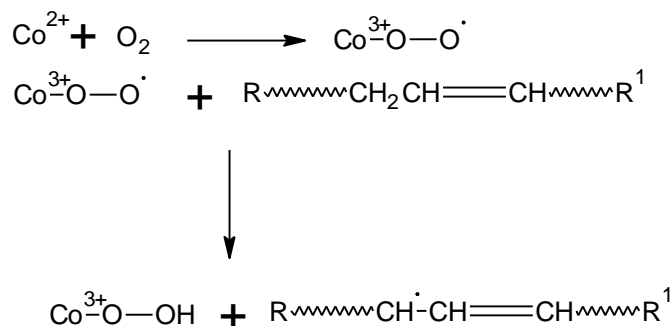
1. Inhibiční perioda
2. Tvorba peroxidů
3. Rozklad peroxidů na volné radikály
4. Polymerace

### 1.2.1 Inhibiční perioda

Je měřena od doby nanesení nátěru do doby kdy dochází k absorpci kyslíku ze vzduchu. Ten nám tvoří peroxidy, které jsou potencionálními nosiči radikálů, skrze konjugované dvojně vazby pojiva. Inhibiční dobu nám urychlují sikativa.

## 1.2.2 Tvorba peroxidů

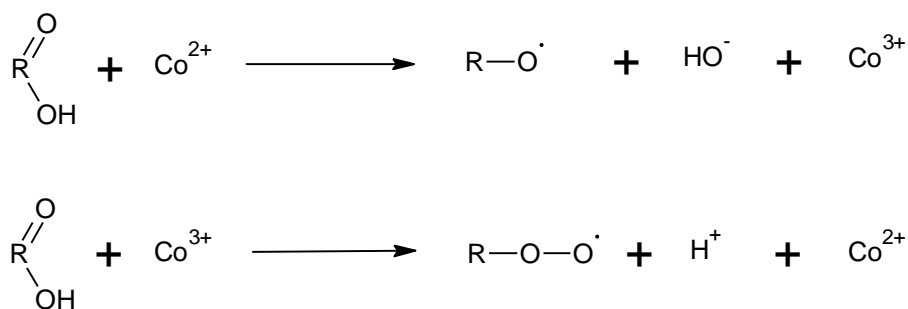
Probíhá nejrychleji u systémů obsahujících konjugované dvojně vazby. Tvorba peroxidů může být značně urychlena působením sikařiv, fungují zde jako katalyzátory. Ty se používají hlavně u systémů s izolovanými dvojnými vazbami, kde je reaktivita nižší.



Obrázek 2 Tvorba hydroperoxidu pomocí vlivu iontu přechodného kovu

## 1.2.3 Rozklad peroxidů

Urychluje se přidávkem sikařiv, kde katalytický účinek kovového iontu reaguje přímo s hydroperoxidem. Dojde k oxidaci kovového iontu a následnou reakcí k jeho redukci viz. Obrázek 3 Rozpad hydroperoxidu. Touto reakcí se tedy sikařivový kov nespoteřebává. Tyto reakce se neustále opakují do úplného rozložení hydroperoxidů.



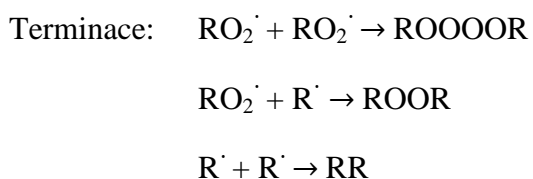
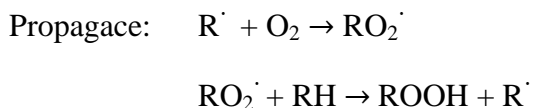
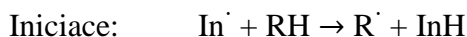
Obrázek 3 Rozpad hydroperoxidu

## 1.2.4 Polymerace

Dochází k rekombinaci radikálů a tvoří se pevná zesíťovaná struktura.

### 1.2.5 Další popis

Protože autooxidace probíhá radikálovým mechanismem můžeme ji popsat ještě dalším způsobem viz. Obrázek 4 Inicie, propagace, terminace a to rozdělením do tří stupňů: iniciace, propagace, terminace.



