Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv antioxidantů na zasychání alkydových nátěrových hmot

Hanna Zhukouskaya

Bakalářská práce

2019

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Hanna Zhukouskaya**
Osobní číslo:	**C15144**
Studijní program:	**B2830 Farmakochemie a medicinální materiály**
Studijní obor:	**Farmakochemie a medicinální materiály**
Název tématu:	**Vliv antioxidantů na zasychání alkydových nátěrových hmot**
Zadávající katedra:	**Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši o antioxidantech. Zaměřte se na vliv antioxidantů na autooxidaci esterů vyšších mastných kyselin.

2. Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných antioxidantů.

3. Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.

4. Vyhodnoťte získaná experimentální data.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Aneta Machálková**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
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.

V Pardubicích dne 26.06.2019 Hanna Zhukouskaya

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a prof. Ing. Petru Kalendovi, CSc. za pomoc při vedení bakalářské práce. Mé poděkování patří též mé rodině a příteli za pomoc a podporu během studia na univerzitě.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřená na studium vlivu různých druhů antioxidantů na průběh autooxidace u zasychání alkydových pryskyřic. Teoretická část je zaměřená na funkce antioxidantů v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách a na mechanismus autooxidace. V praktické části je popsáno měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různými druhy antioxidantů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Antioxidanty, Alkydy, Sikativ, Autooxidace

TITLE

The effect of antioxidants on the drying of alkyd paints

ANNOTATION

This bachelor thesis is devoted to the study of influence of different kinds of antioxidants on the course of autoxidation in drying alkyd resins. Theoretical part is focused on the function of antioxidants in oxopolymerization-drying paints and on mechanism of autoxidation. Practical part describes measurement of drying rate and degree of hardness of studied paints, based on an alkyd resin with various types of antioxidants.

KEYWORDS

Antioxidants, Alkyds, Siccative, Autoxidation

OBSAH

0 ÚVOD 11

1. TEORETICKÁ ČÁST 12

1.1. Antioxidanty 12

1.1.1. Primární antioxidanty 12

1.1.2. Sekundární antioxidanty 15

1.1.3. Zkoumané antioxidanty 17

1.2. Polymerní povlaky a nátěrové hmoty 18

1.2.1. Alkydové pryskyřice 19

1.3. Sikativy na bázi kobaltu 21

2. PRAKTICKÁ ČÁST 22

2.1. Příprava zásobních roztoků antioxidantů 23

2.2. Příprava modelových filmů 23

2.3. Měření doby zasychání nátěrové hmoty 24

2.4. Měření tvrdosti nátěru 25

3. VÝSLEDKY A DISKUZE 26

4. ZÁVĚR 32

5. POUŽITÁ LITERATURA 33

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 – Vychytávání radikálů sterický bráněnými fenoly
Obrázek 2 – Základní struktura flavonoidů
Obrázek 3 – Kyselina gallová
Obrázek 4 – Antioxidační vitamíny: A (1), C (2) a E (3)
Obrázek 5 – Vychytávání radikálů kyselinou askorbovou (1) za vzniku askorbat-radikálu (2) a kyseliny dehydroaskorbové (3)
Obrázek 6 – Redukce hydroperoxidů na alkoholy pomoci esteru kyseliny fosforité
Obrázek 7 – Redukce hydroperoxidů na alkoholy pomoci thioetheru
Obrázek 8 – Globulární struktura antioxidačních enzymů: a) kataláza; b) glutation peroxidáza; c) superoxid dismutáza; d) peroxidoxin
Obrázek 9 – Struktura vyzkoušených antioxidantů: askorbyl palmitát (1), hydrochinon (2), di-*t*-butylhydroxytoluen (3), a trifenylfosfin (4)
Obrázek 10 – Polykondenzace anhydridu kyseliny ftalové (1) s glycerinem (2) za vzniku zesíťovaného (3) nebo lineárního (4) alkydového polyesteru glyftalu
Obrázek 11 – Polykondenzace anhydridu kyseliny ftalové (1) s glycerinem (2) a kyselinou linolovou (3) za vzniku modifikované alkydové pryskyřici (4)
Obrázek 12 – Přístroj k měření doby zasychání nátěrové hmoty
Obrázek 13 – Přístroj k měření tvrdosti nátěru
Obrázek 14 – Přístroj k měření teploty a vlhkosti vzduchu
Obrázek 15 – Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci hydrochinonu
Obrázek 16 – Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci di-*t*-butylhydroxytoluenu
Obrázek 17 – Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci trifenylfosfinu
Obrázek 18 – Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci askorbyl palmitátu
Obrázek 19 – Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným hydrochinonem
Obrázek 20 – Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným di-*t*-butylhydroxytoluenem
Obrázek 21 – Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným trifenylfosfinem
Obrázek 22 – Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným askorbyl palmitátem.

Schéma 1 – Mechanizmus autooxidace alkydových pryskyřic katalyzované solí kobaltu
Tabulka 1 – Přístroje pro přípravu vzorků a získaní experimentálních dat
Tabulka 2 – Použité chemikálie
Tabulka 3 – Výpočet zvolených koncentrací antioxidantů v nátěrových hmotách
Tabulka 4 – Měření antioxidační aktivity jako doby zasychání nátěrových filmů

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ABS	akrylonitril-butadien-styren
BHT	di-*t*-butylhydroxytoluen
CAT	kataláza
GSHPx	glutation peroxidáza
KG	kyselina gallová
LDL	lipoproteiny nízké hustoty
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou
ROS	reaktivní formy kyslíku (reactive oxygen species)
ROOH	hydroperoxidy
SOD	superoxid dismutáza
UV	ultrafialové záření

Úvod

Průmyslové plasty jsou téměř vždy směsí, zahrnující polymerní základ a nízkomolekulární přísady, které zlepšují mechanické vlastnosti a stabilitu výchozího materiálu. Mezi takové přísady patří změkčovadla, plniva, barviva, tepelné stabilizátory, a antioxidanty. Tepelně-oxidační degradace polymerů může být zpomalena zavedením vhodných inhibitorů destrukčních reakcí, kterými jsou antioxidanty. Existuje dvě skupiny antioxidantů – primární (pro ochranu hotových výrobků po celou dobu životnosti) a sekundární (chrání polymer během zpracování).

Primárními antioxidanty jsou v podstatě redukční činidla, donory vodíku vychytávající volné radikály s přeměnou na stabilní neaktivní látky. Tato třída zahrnuje sterický bráněné fenoly a sekundární aromatické aminy.

Sekundární antioxidanty redukují hydroperoxidy, a tímto znemožňují tvorbu aktivních radikálů. Výsledné produkty mají velmi nízkou reaktivitu a vysokou tepelnou stabilitu. Tato třída zahrnuje organické sloučeniny trojmocného fosforu (deriváty fosfanu nebo kyseliny fosforité), thiosírany a thioetery.

V některých případech je spontánní oxidace polymerů naopak žádaná, jako například ve výrobě zasychajících nátěrových hmot. Pro její urychlení jsou k polymernímu základu nátěrových hmot přidávány sikativy – soli přechodných kovů, urychlující schnutí nátěru a ztuhnutí povlaku díky katalýze autooxidace nenasycených polymerních řetězců atmosférickým kyslíkem.

V této práci byl zkoumán vliv třech primárních antioxidantů: di-*t*-butylhydroxytoluenu, hydrochinonu a askorbyl palmitátu a sekundárního antioxidantu trifenylfosfinu na autooxidaci alkydových nátěrových hmot, katalyzovanou solí dvojmocného kobaltu.

V teoretické části jsou popsány různé druhy přírodních a syntetických antioxidantů, základní složení nátěrových hmot a struktura alkydových pryskyřic. Také je vysvětlen mechanizmus autooxidace modifikovaných alkydových pryskyřic v nátěrových hmotách za přítomnosti kobaltnatého sikativu.

1. Teoretická část

1.1. Antioxidanty

Antioxidanty jsou sloučeniny, které mohou redukovat a neutralizovat volné radikály, tzn. molekuly s nespárovanými elektrony, včetně reaktivních forem kyslíku (ROS) vytvořených během různých chemických a biochemických procesů.[1] Látky s antioxidačními vlastnostmi jsou přidávány do plastů, potravin, kosmetických výrobků atd. pro zvýšení jejích odolnosti vůči oxidaci atmosférickým kyslíkem nebo zpomalení spontánní autooxidace, včetně způsobené vlivem světla. Ve výrobě plastů se antioxidanty používají hlavně s přírodními a syntetickými kaučuky a podobnými polymery, které se snadno oxidují díky přítomnosti dvojných vazeb v jejich řetězcích. Nicméně, některé termoplasty, jako polypropylen, polystyren, akrylové a vinylové pryskyřice také potřebují přidávání antioxidantů pro některá využití.[2]

Bylo prokázáno, že antioxidanty, jak přírodní tak i syntetické, mají hodně přínosů pro člověka. Syntetické antioxidanty jsou běžně používány ke zvýšení trvanlivosti zboží nejen v potravinářském, ale např. i v ropném průmyslu, jako di-*t*-butylhydroxytoluen, který se přidává k bionaftě.[3] Nejvýznamnější antioxidační sloučeniny používané při zpracování potravin jsou *t*-butylhydroxyanisol, butylovaný hydroxytoluen (BHT), *t*-butylhydrochinon, oktyl- a propyl-galláty.[4] Výhoda jejich použití vyplývá především z nižších výrobních nákladů a vyšší antioxidační schopnosti ve srovnání s rostlinnými výtažky, jako kyselina rozmarýnová. Syntetické antioxidanty jsou také méně polární než jejich přírodní ekvivalenty a proto jsou rozpustnější v lipidech.[5]

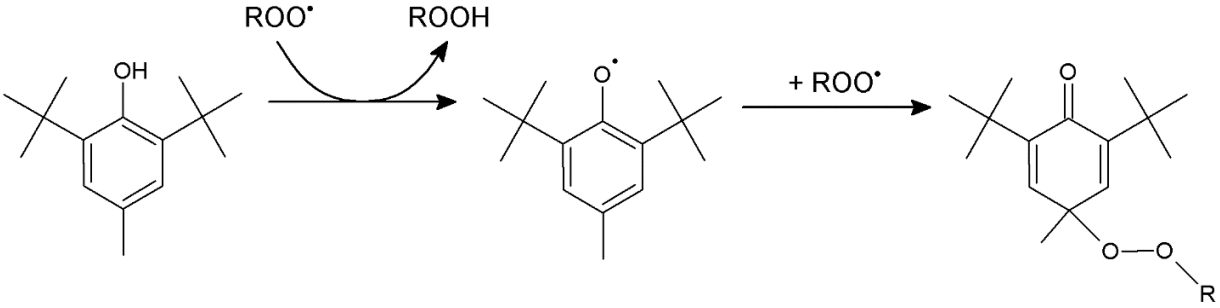
Existují dvě hlavní třídy antioxidantů: primární a sekundární.

