

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Eliška Matušková

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Studium sikativační aktivity manganitého komplexu v oxopolymeračně
zasychajících nátěrových hmotách

Bc. Eliška Matušková

Diplomová práce

2019

UNIVERZITY OF PARDUBICE

FAKULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Study of siccating activity of manganese complex in oxopolymerization-
drying paints

Bc. Eliška Matušková

Master thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eliška Matušková**
Osobní číslo: **C17558**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Studium sikativační aktivity manganitého komplexu
v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách**
Zadávající 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 oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách. Zaměřte se na využití sloučenin manganu jako sikativů.
2. Připravte zkušební nátěry formulací manganitého komplexu ve vybraných alkydových pryskyřicích a proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti.
3. U vybraných formulací prostudujte kinetiku zasychání pomocí infračervené spektroskopie s časovým rozlišením.
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:

21. prosince 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

.....

Bc. Eliška Matušková

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Janu Honzíčkovi Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícný přístup a trpělivost při zpracování této práce. Poděkování patří také mé rodině a blízkým přátelům za podporu a vstřícnost.

ANOTACE

Předmětem této diplomové práce je studium sikativační aktivity manganitého komplexu v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách. Teoretická část pojednává obecně o alkydových pryskyřicích a jejich výrobě. Dále zahrnuje oxopolymerační mechanismus zasychání pro alkydové pryskyřice s příměsí sikativu, spolu s jejich rozdělením a popisem působení. Studium vlastností tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu zahrnuje několik metod. Mezi nejdůležitější, z hlediska sledování aplikace, patří zkouška zasychání nátěru spolu se stanovením relativní tvrdosti. Kinetika zasychání byla dále prostudována pomocí infračervené spektroskopie s časovým rozlišením a výsledné hodnoty byly potvrzeny Ramanovou spektroskopií.

KLÍČOVÁ SLOVA

alkydová pryskyřice, sikativ, autooxidace, manganitý komplex

TITLE

Study of siccating activity of manganese complex in oxopolymerization-drying paints

ANNOTATION

The objective of this diploma thesis is the investigation of drying activity of tris(acetylacetonato)manganese(III) in the air-drying paints. The theoretical part deals generally with synthetic alkyd resins and their production. It describes the mechanism of air-drying process for alkyd resins treated driers. In addition, it gives classification of driers and description of their mode of action. Practical part includes the investigation of properties of manganese(III) complex by several experimental methods. The most important one, from view of application, is the determination of drying time together with the determination of relative film hardness. The kinetics of drying process was further studied by time-resolved infrared spectroscopy and the results were verified by Raman spectroscopy.

KEYWORDS

alkyd resin, drier, autoxidation, manganese(III) complex

OBSAH

ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Alkydové pryskyřice	14
1.1.1 Dělení alkydových pryskyřic	15
1.1.1.1 Dělení dle obsahu modifikující složky	15
1.1.1.2 Dělení dle vlastností	15
1.1.1.3 Dělení dle nasycenosti	16
1.1.2 Výroba alkydových pryskyřic	18
1.1.2.1 Jednostupňový proces	18
1.1.2.2 Dvoustupňový proces	19
1.2 Mechanismus oxopolymeračního zasychání	20
1.2.1 Autooxidace	21
1.2.1.1 Tvorba hydroperoxidů	21
1.2.1.2 Tvorba hydroperoxidů působením singletového kyslíku	23
1.2.1.3 Rozklad hydroperoxidů	25
1.2.1.4 Rekombinace radikálů	26
1.3 Sikativy	27
1.3.1 Primární sikativy	28
1.3.1.1 Sikativy na bázi kobaltu	28
1.3.1.2 Sikativy na bázi manganu	29
1.3.1.3 Sikativy na bázi vanadu	29
1.3.1.4 Sikativy na bázi železa	30
1.3.2 Sekundární sikativy	30
1.3.3 Pomocné sikativy	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
2.1 Použité chemikálie	32
2.2 Použité zařízení	33
2.3 Příprava nátěrových hmot	34
2.4 Zkouška zasychání nátěru	34
2.5 Měření relativní tvrdosti nátěru	35
2.6 Měření suché tloušťky	36
2.7 Mřížkový test	37
2.8 Stanovení chemické odolnosti	38
2.9 Infračervená spektroskopie	38

2.10	Ramanova spektroskopie.....	40
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
3.1	Zkouška zasychání nátěru a měření relativní tvrdosti.....	42
3.2	Vyhodnocení mřížkového testu.....	49
3.3	Test chemické odolnosti.....	49
3.4	Infračervená spektroskopie.....	50
3.5	Ramanova spektroskopie.....	54
4	ZÁVĚR.....	55
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
6	SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	61
6.1	Seznam grafů.....	61
6.2	Seznam obrázků.....	61
6.3	Seznam rovnic.....	61
6.4	Seznam schémat.....	61
6.5	Seznam tabulek.....	62
	Přílohy.....	63

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATR	metoda zeslabeného úplného odrazu
DAB	dearomatizovaný benzín
DMSO	dimethylsulfoxid
FP07	alkydová pryskyřice FP 07 90 D
H \cdot	vodíkový radikál
hm. %	hmotnostní procenta
H _{rel}	relativní tvrdost
H _{rel;10d}	relativní tvrdost po 10 dnech
H _{rel;100d}	relativní tvrdost po 100 dnech
IP	indukční perioda
k_{max}	maximální hodnota rychlostní konstanty reakce
MEK	methylethylketon
MIR	střední infračervená oblast
M ⁿ⁺	kation kovu
M ⁿ⁺¹	kation kovu
MUFA	mononenasycené mastné kyseliny
PUFA	polynenasycené mastné kyseliny
R	organický zbytek
R \cdot	alkylový radikál
RH	řetězec s aktivním vodíkem
RO \cdot	alkoxylový radikál
ROH	alkohol
ROO \cdot	peroxylový radikál
ROOH	hydroperoxid

SAFA	nasyčené mastné kyseliny
S471	alkydová pryskyřice CHS S471 X 60
S622	alkydová pryskyřice CHS S622 N 60
SP00	alkydová pryskyřice SP 00 100
SP252	alkydová pryskyřice SP 252 70
SP262	alkydová pryskyřice SP 262 50
t_1	doba útlumu kyvadla pro vzorek
t_2	doba útlumu kyvadla pro standard
$t_{1/2}$	poločas rozpadu
TI870	alkydová pryskyřice CHS TI 870
$t_{konj.}$	čas, kdy je dosaženo maxima intenzity pásu deformačních vibrací
UFA	nenasyčené mastné kyseliny
VOC	těkavá organická látka
ν_a	valenční vibrace

ÚVOD

Alkydové pryskyřice patří mezi významné nátěry chemického průmyslu. Své uplatnění nacházejí v různých odvětvích jak průmyslového, tak i domácího použití. Jedná se o cenově dostupná pojiva s vysokým obsahem látek z obnovitelných surovin. Zejména glycerolu a mastných kyseliny, jakožto vstupních surovin pro výrobu alkydových pryskyřic. Vysokosušinnové alkydové pryskyřice patří k hojně používaným pojivům pro svůj nízký obsah VOC, na který jsou v dnešní době kladeny vyšší požadavky z hlediska legislativy. Pro zlepšení filmotvorných vlastností alkydových pryskyřic jsou k nim přidávána aditiva. Těmito aditivy jsou sikativy redukující dobu zasychání nebo aditiva snižující žloutnutí filmu. Nedávné studie však poukázaly na možnou karcinogenitu kobaltných sloučenin. Při vdechování jejich aerosolů totiž může docházet k podráždění dýchacích cest. Navíc je také řazen mezi prvky s alergenním potenciálem. Při pohledu na kobalt z ekologického hlediska je největším rizikem kontaminace půdy. V dnešní době je tedy snaha nalézt jeho alternativu. Jako možné náhrady přicházejí v úvahu sikativy na bázi manganu, vanadu či železa.

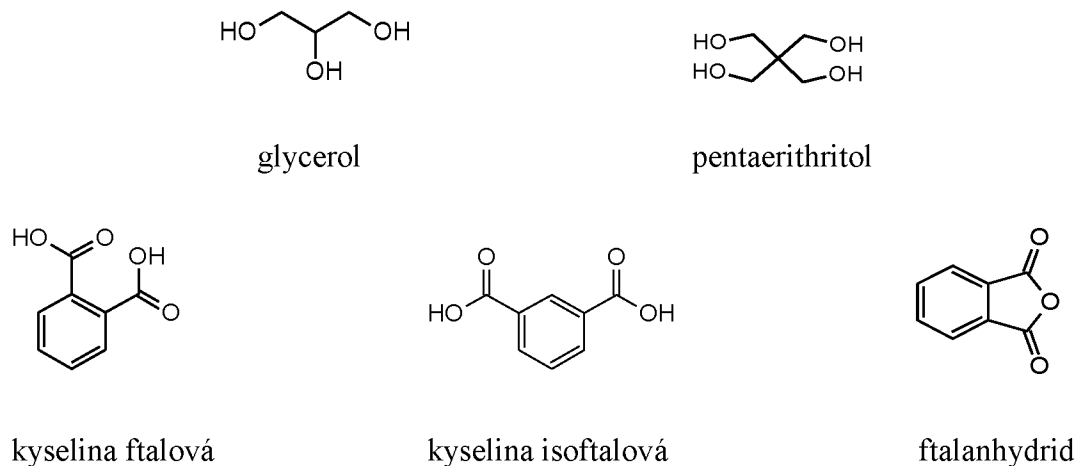
Předmětem studia této práce je tris(acetylacetonáto)manganitý komplex, jakožto možná náhrada kobaltného sikativu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Alkydové pryskyřice

Alkydové pryskyřice neboli alkydy jsou polymerní pojiva na bázi polyesterů. První poznatky o alkydových pryskyřicích jsou datovány do 20. let minulého století. Alkydové pryskyřice jsou tedy řazeny k nejstarším synteticky připravovaným pryskyřicím [1,2]. Původně používaný název ALCID vznikl spojením předpony AL- pocházející ze složky alkoholu a -CID zastupující složku kyseliny. Název byl později upraven na ALKYD, který je hojně užívaný [3].

Jak již vyplývá z názvu, alkydové pryskyřice se skládají ze dvou hlavních složek, a to alkoholu a kyseliny. Pro přípravu alkydových pryskyřic je nejvhodnější tří- a vícefunkční alkohol. Zástupcem nejvíce používaného třífunkčního polyalkoholu je glycerol, odpovídající za pevnost a vláčnost filmu. Čtyřfunkční pentaerithritol také patří mezi často používané. Typickým příkladem karboxylové kyseliny pro výrobu alkydových pryskyřic je kyselina ftalová, isoftalová, popřípadě anhydrid kyseliny ftalové [4,5]. Běžně používané karboxylové kyseliny a polyalkoholy jsou uvedeny na **Obrázku 1**.



Obrázek 1: Vzorce základních sloučenin pro přípravu alkydových pryskyřic

1.1.1 Dělení alkydových pryskyřic

Alkydové pryskyřice jsou děleny na nemodifikované a modifikované. Nemodifikované alkydové pryskyřice neboli jednoduché, jsou tvořeny polyalkoholem a polykarboxylovou kyselinou bez přítomnosti olejové složky. Tento typ pryskyřice nemá vhodné vlastnosti pro tvorbu filmů a ve většině rozpouštědel je málo rozpustný. Alkydy modifikované mastnými kyselinami, popřípadě jejich oleji, patří v dnešní době k nejvíce používaným pojivům. Mezi jejich hlavní přednosti oproti nemodifikovaným pryskyřicím patří krátká doba zasychání, povětrnostní odolnost a s tím související i široké spektrum použití [4,6,7].

1.1.1.1 Dělení dle obsahu modifikující složky

V závislosti na obsahu modifikující tedy olejové složky, uváděné v hmotnostních procentech, rozdělujeme alkydové pryskyřice dle R. H. Kienleho na dlouhé, střední a krátké [6]. Dlouhé alkydy jsou takové, jejichž obsah olejové složky je větší než 60 hm. %. Pro střední alkydy platí rozmezí mezi 40–60 hm. % a pro krátké pak obsah olejové složky menší než 40 hm. % [8].

1.1.1.2 Dělení dle vlastností

Rozdělení dle vlastností modifikovaných alkydových pryskyřic je založeno na druhu mastné kyseliny, která se nachází v olejích ve formě nasycené (SAFA) či nenasyčené (UFA). Pro lepší filmotvorné vlastnosti je vhodné volit větší zastoupení nenasyčené kyseliny. Naopak nevysychavé nasycené kyseliny mají filmotvorné vlastnosti horší. Schopnost podléhat oxidaci oleje určuje jodové číslo [9,10]. Právě toto číslo udává počet dvojných vazeb v mastné kyselině. Lze jej stanovit několika způsoby. Jedním z nich je Hanušova metoda. Princip spočívá v adici bromidu jodného na dvojně vazby přítomné v oleji. Nezareagované množství bromidu je převedeno jodidem draselným na jod a bromid draselný. Vzniklý jod je titrován thiosíranem, za použití škrobového mazu jako indikátoru. Jodové číslo je udáváno v gramech jodu, schopných se navázat na 100 g oleje. Čím je hodnota jodového čísla vyšší, tím je stupeň oxidační stability nižší. [11,12].

Nevysychavé oleje obsahují velký podíl kyseliny olejové. Nízké jodové číslo značí vysokou oxidační stabilitu, tudíž oleje zůstávají na vzduchu kapalné. Kyselina linolová tvoří převážnou část polovysychavých olejů, které mají jodové číslo v rozmezí 130–150. Tyto oleje na vzduchu zasychají v tenkých vrstvách a tvoří pevný film. Obecně lze říci, že nižší oxidační stabilita

přispívá k rychlému procesu oxidace, a tím i k zaschnutí a vytvrzení filmu. Přehled rozdělení olejů a jejich charakterizace je uveden v **Tabulce 1**[8,13].

Tabulka 1: Dělení a charakterizace olejů

Druh oleje	Převažující karboxylová kyselina	Jodové číslo	Příklad
Nevysychavé	Kyselina olejová	<100	Olivový olej
	Kyselina laurová		Řepkový olej Kokosový olej
Polovysychavé	Kyselina linolová	130-150	Slunečnicový olej
			Makový olej Sójový olej
Vysychavé	Kyselina linolová, linolenová, eleostearová	150-190	Lněný olej
			Tungový olej

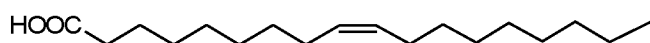
1.1.1.3 Dělení dle nasycenosti

Počet a uspořádání dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny má vliv na samotné zasychání. Čím je větší počet dvojných vazeb, tím jsou zlepšeny a zrychleny filmotvorné vlastnosti. Rozdělení podle počtu dvojných vazeb a zástupci jsou uvedeny na **Obrázku 2**. V rámci mononenasycených mastných kyselin (MUFA) je hlavním představitelem kyselina olejová (*oktadec-9-enová*) s jednou dvojnou vazbou. Vyskytuje se nejvíce v olivovém a řepkovém oleji [10,14,15]. Mezi nevysychavé oleje lze též řadit i olej kokosový. Je však nutné dodat, že v tomto oleji netvoří kyselina olejová majoritní složku. Olej obsahuje převážně nasycené mastné kyseliny, zejména kyselinou laurovou [16, 17].

Hlavním zástupcem polynenasycených mastných kyselin (PUFA) obsahující dvě dvojně vazby je kyselina linolová (*oktadeka-9,12-dienová*). Kyselina je získávána z rostlinných olejů, zejména slunečnicového, makového a sójového. Nenasycené mastné kyseliny se třemi dvojnými vazbami jsou dále děleny dle polohy vazeb na izolované a konjugované. Kyselina α -linolenová (*oktadeka-9,12,15-trienová*) obsahuje tři dvojně vazby v izolované poloze. Zdrojem této kyseliny je lněný a řepkový olej [13,18,19]. Zástupcem PUFA se třemi dvojnými vazbami v konjugované poloze je kyselina α -eleostearová (*oktadeka-9,11,13-trienová*). Získává se z tungového oleje nebo ze semen *Mormodiky hořké* [20].

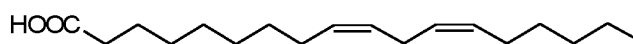
Kyselina ricinolejová (*12-hydroxyoktadec-9-enová*) kromě jedné dvojné vazby obsahuje i hydroxylovou skupinu. Tvoří hlavní složku (90 %) ricinového oleje. Jedná se o jediný rostlinný olej přirozeně obsahující hydroxylovou skupinu, která zvyšuje jeho funkčnost. Přítomnost hydroxylové skupiny ovlivňuje i jeho vlastnosti, zejména viskozitu a hustotu, které jsou značně zvýšené. Ricinový olej je velmi dobře rozpustný v polárních rozpouštědlech, přičemž sám slouží jako dobré rozpouštědlo pigmentů. Kyselina ricinolejová dehydratací přechází na kyselinu ricinenovou [8,21].

I. S jednou dvojnou vazbou



Kyselina olejová

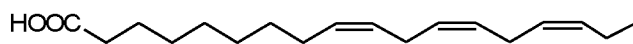
II. Se dvěma dvojnými vazbami



Kyselina linolová

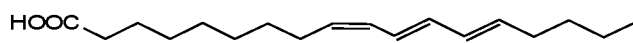
III.

a) Se třemi dvojnými vazbami v izolované poloze



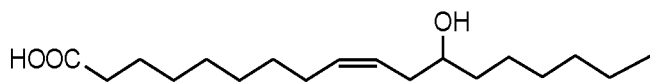
Kyselina α -linolenová

b) Se třemi dvojnými vazbami v konjugované poloze



Kyselina α -eleostearová

IV. Nenasycená hydroxykyselina



Kyselina ricinolejová

Obrázek 2: Vzorce nenasycených mastných kyselin a jejich rozdělení

1.1.2 Výroba alkydových pryskyřic

Výrobu alkydových pryskyřic modifikovaných mastnými kyselinami, respektive jejich oleji, lze provést dvěma způsoby – jednostupňově či dvoustupňově [4].

