

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Studium komplexů vanadu využitelných jako sikativy pro alkydové nátěrové  
hmoty

Disertační práce

2020

Ing. Iva Charamzová

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology

Investigation of Vanadium Complexes Suitable as Driers for Alkyd-based Paints

Doctoral Thesis

2020

Ing. Iva Charamzová

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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 5. 2020

.....

Ing. Iva Charamzová

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala mému školiteli disertační práce prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. a školiteli specialistovi Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za odborné konzultace, cenné rady a připomínky v průběhu celé práce. Zvláště pak za jejich profesionální, přesto lidský přístup. Dále děkuji všem zaměstnancům oddělení nátěrových hmot a organických povlaků za vytvoření vstřícného pracovního prostředí.

Za provedená odborná měření děkuji RNDr. Ivaně Císařové, CSc. (měření rentgenové strukturní analýzy, Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze), Ing. Aleši Eisnerovi, Ph.D. (měření hmotnostní spektrometrie, Katedra analytické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice) a Ing. Zuzaně Olmrové Zmrhalové, Ph.D. (kombinované měření termogravimetrie s analýzou uvolněných plynů, Centrum materiálů a nanotechnologií, za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů CZ.1.05/4.1.00/11.0251 a LM2018103).

Velké díky patří mé rodině a především manželovi za jejich trpělivost a podporu v průběhu celého studia.

## **ANOTACE**

Tato disertační práce je věnována přípravě nových vanadylových komplexů a studiu jejich katalytického efektu v průběhu autooxidačního procesu alkydových pryskyřic. Pro charakterizaci syntetizovaných komplexních sloučenin byly využity odpovídající experimentální metody, jako je infračervená spektroskopie, elektronová paramagnetická resonance, monokrystalová rentgenová strukturní analýza a hmotnostní spektrometrie. Sikativační aktivita připravených komplexních sloučenin byla testována v různých typech alkydových pryskyřic. Vytvrzené nátěrové filmy byly charakterizovány mechanickými metodami – zasycháním pomocí hrotu a měřením relativní tvrdosti kyvadlovým přístrojem typu Persoz. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací byla aplikována pro sledování kinetiky autooxidačního procesu v průběhu katalyzovaného vytvrzování.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sikativ, vanad, alkydová pryskyřice, autooxidační proces, infračervená spektroskopie.

## **TITLE**

Investigation of Vanadium Complexes Suitable as Driers for Alkyd-based Paints

## **ANNOTATION**

This doctoral thesis is focused on synthesis of new oxidovanadium complexes and their catalytic activity during autoxidation process. New transition metal complexes were characterized by requisite experimental methods (infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, single X-ray analysis and mass spectrometry). Catalytic activity of prepared vanadium(IV) and vanadium(V) complexes was tested on different types of alkyd resins. Dried and cured films were described by mechanical methods – determination of drying times by BK method and relative film hardness by pendulum hardness tester Persoz). Kinetics of autoxidation process were followed by Fourier transform infrared spectroscopy.

## **KEYWORDS**

Drier, vanadium, alkyd resin, autoxidation process, infrared spectroscopy.

# OBSAH

ÚVOD.....	17
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	18
1.1 ALKYDOVÉ PRYSKYŘICE.....	18
1.1.1 Složení alkydových pryskyřic.....	18
1.1.2 Vysokosušinnové alkydy .....	19
1.1.3 Alkydové pryskyřice modifikované dalšími monomery .....	20
1.1.3.1 Styrenované alkydy .....	21
1.1.3.2 Urethanové alkydy .....	24
1.1.3.3 Silikonované alkydy.....	26
1.2 SIKATIVY .....	29
1.2.1 Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty .....	30
1.2.2 Dithiokarbamátové komplexy vanadu .....	31
1.3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY STRUKTURÁLNÍHO VÝZKUMU .....	33
1.3.1 Infračervená spektroskopie (FTIR).....	33
1.3.2 Elektronová paramagnetická resonance (EPR).....	35
1.3.3 Rentgenová strukturní analýza (RTG).....	36
1.3.4 Hmotnostní spektrometrie (MS).....	36
1.3.5 Termogravimetrické metody (TG, TG-GCMS).....	37
1.3.5.1 Termická studie síranu vanadylu .....	39
1.4 AUTOOXIDAČNÍ PROCES.....	40
1.4.1 Autooxidační proces z pohledu infračervené spektroskopie .....	42
2 CÍLE PRÁCE .....	44
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	45
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	45
3.1.1 Charakteristika komerčních alkydových pryskyřic .....	46
3.2 PŘEHLED TESTOVANÝCH SLOUČENIN.....	51

3.3	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOMPLEXŮ VANADU .....	52
3.3.1	Dithiokarbamátové komplexy vanadu .....	52
3.3.1.1	Dihexyldithiokarbamát oxidovanadičný ( <b>VO-dtc-H</b> ) .....	52
3.3.1.2	Bis(2-ethylhexyl)dithiokarbamát oxidovanadičný ( <b>VO-dtc-EH</b> ) .....	53
3.3.1.3	Morfolindithiokarboxylát oxidovanadičný ( <b>VO-dtc-M</b> ) .....	54
3.3.1.4	Piperidindithiokarboxylát oxidovanadičný ( <b>VO-dtc-P</b> ) .....	55
3.3.2	Vanadyl sulfonátové komplexy .....	56
3.3.2.1	Methansulfonát oxidovanadičitý ( <b>VOMsO</b> ) .....	56
3.3.2.2	Ethansulfonát oxidovanadičitý ( <b>VOEsO</b> ) .....	57
3.3.2.3	Benzensulfonát oxidovanadičitý ( <b>VOBsO</b> ) .....	58
3.3.2.4	Hydroxybensensulfonát oxidovanadičitý ( <b>VO-OH-BsO</b> ) .....	59
3.3.2.5	<i>p</i> -toluensulfonát oxidovanadičitý ( <b>VOTsO</b> ) .....	60
3.3.2.6	Naftalensulfonát oxidovanadičitý ( <b>VONsO</b> ) .....	61
3.3.2.7	Sulfosalicylát oxidovanadičitý ( <b>VOSsO</b> ) .....	62
3.3.3	Měření IR a EPR spekter komplexů vanadu .....	63
3.3.4	Charakterizace pomocí RTG, MS a TG-GCMS metod .....	64
3.4	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NÁTĚROVÝCH FILMŮ .....	65
3.4.1	Stanovení sušiny komerčních alkydových pryskyřic .....	65
3.4.2	Příprava modelových systémů sikativ/alkydová pryskyřice .....	65
3.4.3	Stanovení doby zasychání pomocí hrotu .....	66
3.4.4	Měření relativní tvrdosti nátěrového filmu .....	69
3.4.5	Hodnocení kvality nátěru .....	70
3.4.6	Stanovení mřížkové odolnosti nátěru .....	70
3.4.7	Stanovení chemické odolnosti nátěru vůči MEK .....	72
3.4.8	Měření kinetiky autooxidačního procesu systémů alkyd/sikativ .....	72
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	74
4.1	KOMPLEXY S DITHIOKARBAMÁTOVÝMI LIGANDY .....	74

4.2	KOMPLEXY SE SUBSTITUOVANÝMI ACETYLACETONÁTOVÝMI LIGANDY.....	79
4.3	KOMPLEXNÍ SLOUČENINY VANADU S KOMPENZUJÍCÍMI SOLEMI SULFONOVÝCH KYSELIN.....	87
4.3.1	Příprava a charakterizace vanadyl sulfonátů .....	87
4.3.2	Stanovení katalytické aktivity sikativů a hodnocení vzhledu nátěrů.....	94
4.3.3	Studium kinetiky zasychání alkydových pryskyřic .....	110
5	ZÁVĚR.....	131
6	LITERATURA .....	134
7	PŘÍLOHY .....	151



## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Termogravimetrická analýza (TG) rozkladu sloučeniny VOTsO v atmosféře syntetického vzduchu (N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> ) a dusíku (N <sub>2</sub> ) s odpovídajícími prvními derivacemi těchto křivek (DTG).....	91
Graf 2 Závislost intenzit vybraných iontů na čase získaných z měření pro sloučeninu VOTsO.....	93
Graf 3 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici S471 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	112
Graf 4 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici S471 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %).....	113
Graf 5 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SP262 ve vrstvě 5 $\mu\text{m}$ .....	115
Graf 6 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SP262 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %).....	116
Graf 7 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydové pryskyřice S622 a SP252 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	118
Graf 8 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici S622 a SP252 vytvrzovanými sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %).....	119
Graf 9 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydové pryskyřice TI870 a TRI841 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	121
Graf 10 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydové pryskyřice TI870 a TRI841 vytvrzované sikativem VOTsO (0,06 hm. %) a Co (0,06 hm. %).....	123
Graf 11 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici FP07 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	124
Graf 12 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici FP07 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,06 hm. %) a Co (0,06 hm. %).....	125
Graf 13 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPU15 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	127

Graf 14 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPU15 vytvrzovanou sikativem Co (0,06 hm. %).....	127
Graf 15 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPS15 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	129
Graf 16 Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPS15 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %) .....	129
Graf 17 Termický rozklad sloučeniny VOMsO a VOEsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ ).....	152
Graf 18 Termický rozklad sloučeniny VOBsO a VO-OH-BsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ ).....	152
Graf 19 Termický rozklad sloučeniny VONsO a VOSsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ ).....	152
Graf 20 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici S471 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	153
Graf 21 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SP262 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	153
Graf 22 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici S622 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	153
Graf 23 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SP252 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	154
Graf 24 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici TI870 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	154
Graf 25 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici TRI841 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	154
Graf 26 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici FP07 v tloušťce nátěru 5 $\mu m$ .....	155

Graf 27 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SPU15 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	155
Graf 28 Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SPS15 v tloušťce nátěru 5 $\mu\text{m}$ .....	155

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Strukturální jednotky alkydové pryskyřice s obsahem kyseliny isoftalové modifikované linolovou kyselinou.....	19
Obrázek 2 Zjednodušená struktura „high-solid“ alkydové pryskyřice.....	20
Obrázek 3 Část zjednodušené struktury styrenované alkydové pryskyřice modifikované lněným olejem.....	22
Obrázek 4 Vybrané typy vedlejších produktů radikálové polymerace.....	24
Obrázek 5 Ukázková struktura urethanového alkydu.....	25
Obrázek 6 Diisokyanáty používané k modifikaci alkydových pryskyřic.....	25
Obrázek 7 Ukázková část struktury silikonované alkydové pryskyřice.....	27
Obrázek 8 Vanadylové komplexní sloučeniny.....	30
Obrázek 9 Vanadyl dithiokarbamatový komplex.....	32
Obrázek 10 Porovnání křivek DTG a TG.....	38
Obrázek 11 Struktura a interatomární vzdálenosti $\text{VO}\text{SO}_4$ .....	39
Obrázek 12 Infračervené spektrum alkydové pryskyřice S471.....	42
Obrázek 13 Změny ve tvaru rýhy během oxopolymeračního vytvrzování alkydových pryskyřic.....	67
Obrázek 14 Monokrystalická struktura sloučeniny VO-dtc-M znázorněná pomocí programu ORTEP.....	75
Obrázek 15 Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty.....	79
Obrázek 16 Předpokládaná struktura sloučeniny $\text{VO}\text{SsO}$ .....	88
Obrázek 17 Molekulová struktura sloučeniny $\text{VOBsO}$ znázorněná pomocí programu ORTEP.....	90
Obrázek 18 Molekulová struktura sloučeniny $\text{VOTsO}$ znázorněná pomocí programu ORTEP.....	90

Obrázek 19 Molekulová struktura sloučeniny VONsO znázorněná pomocí programu ORTEP.....	90
--	----

## SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 Vztah pro výpočet energie elektromagnetického záření..	33
Rovnice 2 Vztah pro výpočet g-faktoru v izotropním prostředí.....	63
Rovnice 3 Vztah pro výpočet konstanty hyperjemného štěpení v izotropním prostředí.....	64
Rovnice 4 Vztah pro výpočet sušiny pojiv.....	65
Rovnice 5 Vztah pro výpočet relativní tvrdosti $H_{rel}$ .....	69

## SEZNAM SCHÉMAT

Schéma 1 Zjednodušený mechanismus radikálové kopolymerace.....	23
Schéma 2 Průběh termického rozkladu síranu vanadylu.....	40
Schéma 3 Zjednodušené schéma autooxidačního procesu.....	41
Schéma 4 Zjednodušená rovnice přípravy substituovaných dithiokarbamatových komplexů vanadu (V).....	74
Schéma 5 Zjednodušená rovnice přípravy vanadyl sulfonátových sloučenin.....	87

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Souhrn všech sloučenin s vanadylovou skupinou testovaných v rámci disertační práce.....	51
Tabulka 2 Obsah netěkavých látek alkydových pryskyřic testovaných v rámci disertační práce.....	65
Tabulka 3 Zasychání testovaných alkydových pryskyřic bez přídavku sikativů a jejich sušina.....	68
Tabulka 4 Klasifikace stupnic vzhledu nátěru.....	70
Tabulka 5 Charakterizace definovaných stupňů vzniklých při provedení křížového řezu.....	71
Tabulka 6 Klasifikace chemické odolnosti nátěru vůči methylethylketonu.....	72
Tabulka 7 Vybrané délky vazeb (Å) a vazebné úhly (°) sloučeniny VO-dtc-M.....	75

Tabulka 8 Získané doby zasychání alkydové pryskyřice S471 vytvrzované připravenými sikativy .....	77
Tabulka 9 Vliv vybraného rozpouštědla na sikativační aktivitu komplexu VO-acac v alkydu S622.....	81
Tabulka 10 Zasychání urychlené deriváty VO(acac) <sub>2</sub> v systému se středními alkydovými pryskyřicemi.....	82
Tabulka 11 Zasychání urychlené deriváty VO(acac) <sub>2</sub> v systému s dlouhými alkydovými pryskyřicemi.....	83
Tabulka 12 Relativní tvrdost alkydových pryskyřic vytvrzených sikativy s obsahem vanadu .....	85
Tabulka 13 Vybrané délky vazeb (Å) a vazebné úhly (°) pro vanadyl sulfonátové monokrystaly.....	89
Tabulka 14 Parametry charakterizující křivku termického rozkladu vanadyl sulfonátových sloučenin měřeném v atmosféře syntetického vzduchu.....	92
Tabulka 15 Doba zasychání ( $\tau$ ) alkydové pryskyřice S471 vytvrzované sikativy na bázi vanadu a relativní tvrdosti ( $H_{rel}$ ) polymerních filmů .....	95
Tabulka 16 Doba zasychání ( $\tau$ ) a relativní tvrdosti ( $H_{rel}$ ) polymerních filmů dalších rozpouštědlových pryskyřic vytvrzovaných sikativem VOTsO .....	99
Tabulka 17 Doba zasychání ( $\tau$ ) vysokosuškových alkydových pryskyřic TI870 a TRI841 vytvrzovaných sikativem VOTsO.....	102
Tabulka 18 Zasychání modifikovaných alkydových pryskyřic urychlené sikativem VOTsO.....	107
Tabulka 19 Stanovení mřížkové odolnosti a chemické odolnosti vůči MEK pro vybrané formulace .....	109
Tabulka 20 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici S471 .....	111
Tabulka 21 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici SP262.....	114
Tabulka 22 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici S622 a SP252 .....	117
Tabulka 23 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici TI870 a TRI841 .....	120
Tabulka 24 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici FP07.....	124

Tabulka 25 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici SPU15 .....	126
Tabulka 26 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici SPS15 .....	128
Tabulka 27 Doplnkové parametry charakterizující vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost autooxidačních reakcí pro rozpouštědlové alkydové pryskyřice vytvrzované sikativy VOTsO a Co.....	156
Tabulka 28 Doplnkové parametry charakterizující vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost autooxidačních reakcí pro vysokosušinné a modifikované alkydové pryskyřice vytvrzované sikativy VOTsO a Co .....	157

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

2-EtHex	2-ethylhexyl
3-MB	3-methoxybutanol
acac	2,4-pentandion (acetylacetonát)
$A_{iso}$	efektivní hodnota konstanty hyperjemného štěpení
$A_0, A_t$	absorbance v čase 0, absorbance v čase t
ATR	zeslabená totální reflexe ( <i>z angl.</i> attenuated total reflection)
B	magnetická indukce
BPO	dibenzoylperoxid
BzO $\cdot$	benzoyloxy radikál
DMSO	dimethylsulfoxid
DPPH	<i>N,N</i> -difenyl- <i>N'</i> -pikrylhydrazilový radikál
DTG	první derivace křivky tepelného rozkladu
EPR	elektronová paramagnetická resonance
ESI-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem
FP07	zkratka názvu alkydové pryskyřice (definované v kapitole 3.1.1, strana 46)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
$g_e$	g-faktor volného elektronu
$g_{iso}$	efektivní hodnota g-faktoru
high-solid	vysokosušinnová pryskyřice
Hex	hexyl
hm. %	hmotnostní procento
$H_{rel}$	relativní povrchová tvrdost
IP	indukční perioda
IR	infračervené záření
$k_{CH,max}$	maximální hodnota rychlostní konstanty reakce
LM920	zkratka názvu alkydové pryskyřice (definované v kapitole 3.1.1, strana 46)

M	obecné označení pro kov ( <i>z angl. metal</i> )
MEK	methylethylketon
MS	hmotnostní spektrometrie
m/z	efektivní hmotnost
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph·	fenylový radikál
R, R·	organický zbytek (obecné označení), alkylový radikál
RCHO	obecné označení pro sloučeninu a aldehydickou skupinou
RCOOH	obecné označení pro sloučeninu s karboxylovou kyselinou
RH	řetězec s aktivním vodíkem
RO·, ROO·	alkoxylový radikál, peroxylový radikál
ROOH	organický hydroperoxid
ROR, ROOR	řetězce mastných kyselin spojené etherovými a peroxidovými můstky
RTG	rentgenová strukturní analýza
<i>t</i>	čas
<i>t</i> <sub>max</sub>	čas, ve kterém dosáhne rychlostní konstanta reakce své maximální hodnoty
<i>t</i> <sub>10%</sub> , <i>t</i> <sub>50%</sub> , <i>t</i> <sub>90%</sub>	čas, kdy je zreagováno 10, 50 a 90 % původního substrátu
<i>T</i>	teplota [°C]
TG	termogravimetrie
TG-GCMS	termogravimetrie s analýzou uvolněných plynů
TI870, TRI841	zkratka názvů alkydových pryskyřic (definované v kapitole 3.1.1, strana 46)
<i>T</i> <sub>v</sub>	teplota varu
<i>τ</i> <sub>1-4</sub>	doba zasychání do určitého stupně (definice kapitola 3.4.3, strana 66)
VOC	těkavá organická látka
SA21, S471, S622, S830, SP00, SP252, SP262, SPS15, SPU15	– zkratky názvů alkydových pryskyřic (definované v kapitole 3.1.1, strana 46)



## ÚVOD

Alkydové pryskyřice se objevily na trhu nátěrových hmot v první polovině dvacátého století a stále jsou jedním z nejvíce používaných pojiv díky jejich vynikajícím ochranným a dekorativním vlastnostem, či nízké pořizovací ceně.<sup>[1]</sup> Z polymerního hlediska se jedná o nasycené polyestery vícefunkčních alkoholů s dikarboxylovými kyselinami, které ve své struktuře obsahují převážně komponenty z obnovitelných zdrojů (glycerol, kyselina linolová, sójový olej *atd.*).<sup>[2]</sup> Díky snadné modifikaci základní struktury či jejich kompatibilitě s řadou polymerů, jsou vhodné pro výrobu široké škály nátěrových hmot. Zároveň mohou být dodávány jako roztoky v bezaromatových rozpouštědlech či přímo bezrozpuštědlová pojiva (*tzv.* high-solid), čímž je snížen ekologický dopad na životní prostředí. Vytvrzování těchto pojiv je založeno na oxopolymeračním ději, zvaném autooxidační proces, který probíhá samovolně na řetězcích nenasyčených mastných kyselin ve struktuře alkydů. Tento radikálový proces, při kterém vzniká 3-rozměrná struktura vytvrzeného polymeru, je však za běžných podmínek bez působení aditiv velmi pomalý.<sup>[3]</sup> Z tohoto důvodu se do nátěrových formulací obsahujících oxidačně zasychající pojiva přidávají katalyzátory, *tzv.* sikativy, které jsou schopné prostřednictvím jedno-elektronového redoxního přechodu akcelarovat radikálové reakce v průběhu síťování. Nejběžnějším sikativem, používaným v průmyslu nátěrových hmot, je 2-ethylhexanoát kobaltnatý. V posledních letech však byly provedeny studie potvrzující toxické vlastnosti kobaltnatých sloučenin s možným působením jako genotoxické karcinogeny.<sup>[4,5]</sup> Tato situace vede k obecné snaze nalézt stejně účinné katalyzátory s vlastnostmi vyhovujícími legislativním nařízením.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 ALKYDOVÉ PRYSKYŘICE

Nasycené polyesterové pryskyřice modifikované rostlinnými oleji, *tzv.* alkydové pryskyřice, jsou jako významná skupina na vzduchu zasychajících pojiv stále předmětem výzkumu. Jejich strukturu tvoří polymerní řetězce složené minimálně ze tří komponent, z toho jedna je minimálně tří funkční a druhá minimálně dvou funkční. <sup>[6]</sup> Nejčastěji se tyto alkydy vyrábí z ftalanhydridu, glycerolu a linolové kyseliny (*resp.* lněného či sójového oleje). <sup>[7]</sup> Obecně se modifikované alkydové pryskyřice vyrábí jednostupňovým nebo dvoustupňovým způsobem. Vzniklé pojivo je komplexním souborem látek s velmi variabilní molekulovou hmotností. <sup>[8]</sup> Jejich dobrá snášenlivost s ostatními látkami umožňuje přidavek velkého množství aditiv ovlivňujících výsledné vlastnosti nátěrové formulace. Pro lepší skladování a zamezení stárnutí připravené formulace jsou přidávány antioxidanty nebo aditiva proti tvorbě škraloupu. Pro speciální aplikace mohou být přidávána zahušťovadla, emulgátory nebo také změkčovadla. Fungicidy, UV absorbéry či matovací činidla jsou aditiva přidávaná do vrchních nátěrových hmot. <sup>[2]</sup>

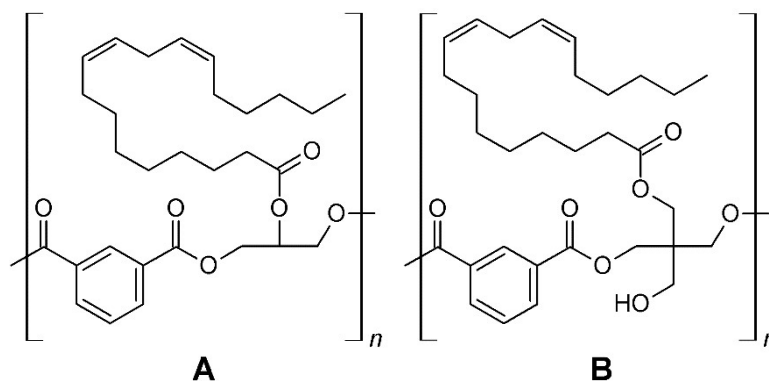
### 1.1.1 Složení alkydových pryskyřic

Alkydové pryskyřice jako produkty polykondenzační reakce jsou tvořeny třemi základními komponenty – polyalkoholy, polykarboxylovými kyselinami (*popř.* anhydridy) a mastnými kyselinami nebo triglyceridy rostlinných olejů. Z hlediska chemické struktury tedy jde o nasycené polyestery (viz obrázek 1), ke kterým se však ve většině literatur neřadí díky svým specifickým vlastnostem. <sup>[9]</sup> Zvolené výchozí látky a jejich poměr určují výsledné vlastnosti pojiva, *např.* jeho plasticitu, tvrdost, chemickou odolnost, UV stálost, či rychlost zesíťování. <sup>[10]</sup>

Alkydové pryskyřice vyráběné dvoustupňovým způsobem, tedy z rostlinných olejů, vždy obsahují ve své struktuře glycerol. Při syntézách s jinými typy vícesytných alkoholů (ethylenglykol, propylenglykol, trimethylolethan, trimethylolpropan, pentaerythritol, hexantriol *aj.*) jde tedy o polymery obsahující směs vybraných polyalkoholů s glycerolem (viz obrázek 1). <sup>[11]</sup>

Ftalanhydrid je nejpoužívanějším zástupcem z řady polykarboxylových monomerů pro výrobu alkydových pryskyřic, protože je cenově dostupný a lehce zpracovatelný. Pro syntézu korozně odolného alkydového pojiva odolného vůči povětrnostním vlivům se zpravidla

využívá isoftalové kyseliny. Kromě dalšího aromatického anhydridu kyseliny trimellitové, se pro výrobu alkydových pryskyřic používají i alifatické dikarboxylové kyseliny (adipová, azelaová). Většina alkydů obsahuje určité procento maleinanhydridu, který snižuje zbarvení alkydové pryskyřice a může zvyšovat hustotu zesítní polymeru. [11]



**Obrázek 1** Strukturní jednotky alkydové pryskyřice s obsahem kyseliny isoftalové modifikované linolovou kyselinou.

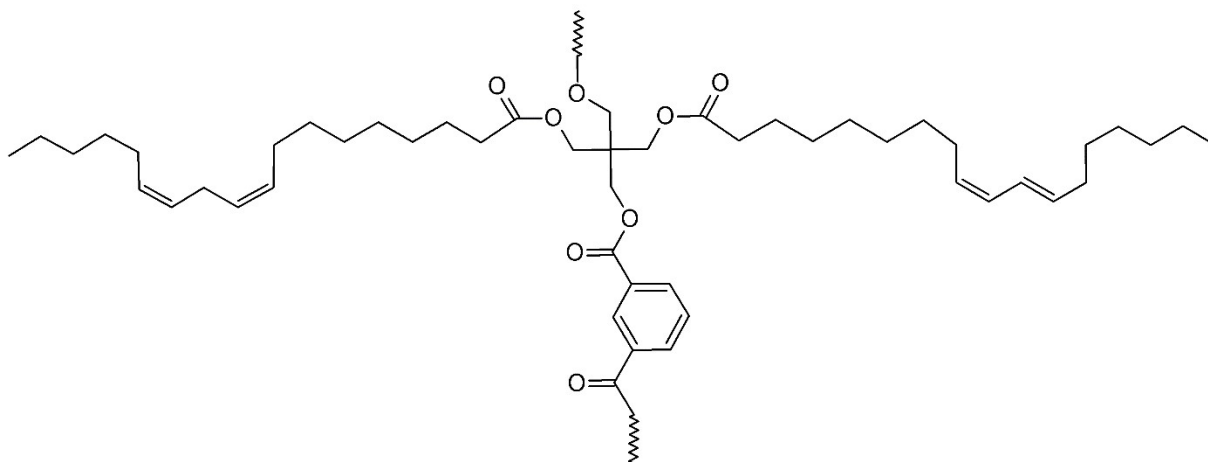
A – s obsahem glycerolu, B – s obsahem pentaerythritolu.