1.1.1. Primární antioxidanty

Tyto látky vychytávají radikály propagující řetězové reakce, jako peroxy-, alkoxy- a hydroxylové radikály. Mechanizmus působení těchto antioxidantů je založen na přenosu atomu vodíku radikálům a jejich následné přeměně na inertní molekuly. Během toho z antioxidantů vznikají stabilní radikály nebo oxidované produkty reakce.

Mezi syntetické komerční primární antioxidanty patří sterický bráněné fenoly a sekundární aromatické aminy. Deriváty těchto sloučenin existují v širokém rozsahu molekulových hmotností, struktur a funkčních skupin pro různé aplikace.

Stericky bráněné fenoly jsou velmi účinné lapače radikálů, které jsou přidávané k plastům během jejích zpracování pro snížení vlivu tepelného stárnutí. Mechanismus zachycování peroxidových radikálů je uveden na Obr. 1.

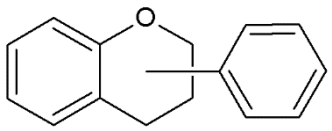


Obrázek 1. *Vychytávání radikálů sterický bráněnými fenoly.*

Nejúčinnějšími primárními antioxidanty jsou sekundární aromatické aminy. Způsobují však značné zabarvení plastů a mohou být použity pouze v případě, když tento vliv neovlivňuje použití, jako jsou výrobky z gumy plněné uhlíkem. Fungují také jako antiozonanty a deaktivátory kovových iontů.[6]

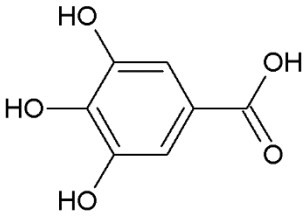
Mezi přírodní primární antioxidanty patří flavonoidy, polyfenolické sloučeniny, např. kyselina gallová a některé vitamíny.

Flavonoidy se tvoří v rostlinách z aromatických aminokyselin: fenylalaninu a tyrosinu. Základem struktury flavonoidů je flavanové jádro, které se skládá z 15 atomů uhlíku uspořádaných do tří cyklů (Obr. 2). Tyto sloučeniny vykazují biologické účinky, včetně antialergenních, antivirových, protizánětlivých a vazodilatačních. Nicméně, větší zájem byl věnován antioxidační aktivitě flavonoidů, což je dáno jejich schopností redukovat tvorbu volných radikálů a odstraňovat je.[7]



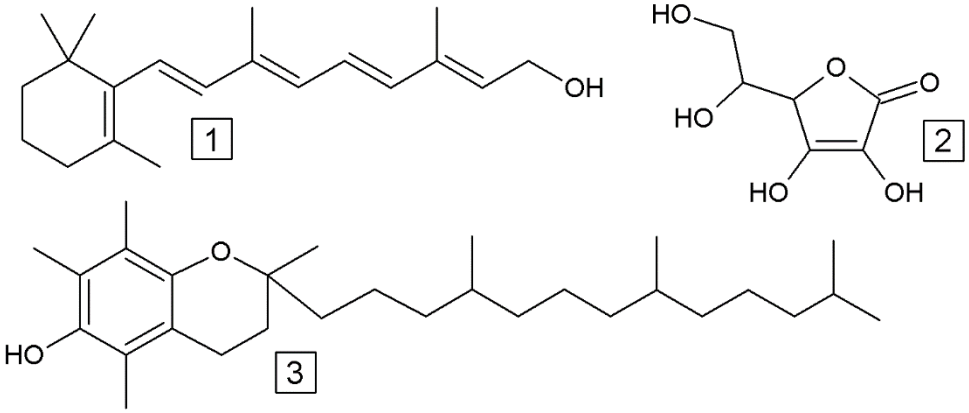
Obrázek 2. *Základní struktura flavonoidů.*

Kyselina gallová (KG, Obr. 3) a její deriváty jsou polyfenolickými antioxidanty. KG se vyskytuje v několika formách: methylované KG, konjugátů s deriváty katechinu (např. flavan-3-oly) nebo polygalových esterů glukózy, kyseliny chinové či glycerolu.[8] Kyselina gallová se vyskytuje ve značném množství rostlin a hub a je perspektivní bioaktivní látkou pro vývoj nových léčiv.[9, 10]



Obrázek 3. *Kyselina gallová.*

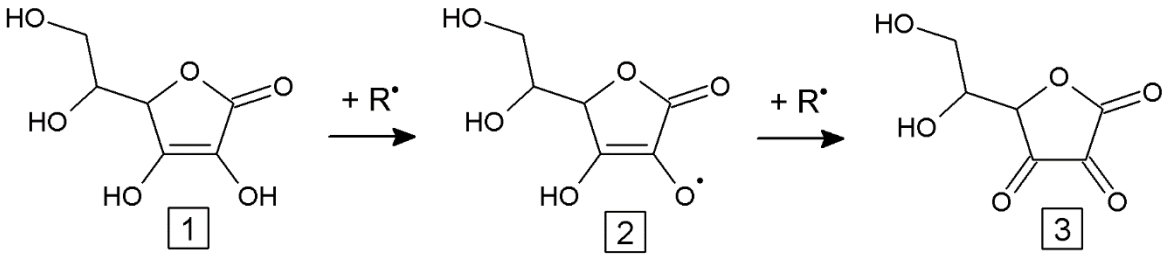
Jako příklady přírodních antioxidantů, důležitých pro metabolizmus člověka, mohou posloužit vitamín A (retinol), vitamín C (kyselina askorbová) a vitamín E (tokoferol), jejichž vzorce jsou uvedené na Obr. 4.



Obrázek 4. A*ntioxidační vitamíny: A (1), C (2) a E (3).*

Antioxidační aktivita vitamínu A byla zaznamenána, když se zjistilo, že chrání tuky před žluknutím. Tento vitamín patří mezi karotenoidy, což je skupina barevných nenasycených látek rostlinného původu. Je to životně důležitý antioxidant, který chrání lipoproteiny nízké hustoty (LDL) proti oxidaci stimulované mědi a výsledně snižuje pravděpodobnost srdečních onemocnění.[11]

Vitamín C je lapač volných radikálů rozpustný ve vodě. Navíc regeneruje vitamín E v buněčných membránách v kombinaci s glutationem.[12, 13] Vitamín C se změní na málo aktivní radikál askorbátu (Obr. 5) předáním elektronu lipidovému radikálu nebo ROS. Vytvořený askorbát-radikál pak může reagovat s druhou aktivní molekulou ROS nebo probíhá jeho dismutace, během které dvojice askorbátových radikálů rychle reagují mezi sebou a poskytují molekulu kyseliny askorbové a kyseliny dehydroaskorbové, která už nemá žádnou antioxidační kapacitu. Dehydroaskorbát je pak redukován zpět na askorbát glutationem za působení enzymu oxidoreduktázy.



Obrázek 5. *Vychytávání radikálů kyselinou askorbovou (1) za vzniku askorbát-radikálu (2) a kyseliny dehydroaskorbové (3).*

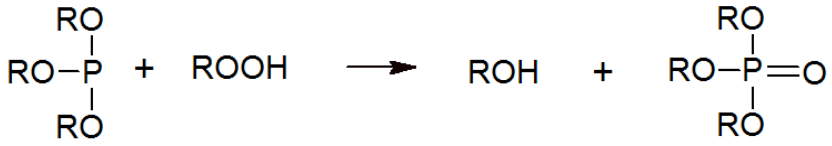
Vitamín E (α-tokoferol) je účinný antioxidant rozpustný v tucích, který narušuje řetězové reakce, které probíhají při peroxidaci lipidů v buněčných membránách a různých lipidových částicích, včetně LDL. Zachycuje lipoperoxydové radikály (LOO•) a tím vyvolává terminaci řetězové reakce při peroxidaci lipidů:

$$LOO^{\bullet} + \alpha\text{-tokoferol-OH} \rightarrow LOOH + \alpha\text{-tokoferol-O}^{\bullet}$$

Výsledný tokoferylový radikál je relativně stabilní a za normálních podmínek není dostatečně reaktivní k zahájení peroxidace lipidu.[14]

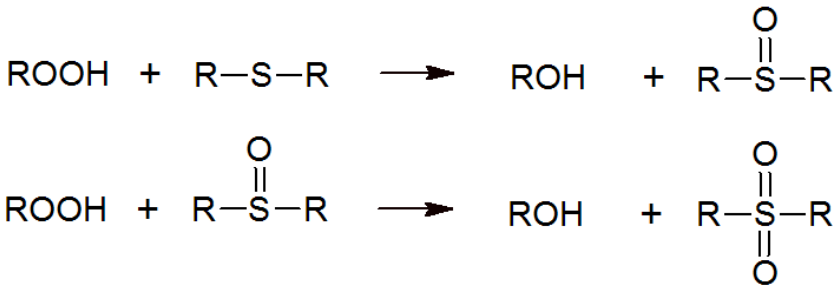
1.1.2. Sekundární antioxidanty

Do této skupiny patří tzv. peroxidové lapače, které rozkládají hydroperoxidy (ROOH) na nereaktivní produkty dříve, než se vytvoří alkoxylové a hydroxylové radikály. Často se používají v kombinaci s lapači volných radikálů (primárními antioxidanty) k dosažení synergického inhibičního účinku. Příkladem mohou být estery kyseliny fosforité, které odebírají kyslík hydroperoxidům s přeměnou na alkoholy a estery kyseliny fosforečné (Obr. 6).



