

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO–TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Liliia Kosenko

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

Využití manganitých komplexů pro rozklad hydroperoxidů

Bakalářská práce

Autor: Liliia Kosenko

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Application of manganese(III) compounds for decomposition of hydroperoxides

Bachelor thesis

Author: Liliia Kosenko

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Liliia Kosenko**
Osobní číslo: **C14077**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Využití manganitých komplexů pro rozklad hydroperoxidů**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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 hydroperoxidech. Zaměřte se na rozklad hydroperoxidů v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách.
2. Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných manganitých komplexů.
3. Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.
4. Vyhodnoňte získaná experimentální data.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena 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 Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7. 7. 2017

Liliia Kosenko

Poděkování

Rada bych poděkovala Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a prof. Ing. Petru Kalendovi, CSc. za pomoc při vedení bakalářské práce a taky doc. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za pomoc a rady s touto prací spojené. Mé poděkování patří též mé rodině a blízkým přátelům za pomoc a podporu během studia na univerzitě.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium vlivu manganitých siktativů na průběh autooxidace u zasychání alkydových pryskyřic. Teoretická část je zaměřena na rozklad hydroperoxidů a jejich funkci v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách a na mechanismus autooxidace. V praktické části je popsáno měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných manganitých komplexů.

KLÍČOVÁ SLOVA

- Hydroperoxidy
- Siktativ
- Alkydy
- Autooxidace

ANNOTATION

This bachelor thesis is focuses on the study of the properties of manganese(III) driers on the course of autoxidation during drying of alkyd resins. The theoretical part is focused on the decomposition of the hydroperoxides and their function in air-drying paints, and mechanism autoxidation. The practical part describes measurements of the rate of drying and relative hardness for test coatings of alkyd resins with different concentrations of selected manganese(III) compounds.

KEYWORDS

- Hydroperoxides
- Drier
- Alkyds
- Autoxidation

OBSAH

1 Úvod.....	12
2 Teoretická část	14
2.1 Hydroperoxydy	14
2.1.1 Vlastnosti.....	14
2.2.1.1 Fyzikální vlastnosti	14
2.2.1.2 Chemické vlastnosti	15
2.2.2 Příprava hydroperoxidů.....	16
2.2.2.1 Alkylace peroxidu vodíku.	17
2.2.2.2 Autooxidace	18
2.2.3 terc. Butylhydroperoxid	19
2.2.4 Kumenylhydroperoxid	19
2.2.5 Ostatní hydroperoxydy.....	20
2.3 Využití autooxidace v průmyslu nátěrových hmot	20
2.4 Nátěrové hmoty	22
2.5 Olejové pryskyřice	23
2.6 Alkydové pryskyřice	23
3 Praktická část	24
3.1 Cíl práce	24
3.2 Použité přístroje a chemikálie	24
3.3 Stanovení obsahu sušiny pojiva	25
3.4 Příprava modelových filmů.....	25
3.5 Měření doby zasychání	25
3.6 Měření tvrdosti	26
4 Výsledky a diskuze	29

5 Závěr	34
6 Literatura	35
7 Seznam obrázků, grafů a tabulek	37

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\text{Mn}(\text{acac})_3$	tris(acetylacetonato)manganitý komplex
$\text{Mn}(\text{ba})_3$	tris(benzoylacetonato)manganitý komplex
$\text{Mn}(\text{dbm})_3$	tris(dibenzoylmethanido)manganitý komplex
pK_a	negativní dekadický logaritmus disociační konstanty kyseliny
$H_{\text{rel}; 10\text{d}}$	relativní tvrdost nátěrů po 10 dnech
$H_{\text{rel}; 100\text{d}}$	relativní tvrdost nátěrů po 100 dnech
τ_1	doba zasychání do 1.stupně
τ_2	doba zasychání do 2.stupně

1. Úvod

Peroxidy jsou charakterizovány přítomností peroxy skupiny –O–O–. V organických peroxidech je peroxy skupina vázána na alespoň jednom atomu uhlíku. Prvním organickým peroxidem syntetizovaným v roce 1858 byl dibenzoylperoxid. Od té doby bylo v laboratorním měřítku syntetizováno velké množství organických peroxidů. Zájem o organické peroxidy vznikl především v souvislosti s biologickými procesy a stárnutím organických sloučenin, jako jsou gumy, tuky, oleje, barvy a rozpouštědla, ve kterých peroxidy často vznikají jako reaktivní meziprodukty.^[1] Formálně, organické peroxidy mohou být považovány za deriváty peroxidu vodíku, ve kterém jsou jeden nebo oba atomy vodíku substituovány různými organickými skupinami. Základní typy organických peroxidů jsou uvedeny v tabulce 1.^[1,2] Oxidační potenciál klesá v následujícím pořadí: peroxykarboxylové kyseliny > hydroperoxidy > diacylperoxidy > peroxykarboxylové estery > dialkylperoxidy.

Tabulka 1. Rozdělení organických peroxidů

	Vzorec
Hydroperoxidy	$R-O-O-H$
Dialkylperoxidy	$R^1-O-O-R^2$
Peroxykarboxylové kyseliny	$R-C(=O)-O-O-H$
Diacylperoxidy	$R^2-C(=O)-O-O-C(=O)-R^1$
Peroxyestery	$R^1-C(=O)-O-O-R^2$
Peroxykarbonáty	$R^1-O-C(=O)-O-O-R^2$
α -oxy, α -amino peroxidy	$R^1-C(R^2)(X)-O-O-R^3(H)$
X = -OH, -OR ⁴ , -O-O-, -NH ₂ , -NHR ⁵ , -NR ⁵ R ⁶	

Teoretická část této bakalářské práce je zaměřena na hydroperoxidy, což jsou organické sloučeniny obsahující ve své molekule funkční skupinu –OOH. Přestože

hydroperoxydy nejsou příliš stabilní, jsou velice rozšířené v přírodě. Vyskytují se především jako meziprodukty při rozkladu a stárnutí organických sloučenin vlivem atmosférického kyslíku.^[1] Důležitou roli hrají hydroperoxydy v mechanismu zasychání alkydových pryskyřic. Praktická část je zaměřena na přípravu a charakterizaci zkušebních nátěrů alkydových pryskyřic s obsahem vybraných manganitých komplexů. Tyto komplexy fungují jako sikativy, protože katalyzují rozklad přítomných hydroperoxidů a tím urychlují zasychání tohoto typu nátěrových hmot.^[3]

2. Teoretická část

2.1 Hydroperoxydy

Hydroperoxydy mají obecný vzorec R–OOH. Znamé jsou primární, sekundární a terciární hydroperoxydy. Vinyl hydroperoxydy dosud nebyly syntetizovány. Hydroperoxydy jsou rozšířené v přírodě. Vyskytují se především jako meziproducty při rozkladu a stárnutí organických sloučenin vlivem atmosférického kyslíku *tzv.* autooxidace (schéma 1).

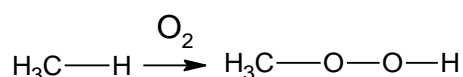


Schéma 1. Tvorba hydroperoxydů

Hydroperoxydy nejsou termodynamicky stabilní. Snadno se oxidují obvykle na silně páchnoucí aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny. Příkladem je vůně žluklého tuku.^[4]

2.1.1 Vlastnosti

2.2.1.1 Fyzikální vlastnosti

Peroxosloučeniny jsou obecně málo stabilní, protože obsahují reaktivní vazbu O–O. Za určitých okolností může nastat exploze (*např.* účinkem tepla, světla, mechanické energie). Hydroperoxydy jsou v porovnání s ostatními peroxosloučeninami poměrně stabilní. Terciální hydroperoxydy je možné vakuově destilovat při teplotě nižší než 80 °C.^[5,6] Kyselost hydroperoxydů je větší, než u odpovídajících alkoholů. Tato vlastnost je často studována bez izolace a čištění. Hodnoty pK_a některých hydroperoxydů^[7] jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2. Hodnoty pK_a vybraných hydroperoxydů

	pK _a
Methylhydroperoxyd	11,5
Ethylhydroperoxyd	11,8
Kumenylhydroperoxyd	12,6
Trifenylmethylhydroperoxyd	13,07

2.2.1.2 Chemické vlastnosti

Při chemických reakcích může být u hydroperoxidů vazba O–O zachována nebo může docházet k jejímu štěpení. V prvním případě se jedná o substituci atomu vodíku na peroxidovém kyslíku, která vede k celé řadě produktů, jako jsou dialkylperoxydy. Chemické reakce jsou uvedeny v schématu 2.