Modifikované alkydové pryskyřice se dle obsahu olejové složky rozdělují na krátké (30–50 %), střední (50–60 %) a dlouhé (60–70 %). Tato označení alkydů se používají velmi často, i když nejsou dány přesné hranice intervalu obsahu oleje (v literatuře se liší až o 10 %). [12] Modifikující složky mohou být tvořeny oleji vysychavými (lněný, tungový, dehydratovaný ricinenový, talový), polovysychavými (sójový, slunečnicový, makový) nebo nevysychavými (kokosový, olivový, podzemnicový) v závislosti na požadovaných vlastnostech výsledného pojiva. Tyto oleje jsou charakterizovány obsahem dvojných vazeb v řetězcích mastných kyselin, který lze určit pomocí titrační metody stanovením jodového čísla. Stejný typ oleje, například sójový, jehož hlavní složkou je linolová kyselina, může obsahovat rozdílný počet dvojných vazeb. Tento olej má jodové číslo v intervalu 103 až 151. Složení oleje, *resp.* obsah mastných kyselin, totiž závisí na mnoha faktorech (odrůdě, typu půdy, klimatu, způsobu zpracování *aj.*). [9,13]

### 1.1.2 Vysokosušinnové alkydy

Vysokosušinnové alkydové pryskyřice jsou v posledních letech oblíbeným tématem výzkumu. Spolu s vodou ředitelnými nátěrovými hmotami splňují ekologické požadavky nízkého obsahu těkavých organických látek (VOC). Vysokosušinnová pojiva, *tzv.* high-solids, jsou obvykle nízkomolekulární polymery, které musí obsahovat méně než 30 %

rozpuštědel. <sup>[14]</sup> Zjednodušená struktura vysokosušinné alkydové pryskyřice modifikované dehydratovaným ricinovým olejem je znázorněna na obrázku 2.



**Obrázek 2** Zjednodušená struktura „high-solid“ alkydové pryskyřice modifikované linolovou kyselinou (vlevo) a ricinenovou kyselinou (vpravo).

Nejjednodušším způsobem, kterým lze získat „high-solid“, je snižování molekulové hmotnosti polymeru. <sup>[15]</sup> Takovéto pojivo má však řadu nevyhovujících vlastností, zasychá velmi pomalu a jeho viskozita není vhodná pro běžné aplikace. Dle některých studií by mohlo být řešením zvyšování větvení molekul polymeru zabudováním vícefunkčního substrátu, nebo syntézou alkydových pryskyřic s dendritickou či hvězdicovou strukturou. <sup>[16]</sup>

Vytvrzování těchto pryskyřic probíhá autooxidačním procesem urychlovaným přidavkem sikativů. <sup>[17]</sup> Protože se jedná o nízkomolekulární polymery, dostatečný počet funkčních skupin je zajištěn vysokým obsahem olejové složky ve struktuře alkydu (olejová délka >80 %). Fyzikální děje mají na vytvrzování vysokosušinných alkydových pryskyřic zanedbatelný vliv. Po nanesení požadované vrstvy nátěru dochází sice k odpařování malého objemu přítomných těkavých látek, avšak pojivo stále zůstává kapalné. Výběr vhodného sikativu je velmi důležitý, protože jejich vytvrzování je čistě chemické.

### 1.1.3 Alkydové pryskyřice modifikované dalšími monomery

Zhruba jedna čtvrtina komerčních alkydových pryskyřic, používaných v průmyslu nátěrových hmot, jsou alkydové pryskyřice modifikované. To je dáno jejich reaktivitou a dobrou snášenlivostí s ostatními pryskyřicemi. Další modifikace ovlivňují výsledné specifické lakařské vlastnosti alkydových pojiv žádoucím směrem, například rychlejší zasychání, barevnou stálost nebo odolnost vůči chemikáliím a vlhkosti. <sup>[9,18]</sup>

Z polymerního hlediska se jedná o přítomnost modifikujících monomerů, které jsou alespoň částečně zabudovány do struktury polymerního řetězce obvyklého alkydového pojiva. Jedním z nejčastějších modifikujících monomerů jsou sloučeniny obsahující vinylové skupiny na aromatickém jádře (styren,  $\alpha$ -methylstyren, 3- a 4-vinyl toluen – styrenované alkydy) nebo deriváty akrylové a methakrylové kyseliny (akrylované alkydy). Dalšími modifikujícími složkami mohou být silikony (organosiloxanové oligomery obsahující methylové nebo fenylové substituenty a funkční hydroxylové skupiny – silikonované alkydy), polyamidy (polymer oktadekadienové kyseliny a ethylendiaminu – thixotropní alkydy), isokyanáty (hexamethylendiisokyanát, toluylendiisokyanát – urethanové alkydy), nebo například aromatické monobazické kyseliny (benzoová kyselina, *p-terc*-butylbenzoová kyselina), které ukončují řetězec alkydové pryskyřice a zlepšují tak mimo jiné její tvrdost. <sup>[9,18]</sup>

Modifikované alkydové pryskyřice také mohou tvořit *tzv.* interpenetrující polymerní síť (IPN). Jedná se o polymer obsahující dvě nebo více sítí, které nelze oddělit bez narušení chemických vazeb, avšak mezi sebou nejsou spojeny kovalentními vazbami. Syntéza interpenetrující polymerní sítě probíhá postupným nebo současným vytvrzením dvou různých polymerních systémů a je jediným způsobem, kterým lze dosáhnout ekvivalentní fyzikální směsi těchto zesíťovaných polymerů. Takovým příkladem je syntéza IPN na bázi urethanové alkydové pryskyřice a polystyrenu. <sup>[19,20]</sup>

Vybrané alkydy modifikované jinými pryskyřicemi budou popsány v následujících kapitolách.

### 1.1.3.1 Styrenované alkydy

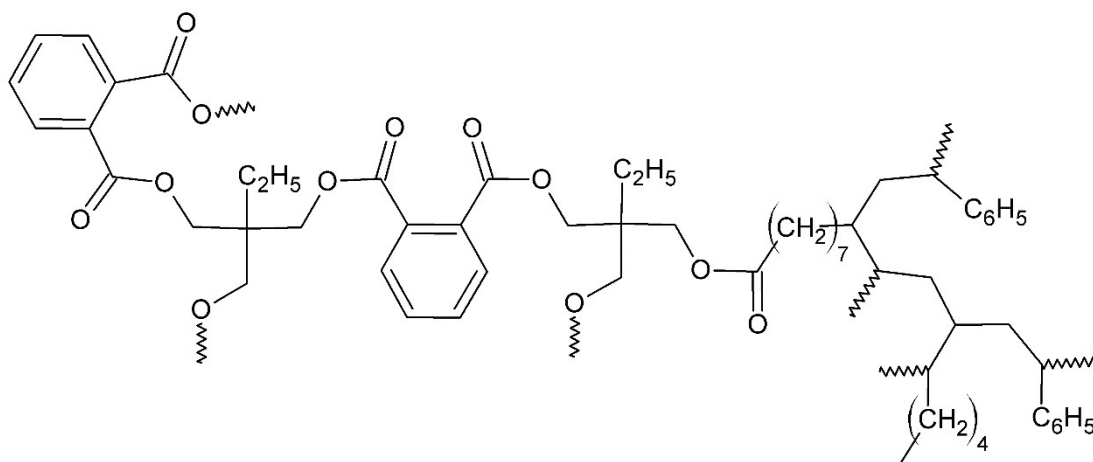
Jedná se o alkydové pryskyřice modifikované obvykle mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých či nevysychavých olejů, které radikálovou polymerací tvoří kopolymery s vinylovými skupinami dalších monomerů. Nejčastěji se pro jejich syntézu využívá přídavku styrenu,  $\alpha$ -methylstyrenu nebo 3- a 4-vinyltoluenu. <sup>[9]</sup> Zjednodušená struktura styrenovaného alkydu je uvedena na obrázku 3. Styrenované alkydy mohou být připravovány čtyřmi metodami: <sup>[21]</sup>

1. reakcí styrenu s reaktivním olejem, následovanou vznikem monoglyceridu reakcí s polyalkoholem, a další reakcí s diprotickými kyselinami, <sup>[22]</sup>
2. reakcí styrenu s mastnou kyselinou následovanou reakcí vedoucí ke vzniku alkydu, <sup>[22,23]</sup>

3. reakcí styrenu s nenasyceným monoglyceridem před vznikem alkydu (styren reaguje s produktem alkoholýzy), [22]

4. reakcí styrenu s již připraveným alkydem modifikovaným olejem. [24,25]

Obecně se styrenované alkydy vyrábí kopolymerací alkydové pryskyřice rozpuštěné v xylenu nebo toluenu se styrenem za vysoké teploty v přítomnosti iniciátoru. [10] V průmyslu se nejčastěji využívá jako iniciátoru látky, která je schopná svým rozkladem vytvořit částici s volným nepárovým elektronem. Vzniklý radikál iniciuje dvojnou vazbu vinylové skupiny na styrenu a umožňuje tak jeho reakci s další dvojnou vazbou ve struktuře alkydové pryskyřice. Těmito látkami jsou například organické peroxidy (dibenzoylperoxid, *di-terc*-butylperoxid, kumenylhydroperoxid, pinenylhydroperoxid). [22,24,25] Zjednodušený mechanismus radikálové reakce je naznačen ve Schématu 1. Při tepelném rozkladu organického peroxidu dochází k homolytickému štěpení slabé peroxidové vazby za vzniku dvou radikálů. Dibenzoylperoxid (BPO) má symetrickou strukturu a jeho rozklad poskytuje dva totožné benzoyloxy radikály ( $\text{BzO}^\cdot$ ), které však nejsou stabilní a mohou se dále rozkládat na dva další fragmenty, a to fenylový radikál ( $\text{Ph}^\cdot$ ) a oxid uhličitý. [26]



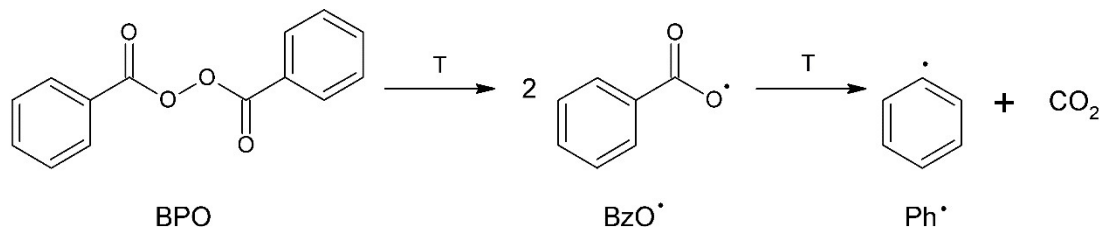
Obrázek 3 Část zjednodušené struktury styrenované alkydové pryskyřice modifikované lněným olejem. [21]

Složení výsledného polymeru je vždy rozmanité a závisí především na počtu reagujících monomerů, typu použitého iniciátoru a reakční teplotě. Průběh radikálové reakce výrazně ovlivňují hodnoty kopolymeračních parametrů. Produktem tedy může být směs roubovaného kopolymeru alkyd/styren, neroubovaného alkydu a homopolymeru styrenu. [9]

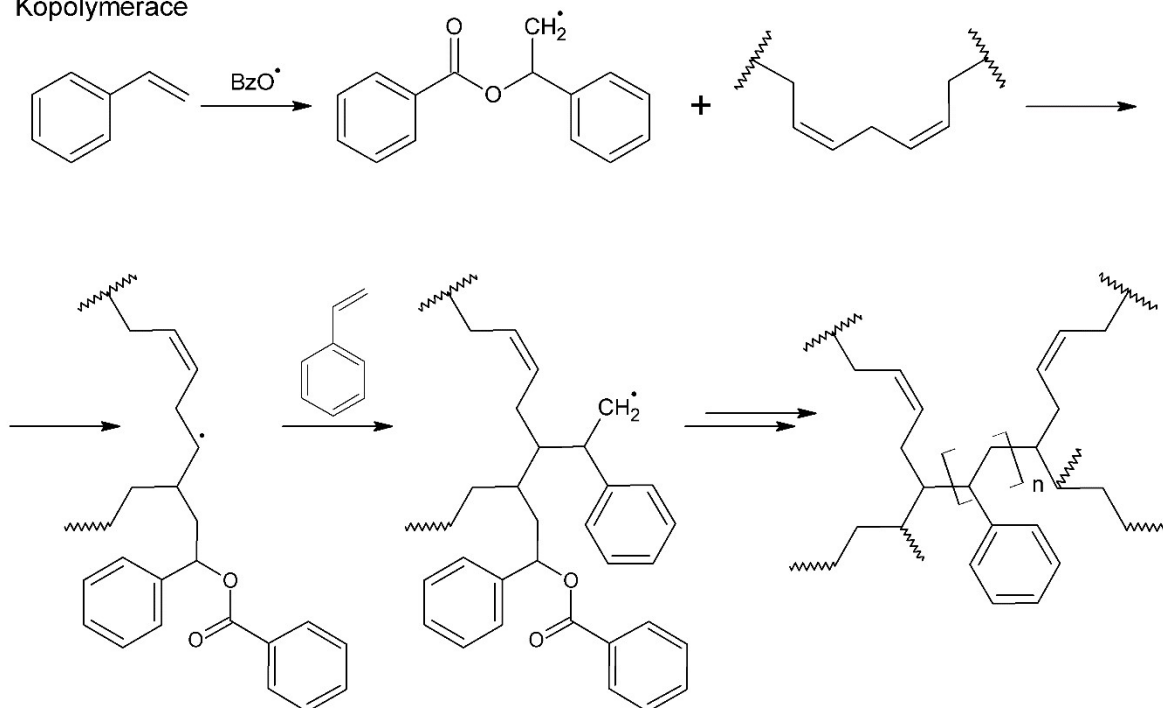
Reakční mechanismus uvedený ve schématu 1 tedy ukazuje ideální případ kopolymerace, kdy jeden monomer (styren) reaguje přednostně s druhým monomerem (alkyd) a nezahrnuje tak možné vedlejší reakce, které jsou v přítomnosti katalyzátorů nebo

dalších monomerů velmi pravděpodobně. Vybrané produkty vedlejších reakcí při výrobě styrenované alkydové pryskyřice jsou uvedeny na obrázku 4. Styrenový radikál velice ochotně podléhá homopolymeraci a tvoří tak dlouhé řetězce (viz obrázek 4, A).

#### Rozklad dibenzoylperoxidu



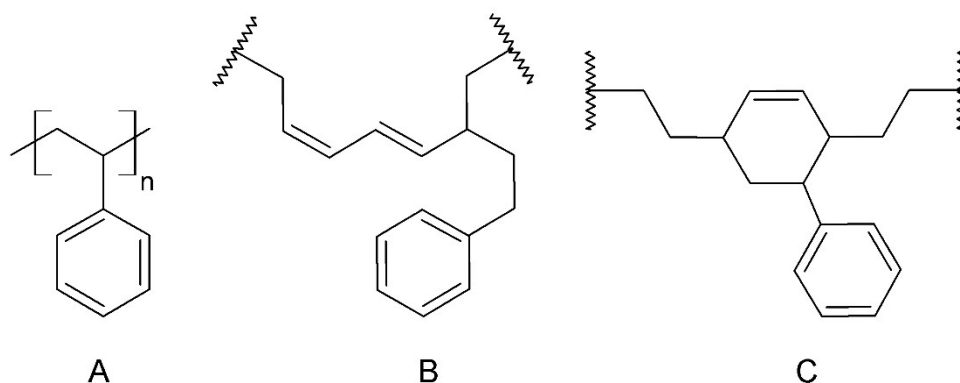
#### Kopolymerace



**Schéma 1 Zjednodušený mechanismus radikálové kopolymerace.**

Reakce styrenu s nenasycenými vazbami také může probíhat více způsoby v závislosti na jejich počtu a umístění. Jednou z těchto vedlejších reakcí je i substituce na řetězci mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami (viz obrázek 4, B). Radikál vzniklý rozpadem iniciátoru se může terminovat odtržením vodíkového radikálu v přítomnosti dvojných vazeb. Izolované vazby jsou tak delokalizovány a dochází k jejich přeskupení do nejméně energeticky náročné pozice, tedy k jejich konjugaci. Styren či jeho homopolymer je poté navázán na  $\alpha$ -uhlík. Obecně mohou nenasycené vazby ve struktuře alkydových pryskyřic (např. maleinanhydrid, estery mastných kyselin) vytvářet cyklické struktury adičním způsobem, například mechanismem Diels-Alderovy reakce (viz obrázek 4, C). [10,21,27,28]

Vlastnosti styrenovaných alkydových pryskyřic jsou ovlivňovány jak alkydovou pryskyřicí samotnou, tak i obsahem styrenu ve výsledném kopolymeru (10–60 hm. %). Naroubované řetězce homopolymerního styrenu dodávají pojivu větší tvrdost, chemickou odolnost, odolnost vůči vlhkosti, zvyšují rychlost zasychání pojiva a zlepšují i jeho následnou přelakovatelnost. Velký obsah styrenu však může snižovat odolnost vůči povětrnostním vlivům vytvrzeného povlaku. Struktura alkydové pryskyřice dodává pojivu dobrou adhezi k podkladu, odolnost rozpouštědlům a teple, a navíc je základním parametrem udávajícím tloušťku nátěru. [9,10,18]



**Obrázek 4 Vybrané typy vedlejších produktů radikálové polymerace.**

*A – homopolymerace styrenu, B – substituce řetězce mastné kyseliny styrenem, C – Diels-Alderova reakce.*

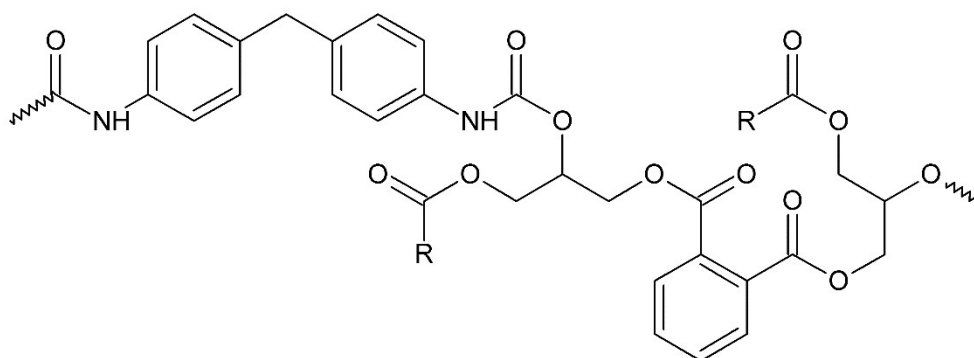
Nátěrové hmoty obsahující styrenovaná alkydová pojiva se obecně používají jako základní nátěry. Nízká cena styrenu umožňuje použití těchto pojiv všude tam, kde je vyžadováno rychlé zasychání filmu, odolnost vůči chemikáliím a dobrá povětrnostní odolnost alkydových pryskyřic. [10,18]

### 1.1.3.2 Urethanové alkydy

Urethanové alkydy jsou pryskyřice, ve kterých byla část dikarboxylových kyselin nahrazena polyfunkčními isokyanáty. Polyester-polyurethanová struktura urethanového alkydu je naznačena na obrázku 5. Obecně se urethanové alkydy modifikované oleji připravují dvoustupňovým způsobem. V prvním stupni probíhá alkoholýza rostlinného oleje za vzniku mono- a di-glyceridů. Tato fáze probíhá tak dlouho, dokud není reakční směs plně rozpustná v alkoholu. V druhé fázi je k reakční směsi za nižší teploty přidáván diisokyanát a dochází k adici isokyanátových skupin na hydroxylové skupiny polyolu, které jsou v přebytku, za vzniku urethanové vazby  $-NHC(O)O-$ . [9,28,29]

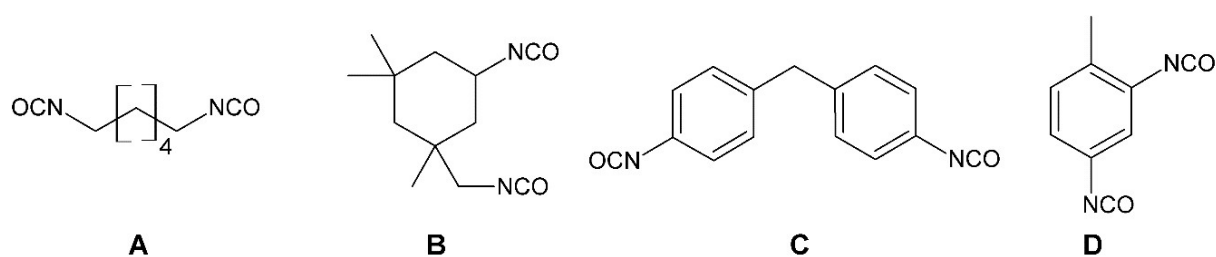


Výsledné pojivo je jednosložkové, na vzduchu zasychající a obvykle je modifikováno z 15–30 % urethanovými skupinami. V případě úplného nahrazení všech dikarboxylových kyselin, dochází k tvorbě tzv. urethanového oleje. Diisokyanáty běžně používané pro výrobu urethanizovaných alkydů mohou být alifatické (hexamethylendiisokyanát, isoforondiisokyanát), nebo častěji aromatické (4,4'-methylendifenyl-diisokyanát, toluylendiisokyanát), viz obrázek 6. [9,29,31]



**Obrázek 5 Ukázková struktura urethanového alkydu**  
obsahujícího 4,4'-methylendifenyl-diisokyanát, kde *R* značí různé řetězce mastných kyselin v závislosti na použitém rostlinném oleji (kyselina palmitová, olejová, linolová aj.). [30]

Toluylendiisokyanát je komerčně dodáván jako směs 2,4- a 2,6- isomeru (80:20) a jeho použití při výrobě urethanových alkydů napomáhá kontrole průběhu reakce, protože isokyanátová skupina v *para*-poloze je asi 8x reaktivnější než v poloze *orto*-. Katalyzátorem adice isokyanátové skupiny bývají kovová mýdla, například dibutylcindilaurát, oktoát cínatý nebo naftenát vápenatý. [32]



**Obrázek 6 Diisokyanáty používané k modifikaci alkydových pryskyřic.**  
*A* – hexamethylendiisokyanát, *B* – isoforondiisokyanát, *C* – 4,4'-methylendifenyl-diisokyanát,  
*D* – 2,4-toluylendiisokyanát.