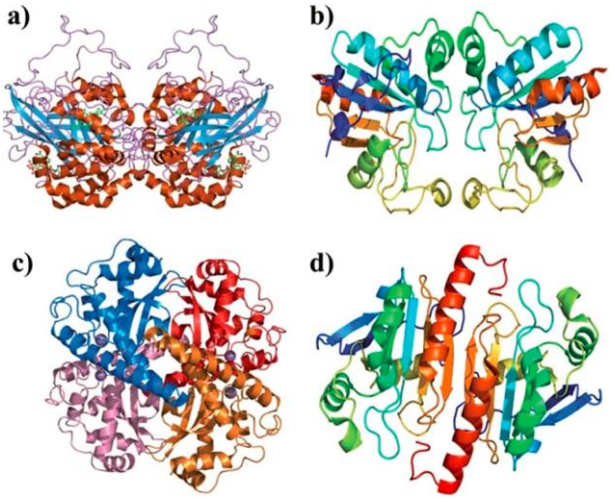
Obrázek 6. *Redukce hydroperoxidů na alkoholy pomocí esteru kyseliny fosforité.*

Do skupiny sekundárních antioxidantů patří také thioethery (organické sulfidy). Rozkládají dvě molekuly hydroperoxidu na odpovídající alkoholy (Obr. 7) a transformují se na sulfoxidy a sulfony.[6]



Obrázek 7. *Redukce hydroperoxidů na alkoholy pomoci thioetheru.*

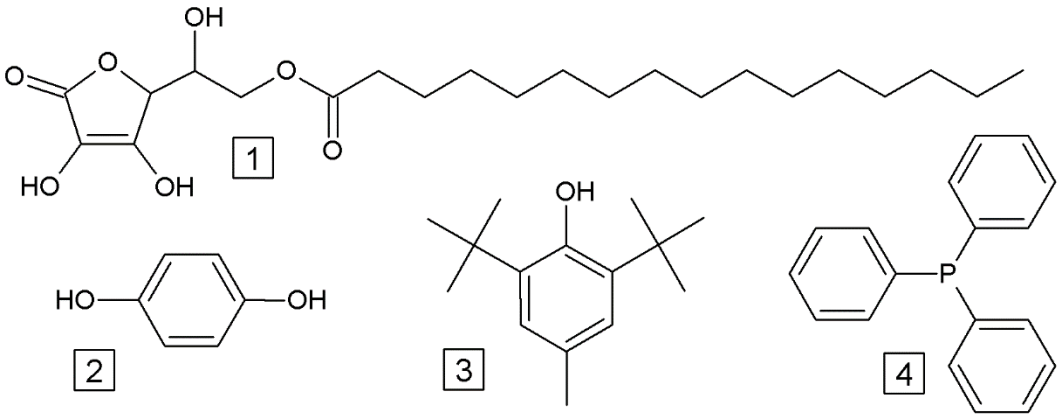
Lidské tělo se chrání před reaktivními formami kyslíku (ROS) pomocí enzymatických antioxidačních mechanismů.[15] Antioxidační enzymy snižují hladinu H_2O_2, zpomalují peroxidace lipidů a vychytávají lipoperoxidy, čímž udržují struktury a funkce buněčných membrán. Mezi nejvýznamnější enzymatické antioxidanty patří kataláza (CAT), glutation peroxidáza (GSHPx), superoxid dismutáza (SOD) a peroxidoxin. Jsou to globulární bílkoviny, jejichž prostorová struktura je uvedená na Obr. 8.[11]



Obrázek 8. *Globulární struktura antioxidačních enzymů: a) kataláza; b) glutation peroxidáza; c) superoxid dismutáza; d) peroxidoxin.*

1.1.3. Zkoumané antioxidanty

V této práci byly vyzkoušeny čtyři látky s antioxidačním účinkem: askorbyl palmitát, hydrochinon, di-*t*-butylhydroxytoluen (BHT), a trifenylfosfin (Obr. 9).



Obrázek 9. *Struktura vyzkoušených antioxidantů: askorbyl palmitát (1), hydrochinon (2), di-t-butylhydroxytoluen (3), a trifenylfosfin (4).*

Askorbyl palmitát, neboli kyselina 6-O-palmitoyl-L-askorbová je amfipatický ester kyseliny askorbové, který se široce používá v potravinách, kosmetice a ve farmacii, kvůli svým antioxidačním vlastnostem. Je vyráběn pomoci acylace kyseliny askorbové za podmínek kyselé katalýzy.[16] Askorbyl palmitát je více lipofilní než výchozí kyselina askorbová, a proto je vhodnější pro homogenizaci v zasychajícím oleji alkydového média.[17]

Hydrochinon je *para*-difenol, který se vyskytuje v podobě bílých krystalů a je vyráběn alkylací a následnou oxidací benzenu nebo hydroxylací fenolu. Hydrochinon je rozpustný ve vodě, metanolu a etheru, jeho kontakt se vzduchem pod vlivem světla vede k oxidaci a ztmavnutí.[18]

Tento antioxidant je používán, stejně jako mnoho jeho derivátů, pro inhibice volné radikálové polymerizace v nenasycených polymerech, jako jsou kaučuky, a pro chránění monomerů např. vinylacetátu před spontánní polymerací.

Butylovaný hydroxytoluen (BHT), neboli 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-methylfenol je antioxidant rozpustný v lipidech, který je běžně používán ve výrobě plastů, farmacii a potravinářském průmyslu.[19] Jedná se o typický antioxidant pro chránění plastů před oxidací, přidává se pro stabilizace ke kopolymeru akrylonitrilu, butadienu a styrenu (ABS) a k polyetylenu nízké hustoty (LDPE).[2] BHT narušuje řetězové reakce volných radikálů snadným předáním atomu vodíku (Obr. 1), v důsledku čehož se vytvářejí stabilnější sloučeniny.[19]

Trifenylfosfin se běžně používá při syntéze organických sloučenin díky své nukleofilitě a redukujícímu charakteru. Je to látka používaná v mnoha aplikacích, například jako ligand homogenních katalyzátorů pro výrobu petrochemických chemikálií, kokatalyzátor při výrobě iso- a n-butanolu, oxidační a UV stabilizátor v plastech, teplotní a světelný stabilizátor ve výrobě barviv a antiozonant pro gumu.[20]

1.2. Polymerní povlaky a nátěrové hmoty

Polymerní povlaky jsou tenké vrstvy polymeru aplikované obvykle na ploché substráty. Tyto povlaky mohou být funkční (lepidla, fotografické filmy), ochranné (antikorozní) nebo dekorativní (barvy). Používají se také k úpravě povrchů (papírové nátěry, hydrofobní nátěry). Ačkoliv polymerní povlaky jsou většinou organické, mohou také zahrnovat keramické nebo kovové částice pro zvýšení trvanlivosti, funkčnosti nebo estetiky.

Vzhledem k tomu, že polymerní potahovací roztoky jsou často drahé, způsoby potahování jsou navrženy tak, aby produkovaly tenkou polymerní vrstvu co nejrychleji. Polymerní povlaky mají obvykle tloušťku 1 až 100 μm. V závislosti na požadované tloušťce povlaku, reologii kapaliny a rychlosti pásu, polymerní povlaky se aplikují mnoha různými metodami potahování.[21]

Nátěrové hmoty jsou kapalné koloidní suspenze aplikované na povrch materiálu pro zlepšení jeho vlastností a chránění před nežádoucím vlivem okolního prostředí. Nátěrová hmota má obvykle tři hlavní základní složky: pigment, pojivo a ředidlo. Po aplikaci nátěru se ředidlo odpařuje a nebrání vyschnutí a vytvrzování filmu, během kterého se pigment váže na substrát. Pro klasifikace nátěrových hmot se používá jejich rozdělení podle druhu kapalné fáze na hmoty s obsahem olejové složky nebo na bázi latexové vodní emulze.

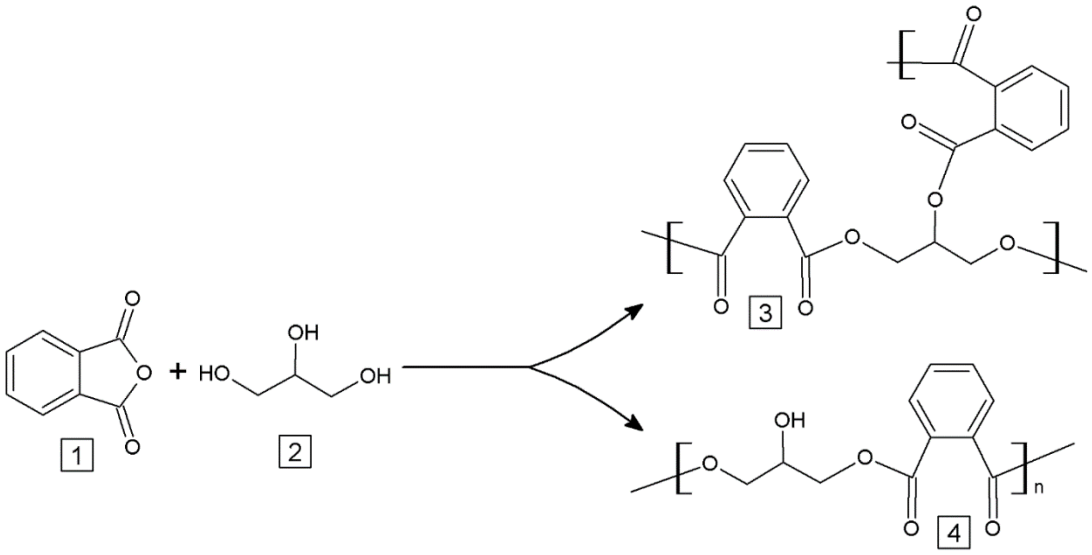
V první skupině nátěrových hmot s olejovou složkou může být např. lněný olej, získaný ze semen lnu, který je běžně používán jako pojivo. Skládá se z triesterů glycerolu s nenasycenými mastnými kyselinami, většina z nich obsahuje 18 atomů uhlíku. Pigmenty, obvykle dodávané jako prášky, musí být rovnoměrně rozptýleny v pojivu za vzniku koloidní suspenze. Dispergování se provádí v mlýně – stroji, ve kterém jsou pojivo a pigment vystaveny působení smykových sil.