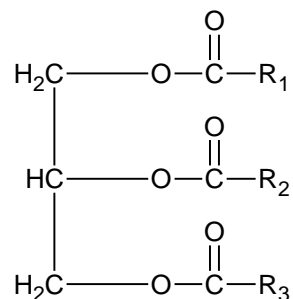
Obrázek 4 Inicie, propagace, terminace

## 2 Oxypolymerační pojiva

Nejdůležitějšími látkami v nátěrových hmotách jsou organická pojiva, rozpouštědla, pigmenty, plniva a aditiva. Po aplikaci nátěru dojde k odpaření nosného rozpouštědla a následné reakce pojiva se vzdušným kyslíkem. Této reakci říkáme autooxidace, kde dojde k polymeraci pojiva aniž by byla přidána další vytvrzující přísada. Jako pojiva jsou nejčastěji užity alkydové pryskyřice, kapalné butadieny, uretanové alkydy, fermeže nebo přírodní oleje. Všechny tyto pojiva mají jeden charakteristický znak stejný, obsahují dvojně vazby, které jsou důležité k tvorbě polymerní sítě.

### 2.1 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje jsou tvořeny z molekul triglyceridu vyšších mastných kyselin obecného vzorce viz. Obrázek 5 Tryglicerid vyšší mastné kyseliny [1]:

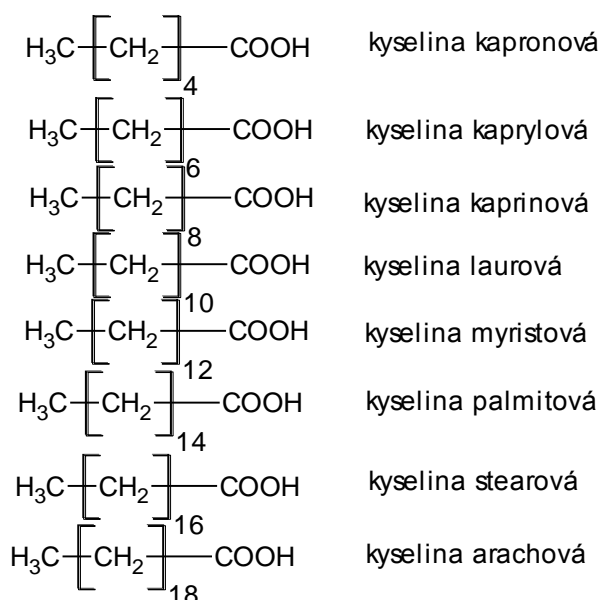


Obrázek 5 Tryglicerid vyšší mastné kyseliny

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , jsou řetězce mastných kyselin jejichž délka se pohybuje od 12-22 uhlíkových atomů. Dále se oleje liší nasyceností jejich uhlovodíkových řetězců. Je důležité aby molekuly oleje obsahovaly kyseliny s alespoň jednou dvojnou vazbou, ale ideální je několik dvojných vazeb. Rozlišujeme tedy kyseliny nasycené a nenasycené. Dále dělíme oleje na vysychavé, polovysychavé, a nevysychavé. Oleje nejsou tvořeny pouze jedinou mastnou kyselinou, ale vždy jejich směsí s procentuálním zastoupením jednotlivých rostlinných olejů.

### 2.1.1 Nasycené mastné kyseliny

Autooxidační reakce se neúčastní (nemají prooxypolymeraci význam) a působí v nátěru jako změkčovadla [2].

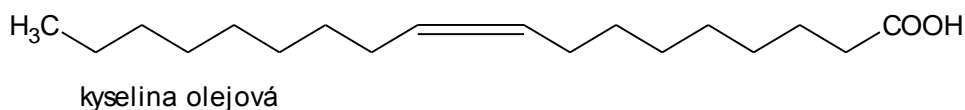


Obrázek 6 Seznam nasycených kyselin

### 2.1.2 Nenasycené mastné kyseliny

#### 2.1.2.1 Mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou

Autooxidace probíhá velice pomalu, protože atak na dvojnou vazbu vzdušným kyslíkem je obtížný. S rostoucím obsahem dvojných vazeb stoupá reaktivita.