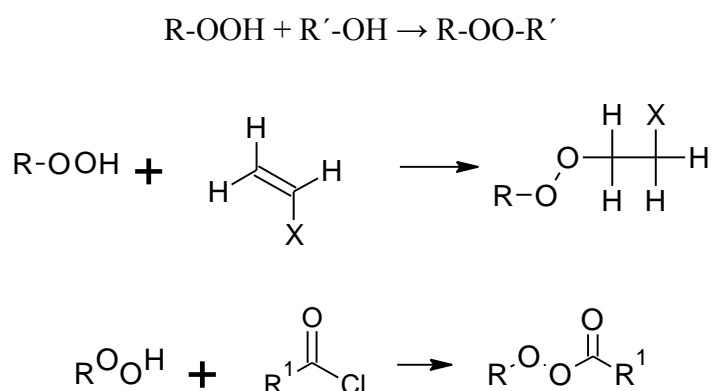


Schéma 2. Chemické reakce hydroperoxidů

Reakce, ve které se O–O vazba štěpí je důležitá pro kvantitativní analýzu hydroperoxidů.^[1] Množství hydroperoxidů se u rostlinných olejů vyjadřuje jako tzv. peroxidové číslo a stanovuje jodometricky. Metoda je založena na určení množství jodu vzniklého oxidací jodidu draselného pomocí hydroperoxidů přítomných v oleji (schéma 3).^[8]

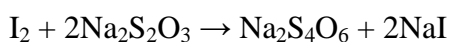
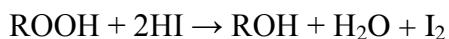
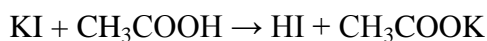


Schéma 3. Jodometrické stanovení hydroperoxidů

Za bazických podmínek se některé hydroperoxy rozkládají za vzniku karbonylových sloučenin. Jako příklad je uveden rozklad sekundárního hydroperoxy, při kterém vzniká aceton (schéma 4).

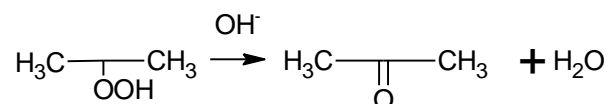


Schéma 4. Rozklad hydroperoxy za vzniku karbonylových sloučenin

Terciární hydroperoxy se rozkládají v bazickém prostředí za vzniku odpovídajícího alkoholu. Při reakci se uvolňuje kyslík. (schéma 5). V kyselém prostředí se terciární hydroperoxy rozkládají s přesmykem. Klasickým příkladem je průmyslová syntéza fenolu z kumenylhydroperoxy. Jako vedlejší produkt zde vzniká aceton.^[1,9]

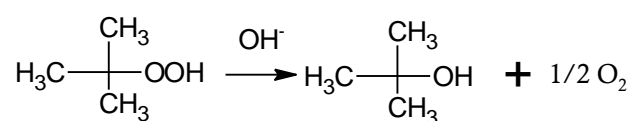


Schéma 5. Rozklad terciálních hydroperoxy.

2.2.2 Příprava hydroperoxy

Existuje několik metod pro přípravu alkyhydroperoxy. V podstatě existují tři hlavní výrobní postupy, které se liší podle původu peroxidové skupiny:

1. z peroxy vodíku,
2. z kyslíku,
3. z jiné persloučeniny.

Jen několik procesů může být uskutečněno ve velkém měřítku a mají průmyslový význam.^[1]

2.2.2.1 Alkylace peroxidu vodíku.

Peroxid vodíku může být alkylován za kyselých nebo bazických podmínek pomocí alkylhalogenidů, alkylsulfonátů, esterů karboxylových a sulfonových kyselin a cyklopropanů. Vedle momoalkylovaného produktu často vznikají dialkylperoxy, které se ze směsi obtížně odstraňují. Dalším omezením tohoto způsobu přípravy jsou bezpečnostní opatření, protože hydroperoxy s nižší molekulovou hmotností mají sklon k výbušnému rozkladu. Další metoda přípravy primárních, sekundárních a terciálních hydroperoxidů využívá reakci alkylhalogenidu s peroxidem vodíku v přítomnosti trifluoracetátu stříbrného.^[10]

Průmyslový význam mají především relativně stabilní terciární hydroperoxy (např. terc.butylhydroperoxid). Pozoruhodně stabilní mono- a dihydroperoxy odvozené od acetylenů mohou být také připraveny tímto způsobem. Tyto sloučeniny si našly průmyslové využití jako výchozí materiály pro odpovídající dialkylperoxy, které se používají jako vysokoteplotní iniciátory pro polymerizace (schéma 6).^[11]

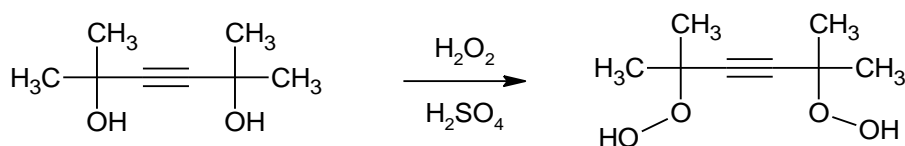


Schéma 6. Příprava terciálních hydroperoxidů

Primární a sekundární hydroperoxy lze získat pouze v nízkém výtěžku z peroxidu vodíku a příslušného alkylačního činidla. Halogensubstituované hydroperoxy lze získat v dobrých výtěžcích reakcí elektronově bohatých olefinů s peroxidem vodíku a příslušným halogenem (schéma 7).^[11]

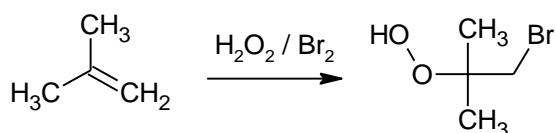


Schéma 7. Reakce alkenů s peroxidem vodíku a halogenem

2.2.2.2 Autooxidace

Inserce kyslíku do C–H vazby vede ke vzniku hydroperoxidů. Pokud tato reakce probíhá vlivem atmosférického kyslíku je známá jako *tzv.* autooxidace. Autooxidace často vede ke vzniku mnoha vedlejších produktů z důvodu výskytu dalších spontánních reakcí. Proto má tato reakce jen omezené syntetické použití. Kromě toho jsou, tyto reakce obecně velmi pomalé a vyžadují vysokou teplotu (obvykle vyšší než 100°C).^[1]

Autooxidace má většinou charakter řetězové reakce s autoakcelerací. Účinkem tepelné nebo světelné energie v iniciačním kroku vznikají z molekul radikály. Růst řetězové reakce spočívá v rychlé adici kyslíku a přenosu aktivního centra na další molekulu substrátu. (schéma 8).

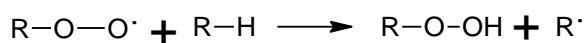
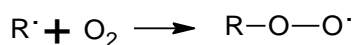


Schéma 8. Růst řetězové reakce

Vzniklé hydroperoxydy nejsou stabilní a jsou potenciálními zdroji alkoxylových, hydroxylových a peroxylových radikálů (schéma 9).

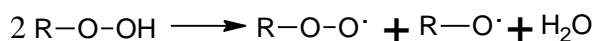


Schéma 9. Vznik radikálů

Autooxidaci lze brzdit stabilizací vznikajících radikálů. Jako inhibitory radikálových degradačních reakcí slouží hlavně *tzv.* antioxidanty.^[12] Autooxidace má průmyslový význam pro výrobu kumenylhydroperoxidu, *terc.*butylhydroperoxidu.