Během vyschnutí se z olejových pojiv utváří polymery, ale pojiva na základě latexové vodní emulze už obsahují polymery vysoké molekulové váhy, tzv. pryskyřice. Přestože mnoho pryskyřic je vyráběno synteticky, akrylové pryskyřice patří mezi nejoblíbenější díky své univerzálnosti. Jedná se o termoplastické polymery a kopolymery kyseliny akrylové

(CH_2=CH-COOH) a metakrylové (CH_2=C(CH_3)-COOH), jejich esterů, kyseliny kyanoakrylové a jejích esterů, akrylamidu a akrylonitrilu.[22, 23]

1.2.1. Alkydové pryskyřice

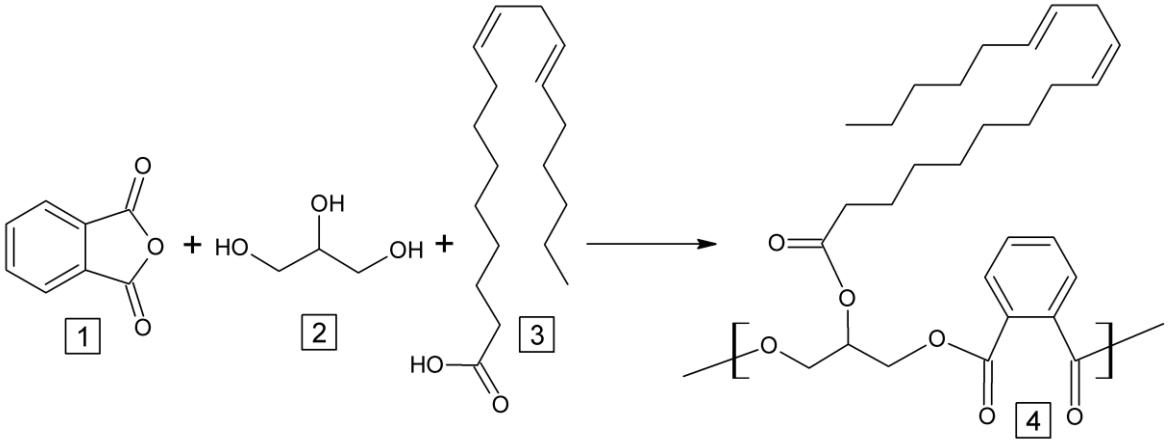
Jsou to polyesterové pryskyřice, které vznikají kondenzací polyfunkčních alkoholů a kyselin nebo jejich anhydridů.[2] Při reakci glycerolu a anhydridu kyseliny ftalové (Obr. 10) vzniká alkydový polyester zvaný glyftal.[24, 25] Alkydy byly po dlouhou dobu nejvyužívanějšími rozpustnými polymery pro vytváření povrchových povlaků, protože jejich příprava je efektivní z ekonomického hlediska a výsledné produkty nabízely široký rozsah požadovaných vlastností chemické odolnosti a trvanlivosti podle odpovědných podmínek vytvrzování díky možnostem chemické modifikace struktury těchto polymerů.[26]



Obrázek 10. *Polykondenzace anhydridu kyseliny ftalové (1) s glycerinem (2) za vzniku zesíťovaného (3) nebo lineárního (4) alkydového polyesteru glyftalu.*

Výše popsané jednoduché alkydy mají omezenou rozpustnost a často nedostatečné filmotvorné vlastnosti a z toho důvodu mají omezené použití jako samostatné složky nátěrových hmot. Pro zlepšení jejich vlastností se tyto alkydy chemicky modifikují, např. esterifikací mastnými kyselinami nebo kyselinami s dlouhými alifatickými řetězci (Obr. 11). K tomu jsou vhodné především kyseliny polovysychavých a vysychavých olejů. Výsledně se zvyšuje jejich rozpustnost v nepolárních organických rozpouštědlech díky zavedení nepolárních řetězců monokarboxylových kyselin do alkydové makromolekuly, a proto tyto deriváty našly široké použití v průmyslu pro výrobu nátěrových hmot.[27]

Nevysychající alkydy jsou používány v průmyslových nátěrech, které jsou navrženy tak, aby vytvrzování probíhalo při zvýšených teplotách (např. vypalovaní smalty). Takové alkydy nepodléhají autooxidaci a často jsou vyráběny z olejů obsahujících pouze nasycené mastné kyseliny, jako kokosový nebo palmový olej. Nevysychající alkydy se používají jako změkčovadla v lacích. Jejich funkcí je změkčení termoplastických pryskyřic vysoké molekulové hmotnosti, které by jinak mohli být příliš tvrdé a křehké pro použití v praxi. Příkladem jsou nitrocelulózové alkydové směsi pro nábytek a akrylové alkydové směsi pro automobilové průmyslové laky.[28]



Obrázek 11. *Polykondenzace anhydridu kyseliny ftalové (1) s glycerolem (2) a kyselinou linolovou (3) za vzniku modifikované alkydové pryskyřici (4).*

Existují dva mechanismy, díky kterým může být kapalný nátěr přeměněn v tuhý ochranný povlak po nanesení na povrch: a) vysušení jednoduchým odpařením rozpouštědla; b) chemické síťující reakce polymerního pojiva za vzniku objemové polymerní sítě.

Tuhnutí povlaků na základě alkydových pryskyřic často závisí do určité míry na obou mechanismech. Chemické zesítění hraje důležitou roli při přeměně měkkého lepkého alkydu do tvrdého pevného filmu.

Většina alkydových povlaků je určena pro tvorbu filmu při teplotě okolí nebo za mírně zvýšené teploty. Chemický mechanismus vytvrzování zahrnuje autooxidaci řetězců nenasycených mastných kyselin v pryskyřici.[28] Pro urychlení zasychání alkydových nátěrů se k nim přidává malé množství katalyzátoru (tzv. sušidla neboli sikativu), který podporuje autooxidaci a zesítění polymeru (Schéma 1). Sušidla jsou obecně soli Co, Mn, Zn, Cr, Cu nebo jiných kovů rozpustné v oleji.[29] Soli Pb jsou také efektivní, ale jsou zakázány ve mnoha zemích z důvodu jejích toxicity. Nevýhody alkydových nátěrových hmot zahrnují tendenci zaschlých filmů po určité době žloutnout a křehnout. Rychlé zasychání je žádoucí ve mnoha

výrobních situacích, protože umožňuje šetrnou manipulaci během 15-30 min po potažení. Vlastnosti filmu se zlepšují po několika dnech nebo týdnech když proběhne pomalejší proces zesíťovaní.

1.3. Sikativy na základě kobaltu

Karboxyláty kobaltu jsou už po mnoho let nejpoužívanějšími primárními sušidly. Bylo prokázáno, že ionty Co^{2+} snadno reagují s přítomnými alkylhydroperoxidy v polynenasycených alkydových pryskyřicích[30] za vzniku iontů Co^{3+} se současnou tvorbou alkoxy radikalů (Schéma 1). Pak Co^{3+} reaguje s další molekulou alkylhydroperoxidu za vzniku alkylperoxy radikálu a redukovaného iontu Co^{2+}. Jiná reakce mezi Co^{2+} a O_2 vytváří adukt Co^{3+}-superoxid, který může reagovat se substráty nesoucími reaktivní skupiny C–H v α-poloze vedle dvojných vazeb.[31]

Nevýhodou karboxylátů kobaltu je však to, že jejich katalytická aktivita ve vzduchu se postupně zmenšuje. Pokles aktivity je nejvýraznější v systémech s vodnou fází, tzn. v alkydových emulzích. Ztráta sikativační aktivity může být vysvětlena hydrolýzou koordinací vody nebo adsorpcí sikativu na povrchu pigmentu. Další nevýhodou sloučenin kobaltu je jejich toxicita (karcinogenita). Z toho důvodu se v průmyslu nátěrových hmot zvyšuje poptávka po sikativech s jinými přechodnými kovy.[17]

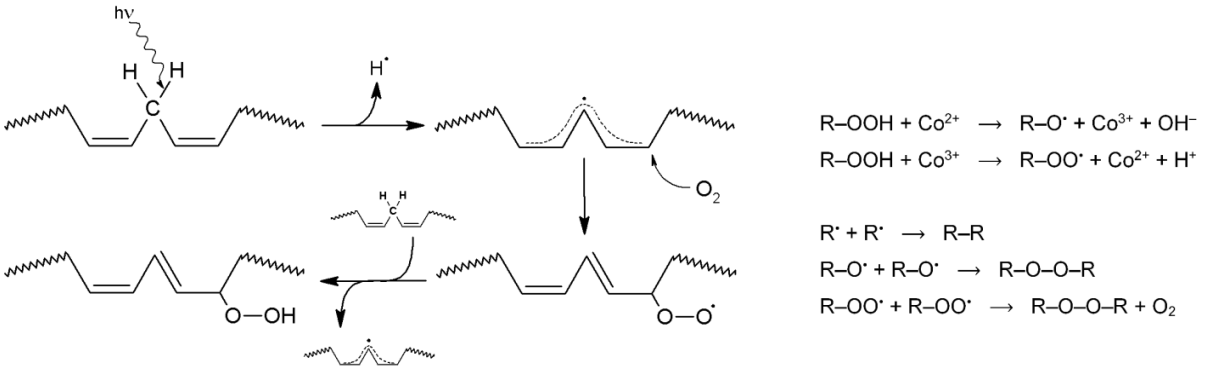


Schéma 1. *Mechanizmus autooxidace alkydové pryskyřice katalyzované solí kobaltu.*

2. Praktická část

Tabulka 1. Přístroje pro přípravu vzorků a získaní experimentálních dat.

Druh přístroje	Účel použití
Analytické váhy	
Nanášecí pravítko o velikosti štěrbiny 150 μm	K nanášení nátěru pro měření tvrdosti
Nanášecí pravítko o velikosti štěrbiny 76 μm	K nanášení nátěru pro měření doby zasychání
B. K. Drying recorder	Měření doby zasychání nátěrů
Kyvadlo Persoz & König	Měření tvrdosti nátěrů

Tabulka 2. Použité chemikálie.

Látka	Čistota	Dodavatel	Popis
Alkydová pryskyřice S 471 X 60	čistý	Spolchemie	pojivo, alkyd modifikovaný sójovým olejem, čirá lepkavá hmota
Toluen	čistý (G.R.)	Lach-Ner, s.r.o.	čirá kapalina nesměsná s vodou, má specifickou vůni; důležité nepolární rozpouštědlo
Dimethylsulfoxid	čistý (P.A.)	Lach-Ner, s.r.o	vázka bezbarvá kapalina, dobré polární aprotické rozpouštědlo
Hydrochinon	čistý	Acros Organics	antioxidant, bílé granuli nebo prášek
Askorbyl palmitát	čistý	Acros Organics	antioxidant, bílý nebo žlutě-bílý prášek s citrusovou vůní
Trifenylfosfin	čistý	Acros Organics	antioxidant, bezbarvé krystaly
Di-*t*-butyl-hydroxytoluen	čistý	Acros Organics	antioxidant, krystalická látka bílé barvy
2-ethylhexanoát kobaltnatý (Co-Nuodex)	roztok soli	Aldrich	sikativ, fialová kapalina; molární hmotnost: 345,34 g/mol; koncentrace: 65 hm. % v minerálním rozpouštědle

Pro stanovení obsahu sušiny pojiva bylo odváženo 1,3 g alkydu S 471 X 60 na analytických váhách a vloženo do sušárny, kde bylo vysušeno do konstantní hmotnosti za teploty 110 °C. Takto byly připraveno tři vzorky a vypočten průměr z výsledků. Výsledný obsah sušiny tohoto alkydu byl stanoven na 59,8 ± 0,1 %.