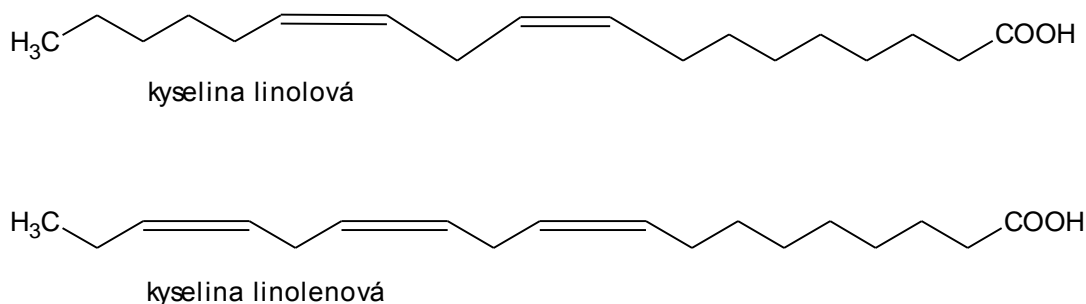
Obrázek 7 kyselina olejová

### 2.1.2.1.1 Kyselina olejová

Obsahují ji téměř všechny oleje. Za vyšší teploty může dojít k přesmyku z cis formy n trans formu. Tato forma je mnohem reaktivnější.

### 2.1.2.2 Mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami

Autooxidace probíhá lépe, protože je zde více dvojných vazeb, kde může probíhat atak na dvojnou vazbu. Tyto kyseliny se vyskytují např. ve lněném nebo slunečnicovém i sojovém oleji.



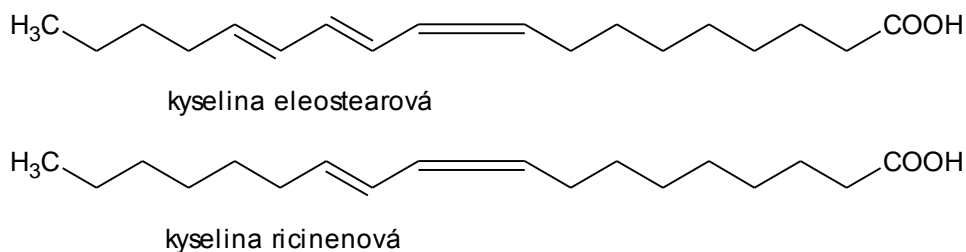
Obrázek 8 Kyselina linolová a linolenová

### 2.1.2.2.1 Kyselina linolová a linolenová

Kyselina linolenová má tři izolované vazby a nachází se ve většině olejích ať už ve větším množství nebo jenom v nepatrném množství. Kyselina linolová se nachází v mnoha rostlinných olejích. Má dvě izolované vazby. Obě tyto kyseliny tvoří hlavní podíl kyselin ve vysychavých a polovysychavých olejích.

### 2.1.2.3 Mastné kyseliny s konjugovanými dvojnými vazbami

Ze všech kyselin díky svému uspořádání podléhají autooxidaci nejlépe. Tyto kyseliny najdeme např. v tungovém nebo ricinovém oleji.



Obrázek 9 Kyselina eleostearová a ricinenová

### 2.1.2.3.1 Kyselina eleostearová a ricinenová

Kyselina eleostearová má tři konjugované dvojně vazby, díky tomu je reaktivnější než kyselina linolenová. Nachází se ve většině rostlinných olejích. Kyselina ricinenová

má dvě konjugované dvojně vazby, ale oproti kyselině eleostearové se nenachází v rostlinných olejích, ale vzniká při dehydrataci ricinového oleje.

### **2.1.3 Vysychavé oleje**

Rozlišujeme je pomocí jodového čísla, které je u vysychavých olejů vyšší než 140. Jodové číslo nám udává množství jódu v gramech potřebného na nasycení dvojných vazeb 100g oleje. Patří sem např. olej lněný a tungový. Mají vysoký podíl nenasycených mastných kyselin.

#### **2.1.3.1 Lněný olej**

Obsahuje velké množství  $\alpha$  linolenové kyseliny. Jodové číslo se pohybuje okolo 175-204 a získává se lisováním semen lnu. Má vysokou schopnost autooxidace a polymerace z důvodu vysokého stupně nenasycenosti (vysoký obsah dvojných vazeb). Z těchto důvodů je hlavní složkou oxypolymeračních nátěrových hmot. Tyto nátěrové filmy jsou lesklé, hladké, odolávají povětrnosti, ale na slunci žloutnou.

#### **2.1.3.2 Tungový olej**

Obsahuje přes 70% eleostearové kyseliny, která má 3 konjugované dvojně vazby. To je příčinou proč zasychá rychleji než lněný olej. Získává se lisováním jader ořechů pryšcových stromů. Nátěrové hmoty na bázi tungového oleje odolávají vodě a zmýdelnění, ale nestejněměrně zasychají za tvorby ledových květů - tzv. krystalové laky. Proto se tyto hmoty kombinují např. s fenolickými nebo s kumaronovými pryskyřicemi.