2.2.3 terc. Butylhydroperoxid

Oxidace isobutanu kyslíkem v plynné fázi při teplotě 160°C poskytuje terc.butylhydroperoxid ve vysokém výtěžku (~70%). Bromovodík se zde používá jako iniciátor. Vedlejší produkty zahrnují di-terc.-butylperoxid, terc.butanol a různé alkylbromidy. Modifikovaný způsob výroby pracuje v kapalně fázi při teplotě 130°C a tlaku 3,5 MPa bez katalyzátoru. Hydroperoxid se při tomto postupu získá ve výtěžku cca 60% (schéma 10).^[1]

Terc.butylhydroperoxid se používá pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic při teplotě 80–100°C. Tento hydroperoxid má relativně dlouhý poločas rozpadu. (11 h při teplotě 120°C). Kritická teplota je 90°C.^[13] Terc.butylhydroperoxid se dále používá jako oxidační činidlo v Halconově způsobu výroby propylenoxidu. Standardní komerční produkt (80%, stabilizovaný s vodou a kyselinou fosforečnou), je vhodný pro emulzní polymeraci styren-butadienových kaučuků.^[1]

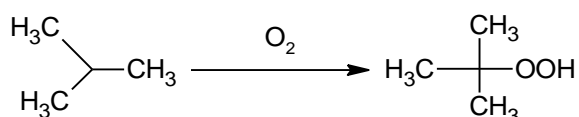


Schéma 10. Průmyslová výroba terc.butylhydroperoxidu

2.2.4 Kumenylhydroperoxid

Při výrobě kumenylhydroperoxidu se kumen oxiduje vzdušným kyslíkem při teplotě 120°C. Selektivita je 95% při konverzi 15% (schéma 11).^[1,13]

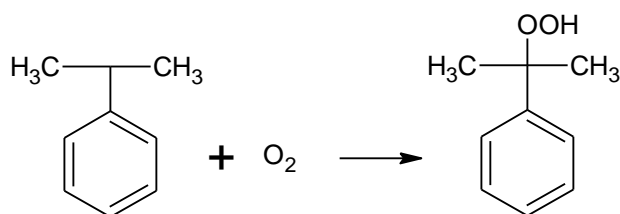


Schéma 11. Výroba kumenylhydroperoxidu.

Kumenylhydroperoxid je možné použít pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic za zvýšené teploty (70–100°C). Jedná se o nejstabilnější z prakticky používaných peroxidů, má poločas rozpadu 295 hodin při 120°C.^[13]

Kromě syntézy fenolu, se kumenylhydroperoxid používá pro polymeraci dienu a pro zesílení sulfidických pryží. Kromě toho, je výchozí materiálem pro dikumenylperoxid. Obvyklý komerční produkt je 80% vodný roztok v kumenu.^[1]

2.2.5 Ostatní hydroperoxydy

Hydroperoxydy, které nejsou snadno dostupné jinými způsoby, je možné připravit v laboratorním měřítku reakcí organokovových sloučenin (Grignardových činidel, sloučenin zinku a kadmia) s kyslíkem při teplotě 0°C (schéma 12). Tato metoda poskytuje terciární hydroperoxydy ve vysokých výtěžcích. Primární a sekundární hydroperoxydy vznikají v nižším výtěžku.^[14]

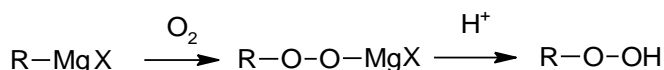


Schéma 12. Reakce organokovových sloučenin s kyslíkem

2.3 Využití autooxidace v průmyslu nátěrových hmot

Autooxidace se využívá při zasychání oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot. Mezi tyto hmoty patří například alkydové pryskyřice, které jsou modifikovány rostlinnými oleji. Sítování probíhá na řetězcích mastných kyselin s dvojnými vazbami.^[13,15] Během zasychání alkydových nátěrů lze identifikovat dvě různé fáze. Prvním procesem je fyzikální zasychání nátěru. V tomto procesu se rozpouštědlo odpařuje a vytvoří se uzavřený film. Druhým procesem je chemické zasychání (nazývané také „oxidační sušení“), což je proces autooxidace mastných kyselin. Reakce probíhá mechanismem řetězové reakce.^[3] Klíčovým krokem autooxidace je tvorba hydroperoxidu na allylické methylenové skupině.

Hydroperoxid je schopen několika dalších reakcí, z nichž některé vedou ke vzniku stabilních kovalentních vazeb s místy na jiných molekulách pryskyřice. Toto spojení vytváří trojrozměrnou polymerní síť, čímž vzniká tuhý film.^[16]

Methylenové skupiny obklopené dvojnými vazbami jsou přednostně napadeny, protože mají nižší disociační energie C–H vazeb ve srovnání s CH₂ skupinami v alkylových řetězcích.^[13] Řetězce mastných kyselin obsahující pouze jednu dvojnou vazbu se oxidují

~100x pomaleji než methylenové skupiny aktivované dvěma dvojnými vazbami.^[16] Po odtržení aktivovaného vodíku dochází k reakci se vzdušným kyslíkem a vzniku peroxylového radikálu (ROO•). Tento radikál napadá další řetězec mastné kyseliny s izolovanými dvojnými vazbami a vzniká hydroperoxid (ROOH).^[17] Zjednodušený mechanismus tvorby hydroperoxidu je uveden na schématu 13.

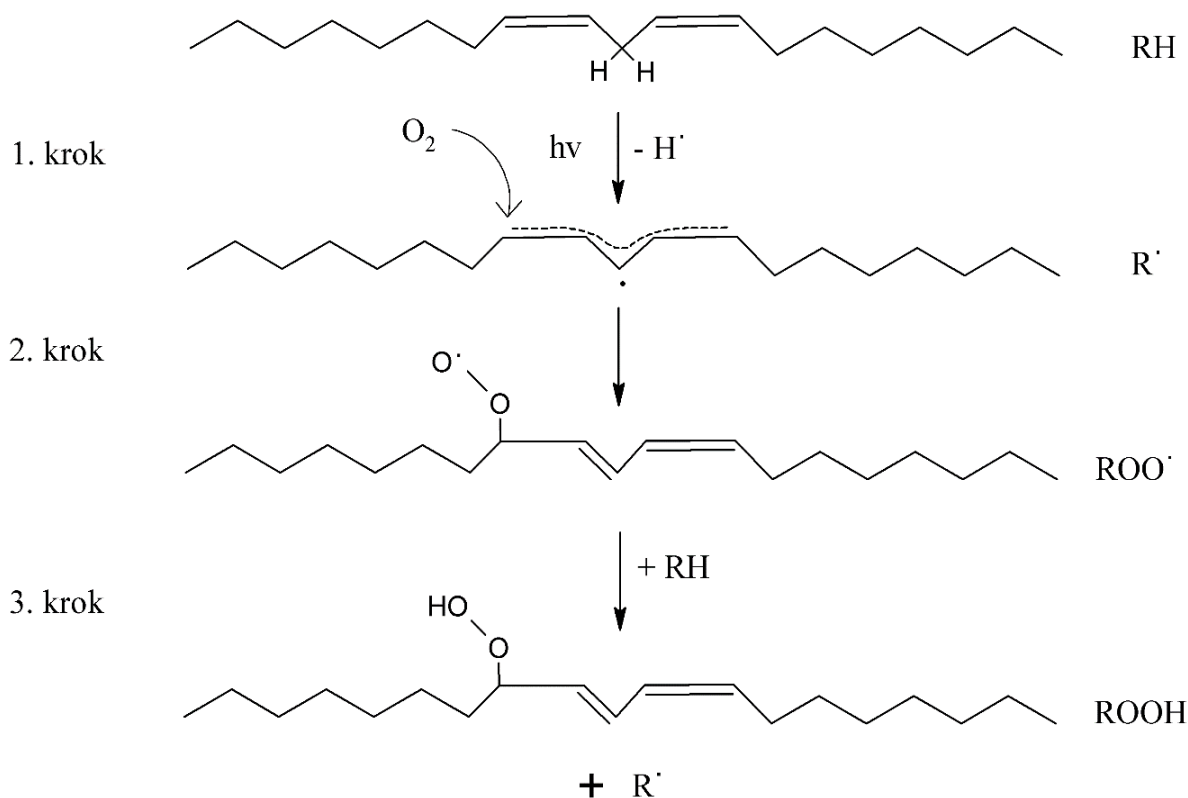


Schéma 13. Zjednodušený mechanismus autooxidačního zasychání (1. část)