2.1. Příprava zásobních roztoků antioxidantů

V experimentu s askorbyl palmitátem bylo do lékovky naváženo 30 mg antioxidantu, který pak byl rozpuštěn v 1 ml DMSO a pořádně promíchán. Tímto způsobem byl získán zásobní roztok antioxidantu o koncentraci 30 g/l. Pomocí mikropipety bylo odebráno 100 µl tohoto roztoku do druhé lékovky a zředěno 900 µl DMSO, čímž byl získán roztok o koncentraci 3 g/l. Následujícím ředěním byly připraveny zásobní roztoky o koncentracích 0,3 g/l a 0,03 g/l. Stejným postupem byla připravená koncentrační řada zásobních roztoků hydrochinonu.

Pro přípravu zásobního roztoku di-*t*-butylhydroxytoluenu bylo do lékovky na začátku odměřeno 30 mg antioxidantu, který pak byl rozpuštěn v 1 ml toluenu a pořádně promíchán. Tímto způsobem byl získán zásobní roztok antioxidantu o koncentraci 30 g/l. Pomocí mikropipety bylo odebráno 100 µl tohoto roztoku do druhé lékovky a zředěno 900 µl toluenu, čímž byl získán roztok o koncentraci 3 g/l. Následujícím ředěním byly připraveny zásobní roztoky o koncentracích 0,3 g/l a 0,03 g/l. Stejným postupem byla připravená koncentrační řada zásobních roztoků trifenylfosfinu.

2.2. Příprava modelových filmů

Pro všechny antioxidanty byla zvolena následující koncentrační řada: 0,1; 0,06; 0,03; 0,01; 10^{-3} a 10^{-4} hm. % antioxidantu na sušinu pojiva nátěrové hmoty. Během experimentu bylo ale zjištěno, že trifenylfosfin má nižší aktivitu a nejlepší výsledek pro něho byl stanoven při koncentraci 0,5 hm. %.

Prvním krokem přípravy modelového filmu bylo přidání 0,0194 g roztoku 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (sikativu) do lékovky pomoci mikropipety a následné ředění 50 µl toluenu. Pak bylo přidáno 6 g alkydové pryskyřice S 471 X 60 a směs byla promíchána do homogenního stavu. Tato formulace byla rozvážena do pěti lékovek po 1 g. Do těchto lékovek pak bylo přidáno 12-60 µl roztoku antioxidantu určité koncentrace, poté byla směs promíchána a sonikována v ultrazvukové lázni pro odstranění bublin. Množství a koncentrace zásobních roztoků použité pro přípravu jednotlivých formulací jsou uvedeny v Tab. 3.

Tabulka 3. Výpočet zvolených koncentrací antioxidantů v nátěrových hmotách.

Koncentrace antioxidantu, hm. %	Množství zásobního roztoku, µl	Koncentrace zásobního roztoku, g/l
0,5	100	30
0,1	20	30
0,06	12	30
0,03	60	3
0,01	20	3
0,001	20	0,3
0,0001	20	0,03

Finálním krokem bylo nanášení nátěrové hmoty příslušným pravítkem na umytá a chloroformem odmaštěná skla. Šířka štěrbiny pravítka pro nanášení filmu ke stanovení doby zasychání byla 150 µm, a pravítko pro stanovení tvrdosti nátěru mělo štěrbinu šířky 76 µm. Při měření doby zasychání bylo důležitě stanovit čas τ_2 a τ_3. Během doby τ_2 se na filmu tvořila nepřerušovaná, široká čára s hladkými okraji. Pak, když se čára začínala přerušovat a trhat, byl stanoven čas τ_3.

2.3. Měření doby zasychání nátěrové hmoty

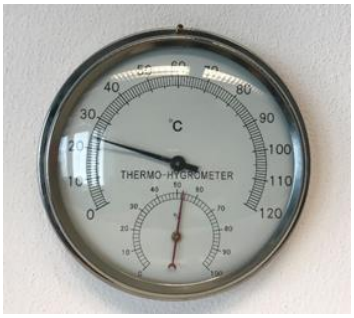
Tělo přístroje ke měření doby zasychání nátěrů (B. K. Drying Recorder, Obr. 12) je robustně zkonstruováno z lehké slitiny a mechanismus je vyráběn z nerezové oceli a mosaze z důvodu předcházení korozi. Přístroj je zkonstruován pro umístění a měření šesti testovacích vzorků najednou. Transportér držící šest hemisféricky ukončených jehel prochází délkou testovacího nátěru po dobu 24 hodin během každého měření doby zasychání vzorků. Doba zasychání byla vypočtena z dráhy, kterou jehly urazily od začátku měření, a známé rychlosti posuvu jehly (1,3 cm/h). Po dobu měření teplota činila 23 °C a relativní vlhkost byla kolem 40 %.

Obrázek 12. *Přístroj k měření doby zasychání nátěrové hmoty.*

2.4. Měření tvrdosti nátěru

Pomocí kyvadla Persoz bylo prováděno měření tvrdosti nátěru (Obr. 13). Během měření jsou dvě ocelové kuličky kyvadla v kontaktu s testovaným nátěrem naneseným na skle. Principem měření je vychýlení kyvadla do požadované amplitudy a následné měření doby útlumu kývání kyvadla v závislosti na tvrdosti nátěru. Výsledky testu se uvádí jako čas (v sekundách). Měření bylo prováděno pro interval vychýlení kyvadla z amplitudy 12° na 4°.[32] Vlastní měření bylo prováděno v uzavřené a klimatizované místnosti, jelikož výsledky měření mohou být ovlivněny teplotou a vlhkostí vzduchu.[33] Před začátkem měření musel být přístroj kalibrován podle standardního vzorku. Během prvních dvou týdnu měření tvrdosti každého vzorku byla relativní tvrdost nátěru měřena ve třech různých místech povlaku se stejnou vzdáleností mezi nimi. Čím byl nátěr tvrdší, tím se pomaleji pohlcovala kinetická energie kyvadla a naopak. Z toho vyplývá, že čím tvrdší nátěr, tím bylo naměřeno více kyvů před dosažením amplitudy 4°. Před začátkem každého pokusu byla zkontrolovaná teplota a vlhkost pomocí thermohygrometru (Obr. 14). Teplota se pohybovala v rozmezí od 22 do 24 °C, a relativní vlhkost byla 30-50 %.

Obrázek 13. *Přístroj k měření tvrdosti nátěru.*



Obrázek 14. *Přístroj k měření teploty a vlhkosti vzduchu.*

3. Výsledky a diskuze

Cílem této práce bylo zjištění antioxidační aktivity vybraných sloučenin vůči autooxidaci alkydové pryskyřice modifikované mastnými kyselinami. Pro tento účel byla studována závislost doby zasychání nátěrové hmoty na bázi tohoto alkydu. Pro spuštění procesu autooxidace a vytvrzování polymerního povlaku se do alkydů přidávají katalyzátory, známé jako sikativy, bez kterých polymerační reakce s výsledným zasycháním vrstvy alkydu probíhají mnohem pomaleji. V experimentech byl použit 2-ethylhexanoát kobaltnatý, který za přítomnosti kyslíku inicioval radikálové reakce vedoucí k ztuhnutí nátěru.

Byly zkoumány čtyři druhy antioxidantů, které měly různé účinky. Primární antioxidanty hydrochinon, askorbyl palmitát a di-*t*-butylhydroxytoluen, jsou typické lapače peroxidových radikálů, tímto působením zpomalovali zasychání. Sekundární antioxidant trifenylfosfin redukoval hydroperoxidy, čím znemožnil tvorbu aktivních radikálů.

Pro zjištění aktivity antioxidantů byly provedeny experimenty, během kterých byly připraveny nátěrové filmy s různou koncentrací antioxidantů, rozpouštěných ve směsi pojiva s ředidlem a sikativem. Podle jejich rozpustnosti byly vybrány odpovídající rozpouštědla: dimethylsulfoxid (DMSO) pro askorbyl palmitát a hydrochinon, toluen pro di-*t*-butylhydroxytoluen a trifenylfosfin.

Rychlost zasychání alkydových pryskyřic byla vyhodnocena pomocí stanovení dob zasychání polymerních filmů. Doba zasychání nátěrů byla změřená podle dvou stupňů τ_2 a τ_3. Při koncentracích antioxidantu di-*t*-butylhydroxytoluenu větších než 0,03 hm.% trvalo zasychání déle než 24 hodin. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedené v Tab. 4.