1.1.2.1 Jednostupňový proces

Jednostupňový proces spočívá v reakci tří složek v odpovídajícím poměru. Dochází k reakci dikarboxylové kyseliny, polyalkoholu a mastné kyseliny. Při jednotkovém molárním poměru reagujících složek je dosaženo maximálního obsahu olejové složky (60,5 %) s použitím glycerolu. V případě použití pentaerithritolu je možné dosáhnout většího obsahu olejové složky. Udává se až 74,9 %. Reakce probíhá za zvýšené teploty, přičemž je mastná kyselina do směsi přidávána po částech. Modifikace tohoto postupu je nazývána jako vysokopolymerní technika [4,10,22]. Jednostupňový proces je popsán v následujícím **Schématu 1**.

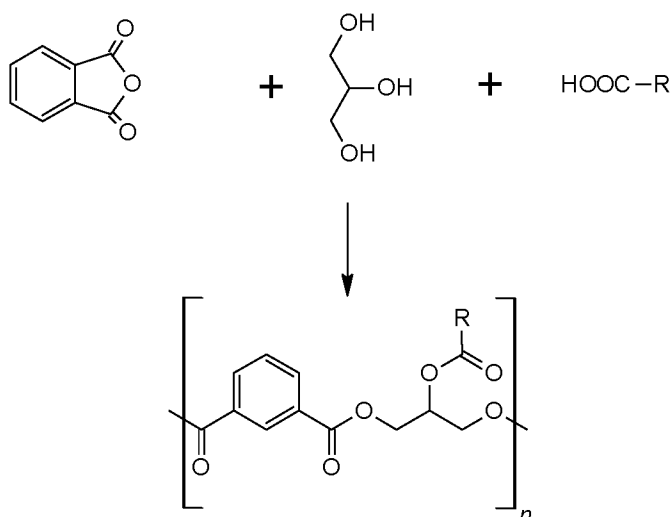


Schéma 1: Jednostupňový proces výroby alkydové pryskyřice pro dosažení maximálního obsahu olejové složky

Mezi výhody jednostupňového procesu patří jeho rychlost a nenáročnost. Reakce probíhá, na rozdíl od dvoustupňového procesu, bez přidání katalyzátorů. Navíc je tato reakce vhodná pro snadno se oxidující oleje, aniž by došlo k předčasnému zesítní pryskyřice. Příkladem je tungový olej, jehož hlavní složkou je kyselina α -eleostarová, se třemi konjugovanými dvojnými vazbami. Ty jsou zodpovědné za vysokou náchylnost k zesítní [8].

1.1.2.2 Dvoustupňový proces

Dvoustupňový proces *tzv.* monoglyceridový se skládá ze dvou dílčích kroků. Nejdříve dochází k reakci triacylglycerolu s glycerolem. Jedná se o *tzv.* alkoholýzu, při které vzniká směs, jejíž hlavní složkou je monoester (monoglycerid). V praxi je snaha dosáhnout co největšího procentuálního zastoupení monoesteru a minima nezreagovaných složek. Alkoholýza je vedena do min. 35% obsahu monoglyceridu. V ideálním případě dosahuje 50–60 % a získaný produkt lze použít pro výrobu velmi kvalitních alkydů. Pro zvýšení reakční rychlosti v prvním kroku výroby je často používán PbO. První krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice je popsán ve **Schématu 2**.

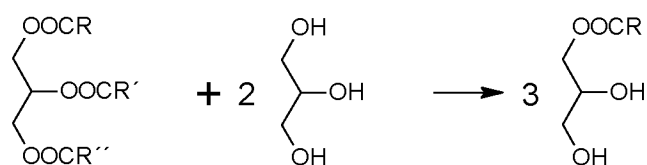


Schéma 2: První krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice

Vzniklý meziprodukt je v druhém stupni esterifikován dikarboxylovou kyselinou, popřípadě jejím anhydridem. Reakční směs je nejdříve ochlazena na 130–160 °C před přidávkem kyseliny. Důvodem je prudká reakce ftalanhydridu s monoglyceridem. Následně je směs zahřívána na teplotu 230–250 °C. Zakončení reakce je limitováno požadovanou viskozitou polymeru nebo číslem kyselosti. V tomto kroku reakce již nejsou použity katalyzátory z důvodu možného znečištění výsledného produktu. Rovnováhu reakce ve směru produktů lze posunout azeotropickou destilací. Jedná se o kontinuální odebrání vznikající vody ze systému [3,4,6].

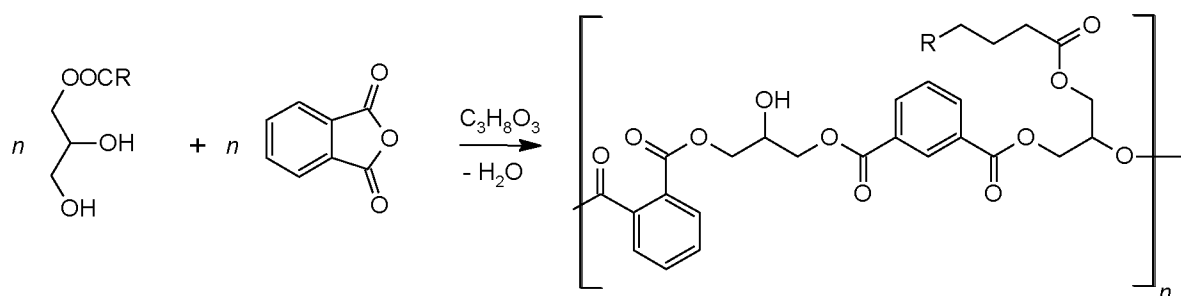


Schéma 3: Druhý krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice

Struktura vzniklého alkydu připraveného monoglyceridovým procesem je odlišná od způsobu jednostupňového, jak popisuje **Schéma 3**. Při dvoustupňovém procesu je upřednostňováno

navázání karboxylové skupiny na primární hydroxidovou skupinu glycerolu oproti jednostupňovému, kde je vázána na skupinu sekundární [10]. Výhodou dvoustupňového procesu je jeho ekonomická stránka. Na druhou stranu je zde větší riziko znečištění a zgelovatění produktu. Reakce probíhá po celou dobu v inertní atmosféře, tedy za nepřístupu vzdušného kyslíku, který by mohl vést k zahájení síťování, popřípadě ztmavnutí alkydu.

1.2 Mechanismus oxopolymeračního zasychání

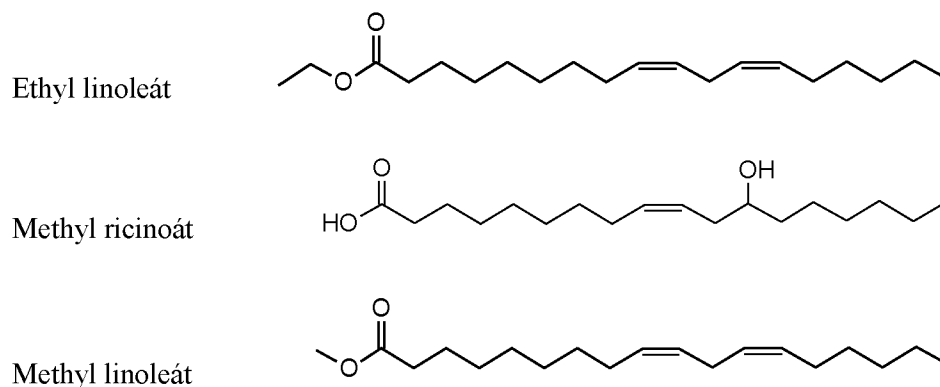
Princip oxopolymeračního zasychání spočívá v přeměně kapalné alkydové pryskyřice na tvrdý ochranný film. Zesíťování zahrnuje dva procesy – fyzikální a chemický. V případě alkydových pryskyřic, zasychání závisí na obou procesech. Při fyzikálním procesu dochází k odpařování rozpouštědla, popřípadě i jiných těkavých látek. Konkrétně jde o mezimolekulární interakce. Molekuly pryskyřice nacházející se při povrchu jsou přitahovány dovnitř kapaliny za tvorby tenkého povrchového filmu. Těkavé látky jsou absorbovány okolím za současně se zmenšujícího povrchu nátěru [23,24,25].

Podstatou chemického zesíťování je vzájemná reakce jednotlivých komponentů nátěrové hmoty. Tyto reakce probíhají nejčastěji jako oxopolymerace. Jsou doprovázeny sekundárními reakcemi, které jsou odpovědné za žloutnutí a křehnutí filmu. Rychlost oxopolymerace ovlivňuje míra nasycenosti použitého oleje. V případě zesíťovaných alkydových pryskyřic se jedná o nenasycené mastné kyseliny. Obecně platí, že čím je větší nenasycenost oleje, tím je usnadněno jeho zasychání. U nositelů izolovaných a konjugovaných vazeb se může mechanismus zasychání lišit. Přítomnost izolovaných vazeb podněcuje tvorbu složky zásadní pro autooxidaci – hydroperoxidu [26,27].

Mastné kyseliny s konjugovanými vazbami mohou polymerovat více způsoby. Kromě autooxidace se jedná *např.* o Diels-Alderovu reakci vedoucí na cyklické produkty. Velmi často jsou používány směsi mastných kyselin, které se vzájemně doplňují. S tím souvisí i snížení nákladů na výrobu a minimalizace předčasného zesíťování při výrobě. Při ukončení zesíťování dochází k rekombinaci vzniklých radikálů, za tvorby můstků. Nejčastěji se jedná o vazbu etherovou, peroxidovou a uhlík-uhlík. Vyšší zesíťování odpovídá za lepší ochranné vlastnosti [3,28].

1.2.1 Autooxidace

Autooxidace je již mnoho let předmětem studií v různých odvětvích, přesto její mechanismus není zcela objasněn [27]. Mezi nejčastěji používané metody ke stanovení průběhu reakcí patří plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, vylučovací chromatografie, infračervená spektroskopie a Ramanova spektroskopie [3]. Metody pro reakce s použitím fotoiniciátorů jsou zkoumány laserovou fotolýzou spolu s luminiscenční spektroskopií [27]. Mechanismus oxopolymeračního zasychání je studován zejména na modelových systémech s využitím standardů *např.* ethyl linoleát, methyl ricinoát či methyl linoleát [30]. Struktury modelových látek jsou zobrazeny na **Obrázek 3**.



Obrázek 3: Modelové systémy pro studium oxopolymeračního zasychání

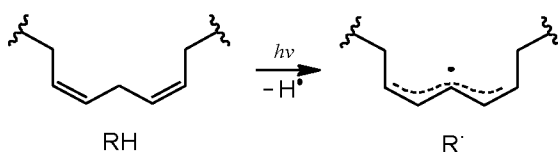
Základní rozdělení reakce na iniciaci, propagaci a terminaci není zcela přesné. Propagační a iniciační fáze jsou úzce spjaty. Současně totiž probíhá jak tvorba hydroperoxidů, tak i jejich rozklad na radikálové formy. Ty jsou schopné opětovně reagovat s nenasycenou mastnou kyselinou. Dochází tedy jak k jeho vzniku, tak i rozkladu. Z tohoto důvodu nese mechanismus předponu „auto“ [31]. Celkově lze rozdělit autooxidaci na několik kroků – tvorba hydroperoxidů, rozklad hydroperoxidů a terminální rekombinace radikálů [32]. Jedná se o poměrně složitý sled reakcí doprovázených reakcemi sekundárními [3]. Nástin tohoto mechanismu je popsán v následujících podkapitolách.

1.2.1.1 Tvorba hydroperoxidů

Autooxidační zasychání je zahájeno za pomoci iniciátorů, které umožňují odtržení vodíku z methylenové skupiny mezi dvojnými vazbami. Odtržení probíhá na *tzv.* bis-allylovém uhlíku [27]. Vazba C-H zde nabývá nejmenší disociační energie. K disociaci může docházet několika

způsoby. **Schéma 4A** popisuje iniciaci světlem, která spočívá v absorpci dostatečné energie pro disociaci vazby. Výsledkem iniciace je vznik alkylového radikálu [25]. V případě alkydových pryskyřic většinou dochází k iniciaci působením hydroperoxidů viz. **Schéma 4B**. Vznikají v malém množství již při samotné výrobě pryskyřice. Jejich rozklad a následná disociace C-H vazby může být urychlena přidávkem redoxních sloučenin přechodných kovů neboli sikativů [22]. Působí zde jako katalyzátory. Nejčastěji jsou používány sikativy na bázi kobaltu, ve formě naftenátu či oktoátu [25]. Podrobněji je funkce sikativů popsána v kapitole 1.3.

A)



B)



Schéma 4: Vznik alkylového radikálu

Generované alkylové radikály jsou poměrně nestabilní a okamžitě reagují se vzdušným kyslíkem. Ten je navázán v poloze 9 nebo 13 za vzniku konjugovaných dvojných vazeb. Vzniklý peroxylový radikál může reagovat s ostatními radikály, které v systému vznikají v průběhu autooxidace [3]. Vzájemná reakce radikálů vede ke vzniku stabilnějších produktů a zesílení. Další možností je opětovná reakce peroxylového radikálu se vstupující alkydovou pryskyřicí. Dochází přitom k přenosu vodíku z alkydu na peroxylový radikál, jak popisuje **Schéma 5** [27]. Vzniklý radikál se následně může rekombinovat s jiným radikálem. Tvorba hydroperoxidu je mnohem pomalejší než tvorba peroxylového radikálu. Určuje tedy celkovou rychlost autooxidace [32].

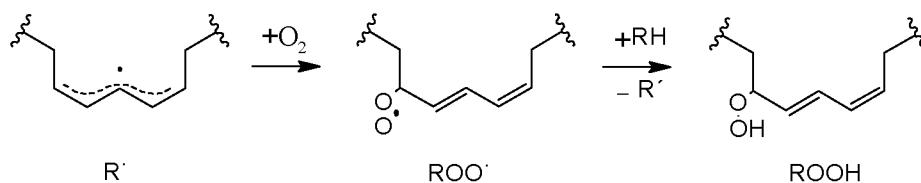
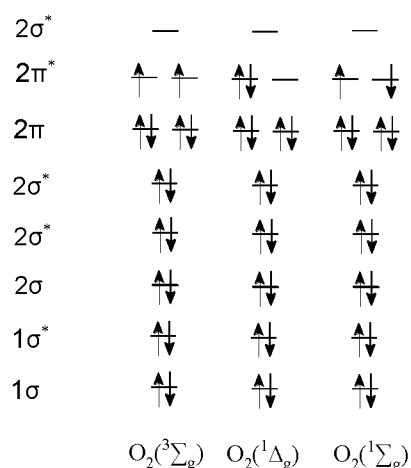


Schéma 5: Reakce vzniku hydroperoxidu

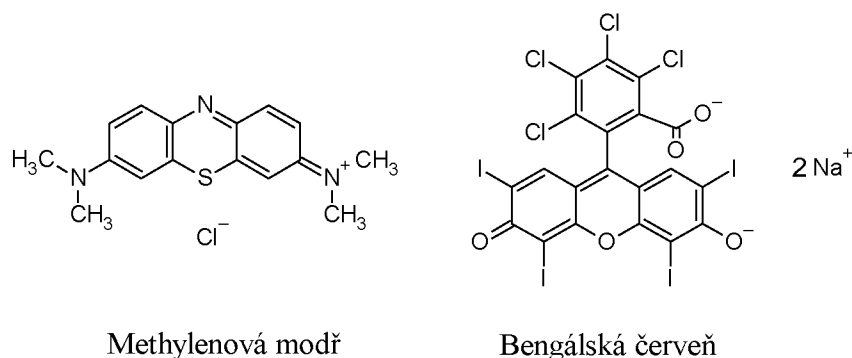
1.2.1.2 Tvorba hydroperoxidů působením singletového kyslíku

Alternativním mechanismem je tvorba hydroperoxidů působením kyslíku v singletovém stavu. Kyslík se v atmosféře přirozeně vyskytuje ve stavu tripletovém. V tomto základním stavu má dva nepárové elektrony, tudíž jeho celkový spin je roven jedné a multiplicita třem. Chová se jako paramagnetikum. Singletový kyslík je mnohem reaktivnější než kyslík v tripletovém stavu. **Obrázek 4** popisuje obsazení molekulových orbitalů, tripletového ($^3\text{O}_2$) a dvou nejnižších singletových stavů kyslíku ($^1\text{O}_2$) [33,34,35].



Obrázek 4: Obsazení molekulových orbitalů pro kyslík

Přechod stavů, tedy triplet – singletový, je spinově zakázaný. Musí proto probíhat za účasti senzibilizátoru vázaném na polymerním nosiči. Fotosenzibilizátory mohou být přírodní nebo syntetické. Z přírodních je nejpoužívanější chlorofyl. Pro použití v oxopolymeraci alkydových pryskyřic jsou důležité syntetické senzibilizátory, jako je methylenová modř nebo bengálská červeň viz. **Obrázek 5**. Tyto látky obsahují konjugovaný systém vazeb, který umožňuje přenos absorbované energie dodávané zářením na tripletový kyslík [28,34,35].



Obrázek 5: Vzorce syntetických senzibilizátorů

Barvivo přijímá energii ze záření a nabývá excitovaného tripletového stavu. Jedná se tedy o donor, akceptor představuje atmosférický kyslík. Pokud se obě výchozí látky nacházejí v tripletovém stavu, jde o speciální případ tzv. triplet – tripletové anihilace. Při této senzibilizaci je porušeno tzv. Wignerovo pravidlo o zachování spinu. Excitované barvivo přeneše svoji energii na tripletový kyslík. Po mezisystémové konverzi a následné fosforescenci se vrací na základní hladinu a kyslík nabývá singletového stavu. Aby k tomuto přenosu mohlo dojít, musí senzibilizátor splňovat určité parametry. Barvivo v tripletovém stavu musí mít větší energii než atmosférický kyslík. Dále je nutné, aby senzibilizátor absorboval ve stejné nebo blízké oblasti jako kyslík. Energetický rozdíl excitovaného stavu barviva mezi singletem a tripletem musí být malý, aby byl přenos možný [28,29].