### **2.1.4 Polovysychavé oleje**

Obsahují také velké množství nenasycených mastných kyselin, ale s menším množstvím dvojných vazeb. Jodové číslo se pohybuje mezi 124-140. Zasychají déle než vysychavé oleje. Jejich film je měkčí, lepivější a elastičtější. Patří sem např. olej sojový, světlicový nebo slunečnicový aj..

#### **2.1.4.1 Sojový olej**

Obsahuje hlavně olejovou a linolovou kyselinu. Jodové číslo se pohybuje okolo 125-140. Získává se extrakcí hexanem z ořechů rostliny *Glycine max*. Mnohem déle zasychá než takový lněný olej, ale méně žloutne a stárne na povětrnosti. Používá se pro vypalovací nátěry.

#### **2.1.4.2 Světlicový olej**

Obsahuje vysoký obsah linolových kyselin a méně nasycených mastných kyselin. Jodové číslo se pohybuje okolo 140-150. Získává se z bodláku a jeho vlastnosti se podobají sojovému oleji až na rychlost zasychání, kde světlicový olej zasychá rychleji než sojový.

#### **2.1.4.3 Slunečnicový olej**

Obsahuje vysoký obsah kyselin linolové a olejové. Získává se ze semen slunečnice. Největší použití má v potravinářství.

### **2.1.5 Nevysychavé oleje**

Jodové číslo nižší než 124. Zůstávají stále tekuté. Při zasychání nevytvářejí ani po dlouhé době pevný film. Tyto oleje se hodí spíše do potravinářství. Patří sem např. olej podzemnicový, palmový, kokosový a olivový.

## **2.2 Alkydové pryskyřice, uretanové alkydy a epoxyestery**

### **2.2.1 Alkydové pryskyřice**

Alkydové pryskyřice jsou polyestery vznikající polykondenzací alkoholů s kyselinami, kde jedna složka je minimálně dvojfunkční, druhá minimálně trojfunkční, přičemž mohou být tyto polyestery modifikovány ještě jinou třetí složkou. Z lakařského hlediska je významným typem alkydová pryskyřice na bázi ftalanhydridu a glycerolu, v nichž je jedna hydroxy skupina glycerolu esterifikována nenasycenou mastnou kyselinou. Tím je dosaženo výhodných filmotvorných vlastností s možností zasychání pryskyřice na vzduchu. Toto pojivo se vyrábí reesterifikací rostlinného oleje glycerolem s následnou polykondenzací reakční směsí s ftalanhydridem. Z olejů se používají jenom vysychavé a polovysychavé typy. Když modifikujeme alkydy je důležité vyjádřit jejich obsah mastných kyselin. To se vyjadřuje olejovou délkou. Rozlišujeme tedy alkydy krátké (oleje pod 40%) alkydy střední (40-60%) a alkydy dlouhé (nad 60% oleje).



## 2.2.2 Uretanové alkydy

Jsou svojí stavbou velice podobné alkydovým pryskyřicím. Získávají se tak, že po reesterifikaci oleje glycerolem se přidá do reakční směsi místo ftalanhydridu diisokyanát nebo hotovou alkydovou pryskyřici necháme reagovat přímo s diisokyanátem. Získáme takto pojiva dobře snášitelná s bazickými a kovovými pigmenty a s výbornou stabilitou při skladování.

## 2.2.3 Epoxyestery

Připravují se reakcí epoxidových pryskyřic s mastnými kyselinami vysychavých a polovysychavých olejů. Při reakci dochází k adici karboxylové skupiny molekuly kyseliny na oxiranovou skupinu epoxidové pryskyřice, za vyšších teplot pak i k reakci karboxylové skupiny s hydroxylovou skupinou přítomnou v řetězci epoxidové pryskyřice. Tyto nátěry na bázi epoxyesterů mají vynikající adhezi k podkladu, vláčnost a chemickou rezistenci. Používají se k formulaci nátěrů pro automobilový průmysl a pro základní nátěrové hmoty [2]. Tyto hmoty zasychají na vzduchu lépe než alkydové hmoty.

# 3 Metaloceny

Označují se tak organokovové koordinační sloučeniny sendvičové struktury, kde atom kovu je vázán mezi dva paralelně umístěné cyklopentadienové ligandy viz. Obrázek 10 Obecný vzorec metalocenu a ferrocenu [3]. Jako centrální kov se nejvíce využívá přechodných kovů d-bloku periodické soustavy prvků (Fe, Ni, Ti, V, W, Mn, Co, Cr) a někdy i kovy nepřechodné (Al, Si, Sn, Ge).