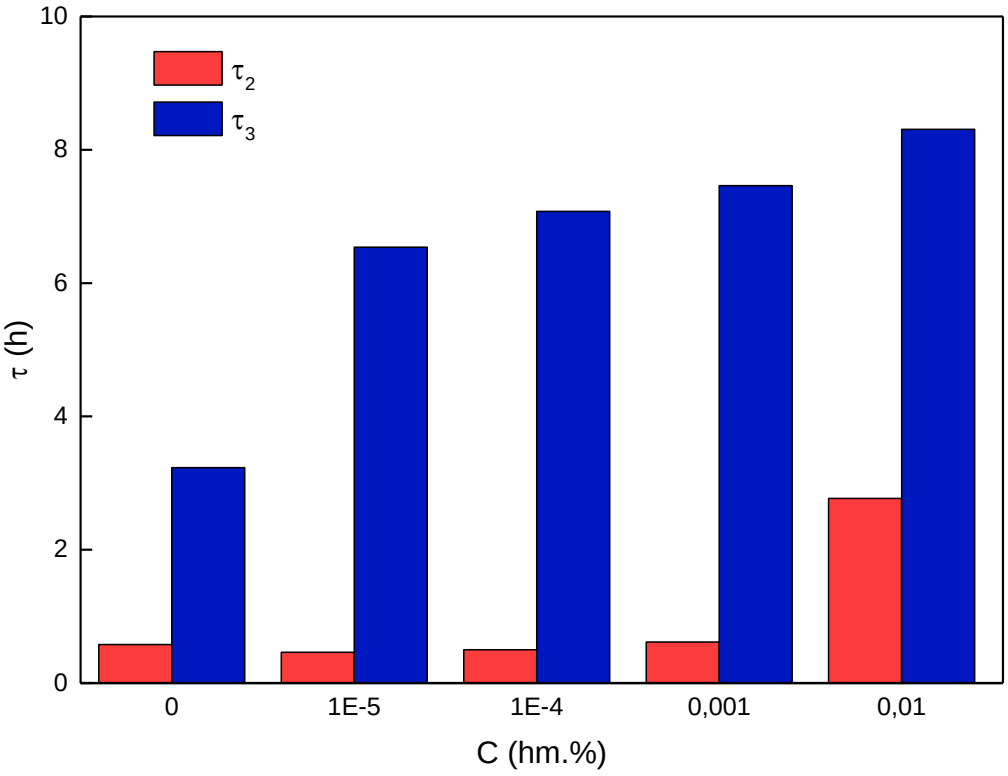
Podle srovnání doby zasychání nátěrů při stejné koncentraci antioxidantů 0,01 hm.% je evidentní, že hydrochinon vykázal největší aktivitu, a zvýšil čas zasychání alkydové nátěrové hmoty τ_2 z 0,6 na 2,8 h, a celkovou dobu zasychání τ_3 z 3,2 na 8,3 h. Zbylé tři zkoumané antioxidanty měly nižší aktivitu, která odpovídala době schnutí 0,23 až 0,81 h podle stupně τ_2, a 4,4 až 4,9 h podle stupně τ_3, přitom nejaktivnějším z této trojice byl askorbyl palmitát. V případě di-*t*-butylhydroxytoluenu, se projevují výrazné antioxidační účinky při nižší koncentraci (0,03 hm.%) než u askorbyl palmitátu (0,1 hm.%) a trifenylfosfinu (0,1 hm.%). Závislost doby zasychání na koncentraci jednotlivých antioxidantů je graficky znázorněna na Obr. 15-18.

Měření tvrdosti nátěrů bylo prováděno kyvadlovou metodou po dobu 90 dnů s menšími časovými úseky během prvních třech týdnů, kdy intenzivně probíhaly autooxidační

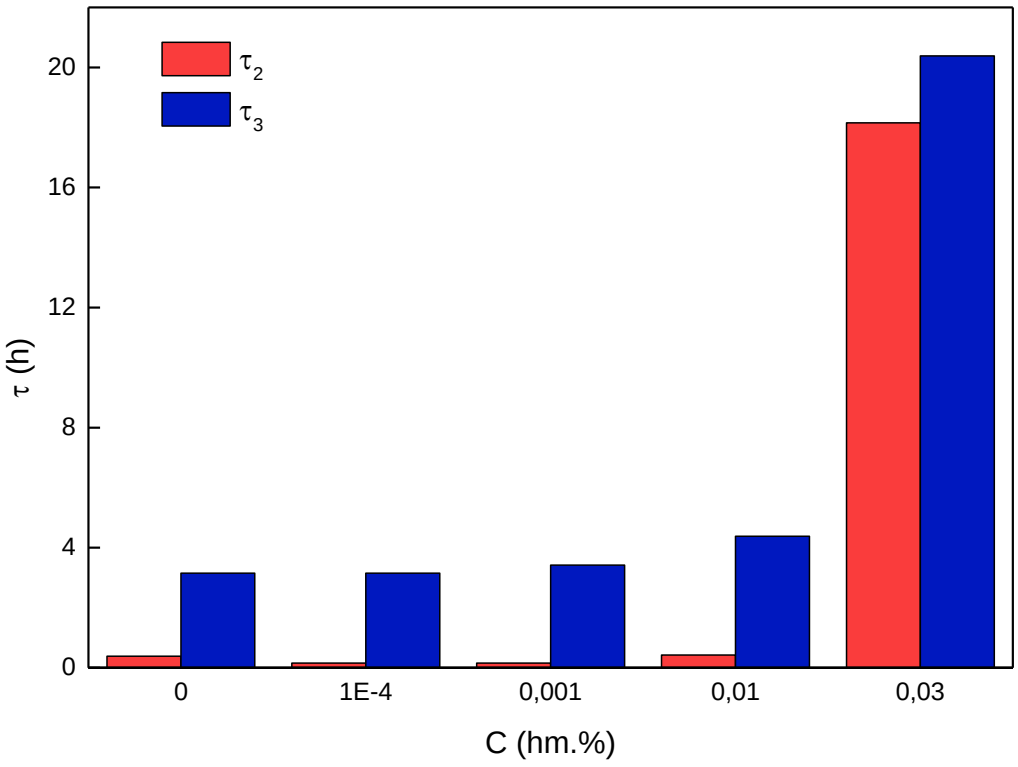
reakce. Koncentrace antioxidantů byla následující: 0,01 hm.% pro di-*t*-butylhydroxytoluen a hydrochinon; askorbyl palmitát měl koncentraci 0,1 hm.%, a trifenylfosfin 0,5 hm.%. Také z výsledků měření byla vypočtena relativní tvrdost, jako poměr změřeného počtu kyvů vzorku a standardu. Časové závislosti relativních tvrdostí zasychajících povlaků jsou uvedené na Obr. 19-22, a byly podobné pro všichni typy antioxidantů. V intervalu 17-21 dnů se v každém vzorku od začátku sušení snižovala rychlost vytvrzování. Maximální relativní tvrdost byla stanovena na 48-50 %. Tyto fakty ukazují na absenci závislosti tvrdosti alkydového povlaku na druhu přidaného antioxidantu.

Tabulka 4. Měření antioxidační aktivity jako doby zasychání nátěrových filmů.

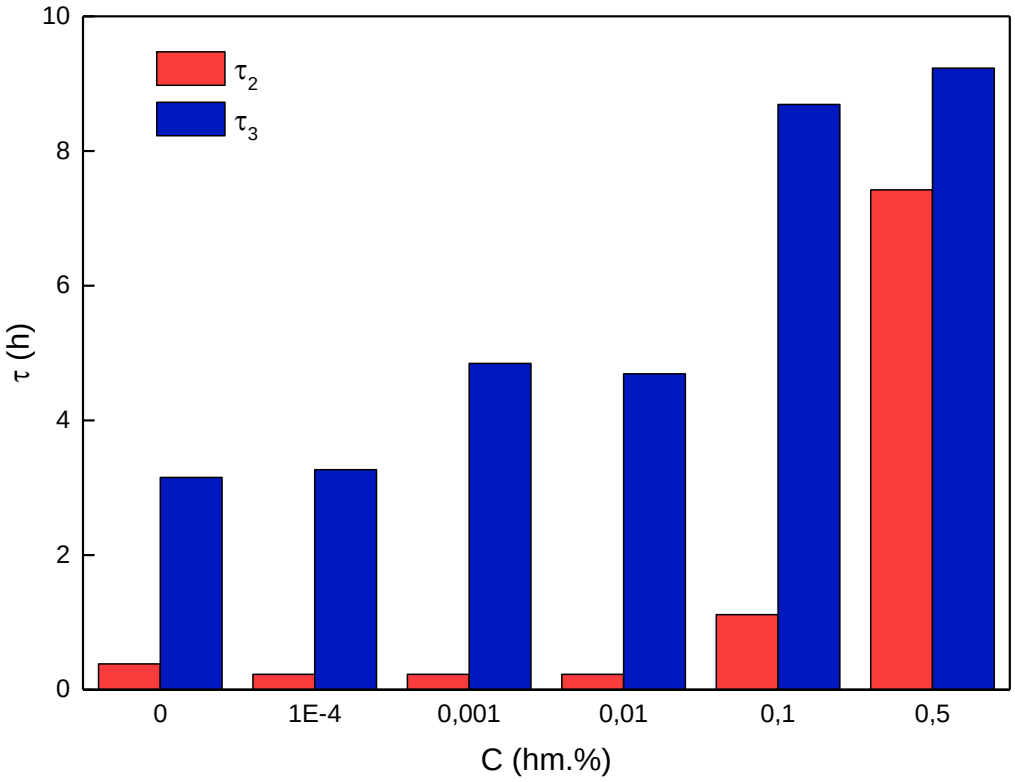
Koncentrace antioxidantu, hm. %	Antioxidant	Alkyd	Sikativ	1. stupeň τ_2, h	2. stupeň τ_3, h
0,01	Hydrochinon	S 471 X 60	Co-Nuodex	2,77	8,31
0,001				0,62	7,46
0,0001				0,50	7,08
0,00001				0,46	6,54
0				0,58	3,23
0,1	Di-*t*-butyl-hydroxytoluen			>24	>24
0,06				>24	>24
0,03				18,15	20,38
0,01				0,42	4,38
0,001				0,15	3,42
0,0001				0,15	3,15
0				0,38	3,15
0,5	Trifenylfosfin			7,42	9,23
0,1				1,12	8,69
0,01				0,23	4,69
0,001				0,23	4,85
0,0001				0,23	3,27
0				0,38	3,15
0,1	Askorbyl palmitát			2,65	5,38
0,06				1,00	4,88
0,03				0,81	4,88
0,01				0,81	4,92
0				0,62	3,38