Hydroperoxydy (ROOH) jsou stabilní meziprodukty autooxidace, které se za běžných podmínek rozkládají velice pomalu. Z tohoto důvodu se do oxidačně zasychajících nátěrových hmot přidávají katalyzátory (tzv. sikativy), které tento proces urychlují. Jako sikativy se používají sloučeniny přechodných kovů, které jsou dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech a jsou stabilní ve dvou oxidačních stavech. Mezi nejúčinnější sikativy patří sloučeniny kobaltu, manganu a železa. Na schématu 14 je znázorněn rozklad hydroperoxidu účinkem kobaltnaté soli tzv. Haber-Weissovým mechanismem. Při této řetězové reakci

vznikají alkoxylové radikály (RO•), peroxylové radikály (ROO•) a voda. K zesítnění pak dochází převážně rekombinací přítomných radikálů.^[3,17]

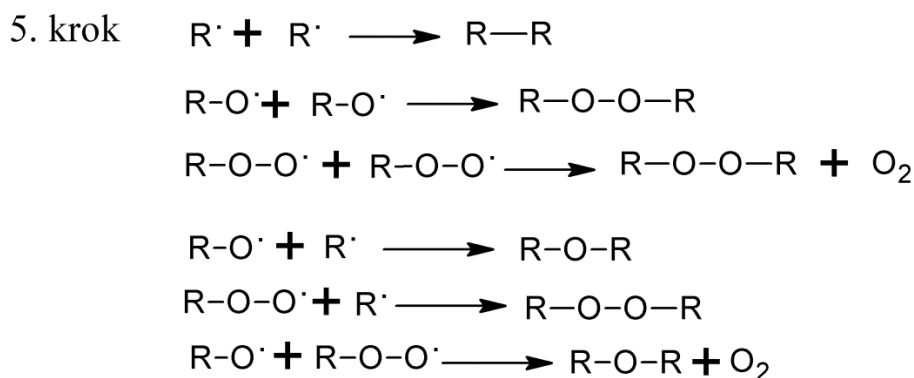
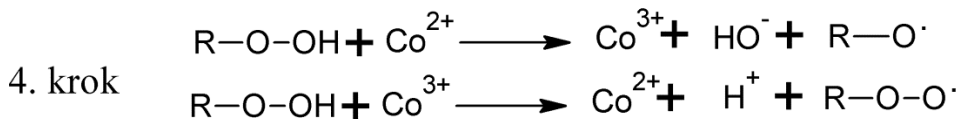


Schéma 14. Zjednodušený mechanismus autooxidačního zasychání (2. část)

V průmyslu nátěrových hmot se jako sikativy nejčastěji používají karboxyláty kobaltnaté (především 2-ethylhexanoát kobaltnatý), které jsou velmi dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech a vykazují vysokou katalytickou aktivitu. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je jejich toxicita. Z tohoto důvodu se v současné době intenzivně studují méně toxické sloučeniny jiných přechodných kovů, převážně manganu, železa a vanadu, které by měli v budoucnu tyto sikativy zcela nahradit.^[18]

2.4 Nátěrové hmoty

Nátěrová hmota je tekutá nebo polotekutá hmota používaná k povrchové úpravě tuhých nebo polotuhých materiálů nebo výrobků. Tato hmota po nanesení v tenké vrstvě vytvoří zaschnutím tzv. film. Hotový ucelený povlak vzniklý nanesením a zaschnutím obvykle několika nátěrových vrstev (filmů) se nazývá nátěr.

Základní složkou nátěrové hmoty (podobně jako lepidla) je pojivo tvořené filmotvornými látkami. Pokud nátěrová hmota obsahuje pigment, nazývá se barvou nebo

emallem, neobsahuje-li jej, nazývá se lakem. Nátěrové hmoty, zejména barvy a emaily, obsahují často také plniva.

2.5 Olejové pryskyřice

Olejové nátěrové hmoty patří mezi nejstarší nátěrové hmoty. Vysychavé oleje (*tj.* přírodní estery nenasyčených mastných kyselin) jsou základem jejich pojiv. Mají vysoký obsah sušiny (až 90%). Jejich zasychání je ve skutečnosti reakce se vzdušným kyslíkem, která má charakter polymerace a jejímž výsledkem je zesíťovaný produkt (nátěr). Vhodné jsou především k nátěrům dřeva. Jsou poměrně odolné vůči povětrnosti, ale nikoliv vůči chemickým činidlům, zejména zásadám, protože jejich filmotvorné složky snadno podléhají hydrolýze.^[15]

2.6 Alkydové pryskyřice

Alkydové pryskyřice jsou polyestery tvořené polykarboxylovou kyselinou a polyalkoholem, přičemž alespoň jedna z těchto složek musí být minimálně třífunkční. V průmyslu nátěrových hmot se nejčastěji používají alkydy na bázi glycerolu a kyseliny ftalové, které jsou modifikovány vysychavými a polovysychavými rostlinnými oleji (schéma 15). Obsah olejové složky (*tzv.* olejová délka) výrazně ovlivňuje vlastnosti alkydové pryskyřice. Alkydy s olejovou délkou menší než 40% se označují jako krátké alkydy. Střední alkydy obsahují 40–60% olejové složky a dlouhé více než 60%.^[16]

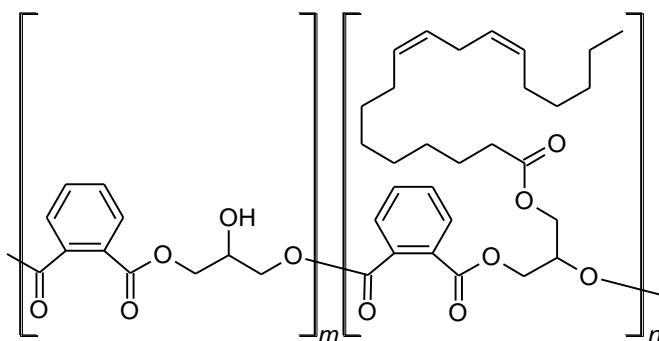


Schéma 15. Alkydová pryskyřice

3. Praktická část

3.1 Cíl práce

- Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných manganitých komplexů.
- Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.
- Vyhodnot' te získaná experimentální data.

3.2 Použité přístroje a chemikálie

Přístroje	
kyvadlo Persoz	měření tvrdosti nátěrů
B.K. Drying recorder	měření doby zasychání nátěrů
nanášecí pravítko o velikosti štěrby 150 μm	k nanášení nátěru pro měření tvrdosti
nanášecí pravítko o velikosti štěrby 76 μm	k nanášení nátěru pro měření doby zasychání
analytické váhy	

Látka	Čistota	Dodavatel	
S 471 X 60	čistý	Spolchemie	alkydová pryskyřice modifikovaná sójovým olejem, olejová délka 47%, číslo kyselosti = 6 mg KOH/g
Dimethylsulfoxid	čistý	PENTA	bezbarvá kapalina je důležitým aprotickým polárním rozpouštědlem

Látka	Čistota	Dodavatel
Mn(acac) ₃	čistý	ze zásob katedry
Mn(ba) ₃	čistý	ze zásob katedry
Mn(dbm) ₃	čistý	ze zásob katedry