Kvůli vysoké toxicitě volných diisokyanátů je nutné provést výslednou kontrolu pojiva pomocí infračervené spektroskopie. Malá množství nezreagovaných isokyanátových skupin lze odstranit přidávkem nízkomolekulárního alkoholu. [28]

Vlastnosti takto připravené pryskyřice závisí na typu a množství použitého oleje, polyolu a zvoleném isokyanátu. Obecně jsou připravovány pojiva neobsahující žádné

volné -OH skupiny, což způsobuje jejich afinitu k hydrofobním látkám. Z hlediska pigmentace je výhodné jejich nízké číslo kyselosti ( $\sim 2$ ), díky kterému se tato pojiva snáší s bazickými a kovovými pigmenty. Řetězce urethanových alkydů obsahují polární část (esterové a polyurethanové vazby) i nepolární řetězce mastných kyselin, což výrazně zlepšuje jejich rozpustnost v alifatických uhlovodících, esterech, ketonech a zvyšuje snášenlivost s jinými pojivy. [10,28,29]

Přítomnost urethanových vazeb zvyšuje rychlost zasychání výsledného pojiva, zlepšuje jeho odolnost proti oděru, houževnatost, chemickou odolnost, odolnost vůči vodě a v případě alifatických diisokyanátů zvyšuje i UV odolnost. Obecně mají urethanová alkydová pojiva vynikající přilnavost k podkladu, tvrdost a stabilitu. [31,32]

Speciální skupinou urethanových alkydových pryskyřic jsou pojiva připravovaná s nedostatkem -OH skupin tak, aby v pryskyřici zůstaly právě nezreagované isokyanátové skupiny. Po aplikaci těchto pryskyřic dochází k zesíťování reakcí isokyanátové skupiny s atmosférickou vlhkostí za tvorby mimořádně tvrdých filmů. Velkou nevýhodou je jejich obtížné nanášení a mohou vyvolat podráždění pokožky. [9]

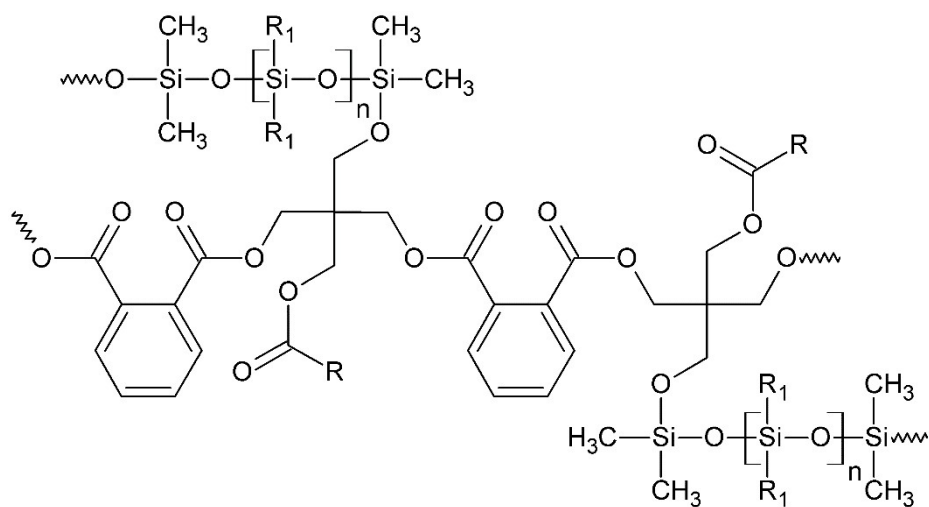
Díky nepřebornému množství výchozích látek, které lze použít pro syntézu urethanových alkydů, vzniká mnoho variabilních kombinací těchto pojiv. Své uplatnění tedy nachází v široké škále odvětví, například urethanové alkydy modifikované oleji s dlouhou olejovou délkou jsou používány jako rychleschnoucí houževnaté dekorativní nátěry. Určitou nevýhodou je obsah toluylendiisokyanátu. Tyto pryskyřice jsou nahnědlé a poskytují nažloutlé laky, které stářím tmavnou. Tento problém lze téměř eliminovat použitím dražších alifatických polyisokyanátů. Významné jsou také aplikace na povrchy dřevěných podlah, na které jsou kladeny vysoké nároky (například podlahy pro tělocvičny). Dále jsou používány v základních nátěrech na kovy, jako ochranné laky námořních lodí nebo barvy pro údržbu průmyslových strojů. [9,32,33]

### 1.1.3.3 Silikonované alkydy

Silikonované alkydy vznikají kopolymerací alkydových pryskyřic obsahující volné hydroxylové skupiny s oligomery *hydroxy-* nebo *alkoxy-*siloxanů. Během etherifikace dochází k zabudování -Si-O-C- skupiny do řetězce polymeru, ukázková struktura silikonovaného alkydu je uvedena na obrázku 7. Tato pojiva mohou být připravena jednostupňovým (přímá reakce silikonového meziproductu s alkydovou pryskyřicí), nebo dvoustupňovým procesem

(etherifikace probíhá na polyolu před tím, než je použit pro syntézu alkydové pryskyřice).<sup>[28,32]</sup>

Obvykle jsou silikonované alkydy připravovány reakcí hydroxylové či karboxylové skupiny alkydové pryskyřice dlouhé nebo střední olejové délky s hydroxylovou skupinou siloxanu. Tímto způsobem však dochází k vedlejší reakci, a to k homokondenzaci silanolových skupin, která snižuje počet vazeb silikon-alkyd. Více homogenní strukturu výsledného polymeru může zajistit reakce siloxanů obsahující alkoxy-funkční skupiny s primárními hydroxylovými skupinami ve struktuře alkydové pryskyřice.<sup>[34]</sup>



**Obrázek 7 Ukázková část struktury silikonované alkydové pryskyřice**  
*modifikované lněným olejem, kde R = zbytek kyseliny linolenové a R<sub>1</sub> = methyl, cyklopentyl, cyklohexyl.*<sup>[34]</sup>

Chakraborty a kol. ve své práci uvádí syntézu silikonovaného alkydu pomocí dehydrogenační kaplingové reakce. Mechanismus této reakce umožňuje větší kontrolu při tvorbě roubovaného polymeru a omezuje vedlejší reakce, jako jsou právě náhodné polykondenzace siloxanů. Kvůli vysokému nárůstu molekulové hmotnosti výsledného polymeru, musí být při syntéze použity nízkomolekulární silikonové oligomery. Katalyzátory vhodné pro dehydrogenační kaplingové reakce jsou například komplexy rhodia (Wilkinsonův katalyzátor, (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl), které podporují reakci hydroxylové skupiny (R-OH) se silany (Si-H) za vzniku vazby (R-O-Si).<sup>[29,34]</sup>

Organosiloxany používané pro modifikace alkydových pryskyřic jsou nejčastěji oligomerní řetězce siloxanů s methylovými nebo fenylovými substituenty. Dimethylsiloxanové filmy jsou elastické, a to i při velmi nízkých teplotách, zatímco difenylsiloxany poskytují tvrdé nátěry.<sup>[31]</sup>

Alkydové pryskyřice, používané pro výrobu těchto pojiv, jsou obvykle zvoleny střední nebo dlouhé olejové délky obsahující primární hydroxylové skupiny a modifikované

vysychavým nebo polovysychavým olejem. Pro ještě vyšší termickou odolnost jsou vhodnější alkydy syntetizované z isoftalové kyseliny než z ftalanhydridu. [32]

Minimální efektivní úroveň obsahu silikonové modifikující složky je stanovena na 15 hm. % vztaženo na sušinu alkydové pryskyřice. Tento obsah se v kopolymeru silikon/alkyd obvykle pohybuje v širokém rozmezí 30–60 hm. %, a závisí na požadovaných aplikačních parametrech. Tyto kopolymery tedy mohou být považovány za hybridní, kde vlastnosti alkydové pryskyřice zůstávají nezměněny a vytvrzování probíhá pomocí chemických reakcí během autooxidačního procesu při pokojové teplotě. [35]

Kvůli vysoké ceně silikonových pryskyřic je výhodná právě jejich kombinace s jinými levnějšími pryskyřicemi, v tomto případě alkydovými. Spojení silikonů a alkydů poskytuje pojivo s vylepšenými vlastnostmi ve všech směrech. Alkydové pryskyřice tvoří lesklé, pružné filmy s vynikající adhezí, avšak časem podléhají degradaci. Bylo již ověřeno, že nemodifikované alkydové pryskyřice podléhají křídování nebo ztrátě lesku působením intenzivního UV záření, změn teplot nebo vlhkosti. Polymery obsahující silikonové struktury mají nízké povrchové napětí, vynikající elektrické vlastnosti, dobrou odolnost proti povětrnostním vlivům, vysokou propustnost pro plyny, dobrou tepelnou i chemickou stabilitu, a jsou nehořlavé. [36-38]

Nejvýznamnějším sledovaným faktorem těchto pojiv je bezesporu termická stabilita. Zatímco alkydové pryskyřice jsou zřídka stabilní při teplotách vyšších než 120 °C, modifikované silikonované alkydy jsou termicky stabilní až při 250 °C déle jak 100 000 hodin. [31,36] Kopolymery silikon/alkydových pryskyřic tedy vykazují zlepšenou odolnost proti povětrnostním vlivům, UV degradabilitu, termickou stabilitu, odolnost vlhkosti, lesk a stálost. [9,18]

Silikonové alkydy modifikované vysychavými oleji se používají jako tepelně odolné nátěry pro aplikace ve vnějším prostředí (vypalovací emaily v exteriérech), kde mají ochrannou funkci. Prodlužují zachování vlastností a vzhledu podkladu, což podstatně šetří náklady na přebarvení/přelakování, *např.* tanky na skladování ropy. [9] Tato pojiva samotná, či ve směsi nevysychavých silikonových alkydů s melaminovou pryskyřicí, jsou používána jako „coil-coatingové“ povlaky pro venkovní obklady, prefabrikované stavební panely a architektonické výrobky, kovové reklamní cedule či další aplikace vyžadující vynikající stálost ve vnějším prostředí. [9,11]

## 1.2 SIKATIVY

Autooxidační proces probíhá všeobecně u rostlinných olejů bez přísad aditiv a při pokojové teplotě velmi pomalu. Katalyzátory urychlující radikálové reakce během tohoto procesu se nazývají sikativy a jsou nedílnou součástí všech alkydových nátěrových hmot. Starším názvem, kovová mýdla, jsou označovány sikativy na bázi karboxylových kyselin a kovu. Struktura sikativu je pro jeho následnou aplikaci velmi důležitá, obecně se jedná o komplexní sloučeniny přechodných kovů. Sikativy jsou děleny dle jejich funkce do tří skupin na primární, sekundární a terciární. [39]

Primární sikativy (*např.* 2-ethylhexanoát či naftenát kobaltnatý) jsou redoxně-aktivní sloučeniny schopné jednoelektronového přechodu, čímž napomáhají aktivovat vzdušný kyslík následně reagující s allylovou C–H skupinou a dále způsobují rozklad alkylových hydroperoxidů na radikály. Nicméně jsou schopné katalyzovat i jiné vedlejší reakce v průběhu autooxidačního procesu (1,2- a 1,4-adice *aj.*). [40] Primární sikativy jsou velmi často také nazývány „surface driers“, což v češtině znamená „povrchové sikativy“. Tento název byl odvozen od mechanismu tvorby filmu, který vzniká jejich působením. Po nanesení vrstvy sikativovaného pojiva se obvykle na jejím povrchu vytvoří velmi rychle tenká vrstva vytvrzeného polymeru, která následně brání další difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru a vytvrzování tedy neprobíhá homogenně. Primární sikativy jsou nejčastěji komplexy přechodných kovů na bázi kobaltu, železa, manganu, a dalších. Díky vysoké sikativační aktivitě a nízké ceně je 2-ethylhexanoát kobaltnatý nejvíce používaným zástupcem této skupiny v průmyslu nátěrových hmot. [41]

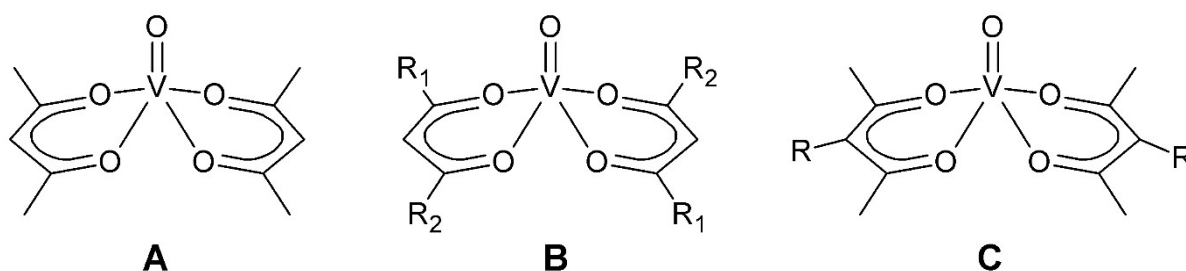
Sikativy na bázi kobaltu však mají i své nevýhody. Během skladování, a to obzvláště v případě vodouředitelných nátěrových hmot, se snižuje jeho sikativační aktivita. [42] Z ekologického hlediska je tento sikativ také nevyhovující, některé studie již prokázaly, že kobaltnaté sloučeniny jsou toxické a mohou působit jako genotoxické karcinogeny. [4,5]

Sekundární sikativy urychlují autooxidační proces pouze v případě, že jsou do systému přidávány spolu se sikativy primárními. Pojivo tak zasychá pomaleji, ale mnohem více homogenně. I když nemají žádný efekt na oxidačně-redukční procesy, zajišťují rovnoměrné prosychání spodních vrstev nátěru. Jsou to sloučeniny se strukturou Lewisových kyselin, které fungují jako kokatalyzátory primárních sikativů. Komerční sekundární sikativy obsahují karboxyláty zirkonia, bismutu a hliníku. [43]

Terciární neboli pomocné sikativy pouze pomáhají regulovat příjem kyslíku a zabraňují ztrátě aktivity primárních sikativů. Do této skupiny patří karboxyláty vápníku, zinku, lithia a draslíku. [43]

### 1.2.1 Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty

Vanadyl acetylacetonát,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , má díky svým výjimečným fyzikálně-chemickým vlastnostem velmi zajímavé účinky na biologické systémy. Ty byly již v minulosti rozsáhle studovány a využity například při léčbě diabetu. [44-46] Tento komplex je využíván jako reakční složka v široké řadě reakcí pro organické syntézy vedoucí ke vzniku koordinačních sloučenin, jako jsou například komplexy s Schiffovou bází. [47] Vanadyl acetylacetonát je také prekurzorem pro přípravu velmi tenkých vrstev obsahujících oxidy vanadu. [48-50] Vysoká afinita 2,4-pentadionátových ligandů nesoucích donorové atomy kyslíku poskytuje stabilizovaný komplex  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , v němž je možná změna oxidačního stavu vanadu a je tedy velmi často využíván jako katalyzátor. Struktura vanadyl acetylacetonátového komplexu je uvedena na obrázku 8 (A).



**Obrázek 8 Vanadylové komplexní sloučeniny.**

*A – vanadyl acetylacetonát, B – vanadylacetylacetonát s aromatickými substituenty, kde  $R_1 = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$ ,  
a  $R_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ , C – substituovaný  $\beta$ -diketonát v pozici 3 alkylovým řetězcem,  
kde  $R = -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_{13}, -\text{C}_8\text{H}_{19}$ . [60,61]*

Nejčastěji je používán při reakcích spojených s přenosem kyslíku, jako je oxidace uhlovodíků (cyklohexan, adamantan, polybutadien) [51-53], či jejich alkoholických a sirných derivátů (2-propin-1-ol, *tert*-butyldisulfid, sulfoxidy). [54-56] V polymerační chemii je již široce používán katalytický systém  $\text{VO}(\text{acac})_2/\textit{tert}$ -butylhydroperoxid umožňující epoxidace katalyzované přechodnými kovy (cyklohexenová epoxidace, epoxidace acyklických homoallylických diolů a olefinických alkoholů). [57-59]

Použití vanadylového komplexu jako sikativu pro alkydové nátěrové hmoty však bylo publikováno až v roce 2015, kdy bylo potvrzeno, že tento komplex a jeho deriváty

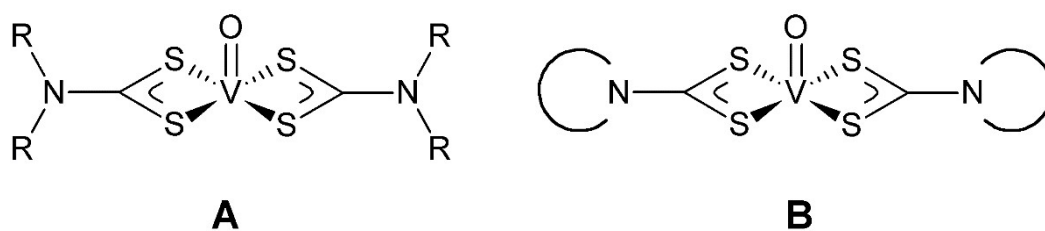
(viz obrázek 8) urychlují vytvrzování na vzduchu zasychajících pojiv, a to katalýzou autooxidačního procesu. [60]

Sikativační aktivita vanadylových komplexů s *O,O*-chelátovými ligandy (viz obrázek 8; **A**, **B**) byla studována v alkydové pryskyřici střední olejové délky modifikované sójovým olejem. Bylo prokázáno, že všechny testované komplexy vykazují vynikající sikativační aktivitu ve vybraném rozpouštědlovém pojivu. Při koncentraci 0,1 hm. % je zasychání urychlované pomocí těchto komplexů srovnatelné s používaným komerčním sikativem na bázi kobaltu. Při nižších koncentracích však sikativ na bázi kobaltu nedosahuje požadované aktivity. Optimální koncentrace pro sikativy na bázi vanadu v této práci byla stanovena na 0,03 a 0,01 hm. %. Závěrem tak vyplývá, že tyto komplexy jsou vhodné pro použití jako sikativy do nátěrových hmot na bázi oxopolymeračně zasychajících pojiv. Další vanadylové komplexy (viz obrázek 8, **C**) obsahující 2,4-pentandionáty substituované v pozici 3 dlouhými alkylovými řetězci byly testovány jako sikativy v alkydových pryskyřicích krátké, střední a dlouhé olejové délky, také modifikované sójovým olejem. Tyto vanadylové komplexy úspěšně katalyzují autooxidační proces třech různých alkydových pryskyřic, a to při mnohem nižších koncentracích, než jsou obvyklé pro komerční sikativ na bázi kobaltu. Tyto sikativy na bázi vanadu se tedy zdají být velmi dobrou náhradou toxických kobaltnatých sikativů. [60,61]

### 1.2.2 Dithiokarbamátové komplexy vanadu

Dithiokarbamátové komplexy vanadu byly připraveny již v roce 1968, kdy McCormick popsal přípravu hned několika komplexů vanadu v oxidačním stavu IV (vanadyl  $VO^{2+}$ ) s dithiokarbamáty obsahujícími dimethylové, diethylové, diisopropyllové a pyrrolidinové substituenty. [62,63] Od té doby byly dithiokarbamáty široce studovány a dnes jsou již přes 50 let používány v chemickém průmyslu pro různé aplikace. Široké použití v oblasti fungicidních a pesticidních přípravků nabízely například diethyldithiokarbamátové komplexy (DDTC) zinku a manganu (obchodní název Zineb a Maneb), popřípadě železa (Ferbam – dimethyldithiokarbamátový komplex železa) či jejich kombinace. [64] Dále jsou studovány pro specifická využití jako prekursorů pro sulfidy kovů, analytická činidla, vysokotlaká maziva, flotační činidla, antioxidanty, urychlovače vulkanizace, a v biologii jako antibakteriální, cytostatické, antifungální a imunoregulační činidla. [65] Základní struktura dithiokarbamátových komplexů je uvedena na obrázku 9.

Příprava těchto komplexů je obvykle dvoukroková a probíhá pod inertní atmosférou. Nejprve je připravena sodná sůl požadovaného dithiokarbamátu a to exotermickou reakcí sirouhlíku s primárním nebo sekundárním aminem v zásaditém prostředí. Poté je k roztoku dithiokarbamátu sodného přidán roztok přechodného kovu. Výsledné komplexy jsou obecně velmi málo rozpustné ve vodě, spíše se rozpouštějí v nepolárních organických rozpouštědlech jako chloroform, tetrachlormethan a diethylether. <sup>[69]</sup>



**Obrázek 9 Vanadyl dithiokarbamátový komplex.**

*A – dithiokarbamát s alkylovými substituenty, kde např.  $R = -C_2H_5, -C_4H_9$ ;*

*B – dithiokarbamát s arylovými substituenty, kde je dusík součástí cyklu, např.  $-C_4H_8NO, -C_3H_{10}N$ . <sup>[66-68]</sup>*

Dithiokarbamátové komplexy přechodných kovů jsou pro své zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti stále předmětem zkoumání i v dnešní době. Díky jejich snadné přípravě či silnému chelatačnímu efektu bidentátních ligandů jsou vhodné pro použití v organických syntézách jako prekurzory či katalyzátory. Právě jako katalyzátory jsou v současné době dithiokarbamátové komplexy vanadu studovány pro urychlování zasychání alkydových pryskyřic.



## 1.3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY STRUKTURÁLNÍHO VÝZKUMU

### 1.3.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je jednou z nedestruktivních experimentálních metod, kterou lze provést kvantitativní i kvalitativní analýzu studované látky. Podstatou této techniky je interakce mezi infračerveným zářením o určité vlnové délce s atakovaným vzorkem. Infračervené záření je charakterizováno vlnovými délkami ( $\lambda$ ) v rozsahu 800 nm až 0,5 mm a řadí se tak mezi viditelnou a mikrovlnnou část elektromagnetického spektra. Tyto krajní vlnové délky odpovídají energii záření 1 až 150 kJ. Vztah mezi energií elektromagnetického záření  $E$ , jeho vlnovou délkou  $\lambda$  a vlnočtem  $\tilde{\nu}$  je dán rovnicí 1.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

**Rovnice 1 Vztah pro výpočet energie elektromagnetického záření.**

*Kde  $E$  je energie záření (J),  $h$  je Planckova konstanta ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  je frekvence záření (Hz),  $c$  je rychlost světla ve vakuu ( $c = 2,99792458$  m/s),  $\lambda$  je vlnová délka (m) a  $\tilde{\nu}$  je vlnočten ( $\text{cm}^{-1}$ ).*

Nejčastěji jsou infračervená spektra interpretována jako závislost absorbance  $A$  (či transmitance  $T$ ) na vlnočtu  $\tilde{\nu}$  a to z důvodu, že je přímo úměrný energii použitého infračerveného záření. Vzhledem k širokému rozsahu vlnových délek je infračervená spektroskopie dále dělena na měření v blízké (NIR), střední (MIR) a dlouhé oblasti (FIR). Pro charakterizaci chemické sloučeniny má největší význam měření v oblasti střední ( $\tilde{\nu} = 4000\text{--}200$   $\text{cm}^{-1}$ ), kde se projevují jak charakteristické vibrace připisované vibračním jednotlivých vazeb udávaných v tabulkách, tak i vibrace v oblasti otisku palce, která je velmi specifická pro danou sloučeninu. <sup>[70]</sup>

Ke vzniku infračerveného spektra je zapotřebí splnit podmínku změny dipólového momentu. Při absorpci energie infračerveného záření musí docházet ke změně vibračních či rotačních stavů  $n$  atomové molekuly, která má poté  $3n-6$  ( $3n-5$  v případě lineární molekuly) vibračních stupňů volnosti neboli vibračních pohybů. Molekula dokáže absorbovat pouze záření o takové energii, která svou velikostí odpovídá frekvenci vibračního pohybu dané vazby. Během absorpce tedy látka přijímá energii o velikosti  $h \cdot \nu$  (viz rovnice 1). Více absorbují ty vazby, ve kterých je větší změna dipólového momentu čili mezi atomy s vysokým rozdílem elektronegativity (O–H, O–Si, O–C aj.). Sousedící atomy s malým rozdílem elektronegativity absorbují záření jen málo (C–H, C–C, S–H, a další). V infračerveném spektru jsou „neviditelné“ takové sloučeniny, které nedokáží absorbovat

infračervené záření. K těmto případům dochází především u homonukleárních biatomických molekul ( $N_2$ ). [71,72]

Infračervené spektrum měřené ve střední oblasti (MIR) ukazuje dvě základní oblasti. První je oblast charakteristických vibrací ( $4000-1200\text{ cm}^{-1}$ ), ve kterých leží absorpční pásy vibrací vybraných vazeb vždy při stejných vlnočtech nebo v úzkém intervalu vlnočtů, a to i když jsou tyto vazby v rozdílných molekulách. Tento jev zajišťuje kvalitativní analýzu vzorku, protože bylo empiricky zjištěno, že vibrace vybraných skupin v této části infračerveného spektra jsou minimálně ovlivněny výslednou strukturou molekuly. Druhou oblastí je interval nazývaný „otisk palce“ ( $1200-400\text{ cm}^{-1}$ ). Zde jsou posuny absorpčních pásů sledovaných vibrací ovlivněny strukturou celé molekuly, ve které jsou obsaženy. Tento efekt je pro řadu sloučenin zcela specifický a také přispívá ke kvalitativní charakterizaci vzorku. [71,72]

Pokud se zaměříme přímo na vibrace, existují dva základní typy - valenční a deformační vibrace. Při vibraci valenční, ať už symetrické nebo antisymetrické, dochází pouze ke změně mezijaderné vzdálenosti. Všechny ostatní typy vibrací, kdy dochází i ke změnám vazebných úhlů, se nazývají deformační. Existují dva typy deformačních vibrací - rovinné (nůžkové a kyvadlové) a mimorovinné (vějířové a kroutivé). Frekvence deformačních vibrací sledované vazby je vždy nižší než valenční vibrace na té samé skupině. Zatímco u valenční vibrace dochází k energeticky více náročnému natažení vazby, při deformační vibraci dochází pouze k jejímu ohnutí. Z tohoto důvodu valenční vibrace sledujeme při vyšších vlnočtech a deformační vibrace při vlnočtech nižších. [71]

Infračervenou spektroskopií lze měřit vzorky plynné, kapalně i pevné. Základní používanou technikou je transmisní měření, kdy generované záření prochází přímo studovanou látkou. To vyžaduje použití kyvet z vhodných optických materiálů (NaCl, KBr, a další). Jinou metodou, která patří mezi reflexní techniky infračervené spektroskopie, je měření zeslabené totální reflexe (ATR – attenuated total reflectance). Podstatou metody ATR je průchod paprsku diamantovým krystalem, kde dochází k totální vnitřní reflexi záření. Při tomto jevu dochází na rozhraní krystal/vzorek k prostupu tzv. evanescentní vlny. Její intenzita v závislosti na vzdálenosti od rozhraní (řádově  $\mu\text{m}$ ) klesá exponenciálně. Výsledkem měření je absorpční spektrum dané látky. Tato technika je zejména vhodná pro vzorky, co nelze měřit standardními technikami (viskózní vzorky, gely, polymerní vrstvy, pojiva, pasty, práškové vzorky, a další). [73-75]

Velice často se setkáváme s pojmem Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Jedná se o techniku měření, kdy je měřen interferogram modulovaného svazku infračerveného záření po průchodu měřeným vzorkem. Výsledné infračervené spektrum je výsledkem matematické operace zvané Fourierova transformace. Tato metoda měření infračervených spekter má mnoho výhod, z nichž asi největší je možnost měření silně absorbujících vzorků, a to díky tomu, že na měřený vzorek dopadá celý svazek záření.

### 1.3.2 Elektronová paramagnetická resonance (EPR)

Vhodnou metodou použitou pro charakterizaci nově připravených komplexů byla elektronová paramagnetická resonance (EPR). Tato metoda umožňuje jednoznačně prokázat přítomnost nepárových elektronů jak v paramagnetických iontech přechodných kovů, tak v organických radikálech a radikálových iontech. Již od roku 1944, kdy J. K. Zavojskij provedl první experiment, je elektronová paramagnetická resonance stále nejefektivnější metodou pro detekci částic s jedním nebo více nepárovými elektrony, *tzv.* paramagnetických látek. [76,77]

Struktura těchto látek je velmi rozmanitá, mohou to být ionty s částečně obsazenými vnitřními elektronovými hladinami, *např.* ionty přechodných kovů nebo kovů vzácných zemin ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ), všechny atomy, molekuly a radikály s lichým počtem elektronů (anorganické radikály, stabilní organické radiály a aromatické iontové radikály, volné radikály  $\text{RO}_2\cdot$  a  $\text{RO}\cdot$  stabilizované v ligandovém poli sloučením přechodných kovů – Ti, Co, Ni, Mn – při oxidačně-redukčních reakcích s peroxidy, volné radikály vznikající při vysokých teplotách při hoření, explozích a při pyrolýze, biradikály a tripletové stavy, volné radikály makromolekul vznikajících při radikálové polymerizaci, degradaci, mechanickým namáháním a ozáření, volné radikály v živé tkáni a v biologických materiálech), molekuly se sudým počtem elektronů, které však nejsou spinově spárované, kovy a polovodiče obsahující vodivostní elektrony. Pomocí vysoce energetického ionizačního záření (*např.* rentgenové záření,  $\gamma$ -záření), může být také paramagnetismus u vybraných látek vyvolán uměle, a to ozařováním, kdy vzniklé částice obsahují nestabilní radikály. [78,79]

Principem EPR spektroskopie je absorpce mikrovlnného záření systémy s nenulovým spinem v silném magnetickém poli. Rozsah vlnových délek mikrovlnného záření odpovídá 1 mm až 1 m (frekvence 300 MHz – 300 GHz), přičemž nejčastěji probíhá měření v *tzv.* X-pásmu (frekvence  $\sim 9,5$  GHz, magnetická indukce  $\sim 0,35$  T). Měření obvykle probíhá při konstantní frekvenci a magnetická indukce se plynule mění až do bodu, kdy je dosaženo

resonance. Měřené vzorky mohou mít jak pevné, tak kapalné skupenství a lze je charakterizovat kvalitativně i kvantitativně. Nejčastěji se jako standard používá *N,N*-difenylnitroxyl-pikrylhydrazilový radikál (DPPH), který je zároveň polohovým i koncentračním standardem. Využívaným polohovým standardem je i rubín. [80-82]

Výhodou EPR spektroskopie je bezesporu její velká citlivost, přístroj dokáže zachytit paramagnetické částice při koncentraci až  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>. [83] V experimentální části byla EPR spektroskopie použita pro potvrzení vzniku vanadylových komplexů připravených reakcí oxidu vanadičného se sulfonovými kyselinami.