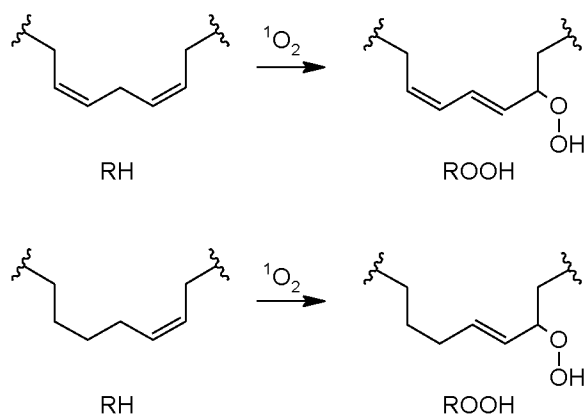


Schéma 6: Tvorba hydroperoxy singletovým kyslíkem

Singletový kyslík je schopen reagovat s příslušnou dvojnou vazbu mastné kyseliny. Po adici vznikají primárně peroxylové a hydroperoxidové produkty viz. **Schéma 6**, na základě tzv. ene reakce. Ovšem nemusí probíhat pouze ene reakce, ale adicí kyslíku, lze vést reakci i na 1,3- a 1,2-cykloadici [33,28,36]. Výčet adičních reakcí popisuje **Schéma 7**.

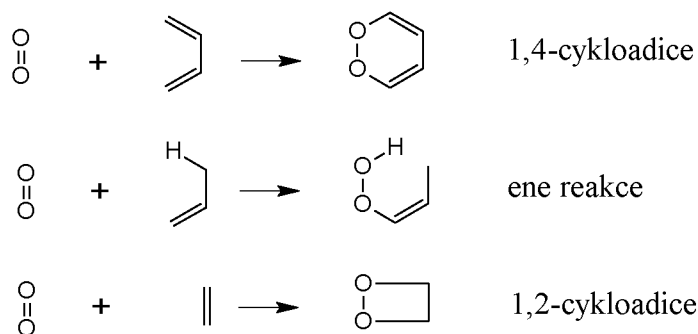


Schéma 7: Možnosti adice singletového kyslíku za tvorby cyklických peroxidů

Senzibilizátory jsou následně deaktivovány a nepodílejí se tedy na stárnutí filmu. V dalších fázích autooxidace jsou senzibilizátory odbarveny, tudíž nezpůsobují zbarvení koncového filmu [33]. Tvorba peroxidů za účasti singletového kyslíku je méně náročná na množství dodávaného kyslíku. Jedná se o poměrně rychlý proces se zvýšenou reaktivitou za pomoci kyslíku v singletovém stavu.

1.2.1.3 Rozklad hydroperoxidů

Vzniklé hydroperoxydy jsou cíleně rozkládány na aktivní radikály. Pomalý rozklad je katalyzován užitím vhodných sikativů. Jedná se o oxidačně-redukční systém na bázi sloučenin přechodných kovů. Tyto systémy mají nízkou aktivační energii, proto je možné vést reakce při nízkých teplotách. Sikativy jsou přítomny ve dvou různých mocenstvích. Nejvyšší aktivitu mají ionty kovů, u kterých dochází k jednoelektronovému přenosu. Vznikají poté produkty redoxní reakce – alkoxylový a peroxylový radikál za odštěpení vody viz. **Schéma 8** [8,22,32].

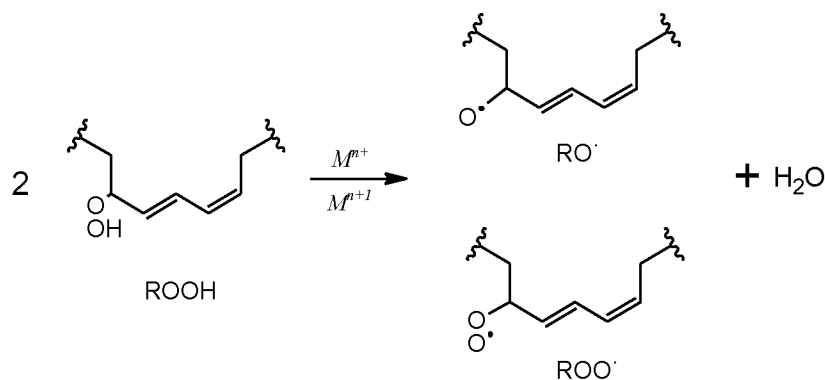


Schéma 8: Schéma rozkladu hydroperoxidů

1.2.1.4 Rekombinace radikálů

Rekombinací radikálů vzniklých v průběhu autooxidace je docíleno zvýšení viskozity polymeru. Dochází k zesítnění alkydové pryskyřice, tedy vytvoření filmu. Rekombinací radikálů mohou vznikat vazby etherové, peroxidové a C-C [3,10,32]. Přehled možných kombinací popisuje následující **Schéma 9**:

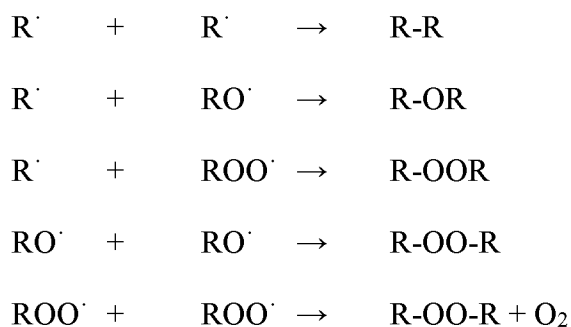


Schéma 9: Výčet možností rekombinace radikálů v terminační fázi

Rekombinace radikálů patří mezi hlavní terminační reakci, ale musejí se brát v potaz i reakce sekundární. Jedním ze sekundárních pochodů, které se přímo podílejí na zesítnění filmu, je adice radikálu ($R\cdot$, $RO\cdot$, $ROO\cdot$) na systém dvojných vazeb viz **Schéma 10**. Tento průběh lze sledovat pomocí infračervené spektroskopie [37].

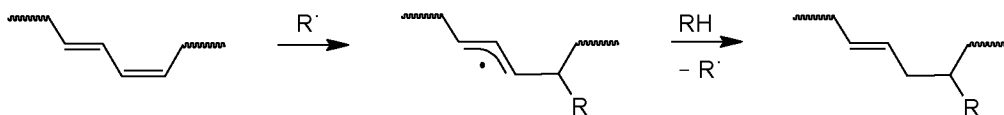


Schéma 10: Sekundární reakce popisující adici radikálu na konjugovanou vazbu

Rozkladem vzniklého produktu, mohou reakce vést na vznik sekundárních produktů autooxidace – aldehydy, oxokyseliny [38].

1.3 Sikativy

Proces vytvrzování alkydové pryskyřice je poměrně pomalý a pro jeho urychlení se používají sikativy jako aditiva. Jedná se o organické sloučeniny přechodných kovů, rozpustné v organických rozpouštědlech [8]. Urychlují příjem kyslíku, působí jako prooxidanty, a katalyzují autooxidaci olejů. Prooxidanty lze rozdělit do dvou skupin – přírodní a syntetické [10]. Skupina přírodních prooxidantů je tvořena zejména porfíny, které vytvářejí komplexy s kovovými ionty tzv. metaloporfíny. Prekurzorem metaloporfínů – chlorofylu a hemoglobinu, je protoporfín IX. Pokud protoporfín tvoří komplex s železem, jedná se o hem skupinu, jakožto jednu ze základních jednotek při stavbě hemoglobinu [19]. Mezi syntetické prooxidanty patří radikály, peroxidy, *resp.* hydroperoxidy, o kterých již bylo pojednáno v kapitole 1.2.1. a sloučeniny přechodných kovů. Aby byl sikativ jako katalyzátor účinný, musí být v systému rozpustný. Za rozpustnost odpovídá aniontová část sloučeniny přechodných kovů. Pro splnění této podmínky se používají sikativy s rozvětvenými karboxylovými kyselinami ve formě *např.* oktoátu, naftenátu. Naftenáty vynikají svojí stabilitou, světlou barvou a kompatibilitou s organickými látkami. Pro své vlastnosti patří k nejvíce používaným ligandům spolu s oktoáty. Pro ně je typická účinnost při vyšší vlhkosti, dále disponují nejnižší mírou zápachu [3]. Jednou z výhod sikativů je použití pouze malého množství s nízkými koncentracemi. Sekundárně se také mohou podílet na vlastnostech filmu – ovlivnění kvality lesku, tvrdosti. Navíc zkracují indukční periodu neboli časový úsek od zahájení iniciační fáze až po tvorbu peroxidů. Tato doba může být totiž v důsledku přítomnosti antioxidantů, přirozeně se vyskytujících v surových olejových směsích, delší [22]. Na základě účinnosti přítomného přechodného kovu v komplexu, lze rozdělit sikativy na primární, sekundární a pomocné. Stručný přehled zařazení sikativů popisuje **Tabulka 2**.

Tabulka 2: Rozdělení sikativů dle účinnosti kovu

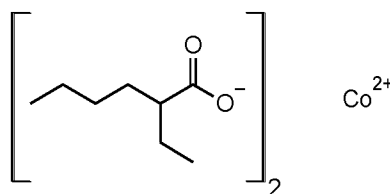
Primární	Sekundární	Pomocné
Co ²⁺	Zr ⁴⁺	Ca ²⁺
Mn ²⁺	Al ³⁺	K ⁺
V ³⁺	Bi ³⁺	Li ⁺
Fe ²⁺		Zn ²⁺

1.3.1 Primární sikativy

Sikativy působící povrchově, s přímou katalýzou autooxidační reakce, jsou nazývány primární. Napomáhají k celkovému proschnutí filmu ve směru od povrchu k podkladu [32]. Do nátěrových hmot jsou přidávány v množství 0,005–0,2 hm. % [8]. Pro zaručení účinku primárního sikativu musí být přechodný kov schopen redoxní reakce, nutné pro rozklad hydroperoxidu dle Haber-Weissova cyklu [3].

1.3.1.1 Sikativy na bázi kobaltu

Sloučeniny kobaltu patří dodnes k nejpoužívanějším, pro svoji vysokou katalytickou aktivitu. S velmi vysokou aktivitou je spojována možnost přesikativování. Zasychá v tenké vrstvě již na povrchu, kde zesítený polymer znesnadňuje difuzi kyslíku na nevytvrzenou část. V důsledku toho, je často spojován s povrchovými defekty *např.* zvrásněním. Pro eliminaci těchto defektů bývá často používán v kombinaci s jinými přechodnými kovy, nejčastěji sloučeninami manganu a zinku. Tím je dosaženo homogenního zasychání filmu v celém jeho objemu [8,10]. Kobaltnatý sikativ použit v malém množství snižuje celkové zabarvení nátěru. Což je zapříčiněno modrou pigmentací sikativu, který zmírňuje (neutralizuje) nažloutlý odstín samotné alkydové pryskyřice. Výsledný odstín by se měl blížit dle barevného modelu RGB šedé. Nejznámějším zástupcem kobaltnatých sikativů je 2-ethylhexanoát kobaltnatý (**Obrázek 6**).



Obrázek 6: Vzorec 2-ethylhexanoátu kobaltnatého

Mechanismus působení kobaltnatého sikativu (**Schéma 11**) je založen na Haber-Weissově mechanismu.

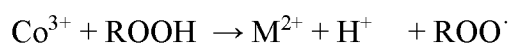
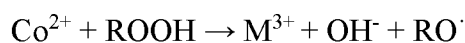
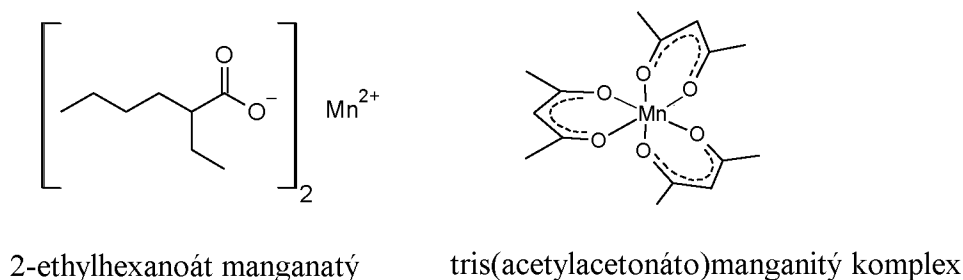


Schéma 11: Haber-Weissův mechanismus rozkladu hydroperoxidu

Za účasti sikativu je hydroperoxid rozložen na příslušné radikály. Kobalt podléhá redoxní reakci a je přítomen ve dvou mocenstvích – Co^{2+} a Co^{3+} . Kineticky rychlejší je proces oxidace kovu než jeho redukce [8]. Z environmentálního hlediska jsou aerosoly kobaltu považovány za karcinogenní, s negativním dopadem nejen na životní prostředí, ale i na lidský organismus [32].

1.3.1.2 Sikativy na bázi manganu

Sloučeniny manganu jsou v dnešní době považovány za vhodnou alternativu pro nahrazení kobaltnatých sikativů. Hrají významnou roli v autooxidačním procesu z hlediska redoxních reakcí, zejména pro své silné sikativační účinky. Tvoří tvrdé a křehké homogenní filmy. Manganité sikativy jsou známé pro své hnědé zbarvení, které poukazuje na přítomnost třímocného kovu. Jsou tedy častěji používány do tmavých nátěrů. Některé komplexy přesto mohou vykazovat odbarvení systému v důsledku změny mocenského stavu kovu. K nejjednodušším sloučeninám patří 2-ethylhexanoát manganatý, jehož účinky snižuje vzdušná vlhkost. Navíc vykazuje pomalejší iniciaci autooxidačního procesu [25]. V praxi bývá využito kombinace sikativů manganu a kobaltu pro zlepšení vlastností vytvrzeného filmu. Pro celkové zvýšení sikativační aktivity manganatých sikativů jsou přidávány aminové ligandy *např.* 2,2'-bipyridin nebo 1,10-fenantrolin. Po přidání výše zmíněných ligandů, bylo pozorováno zkrácení doby zasychání v celém průběhu [3,8,31]. Mezi nově studované sloučeniny patří tris(acetylacetonáto)manganitý komplex (**Obrázek 7**), který je předmětem studia této práce.



Obrázek 7: Vzorce sikativů na bázi manganu

1.3.1.3 Sikativy na bázi vanadu

Sikativy se vyznačují silným sikativačním účinkem. Zasychání probíhá homogenně v celém objemu za normální teploty. Na rozdíl od kobaltnatého sikativu nevytváří příliš silnou vrstvu

povrchového filmu, díky tomu je doba zasychání zkrácena. Vyznačují se také tvrdostí filmu srovnatelnou s kobaltem. Komplexy vanadu vykazují poměrně dobrou stabilitu, mezi typické zástupce patří bis(acetylacetonáto)oxovanadičítý komplex a jeho deriváty. Nevýhodou těchto sikativů je nižší rozpustnost ve vysokosuškových alkydech [8,10,25].

1.3.1.4 Sikativy na bázi železa

Aktivita je u sikativů s obsahem železa typická zejména pro zvýšené teploty. Z tohoto důvodu jsou hojně využívány pro vypalovací nátěrové hmoty. Nevýhodou těchto sloučenin je jejich intenzivní tmavé zbarvení, proto jsou používány v oblastech se sníženými nároky na tento efekt [8]. Na druhou stranu v případě ferrocenu s acylovými substituenty bylo zjištěno, že vykazuje velmi dobrou katalytickou aktivitu při zasychání alkydových pryskyřic za laboratorní teploty [39].

1.3.2 Sekundární sikativy

Vlastností sekundárních sikativů je především zlepšení stability a rozpustnosti sikativů primárních spolu s usnadněním difuze kyslíku. Jejich katalytické účinky jsou vhodné pro urychlení doby zasychání. Nejsou ale dostatečné k samostatnému vybuzení procesu oxopolymerace. Sloučeniny olova jsou v dnešní době kvůli své toxicitě v některých zemích omezeny nebo dokonce zakázány. Jako náhrada olovnatého sikativu bývá použit sikativ na bázi zirkonia. Často jsou také kombinovány s kobaltnatými sikativy. Vynikají svojí stabilitou a odolností proti žloutnutí filmu. Také podporují dispergovatelnost pigmentu. Jedním ze zástupců sekundárních sikativů je hliník. Jeho sloučeniny katalyzují tvorbu zesíťovaného filmu. Používá se zejména ve vysokosuškových nátěrových hmotách. V kombinaci s primárním kobaltnatým sikativem zvyšuje tvrdost filmu. Sikativy s obsahem bismutu pozitivně ovlivňují aktivaci kobaltnatých sikativů. Velmi dobře účinkují za zvýšené vlhkosti a ve vysokosuškových pojivech [3,10,31].