3.3 Stanovení obsahu sušiny pojiva

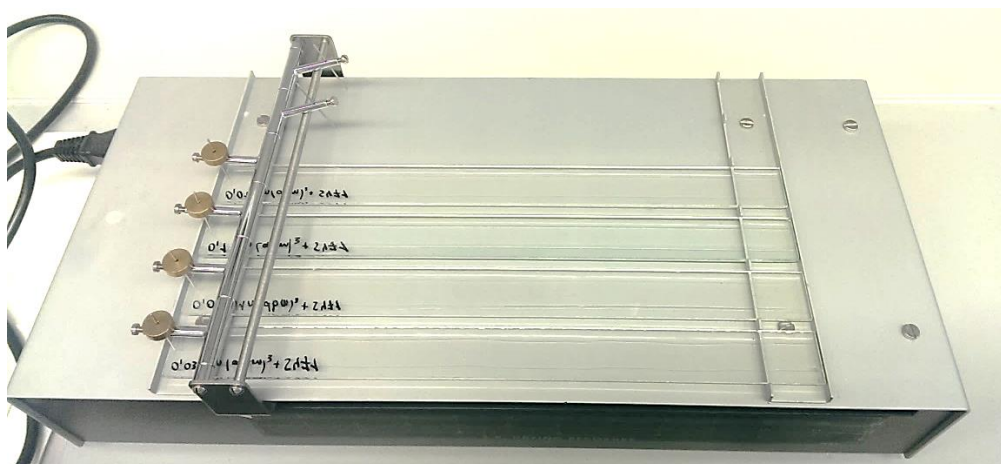
1.5 g alkydu S 471 X 60 bylo naváženo na analytických vahách a dán do sušárny, kde se při teplotě 110°C sušil do konstantní hmotnosti. Alkyd byl tímto způsobem zpracován třikrát a výsledky byly zprůměrovány. Výsledný obsahy sušiny tohoto alkydu je $61,0 \pm 0,1\%$.

3.4 Příprava modelových filmů

Pro měření dat byla zvolena řada o následujících koncentracích: 0,1; 0,06; 0,03 a 0,01 hmotnostních procent manganu v nátěrovém filmu na sušinu pojiva. Po vypočítání navážek byly do lékovek naváženy Mn(acac)₃, Mn(ba)₃ a Mn(dbm)₃ a přidáno 5 g alkydové pryskyřice S 471 X 60. Směsi byly zhomogenizovány a poté byly příslušným pravítkem nanášeny na skla. Všechna skla byla před použitím pečlivě umyta a odmaštěna chloroformem. Pravítko pro nanášení filmu ke stanovení doby zasychání mělo štěrbinu 76 μm a velikost štěrbiny pravítka ke zjišťování tvrdosti nátěru činila 150 μm.

3.5 Měření doby zasychání

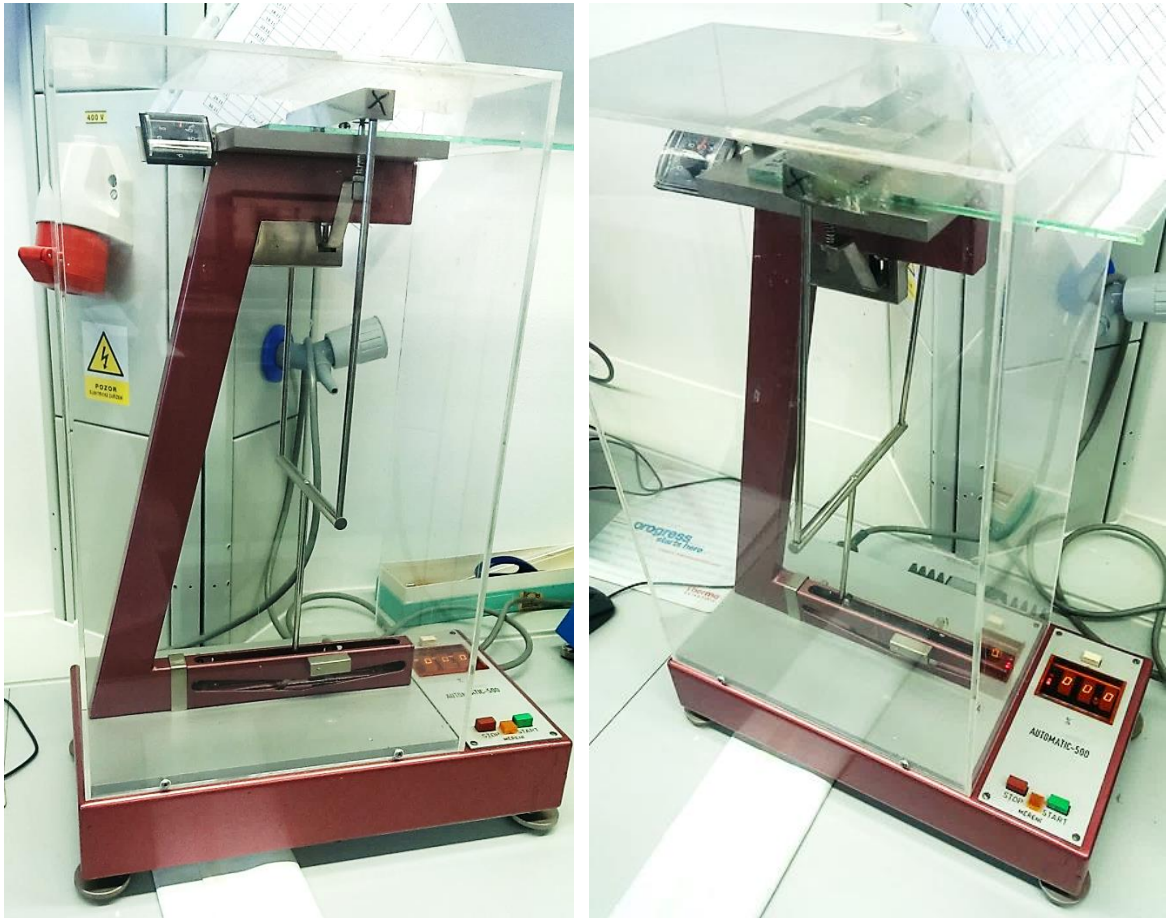
Přístroj k měření se skládá z 6 rovnoběžných drah s hroty, umístěných na unášeči, který je suno z jednoho konce testovací dráhy na druhý. Tyto hroty jsou v přímém styku s měřeným povrchem. K vyhodnocení vzorku měříme dobu zaschnutí do 1.stupně, tedy kdy je rýha v nátěru nepřerušovaná a zřetelná a dobu zaschnutí do 2.stupně, kdy je rýha přerušovaná až do doby kdy úplně zmizí. Dobu zaschnutí lze pak vypočítat pomocí dráhy, kterou hroty urazily od počátku měření.^[19] Rychlost posuvu hrotu byla 1,3 cm/hodinu. Měření byla prováděna při teplotě 23°C. Relativní vlhkost se pohybovala v rozmezí 30-50%.



Obrázek 1. Přístroj k měření doby zasychání

3.6 Měření tvrdosti

Měření tvrdosti nátěru bylo prováděno kyvadlovou metodou dle Persoze. Kyvný mechanismus přístroje se skládá ze dvou kuličkových ložisek, které přímo doléhají na měřený vzorek. Na výsledky testů mají velký vliv vlhkost a teplota, proto je celý testovací prostor uzavřen do skříně z plexiskla. Tento test je založen na principu oscilačního průběhu kmitu kyvadla na amplitudě výchylky, ta se mění dle tvrdosti zkoušeného povrchu, na kterém kyvadlo osciluje. Výchozí výchylka tedy u metody Persoz činí 12° a doba útlumu kývání končí tehdy, když hrot kyvadla poprvé dosáhne rysky 4° .^[20,21] Před samotným měřením je třeba přístroj kalibrovat na standardní sklo, dodávané k přístroji přímo od výrobce. Každý vzorek byl proměřen na třech místech. Čím je nátěr měkčí tím rychleji pohlcuje kinetickou energii kyvadla. Platí tedy čím měkčí nátěr, tím méně kyvů. Měření byla prováděna při teplotě 23°C . Relativní vlhkost se pohybovala v rozmezí 30-50%.



Obrázek 2. Přístroj k měření tvrdosti

3.7 Měření tloušťky zaschlého nátěru

Měření se provádí tříbodovým dotykovým indikátorem (tzv. indikátorovými hodinkami). Měření se provádí tak, že se měří tloušťka zaschlého nátěru na skleněné desce nebo na jiném tvrdém a rovném materiálu pomocí indikátorových hodinek používaných ve strojírenství.^[21] Tloušťku vrstvy nátěrového filmu lze měřit s přesností $\pm 0,005$ mm. Před měřením je nutno překontrolovat nulovou hodnotu. V nátěru se vyřízne otvor o velikosti 3×3 mm, do něj se vsadí prostřední hrot indikátorových hodinek a na stupnici se odečte příslušná hodnota. Indikátorové hodinky musí být postaveny kolmo k nátěru. Měření pro kontrolu se provádí křížem na dvou místech nátěru.