### 1.3.3 Rentgenová strukturní analýza (RTG)

Rentgenová strukturní analýza je nedestruktivní instrumentální metoda, pomocí které lze studovat strukturu pevných látek. Pomocí tzv. rentgenové práškové difrakce lze charakterizovat pevné látky s polykrystalickou strukturou (práškové látky). Mnohem přesnější údaje o reálné struktuře pevné látky poskytuje monokrystalová rentgenová strukturní analýza (*z angl. single crystal X-ray structure analysis*), která byla použita pro charakterizaci nově připravených komplexů v této práci. [84]

V případě rentgenové strukturní analýzy zabývající se studiem monokrystalických látek, dochází k dopadu monochromatického záření o známé vlnové délce na studovaný krystal. Atomy krystalických látek jsou uspořádány do tzv. krystalových mřížek, které jsou charakteristické pro studovanou látku. Velmi zjednodušeně, po dopadu monochromatického záření na elektrony v krystalové mřížce dochází k pružnému rozptylu těchto paprsků, tedy k tzv. difrakci. Pokud jsou splněny podmínky dané Braggovým zákonem, dochází pak k následné interferenci některých paprsků. Výsledkem měření je difrakční obraz. Pomocí RTG analýzy tak můžeme určit krystalovou strukturu, typ krystalické mřížky, pozice jednotlivých atomů a vazeb, typy vazeb, vazebné úhly a chemické složení krystalové buňky. [85,86]

### 1.3.4 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Principem této analytické metody je ionizace studovaných látek za vzniku ionizovaných molekul (molekulové ionty), které se během tohoto procesu mohou dále rozpadat na tzv. fragmenty. Molekulové ionty i fragmenty mohou mít kladný i záporný náboj, fragmenty však mohou být i bez náboje. Všechny tyto částice jsou unášeny do hmotnostního analyzátoru

(*např.* spektrofotometry s jednoduchou nebo dvojitou fokusací, kvadrupólové analyzátoři *aj.*), kde jsou separovány dle svých hmotností ( $m$ ) v závislosti na svém náboji ( $z$ ), tedy dle své tzv. efektivní hmotnosti ( $m/z$ ).<sup>[87]</sup>

Reprodukovatelné zastoupení jednotlivých iontů zajišťuje iontový zdroj, kterým je také určen typ ionizace studovaných látek. Typ iontového zdroje je nejčastěji volen podle skupenství vzorku. Zatímco pro tuhé vzorky, kdy jsou ionty měřeny v plynném stavu, je využívána *např.* desorpční chemická ionizace či ionizace laserem, kapalné látky jsou ionizovány nejčastěji elektrosprejem, termosprejem nebo chemickou ionizací při atmosférickém tlaku. V případě vzorků v plynném stavu se může jednat o ionizaci elektronovou (EI, tvrdá ionizace), chemickou a ionizací polem. V rámci této disertační práce byly připravené komplexy pro hmotnostní analýzu rozpuštěny ve vodě a pro jejich ionizaci byl využit elektrosprej (ESI-MS). Při měření termogravimetrie byl dále využit hmotnostní analyzátor pro charakterizaci uvolněných zplodin a plynné vzorky byly ionizovány pomocí elektronové ionizace (EI-MS).<sup>[87-89]</sup>

Hmotnostní spektrometrie je sice destruktivní metodou, ale také metodou s vysokou citlivostí měření (detekce vzorku v množství  $10^{-12}$  g), při kterém je spotřebováno minimální množství studovaného vzorku. Výsledkem měření je graf závislosti intenzity molekulových iontů a jejich fragmentů, ať už relativní nebo absolutní, na jejich efektivní hmotnosti ( $m/z$ ).<sup>[87,89]</sup>

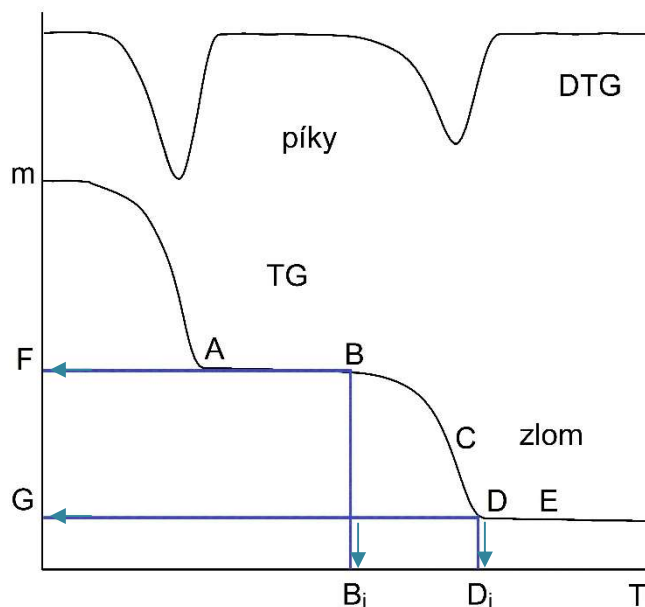
### 1.3.5 Termogravimetrické metody (TG, TG-GCMS)

Termogravimetrie (TG) je jednou ze základních metod termické analýzy. Termogravimetrická křivka, která je výsledkem měření, značí závislost úbytku hmotnosti vzorku na teplotě, popřípadě čase. Pokud křivka nevykazuje zřetelné změny, je vhodné využít derivačního záznamu křivky (viz obrázek 10, **TG, DTG**).<sup>[90,91]</sup>

Důležitými parametry odečítanými z termogravimetrické křivky jsou dílčí hmotnostní úbytky, ze kterých lze nepřímo určit molekulovou hmotnost látky před jejím rozpadem. Dalším takovýmto parametrem je tzv. extrapolovaná teplota, při které hmotnost vzorku začíná klesat. Její odečtení však závisí na dobře rozlišených platech (teplotní intervaly, ve kterých je změna hmotnosti vzorku zanedbatelná).<sup>[90,92]</sup>

Z derivačního záznamu gravimetrické křivky můžeme přesněji odečítat začátky a konce exotermních i endotermních dějů zapříčiněných rozkladem látky. Dále tato křivka slouží k rozlišení počtu kroků termického rozpadu a přesnějšímu stanovení počtu dílčích úbytků

zahrnutých v jednotlivých krocích. První derivace termogravimetrické křivky tedy slouží k přesnému odečtení změny jejího tvaru z konkávní na konvexní, neboli *tzv.* inflexního bodu, který je vrcholem píku v derivačním záznamu a značí největší rychlost změny hmotnosti na termogravimetrické křivce. <sup>[92,93]</sup>



**Obrázek 10 Porovnání křivek DTG a TG,**  
*na TG křivce je popsán zlom, BCD – schod, B – počátek schodu, C – inflexní bod, D – konec schodu, B<sub>i</sub> – počáteční teplota, D<sub>i</sub> – konečná teplota, B<sub>i</sub>D<sub>i</sub> – reakční interval, FG – výška schodu, AB – přední základní čára, DE – zadní základní čára. <sup>[90]</sup>*

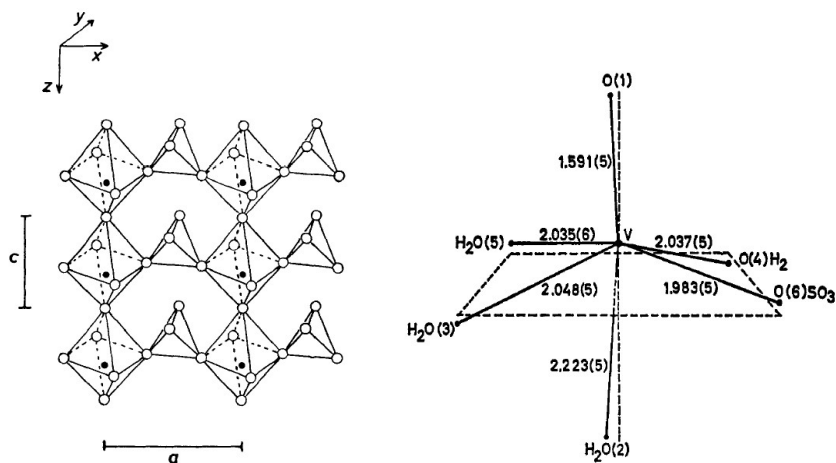
Termogravimetrická analýza s analýzou uvolněných plynů je klasickou termogravimetrickou metodou, při které je možné pomocí hmotnostního spektrometru charakterizovat dílčí děje v průběhu zahřívání z pohledu rozkladu vzorku. Během záhřevu studovaného materiálu dochází k mnoha chemickým i fyzikálním změnám, například k tání vzorku, jeho rozkladu, k chemické reakci, dehydrataci, či jinému fázovému přechodu. Díky těmto specifickým změnám vzorku, při kterých se do atmosféry uvolňují plynné látky, můžeme pomocí hmotnostní analýzy lépe charakterizovat termickou stabilitu studovaných látek. Principem této metody je tedy záhřev vzorku v definované atmosféře (dusík, argon), která je dynamická. Nastavením průtoku plynu jsou unášeny plynné produkty v průběhu termického rozkladu pomocí *tzv.* transferliny do hmotnostního spektrometru. Zde jsou tyto plynné látky ionizovány například elektronovým paprskem (EI). Průchodem kvadrupólovým analyzátozem dochází k separaci vzniklých iontů na základě jejich efektivní hmotnosti, což je poměr hmotnosti iontu a jeho náboje –  $m/z$ . Výsledkem tohoto kombinovaného měření je tedy termogravimetrická křivka a chromatogram.

### 1.3.5.1 Termická studie síranu vanadylu

Síran vanadylu za určitých podmínek váže variabilní počet molekul vody, jak ve své práci shrnul R. Schneider a spol. Dle literatury je molekula síranu vanadylu za standardních podmínek nejstabilnější jako bezvodá, se třemi a s pěti molekulami vody. [94-96]

Síran vanadylu krystalizuje volně z vodného roztoku jako pentahydrát s obecným složením  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , znázorněném na obrázku 11. Krystaly jsou buď ploché, nebo rostlé do hranolů modré barvy. Centrální atom vanadu je obklopen šesti atomy kyslíku oktaedrické koordinace. Monodentátní síranová skupina též koordinovaná přes atom kyslíku zaujímá *cis*-konfiguraci k vanadylové skupině  $\text{V}=\text{O}$ . K této skupině jsou také v ekvatoriální rovině hydrátově navázány tři molekuly vody. Pátá molekula vody je volně přítomna u každé této asymetrické krystalové jednotky, nebo může být navázána vodíkovou vazbou k jednomu atomu kyslíku. V roztoku tento hydrát velmi rychle disociuje. [97-99]

Existují dva typy neutrálního síranu vanadylu – nerozpustný ve vodě či horkých zředěných kyselinách ( $\beta\text{-VOSO}_4$ , orthorhombický) a zcela rozpustný ve vodě ( $\alpha\text{-VOSO}_4$ , tetragonální). Struktura  $\alpha\text{-VOSO}_4$  zahrnuje oktaedr  $\text{VO}_6$ , jehož čtyři atomy kyslíku jsou sdíleny s dalšími dvěma oktaedry, které jsou umístěny paralelně k ose *c*. Dva kyslíky v ekvatoriální rovině jsou sdíleny s tetraedry  $\text{SO}_4$ , které vytvářejí síť oktaedrů  $\text{VO}_6$ , viz obrázek 11. [95,100]



**Obrázek 11** Struktura a interatomární vzdálenosti  $\text{VOSO}_4$ .

A – struktura  $\alpha\text{-VOSO}_4$  v rovině  $010$  ukazující oktaedrické řetězce  $\text{VO}_6$  síťované tetraedry  $\text{SO}_4$ ,  
 B – interatomární vzdálenosti (Å) vnitřní koordinační sféry stabilní formy  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . [97,100]

N.S. Youssef a spol. provedl ve své práci termickou studii monohydrátu síranu vanadylu od firmy B.D.H. [94] Výsledky měření však ukázaly, že na jednu molekulu síranu

vanadylu jsou většinou přítomny čtyři hydrátově vázané molekuly vody. Teoretický termický rozpad síranu vanadylu je naznačen v následujícím schématu 2.

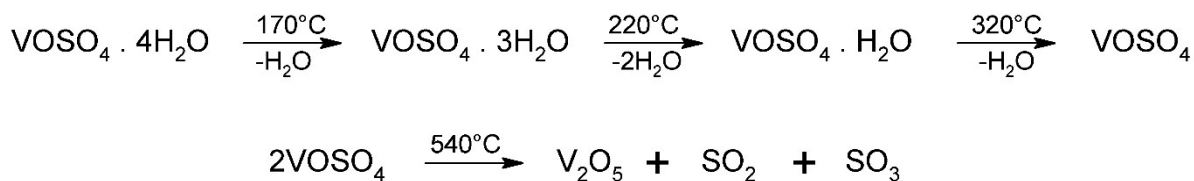


Schéma 2 Průběh termického rozkladu síranu vanadylu. <sup>[94]</sup>

## 1.4 AUTOOXIDAČNÍ PROCES

Alkydové pryskyřice jsou vysoce viskózní kapalné látky žlutohnědé barvy, jejichž vytvrzování zahrnuje fyzikální i chemické děje. Nejprve dochází k odpaření všech těkavých látek, většinou aromatických či bezaromatických rozpouštědel. V této fázi u rozpouštědlových alkydů dochází k přibližování částic polymeru a mění se jeho mechanické vlastnosti. Vysokosušivová alkydová pojiva obsahují pouze velmi malou část těkavých látek a fyzikální zasychání je tedy významně neovlivňuje. Chemické vytvrzování alkydových pryskyřic probíhá autooxidačním procesem s radikálovým mechanismem (viz schéma 3). <sup>[101]</sup>

Alkydové pryskyřice jsou velmi komplexní systémy. Mechanismus autooxidačního procesu byl studován na mnoha modelových systémech (methyl oleát, ethyl linoleát, methyl linoleát, methyl ricinoát, 3,6-nonadien, 2,5-heptadien *atd.*) <sup>[102,103]</sup> pomocí různých experimentálních metod (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, nukleární magnetická resonance, Ramanova spektroskopie, rozměrově vylučovací chromatografie, hmotnostní spektrometrie a další). <sup>[104,105]</sup> Chemické reakce probíhající radikálovým mechanismem jsou tak ovlivněny nejen vnějšími podmínkami, ale také polaritou systému, včetně jeho složení samotného. Existují studie, které potvrzují, že chemické vytvrzování alkydových pryskyřic během autooxidace neprobíhá rovnoměrně v celém objemu vrstvy. <sup>[106,107]</sup> Na schématu 3 jsou uvedeny pouze základní děje, které mohou během autooxidačního procesu nastat mezi jednotlivými komponentami.

Po smíchání alkydu se sikativem po určité době (indukční perioda) nastává iniciační fáze, při které dochází k tvorbě hydroperoxidu potřebného k zahájení radikálové reakce. Všechny nenasycené rostlinné oleje, v našem případě mastné kyseliny, časem podléhají oxidaci. Jak je naznačeno ve schématu 3, během propagační fáze dochází k odtržení



vodíkového radikálu z bis-allylové skupiny na  $\alpha$ -uhlíku mezi izolovanými dvojnými vazbami v *cis*-konfiguraci na řetězcích esterů mastných kyselin. [2,108]

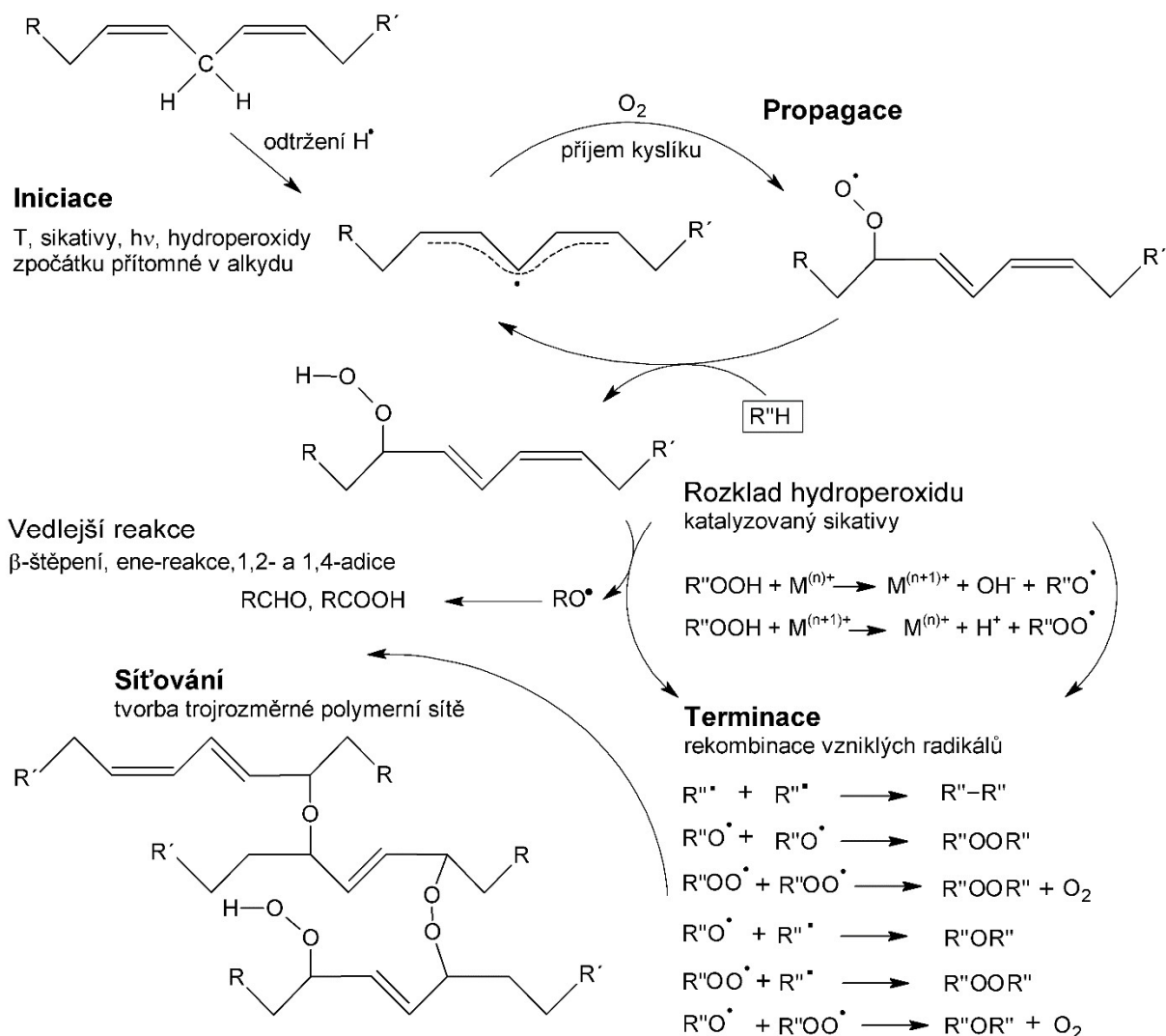


Schéma 3 Zjednodušené schéma autooxidačního procesu.

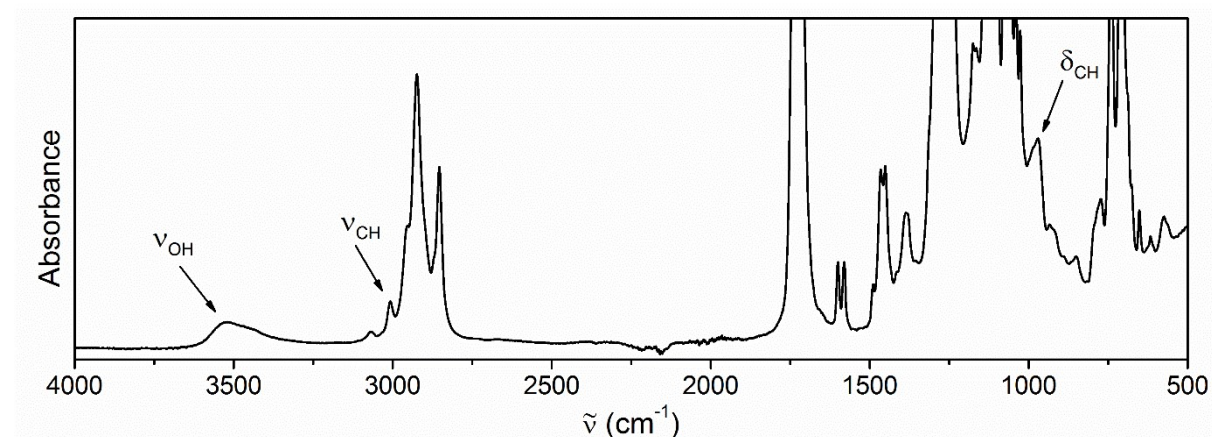
Reakcí vzniklého radikálu se vzdušným kyslíkem vznikají alkylové hydroperoxydy a uspořádání dvojných vazeb se změní na energeticky nejméně náročný konjugovaný systém. Rozpad vzniklých hydroperoxidů je dále urychlován působením sikativů pomocí oxidačně-redukčního děje, při kterém vznikají alkoxylové a peroxylové radikály. V terminační fázi dochází k rekombinaci všech vzniklých radikálů za tvorby trojrozměrné polymerní sítě, ve které jsou řetězce mastných kyselin spojené etherovými a peroxidovými můstky, nebo jen vazbou uhlík-uhlík. [2,108]

Rychlost i průběh autooxidačních reakcí závisí na počtu a umístění dvojných vazeb. Během tohoto radikálového procesu probíhá také celá řada vedlejších reakcí. Alkoxylové radikály vzniklé rozkladem hydroperoxidů často podléhají  $\beta$ -štěpení za uvolnění

nízkomolekulárních produktů obsahujících kyslík (aldehydy, ketony, CO<sub>2</sub> aj.). Kobaltnatý sikařiv nerozkládá pouze hydroperoxydy, ale může excitací vzdušného kyslíku vytvářet tzv. kyslík v singletovém stavu. Ten je velmi reaktivní a způsobuje řadu vedlejších reakcí na dvojných vazbách během autooxidačního procesu (1,2-adice, 1,4-adice, a další).<sup>[40]</sup>

### 1.4.1 Autooxidační proces z pohledu infračervené spektroskopie

Řetězec alkydové pryskyřice má ve své struktuře velké množství vazeb splňujících podmínku změny dipólového momentu. Výsledné infračervené spektrum je tedy členité a z důvodu absorpce některých vazeb při velice blízkých vlnóčtech se nelze vyhnout překryvu sousedních pásů, viz obrázek 12.



Obrázek 12 Infračervené spektrum alkydové pryskyřice S471

První základní oblastí, která byla v infračervených spektrech alkydových pryskyřic sledována, je interval 3025–2990 cm<sup>-1</sup>, ve kterém absorbují infračervené záření valenční vibrace *cis*-C=C-H skupiny. Jedná se o pás malé intenzity s vrcholem při 3008 cm<sup>-1</sup>, a jeho intenzita se vlivem síťujících reakcí snižuje. Tento pás se překrývá se sousedními pásy s velkou intenzitou, které jsou charakteristické pro valenční vibrace methylových a methylenových skupin. Charakteristické vibrace jsou specifické, můžeme je tedy nalézt v tabulkách. V literatuře jsou do určité míry popisovány jako individuální a nezávislé na struktuře molekuly. V infračerveném spektru se však často objevují tzv. vibrační interakce. Jedná se o jev, kdy dochází k resonanci ekvivalentních vazeb, jako jsou například dvě vazby C-H v methylenové skupině -CH<sub>2</sub>- a tři vazby C-H v methylové skupině -CH<sub>3</sub>. Asymetrické vibrace té dané skupiny se projevují vždy při vyšších vlnóčtech než vibrace symetrické [ $\nu_a(-CH_3) \sim 2975\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(-CH_3) \sim 2885\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a(-CH_2-) \sim 2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(-CH_2-) \sim 2870\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ ].<sup>[109]</sup>

V druhé oblasti, 998–957  $\text{cm}^{-1}$ , byl zaznamenáván pás s vrcholem při 989  $\text{cm}^{-1}$ , který je charakteristický pro deformační vějířové vibrace *cis-trans*-C=C–H skupiny na konjugovaném systému dvojných vazeb. Tento pás se v průběhu síťujících reakcí zvyšuje, což je způsobeno vznikem hydroperoxidů během iniciační fáze. V průběhu autooxidačního procesu jeho intenzita po nějaké době zase klesá vlivem vedlejších reakcí, které jsou na konjugovaném systému dvojných vazeb díky radikálovému mechanismu běžné. V této oblasti infračerveného spektra můžeme také najít deformační vějířové vibrace *trans-trans*-C=C–H skupin na konjugovaných vazbách (987  $\text{cm}^{-1}$ ), či izolované deformační vějířové vibrace *trans*-C=C–H skupin (970  $\text{cm}^{-1}$ ). [104,110]

Třetí oblastí, která byla během měření sledována, byl velmi široký pás v intervalu 3650–3125  $\text{cm}^{-1}$ , který je charakteristický pro valenční vibrace –O–H skupiny. Využití tohoto pásu pro charakterizaci autooxidačního procesu je nejsložitější, a to hned z několika důvodů. Teoretickým předpokladem, proč sledovat tento pás, je tvorba hydroperoxidů v iniciační fázi autooxidačního procesu. Vazba O–O–H je tzv. volně vázaná, což znamená, že na ní nemají vliv jiné vazebné interakce a absorbuje infračervené záření v oblasti 3451–3600  $\text{cm}^{-1}$ . V průběhu autooxidačního procesu však vzniká nebo je přítomna řada chemických sloučenin obsahujících ve své struktuře také O–H vazbu, může jí být např. voda, karboxylové kyseliny, alkoholy aj. Velký vliv na posun pásu valenční vibrace O–H vazby má také vodíková vazba, která se může projevit jako intramolekulární (v rámci molekuly) nebo intermolekulární (tvoří dimery, oligomery, polymery). Vznik vodíkové vazby má za následek prodloužení kovalentní O–H vazby, vazba nadále vibruje s menší energií a dochází tedy k posunu pásu k nižším vlnočtům. Příkladem nízkomolekulární látky, která může být přítomna během autooxidačního procesu, je methanol. Volně vázaná hydroxylová skupina methanolu absorbuje infračervené záření při 3640  $\text{cm}^{-1}$ , zatímco intermolekulárně vázaná hydroxylová skupina se v infračerveném spektru projeví při 3300  $\text{cm}^{-1}$ . [87,104,110]

## 2 CÍLE PRÁCE

- Vypracovat literární rešerši na téma modifikovaných alkydových pryskyřic a sikativů na bázi vanadu.
- Na základě informací získaných z rešerše syntetizovat nové vanadylové sikativy a charakterizovat je vhodnými analytickými a spektroskopickými metodami.
- Otestovat jejich sikativační aktivitu v různých typech modifikovaných alkydových pryskyřic.
- Stanovit kinetické parametry autooxidačního procesu v průběhu zasychání jednotlivých typů alkydových pryskyřic v různých vrstvách nátěru pomocí infračervené spektroskopie s technikou ATR.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Pro syntézu nově připravených sikačivů, jejich charakterizaci a testování sikačivační aktivity byly použity následující chemikálie.