1.3.3 Pomocné sikativy

Tento typ sikativů účinkuje na bázi promotoru se současnou regulací difuze kyslíku. Jako pomocné sikativy jsou používány soli vápníku, draslíku, lithia a zinku. Vápenaté sikativy se používají nejčastěji v kombinaci s kobaltnatými sikativy. Napomáhají ke snížení adsorpce sikativu na pigment. Slouží tedy i jako dispergační činidlo za současného zvýšení tvrdosti a lesku. Výhodou pomocného sikativu s obsahem vápníku je jeho použitelnost pro nátěry,

kde je vyžadována nízká až nulová toxicita. Naopak nevýhodou je vyšší predispozice k navlhavosti filmu. Draslík je používán v nátěrových hmotách pro schopnost aktivace primárního sikativu, zejména ve vysokosuškových pojivech. Sikativy s obsahem lithia zvyšují tvrdost filmu a snižují afinitu sekundárních sikativů k povrchovým defektům, zejména ke zvrásnění filmu. Jsou předně využívány v systémech s vysokým obsahem pevných látek. Zinečnaté sikativy, jako jedny z mála, proces zasychání spíše inhibují. V kombinaci s kobaltnatým sikativem tak může být zabráněno zvýšené tvorbě povrchového filmu a usnadněno prosychání v celém objemu. Barevná stálost zamezuje odbarvení filmu i při dávkování ve vyšších množstvích (0,1–0,2 hm. %) [3, 31].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Chloroform p.a.	Penta
Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex	ze zásob katedry
Dimethylsulfoxid p.a.	Lach-Ner
Ředidlo S 6006 bez aromatic	Severochema
Methylethylketon p.a.	Lach-Ner
CHS S471 X 60	alkydová pryskyřice střední olejové délky, modifikovaná sójovým olejem, olejová délka 47 %, sušina 59,0 %
CHS S622 N 60	alkydová pryskyřice střední olejové délky, modifikovaná sójovým olejem, olejová délka 62 %, sušina 59,4 %
CHS TI 870	vysokosušinnová alkydová pryskyřice, modifikovaná talovým olejem, olejová délka 87 %, sušina 98,9 %
SP 262 50	alkydová pryskyřice střední olejové délky, modifikovaná sójovým olejem, olejová délka 50 %, sušina 58,2 %
SP 252 70 DMV	alkydová pryskyřice střední olejové délky, modifikovaná sójovým olejem, olejová délka 63 %, sušina 68,6 %
FP 07 90 D	vysokosušinnová alkydová pryskyřice, modifikovaná rostlinným olejem, olejová délka 68 %, sušina 89,0 %
SP 00 100	vysokosušinnová alkydová pryskyřice, modifikovaná rostlinným olejem, olejová délka 80 %, sušina 99,5 %

2.2 Použité zařízení

Analytické váhy

Ultrazvukové čisticí zařízení ELMASONIC S30H (Elma Ultrasonic Technology)

B. K. Drying Time Recorder (BYK)

Kyvadlo Persoz (Elcometer)

Třibodový hloubkoměr

Cross-cut tester ZCC 2087 (ZEHNTNER)

Spektrometr Nicolet iS50

Nanášečí pravítka o šířce štěrbin 25, 38, 45, 60, 70, 76, 90, 120, 150, 170, 220 μm

2.3 Příprava nátěrových hmot

Alkydové formulace byly připraveny v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. % sikativu. Množství použitého manganitého sikativu bylo vypočteno vždy na 5 g alkydu. Na analytických vahách bylo do lékovky naváženo vypočtené množství sikativu. Ten byl následně rozpuštěn ve 100 μ l dimethylsulfoxidu (DMSO). Jakmile byl sikativ v DMSO rozpuštěn, bylo k němu přidáno 5 g alkydové pryskyřice. U vysokosušivých alkydových pryskyřic, jejichž obsah sušiny nabýval hodnot vyšších než 90 %, bylo nutné směs na tuto hodnotu naředit. K ředění byl použit dearomatizovaný benzín (DAB). Takto připravené formulace byly promíchány špachtlí. Po promíchání byly po dobu 3 min dispergovány a degasovány ultrazvukem.

2.4 Zkouška zasychání nátěru

Stanovení doby zasychání bylo studováno v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. %, přičemž pro každou koncentraci byly zhotoveny minimálně dva vzorky. Připravená směs pryskyřice a sikativu byla aplikována na skleněný substrát. Tento substrát bylo nutné před aplikací zbavit nečistot a odmastit chloroformem. Substrát byl tvořen skly o rozměrech 305 \times 25 \times 2 mm. Nanášení směsi na substrát probíhalo ve dvou tloušťkách v závislosti na typu použité alkydové pryskyřice. U rozpouštědlových alkydových pryskyřic bylo použito nanášecí pravítko o šířce štěrbin 76 μ m. Vysokosušivové pryskyřice byly aplikovány pravítky o šířce štěrbin –38 a 76 μ m. Menší tloušťka nátěrové vrstvy byla volena z toho důvodu, aby došlo k dokonalejšímu proschnutí filmu a tím i přesnějšímu vyhodnocení.

Ihned po nanesení směsi na substrát, byly vzorky vloženy do přístroje určeného ke stanovení doby zasychání. Konkrétně se jednalo o BYK Drying Time Recorder, který je vhodný pro vyhodnocení dle normy ASTM D5895 [40]. Přístroj umožňuje stanovit dobu zasychání až šesti zkušebních nátěrů. Skla jsou umístěna do určených štěrbin, díky kterým je zabráněno nežádoucímu pohybu při měření. Na začátek každého vzorku byla přiložena ve směru kolmém k podkladu jehla s hrotem. Poté byla provedena kontrola správnosti zasazení skel do přístroje a kolmý směr jehel. Následně bylo možné spustit přístroj. Měření probíhalo po dobu 24 hodin. Pro sjednocení podmínek a přesnost měření byly použity 2–3 tyto přístroje, vždy pro koncentrační řadu jednoho typu alkydu. Po skončení doby měření byla skla vyjmuta a vyhodnocena dle stopy zanechané jehlou.

Vyhodnocení probíhalo, dle již výše zmíněné normy, do čtyř stupňů. Ihned po nanesení nátěru na substrát jehla prochází nátěrem, který se okamžitě slévá zpět. V okamžiku, kdy se již nátěr za jehlou neslívá, je nátěr zaschlý do I. stupně (*tzv.* T_1 , Set-to-Touch Time). Jakmile jehla za sebou zanechává stopu, která odhaluje skleněný substrát, jedná se o II. stupeň (*tzv.* T_2 , Tack-Free Time). Pro dobu zasychání T_2 jsou charakteristické hladké hrany rýhy. Následně nátěr vykazuje známky strhávání nátěru jako důsledek sol-gel přechodu, který se projeví přerušovanou stopou. Po zanechávání kontinuální rýhy, je již nátěr zaschlý do III. stupně (*tzv.* T_3 , Dry-Hard Time). V případě, že jehla za sebou nezanechává žádnou stopu, je docíleno vytvrzení filmu a odečtena celková doba zasychání. Jedná se o zaschnutí do IV. stupně (*tzv.* T_4 , Dry-Through Time).

2.5 Měření relativní tvrdosti nátěru

Relativní tvrdost nátěrového filmu byla studována v koncentrační řadě 0,01–0,1 hm. %. Přípravená směs byla aplikována na skleněné panely. Tyto panely o rozměru $200 \times 100 \times 4$ mm byly před aplikací očištěny a odmaštěny chloroformem. Nanese směsi na substrát bylo provedeno ve dvou tloušťkách. Všechny použité alkydové pryskyřice byly nanесeny krabicovým pravítkem o šířce štěrbiny 150 μm . Vysokosušínové alkydové pryskyřice byly nanесeny i v tloušťce 90 μm pro lepší proschnutí filmu.

Po dostatečném zaschnutí nátěru, bylo provedeno měření tvrdosti na kyvadle Persoz, dle normy ISO 1522:2006 [41]. Metodou Persoz je měřena sestupná intenzita amplitudy kyvadla, která se nachází v intervalu od 12° do 4° . Doba oscilace je $1 \pm 0,01$ s. Dochází tedy k útlumu kyvadla, které se prostřednictvím dvou kuliček dotýká zkoumaného filmu. Kuličky v průběhu měření postupně dosedají na skleněný substrát. Při této metodě jsou použity kuličky o průměru 8 mm z karbidu wolframu.

Před vlastním vzorkem je nutné změřit standartní skleněný panel, jehož doba útlumu by se měla pohybovat v intervalu 430 ± 15 s. Pokud je tento interval přesažen, je nutné nejdříve kyvadlo očistit a poté měření opakovat do doby, kdy je docíleno požadované hodnoty. Po změření standartu na počátku je možné vložit do přístroje vzorek se zaschlým filmem. Vzorek byl vyvýšen do takové polohy, aby se kuličky kyvadla dotýkaly nátěru. Poté bylo kyvadlo vychýleno na úroveň 12° a zaaretováno. Po vynulování displeje bylo možné odaretovat kyvadlo a tím spustit samotné měření útlumu. Tvrdost každého skleněného panelu byla měřena

na třech odlišných místech. V okamžiku, kdy hrot kyvadla dosáhl amplitudy 4°, bylo měření útlumu dokončeno. Po skončení měření vzorků byl opět vložen standardní skleněný panel. Následně byla stanovena konečná hodnota standartu.

Byly naměřeny vždy tři hodnoty pro daný vzorek k adekvátnímu dni měření. Tyto hodnoty byly zprůměrovány, stejně jako standardní skleněný panel. Výsledná hodnota z měření vzorků byla podělena hodnotou standartu (**Rovnice 1**). Vypočtená tvrdost byla násobena stem. Jedná se tedy o relativní tvrdost H_{rel} [%].

$$H_{rel} = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \text{ [%]}$$

H – relativní tvrdost [%]

t₁ – doba útlumu kyvadla pro vzorek [s]

t₂ – doba útlumu kyvadla pro standard [s]

Rovnice 1: *Vztah pro výpočet relativní tvrdosti*

Měření bylo prováděno v předem určených intervalech do doby maximálně 110 dnů od aplikace nátěru na podklad. V průběhu každého měření byla zaznamenána laboratorní teplota i relativní vlhkost.

2.6 Měření suché tloušťky

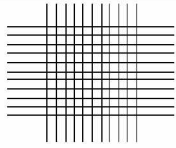

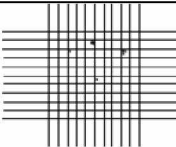
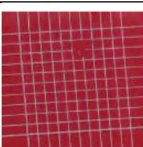
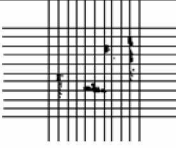
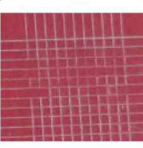
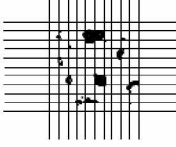
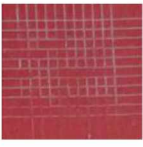
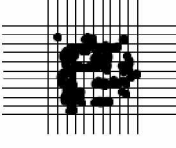
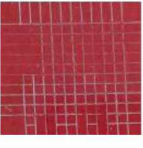
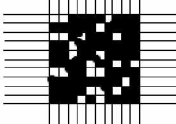

Tloušťka nátěrového filmu byla měřena po 120 dnech od nanesení nátěru na podklad. Měření bylo provedeno v souladu s normou ČSN ISO 2808 pomocí třibodového mechanického hloubkoměru [42]. Princip spočívá v přiložení měřicího přístroje na podklad za pomoci dvou kontaktních kolíků. Mezi kolíky se nachází píst, který je přikládán do předem připraveného otvoru. Tento otvor bylo nutné před měřením dokonale vyhloubit pomocí skalpelu, až na substrát. Následně bylo možné stanovit tloušťku z rozdílu polohy pístu a kolíku.

Měření bylo provedeno na dvou vyhloubených otvorech. V každém otvoru byly stanoveny tři hodnoty tloušťky filmu. Rozdíl těchto hodnot spočívat v otáčení měřicího přístroje, s těžištěm ve vyhloubeném otvoru. Stejný měřicí postup byl proveden i pro druhý otvor. Výsledné hodnoty byly následně aritmeticky zprůměrovány.

2.7 Mřížkový test

Mřížková zkouška stanovuje přilnavost nátěru k podkladu. Měření bylo provedeno na skleněných panelech asi po 120 dnech od aplikace nátěru. K měření byl použit nůž s jedenácti břity, které byly s 1 mm rozstupem. Nůž byl přiložen k nátěru pod úhlem 45° dle doporučení výrobce. Následně byly provedeny dva po sobě jdoucí řezy, přičemž druhý řez byl veden kolmo na původní. Vznikla tedy mřížka, jejíž hloubka by měla dosahovat na úroveň skleněného podkladu. Následně byla ustříhnuta páska o délce přibližně 7,5 cm. Její střed byl umístěn přímo na mřížku a mírným tlakem zafixován. Páska byla odstraněna odtržením po 1,5 min od aplikace. Dle normy ASTM D3359 byla přilnavost filmu vyhodnocena. Vizuální vyhodnocení probíhalo dle předloženého standartu v **Tabulce 3** [43].

Tabulka 3: Klasifikace hodnocení výsledků mřížkové zkoušky

Vzhled	Příklad	Popis	Klasifikace
		Hrany řezu jsou hladké, žádný čtverec mřížky není poškozen.	5B
		Održeny jsou pouze malé části do poškození plochy 5 %.	4B
		Film je odtržen zejména podél okrajů a průsečíků řezů. Održená plocha činí 5–15 % mřížky.	3B
		Film je odtrháván podél okrajů a dílčích čtverců. Održená plocha činí 15–35 % mřížky.	2B
		Film je odtrháván podél okrajů v pásech. Održená plocha činí 35–65 % mřížky.	1B
		Film je odtrhnut z větší části, než je 65 %.	0B

2.8 Stanovení chemické odolnosti

Zkouška testu chemické odolnosti byla provedena na skleněných panelech asi po 125 dnech od aplikace nátěru. K měření byly použity vatové tyčinky, které byly namáčeny do methylethylketonu (MEK). Pomocí vatové tyčinky byl MEK nanesen na studovaný film prostřednictvím dvojtahů, které byly provedeny v celé šířce panelu. Doba trvání jednoho dvojtahu odpovídala přibližně 1 s, přičemž vždy po deseti dvojtazích byl MEK na vatovou tyčinku doplněn. MEK test byl stanovován až do doby, než došlo k penetraci na substrát, tedy do hodnoty 0 dle **Tabulky 4**. V okamžiku odhalení substrátu byl odečten čas v sekundách, který se rovnal počtu provedených dvojtahů.

Byly provedeny vždy tři testy chemické odolnosti na jednom skleněném panelu.

Tabulka 4: Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti

Stupeň chemické odolnosti	Popis
5	Žádný vliv na povrch
4	Pozorováno rozleštění povrchu filmu
3	Možnost tvorby prohlubenin a hrbolů filmu
2	Zřetelné prohlubeniny a hrboly filmu
1	Výrazná deformace filmu bez penetrace na skleněný podklad
0	Penetrace na skleněný podklad

2.9 Infračervená spektroskopie

Metoda je založena na interakci infračerveného záření se studovanou látkou. Infračervené záření tvoří dílčí část elektromagnetického spektra v přibližném intervalu 0,78–1000 μm . Oblast působení záření odpovídá vlnočtu 12500–10 cm^{-1} . Dle dané oblasti vlnočtu je spektrum dále děleno na tři podskupiny, přičemž nejdůležitější pro identifikaci chemické struktury je střední infračervení oblast (*middle infrared*, MIR). Energie fotonů infračerveného záření není dostatečná (1–60 kJ/mol) k vybuzení změny elektronových stavů. V důsledku toho, dochází ke změně rotačně-vibračních stavů molekul. Aby byl tento přechod v infračervené oblasti umožněn, musí být splněna podmínka nenulové změny dipólmomentu, vyplývající z kvantové chemie. Za této podmínky platí, že symetrická molekula s neměnným dipólmomentem není

v infračervené oblasti aktivní. Naopak s rostoucí změnou dipólmomentu se zvyšuje i množství absorbovaného záření [45,46].

Vibrační kmity jsou děleny na dva typy – valenční a deformační. U valenčních vibrací dochází k periodické změně vazebné délky, za současného zachování vazebného úhlu. V případě dodržení podmínky vychylujících se atomů ve směru vazby lze dále rozlišit valenční vibrace na symetrické a antisymetrické. Naopak u deformačních vibrací je délka vazby zachována a dochází ke změně polohy atomu v prostorovém uspořádání. V závislosti na změně polohy atomu jsou deformace dále děleny na rovinné (nůžkové, kyvadlové) a mezirovinné (vějířové, kroutivé). Z energetického hlediska je změna délky vazby náročnější než změna vazebného úhlu, z tohoto důvodu se valenční vibrace nacházejí ve spektru při vyšších vlnočtech než vibrace deformační [45,47]. Infračervené spektrum poté lze rozdělit na dvě oblasti. Jedná se o oblast charakteristických vibrací ($4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), kde se nacházejí pásy charakteristické pro různé funkční skupiny. Tyto skupiny prokazatelně disponují valenčními vibracemi, které slouží k detailnější charakterizaci studované látky. Měření v intervalu $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ by odpovídalo *tzv.* oblasti otisku prstu. V této oblasti nacházíme pásy deformačních vibrací. Tyto vibrace jsou výsledkem chování celého skeletu molekuly, přičemž každá látka má své unikátní spektrum [46,47].

Metodou infračervené spektroskopie byla studována kinetika zasychání nátěru. Měření bylo provedeno na infračerveném FTIR spektrometru Nicolet iS50 metodou ATR (*Attenuated Total Reflection*). Tato technika je založena na principu úplného odrazu infračerveného záření na fázovém rozhraní studovaného vzorku a měřicího krystalu. Přičemž krystal musí nabývat dostatečně vysoké hodnoty indexu lomu. Měření bylo provedeno na přístroji disponujícím diamantovým krystalem. Na tento krystal byl vždy nanesen vzorek tak, aby byly v naprostém kontaktu.

Pro měření kinetiky zasychání byla vybrána alkydová pryskyřice S471 s příměsí manganitého sikařiviny v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. %. Před samotným měřením vzorku bylo nutné nejdříve změřit *tzv.* background. Připravená směs byla nanášena ihned po namíchání na krystal pravítkem o šířce štěrbin 25 μm , přičemž tloušťka mokré vrstvy činila 5 μm . Důvodem byl přesah ATR krystalu 20 μm nad aplikační desku. Měření probíhalo po dobu 24 hodin. Poté bylo spektrum vyhodnoceno matematickými metodami pro určení kinetických parametrů zasychání jak pro valenční, tak i pro deformační vibrace. Integrace spektra valenčních vibrací

byla provedena v intervalu 3025–2990 cm^{-1} . Intenzita pásu deformačních vibrací (989 cm^{-1}) byla získána z výšky pásu.