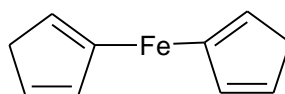


Obrázek 10 Obecný vzorec metalocenu a ferrocenu

Chemie metalocených sloučenin je velmi bohatá, takže její využití je široké. K nejdéle studovaným vlastnostem se řadí jejich katalytická aktivita a proto se používají jako katalyzátory např. Ziegler-Nattovy. Dále se používají jako antidetonační přísada do benzínu, ve fotochemii, biochemii, elektrotechnice a ve farmacii.

### 3.1 Ferrocen

Ferrocen je organokovová sloučenina, kde železnatý ion je vázán ke dvěma paralelním cyklopentadienovým kruhům viz. Obrázek 11 Ferrocen. Na pohled je to krystalická oranžová látka, stálá na vzduchu, ve vodě nerozpustná a rozpustná v organických rozpouštědlech s bodem tání 173 °C a bodem varu 249°C. Tepelně je stálý až do 470 °C. Používá se jako přísada do benzínu pro kontrolu spalování, jako katalyzátor při syntéze amoniaku a nebo jako aditivum v plastikářském průmyslu. Použití jeho derivátů je též významné [4].



Obrázek 11 Ferrocen

Jeho centrální atom je železnatý ion, který je snadno oxidovatelný. Tato vlastnost jde snadno ovlivnit pomocí vnesení substituentů na cyklopentadienové kruhy [5]. Ferrocen a jeho deriváty se proto používají jako náhrady pro dosavadní katalyzátory, čímž jsou sikativa.

Existuje řada způsobů přípravy ferrocenu viz. Obrázek 12 Přípravy ferrocenu, které jsou však modifikacemi jenoho z následujících základních postupů, lišících se mezi sebou tím, v jaké podobě jsou do daného, konkrétního syntetického postupu zaváděny oba základní syntony ferrocenové chemie - anion  $C_2H_5^-$  a kation  $Fe^{2+}$  [6] :

- $MC_2H_5 + \text{bezv. } FeCl_2$  (M = K, Na, Li)
- $C_5H_6 + Fe + (C_2H_5)_2NH_2Cl$
- $C_5H_6 + \text{bezv. } FeCl_2$  nebo  $FeCl_3 + (C_2H_5)_2NH$
- $C_5H_6 + FeCl_2 \cdot 4H_2O + KOH$
- $C_5H_6 + Fe$  (atomy)
- $C_5H_6 + Fe(CO)_5$  (210°C)

Obrázek 12 Přípravy ferrocenu

Vedle ferrocenu je známo tisíce substituovaných ferrocenů neboli ferrocenových derivátů. Je možno k nim dospět v zásadě dvěma hlavními cestami.

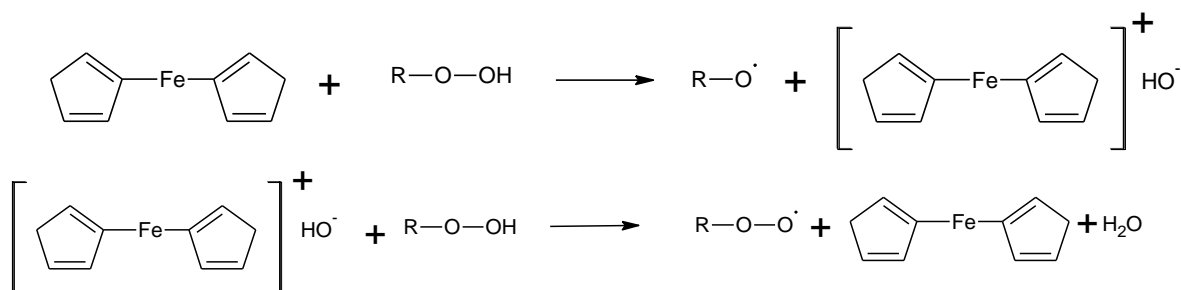
První z nich je přímá syntéza (některé z výše uvedených metod přípravy samotného ferrocenu) vycházející ze substituovaných cyklopentadienylových sloučenin. Tato příprava je těžka, protože jsou organické syntony potřebné pro reakci nedostupné.