Obrázek 3. Přístroj k stanovení tloušťky suchého nátěru

4. Výsledky a diskuze

Sikativační aktivita byla studována u třech manganitých komplexů: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{ba})_3$ a $\text{Mn}(\text{dbm})_3$. Jako pojivo byla vybrána alkydová pryskyřice se střední olejovou délkou, modifikovaná sojovým olejem (S 471 X 60). Jedná se o rozpouštědlovou nátěrovou hmotu, která je dodávána jako roztok v xylenu. Stanovení sušiny alkydu bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 3.3. Ze třech nezávislých měření bylo zjištěno, že výsledný obsah sušiny tohoto alkydu je $61,0 \pm 0,1\%$. Tato hodnota přibližně odpovídá hodnotě udávané výrobcem. Zkušební nátěry byly připraveny v rozmezí koncentrací od 0,1 do 0,01 hm.% kovu v sušině. Pro zkušební nátěry byly připraveny formulace z 5 g alkydu. Vypočítané navážky příslušných sikativů jsou uvedeny v tabulkách 3, 4 a 5.

Tabulka 3. Vypočítané navážky sikativů pro $\text{Mn}(\text{acac})_3$

požadovaná koncentrace kovu v sušině [hm.%]	0,1	0,06	0,03	0,01
sušina alkydu [hm.%]	61,0	61,0	61,0	61,0
navážka alkydu [g]	5	5	5	5
M(Mn) [g/mol]	54,94	54,94	54,94	54,94
M(sikativu) [g/mol]	352,26	352,26	352,26	352,26
navážka sikativu [mg]	19,5	11,7	5,8	1,9

Tabulka 4. Vypočítané navážky sikativů pro $\text{Mn}(\text{ba})_3$

požadovaná koncentrace kovu v sušině [hm.%]	0,1	0,06	0,03	0,01
sušina alkydu [hm.%]	61,0	61,0	61,0	61,0
navážka alkydu [g]	5	5	5	5
M(Mn) [g/mol]	54,94	54,94	54,94	54,94
M(sikativu) [g/mol]	538,47	538,47	538,47	538,47
navážka sikativu [mg]	29,9	17,9	8,9	3,0

Tabulka 5. Vypočítané navážky sikativů pro Mn(dbm)₃

požadovaná koncentrace kovu v sušině	[hm.%]	0,1	0,06	0,03	0,01
sušina alkydu	[hm.%]	61,0	61,0	61,0	61,0
navážka alkydu	[g]	5	5	5	5
M(Mn)	[g/mol]	54,94	54,94	54,94	54,94
M(sikativu)	[g/mol]	724,68	724,68	724,68	724,68
navážka sikativu	[mg]	40,2	24,1	12,1	4,0

U zkušebních nátěrů byl vyhodnocen vzhled a stanovena doba zasychání. Relativní tvrdost nátěrů byla měřena v průběhu 100 dní.

Vzhled byl vyhodnocován na zaschlých nátěrech, které byly nanесeny na skleněné desky krabicovým pravítkem s tloušťkou štěrbinu 150 μm. Mn(acac)₃ tvořil hladký, lesklý a slitý film bez defektů. U komplexů Mn(ba)₃ a Mn(dbm)₃ byly u vyšších koncentrací patrné nerozpuštěné částice. Filmy však zůstaly hladké a slité. Suchá tloušťka všech studovaných filmů byla 40 μm.

Rychlost zasychání byla stanovena na přístroji „B. K. Drying recorder“. Tato metoda nám poskytuje informaci o tom, za jakou dobu nátěr vytvoří pevný polymerní film, který odolává vnějším vlivům. Byly rozlišovány dva stupně zaschnutí. Prvním stupněm (τ_1) se rozumí čas, kdy je rýha v nátěru souměrná a nepřerušovaná. Pokud je nátěr zaschlý do druhého stupně (τ_2), pak se už dále rýha netvoří. Měření bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 3.5. Všechny naměřené hodnoty pro jednotlivé komplexy jsou uvedeny v tabulkách 6–8.

Nátěry obsahující Mn(acac)₃ zasychají velice dobře v celé koncentrační řadě (0,01–0,1 hm.% kovu). Celková doba zasychání (τ_2) u těchto nátěrů nepřesahovala 6 hodin. Optimální koncentrace kovu v sušině byla pro sikativ Mn(acac)₃ stanovena na 0,06 hm. %. Při této koncentraci nátěr zaschl do 1.stupně během 48 minut. Celková doba zasychání pak byla 3,9 hodin. Při dalším zvyšování koncentrace sikativu již nedocházelo k výraznému zkrácení dob zasychání. Komplexy Mn(ba)₃ a Mn(dbm)₃ vykazovali nižší sikativační aktivitu než v případě Mn(acac)₃. Celková doba zasychání v tomto případě nepřesahuje 9 hodin. Nižší aktivita těchto derivátů je zřejmě způsobena nižší rozpustností těchto komplexů v alkydu. Studované sikativy na bázi manganu jsou mnohem účinnější než kobaltnaté sikativy.

Alkydová pryskyřice obsahující 2-ethylhexanoát kobaltnatý totiž vykazuje při koncentraci 0,1 hm.% mnohem delší doby zasychání ($\tau_1 = 5,2$ hod, $\tau_2 = 6,7$ hod). Při koncentraci 0,03 hm.% je tento sikativ prakticky neúčinný.^[22]

Tabulka 6. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{acac})_3$

$\text{Mn}(\text{acac})_3$				
koncentrace [hm.%]	τ_1 [hod]	τ_2 [hod]	$H_{\text{rel}; 10\text{d}}$ [%]	$H_{\text{rel}; 100\text{d}}$ [%]
0,01	2,2	5,9	26,8	40,9
0,03	1,8	4,0	21,1	40,6
0,06	0,8	3,9	22,4	40,5
0,1	0,5	4,0	25,3	42,7

Tabulka 7. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{ba})_3$

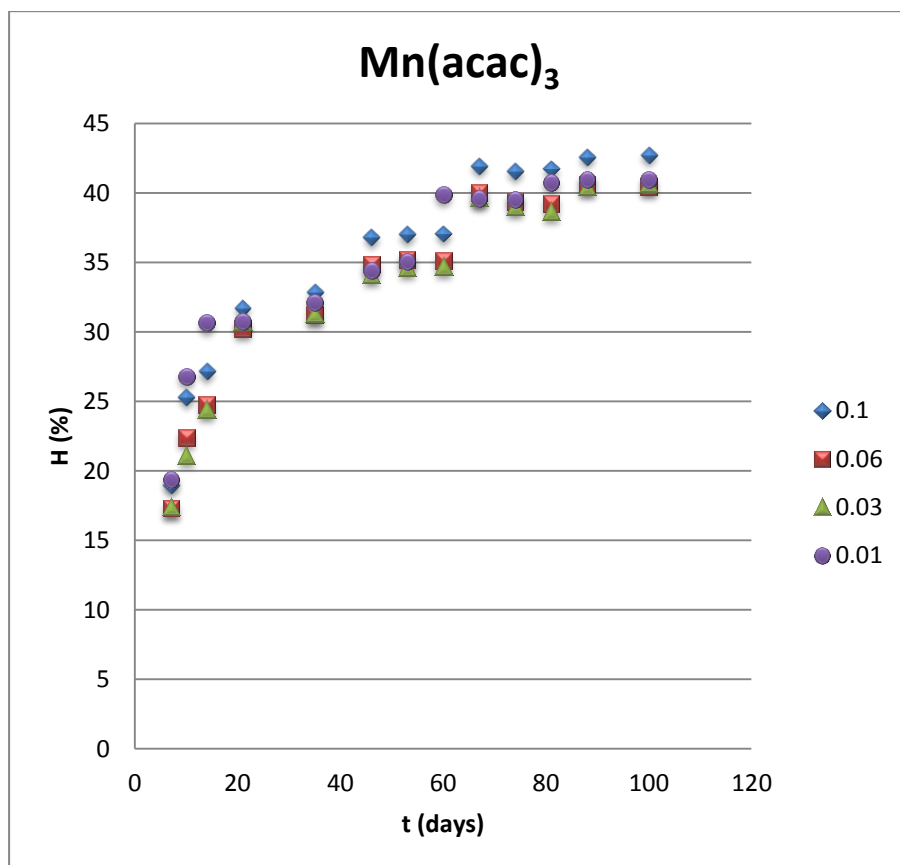
$\text{Mn}(\text{ba})_3$				
koncentrace [hm.%]	τ_1 [hod]	τ_2 [hod]	$H_{\text{rel}; 10\text{d}}$ [%]	$H_{\text{rel}; 100\text{d}}$ [%]
0,01	3,0	7,5	26,5	39,0
0,03	2,9	7,4	25,1	39,0
0,06	3,1	8,0	24,8	40,1
0,1	2,9	8,4	24,8	40,4