Dle výsledků průběhu zasychání, byla z koncentrační řady vybrána alkydová pryskyřice s 0,03 hm. % sikativu. U této koncentrace byla posléze stanovena závislost nanesené tloušťky filmu na absorbanci infračerveného záření. Nanášení filmu bylo provedeno o tloušťce 5, 25, 50, 100, 150 a 200 μm . Po změření vhodného backgroundu, byl aplikován nátěr o zvolené tloušťce a spuštěno měření přístroje po dobu 24 hodin.

2.10 Ramanova spektroskopie

Metodou Ramanovy spektroskopie je studováno množství rozptýleného záření, které vzniká interakcí monochromatického záření se vzorkem. Důsledkem interakce je změna vibračních a rotačních stavů. Dochází ke změně pohybu molekul vzorku jak v prostoru, tak i změně délky vazeb či úhlů [47]. Aby daná látka byla aktivní v Ramanově spektru, musí dojít ke změně polarizovatelnosti, popřípadě k rozložení elektronové hustoty. Po ozáření studovaného vzorku dochází k rozptylu světla, který může být elastický (*tzv. Rayleighův rozptyl*) nebo neelastický (*tzv. Ramanův rozptyl*). Pro Rayleighův rozptyl je charakteristické odražené záření o neměnné vlnové délce. To je dáno tím, že nedochází k výměně energie mezi fotonem a vzorkem. Naopak při Ramanově rozptylu k výměně energie dochází. V důsledku toho nabývá odražené záření jiné vlnové délky [45].

V případě, že se molekula navrátí na vyšší vibrační hladinu, než byla její původní, hovoříme o Stokesově oblasti. Záření v této oblasti nabývá nižšího vlnočtu a delší vlnové délky [47]. To je způsobeno spotřebováním energie potřebné k přeskoku na vyšší vibrační hladinu. Naopak v případě, že se molekula vrací na nižší hladinu než základní, se rozptýlené záření zobrazí v Anti-Stokesově oblasti. Pro tuto oblast je charakteristický vyšší vlnočtet spolu s kratší vlnou délkou. Obecně lze říci, že Stokesův rozptyl nabývá na větší intenzitě, než Anti-Stokesův. Tento rozdíl oblastí vlnočtů dopadajícího a emitovaného záření po polarizovatelnosti zohledňuje Ramanův posun [45]. Posun nacházející se v oblasti 50–4000 cm^{-1} , odpovídá tedy vibračnímu pásu s měnící se polarizovatelností. Zejména vibrace nepolárních násobných vazeb nabývají velké intenzity [47].

Metodou Ramanovy spektroskopie byla studována kinetika zasychání alkydové pryskyřice S471 s 0,03 hm. % manganitého komplexu. Měření bylo provedeno na přístroji Nicolet iS50

technikou FT-Raman. Připravená směs alkydové pryskyřice byla natřena krabicovým pravítkem o šířce štěrby 60 μm . Celkem byly natřeny tři skleněné panely ve stejném čase. Následně bylo každých 15 minut seškrábnuto dostatečné množství nátěru a vloženo do předem určené mikrodestičky. Dále byl stanoven časový interval 3 minut pro nastavení měření a zaostření seškrábnutého vzorku. Následovalo samotné měření, které trvalo 2,5 minuty na 64 skenů. Tento postup byl opakován pro dalších 20 měření, vždy nově seškrábnutého vzorku. Z výsledného spektra byl vyhodnocen mechanismus zasychání odpovídající možnostem určení v Ramanově spektroskopii a porovnáám se spektrem získaným metodou infračervené spektroskopie.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Zkouška zasychání nátěru a měření relativní tvrdosti

Zkouška zasychání nátěru byla stanovena v souladu s normou ASTM D5895. Sikativační aktivita byla studována v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. %. Jako pojivo byly použity alkydové pryskyřice různé olejové délky. Jednalo se o alkydy střední olejové délky (S471, SP262) modifikované sójovým olejem a dlouhé alkydové pryskyřice (S622, SP252) modifikované taktéž sójovým olejem. V neposlední řadě byly studovány vysokosušivé alkydové pryskyřice (FP07, SP00) modifikované rostlinnými oleji, popřípadě talovým olejem (TI870). Na základě sikativační aktivity byly stanoveny doby zasychání na přístroji BYK a odečteny časy T_1 (Set-to-Touch Time), T_2 (Tack-Free Time), T_3 (Dry-Hard Time) a celkový čas T_4 (Dry-Through Time).

Tabulka 5: Výsledné doby zasychání pro střední alkydovou pryskyřici S471

Alkyd	Sikativ	C [%]	T_1 [h]	T_2 [h]	T_3 [h]	T_4 [h]	$H_{rel;10d}$ [%]	$H_{rel;100d}$ [%]
S471	Mn	0,1	-	0,3	6,8	11,6	19,5	35,8
		0,06	-	0,6	6,3	10,5	19,6	35,2
		0,03	-	1,2	7,4	11,0	20,0	35,1
		0,01	-	1,5	6,0	7,9	19,1	33,4
	Co	0,1	-	0,5	6,5	11,3	-	-
		0,06	-	0,5	9,4	20,38	25,8	40,4
		0,03	-	8,7	11,5	21,7	31,4	40,2
		0,01	-	> 24	> 24	> 24	30,8	38,6

Dle naměřených hodnot (**Tabulka 5**), v alkydové pryskyřici S471 viskóznější povahy bylo pozorováno zanechání stopy jehlou ihned po natření na podklad. Stopa vykazovala hladké okraje, což svědčí o přímém zasychání do T_2 a to bez rozdílu použitého sikativu. Manganitý komplex v alkydu S471 je účinný v celém rozsahu koncentrační řady. Celková doba zasychání nepřesahuje 12 hodin. Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že optimální koncentrace pro aplikaci je 0,01 hm. %, která zasychá do 8 hodin. U vyšších koncentrací lze pozorovat prodloužení doby T_4 – tzv. přesikativování. To je způsobeno vyšší sikativační aktivitou daného sikativu. Hodnoty času T_2 odpovídají předpokládané závislosti doby zasychání na koncentraci. Se snižující se koncentrací, jsou pozorovány delší doby zasychání. Hodnoty T_3 tento

předpoklad nesplňují. S ohledem na průběh zasychání u vyšších koncentrací, lze očekávat nerovnoměrné zasychání nátěru. Naopak v nízkých koncentracích je manganitý komplex vysoce účinný, na rozdíl od kobaltnatého sikativu. Pro formulaci S471 s kobaltnatým sikativem se jeví jako optimální koncentrace 0,1 hm. %. Zbylé koncentrace již nejsou příliš účinné. Z hlediska tvrdosti dosahuje manganitý komplex nižších hodnot ($H_{rel,100d}$) asi o 5%, než je tomu u alkydové pryskyřice s příměsí kobaltnatého sikativu. U obou použitých sikativů je pozorován trend zvyšující se relativní tvrdosti po 100 dnech spolu s rostoucí koncentrací.

Tabulka 6: Výsledné doby zasychání pro střední alkydovou pryskyřici SP262

Alkyd	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	H _{rel;10d} [%]	H _{rel;100d} [%]
SP262	Mn	0,1	0,6	0,6	8,0	> 24	18,2	35,3
		0,06	0,8	0,8	8,5	> 24	20,2	34,0
		0,03	1,1	1,1	6,5	> 24	20,0	35,2
		0,01	> 24	> 24	> 24	> 24	19,8	33,6
	Co	0,1	2,7	6,7	11,1	> 24	-	-
		0,06	2,2	8,6	15,2	> 24	25,1	41,2
		0,03	2,7	12,8	> 24	> 24	25,0	39,4
		0,01	5,2	> 24	> 24	> 24	24	36,2

Stanovené hodnoty pro alkydovou pryskyřici SP262 popisuje **Tabulka 6**. U této méně viskózní pryskyřice dochází po nanesení na podklad ke slévání nátěru a u alkydu s Mn sikativem k rychlému zaschnutí do druhého stupně. Z tohoto důvodu jsou si doby T₁ a T₂ rovny. V tomto typu alkydové pryskyřice odpovídá celková doba zasychání hodnotě T₃. Důvodem je čas T₄, který nabývá hodnot delších než 24 hodin. Přesto je v této fázi nátěr již zaschlý a nelepivý. Jehla za sebou v tomto měkkém nátěru zanechává pouze jemnou stopu. Formulace SP262 s manganitým komplexem prokazuje velmi dobré sikativační účinky v koncentrační řadě 0,1–0,03 hm. %. V rámci zmíněných koncentrací se celková doba zasychání pohybuje v rozmezí 6,5–8 hodin. Optimální koncentrace pro aplikaci se jeví pro manganitý sikativ 0,03 hm. %, jelikož u vyšších koncentrací je možné přesikativování. Kobaltnatý sikativ je účinný při koncentracích 0,1 a 0,06 hm. %. Celkové doby zasychání nabývají při těchto koncentracích vyšších hodnot, než je tomu u manganitého sikativu. Hodnoty relativní tvrdosti u manganitého sikativu jsou přibližně o 3 až 7 % nižší než u kobaltnatého.

Výsledné doby zasychání pro alkydovou pryskyřici s dlouhou olejovou délkou S622, jsou uvedeny v **Tabulce 7**.

Tabulka 7: Výsledné doby zasychání pro dlouho alkydovou pryskyřici S622

Alkyd	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	H _{rel;10d} [%]	H _{rel;100d} [%]
S622	Mn	0,1	-	0,7	5,0	6,4	17,7	20,4
		0,06	-	1,1	4,9	5,9	16,4	18,6
		0,03	-	1,4	5,0	7,0	15,3	16,6
		0,01	-	2,4	7,2	13,3	16,9	18,0
	Co	0,1	-	0,2	4,1	11,9	-	-
		0,06	-	0,8	5,6	8,0	27,9	32,2
		0,03	-	1,9	3,3	6,9	24,7	29,7
		0,01	-	6,5	9,3	11,5	21,1	26,4

Alkyd S622 je poměrně viskózní, což má za následek zanechávání stopy za jehlou, ihned po nanesení nátěru na podklad. Probíhá tedy přímé zasychání do T₂, bez vlivu přidaného sikativu. Formulace s manganitým komplexem je účinná v celém rozsahu i při nízkých koncentracích. Jako optimální koncentrace přicházejí v úvahu 0,06 a 0,03 hm. % s celkovou dobou zasychání 5,9 a 7 hodin. U vyšších koncentrací (0,1 hm. %) je pozorováno přesikatívání. Z výše uvedených hodnot vyplývá tendence kobaltu k přesikatívání. Největší účinnosti nabývá při koncentraci 0,06 a 0,03 hm. %. U dlouhého alkydu S622 s příměsí manganu byla stanovena relativní tvrdost (H_{rel;100d}) menší asi o 10 %, než u kobaltnatého sikativu.

Tabulka 8: Výsledné doby zasychání pro dlouho alkydovou pryskyřici S252

Alkyd	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	H _{rel;10d} [%]	H _{rel;100d} [%]
SP252	Mn	0,1	1,0	1,6	6,9	9,2	11,6	20,6
		0,06	1,3	2,2	7,5	9,3	11,0	20,4
		0,03	2,2	2,8	7,9	10,4	11,1	19,9
		0,01	2,7	4,3	7,4	7,4	10,7	19,2
	Co	0,1	1,0	5,0	10,2	21,5	-	-
		0,06	3,2	3,5	8,3	12,2	18,8	28,8
		0,03	8,2	8,6	11,2	12,8	18,5	25,9
		0,01	> 24	> 24	> 24	> 24	16,6	23,2

Alkydová pryskyřice SP252 s manganitým komplexem vykazuje dobré sikačnické účinky v celé koncentrační řadě (**Tabulka 8**). Celková doba zasychání nepřesahuje 10,4 hodin. U koncentrace 0,01 hm. % jsou si doby T_3 a T_4 rovny, z čehož lze usuzovat, že zasychání probíhá přímo do T_4 . Použití této koncentrace se zdá být vhodné pro aplikaci. Jako optimální koncentrace u formulace s kobaltným sikačnickem se jeví 0,06 hm. % s celkovou dobou zasychání 12,2 hodin. Zasychá tedy pomaleji než s manganitým sikačnickem. Navíc při vyšších koncentracích dochází k přesikačnickování. Naopak u nízkých koncentracích ztrácí svoji účinnost, jelikož není docíleno zaschnutí nátěru. Relativní tvrdost ($H_{rel;100d}$) u manganitého komplexu nabývá o 4-8 % nižších hodnot než je tomu u kobaltného sikačnicku. Přesto lze pozorovat závislost změny tvrdosti se zvyšující se koncentrací.

Tabulka 9: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici FP07

Alkyd	Sikačnick	C [%]	T_1 [h]	T_2 [h]	T_3 [h]	T_4 [h]	
FP07 [76 μ m]	Mn	0,1	1,6	5,2	8,8	8,8	
		0,06	2,2	5,7	8,5	8,5	
		0,03	3,4	4,6	7,4	7,4	
		0,01	5,2	6,6	7,5	7,5	
	Co	0,06	1,9	5,4	5,9	> 24	
		0,03	3,1	6,0	6,8	> 24	
		0,01	7,5	8,9	8,5	> 24	
	FP07 [38 μ m]	Mn	0,1	1,7	2,7	6,6	6,6
			0,06	2,0	3,1	6,1	6,1
			0,03	3,3	4,4	5,5	6,7
			0,01	5,0	6,2	7,5	7,7
Co		0,06	1,7	2,0	2,4	3,0	
		0,03	3,1	3,5	5,3	6,0	
		0,01	9,7	10,2	7,7	> 24	

Tabulka 9 udává doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici FP07. Vysokosušinové alkydy jsou nanášeny na podklad ve dvou tloušťkách 76 a 38 μ m. Důvodem je vysoký obsah sušiny, který ovlivňuje celkové zaschnutí nátěru. Zvolená tloušťka 38 μ m vykazuje lepší schopnost prosychání filmu. U těchto typů alkydů jsou srovnávány hodnoty nanesených tloušťek pro daný sikačnick. Formulace FP07 s manganitým komplexem je účinná v obou nanesených tloušťkách. Sikačnick s příměsí manganu zasychá v celé koncentrační řadě při tloušťce 76 μ m. Hodnoty celkové doby zasychání se pohybují v rozmezí 7,5–8,8 hodin.

Doby T₃ a T₄ jsou si rovny vzhledem k tomu, že zasychání probíhá přímo do stupně T₄. Za optimální koncentraci lze považovat 0,03 hm. % s nejkratší dobou zasychání. U vyšších koncentrací je patrné mírné přesikativování vyplývající z delších časů T₃ potažmo T₄. U tloušťky 38 μm působí manganitý sikativ v celém rozsahu. Hodnoty zasychání jsou adekvátní nanesené tloušťce, přičemž rozdíl mezi nimi není příliš velký. Kobaltnatý sikativ v tloušťce 76 μm nezasychá. Důvodem je špatné prosychání nátěru. Průběh zasychání při nanesení menší tloušťky je účinnější s optimálními koncentracemi 0,06 a 0,03 hm. %.

Tabulka 10: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici SP00

Alkyd	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
SP00 [76μm]	Mn	0,1	1,5	1,8	3,0	8,6
		0,06	2,0	2,4	3,7	9,2
		0,03	3,1	3,5	5,1	10,1
		0,01	6,1	6,7	8,8	12,4
	Co	0,06	0,7	2,1	-	14,9
		0,03	1,3	2,6	-	9,1
		0,01	4,4	6,3	-	8,5
SP00 [38μm]	Mn	0,1	1,4	2,7	2,7	4,1
		0,06	1,5	2,8	2,8	7,1
		0,03	2,8	3,2	4,5	7,0
		0,01	5,9	6,3	8,8	11,8
	Co	0,06	0,7	1,2	1,9	6,9
		0,03	1,2	2,2	2,9	4,0
		0,01	4,3	7,0	-	7,8

Z hodnot v **Tabulce 10** pro vysokosušinou pryskyřici SP00 vyplývá pro oba použité sikativy poměrně dobrá sikativační účinnost. Formulace SP00 s manganitým komplexem při tloušťce 76 μm zasychá v celé koncentrační řadě. Velmi dobré účinky byly pozorovány u koncentrace 0,1 hm. %, která byla stanovena jako optimální. Při nanesené tloušťce 38 μm působí manganitý sikativ velmi dobře s ohledem na velké zkrácení doby T₄, kdy při koncentraci 0,1 hm. % zasychá již za dobu 4,1 hodiny. U kobaltnatého sikativu při nanesení tloušťky lze pozorovat silné přesikativování. Delší časy T₄ jsou důsledkem špatného prosychání filmu. Naopak při tloušťce 38 μm je splněn předpoklad vlivu množství použitého sikativu na dobu zasychání. Celkové doby zasychání jsou výrazně kratší a jako optimální koncentrace pro použití se jeví 0,03 popřípadě 0,06 hm. %.

Doba zasychání alkydové pryskyřice TI870 (**Tabulka 11**) přesahuje 24 hodin. Formulace TI870 s Mn i s Co se tedy chová, jako poměrně měkká pryskyřice. Celková doba zasychá u této pryskyřice je odečtena z hodnoty T₃, jelikož od tohoto času nátěr již nelepí a jehla za sebou zanechává pouze velmi tenkou stopu.