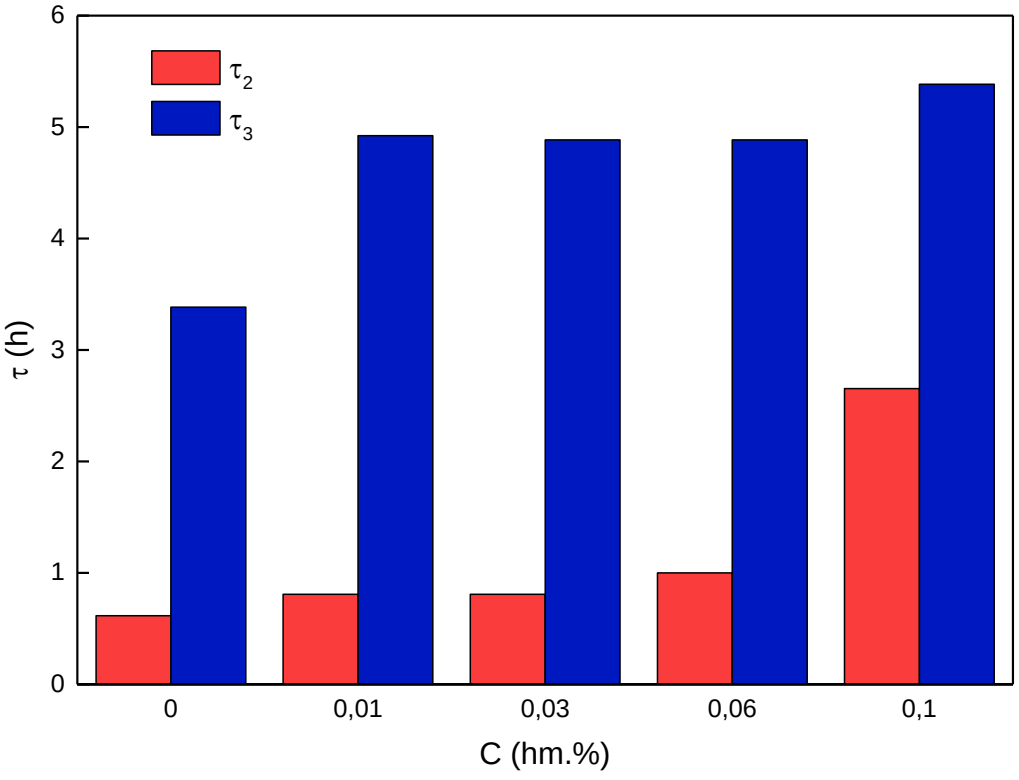
Obrázek 15. *Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci hydrochinonu.*



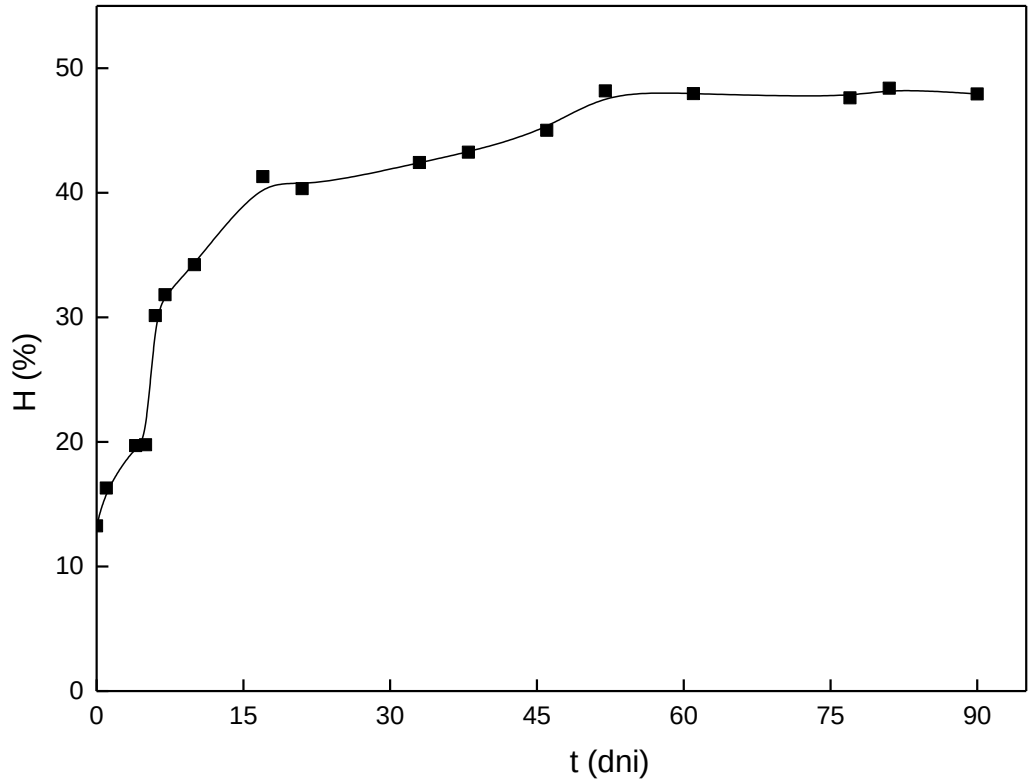
Obrázek 16. *Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci di-t-butylhydroxytoluenu.*



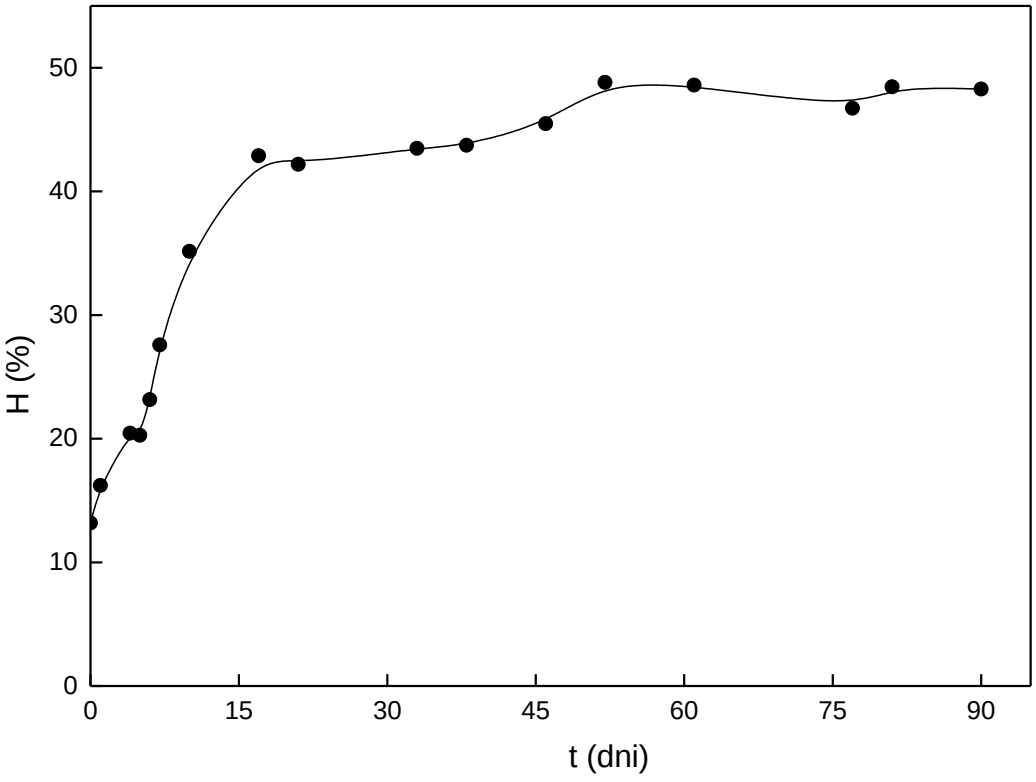
Obrázek 17. *Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci trifenylfosfinu.*



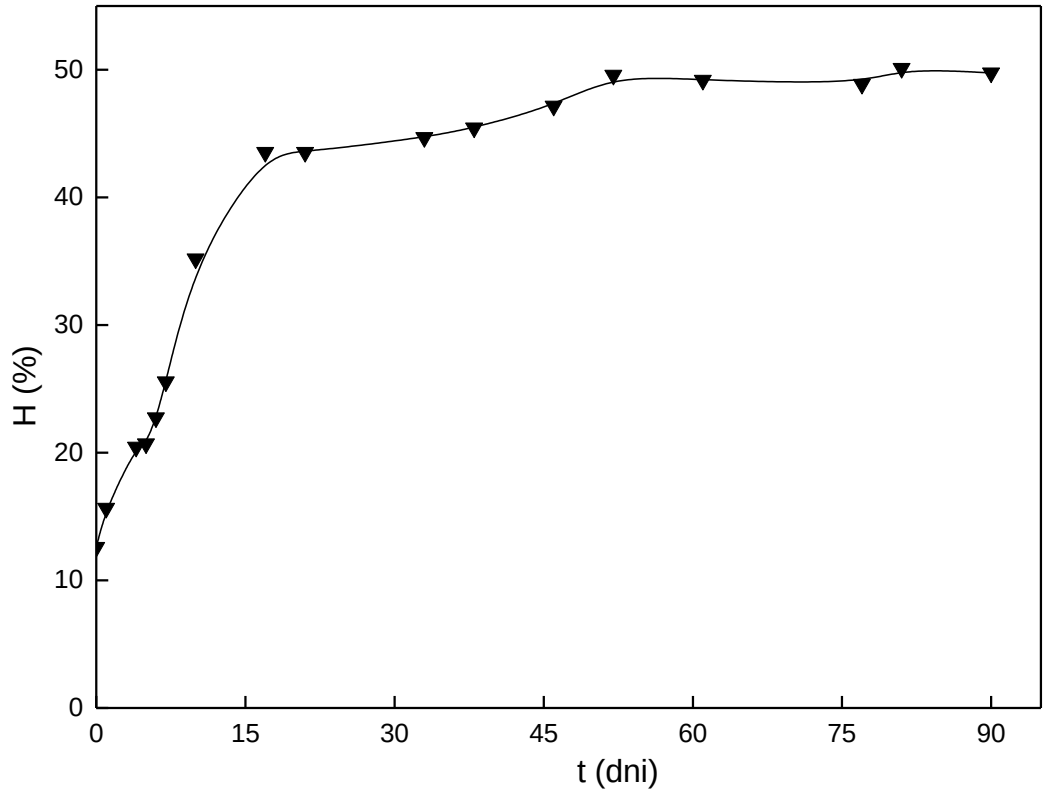
Obrázek 18. *Závislost času zasychání povlaku nátěrové hmoty na koncentraci askorbyl palmitátu.*