Tabulka 8. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{dbm})_3$

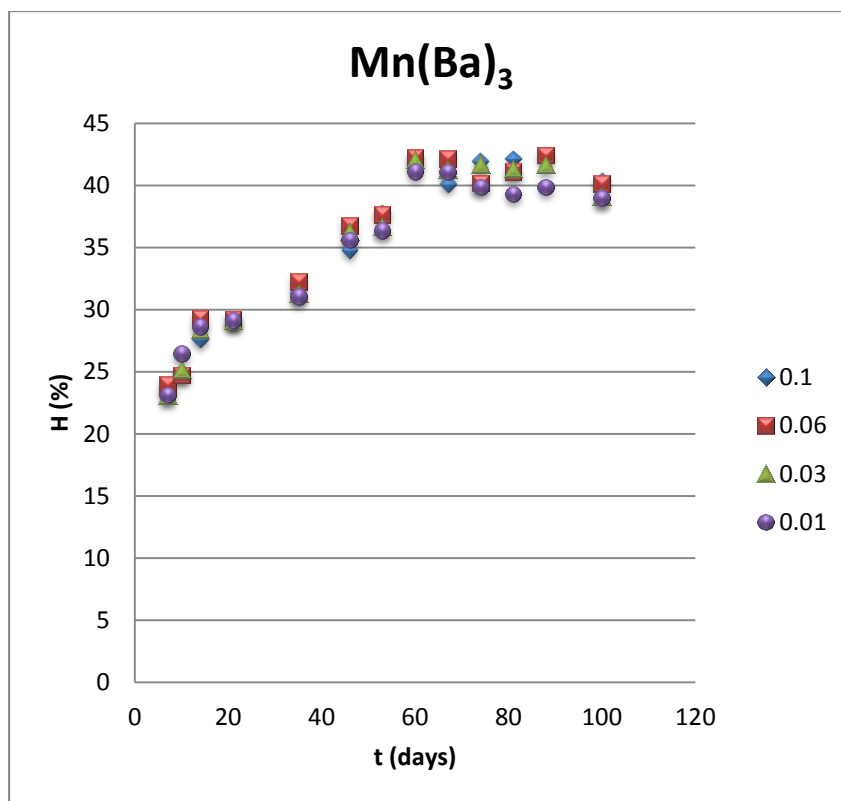
$\text{Mn}(\text{dbm})_3$				
koncentrace [hm.%]	τ_1 [hod]	τ_2 [hod]	$H_{\text{rel}; 10\text{d}}$ [%]	$H_{\text{rel}; 100\text{d}}$ [%]
0,01	3,8	7,1	26,1	42,5
0,03	3,2	5,5	23,1	42,2
0,06	3,8	8,9	24,2	41,2
0,1	3,8	6,2	24,1	39,6

Měření relativní tvrdosti nátěrů bylo provedeno metodou dle Persoze podle postupu uvedeného v kapitole 3.6. Hodnoty jsou uvedeny v procentech vůči skleněnému standardu. Tato metoda doplňuje informace o změnách vlastností filmu v delším časovém intervalu. Vývoj relativní tvrdosti filmů byl sledován během 100 dní po natření a je uveden na grafech 1–3. Hodnoty měření relativní tvrdosti po 10 a 100 dnech jsou uvedeny v tabulkách 6–8.

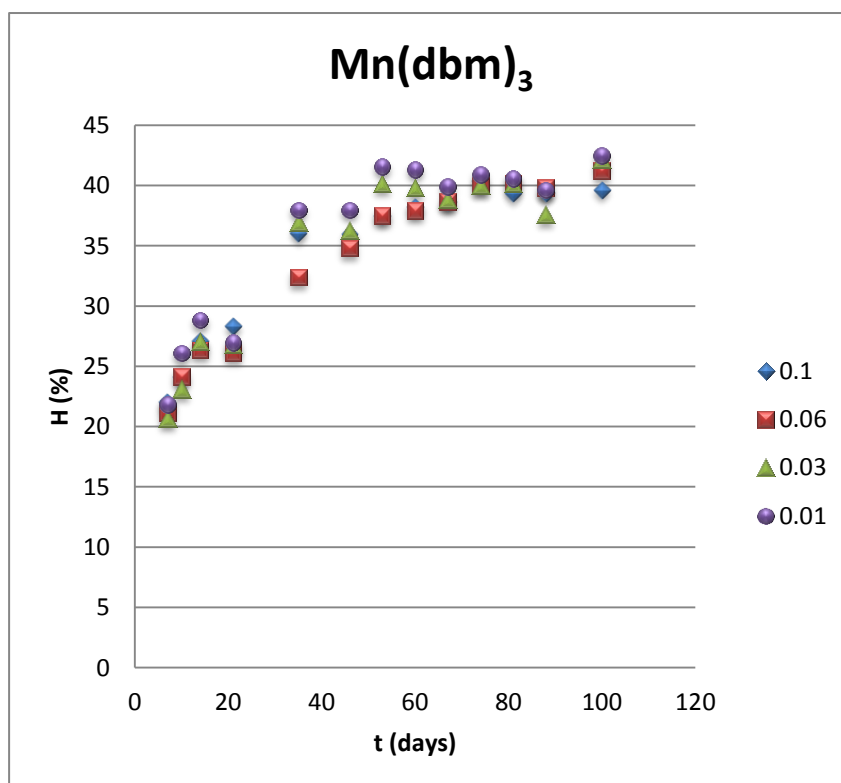
U všech studovaných systémů se relativní tvrdost, měřená po 10 dnech od natření, pohybovala v rozmezí 21,2-26,8%. Celková relativní tvrdost filmů ($H_{rel; 100d}$) se pohybuje okolo 40%. Naměřené hodnoty nejsou příliš závislé na použitém sikativu ani na jeho koncentraci. Sikativy na bázi manganu zřejmě ovlivňují především první fáze procesu autooxidace. Procesy, které probíhají v delším časovém intervalu, nejsou tímto typem sikativů ovlivňovány. Celková tvrdost filmů s obsahem manganu sice nedosahuje hodnot pozorovaných u komerčního sikativu na bázi kobaltu (54,1% při konc. 0,1 hm.%).^[22] Naměřené hodnoty jsou však dostačující pro běžné aplikace.



Graf 1. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací $Mn(acac)_3$



Graf 2. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací Mn(ba)₃



Graf 3. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací Mn(dbm)₃

5. Závěr

V rámci této bakalářské práce byly připraveny modelové nátěrové filmy s různou koncentrací manganitých komplexů $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{ba})_3$, $\text{Mn}(\text{dbm})_3$. Pro stanovení sikativační aktivity byly využity různé experimentální metody. Doba zasychání byla stanovena metodou pomocí hrotu. Tvrdost zaschlých filmů byla určena metodou dle Persoze. Studované sikativy na bázi manganu vykazují velmi dobré sikativační účinky. Nejvyšší účinnost byla pozorována u komplexu $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Tento komplex má při optimální koncentraci mnohem kratší doby zasychání než komerční kobaltnatý sikativ.