Tabulka 11: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici TI870

Alkyd	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
TI870 [76μm]	Mn	0,1	2,1	7,3	17,1	> 24
		0,06	2,0	6,5	11,2	> 24
		0,03	2,5	5,2	8,2	> 24
		0,01	4,3	6,0	10,2	> 24
	Co	0,06	1,0	6,6	> 24	> 24
		0,03	1,7	5,4	12,9	> 24
		0,01	4,1	8,0	9,6	> 24
TI870 [38μm]	Mn	0,1	1,7	2,8	9,2	> 24
		0,06	1,4	4,8	6,9	> 24
		0,03	2,3	3,2	7,8	> 24
		0,01	4,1	5,6	6,8	> 24
	Co	0,06	1,0	1,9	2,6	> 24
		0,03	1,5	3,0	3,6	> 24
		0,01	3,8	6,6	6,8	> 24

U formulace TI870 s manganitým komplexem bylo pozorováno špatné prosychání nátěru. Z delších časů zasychání pozorovaných u vyšších koncentrací vyplývá přesikatování nátěrů. Z toho důvodu, jako optimální koncentrace pro aplikaci, přichází v úvahu 0,03 hm. % s celkovou dobou zasychání 8,2 hodin. Kobaltnatý sikativ při vyšších koncentracích již nezasychá. Důvodem je vytvoření povrchové vrstvy vznikajícího filmu, která brání difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru. Patrné jsou opravdu velké rozdíly doby zasychání plynoucí z porovnání obou tloušťek. Kobaltnatý sikativ opět při nanesení v tloušťce 38 μm působí v předpokládaném trendu na rozdíl od tloušťky 76 μm.

Relativní tvrdost pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice byla stanovována pro dvě tloušťky. Běžně používaná tloušťka pro rozpouštědlové alkydy (150 μm), odpovídá u vysokosušinnových alkydů hodnotě suché tloušťky mezi 56–60 μm , jak bylo zjištěno z naměřených dat. Při nanesení větší tloušťky byl pozorován častější výskyt povrchových defektů. Povrchové defekty jsou způsobeny zejména horším prosycháním filmu. Zvolená tloušťka 90 μm odpovídá požadavkům na suchou tloušťku vysokosušinnových alkydů. Naměřené hodnoty (30–35 μm) jsou srovnatelné se suchou tloušťkou u rozpouštědlových alkydových pryskyřic při použití 150 μm -pravítka.

Tabulka 12: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice

	C [%]	FP07		SP00		TI870	
H_{rel} [%]		$H_{\text{rel};10\text{d}}$	$H_{\text{rel};100\text{d}}$	$H_{\text{rel};10\text{d}}$	$H_{\text{rel};100\text{d}}$	$H_{\text{rel};10\text{d}}$	$H_{\text{rel};100\text{d}}$
Mn	0,1	6,5	7,7	8,3	10,8	6,1	8,1
[150μm]	0,06	6,9	7,5	8,1	8,9	6,0	7,6
	0,03	5,7	6,4	8,1	8,9	6,2	7,1
	0,01	6,6	6,8	7,9	9,1	6,2	6,4
Mn	0,1	7,9	11,7	9,8	11,3	6,5	13,2
[90μm]	0,06	7,4	10,7	9,7	11,1	6,6	13,4
	0,03	6,6	9,6	10,4	11,8	5,5	9,4
	0,01	6,1	8,0	10,0	10,7	6,6	10,6

Z hodnot relativní tvrdosti alkydu FP07 (**Tabulka 12**) vyplývá, že nátěr poměrně lépe proschnul při tloušťce 90 μm . Relativní tvrdost dosahovala nejvyšších hodnoty při koncentraci 0,1 hm. %, která odpovídá $H_{\text{rel};100\text{d}}$ 11,7 %. U formulace SP00 je zřejmé, že film prosychá poměrně dobře v obou nanesených vrstvách. Rozdíl relativní tvrdosti činí pouze 1–2 %. Dle uvedených hodnot byl alkyd TI870 nejvíce ovlivněn tloušťkou naneseného nátěru. Při vyšších tloušťkách vykazuje špatné proschnutí filmu. Celkově se hodnoty poměrně výrazně liší asi o 5–6 %, jak lze pozorovat zejména u koncentrace 0,1 a 0,06 hm. %. Obecně lze říci, že více než na přidaném sikativu závisí relativní tvrdost na olejové délce použité alkydové pryskyřice. Krátké alkydy jsou již při výrobě přizpůsobeny k tvorbě struktur se sklony k tvrdnutí filmu. Dle shrnutí stanovených hodnot relativní tvrdosti jak pro alkydové pryskyřice střední a dlouhé olejové délky z **Tabulek 5-8** tak pro vysokosušinnové alkydy lze konstatovat splnění předpokladu závislosti tvrdosti na olejové délce alkydu. Relativní tvrdost u středních alkydových pryskyřic s manganitým komplexem se pohybovala okolo hodnoty 35 %. Pro dlouhé alkydové pryskyřice jsou hodnoty sníženy asi na 20 % relativní tvrdosti.

U formulace s vysokosušinovými alkydovými pryskyřicemi je pokles nejvíce patrný. Jejich hodnoty se pohybují okolo 11 % relativní tvrdosti.

3.2 Vyhodnocení mřížkového testu

Na základě vyhodnocení mřížkové zkoušky byla zjištěna poměrně vysoká přilnavost alkydových nátěrů k podkladu. Jednoznačně hladké hrany mřížky byly viditelné u alkydu dlouhé olejové délky S622 a vysokosušivého TI870, a to v celé koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. %. Alkydové pryskyřice střední (S471), i dlouhé (SP252) olejové délky, spolu s vysokosušivým FP07 také vykazovaly velmi dobrou přilnavost s občasným odtržením, pouze malé části mřížky, která nepřesahovala hranici 5 %. Jistý trend byl pozorován u SP262, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo při koncentraci 0,06 hm. %. Naopak při nejnižší koncentraci (0,01) byl film odtrhnut z více než 65 %. Nejmenší přilnavost k podkladu byla pozorována u vysokosušivého alkydu SP00, kde byl film strhnut v některých případech dokonce z více než 90 %.

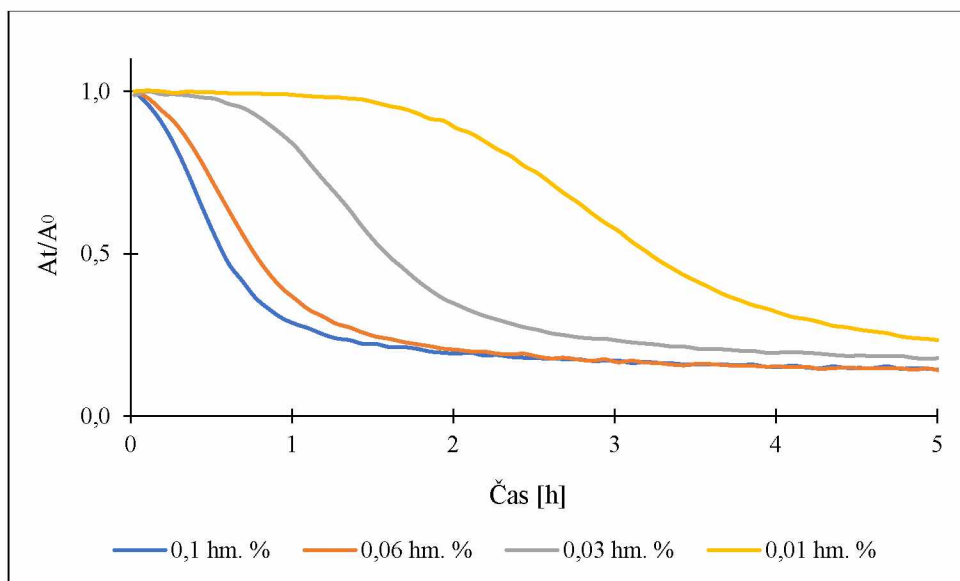
3.3 Test chemické odolnosti

Test chemické odolnosti, tzv. MEK test, poskytl informace o odolnosti vytvrzených filmů alkydových pryskyřic. Test byl prováděn až do stádia penetrace na skleněný podklad, tedy stupně 0. Rozpouštědlové alkydové pryskyřice byly nanášeny o tloušťce vrstvy 150 μm . Nejmenší odolnost vykazovala střední alkydová pryskyřice S471 v celé koncentrační řadě. U SP262, S622 a SP252 byly pozorovány obdobné výsledky chemické odolnosti přibližně v intervalu 50–65 s, potažmo dvojtahů v celých koncentračních řadách. Naopak vysokosušivové alkydy vykazovaly až dvojnásobně vyšší chemickou odolnost při nanášení vrstvy o tloušťce 150 μm . U SP00 při 50 dvojtazích aplikace methylethylketonu nebylo docíleno penetrace na podklad. Při pokračování nanášení methylethylketonu nebyla penetrace zjevná ani po 2 minutách aplikace. Prokazatelně se jednalo o nejodolnější studovanou pryskyřici s příměsí managanitého komplexu. Naopak při nanášení tloušťky vrstvy 90 μm , klesla chemická odolnost vysokosušivých alkydových pryskyřic přibližně na polovinu. Což je přisuzováno aplikaci nátěru v nižší tloušťce. Z výsledků bylo patrné, že se nejedná o chemicky nejodolnější nátěry. Lze je tedy řadit mezi středně chemicky odolné.

3.4 Infračervená spektroskopie

Metodou infračervené spektroskopie s časovým rozlišením byla studována kinetika autooxidačního procesu pro alkydovou pryskyřici S471 v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. %. Nejvýznamnější oblast, pro sledování průběhu autooxidačního procesu, se nachází při vlnočtu 3008 cm^{-1} . V této oblasti byla pozorována přítomnost antisymetrické vibrace $\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{H})$, která se nacházela v systému izolovaných dvojných vazeb. Intenzita sledovaného pásu nabývá nejvyšších hodnot v počáteční fázi stanovení. Tento fakt vyplývá z průběhu autooxidace, kdy v první fázi dochází k iniciaci a tvorbě hydroperoxidů. Dle popsaného průběhu v kapitole 1.2.1.1., lze usuzovat, že poté dochází ke snížení intenzity tohoto pásu v důsledku přechodu izolovaných vazeb na konjugované.

Pro studium mechanismu zasychání a vyhodnocení kinetických parametrů byla zvolena alkydová pryskyřice střední olejové délky S471 s manganitým komplexem jakožto sikativem. Tato alkydová pryskyřice byla vybrána na základě výsledných hodnot z předchozích metod stanovení.



Graf 1: Kinetika zasychání pro S471 s $\text{Mn}(\text{acac})_3$

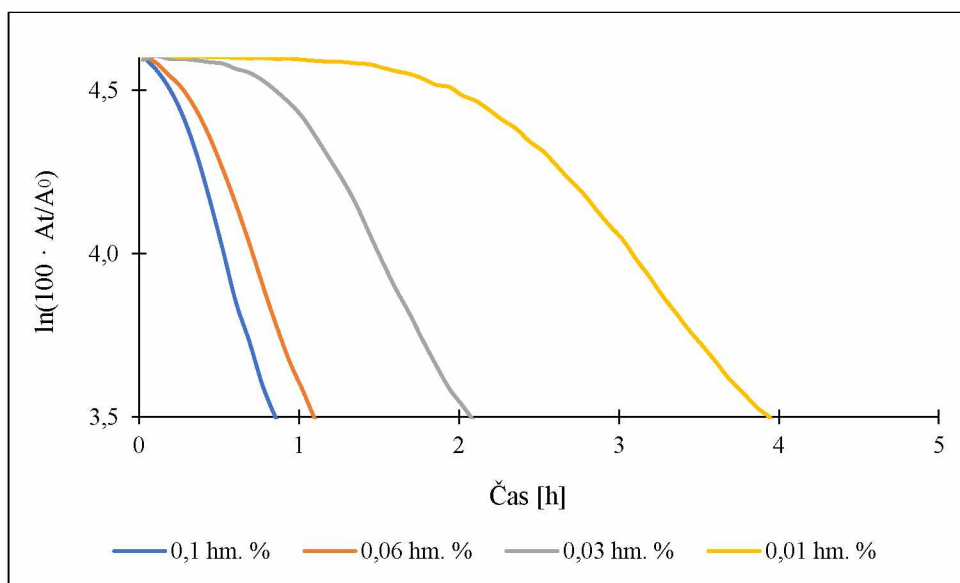
Ze sledovaného pásu valenčních vibrací byl stanoven poločas rozpadu těchto vibrací $t_{1/2}$. Jedná se o časový interval, při kterém zreagovalo právě 50 % alkydové pryskyřice. Hodnoty poločasu rozpadu byly získány z **Grafu 1**. Jejich přehled je uveden v **Tabulce 13**. Z uvedených hodnot vyplývá splnění předpokladu, že se snižující se koncentrací jsou pozorovány vyšší hodnoty $t_{1/2}$. Nejkratší poločas $t_{1/2}$ byl pozorován u koncentrace 0,1 hm. % (37 min) a obdobná

hodnota byla zjištěna i pro koncentraci 0,06 hm. % (46 min). Na druhou stranu při nejnižší koncentraci nabývala hodnota $t_{1/2}$ více než 3 hodiny.

Tabulka 13: Výsledné hodnoty kinetických parametrů pro alkydovou pryskyřici S471 s $Mn(acac)_3$

	0,1 hm. %	0,06 hm. %	0,03 hm. %	0,01 hm. %
$t_{1/2}$ [h]	0,61	0,77	1,60	3,20
IP [h]	0,26	0,30	0,92	2,19
k_{max} [h ⁻¹]	1,50	1,30	0,95	0,63
t_{konj} [h]	0,60	0,86	1,86	3,52

Mechanismus autooxidace je považován za reakci pseudoprvního řádu. Podmínkou je nadbytek kyslíku, který difunduje na stanovovaný vzorek. Vzhledem ke snižující se intenzitě pásu valenčních vibrací je plocha pásu v **Grafu 2** znázorněna v logaritmické škále. Tímto krokem jsou poskytnuty ideální výchozí hodnoty pro přesnější vyhodnocení indukční periody a rychlostní konstanty reakce.



Graf 2: Logaritmická závislost autooxidačního zasychání pro S471 s $Mn(acac)_3$

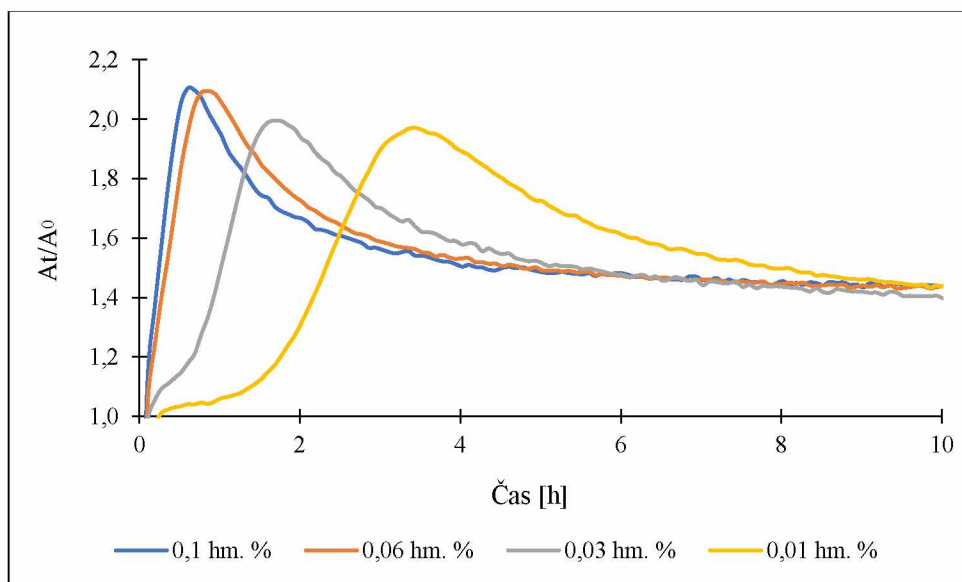
Z grafu znázorňujícího logaritmickou závislost plochy valenčních vibrací C–H, byla stanovena indukční perioda. Jedná se o dobu mezi počátkem oxidace a bodem zlomu. Po této počáteční fázi autooxidace je reakce následně řízena kinetikou prvního řádu. Matematickými úpravami, konkrétně první derivací hodnot, bylo dosaženo převedení na lineární oblast (přímku). Z přímky bylo následně možné stanovit její směrnici, a tedy odečíst maximální hodnotu

rychlostní konstanty reakce k_{max} . Z grafu je patrný lineární průběh do 60 % konverze, který odpovídá kinetice psedoprvního řádu.

Z hodnot uvedených v **Tabulce 13** lze pozorovat poměrně krátké doby indukční periody. Dochází ke splnění trendu prodlužující se doby indukční periody s klesající koncentrací. Přičemž pro nejnižší koncentraci činila doba indukční periody přibližně 2 hodiny na rozdíl od koncentrační řady 0,1–0,03 hm. %, kde nepřesáhla 1 hodinu. Nejnižší hodnota byla dosažena při použití koncentrace 0,1 hm. % (16 min), což svědčí o rychlém zahájení autooxidačního procesu. Naopak sestupný trend byl pozorován pro k_{max} , kde se s rostoucí koncentrací zvyšuje i pravděpodobnost srážky reakčních molekul. Přičemž nejvyšší hodnotu nabývá rychlostní konstanta pro koncentraci 0,1 hm. % (1h 30min). Na druhou stranu při nejnižší měřené koncentraci 0,01 hm. % je dosaženo hodnoty konstanty třikrát nižší. Závěrem lze konstatovat, že se zvyšující se koncentrací se zvyšuje k_{max} . Naopak IP a $t_{1/2}$ se vzrůstající koncentrací klesají.

V druhé oblasti infračerveného spektra byl sledován charakteristický pás při 989 cm^{-1} . Jednalo se o deformační vibrace $C=C-H$ na konjugovaném systému vazeb. Jakmile bylo dosaženo stavu, kdy převažují síťující reakce nad fázemi autooxidačního mechanismu, tedy vznik ROOH, intenzita pásu začala klesat. Ze spektra (**Graf 3**) bylo odečteno maximum intenzity v čase t_{konj} , viz.

Tabulka 13.