2-ethyl-1-hexylamin, $C_8H_{19}N$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), 98 %
2-ethylhexanoát kobaltnatý, $C_{16}H_{30}O_4Co$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), 65% roztok v lakovém benzínu
2-naftalensulfonová kyselina monohydrát, $C_{10}H_8O_3S$	Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific)
3-methoxy-1-butanol, $C_5H_{12}O_2$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), 99 %
4-hydroxybenzensulfonová kyselina, $C_6H_6SO_4$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), 65% (hm.) roztok ve vodě
5-sulfosalicylová kyselina dihydrát, $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), pro syntézu
aceton, $C_3H_6O$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 56-57\text{ }^\circ C$
acetonitril, $C_2H_3N$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 81\text{ }^\circ C$
dearomatizovaný benzín	Severochema
benzensulfonová kyselina, $C_6H_6O_3S$	ACROS Organics (Thermo Fisher Scientific) 90 %, technická
destilovaná voda, $H_2O$	ze zásob katedry
diethylether, $C_4H_{10}O$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 39\text{ }^\circ C$
dihexylamin, $C_{12}H_{27}N$	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), pro syntézu
dichlormethan, $CH_2Cl_2$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 40\text{ }^\circ C$
dimethylsulfoxid, $C_2H_6OS$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 189\text{ }^\circ C$
ethanol, $C_2H_6O$	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 78\text{ }^\circ C$

ethansulfonová kyselina, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	ACROS Organics (Thermo Fisher Scientific), 95%
ethylmethyleketon, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Lach-Ner, s.r.o., ≥ 98 %, $T_v = 79\text{ }^\circ\text{C}$
hydroxid sodný, NaOH	PENTA s.r.o., p.a.
methanol, CH <sub>4</sub> O	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 64\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$
methansulfonová kyselina, CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	Fluka Chemika, ≥ 98 %, technická
morfolin, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), pro syntézu
<i>n</i> -hexan, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 68\text{--}69\text{ }^\circ\text{C}$
oxid vanadičný, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), ≥ 98 %
<i>p</i> -toluensulfonová kyselina monohydrát, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S · H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), ≥ 98 %
peroxid vodíku, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PENTA s.r.o., p.a., 30 %
piperidin, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	Sigma-Aldrich spol. s.r.o. (MERCK), pro syntézu
síran vanadylu hydrát, VOSO <sub>4</sub> · <i>x</i> H <sub>2</sub> O	ACROS Organics (Thermo Fisher Scientific), 17–23 % V
sirouhlík, CS <sub>2</sub>	Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific), 99,9%, $T_v = 46\text{ }^\circ\text{C}$
tetrahydrofuran, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 65\text{--}67\text{ }^\circ\text{C}$
toluen, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	PENTA s.r.o., p.a., $T_v = 111\text{ }^\circ\text{C}$

### 3.1.1 Charakteristika komerčních alkydových pryskyřic

Uvedené parametry charakterizující jednotlivé alkydové pryskyřice byly získány z bezpečnostních listů výrobce. Alkydové pryskyřice s označením CHS-ALKYD jsou dodávány firmou Spolchemie, a.s., zatímco alkydové pryskyřice, které ve svém názvu obsahují NEBORES, jsou dodávány firmou Safic-Alcan Česko, s.r.o. Stanovení sušiny a zasychání alkydových pryskyřic bez přídavku sikativů byly získány praktickými zkouškami provedenými na pracovišti Univerzity Pardubice (viz tabulka 2 a 3).

#### CHS-ALKYD S 471 X 60 (S471)

Jedná se o přibližně 60% roztok středně dlouhé vysychavé alkydové pryskyřice modifikované sójovým olejem v xylenu. Tento systém je ředitelný lakovým benzínem, xylenem, toluenem, ketony a estery, je mísitelný se středními a dlouhými alkydy. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 47 % a číslo kyselosti je maximálně 6 mg KOH/g.

#### CHS-ALKYD S 622 N 60 (S622)

Na vzduchu zasychající alkydová pryskyřice tvořená polyesterem z pentaerythritolu a ftalové kyseliny modifikovaným ze 62 % mastnými kyselinami sójového oleje, dodávána jako středně viskózní 60% roztok v dearomatizovaném lakovém benzínu. Vykazuje rozpustnost v xylenu, toluenu, butylacetátu, lakovém benzínu a je mísitelná s alkydovými pryskyřicemi s dlouhou olejovou délkou (pouze omezeně), maleinovými pryskyřicemi a aminopryskyřicemi. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 62 % a číslo kyselosti je maximálně 7 mg KOH/g.

#### NEBORES® SP 262-50 (SP262)

Na vzduchu zasychající alkydová pryskyřice na bázi sójového oleje, esterifikována pentaerythritolem, obsahující suroviny z obnovitelných zdrojů. Tento alkyd je dodáván jako 50% roztok v lakovém benzínu a je zcela ředitelný lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a omezeně butanolem. Dále je dobře mísitelný s dlouhými a středními alkydy, omezeně s lněným olejem a nemísitelný s krátkými alkydovými pryskyřicemi. Obsah ftalanhydridu 26 % i olejová délka 50 % jsou udávány přibližně, a číslo kyselosti je maximálně 6 mg KOH/g.

#### NEBORES® SP 252-70 D MV (SP252)

Tato alkydová pryskyřice také patří do skupiny na vzduchu zasychajících nátěrových hmot, je na bázi sójového oleje a esterifikována pentaerythritolem. Obsahuje zhruba 43 % surovin z obnovitelných zdrojů a je dodávána jako 70% roztok v lakovém benzínu. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 63 %, obsah ftalanhydridu 25 % a číslo kyselosti je maximálně 9 mg KOH/g. Alkyd **SP252** je zcela ředitelný lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a omezeně butanolem. Dále je zcela mísitelný s lněným olejem a dlouhými alkydovými pryskyřicemi, omezeně mísitelný se středními alkydy

a nemísitelný s alkydy krátkými. Výrobce také udává, že tento typ pojiva může být použit pro výrobu dekorativních barev, antikoročních nátěrů, barev na strukturovanou ocel či pro nástěnné exteriérové barvy.

#### CHS-ALKYD TI 870 (**TI870**)

Na vzduchu schnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi mastných kyselin talového oleje (TOFA). Olejová délka tohoto alkydu je 87 %, číslo kyselosti maximálně 8 mg KOH/g a je dodáván s obsahem netěkavých látek 97–100 %. Vykazuje nízké žloutnutí a vysoký obsah bio složky. Výrobce také udává, že tento typ pojiva může být použit pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a lazury. Pro nátěry kovů, jako pojivo pro tiskové barvy a pigmentové pasty.

#### CHS-ALKYD TRI 841 (**TRI841**)

Na vzduchu rychleschnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi mastných kyselin talového oleje (TOFA) a dehydratovaného ricinového oleje (DCO). Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 84 %, číslo kyselosti je maximálně 10 mg KOH/g a je dodáván s obsahem netěkavých látek 97–100 %. Výrobce udává, že alkyd **TRI841** vykazuje nízké žloutnutí a dobrou venkovní stálost. Vhodné použití pro lazury na dřevo, impregnace a vrchní nátěry, pro antikoroční nátěry, elastické emaily, ochranné nátěry dřeva a kovu, reaktivní rozpouštědlo pro dlouhé alkydy, pojivo pro tiskové barvy a pro pigmentové pasty.

#### CHS-ALKYD S 830 (**S830**)

Na vzduchu schnoucí bezrozpouštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi sójového oleje. Vykazuje nízké žloutnutí a velmi dobré zasychání, je flexibilní a má zlepšenou UV stabilitu. Vhodné použití pro ekonomické nátěrové hmoty na dřevo, především pro laky a lazury v interiéru i exteriéru a jako reaktivní rozpouštědlo pro nátěrové hmoty s nízkým obsahem VOC. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 83 % a číslo kyselosti je maximálně 10 mg KOH/g. Výrobce udává, že tento alkyd dobře zasychá ve vrstvě, má dobré rozlivové vlastnosti a je dobře roztíratelný.



### CHS-ALKYD LM 920 (LM920)

Na vzduchu schnoucí bezrozpuštědlová alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky (92 %) modifikovaná mastnými kyselinami bohatými na kyselinu linolovou. Tato alkydová pryskyřice s velkým obsahem bio složky je dodávána s obsahem netěkavé složky 97–100 % a číslo kyselosti je maximálně 8 mg KOH/g. Výrobce udává, že je tato pryskyřice vysoce flexibilní, má vysokou odolnost vůči UV a hydrofobitu a je optimální pro venkovní použití.

### NEBORES® FP 07-90 D (FP07)

Na vzduchu zasychající vysokosušivá alkydová pryskyřice na bázi rostlinných olejů obsahující obnovitelné suroviny (zhruba 59 %), dodávaná jako 90% roztok v Shellsol D60 (bezaromátové uhlovodíkové rozpouštědlo - Aliphatic Mineral Spirits). Je zcela ředitelná lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a velmi omezeně butanolem. Alkyd **FP07** je dobře mísitelný s lněným olejem a dlouhými alkydovými pryskyřicemi, omezeně se středními alkydy a nemísitelný s krátkými alkydy. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 68 %, obsah ftalanhydridu 7 % a číslo kyselosti je maximálně 9 mg KOH/g. Výrobce udává, že tento alkyd má výborné rozlivové vlastnosti a je dobře roztíratelný.

### NEBORES® SP 00-100 (SP00)

Na vzduchu zasychající alkydová pryskyřice s dlouhou olejovou délkou na bázi rostlinných olejů, esterifikovaná pentaerythritolem, obsahující obnovitelné suroviny (okolo 79 %). Tato pryskyřice je dodávaná jako 100% (high-solid) a je zcela ředitelná lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a velmi omezeně butanolem. Zároveň je dobře mísitelná s lněným olejem a dlouhými alkydovými pryskyřicemi, omezeně se středními alkydy a nemísitelná s krátkými alkydy. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 80 % a číslo kyselosti je maximálně 15 mg KOH/g. Výrobce udává, že tento alkyd dobře zasychá ve vrstvě, má dobré rozlivové vlastnosti a je dobře roztíratelný.

### NEBORES® SPU 15-58 D (SPU15)

Urethan-modifikovaná alkydová pryskyřice obsahující přibližně 15 % ftalanhydridu a obsah oleje v tomto polymeru je přibližně 60 % (olejová délka). Tato alkydová pryskyřice je dodávána jako 58% roztok v Shellsol D-40 (bezaromátové rozpouštědlo - Aliphatic Mineral

Spirits). Urethan-modifikovaný alkyd je zcela ředitelný lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a neředitelný butanolem. Dále je zcela mísitelný s dlouhými a středními alkydy, nemísitelný s krátkými alkydy, melaminovými, nitrocelulóзовými a epoxidovými pryskyřicemi. Číslo kyselosti tohoto alkydu je maximálně 2 mg KOH/g. Výrobce udává, že tento alkyd zasychá velmi rychle, má velmi dobré vlastnosti ovlivňující hloubkové prosychání polymerní vrstvy, vysokou tvrdost, odolnost vůči otěru, má nízký zápach a obsahuje pouze bezaromátová ředidla.

#### NEBORES® SPS 15-60 D (SPS15)

Silikon-modifikovaná alkydová pryskyřice na bázi mastných kyselin bohatých na kyselinu linolovou, dodávaná jako 60% roztok v dearomatizovaném lakovém benzínu. Je zcela ředitelná lakovým benzínem, xylenem, methylethylketonem, butylacetátem a velmi omezeně butanolem. Také je dobře mísitelná s dlouhými alkydy, omezeně se středními alkydy a nemísitelná s alkydy krátkými. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 50 %, obsah ftalanhydridu 15 %, číslo kyselosti je maximálně 10 mg KOH/g a obsah silikonu je udáván přibližně 30 %. Tato modifikovaná alkydová pryskyřice je dodávána jako 60% roztok v dearomatizovaném lakovém benzínu. Výrobce udává, že toto pojivo má skvělou odolnost vůči povětrnostním vlivům, vysoký lesk a vynikající stálost lesku a barvy.

#### NEBORES® SA 21-60 X (SA21)

Styrenovaná alkydová pryskyřice obsahující 28 % surovin z obnovitelných zdrojů. Je dodávána jako 60% roztok v xylenu. Tento alkyd je zcela ředitelný xylenem, methylethylketonem, butylacetátem, omezeně lakovým benzínem a neředitelný butanolem. Dále je omezeně mísitelný s dlouhými, s krátkými, se středními alkydy a s neměkčenými močovinnými a melaminovými pryskyřicemi. Olejová délka tohoto alkydu je přibližně 25 %, obsah ftalanhydridu 21 %, číslo kyselosti je maximálně 6 mg KOH/g a obsah styrenu je udáván přibližně 38 %. Výrobce udává, že tento alkyd zasychá a hloubkově se vytvrzuje velmi rychle a má velmi dobrou odolnost vůči chemikáliím a vodě. Toto pojivo je vhodné do rychle schnoucích základních barev a tepaných povrchových úprav.

### 3.2 PŘEHLED TESTOVANÝCH SLOUČENIN

V rámci této disertační práce byla testována sikativní aktivita celkem u 14 sloučenin, jejichž přehled je uveden v následující tabulce 1.

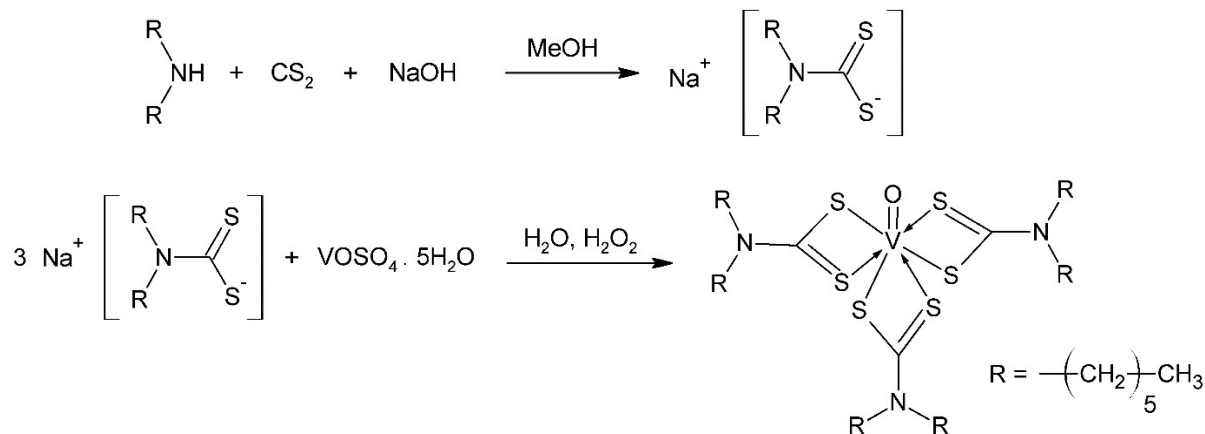
**Tabulka 1** Souhrn všech sloučenin s vanadylovou skupinou testovaných v rámci disertační práce

	<b>Vzorec</b>	<b>Označení</b>
<b>Dithiokarbamáty (V<sup>V</sup>)</b>	[VO(S <sub>2</sub> CNHex <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	<b>VO-dtc-H</b>
	[VO{S <sub>2</sub> CN(2-EtHex) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ]	<b>VO-dtc-EH</b>
	[VO{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O} <sub>3</sub> ]	<b>VO-dtc-M</b>
	[VO{S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> N} <sub>3</sub> ]	<b>VO-dtc-P</b>
<b>Acetylacetonáty (V<sup>IV</sup>)</b>	[VO(3-benzyl-acac) <sub>2</sub> ]	<b>VO-acac-B</b>
	[VO(3-(4-methoxybenzyl)-acac) <sub>2</sub> ]	<b>VO-acac-MB</b>
	VO(acac) <sub>2</sub>	<b>VO-acac</b>
<b>Deriváty sulfonových kyselin (V<sup>IV</sup>)</b>	VO(CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4,5H <sub>2</sub> O	<b>VOMsO</b>
	VO(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	<b>VOEsO</b>
	VO(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	<b>VOBsO</b>
	VO(OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	<b>VO-OH-BsO</b>
	VO(4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	<b>VOTsO</b>
	VO(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	<b>VONsO</b>
	VO(3-COOH-4-OH-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	<b>VOSsO</b>

### 3.3 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOMPLEXŮ VANADU

#### 3.3.1 Dithiokarbamátové komplexy vanadu

##### 3.3.1.1 Dihexyldithiokarbamát oxidovanadičný (VO-dtc-H)

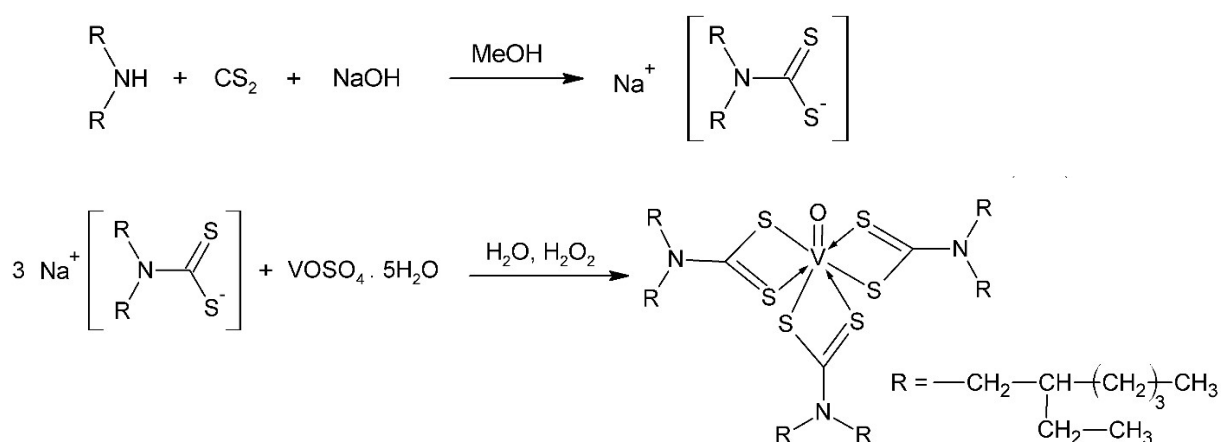


Do Schlenkovy nádoby o objemu 1000 ml bylo naváženo 47,41 g (1,19 mol) hydroxidu sodného. Za stálého míchání v ledové lázni pod inertní atmosférou dusíku bylo přidáno 276,37 ml (1,19 mol) dihexylaminu a cca 200 ml bezvodého methanolu. Po 20 minutách bylo přikapáno 71,63 ml (1,19 mol) sirouhlíku a za stálého chlazení ledovou lázní byla směs míchána ještě 10 minut. Disperzní roztok světle hnědožluté barvy byl míchán při laboratorní teplotě dalších 16 h. Ze vzniklého roztoku dihexyldithiokarbamátu sodného byla odpařena všechna reakční rozpouštědla a následně byl pevný produkt znovu rozpuštěn v 200 ml degasované vody. Takto připravený roztok  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNHex}_2]$  byl spotřebován pro reakci na příslušný dithiokarbamát oxidovanadičný.

Do 500 ml baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 100,0 g (0,40 mol) komerčního  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěno ve 350 ml destilované vody. Do roztoku  $\text{VOSO}_4$  bylo přidáno 80 ml 30% peroxidu vodíku. Barva roztoku  $\text{VOSO}_4$  přešla z modré přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadyly byl po malých dávkách přidán k roztoku  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNHex}_2]$  za stálého chlazení ledovou lázní. V průběhu reakce se začala tvořit žlutohnědá sraženina a reakční směs se mírně zahřívala. Po přidavku veškerého roztoku  $\text{VOSO}_4$  byla suspenze ponechána sedimentaci a následně byl roztok nad sraženinou oddekantován a zbytek rozpouštědel odpařen za sníženého tlaku. Po vysušení byla sraženina pod inertní atmosférou rozpuštěna v bezvodém dichlormethanu. Roztok byl zfiltrován přes skelnou vatu do čisté Schlenkovy baňky, kde byl výsledný produkt dosušen za sníženého tlaku, kdy vznikl hnědý olej. Takto připravený  $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNHex}_2)_3]$  byl rozpuštěn v bezvodém diethyletheru a přesrážen bezvodým hexanem za chlazení ledovou lázní. Dále byla veškerá

rozpouštědla oddekantována a produkt byl následně promyt 3x bezvodým methanolem a dosušen za sníženého tlaku. Takto připravený prášek  $[(\text{Hex}_2\text{NCS}_2)_3\text{VO}]$  má žlutou barvu. Bylo získáno 147,5 g (0,17 mol, 44 %) produktu. Elementární analýza ( $\text{C}_{39}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{OS}_6\text{V}$ ): Vypočítáno: C, 55,21; H, 9,27; N, 4,95; S, 22,68. Nalezeno: C, 55,01; H, 9,35; N, 54,85; S, 22,15. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957w, 2927m, 2870w, 2855w, 1500s, 1488s, 1459w, 1448w, 1430m, 1422m, 1368w, 1296w, 1256m, 1236w, 1220w, 1194m, 1175w, 1148w, 1119w, 1102w, 1026w, 987m ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 950s, 883w, 793w, 759w, 744w, 726w, 620w, 544w, 465w.

### 3.3.1.2 Bis(2-ethylhexyl)dithiokarbamat oxidovanadičný (VO-dtc-EH)

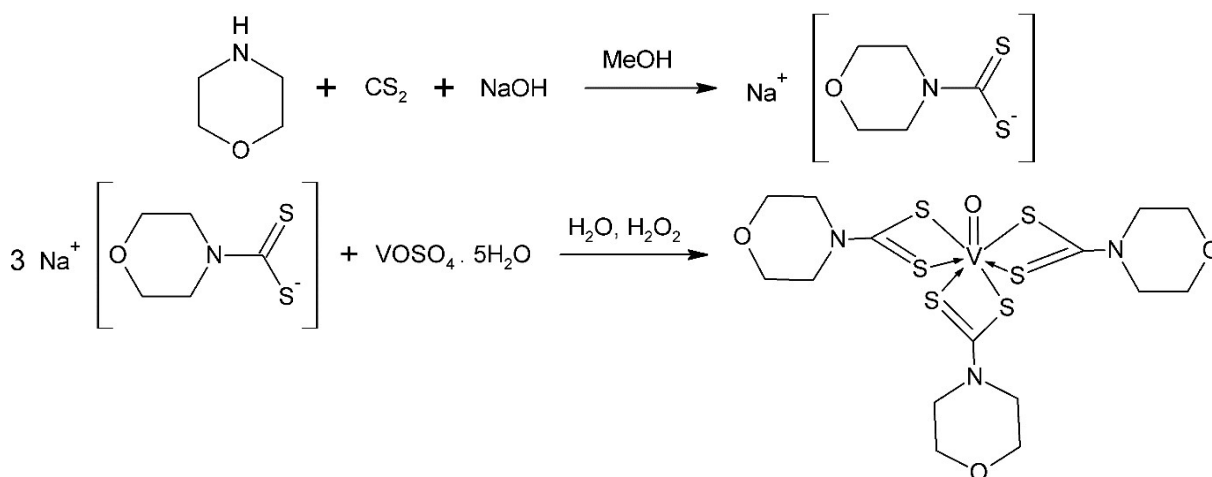


Do Schlenkovy nádoby o objemu 1000 ml bylo naváženo 47,41 g (1,19 mol) hydroxidu sodného. Za stálého míchání v ledové lázni pod inertní atmosférou dusíku bylo přidáno 355,54 ml (1,19 mol) di-2-ethylhexylaminu a cca 200 ml bezvodého methanolu. Po 20 minutách bylo přikapáno 71,63 ml (1,19 mol) sirouhlíku a za stálého chlazení ledovou lázní byla směs míchána ještě 10 minut. Disperzní roztok světle žlutohnědé barvy byl míchán při laboratorní teplotě ještě 16 h. Vzniklý bis(2-ethylhexyl)dithiokarbamat sodný nebyl ze žlutého roztoku izolován, ale ihned spotřebován pro reakci na příslušný dithiokarbamat oxidovanadičný.

Do 500 ml baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 100,0 g (0,40 mol) komerčního  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěno ve 350 ml destilované vody. Do roztoku  $\text{VOSO}_4$  bylo přidáno 80 ml 30% peroxidu vodíku. Barva roztoku  $\text{VOSO}_4$  přešla z modré přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl po malých dávkách přidán k roztoku  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(2\text{-EtHex})_2]$  za stálého chlazení ledovou lázní. V průběhu reakce se začala tvořit hnědá sraženina a reakční směs se mírně zahřívala. Po přidavku veškerého roztoku  $\text{VOSO}_4$  byla suspenze ponechána sedimentaci za chlazení ledovou lázní a následně byl zbylý roztok

nad sraženinou oddekantován a zbytek rozpouštědel odpařen za sníženého tlaku. Po vysušení byl tmavě hnědý gel pod inertní atmosférou rozpuštěn v bezvodém dichlormethanu, roztok byl zfiltrován přes skelnou vatu do čisté Schlenkovy baňky, kde byl výsledný produkt dosušen za sníženého tlaku, kdy vznikl hnědý olej. Takto připravený  $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{2-EtHex})_2\}_3]$  byl rozpuštěn v bezvodém diethyletheru a přesrážen bezvodým hexanem za chlazení kapalným dusíkem. Dále byla veškerá rozpouštědla oddekantována a produkt dosušen za sníženého tlaku. Takto připravený gel  $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{2-EtHex})_2\}_3]$  má hnědou barvu. Bylo získáno 136,6 g (0,13 mol, 34 %) produktu. Elementární analýza ( $\text{C}_{51}\text{H}_{102}\text{N}_3\text{OS}_6\text{V}$ ): Vypočítáno: C, 60,25; H, 10,11; N, 4,13; S, 18,92. Nalezeno: C, 60,09; H, 10,19; N, 4,03; S, 18,56. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956s, 2926s, 2871m, 2858m, 2732vw, 1487vs, 1463s, 1430s, 1379w, 1364w, 1293vs, 1270w, 1228s, 1208s, 1178w, 1134w, 1104w, 1073vw, 996w ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 954s, 880vw, 816vw, 766w, 726w, 635w, 485vw.