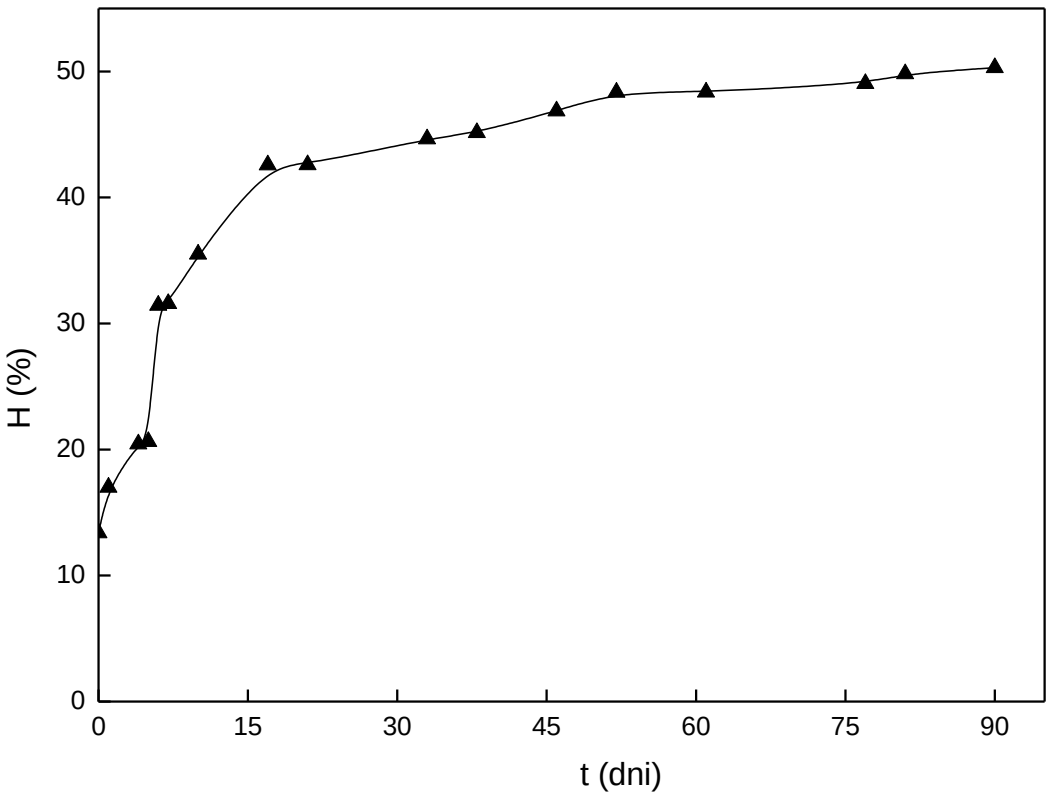
Obrázek 19. *Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným hydrochinonem.*



Obrázek 20. *Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným di-t-butylhydroxytoluenem.*



Obrázek 21. *Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným trifenylfosfinem.*



Obrázek 22. *Časová závislost tvrdosti povlaku nátěrové hmoty s přidaným askorbyl palmitátem.*

4. Závěr

V této práci byl stanoven vliv různých druhů antioxidantů na autooxidační zasychání a vytvrzování povlaků alkydových nátěrových hmot katalyzované kobaltnatým sikativem. Ze studovaných sloučenin vykazuje nejvyšší antioxidační účinky hydrochinon, který výrazně prodlužuje doby zasychání již při koncentraci 0,01 hm.%. Poměrně dobrá aktivita byla pozorována i v případě di-*t*-butylhydroxytoluenu, u něhož je autooxidační reakce výrazně zpomalena při koncentraci 0,03 hm.%. Vliv antioxidantů na změnu tvrdosti povlaků studovaných nátěrových hmot nebyl potvrzen, a ve všech případech po uplynutí 90 dni od začátku sušení nátěru jeho relativní tvrdost stanovila kolem 50 %.

5. Použitá literatura

1. YANG, Chung S., HO, Chi-Tang, ZHANG, Jinsong, WAN, Xiaochum, ZHANG, Ke, LIM, Justin. Antioxidants: Differing Meanings in Food Science and Health Science. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2018, 66 (12), s. 3063-3068. ISSN 0021-8561.

2. GOOCH, Jan W, ed. Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York: Springer-Verlag, 2011. ISBN 978-1-4419-6248-5.

3. INGENDOH, A. Protection of biodiesel against oxidation. *Lipid Technol*. **2010**, *22* (4). ISSN:1863-5377.

4. XIAO-GANG, C.; XIU-QIN, L.; CHAO, J.; YAN-YAN, S.; MIN-LI, Y. Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. *Food Chem*. **2009**, 113, s. 692-700. ISSN: 0308-8146.

5. KULAWIK, Piotr, ÖZOGUL, Fatih, GLEW, Robert, ÖZOGUL, Yesim. Significance of Antioxidants for Seafood Safety and Human Health. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013, 61, s. 475-491. ISSN 0021-8561.

6. Polymer Properties Database. CROW org.[online]. CROW © 2015 [cit. 21.4.2019]. Dostupné z:
https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Antioxidants.html#Secondary%20AO

7. PIETTA, Pier-Giorgio, Flavonoids as Antioxidants. Journal of Natural Products. 2000, 63 (7), s. 1035-1036. ISSN 0163-3864.

8. ZANWAR, Anand A., BADOLE, Sachin L., SHENDE, Pankaj S., HEGDE, Mahabaleshwar V., BODHANKAR, Subhash L. Role of Gallic Acid in Cardiovascular Disorders. In: WATSON, Ronald Ross, PREEDY, Victor R., ZIBADI, Sherma. Polyphenols in Human Health and Disease. Academic Press, 2014, s. 1045-1047. Vol. 2.
ISBN: 978-0-12-398456-2.

9. BADHANI, Bharti, SHARMA, Neha, KAKKAR, Rita. Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications. RSC Advances. 2015, 5, s. 27540-27557. ISSN 2046-2069.

10. NAYSEEM, Nalra, SMB, Asdaq, SALEM, Heba, AHEI-ALFGY, Sald. Gallic Acid: A Promising Lead Molecule for Drug Development. Journal of Applied Pharmacy. 2016, 8 (2), ISSN: 1920-4159 JAP. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/302923159_Gallic_Acid_A_Promising_Lead_Molecule_for_Drug_Development

11. NIMSE, Satish Balasaheb, PAL, Dilipkumar. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. RSC Advances. 2015, 5, s. 27986-28006. ISSN 2046-2069.
12. NIKI, E., *Am. J. Clin. Nutr*., **1991**, 54, s. 1119-1124. ISSN 0002-9165.
13. RETSKY, K. L., FREEMAN, M. W.,FREI, B. *J. Biol. Chem*.,**1993**, 268, s. 1304-1309. ISSN 0021-9258.
14. WITTING, P. K., UPSTON, J. M., STOCKER, R., *Biochemistry,* 1997, *36* (6), s. 1251-1258. ISSN 0006-2960.
15. KORUK, M., TAYSI S. , SAVAS, M. C., YILMAZ, O., AKCAY, F., KARAKOK, M., *Ann. Clin. Lab. Sci*., **2004**, 34, s. 57-62. ISSN:0091-7370.
16. HSIEH, Hsin-Ju, NAIR, Girighar R., WU, Wen-Teng. Production of Ascorbyl Palmitate by Surfactant-Coated Lipase in Organic Media. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006,54, s. 5777-5781. ISSN 0021-8561.
17. SOUCEK, M.D., KHATTAB, T., WU, J. Review of autoxidation and driers. Progress in Organic Coatings. 2012,73, s. 435-454. ISSN 0300-9440.
18. ENGUITA, Francisco J., LEITAO, Ana Lúcia. Hydroquinone: Environmental Pollution, Toxicity, and Microbial Answers. BioMed Research International. 2013, s. 14. ISSN: 2314-6133.
19. ORTIZ-VAZQUEZ, Heberto, SHIN, Joongmin, SOTO-VALDEZ, Herlinda, AURAS, Rafael. Release of butylated hydroxytoluene (BHT) from Poly(lactic acid) films. Polymer Testing.2011, 30, s. 463-471. ISSN. 0142-9418.
20. Triphenylphosphine. Chemical Book. [online]. ChemicalBook. ©2017 [cit. 28.04.2019]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8771461.htm
21. FRANCIS, Lorraine F., ROBERTS, Chritine C. Dispersion and Solution Processes. Materials Processing. New York Academic Press, 2015. s. 486-489 ISBN: 9780123851321.
22. SCHUERMAN, George, BRUZAN, Raymond. Chemistry of Paint. 1989, 66 (4), s. 273-360, ISSN: 0021-9584.
23. BJÖRKNER, B. Acrylic Resins. In: KANERVA L., WAHLBERG J.E., ELSNER P., MAIBACH H.I. (eds) Handbook of Occupational Dermatology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2000, s. 562-569. [cit. 21.4.2019]. ISBN: 978-3-662-07677-4. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-662-07677-4_72
24. Alkyd resin. The Editors of Encyclopaedia Britannica. [online]. Encyclopædia Britannica Inc. ©2019. [cit. 23.4.2019]. Dostupné z: https://www.britannica.com/science/alkyd-resin
25. MCKEEN, Laurence. Fluorinated Coatings and Finishes Handbook. William Andrew 2016, s. 630. ISBN: 9780323371261.

26. ELLIOT, W.T. Alkyd resins. In: Oil and Colour Chemists' Association. Surface Coatings. Springer, Dordrecht, 1993, s. 76-109. [cit. 22.4.2019]. ISBN: 978-94-011-1220-8. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-011-1220-8_5

27. MLEZIVA, J. Polyestery. *Polymery - struktura, vlastnosti a použití.* Praha: Sobotáles, 1993, s. 159-197. ISBN 80-901570-4-1.

28. JONES, Frank N. Alkyd resins. In: ELVERS, Barbara, ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, s. 429-444. Vol. 2. ISBN: 9783527303854.

29. HEIN, R. W., *J. Coat. Technol*. 1999, *71* (898), s. 21-25. ISSN: 0361-8773.

30. BOER, Johannes W., WESENHAGEN, Philana V., WENKER, Erica C. M., MAAIJEN, Karin, GOL, Franjo, GIBBS, Hugh, HAGE, Ronald. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. European Journal of Inorganic Chemistry. 2013, 21, s. 3568-3725. ISSN: 1434-1948.

31. GORKUM, Remy, BOUWMAN, Elisabeth.The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. Coordination Chemistry Reviews. 2005, 249, s. 1709-1728. ISSN 0010-8545.

32. JONES, Frank N., NICHOLS, Mark E., PAPPAS, Socrates Peter. Tests of Coatings on Substrates 62. Organic Coatings: Science and Technology, Fourth Edition. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons. 2017, s. 62-66. ISBN: 978-1-119-02689-1.

33. FINK-JENSEN P. Hardness Testing of Organic Coatings. Pure and Applied Chemistry, 1965, 10, s. 272. ISSN: 0033-4545.