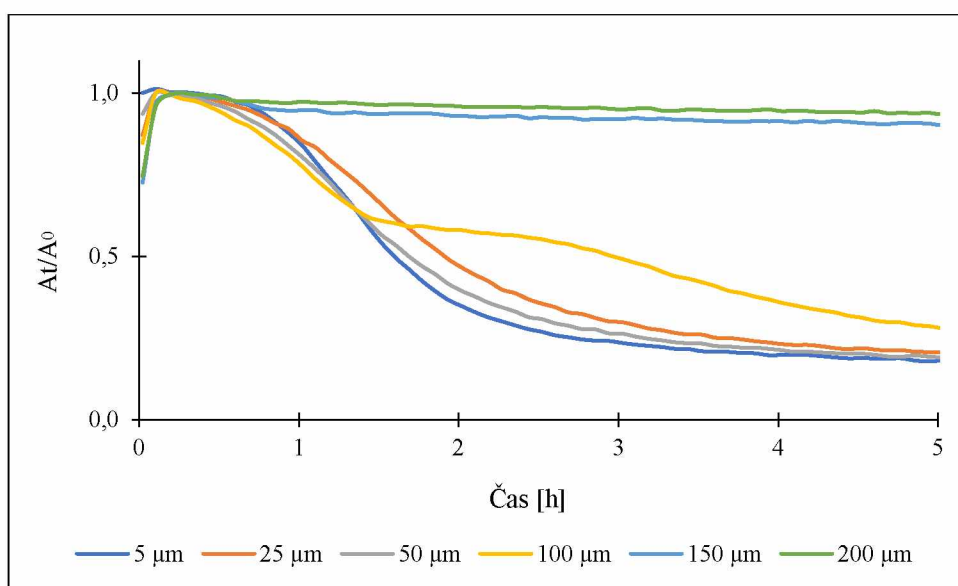


Graf 3: Kinetický průběh deformačních vibrací pro S471 s 0,03 hm. % $Mn(acac)_3$

Z výsledků vyplývá závislost t_{konj} na koncentraci. Hodnota t_{konj} se zvyšuje se snižující se koncentrací alkydové pryskyřice. Je ovšem nutné brát v úvahu, že všechny přítomné

konjugované vazby nemusejí ihned vést na rekombinační fázi a následné zesílení, ale mohou se podílet i na reakcích sekundárních viz. kapitola 1.2.1.4.

Pro studium mechanismu zasychání v závislosti na tloušťce nanesené vrstvy filmu, byl zvolen alkyd S471 o koncentraci 0,03 hm. %. Důvodem byl plynulý průběh zasychání s možností zaznamenání fází zasychání v dostatečně dlouhých intervalech. Měření bylo provedeno pro tloušťky filmu 5, 25, 50, 100, 150 a 200 μm . Měření infračervených spekter metodou ATR neprobíhalo v celém objemu vzorku, ale pouze z vrstvy na rozhraní diamantového krystalu. Na základě získaných průběhů měření, bylo možné zjistit, zda jednotlivé vrstvy filmu zasychají rovnoměrně až na ATR krystal.



Graf 4: Závislost tloušťky filmu na průběhu autooxidačního zasychání pro 0,03 hm.% S471 s $\text{Mn}(\text{acac})_3$

Dle naměřených dat byly tloušťky filmu zařazeny do několika skupin s podobným trendem zasychání. První skupinu tvoří tloušťky 5, 25 a 50 μm . Při těchto tloušťkách byl pozorován trend plynulého zasychání nátěru, jak je patrné z křivek **Grafu 4**. Zasychání probíhá v celém objemu až do úplného vytvrzení filmu, v poměrně krátkém intervalu. Druhá skupina je reprezentována tloušťkou 100 μm . Z křivky grafu pro tuto tloušťku lze pozorovat od času 1,5 h výrazné zpomalení autooxidace. V této fázi zasychání, až do doby 2,5 h, je překonávána povrchová bariéra, kdy kyslík není schopen tak snadno difundovat k nevytvrzené části. Po překonání bariéry dochází k progresu zasychání celého objemu. Celková doba vytvrzení filmu v celém objemu nabývá hodnot vyšších, než tomu bylo v předchozím případě. Do třetí skupiny lze řadit tloušťky 150 a 200 μm . V těchto případech je povrchová bariéra filmu natolik silná, že kyslík již není schopen během 24 h prostupovat touto vrstvou na nevytvrzenou část.

3.5 Ramanova spektroskopie

Metodou Ramanovy spektroskopie byla studována kinetika zasychání pro alkydovou pryskyřici S471 v koncentraci 0,03 hm. %. Měření probíhalo systematicky v předem určených intervalech. V rámci studie kinetiny byly pozorovány výrazné změny ve dvou oblastech, při 3008 a 1656 cm^{-1} . V první oblasti byly pozorovány valenční vibrace ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$) ve studovaném nátěru. Experimentálně byl zjištěn výrazný pokles vibrací v čase. Tento fakt odpovídá předpokládanému průběhu autooxidačnímu mechanismu. Předmětem druhé oblasti pozorování byly valenční vibrace nepolární dvojně vazby $\nu(\text{C}=\text{C})$. V oblasti 1656 cm^{-1} absorbují jak izolované, tak i konjugované vazby. Nejdříve byla pozorována stupňující se intenzita pásu těchto vibrací. V této fázi docházelo ke změně izolovaných vazeb na systém vazeb konjugovaných. Přičemž intenzita daného pásu dovršila svého maxima v čase 120 min. V druhé fázi byl pozorován sestupný trend intenzity pásu v důsledku převahy síťujících reakcí. Při porovnání výsledků získaných infračervenou a Ramanovou spektroskopií, bylo zjištěno, že obě hodnoty t_{max} jsou si velmi blízké. Pozorování bylo v souladu s infračervenou spektroskopií.

4 ZÁVĚR

Předmětem této práce byla charakterizace vlastností tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu, jakožto možné náhrady komerčního kobaltnatého sikativu. Účinnost tohoto komplexu byla studována na rozpouštědlových alkydových pryskyřicích různé olejové délky a alkydech vysokosušinových. Rychlost zasychání nátěru alkydových pryskyřic s příměsí manganitého komplexu byla stanovena standartními mechanickými zkouškami. Výsledné hodnoty byly porovnány s komerčním kobaltnatým sikativem.

Hodnoty celkové doby zasychání ukazují, že manganitý komplex disponuje poměrně vysokou sikativační aktivitou. Většina studovaných alkydových pryskyřic zasychala v koncentračním rozmezí 0,1–0,03 hm. %. Pouze alkydová pryskyřice S471 prokazovala optimální sikativační účinky při koncentraci 0,01 hm. %. U SP262, S622 a SP252 byly stanoveny optimální koncentrace 0,03 a 0,06 hm. %. Všechny alkydové pryskyřice střední i dlouhé olejové délky prokazovaly vyšší sikativační účinky než pryskyřice s příměsí kobaltnatého sikativu. Vysokosušinové alkydy byly studovány ve dvou tloušťkách, přičemž manganitý sikativ v alkydové pryskyřici FP07 vykazoval srovnatelné sikativační účinky jako kobaltnatý. Optimální koncentrace byla stanovena na 0,03 hm. %. Vysokosušinový alkyd SP00 zasychal nejlépe při koncentraci 0,1 hm. %, přičemž celkové doby zasychání byly kratší, ve srovnání s kobaltem. Velmi měkký alkyd TI870 prokazoval i při optimální koncentraci 0,03 hm. % horší sikativační účinky. Hodnoty relativní tvrdosti byly stanoveny k 100 dni od nanesení nátěru. Na základě výsledných hodnot lze konstatovat, že obecně alkydové pryskyřice patří spíše k nátěrům s menší tvrdostí. U pryskyřic se střední olejovou délkou se hodnoty relativní tvrdosti pohybovaly okolo 35 %. Nízké hodnoty byly pozorovány u alkydových pryskyřic dlouhé olejové délky – 20 % relativní tvrdosti. Nejnižší hodnoty byly zaznamenány u vysokosušinových, kde se relativní tvrdost pohybovala okolo 11 %.

Dle výsledků mřížkového testu lze říci, že většina studovaných alkydových pryskyřic prokazovala velmi dobrou přilnavost. Nejvyšší přilnavost byla pozorována u dlouhé alkydové pryskyřice S622 a vysokosušinové TI870, a to v celé koncentrační řadě. Z výsledků testu chemické odolnosti byl vyhodnocen jako nejodolnější vůči methylethylketonu vysokosušinový alkyd SP00.

Metodou infračervené spektroskopie byla studována kinetika zasychání střední alkydové pryskyřice S471. Nejdříve byl ze spektra vyhodnocen poločas rozpadu. Nejkratší doba potřebná

ke zreagování látky z 50 % byla dosažena u koncentrace 0,1 hm. %. Experiment potvrdil trend, že se snižující se koncentrací dochází zároveň k prodloužení indukční periody. Při koncentracích 0,1–0,03 hm. % nepřesahovala dobu 1 hodiny. Nejvyšší hodnota rychlostní konstanty byla pozorována při koncentraci 0,1 hm. %. Studium deformačních vibrací splnilo předpoklad, že při zvyšující se koncentraci dochází i ke zvýšení hodnot t_{konj} . Tedy hodnoty, při které převažují síťující reakce nad počátečními fázemi autooxidace. Prostřednictvím Ramanovy spektroskopie byla stanovena, při koncentraci 0,03 hm. % S471, hodnota maximální koncentrace konjugovaných dvojných vazeb – přibližně 120 minut. Velmi zajímavé výsledky přineslo studium sikativační aktivity sikativu v alkydové pryskyřice S471 (0,03 hm. %) v závislosti na tloušťce nanesené vrstvy. Pomocí infračervené spektroskopie byl zjištěn plynulý průběh zasychání do tloušťky vrstvy 50 μm . Při nanesení vrstvy 100 μm bylo pozorováno, v počáteční fázi měření, výrazné zpomalení autooxidace. Za poměrně krátkou dobu ovšem došlo k návratu předpokládaného trendu. U tloušťky vrstvy 150–200 μm již nátěr během 24 hodin nezasychal. Na základě provedených experimentů a jejich vyhodnocení, lze říci, že tris(acetylacetonáto) manganitý komplex se jeví jako vhodná alternativa komerčního 2-ethylhexanoátu kobaltnatého.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SOUCEK, Mark a Mats K G JOHANSSON. Alkyds for the 21st century. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **73**(4), 273 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.01.004.
- [2] KRUPKA, Jiří; ŠTĚPÁNEK, Kamil.; HERINK, Tomáš. Dicyclopentadiene and its derivatives in chemical industry. *Chemické listy*, 2008, **102**(12), 1107-1114. [cit. 10.5.2019]. ISSN 0009-2770.
- [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. 2019-04-03]. DOI:10.1016/j.porgcoat.2011.08.021.
- [4] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [5] LA NASA, Jacopo, Ilaria DEGANO et.al., Alkyd paints in art: Characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2013, **797**, 64-80, [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.021.
- [6] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **73**(4), 274-282 [cit.10.5.2019]. DOI:10.1016/j.porgcoat.2011.01.014.
- [7] MURILLO, Edwin A., Pedro P. VALLEJO a Betty L. LÓPEZ. Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2011, **120**(6), 3151-3158 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1002/app.33502.
- [8] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7.
- [9] DOSTÁL, Jiří. *Lékařská chemie II: bioorganická chemie*. Brno: Masarykova univerzita, 2011. ISBN 978-80-210-5538-4.
- [10] 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.
- [11] BARTOŠ, Martin, Aleš EISNER a Jitka ŠRÁMKOVÁ. *Analytická chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7560-188-9.
- [12] NESMĚRÁK, K.: Klinická a farmaceutická analýza. *Natur.cuni.cz* [online]. 2007, [cit. 10.5. 2019]. Dostupné z <https://web.natur.cuni.cz/~nesmerak/>
- [13] BOHNET, Matthias. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*[online]. Weinheim: Wiley, 2000 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1002/14356007.
- [14] FOSTER, R., C.S. WILLIAMSON a J. LUNN. BRIEFING PAPER: Culinary oils and their health effects. *Nutrition Bulletin* [online]. 2009, **34**(1), 4-47 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1111/j.1467-3010.2008.01738.x.

- [15] STŘEDA, Tomáš a Marie BJELKOVÁ. Yield and quality of Linseed (*Linum usitatissimum* L.) under different planting conditions. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*[online]. 2007, **55**(1), 153-164 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.11118/actaun200755010153.
- [16] KHORASANI, S. N., Shahla ATA EI a Rasoul Esmaeely NEISIANY. Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly(melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **111**, 99-106 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.014.
- [17] CHALLINOR, J.M. Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis ethylation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 1991, **18**(3-4), 233-244 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/0165-2370(91)87004-6.
- [18] GROFOVÁ, Z. Mastné kyseliny. *Medicína pro praxi*. Olomouc: Solen. 2010, č. 10, 388-390 s. ISSN 1803-5310.
- [19] MURRAY, Robert K. *Harperova Biochemie*. Jinočany: H & H, 2002. Lange medical book. ISBN 8073190133.
- [20] DANDAWATE, Prasad R., et.al. Bitter melon: a panacea for inflammation and cancer. *Chinese Journal of Natural Medicines* [online]. 2016, **14**(2), 81-100 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/S1875-5364(16)60002-X.
- [21] PALASKAR, Dnyaneshwar V., et.al. Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2012, **50**(9), 1766-1782 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1002/pola.25944.
- [22] DUBRULLE, L., et.al. 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.10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.018.
- [23] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [24] IERWAGEN, Gordon P., et al. *Encyklopaedia Britannica* [online]. Chicago: Encyclopaedia Britannica, 2016. [cit. 10.5.2019]. Dostupné z:<https://www.britannica.com/technology/surface-coating#ref82544>
- [25] DE BOER, Johannes W., et.al. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2013, **2013**(21), 3581-3591 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1002/ejic.201300205.
- [26] WARZESKA, Sabine T, et.al. The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2002, **44**(3), 243-248 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1016/S0300-9440(02)00057-7.

- [27] DUBRULLE, L., R. LEBEUF, M. FRESSANCOURT-COLLINET a V. NARDELLO-RATAJ. Optimization of the vegetable oil composition in alkyd resins: A kinetic approach based on FAMES autoxidation. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **112**, 288-294 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.021.
- [28] BRAUN, André M., Marie-Thérèse MAURETTE a Esther OLIVEROS. *Photochemical technology*. New York: Wiley, c1991. ISBN 978-0471926528.
- [29] YE, G., F. COURTECUISE, et.al. Photoassisted oxypolymerization of alkyd resins: Kinetics and mechanisms. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **73**(4), 366-373 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.015.
- [30] MUIZEBELT, W.J., et.al. Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2000, **40**(1-4), 121-130 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00121-1.
- [31] 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.10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.002.
- [32] 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. 10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.03.001.
- [33] HUBERT, J. C., R. A. M. VENDERBOSCH, et.al. Singlet oxygen drying of alkyd resins and model compounds. *Journal of Coatings Technology* [online]. 1997, **69**(6), 59-64 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1007/BF02696154.
- [34] ČENSKÝ, Miroslav, JIRÁSEK, Vít et.al. Generování plynného singletového kyslíku pro interakční experimenty. *Chemické listy* [online], 2016, 110.1: 11-17 [cit. 10.5.2019]. Dostupný z http://chemicke-listy.cz/docs/full/2016_01_11-17.pdf.
- [35] LANG, Kamil, MOSINGER, Jiří, WAGNEROVÁ, D. M. Singletový kyslík v praxi – současnost a perspektiva. *Chemické listy* [online], 2006, 100: 169-177 [cit. 10.5.2019]. Dostupný z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_03_169-177.pdf.
- [36] PRATT, Derek A., et.al. Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2011, **44**(6), 458-467 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.1021/ar200024c.
- [37] KŘIŽAN, Martin, Jaromír VINKLÁREK, Milan ERBEN, Ivana CÍSAŘOVÁ a Jan HONZÍČEK. Autoxidation of alkyd resins catalyzed by iron(II) bispidine complex: Drying performance and in-depth infrared study. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **111**, 361-370 [cit.10.5.2019]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.015.
- [38] DOLEŽAL, Marek. Reakce lipidů [online]. Praha: Fakulta potravinářské a biochemické technologie VŠCHT. [cit. 10.5.2019]. Dostupné z <https://web.vscht.cz/~dolezala/>.