### 3.3.1.3 Morfolindithiokarboxylát oxidovanadičný (VO-dtc-M)

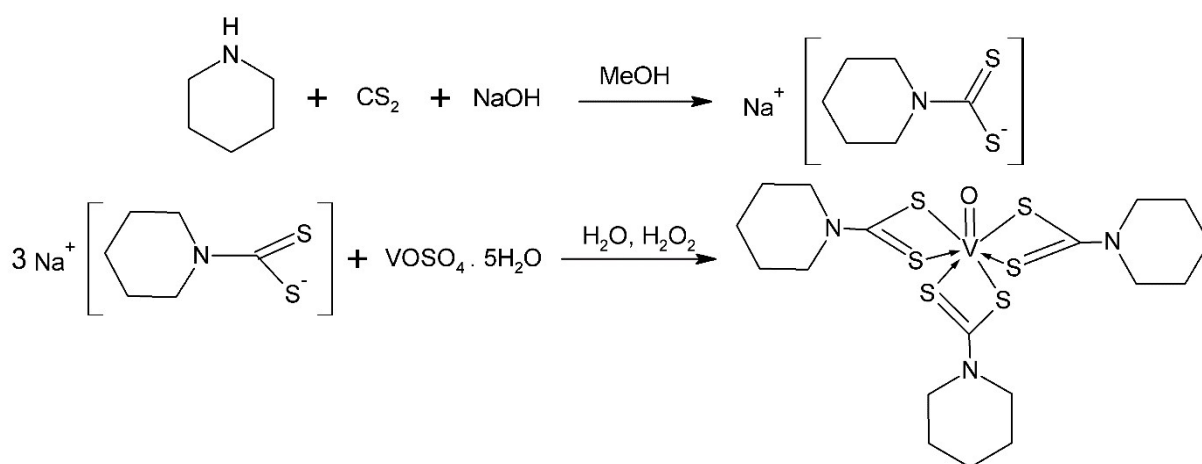


Do Schlenkovy nádoby o objemu 1000 ml bylo naváženo 47,41 g (1,19 mol) hydroxidu sodného. Za stálého míchání v ledové lázni pod inertní atmosférou dusíku bylo přidáno 103,69 ml (1,19 mol) morfolinu a cca 200 ml bezvodého methanolu. Po 20 minutách bylo přikapáno 71,63 ml (1,19 mol) sirouhlíku a za stálého chlazení ledovou lázní byla směs míchána ještě 10 minut. Disperzní roztok žluté barvy byl míchán při laboratorní teplotě ještě 16 h. Vzniklý morfolindithiokarboxylát sodný nebyl z roztoku izolován, ale ihned spotřebován pro reakci na příslušný dithiokarboxylát oxidovanadičný.

Do 500 ml baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 100,0 g (0,40 mol) komerčního  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěno ve 350 ml destilované vody. Do roztoku  $\text{VOSO}_4$  bylo přidáno

80 ml 30% peroxidu vodíku. Barva roztoku  $\text{VOSO}_4$  přešla z modré přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl po malých dávkách přidán k roztoku  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  za stálého chlazení ledovou lázní. V průběhu reakce se začala tvořit oranžová sraženina a reakční směs se mírně zahřívala. Po přidavku veškerého roztoku  $\text{VOSO}_4$  byla suspenze ponechána sedimentaci a následně byl zbylý roztok nad sraženinou oddekantován. Za sníženého tlaku byl odpařen zbytek rozpouštědel. Po vysušení byla sraženina pod inertní atmosférou rozpuštěna v bezvodém dichlormethanu, roztok byl zfiltrován přes skelnou vatu do čisté Schlenkovy baňky, kde byl výsledný produkt dosušen za sníženého tlaku. Takto připravený  $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_3]$  byl promyt 3x bezvodým methanolem a znovu vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 105,0 g (0,19 mol, 48 %) práškového produktu červenooranžové barvy. Elementární analýza ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_6\text{V}$ ): Vypočítáno: C, 32,54; H, 4,37; N, 7,59; S, 34,75. Nalezeno: C, 32,48; H, 4,46; N, 7,55; S, 34,66. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2981w, 2972w, 3921w, 2901w, 2890w, 2857w, 2848w, 1504m, 1477m, 1457w, 1442m, 1435m, 1420m, 1387w, 1355w, 1325w, 1296w, 1262m, 1238s, 1225s, 1188w, 1171w, 1104s, 1063w, 1023s, 1009m, 999m ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 983m, 951s, 880w, 872w, 827w, 627w, 549m, 444w, 419w, 412w. Struktura sloučeniny  $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}_3]$  byla potvrzena rentgenovou strukturní analýzou. Monokrystal byl připraven převrstvením nasyceného roztoku sloučeniny **VO-dtc-M** v dichlormethanu hexanem a jeho následnou pomalou difuzí.

### 3.3.1.4 Piperidindithiokarboxylát oxidovanadičný (**VO-dtc-P**)



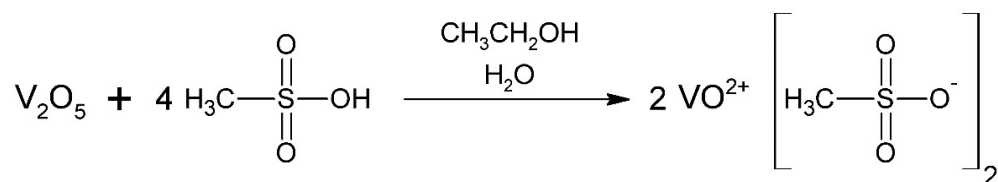
Do Schlenkovy nádoby o objemu 1000 ml bylo naváženo 47,41 g (1,19 mol) hydroxidu sodného. Za stálého míchání v ledové lázni pod inertní atmosférou dusíku bylo přidáno 117,10 ml (1,19 mol) piperidinu a cca 200 ml bezvodého methanolu. Po 20 minutách bylo

přikapáno 71,63 ml (1,19 mol) sirouhlíku a za stálého chlazení ledovou lázní byla směs míchána ještě 10 minut. Disperzní roztok světle žluté barvy byl míchán při laboratorní teplotě dalších 16 h. Vzniklý piperidindithiokarboxylát sodný nebyl z roztoku izolován, ale ihned spotřebován pro reakci na příslušný dithiokarboxylát oxidovanadičtý.

Do 500 ml baňky opatřené míchadlem bylo naváženo 100,0 g (0,40 mol) komerčního  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěno ve 350 ml destilované vody. Do roztoku  $\text{VOSO}_4$  bylo přidáno 80 ml 30% peroxidu vodíku. Barva roztoku  $\text{VOSO}_4$  přešla z modré přes zelenou, červenou až do hnědé. Takto zoxidovaný roztok síranu vanadylu byl po malých dávkách přidán k roztoku  $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{N}]$  za stálého chlazení ledovou lázní. V průběhu reakce se začala tvořit žlutohnědá sraženina a reakční směs se mírně zahřívala. Po přidavku veškerého roztoku  $\text{VOSO}_4$  byla suspenze ponechána sedimentaci a následně byl zbylý roztok nad sraženinou oddekantován. Suspenze byla 3x promyta destilovanou vodou. Dále byl přilít bezvodý diethylether, kdy po vytřepání přešel produkt do organické fáze. Ta byla oddělena a za sníženého tlaku byl odpařen zbytek rozpouštědel. Takto připravený prášek  $[\text{VO}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{N}\}_3]$  má žlutou barvu. Bylo získáno 116,9 g (0,21 mol, 54 %) produktu. Elementární analýza ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OS}_6\text{V}$ ): Vypočítáno: C, 39,49; H, 5,53; N, 7,68; S, 35,07. Nalezeno: C, 39,32; H, 5,62; N, 7,65; S, 34,99. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970w, 2948w, 2939w, 2926w, 2858w, 1504s, 1485s, 1458w, 1439s, 1362w, 1347w, 1279w, 1258w, 1243s, 1233s, 1159w, 1134w, 1115m, 1067w, 1022w, 1003m ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 982s, 953s, 888m, 855m, 627w, 613w, 555w, 516w, 466w, 456w.

### 3.3.2 Vanadyl sulfonátové komplexy

#### 3.3.2.1 Methansulfonát oxidovanadičtý (*VOMsO*)

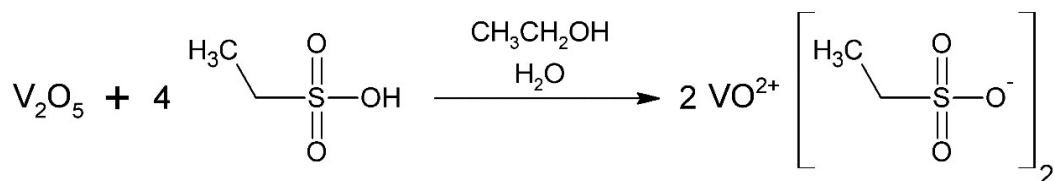


K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byla za stálého míchání přidána methansulfonová kyselina (1,63 ml, 24,63 mmol) ve dvounásobném přebytku. Reakční směs byla míchána magnetickým míchadlem a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 3 hodiny, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se



zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla (3 × 3 ml ethanolu, 3 × 1,5 ml destilované vody). Reakční směs během této doby proreagovala za vzniku tmavě modrého čirého roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně odpařen na rotační vakuové odparce (2 h; 150 °C; 50 torr). Takto odpařený tmavě modrý viskózní gel byl ještě za horka míchán s diethyletherem, kdy postupným chlazením a mícháním došlo k přeměně gelu na modrý prášek (3 × 50 ml; 1 h). Světle modrý prášek s lehkým odstínem zelené byl po oddekantování diethyletheru silně hygroskopický, následné operace byly provedeny pod inertní atmosférou. Produkt byl převeden do Schlenkovy baňky, znovu promyt bezvodým diethyletherem (3 × 15 ml) a sušen za sníženého tlaku po 3 hodiny (250 °C, 20 torr). Produkt byl uchováván pod inertní atmosférou. Výtěžek: 1,59 g (4,58 mmol, 74,5 %). Elementární analýza (C<sub>2</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>V): Vypočítáno: C, 6,92; H, 4,64; S, 18,47. Nalezeno: C, 6,78; H, 4,81; S, 18,11. Komplex **VOMsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 3198w, 3040vw, 3027vw, 2945vw, 1652vw, 1413vw, 1334vw, 1245w, 1162m, 1105w, 1069m, 1031vs, 988vs (ν<sub>V=O</sub>), 784m, 588w, 555w, 536m, 515w, 506m, 436w. EPR (H<sub>2</sub>O): |A<sub>iso</sub>| = 116,4 × 10<sup>-4</sup> T; g<sub>iso</sub> = 1,966. Positivní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 244 (100 %) [VO(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 262 [VO(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>; 400 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>CN)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>; 423 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Negativní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 352 (100 %) [VO(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 453 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; 531 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Komplexní sloučenina **VOMsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

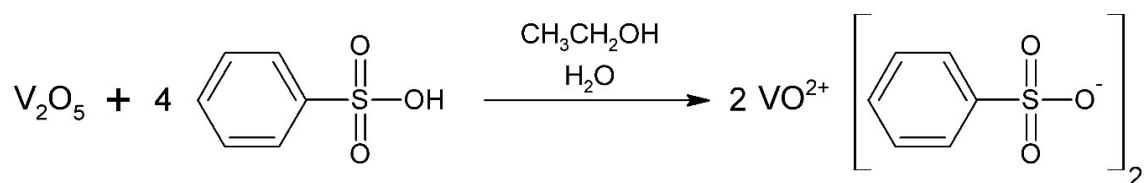
### 3.3.2.2 Ethansulfonát oxidovanadičtý (**VOEsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byla za stálého míchání přidána ethansulfonová kyselina (2,13 ml, 24,63 mmol) ve dvounásobném přebytku. Reakční směs byla míchána magnetickým míchadlem a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 3 hodiny, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla (3 × 3 ml ethanolu, 3 × 1,5 ml

destilované vody) a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě modrého čirého roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně byl odpařen na rotační vakuové odparce (2 h; 150 °C; 50 torr). Takto odpařený tmavě modrý viskózní gel byl ještě za horka míchán s diethyletherem, kdy postupným chlazením a mícháním došlo k přeměně gelu na modrý prášek (3 × 50 ml; 1 h). Připravený světle modrý prášek byl po oddekantování diethyletheru silně hygroskopický, následné operace byly provedeny pod inertní atmosférou. Produkt byl převeden do Schlenkovy baňky, znovu promyt bezvodým diethyletherem (3 × 15 ml) a sušen za sníženého tlaku po 2 hodiny (250 °C, 20 torr). Produkt byl uchováván pod inertní atmosférou. Výtěžek: 1,80 g (4,80 mmol, 77,9 %). Elementární analýza (C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>V): Vypočítáno: C, 13,45; H, 5,08; S, 17,95. Nalezeno: C, 13,31; H, 5,16; S, 17,55. Komplex sloučeniny **VOEsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 3184w, 3000vw, 2950vw, 2889vw, 1645vw, 1456vw, 1416vw, 1278w, 1243vw, 1185w, 1137w, 1118w, 1071m, 1059m, 1031s, 988vs (ν<sub>V=O</sub>), 813vw, 781w, 741m, 598w, 551m, 513m, 483m. EPR (H<sub>2</sub>O): |A<sub>iso</sub>| = 116,4 × 10<sup>-4</sup> T; g<sub>iso</sub> = 1,966. Positivní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 258 (100 %) [VO(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 276 [VO(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>; 428 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>CN)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>; 451 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Negativní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 109 [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 394 (100 %) [VO(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 495 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>; 587 [(VO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Komplexní sloučenina **VOEsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

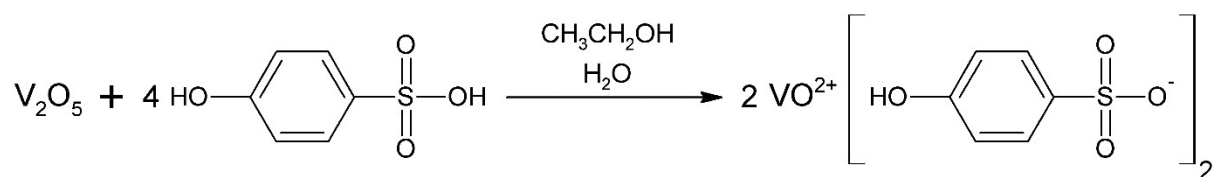
### 3.3.2.3 Benzensulfonát oxidovanadičítý (**VOBsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byla za stálého míchání přidána benzensulfonová kyselina (2,16 g, 12,32 mmol) v ekvivalentním množství. Reakční směs byla míchána magnetickým míchadlem a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 3 hodiny, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla (3 × 3 ml ethanolu, 3 × 1,5 ml destilované vody)

a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě modrého čirého roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně byl odpařen na rotační vakuové odparce (1,5 h; 150 °C; 50 torr). Takto odpařený tmavě modrý viskózní gel byl ještě za horka míchán s diethyletherem, kdy postupným chlazením a mícháním došlo k přeměně gelu na modrý prášek (3 × 50 ml; 1 h) a zároveň jeho promytí. Výsledný modrý prášek byl vysušen za sníženého tlaku při laboratorní teplotě. Výtěžek: 2,75 g (5,84 mmol, 94,81 %). Elementární analýza (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>V): Vypočítáno: C, 30,58; H, 4,28; S, 13,61. Nalezeno: C, 30,52; H, 4,38; S, 13,57. Komplex sloučeniny **VOBsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 3131w, 2451vw, 1657w, 1481vw, 1447w, 1208w, 1121s, 1073w, 1035m, 1016m, 1007s, 995s (ν<sub>V=O</sub>), 837w, 760m, 728m, 687s, 600vs, 560vs, 479s. EPR (H<sub>2</sub>O): |A<sub>iso</sub>| = 116,3 × 10<sup>-4</sup> T; g<sub>iso</sub> = 1,966. Monokrystal, vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu, byl připraven převrstvením nasyceného roztoku sloučeniny **VOBsO** v acetonu hexanem a jeho následnou pomalou difuzí. Positivní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 306 (100 %) [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 324 [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>. Negativní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 157 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 538 (100 %) [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 556 [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>; 779 [(VO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Komplexní sloučenina **VOBsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

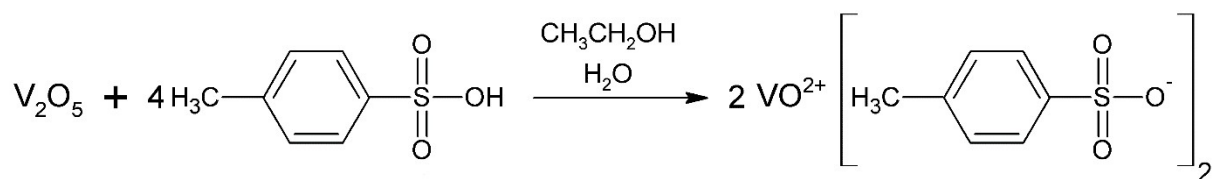
### 3.3.2.4 Hydroxybenzensulfonát oxidovanadičitý (**VO-OH-BsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byl za stálého míchání přidán 65% roztok kyseliny 4-hydroxysulfonové (4,94 ml, 24,63 mmol) ve dvounásobném přebytku. Reakční směs byla míchána a zahřívána na 75 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 6 hodin, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla (6 × 3ml ethanolu, 6 × 1,5 ml destilované vody) a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě zeleného netransparentního roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně odpařen na rotační vakuové odparce (1,5 h; 120 °C; 50 torr), kde se tmavě zelený roztok odpařil za zbytku temně

červeného gelu. Tento viskózní gel byl ještě za horka míchán s diethyletherem, kdy postupným chlazením a mícháním došlo k přeměně gelu na červenohnědý prášek ( $3 \times 100$  ml; 3 h) a zároveň jeho promytí. Výsledný produkt byl vysušen za sníženého tlaku při laboratorní teplotě. Výtěžek: 1,19 g (2,37 mmol, 38,46 %). Elementární analýza ( $C_{12}H_{18}O_{13}S_2V$ ): Vypočítáno: C, 29,70; H, 3,74; S, 13,21. Nalezeno: C, 29,58; H, 3,89; S, 13,17. Komplex sloučeniny **VO-OH-BsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C,  $cm^{-1}$ ): 3170w, 1592w, 1502vw, 1200w, 1101s, 1029s, 985vs ( $\nu_{V=O}$ ), 834w, 692m, 592s, 568s. EPR ( $H_2O$ ):  $|A_{iso}| = 116,2 \times 10^{-4}$  T;  $g_{iso} = 1,966$ . Positivní spektrum ESI-MS ( $H_2O/CH_3CN$ ):  $m/z = 323$   $[(VO)_2(C_6H_4SO_4)(OH)]^+$ ; 340  $[VO(C_6H_5SO_4)(CH_3CN)_2(H_2O)]^+$ . Negativní spektrum ESI-MS ( $H_2O/CH_3CN$ ):  $m/z = 173$  (100 %)  $[C_6H_5SO_4]^-$ ; 586  $[VO(C_6H_5SO_4)_3]^-$ . Komplexní sloučenina **VO-OH-BsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

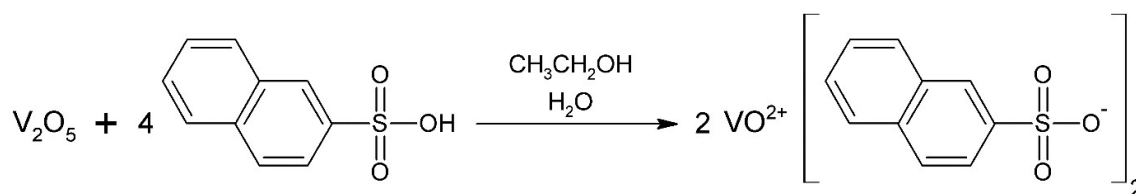
### 3.3.2.5 *p*-toluensulfonát oxidovanadičtý (**VOTsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byl za stálého míchání přidán monohydrát *p*-toluensulfonové kyseliny (7,03 g, 36,95 mmol) ve třinásobném přebytku. Reakční směs byla míchána a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 3 hodiny, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla ( $3 \times 3$  ml ethanolu,  $3 \times 1,5$  ml destilované vody) a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě modrého čirého roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně odpařen na rotační vakuové odparce (1,5 h; 150°C; 50 torr). Po ochlazení na laboratorní teplotu odpařený tmavě modrý gel vykrytalizoval. Nadbytečná kyselina *p*-toluensulfonová a případné další nežádoucí příměsi byly odstraněny extrakcí diethyletherem v Soxhletově extraktoru. Extrakční cyklus probíhal 16 hodin. Výsledný modrý prášek byl vysušen za sníženého tlaku při laboratorní teplotě. Výtěžek: 2,92 g (5,85 mmol, 95,01 %). Elementární analýza ( $C_{14}H_{24}O_{12}S_2V$ ): Vypočítáno: C, 33,67; H, 4,84; S, 12,84. Nalezeno: C, 33,48; H, 4,96; S, 12,51. Komplex sloučeniny **VOTsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C,

cm<sup>-1</sup>): 3163w, 1652vw, 1599vw, 1496vw, 1451vw, 1399vw, 1384vw, 1238w, 1184w, 1142m, 1125s, 1108s, 1032s, 1005s, 992s (ν<sub>V=O</sub>), 807m, 679s, 598m, 553vs, 499m, 472s. EPR (H<sub>2</sub>O): |A<sub>iso</sub>| = 116,4 × 10<sup>-4</sup> T; g<sub>iso</sub> = 1,966. Monokrystal, vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu, byl připraven převrstvením nasyceného roztoku sloučeniny **VOTsO** v acetonu hexanem a jeho následnou pomalou difuzí. Positivní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 320 (100 %) [VO(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 338 [VO(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>. Negativní spektrum ESI-MS (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN): m/z = 171 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 580 (100 %) [VO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; 598 [VO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>; 835 [(VO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>-</sup>. Komplexní sloučenina **VOTsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

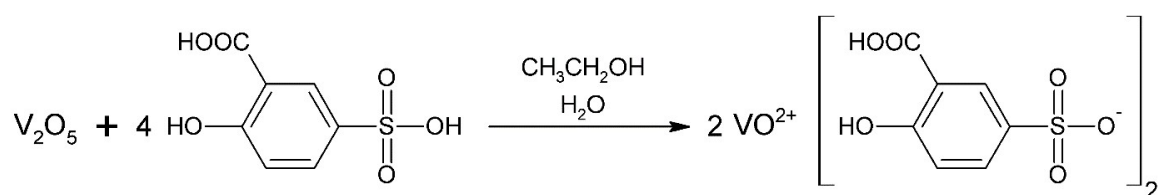
### 3.3.2.6 Naftalensulfonát oxidovanadičítý (**VONsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byl za stálého míchání přidán monohydrát 2-naftalensulfonové kyseliny (4,45 g, 18,47 mmol) v 1,5 násobném přebytku. Reakční směs byla míchána a zahřívána na 110 °C pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 3 hodiny, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se zelenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla (3 × 3 ml ethanolu, 3 × 1,5 ml destilované vody) a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě zeleného čirého roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot, přičemž světle zelenomodrý prášek se vyloučil samovolně ochlazením roztoku na laboratorní teplotu. Následně byl za stálého míchání promyt diethyletherem (3 × 50 ml; 1 h) a vysušen za sníženého tlaku při laboratorní teplotě. Výtěžek: 3,24 g (5,67 mmol, 92,12 %). Elementární analýza (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>V): Vypočítáno: C, 42,03; H, 4,23; S, 11,22. Nalezeno: C, 41,95; H, 4,32; S, 10,91. Komplex sloučeniny **VONsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 3059w, 1661vw, 1623vw, 1590vw, 1503vw, 1346vw, 1273vw, 1205w, 1195w, 1161w, 1146m, 1136m, 1090m, 1032m, 1002s (ν<sub>V=O</sub>), 966w, 943w, 912w, 865w, 813m, 752m, 672m, 645m, 621m, 560s, 482vs, 471vs. EPR (H<sub>2</sub>O): |A<sub>iso</sub>| = 116,2 × 10<sup>-4</sup> T; g<sub>iso</sub> = 1,966.

Monokrystal, vhodný pro rentgenovou strukturní analýzu, byl připraven převrstvením nasyceného roztoku sloučeniny **VONsO** v tetrahydrofuranu hexanem a jeho následnou pomalou difuzí. Positivní spektrum ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 356$  (100 %)  $[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ;  $374$   $[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Negativní spektrum ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 207$   $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3]^-$ ;  $688$  (100 %)  $[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3]^-$ . Komplexní sloučenina **VONsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

### 3.3.2.7 Sulfosalicylát oxidovanadičitý (**VOSsO**)



K suspenzi oxidu vanadičného (0,56 g; 3,08 mmol) v ethanolu (3 ml) a destilované vodě (1,5 ml) umístěné v Erlenmeyerově baňce o objemu 100 ml byl za stálého míchání přidán dihydrát 5-sulfosalicylové kyseliny (6,26 g, 24,63 mmol) ve dvojnásobném přebytku. Reakční směs byla míchána a zahřívána na  $75\text{ }^\circ\text{C}$  pod zpětným chladičem chlazeným vzduchem po 6 hodin, kdy oranžová suspenze postupně tmavla a stávala se červenou. Během této doby byla doplňována rozpouštědla ( $6 \times 3\text{ ml}$  ethanolu,  $6 \times 1,5\text{ ml}$  destilované vody) a reakční směs proreagovala za vzniku tmavě červenohnědého netransparentního roztoku. Ten byl přefiltrován přes skleněnou fritu S4 od případných nečistot a následně odpařen na rotační vakuové odparce ( $1,5\text{ h}$ ;  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; 50 torr), kde tmavě červený roztok přecházel přes hnědou a fialovou barvu až do temně modrého gelu. Tento viskózní gel byl ještě za horka míchán s diethyletherem, kdy postupným chlazením a mícháním došlo k přeměně gelu na světle modrozelený prášek ( $3 \times 50\text{ ml}$ ; 1 h) a zároveň jeho promytí. Výsledný produkt byl vysušen za sníženého tlaku při laboratorní teplotě. Výtěžek: 2,57 g (4,35 mmol, 70,72 %). Elementární analýza ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{17}\text{S}_2\text{V}$ ): Vypočítáno: C, 29,33; H, 3,16; S, 11,19. Nalezeno: C, 29,28; H, 3,25; S, 10,91. Komplex sloučeniny **VOSsO** byl dále charakterizován pomocí spektroskopických metod – IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3030w, 1668w, 1616w, 1580w, 1447w, 1347w, 1298w, 1247m, 1227m, 1200s, 1139s, 1113s, 1078s, 1052m, 1020vs, 1002vs ( $\nu_{\text{V=O}}$ ), 914w, 879w, 848w, 835w, 797m, 739m, 721s, 665m, 592s, 540s, 526m, 473s. EPR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $|A_{\text{iso}}| = 116,3 \times 10^{-4}\text{ T}$ ;  $g_{\text{iso}} = 1,966$ ;  $|A_{\text{iso}}| = 108,2 \times 10^{-4}\text{ T}$ ;  $g_{\text{iso}} = 1,966$ . Positivní spektrum ESI-MS ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z = 366$   $[\text{VO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ; 391 (100 %)

$[(VO)_2(C_7H_5SO_6)_2(CH_3CN)_3(H_2O)_5]^{2+}$ . Negativní spektrum ESI-MS ( $H_2O/CH_3CN$ ):  $m/z = 217 [C_7H_5SO_6]^-$ ; 500 (100 %)  $[VO(C_7H_5SO_6)(C_7H_4SO_6)]^-$ . Komplexní sloučenina **VOSsO** byla dále charakterizována metodou TG-GCMS (viz kapitola 4.3.1, strana 91).