Druhá cesta přípravy ferrocenových derivátů je substituce ferrocenu, která je součástí rozsáhlé oblasti jeho organické chemie (sulfonace, nitrace, elektrofilní substituce, nukleofilní substituce aj.).

Obě zmiňované možnosti přípravy ferrocenových derivátů mají svoje přednosti a nedostatky a záleží na konkrétním derivátu, která syntetická cesta je vhodnější.

## 4 Výběr vhodného sikativačního systému

Z velkého množství různých známých metallocenových sloučenin pro sikativaci oxidačně zasychajících pojiv nejvíce vyhovuje ferrocen. A to hned z několika důvodů. Železo je netoxické a chemie ferrocenu je dobře prozkoumána. Je snadno připravitelný, dobře rozpustný v běžných organických rozpouštědlech a stálý. Jeho reaktivitu lze snadno ovlivnit substituenty na cyklopentadienovém kruhu. Elektrodonorní substituenty např. alkyly, aminy, hydroxy skupina, usnadňují přechod železa do vyššího oxidačního stavu. Elektroakceptorní substituenty např. karboxylové či nitro skupiny naopak potlačují oxidaci železa. Ferrocen se tak může vyskytovat ve dvou oxidačních stavech - ferrocen a ferricenium<sup>+</sup>



## **5 Závěr**

V bakalářské práci byly vyhledány a shrnuty informace o zasychání oxypolymeračních pojiv pomocí metallocenových sloučenin. Dále byly vyhledány informace o sikativech pro tyto pojiva, tyto pojiva byly detailně rozebrány, a organokovové sikativy na bázi ferrocenu. V závěru bakalářské práce bylo vyhodnoceno jaký sikativační systém je nejúčinnější.

## Seznam obrázků

Obrázek 1 Autooxidační reakce izolovaných dvojných vazeb .....	18
Obrázek 2 Tvorba hydroperoxidu pomocí vlivu iontu přechodného kovu .....	19
Obrázek 3 Rozpad hydroperoxidu.....	19
Obrázek 4 Iniclace, propagace, terminace.....	20
Obrázek 5 Tryglicerid vyšší mastné kyseliny .....	20
Obrázek 6 Seznam nasycených kyselin.....	21
Obrázek 7 kyselina olejová .....	21
Obrázek 8 Kyselina linolová a linolenová .....	22
Obrázek 9 Kyselina eleostearová a ricinenová.....	22
Obrázek 10 Obecný vzorec metallocenu a ferrocenu.....	25
Obrázek 11 Ferrocen .....	26
Obrázek 12 Přípravy ferrocenu .....	26

## Citovaná literatura

1. **Sultana, C.** in Oils & Fats Manual. *Intercept Ltd.* 1996, str. 154.
2. **J. Jarušek, P. Kalenda, J. Šňupárek.** *Chemie filmotvorných látek.* Pardubice : autor neznámý, 1998. Sv. díl 1.
3. **R. S. Threlkel, J. E. Bercaw.** *Journal of Organometallic Chemistry.* 1977, 136.
4. **Štáva, Vít.** *Studium zasychání oxidačně zasychajících pojiv z hlediska synergického efektu mezi metallocenovými komplexy a kobaltnatým sikativem.* Pardubice : autor neznámý, 2005. str. 67.
5. **Rosenblum, M.** *Chemistry of The Iron Group Metallocenes.* New York : autor neznámý, 1965. Sv. Part I. Interscience.
6. **Holeček, Ing. Jaroslav.** *Působení metallocenových komplexů na průběh zasychání oxidačně zasychajících nátěrových hmot.* Pardubice : autor neznámý, 2005. str. 85.
7. **V.D. Athawale, A.V. Chamanker.** Emerald Insight. *Pigment and Resin Technology.* 1997, 26.
8. **Štáva, Ing. Vít.** *Vlastnosti metallocenových komplexů v pojivových systémech z obnovitelných zdrojů.* Pardubice : autor neznámý, 2008. str. 109.
9. **Bieleman, J. H.** in Additives for Coatings. *Wiley-VCH.* 2000, str. 202.
10. **Paul, S.** in Surface Coatings. *Wiley-VCH.* 1995, str. 592.
11. **Love, D. J.** *J.Oil. Col. Chem.Assoc.* 1977. str. 214.
12. **J. H. W. Turner, P. Womersley.** *Chem. Ind.* 1975. str. 203.
13. **Bieleman, J. H.** *Macromol. Symp.* 2002. str. 811.