- [39] HAGE, Ronald, Johannes DE BOER a Karin MAAIJEN. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics* [online]. 2016, 4(2) 11 [cit. 10.5.2019]. DOI: 10.3390/inorganics4020011.
- [40] ASTM D5895-03. *Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders*. West Conshohocken: ASTM International, 2008, 4 s. Třídící znak D5895-03.
- [41] ČSN EN ISO 1522:2006. *Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Česká republika: Český normalizační institut, 2006, 15 s. Třídící znak 1522:2006.
- [42] ČSN EN ISO 2808. *Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru*. Česká republika: Český normalizační institut, 2007, 38 s. Třídící znak 67 3061.
- [43] ASTM D3359-17. *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*. West Conshohocken: ASTM International, 2017, 9 s. Třídící znak D3359-17.
- [44] ASTM D4752-10. *Standard Practice for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub*. West Conshohocken: ASTM International, 2015, 8 s. Třídící znak D4752-10.
- [45] KANIA, Patrik. Infračervená spektroskopie. *Vscht.cz* [online]. 2007 [cit. 10.5.2019]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf.
- [46] COATES, P. D., et al. In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. *Polymer*, 2003, 44(19), 5937-5949. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00544-5
- [47] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

6 SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

6.1 Seznam grafů

Graf 1: Kinetika zasychání pro S471 s $\text{Mn}(\text{acac})_3$	50
Graf 2: Logaritmická závislost autooxidačního zasychání pro S471 s $\text{Mn}(\text{acac})_3$	51
Graf 3: Kinetický průběh deformačních vibrací pro S471 s 0,03 hm. % $\text{Mn}(\text{acac})_3$	52
Graf 4: Závislost tloušťky filmu na průběh autooxidačního zasychání pro 0,03 hm.% S471 s $\text{Mn}(\text{acac})_3$	53

6.2 Seznam obrázků

Obrázek 1: Vzorce základních sloučenin pro přípravu alkydových pryskyřic	14
Obrázek 2: Vzorce nenasycených mastných kyselin a jejich rozdělení	17
Obrázek 3: Modelové systémy pro studium oxopolymeračního zasychání	21
Obrázek 4: Obsazení molekulových orbitalů pro kyslík	23
Obrázek 5: Vzorce syntetických senzibilizátorů	23
Obrázek 6: Vzorec 2-ethylhexanoátu kobaltnatého	28
Obrázek 7: Vzorce sikativů na bázi manganu	29

6.3 Seznam rovnic

Rovnice 1: Vztah pro výpočet relativní tvrdosti	36
--	----

6.4 Seznam schémat

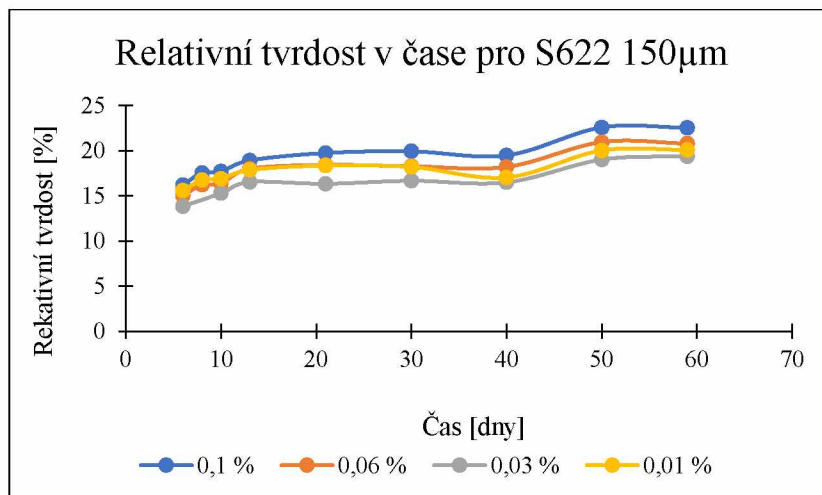
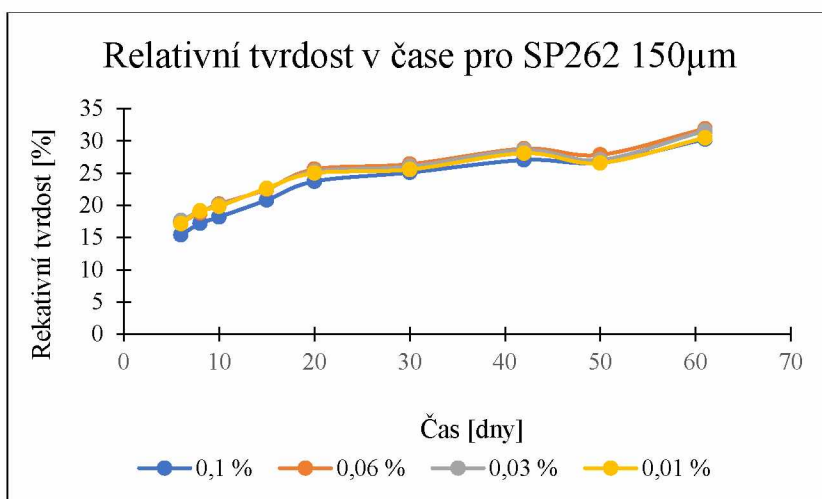
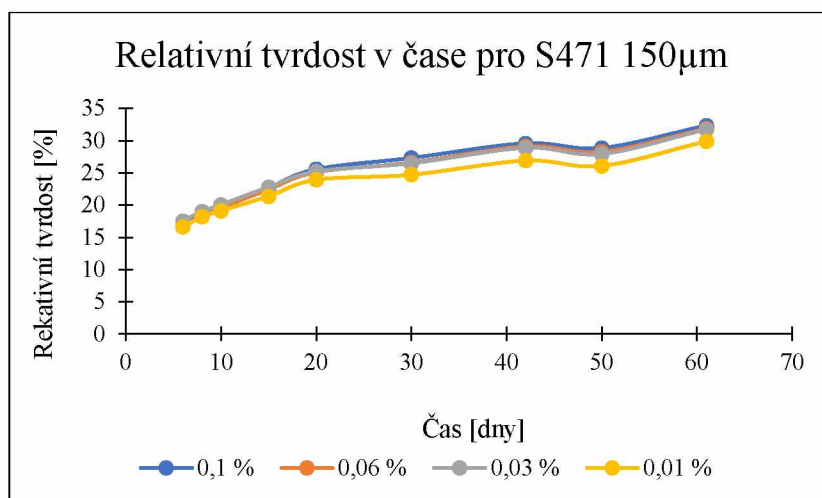
Schéma 1: Jednostupňový proces výroby alkydové pryskyřice pro dosažení maximálního obsahu olejové složky	18
Schéma 2: První krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice	19
Schéma 3: Druhý krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice	19
Schéma 4: Vznik alkylového radikálu	22
Schéma 5: Reakce vzniku hydroperoxidu	22
Schéma 6: Tvorba hydroperoxidu singletovým kyslíkem	24
Schéma 7: Možnosti adice singletového kyslíku za tvorby cyklických peroxidů	24
Schéma 8: Schéma rozkladu hydroperoxidů	25
Schéma 9: Výčet možností rekombinace radikálů v terminační fázi	26
Schéma 10: Sekundární reakce popisující adici radikálu na konjugovanou vazbu	26
Schéma 11: Haber-Weissův mechanismus rozkladu hydroperoxidu	28

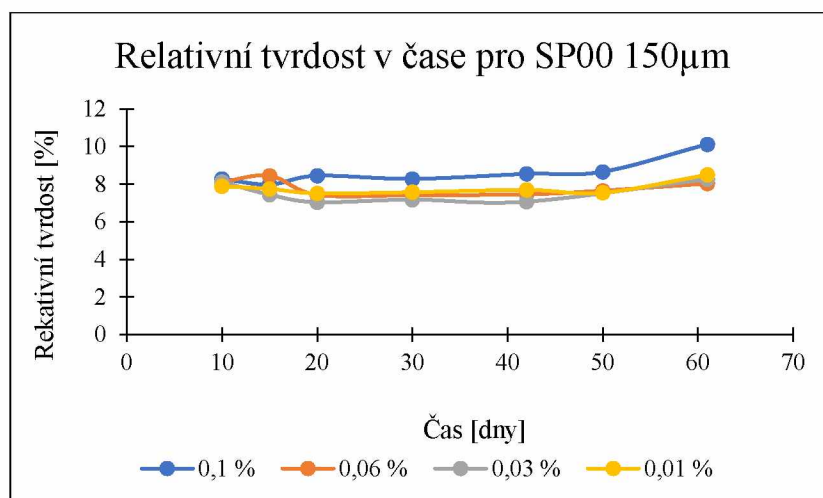
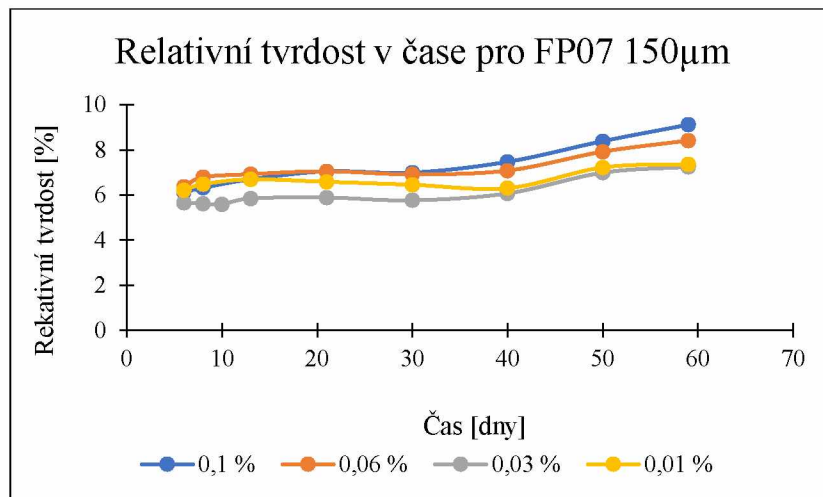
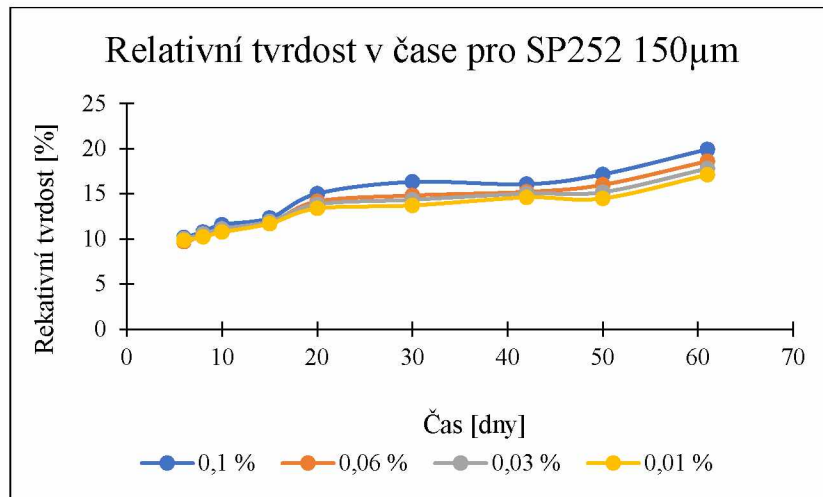
6.5 Seznam tabulek

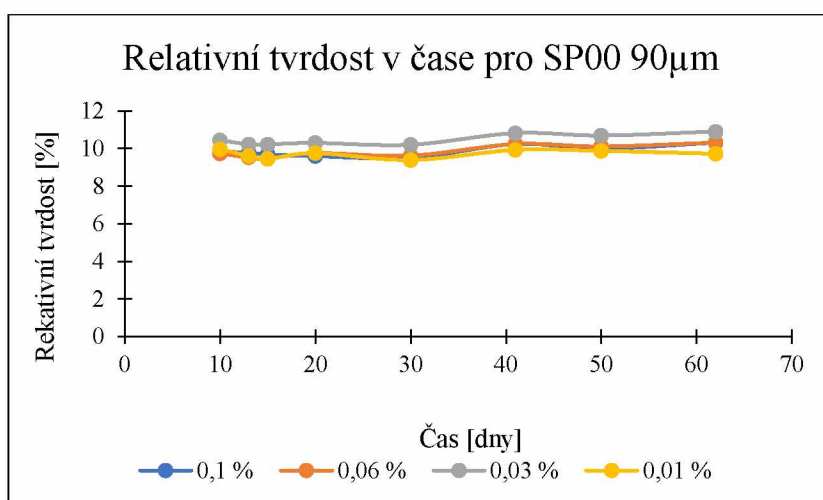
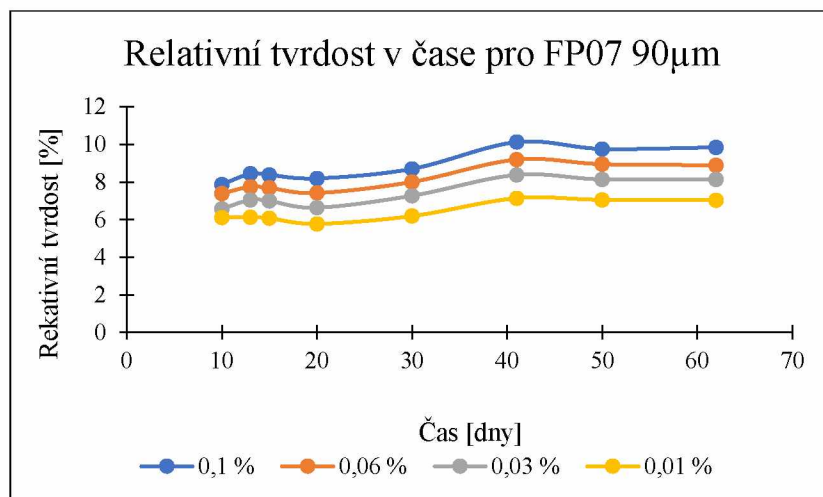
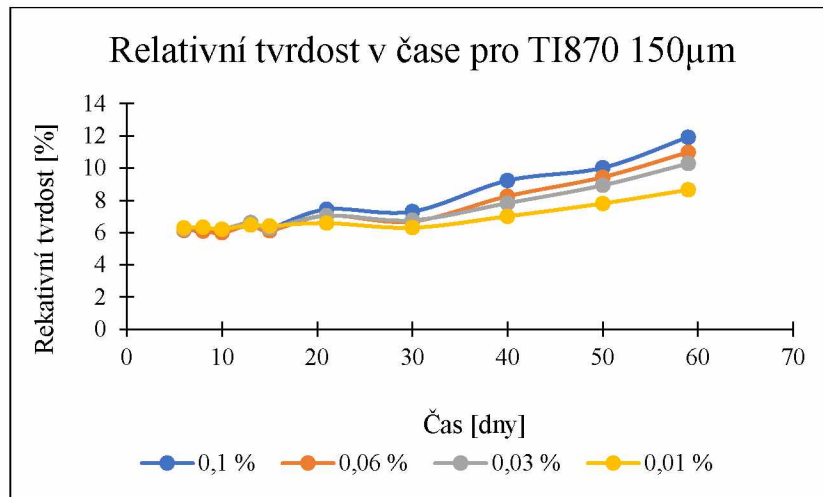
Tabulka 1: Dělení a charakterizace olejů	16
Tabulka 2: Rozdělení sikativů dle účinnosti kovů	27
Tabulka 3: Klasifikace hodnocení výsledků mřížkové zkoušky	37
Tabulka 4: Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti	38
Tabulka 5: Výsledné doby zasychání pro střední alkydovou pryskyřici S471	42
Tabulka 6: Výsledné doby zasychání pro střední alkydovou pryskyřici SP262	43
Tabulka 7: Výsledné doby zasychání pro dlouho alkydovou pryskyřici S622	44
Tabulka 8: Výsledné doby zasychání pro dlouho alkydovou pryskyřici S252	44
Tabulka 9: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici FP07	45
Tabulka 10: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici SP00	46
Tabulka 11: Výsledné doby zasychání pro vysokosušinou alkydovou pryskyřici TI870	47
Tabulka 12: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti pro vysokosušinou alkydové pryskyřice	48
Tabulka 13: Výsledné hodnoty kinetických parametrů pro alkydovou pryskyřici S471 s Mn(acac) ₃	51

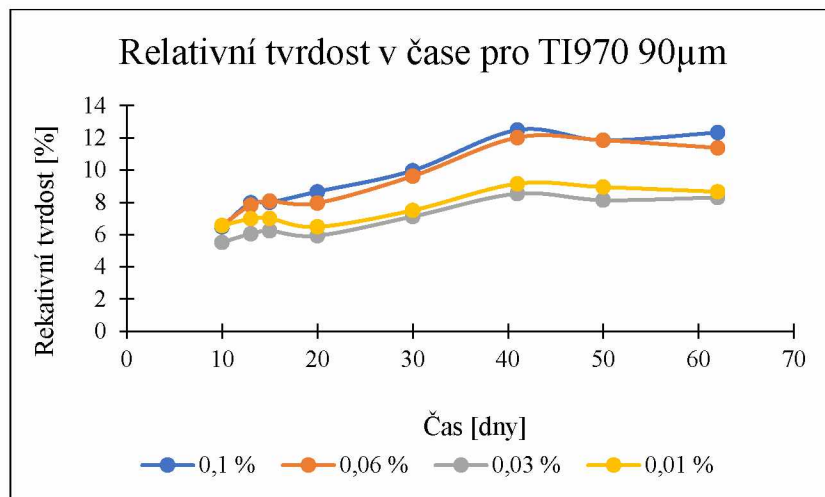
Přílohy

Přehled grafů relativní tvrdosti studovaných alkydových pryskyřic s manganitým komplexem.









Přehled tabulek s výslednými hodnotami mřížkového testu studovaných alkydových pryskyřic s příměsí manganitého komplexu.

Tabulka: Přehled výsledných hodnot mřížkového testu středních a dlouhých alkydových pryskyřic

	S471	SP262	S622	SP252
0,1 hm. %	5B	5-4B	5B	5B
0,06 hm. %	5-4B	5B	5B	5B
0,03 hm. %	5-4B	4-2B	5B	5-4B
0,01 hm. %	5B	0B	5B	5-4B

Tabulka: Přehled výsledných hodnot mřížkového testu vysokosušivých alkydových pryskyřic

	FP07	FP07	SP00	SP00	TI870	TI870
Tloušťka [μm]	150	90	150	90	150	90
0,1 hm. %	5-4B	5-4B	1B	0B	5B	5B
0,06 hm. %	4B	5B	1B	3-1B	5B	5B
0,03 hm. %	4B	5-4B	0B	1-0B	5B	5B
0,01 hm. %	5B	5B	0B	4B	5B	5B

Přehled tabulek s výslednými hodnotami testu chemické odolnosti alkydových pryskyřic s příměsí manganitého komplexu.

Tabulka: Přehled výsledků testu chemické odolnosti pro střední a dlouhé alkydové pryskyřice

	S471 [s]	SP262 [s]	S622 [s]	SP252 [s]
0,1 hm. %	40	68	53	70
0,06 hm. %	38	58	58	72
0,03 hm. %	45	56	66	50
0,01 hm. %	44	49	49	73

Tabulka: Přehled výsledků testu chemické odolnosti pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice

	FP07 [s]	FP07 [s]	SP00 [s]	SP00 [s]	TI870 [s]	TI870 [s]
Tloušťka [μm]	150	90	150	90	150	90
0,1 hm. %	117	38	125	66	130	53
0,06 hm. %	96	41	120	48	119	47
0,03 hm. %	160	57	120	48	98	83
0,01 hm. %	116	54	137	51	98	58