### 3.3.3 Měření IR a EPR spekter komplexů vanadu

Infračervená spektra vanadylových komplexů byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet iS50 metodou ATR (*z angl.* Attenuated Total Reflectance, v překladu zeslabený úplný odraz). Měření bylo prováděno v rozsahu  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  s rozlišením  $0,5\text{ cm}^{-1}$  (výsledné spektrum je dáno 32 skeny) a za standardních laboratorních podmínek ( $T = 23\text{ °C}$ , relativní vlhkost = 50 %). Infračervená spektra byla získána nanesením vzorku na diamantový krystal, kde byl pro důkladný kontakt vzorku s měřicí plochou přitlačen aretačním mechanismem. Výsledná infračervená spektra byla získána jako závislost absorbance  $A$  na vlnočtu záření  $\tilde{\nu}$ , ze které byly odečteny přítomné pásy. Intenzita těchto pásů je charakterizována následujícím způsobem – vs (velmi silně intenzivní), s (silně intenzivní), m (středně intenzivní), w (slabě intenzivní), vw (velmi slabě intenzivní).

EPR spektra byla měřena pomocí spektrometru Miniscope MS 300 v *tzv.* X-pásmu, při frekvenci vlnového záření v oblasti 9,5 GHz. Roztoková spektra byla měřena ve skleněné kapiláře o průměru 0,5 mm při pokojové teplotě (293 K). Izotop vanadu  $^{51}\text{V}$  (99,8 % zastoupení) v oxidačním stavu IV poskytuje, díky spin-spinové interakci a štěpení energetických hladin vlivem působení dopadajícího záření, osmiliniové spektrum. Izotropní spektra jsou charakterizována  $g$ -faktorem ( $g$ ), jehož hodnota je v tomto případě *tzv.* efektivní. Nevyjadřuje vlastnosti spektra v x-ové, y-ové a z-ové ose zvlášť, ale výsledkem je průměrná hodnota  $g$ -faktoru ( $g_{iso}$ ), která zahrnuje všechny možné orientace látky v magnetickém poli. Jeho výpočet je dán rovnicí 2.

$$g_{iso} = \frac{h \cdot \nu}{\beta_e \cdot \bar{B}}$$

**Rovnice 2 Vztah pro výpočet  $g$ -faktoru v izotropním prostředí.**

*Kde  $h$  je Planckova konstanta ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $\nu$  je frekvence z oblasti mikrovln [Hz],  $\beta_e$  je Bohrův magneton ( $\beta = 9,2740154 \cdot 10^{-24}\text{ J/T}$ ),  $\bar{B}$  je hodnota magnetické indukce ve středu spektra [T];  $\bar{B} = (B_1 + B_8)/2$*

Interakce mezi spinem nepárového elektronu atomu vanadu  $V^{IV}$  a jeho nenulovým jaderným spinem ( $I = 7/2$ ,  $^{51}\text{V}$ ) vede ke vzniku hyperjemné struktury EPR spekter. Hyperjemná struktura umožňuje identifikaci mnohých paramagnetických látek a poskytuje informaci o distribuci spinové hustoty uvnitř molekuly. Je charakterizována konstantou

hyperjemného štěpení ( $A$ ), která tuto interakci mezi magnetickým momentem elektronu a jádra vyjadřuje. V izotropních systémech, podobně jako u g-faktoru, můžeme u konstanty hyperjemného štěpení zanedbat její závislost na orientaci vzorku v magnetickém poli ( $A_{iso}$ ), kterou lze pro případ osmiliniového EPR spektra vypočítat dle rovnice 3.

$$A_{iso} = \frac{B_8 - B_1}{7}$$

**Rovnice 3** Vztah pro výpočet konstanty hyperjemného štěpení v izotropním prostředí.

*Kde  $B_1$  je velikost magnetické indukce první linie spektra [mT] a  $B_8$  je velikost magnetické indukce poslední linie spektra [mT].*

### 3.3.4 Charakterizace pomocí RTG, MS a TG-GCMS metod

Rentgenová strukturní analýza byla změřena pomocí difraktometru Nonius Kappa CDD, který je vybaven detektory Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 detekující  $I\mu$ S mikrofokusované záření  $MoK\alpha$  (0,71073 Å) ze zatavené rentgenové trubice a CCD Bruker APEX-II detekující monochromatického záření  $MoK\alpha$  (0,71073 Å). Měření bylo provedeno při teplotě 150 K pro sloučeninu **VO-dtc-M** a v případě sloučenin **VOBsO**, **VOTsO** a **VONsO** při teplotě 120 K.

Positivní i negativní hmotnostní spektra sloučenin **VOMsO**, **VOEsO**, **VOBsO**, **VO-OH-BsO**, **VOTsO**, **VONsO** a **VOSsO**, byla měřena pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru LCMS 2010, Shimadzu, Japan, při laboratorní teplotě. Vzorek byl aplikován Hamiltonovou mikrostříkačkou do hmotnostního spektrometru s konstantním průtokem 10  $\mu$ l/min. K identifikaci analyzovaných vzorků byla použita hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací (ESI-MS).

Metodou termogravimetrie s analýzou uvolněných plynů (TG-GCMS) byly měřeny sloučeniny **VOMsO**, **VOEsO**, **VOBsO**, **VO-OH-BsO**, **VOTsO**, **VONsO** a **VOSsO**. Jedná se o přístroj Pyris 1 TGA HT, MS Clarus SQ 8T (Perkin Elmer). Spojení TGA-MS měření je zajištěno pomocí transferliny TL 8500 (Perkin Elmer) vyhřívané na 280 °C. Ionizace v hmotnostním spektrometru je elektronová (EI ~ 70 eV) a analyzátor je kvadrupólový. Hmotnostní spektrum bylo měřeno v rozmezí  $m/z = 5-450$ . Vzorek byl umístěn do otevřeného platinového kelímku s keramickou vložkou a měření probíhalo jak v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2/O_2 = 80/20$ , Linde), tak v dusíkové atmosféře ( $N_2$ , 4.6 Linde). Průtok plynu byl nastaven na 20 ml/min a rychlost ohřevu na 10 °C/min. Chyba měření udávaná výrobcem je 5 °C a reprodukovatelnost do 0,5 %.



## 3.4 PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NÁTĚROVÝCH FILMŮ

### 3.4.1 Stanovení sušiny komerčních alkydových pryskyřic

Stanovení obsahu netěkavých látek neboli sušiny ( $S$ ), studovaných alkydových pryskyřic bylo provedeno na základě normy ČSN ISO 3251. [111] Na předem připravené alobalem vyložené plechové víčko o průměru 75 mm, jehož hmotnost byla zaznamenána pomocí analytických vah (parametr  $A$ ), byly s přesností na čtyři desetinná místa naváženy 1–2 g testované alkydové pryskyřice (parametr  $B$ ). Víčko s pryskyřicí bylo poté umístěno do horkovzdušné sušárny předehřáté na 140 °C, kde byla alkydová pryskyřice sušena do konstantní hmotnosti. Před kontrolním vážením bylo plechové víčko ponecháno zchladnout na laboratorní teplotu (30 min) v exikátoru. Veškerá manipulace byla prováděna pomocí kovových kleští, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku. Výsledná hmotnost víčka s vysušenou pryskyřicí odpovídá parametru  $C$ . Stanovení bylo prováděno vždy ve třech opakováních, čili výsledná sušina je průměrem ze tří vzorků alkydové pryskyřice. Odchylka měření byla vždy menší než 1 %. Obsah sušiny v alkydové pryskyřici byl vypočten dle rovnice 4.

$$S = \frac{C - A}{B - A} \cdot 100$$

#### Rovnice 4 Vztah pro výpočet sušiny pojiv.

*Kde  $S$  je obsah sušiny v alkydové pryskyřici [%],  $A$  je hmotnost čistého plechového víčka s alobalem [g],  $B$  je hmotnost plechového víčka s alkydem [g],  $C$  je hmotnost vysušeného plechového víčka s alkydem [g].*

Reálné hodnoty sušin alkydových pryskyřic použitých pro testování sikativační aktivity nově připravených sikativů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Obsah netěkavých látek alkydových pryskyřic testovaných v rámci disertační práce

<b>Alkyd</b>	<b>S471</b>	<b>S622</b>	<b>SP262</b>	<b>SP252</b>	<b>SPS15</b>	<b>SPU15</b>	<b>SA21</b>
<b>Sušina (hm. %)</b>	59,9	58,4	58,2	68,6	57,3	56,1	60,6
<b>Alkyd</b>	<b>TI870</b>	<b>TRI841</b>	<b>LM920</b>	<b>S830</b>	<b>FP07</b>	<b>SP00</b>	
<b>Sušina (hm. %)</b>	98,6	97,9	99,9	97,8	89,0	99,5	

### 3.4.2 Příprava modelových systémů sikativ/alkydová pryskyřice

Testovaný sikativ byl navážen do skleněné lékovky požadovaného objemu (5 ml) a následně rozpuštěn ve 100  $\mu$ l příslušného rozpouštědla. Pro komerční kobaltnatý sikativ se

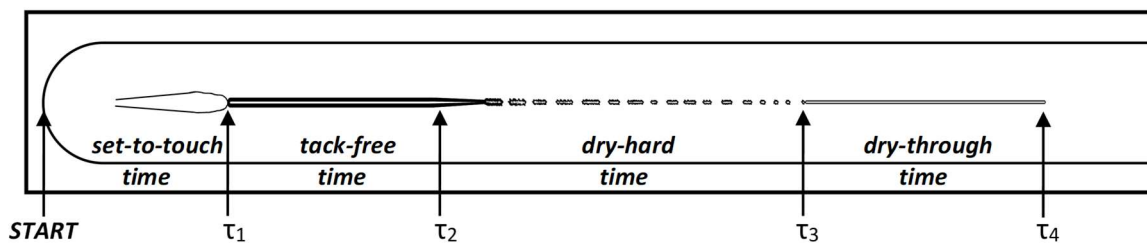
jednalo o toluen, dithiokarbamátové komplexy vanadu a vanadyl acetylacetonát byly rozpuštěny ve směsi dimethylsulfoxidu a 3-methoxybutanolu v poměru 7 : 3, zatímco k substituovaným vanadyl acetylacetonátům a vanadyl sulfonátům byl přidáván samotný dimethylsulfoxid. Jelikož se u sikativů obsahujících vanad jedná vždy o pevné látky, bylo nutné je rozpustit pro zvýšení sikativační aktivity. Přídavkem jednotného objemu rozpouštědla ke všem testovaným sikativům tak bylo zajištěno stejné ředění alkydové pryskyřice. Ihned po rozpuštění sikativu bylo k této směsi přidáno 5 g testované alkydové pryskyřice. V případě vysokosušivých alkydových pryskyřic byl dále přidán příslušný objem dearomatizovaného benzínu pro naředění pryskyřice tak, aby obsahovala právě 90 hm. % netěkavých látek. Výsledná směs byla zhomogenizována špachtlí a bublinky, které vznikly mícháním, byly odstraněny pomocí ultrazvukové čističky (ELMA-S30/S30H). Pro každý sikativ byla stanovena koncentrační řada, ve které vykazoval nejvyšší účinnost. Nátěry s obsahem komerčního kobaltnatého sikativu byly připraveny tak, aby obsahovaly 0,1–0,005 hm. % příslušného kovu. Sikativy na bázi acetylacetonátů byly testovány v koncentrační řadě 0,06–0,005 hm. % a sikativační aktivita vanadyl sulfonátů byla sledována v intervalu 0,06–0,001 hm. %.

### 3.4.3 Stanovení doby zasychání pomocí hrotu

Pomocí přístroje BYK Drying Time Recorder byla studována sikativační aktivita na základě normy ASTM D5895 <sup>[112]</sup> při laboratorních podmínkách ( $T = 23$  °C, relativní vlhkost 50 %). Toto zařízení využívá řadu jehel, které jsou posouvány po dané trajektorii v časovém intervalu 6, 12, 24 nebo 48 hodin. Pro studium sikativační aktivity nově připravených komplexů v různých alkydových pryskyřicích byl zvolen časový interval 24 hodin. Připravené systémy sikativ/alkyd byly v co nejkratším intervalu zhomogenizovány, nanoseny pomocí krabicového pravítka na skla o rozměru  $300 \times 25 \times 2$  mm a dány do přístroje. Šířka štěrbinu krabicového pravítka byla zvolena dle typu studované alkydové pryskyřice. Zatímco rozpouštědlové alkydy byly nanášeny pravítkem se štěrbinou 76  $\mu\text{m}$ , vysokosušivové alkydy byly studovány ve dvou tloušťkách (38  $\mu\text{m}$  a 76  $\mu\text{m}$ ). Po nanesení zkoumaného nátěru byla na začátek této vrstvy umístěna jehla s hemisférickým hrotem ( $d = 1$  mm), která byla zatížena 5 g závažím. Po uplynutí doby měření, kdy jehla zanechávala různě tvarovanou rýhu, byly ve zkoumaném nátěru vyhodnocovány 4 fáze zasychání polymerní vrstvy (viz obrázek 13).

První fáze zasychání (z *angl. set-to-touch time*;  $\tau_1$ ) zahrnuje jak fyzikální proces, při kterém dochází k odpařování těkavých látek, tak i proces chemický způsobující následně

tuhnutí polymerní vrstvy. Během této doby se nátěr za taženou jehlou slévá a tento stupeň končí, když se objeví deformace vytvrzeného polymeru na povrchu natřené vrstvy, která má tvar hrušky. Během druhé fáze (z angl. *tack-free time*;  $\tau_2$ ) za sebou jehla zanechává širokou a neporušenou rýhu odhalující skleněný substrát. Tento stupeň zasychání je ukončen ve chvíli, kdy jehla začíná stoupat po vytvrzeném polymerním filmu nahoru, a tudíž dojde ke zúžení rýhy. Tento čas také udává *sol-gel* přechod. V třetí fázi (z angl. *dry-hard time*;  $\tau_3$ ) je jehla tažena již po povrchu, avšak spodní vrstvy jsou ještě kapalné. V tomto případě zatížená jehla trhá vytvrzenou polymerní vrstvu a zanechává tedy přerušovanou rýhu s ostrými okraji. Na konci tohoto stupně vystoupá jehla úplně na povrch vytvrzené vrstvy a jede po něm již bez zadrhávání. Poslední čtvrtá fáze zasychání (z angl. *dry-through time*;  $\tau_4$ ) je zakončena, když jehla nezanechává žádnou viditelnou stopu. Tento čas udává celkovou dobu zasychání alkydových pryskyřic.



**Obrázek 13** Změny ve tvaru rýhy během oxopolymeračního vytvrzování alkydových pryskyřic.

Touto metodou měření doby zasychání byly charakterizovány všechny alkydové pryskyřice použité v této práci, a to bez přidavku sikativů. Výsledky ze samovolného zasychání jsou uvedeny v tabulce 3.

Kvůli jedinečnému složení alkydových pryskyřic probíhá jejich zasychání vždy s řadou odlišností. I když se alkydové pryskyřice **S471**, **S622**, **SP262** a **SP252** řadí do skupiny rozpouštědlových pryskyřic, průběh zasychání se u nich liší. V průběhu zasychání alkydové pryskyřice **S471** je od počátku měření viditelná široká hladká rýha odhalující skleněný substrát, která je typická pro druhý stupeň zasychání ( $\tau_2$ ). Tato rýha je v nezměněné podobě viditelná v celé délce testovaného nátěru. První stupeň zasychání ( $\tau_1$ ) tak není pro tento typ alkydu pozorován. Takto vypadá ze začátku i zasychání pryskyřice **S622**, přičemž zhruba po dvaceti dvou hodinách dochází k nepatrnému zúžení rýhy a k tvorbě deformovaných okrajů. Jehla tedy stále odhaluje skleněný substrát a zároveň odhrnuje do stran nerovnoměrně zpolymerovanou velmi tenkou vrstvou na povrchu nátěru, což signalizuje pozvolný přechod k třetí fázi zasychání ( $\tau_3$ ). Oba tyto alkydy jsou po dvaceti čtyřech hodinách stále velmi

lepivé. Tvar rýhy při samovolném zasychání alkydu **SP262** je velmi podobný jako u pryskyřice **S471**. Během celého měření je přítomna široká rýha odhalující skleněný substrát (druhá fáze,  $\tau_2$ ). Po 24 hodinách je tento alkyd také lepivý, ale spíše připomíná původní nátěr. Při samovolném zasychání alkydu **SP252** nebyla zaznamenána žádná deformace natřené vrstvy (první fáze,  $\tau_1$ ). Po 24 hodinách se tato pryskyřice se zdá být kapalná jako na počátku měření.

**Tabulka 3 Zasychání testovaných alkydových pryskyřic bez přídavku sikativů a jejich sušina**

Alkyd	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)
<b>S471</b>	– <sup>e</sup>	> 24	> 24	> 24
<b>S622</b>	– <sup>e</sup>	> 24	> 24	> 24
<b>SP262</b>	– <sup>e</sup>	> 24	> 24	> 24
<b>SP252</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>TI870</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>TRI841</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>S830</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>LM920</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>FP07</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>SP00</b>	> 24	> 24	> 24	> 24
<b>SPU15</b>	– <sup>e</sup>	> 24	> 24	> 24
<b>SPS15</b>	>24	> 24	> 24	> 24
<b>SA21</b>	– <sup>f</sup>	– <sup>f</sup>	– <sup>f</sup>	> 24

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání, <sup>e</sup> není přítomen  $\tau_1$ , <sup>f</sup> pozorován pouze stupeň  $\tau_4$ .

Další skupinou alkydových pryskyřic jsou vysokosušinnové alkydy, tyto pryskyřice obecně bez přídavku sikativů nezasychnají a je pro ně charakteristické, že natřená vrstva zůstává kapalná velmi dlouho (i 10 dní a více). U všech těchto pryskyřic je první stupeň zasychání ( $\tau_1$ ) delší než 24 hodin v obou testovaných tloušťkách. Alkydové pryskyřice **TI870**, **TRI841**, **S830**, **LM920** a **SP00** se za procházející jehlou slévají tak dokonale, že stopa po jehle není viditelná jako například u alkydu **FP07**. Tato „rýha“ však neodhaluje skleněný substrát a stále se jedná o první stupeň zasychání ( $\tau_1$ ).

V průběhu zasychání modifikované alkydové pryskyřice **SPU15** za sebou jehla zanechává širokou rýhu s hladkými okraji odhalující skleněný substrát, což je typické pro druhý stupeň zasychání ( $\tau_2$ ). Zhruba po patnácti hodinách dochází k tvorbě deformovaných

okrajů (méně viditelné než u **S622**). Jehla tedy stále odhaluje skleněný substrát a zároveň odhrnuje do stran nerovnoměrně zpolymerovanou velmi tenkou vrstvu na povrchu nátěru. Z výsledků zasychání modifikovaného alkydu **SPS15** lze vidět, že se mokřý film sléval ihned po průchodu jehly (stupeň  $\tau_1$ ). Pokud se na sledovanou vrstvu podíváme podrobněji, lze vidět široká rýha v celé délce nátěru, která však neodhaluje skleněný substrát. Tento alkyd je po 24 hodinách stále kapalný. Z výsledků zasychání pro modifikovaný alkyd **SA21** lze usuzovat, že tento alkyd zasychá sám i bez přídavku sikativů. Od začátku do konce měření jehla zanechává velice tenkou stopu, která je charakteristická pro stupeň  $\tau_4$ . Výsledná polymerní vrstva je hladká, lesklá a bez defektů.

### 3.4.4 Měření relativní tvrdosti nátěrového filmu

Relativní tvrdost ( $H_{rel}$ ) vytvrzené polymerní vrstvy byla měřena v průběhu sto dní ode dne zhotovení zkušebních nátěrů. Měření bylo prováděno na základě normy ISO 1522 <sup>[113]</sup> na kyvadlovém přístroji (Elcometer) s kyvadlem typu Persoz. Testované nátěry byly nanášeny krabicovým pravítkem o šířce štěrbiny odpovídající typu alkydové pryskyřice (150  $\mu\text{m}$  pro rozpouštědlové alkydy, 90  $\mu\text{m}$  pro vysokosušinnové alkydy) na skleněné desky o rozměrech 200  $\times$  100  $\times$  5 mm, které byly předem zbaveny nečistot chloroformem. Zhotovené nátěry byly ponechány ve vodorovné poloze nejméně 16 hodin (vysokosušinnové alkydy 72 h). Relativní tvrdost nátěru byla vypočtena podle rovnice 5.

$$H_{rel} = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100$$

**Rovnice 5 Vztah pro výpočet relativní tvrdosti  $H_{rel}$ .**

*Kde  $H_{rel}$  je relativní tvrdost nátěrového filmu [%],  $t_1$  je doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu [s],  $t_2$  je doba útlumu kyvadla na standardu [s].*

Principem metody je měření doby útlumu kyvadla z amplitudy 12° na amplitudu 4°, přičemž výsledná doba je delší, čím tvrdší je zesíťovaný polymer. Před zahájením vlastního měření je přístroj zkalibrován na skleněný standard (doba útlumu kyvadla nesmí být kratší než 420 vteřin). Poté je do přístroje vložena skleněná deska s nelepivým nátěrem, která je zaaretována do horní polohy tak, aby dvě ocelové kuličky kyvadla byly v kontaktu se studovanou polymerní vrstvou. Doba měření začíná uvolněním kyvadla z vychýlené polohy 12°, počítadlo zaznamenává počet kyvů, dokud hrot kyvadla díky tlumení poprvé nedosáhne amplitudy 4°. Měření každého vzorku probíhá vždy třikrát, a to na třech různých místech, výsledná relativní tvrdost vzorku je tedy dána aritmetickým průměrem získaných dat

vztažených na standardní dobu útlumu kyvadla. Chyba měření byla stanovena na 0,5 % ( $T = 23\text{ °C}$ , relativní vlhkost = 50 %).

### 3.4.5 Hodnocení kvality nátěru

Formulace natřené na sklech o rozměrech  $200 \times 100 \times 5$  mm byly také využity pro vizuální hodnocení kvality nátěru po deseti a sto dnech od jejich natření. U těchto nátěrů byl hodnocen jejich zákal, přítomnost bublin, částic a celkový stav povrchu polymeru. Parametry tohoto způsobu vyhodnocení jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4 Klasifikace stupnic vzhledu nátěru

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

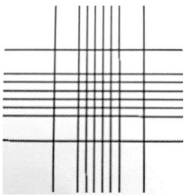
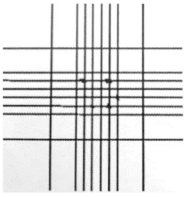
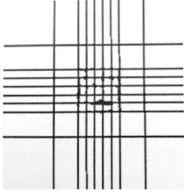
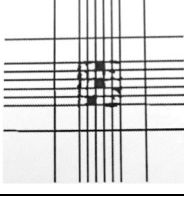
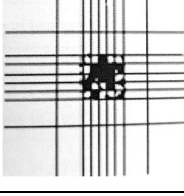
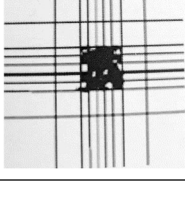
Tato tabulka obsahuje souhrn pouze základních vlastností nátěru. U námi studovaných filmů jsme se setkali s dalšími vlastnostmi, jako je například dolep. Některé alkydové pryskyřice se zdají být i po svém úplném vytvrzení lepivé. Avšak po doteku prstu na polymerní vrstvu není nátěr zdeformován a ani na prstu neulpívá žádná nečistota. Další vlastností je *tzv.* mikrovrásnění povrchu, které nevypadá jako pomerančová kůra. Jedná se o stav, kdy se z dálky zdá být nátěr neprůhledný, avšak po přiložení k šachovnici pro test zákalu lze vidět, že se o zákal nejedná. Nátěr není úplně hladký, spíše mírně reliéfní.

### 3.4.6 Stanovení mřížkové odolnosti nátěru

Stanovení přilnavosti nátěru bylo provedeno mřížkovou metodou dle normy ASTM 3359.<sup>[114]</sup> Vyhodnocení bylo provedeno vizuálním porovnáním s předdefinovanými poškozenými mřížkami udávanými výrobcem testeru (viz tabulka 5). Dle parametrů udávaných výrobcem byl zvolen tester s jedenácti břity, které měly rozestup 1 mm (suchá tloušťka nátěru do 50 μm). Skleněná deska s vytvrzeným nátěrem byla testována po 100 dnech od jeho natření. Pomocí křížového testeru byly zhotoveny 2 řezy v úhlu 90° tak, aby byl nátěrový film proříznut na podklad a řezy byly dlouhé zhruba 2 cm. Zhotovená

mřížka byla očištěna měkkým štětcem a následně na ní byla přilepena standardizovaná lepicí páska dlouhá přibližně 75 mm, která byla na mřížku pevně přitlačena gumou. Po  $90 \pm 30$  vteřinách od aplikace byla lepicí páska rychle tahem sejmuta (ne trhnutím) v úhlu co nejbližšímu  $180^\circ$ . Toto měření bylo vždy opakováno 3x.