Závěrem lze říci, že studované sikativy na bázi manganu jsou vysoce aktivní i při nízkých koncentracích a proto jsou ekologicky přijatelnou alternativou pro sloučeniny kobaltu.

6. Literatura

1. KLENK Herbert, GÖTZ Peter H., SIEGMEIER Rainer, MAYR Wilfred. Peroxy Compounds, Organic. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-WCH, **2011**, 26, 325-330. ISBN: 978-3-527-32943-4.
2. McCLOSKEY Chester M. Safe handling of organic peroxides: An overview. *Plant/Operations Progress*, **1989**, 8 (4), 185-186. ISSN: 1547-5913.
3. BOUWMAN Elisabeth, Remy van Gorkum. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249 (17-18), 1709–1728. ISSN: 0010-8545.
4. FRANKEL E. N., NEFF W. E., SELKE E., BROOKS D. D. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: X. Volatile thermal decomposition products of methyl linolenate dimers. *Lipids*, **1988**, 23 (4), 295-298. doi:10.1007/BF02537336.
5. PITZER Kennet S. Repulsive Forces in Relation to Bond Energies, Distances and Other Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70 (6), 2140-2144. ISSN: 0002-7863.
6. BENSON Sidney W. Kinetics of Pyrolysis of Alkyl Hydroperoxides and Their O–O Bond Dissociation Energies. *The Journal of Chemical Physics*, **1964**, 40 (4), 1007. ISSN: 0021-9606.
7. EVERETT A. J., MINKOFF G. J. The dissociation constants of some alkyl and acyl hydroperoxides. *Transactions of the Faraday Society*, **1953**, 49, 410-414. doi:10.1039/TF9534900410.
8. HAHM T. S., MIN D. B. Analyses of peroxide values and headspace oxygen. *Methods to Access Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods*, **1995**, 146-153. ISBN: 0-935315-58-6.
9. KHARASCH M. S., FONON A, NUDENBERG W. The chemistry of hydroperoxides. VI. The thermal decomposition of α -cumyl hydroperoxide. *The Journal of Organic Chemistry*, **1951**, 16(1), 113-126. ISSN: 1520-6904.
10. COOKSON Peter G., DAVIES Alwyn G., ROBERTS Brian P. A Convenient and General Preparation of Alkyl Hydroperoxides and Dialkyl Peroxides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1976**, 1022-1023. ISSN: 0022-4936.

11. SCHULZ Manfred, RIECHE Alfred, KIRSCHKE Klaus. Halogenalkylhydroperoxide, II. Anlagerung von Halogen und Wasserstoffperoxid and Olefine. *Chemische Berichte*, **1967**, 100 (1), 370–374. ISSN: 0009-2940.
12. MLEZIVA Josef, KÁLAL Jaroslav. Odbourávání polymerů. *Základy makromolekulární chemie*, SNTL, Praha /Alfa, **1986**, 338-341.
13. JARUŠEK Jaroslav, KALENDA Petr, ŠŇUPÁREK Jaromír. Autooxidační reakce rostlinných olejů. *Chemie filmotvorných látek*. Univerzita Pardubice. Pardubice. **1998**, 1, 51-53. ISBN: 80-7194-169-7.
14. WALLING Cheves, BUCKLER Sheldon A. The Reaction of Oxygen with Organometallic Compounds. A New Synthesis of Hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77 (22), 6032-6038. ISSN: 0002-7863.
15. DUCHÁČEK Vratislav. Nátěrove hmoty. *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT Praha, **2011**, 230-233. ISBN: 978-80-7080-788-0.
16. JONES Frank N. Alkyd Resins. In: ELVERS, Barbara, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th completely rev. ed. Weinheim: Wiley-WCH, **2011**, 2, 429-444. ISBN: 978-3-527-32943-4.
17. BOUWMAN Elisabeth, Remy van Gorkum. A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2007**, 4 (4), 491–503. ISSN: 1547-0091.
18. BOUWMAN Elisabeth, REEDIJK Jan, Remy van Gorkum. Fast Autoxidation of Ethyl Linoleate Catalyzed by [Mn(acac)₃] and Bipyridine: A Possible Drying Catalyst for Alkyd Paints. *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 2456–2458.
19. PREININGER Ondřej, VINKLÁREK Jaromír, HONZÍČEK Jan, MIKYSEK Tomáš, ERBEN Milam. A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Progress in Organic Coatings*, **2015**, 88, 191-198. ISSN: 0300-9440.
20. FINK-JENSEN P. Hardness Testing of Organic Coatings. *Pure and Applied Chemistry*, **1965**, 10, 239. ISSN: 0033-4545.
21. LUKAVSKÝ Ladislav, BOUŠKA Stanislav, FIALA Václav. *Nátěrové hmoty*. Merkur, Praha, **1993**, 2, 314-317. ISBN: 80-7032-313-2.
22. PREININGER Ondřej, HONZÍČEK Jan, KALENDA Petr, VINKLÁREK Jaromír. Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2016**, 13 (3), 479-487. ISSN: 1547-0091.

7. Seznam obrázků, grafů a tabulek

SEZNAM OBRAZKŮ:

Obrázek 1. Přístroj k měření doby zasychání.....	26
Obrázek 2. Přístroj k měření tvrdosti.....	27
Obrázek 3. Přístroj k stanovení tloušťky suchého nátěru.....	28

SEZNAM GRAFŮ:

Graf 1. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací $\text{Mn}(\text{acac})_3$	32
Graf 2. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací $\text{Mn}(\text{ba})_3$	33
Graf 3. Závislost tvrdosti alkydové pryskyřice na čase s různou koncentrací $\text{Mn}(\text{dbm})_3$	33

SEZNAM TABULEK:

Tabulka 1. Rozdělení organických peroxidů.....	12
Tabulka 2. Hodnoty pK_a vybraných hydroperoxidů.....	14
Tabulka 3. Vypočítané navážky sikativů pro $\text{Mn}(\text{acac})_3$	29
Tabulka 4. Vypočítané navážky sikativů pro $\text{Mn}(\text{ba})_3$	29
Tabulka 5. Vypočítané navážky sikativů pro $\text{Mn}(\text{dbm})_3$	30
Tabulka 6. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{acac})_3$	31
Tabulka 7. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{ba})_3$	31
Tabulka 8. Naměřena data dob zasychání a tvrdosti alkydů pro $\text{Mn}(\text{dbm})_3$	31

SEZNAM SCHEMAT:

Schéma 1. Tvorba hydroperoxidů.....	14
Schéma 2. Chemické reakce hydroperoxidů.....	15
Schéma 3. Jodometrické stanovení hydroperoxidů.....	15
Schéma 4. Rozklad hydroperoxidů za vzniku karbonylových sloučenin.....	16
Schéma 5. Rozklad terciálních hydroperoxidů.....	16
Schéma 6. Příprava terciálních hydroperoxidů.....	17
Schéma 7. Reakce alkenů s peroxidem vodíku a halogenem.....	17
Schéma 8. Růst řetězové reakce.....	18
Schéma 9. Vznik radikálů.....	18
Schéma 10. Průmyslová výroba terc.butylhydroperoxidů.....	19
Schéma 11. Výroba kumenylhydroperoxidu.....	19
Schéma 12. Reakce organokovových sloučenin s kyslíkem.....	20
Schéma 13. Zjednodušený mechanismus autooxidačního zasychání (1. část).....	21
Schéma 14. Zjednodušený mechanismus autooxidačního zasychání (2. část).....	22
Schéma 15. Alkydová pryskyřice.....	23

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Využití manganitých komplexů pro rozklad hydroperoxidů
Autor práce	Liliia Kosenko
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	Tato bakalářská práce je zaměřena na studium vlivu manganitých sikativů na průběh autooxidace u zasychání alkydových pryskyřic. Teoretická část je zaměřena na rozklad hydroperoxidů a jejich funkci v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách a na mechanismus autooxidace. V praktické části je popsáno měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných manganitých komplexů.
Klíčová slova	- Hydroperoxydy - Sikativ - Alkydy - Autooxidace