**Tabulka 5 Charakterizace definovaných stupňů vzniklých při provedení křížového řezu**

<b>Příčný řez</b>	<b>Dle ASTM D 3359</b>
	<p>5B</p> <p>Okraje řezů jsou zcela hladké, žádný ze čtverců v mřížce není oddělen.</p> <p>Odstraněná plocha: 0 % mřížky.</p>
	<p>4B</p> <p>Malé vločky povlaku jsou odděleny v průsečících mřížky.</p> <p>Zasažená oblast: méně než 5 % mřížky.</p>
	<p>3B</p> <p>Malé vločky povlaku jsou odděleny podél okrajů a v průsečících mřížky.</p> <p>Zasažená oblast: 5–15 % mřížky.</p>
	<p>2B</p> <p>Povlak se odlupuje podél okrajů a na částech čtverců.</p> <p>Zasažená oblast: 15–35 % mřížky.</p>
	<p>1B</p> <p>Povlak se odlupuje podél okrajů řezů v dlouhých pruzích a byly odstraněny celé čtverce.</p> <p>Zasažená oblast: 35–65 % mřížky.</p>
	<p>0B</p> <p>Odlupování a poškození horší než u klasifikace 1B.</p>

### 3.4.7 Stanovení chemické odolnosti nátěru vůči MEK

Touto metodou bylo zjištěno, že chemická odolnost vytvrzeného nátěru vůči methylethylketonu závisí na typu použitého sikařiv. Měření bylo provedeno dle normy ASTM D 4752 <sup>[115]</sup>, kterou bylo nutné modifikovat pro alkydová pojiva, protože tato norma se primárně zaměřuje na ethylsilikátové nátěrové hmoty bohaté na zinek. Principem metody je schopnost methylethylketonu rozpouštět organická pojiva či způsobovat jejich botnání. Vatovou tyčinkou bylo provedeno padesát dvojtahů, kdy každý dvojtah trvá jednu vteřinu. Tahy jsou prováděny vatovou tyčinkou namočenou v methylethylketonu, který je doplňován v průběhu měření kapátkem. Tlak vyvíjený na vatovou tyčinku je stejný, jako při běžném psaní tužkou. Test končí, pokud dojde k penetraci na substrát, v tomto případě se zaznamená čas, nebo je-li provedeno padesát dvojtahů. Vyhodnocení testu bylo provedeno dle tabulky 6.

Tabulka 6 Klasifikace chemické odolnosti nátěru vůči methylethylketonu

Stupeň odolnosti	Popis
5	Žádný vliv na povrch po padesáti dvojtazích.
3	Zjevné prohlubeniny a hrboly na filmu po padesáti dvojtazích.
1	Hluboké rýhy ve filmu, ale bez penetrace na substrát po padesáti dvojtazích.
0	Penetrace na podklad v padesáti nebo méně dvojtazích.

### 3.4.8 Měření kinetiky autooxidačního procesu systémů alkyd/sikařiv

Infračervená spektra alkydových polymerů byla měřena na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet iS50. Měření bylo prováděno v rozsahu 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 0,5  $\text{cm}^{-1}$  (výsledné spektrum je dáno 64 skeny) a za standardních laboratorních podmínek ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , relativní vlhkost = 50 %). Infračervená spektra získaná metodou ATR (*z angl.* Attenuated Total Reflectance, v překladu zeslabený úplný odraz) byla zaznamenávána počítačem každých 5 minut po dobu 20 hodin. Formulace byly naneseny krabicovým pravítkem na desku, ve které je umístěn diamantový krystal, díky čemuž byl docílen důkladný kontakt vytvrzovaného filmu s měřicí plochou. Povrch ATR krystalu leží 20  $\mu\text{m}$  nad povrchem kovové desky, ve které je umístěn. Mokrý tloušťka natřené polymerní vrstvy je tedy vždy menší, než je zvolená šířka štěrbinového pravítka (25, 70, 120, 170 a 220  $\mu\text{m}$ ). Zaznamenávané série spekter byly integrovány v oblasti 3025–2990  $\text{cm}^{-1}$



charakterizující  $[v_a(cis-C=C-H)]$  a to pomocí pevné dvoubodové základní čáry s krajními body při 3025 a 2990  $cm^{-1}$ . Maximální hodnota rychlostní konstanty reakce ( $-k_{CH,max}$ ) byla získána z logaritmických křivek, které vznikly vynesemím závislosti zintegrované plochy pásů na čase, kde byla odečítána v nejstrmější části křivky. Chyba tohoto měření byla stanovena menší deseti procentům. Doba, kdy je hodnota rychlostní konstanty reakce ve svém maximu ( $t_{max}$ ), nám říká, ve kterém časovém úseku probíhá vytvrzování polymerní vrstvy nejrychleji. Indukční perioda (IP), neboli čas potřebný k zahájení autooxidační reakce, byla z obdobných grafů odečítána graficky, a to jako průsečík horizontální přímkou v bodě 4,605 a přímkou, která protíná nejstrmější část logaritmické křivky. Poločas autooxidačního procesu ( $t_{50\%}$ ) byl získán z grafu závislosti plochy pásů  $[v_a(cis-C=C-H)]$  na čase, a to v bodě, kdy křivka klesla na 50 % počáteční intenzity. Obdobným způsobem byly odečítány i parametry  $t_{10\%}$  a  $t_{90\%}$ .

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 KOMPLEXY S DITHIOKARBAMÁTOVÝMI LIGANDY

V rámci této práce byly úspěšně syntetizovány čtyři komplexy vanadu, v oxidačním stavu V, se třemi bidentátními dithiokarbamátovými ligandy. Konkrétně se jednalo o komplexy s dithiokarbamátovými ligandy s hexylovým (**VO-dtc-H**), 2-ethylhexylovým (**VO-dtc-EH**), morfolinovým (**VO-dtc-M**) a piperidinovým (**VO-dtc-P**) substituentem. Tyto komplexní sloučeniny byly připraveny konvenčními syntézními metodami podle literatury [116] a charakterizovány standardními analytickými metodami. V prvním kroku přípravy dithiokarbamátových komplexů vanadu dochází k oxidaci síranu oxidovanadičitého peroxidem vodíku ve vodném prostředí. Zároveň byly připraveny sodné sole dithiokarbamátových prekursorů ligandů, a to reakcí příslušného aminu se sirouhlíkem v alkalickém prostředí. Následným postupným přidáním zoxidovaného roztoku síranu oxidovanadičitého k rozpuštěným dithiokarbamátovým solím, byly připraveny výsledné komplexní sloučeniny (viz schéma 4). [117] Všechny připravené komplexy byly přečištěny rekrystalizací a výtěžek reakce se pohyboval v rozmezí 34–54 %.

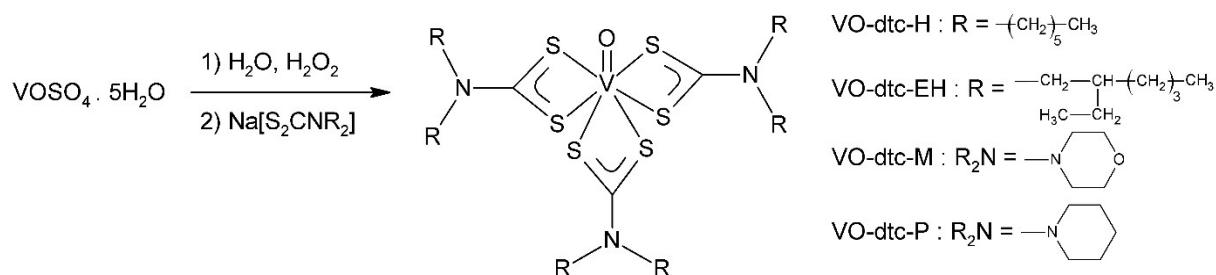
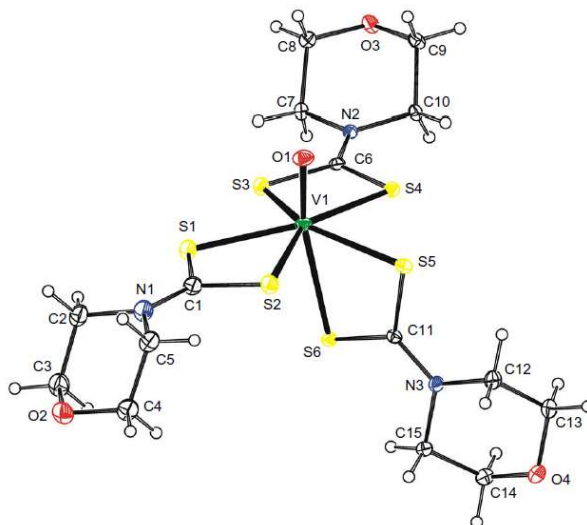


Schéma 4 Zjednodušená rovnice přípravy substituovaných dithiokarbamátových komplexů vanadu (V).

V infračerveném spektru byl nalezen pás charakteristický pro valenční vibraci terminální vanadylové skupiny ( $\nu_{\text{V}=\text{O}}$ ), která se objevuje v infračerveném spektru okolo  $1000\text{ cm}^{-1}$ . [118] Předpokládaná struktura komplexu (**VO-dtc-M**) byla dále potvrzena rentgenovou strukturní analýzou monokrystalu a je vyobrazena na obrázku 14, parametry charakterizující koordinační okolí atomu vanadu jsou uvedeny v tabulce 7.

Koordinační sféru v okolí centrálního atomu vanadu (V) tvoří deformovaná pentagonální bipyramida s atomem kyslíku O1 a atomem síry S6 v axiálních pozicích. Atom síry S6 je oproti standardní axiální pozici, kterou by měl zaujímat v pentagonální bipyramidě, vychýlený. Tato odchylka má za následek nízkou hodnotu úhlu O1–V1–S6

[164,67(6)/164,80(7)], díky čemuž je výsledná pentagonální bipyramida deformovaná. Ekvatoriální rovina je obsazena atomy síry S1–S5.



**Obrázek 14** Monokrystalická struktura sloučeniny VO-dtc-M znázorněná pomocí programu ORTEP.

Vazebné vzdálenosti mezi centrálním atomem vanadu (V1) a atomy síry (S1–S5) v ekvatoriální rovině se pohybují v rozmezí 2,4582(7)–2,5034(15) Å.

**Tabulka 7** Vybrané délky vazeb (Å) a vazebné úhly (°) sloučeniny VO-dtc-M

(Å/°)	VO-dtc-M (A) <sup>a</sup>	VO-dtc-M (B) <sup>b</sup>
V1–O1	1,5946(16)	1,6000(19)
V1–S1	2,4839(6)	2,4729(8)
V1–S2	2,4683(7)	2,4870(7)
V1–S3	2,4742(6)	2,4711(7)
V1–S4	2,4582(7)	2,4829(7)
V1–S5	2,4873(6)	2,4858(7)
V1–S6	2,6543(7)	2,6232(7)
O1–V–S1	97,64(6)	101,77(7)
O1–V–S2	93,19(6)	91,39(7)
O1–V–S3	102,09(6)	99,32(7)
O1–V–S4	93,12(6)	92,92(7)
O1–V–S5	95,70(6)	95,79(7)
O1–V–S6	164,67(6)	164,80(7)

<sup>a</sup>Krystalograficky nezávislá molekula A v krystalové mřížce VO-dtc-M · 0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup>Krystalograficky nezávislá molekula B v krystalové mřížce VO-dtc-M · 0,5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Délka vazby mezi atomem vanadu V1 a atomem síry S6 v axiální poloze je podstatně delší [2,6543(7)/2,6232(7)] a to díky *trans*-efektu způsobenému atomem kyslíku (O1). Dithiokarbamátové ligandy jsou k centrálnímu atomu vždy vázány  $\kappa^2$ -vazbou, přičemž rozdíl v délce vazeb v rámci jednoho ligandu pro charakterizovanou sloučeninu **VO-dtc-M** (A) nepřekračuje 0,1670(7) Å.

Katalytická aktivita nově připravených komplexů (**VO-dtc-H**, **VO-dtc-EH**, **VO-dtc-M**, **VO-dtc-P**) byla studována na alkydové pryskyřici střední olejové délky modifikované sójovým olejem (**S471**), výsledky zasychání připravených formulací a relativní tvrdosti vytvrzených filmů jsou uvedeny v tabulce 8. Tato alkydová pryskyřice byla zvolena pro základní testování, a to díky velmi dobrým výsledkům ze zasychání v kombinaci s komerčním sikativem (**Co**) a nízké tendenci k tvorbě povrchových defektů. Koncentrační řada pro sikativy na bázi vanadu byla zvolena v rozsahu 0,1–0,005 hm. % obsahu čistého kovu vztaheno na sušinu alkydové pryskyřice. Tato koncentrační řada je shodná s koncentrační řadou zvolenou pro komerční sikativ na bázi kobaltu (**Co**).<sup>[119]</sup>

Zkoumané oxidovanadičné komplexy prokázaly dobrou sikativační aktivitu v alkydu (**S471**) v intervalu použitých koncentrací 0,06–0,01 hm. %. Pro sikativ **VO-dtc-H** byla stanovena optimální koncentrace na 0,03 hm. %, kdy dochází k vytvrzení alkydové pryskyřice za 7,2 h. V porovnání s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým (**Co**), kde dochází k celkovému vytvrzení polymerní vrstvy až po 17,4 hodinách při optimální koncentraci sikativu 0,03 hm. %, je celkový čas potřebný pro vytvrzení alkydu **S471** o 10 hodin kratší. Vytvrzené polymerní filmy pomocí sikativu **VO-dtc-H** měly hladký povrch bez viditelných defektů.

Optimální koncentrace pro systém sikativu **VO-dtc-EH** v alkydu **S471** byla stanovena na 0,06 hm. %, celková doba zasychání takto vytvrzeného polymeru nepřekročila 12 hodin. V porovnání s kobaltnatým sikativem (**Co**) v optimální koncentraci je tato celková doba zasychání stále o 5 hodin kratší. Tento typ sikativu není tak vhodný, jako ostatní studované komplexy a to z několika důvodů. Příprava a přečištění tohoto komplexu je náročná, výsledný produkt je gel a celkový výtěžek reakce se pohybuje jen okolo 34 %. Polymerní filmy vytvrzené **VO-dtc-EH** navíc i po vytvrzení stále lehce lepí a při použití vyšší koncentrace sikativu má již polymerní vrstva tendenci vytvářet krátery (P3).

Dalším testovaným sikativem byl **VO-dtc-P**, který vykazoval nejvyšší sikativační aktivitu v koncentraci 0,1 hm. %. Celková doba zasychání alkydové pryskyřice **S471** tak nepřesáhla 4,6 hodin. V porovnání s kobaltnatým sikativem je to téměř čtvrtinová doba

potřebná k celkovému vytvrzení polymeru. Tento komplex s piperidinovým substituentem je pevná látka, přesněji žlutý prášek, který je málo rozpustný.

Tabulka 8 Získané doby zasychání alkydové pryskyřice S471 vytvrzované připravenými sikativy

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_2^a$ (h)	$\tau_3^b$ (h)	$\tau_4^c$ (h)	$H_{rel,10}^d$ (%)	$H_{rel,100}^e$ (%)
VO-dtc-H	0,1	2,9	7,0	19,8	24,1	55,4
	0,06	3,0	5,4	10,8	17,5	47,1
	<b>0,03</b>	<b>2,8</b>	<b>4,6</b>	<b>7,2</b>	<b>27,2</b>	<b>53,2</b>
	0,01	4,7	6,2	9,5	19,8	40,4
	0,005	8,3	17,3	20,1	28,0	43,3
VO-dtc-EH	0,1	6,3	9,5	10,6	18,3	45,1
	<b>0,06</b>	<b>6,8</b>	<b>10,1</b>	<b>11,9</b>	<b>17,9</b>	<b>46,8</b>
	0,03	7,8	10,2	12,7	16,5	45,0
	0,01	8,6	13,2	16,8	16,2	40,1
	0,005	13,6	>24	>24	— <sup>f</sup>	— <sup>f</sup>
VO-dtc-M	0,1	0,7	1,4	3,6	37,0	60,1
	<b>0,06</b>	<b>1,2</b>	<b>1,7</b>	<b>3,7</b>	<b>34,6</b>	<b>61,2</b>
	0,03	1,4	2,2	4,6	33,4	58,6
	0,01	3,2	4,9	7,4	29,3	62,4
	0,005	11,8	>24	>24	20,3	39,1
VO-dtc-P	<b>0,1</b>	<b>2,2</b>	<b>4,6</b>	<b>4,6</b>	<b>27,5</b>	<b>47,0</b>
	0,06	4,6	7,5	10,0	25,8	42,0
	0,03	6,9	11,4	13,9	23,2	38,6
	0,01	9,7	15,5	>24	20,0	37,5
	0,005	9,6	15,7	>24	18,9	37,0
Co	0,1	1,0	7,7	>24	22,5	39,6
	0,06	0,5	9,4	20,4	25,8	40,4
	<b>0,03</b>	<b>1,6</b>	<b>4,3</b>	<b>17,4</b>	<b>31,4</b>	<b>40,2</b>
	0,01	14,1	18,4	20,9	30,8	38,6
	0,005	>24	>24	>24	— <sup>f</sup>	— <sup>f</sup>

<sup>a</sup> druhá fáze zasychání, <sup>b</sup> třetí fáze zasychání, <sup>c</sup> celková doba zasychání, <sup>d</sup> relativní tvrdost po 10 dnech, <sup>e</sup> relativní tvrdost po 100 dnech, <sup>f</sup> neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymeru či povrchových defektů

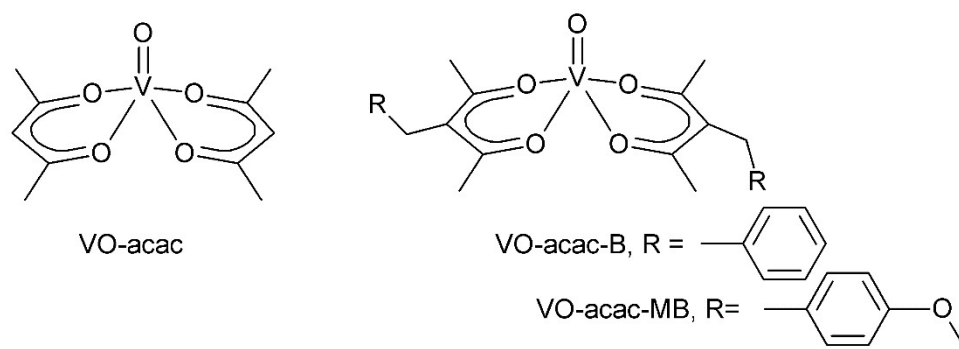
Test doby zasychání prokázal dobrou sikativační aktivitu komplexu **VO-dtc-P**, avšak vytvrzené polymerní filmy jsou tímto sikativem výrazně zbarveny. Zhotovené nátěry v sobě obsahují viditelně nerozpuštěné částice (C3–C4 dle koncentrace použitého sikativu) a nejsou zcela transparentní.

Nejvyšší sikativační aktivitu prokázal komplex **VO-dtc-M**, který zcela vytvrdil alkyd **S471** za 3,7 h a to v koncentraci 0,06 hm. %, která byla vybrána jako optimální. V koncentraci 0,1 hm. % bylo sice v prvním a druhém stupni dosaženo ještě kratších dob zasychání, avšak celková doba zasychání se v podstatě neliší. Při takto vysokých koncentracích sikativů obecně mají také nátěrové filmy tendenci k povrchovým defektům. Dokonce i při použití koncentrace 0,01 hm. % sikativu **VO-dtc-M** dochází k celkovému vytvrzení alkydové pryskyřice **S471** po 7,4 hodinách. V porovnání s komerčním sikativem **Co** v optimální koncentraci (0,03 hm. %), je tato doba o 10 hodin kratší. Sikativ **VO-dtc-M** je pevný práškový produkt oranžové barvy, který ve vybraných koncentracích viditelně polymerní vrstvy nezabarvuje, nebo je zbarvení minimální. Vytvrzené filmy alkydové pryskyřice **S471** při použití sikativu s morfolinovým substituentem nevykazují žádné povrchové defekty a jsou bez zákalu.

Pokud se zaměříme na relativní tvrdosti vytvrzených filmů, můžeme z výsledků uvedených v tabulce 8 vidět, že alkydová pryskyřice vytvrzovaná sikativy obsahujícími atom vanadu, má vždy vyšší celkovou relativní tvrdost po sto dnech, než při použití kobaltnatého sikativu. Tento fenomén je pro srovnávání sikativů na bázi vanadu a kobaltu velice častý. Kobaltnatý sikativ vytvrzuje polymerní vrstvu velmi rychle a takzvaně „od shora dolů“. Tím se promptně vytvoří velmi tenká vrstva polymeru na povrchu natřené vrstvy, která bohužel zároveň zamezuje další difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru, a tedy mechanicky zpomaluje síťující reakce. Sikativy na bázi vanadu urychlují zasychání více homogenně a v celém objemu polymerní vrstvy. Tenký film zesíťovaného polymeru se na povrchu nátěru vytvoří pomaleji, takže difuze vzdušného kyslíku je o to delší. Celková relativní tvrdost alkydu **S471** se tak pohybovala pro sikativy s obsahem vanadu okolo 50–60 %, zatímco pro kobaltnatý sikativ pouze okolo 40 %.

## 4.2 KOMPLEXY SE SUBSTITUOVANÝMI ACETYLACETONÁTOVÝMI LIGANDY

Acetylacetonát oxidovanadičitý (viz obrázek 15, **VO-acac**) byl v minulosti již rozsáhle studován kvůli jeho výjimečným fyzikálně-chemickým vlastnostem a biologickým účinkům. [44-46] Ve své struktuře obsahuje dva chelátově vázané 2,4-pentandionátové ligandy. Vysoká afinita právě těchto chelátujících ligandů s atomy kyslíku jako donory poskytuje stabilizované komplexy, jejichž struktura umožňuje změnu v oxidačním stavu vanadu. Vanadyl acetylacetonát byl již v minulosti studován jako katalyzátor autooxidačního procesu alkydových pryskyřic [60], stejně jako jeho deriváty ([VO(*O,O*-MeCOCHCOPh)<sub>2</sub>], [VO(*O,O*-PhCOCHCOPh)<sub>2</sub>], [VO(3-Bu-acac)<sub>2</sub>], [VO(3-Hex-acac)<sub>2</sub>], [VO(3-Oct-acac)<sub>2</sub>]). [60,61] V návaznosti na výsledky prokazující dobrou sikativační aktivitu zmíněných komplexů byly na katedře obecné a anorganické chemie v rámci bakalářské práce syntetizovány dva nové deriváty vanadyl acetylacetonátu nesoucí substituenty s aromatickou skupinou. [120] Jedná se o vanadyl 3-benzylpentan-2,4-dionát (**VO-acac-B**) a vanadyl 3-(4-methoxybenzyl)pentan-2,4-dionát (**VO-acac-MB**), jejichž struktura je znázorněna na obrázku 15. Syntéza těchto komplexů probíhá reakcí síranu oxidovanadičitého s příslušným substituovaným 2,4-pentandionátem za laboratorní teploty. [121]



Obrázek 15 Vanadyl acetylacetonát a jeho deriváty. [120,121]

V této práci byla studována sikativační aktivita komplexů **VO-acac-B**, **VO-acac-MB** a vanadyl acetylacetonátu (**VO-acac**) ve čtyřech rozpouštědlových alkydových pryskyřicích. Jednalo se o alkydy se střední (**S471**, **SP262**) a dlouhou olejovou délkou (**S622**, **SP252**), modifikované polovysychavým sójovým olejem. Alkydové pryskyřice **S471** a **S622** od firmy Spolchemie, a.s. jsou běžnými alkydy používanými pro naše testy, zatímco alkydové pryskyřice **SP262** a **SP252** od firmy Safic-Alcan Česko, s.r.o. byly nově vybrány z důvodu testování flexibility a všestrannosti připravených katalyzátorů. Jelikož jsou vanadyl

acetylacetonátové komplexy pevné látky, byly před vlastním použitím rozpuštěny. V předešlých studiích byl nesubstituovaný vanadyl acetylacetonát rozpuštěn v toluenu. V posledních letech je kladen velký důraz na ekologický efekt připravených nátěrových hmot na životní prostředí. Jedním způsobem, jak dosáhnout ekologičtějších barev, je připravovat formulace s nízkým obsahem VOC (z *angl.* volatile organic compound), či používat bezaromátová ředidla. Takovýmto ředidlem může být například 3-methoxybutanol (**3-MB**) nebo dimethylsulfoxid (**DMSO**). 3-methoxybutanol je čirá biodegradabilní kapalina s vysokým bodem varu, mísitelná s vodou a organickými rozpouštědly. Dobře rozpouští celulózu a její estery, fenolické, močovinné a ketonové pryskyřice, dále melaminoformaldehydové a alkydové pryskyřice, plastifikátory, tuky a vysychavé oleje. V průmyslu nátěrových hmot je **3-MB** používán jako rozpouštědlo pro barvy, tiskařské barvy a odstraňovače nátěrů. Také je stabilní při autooxidačním procesu.<sup>[122,123]</sup> Jako druhé rozpouštědlo byl vybrán dimethylsulfoxid, který je velmi dobrým kandidátem pro nahrazení toxických rozpouštědel v nátěrových hmotách.<sup>[124]</sup> **DMSO** je klasifikován jako netoxické rozpouštědlo bez rizika pro lidské zdraví a je také součástí řady kosmetických přípravků, kde mimo jiné zlepšuje vstřebávání přípravků do kůže<sup>[125,126]</sup>, či je prodáván jako chemicky čistá látka s protizánětlivými účinky.<sup>[127,128]</sup> Z chemického hlediska je schopný rozpouštět celou řadu polymerů a zlepšovat tak jejich zpracovatelnost. Mimo to je také velmi dobře mísitelný s ostatními rozpouštědly používanými v průmyslu nátěrových hmot. Dimethylsulfoxid tak zlepšuje nejen ekologický dopad na životní prostředí, ale díky svým fyzikálním vlastnostem jako je vysoký bod varu, pomáhá předcházet vzniku povrchových defektů.<sup>[124,129,130]</sup>

Pro srovnání sikativační aktivity vlivem různých rozpouštědel byl vybrán základní komplex **VO-acac** v kombinaci s pryskyřicí **S622**. Tato pryskyřice sama o sobě pomaleji zasychá než například alkyd **S471**, tudíž se v této kombinaci lépe projeví sikativační účinky připravených roztoků **VO-acac**. Koncentrace **VO-acac** byla zvolena optimální pro tuto pryskyřici, čili 0,06 hm. % (V) vztaženo na sušinu alkydu. Výsledky stanovené pomocí metody zasychání jsou uvedeny v tabulce 9.

Z výsledků zasychání je patrné, že použití samotného 3-methoxybutanolu (**3-MB**) je z vybraných rozpouštědel nejméně vhodné. Celková doba zasychání systému **VO-acac/3-MB/S622** dosahovala 10,5 hodin. Velmi podobných výsledků bylo dosaženo pro systém **VO-acac/toluen/S622**, kdy byla pryskyřice zcela vytvrzena po 9,3 hodinách. Tato doba zasychání je srovnatelná s komerčním sikativem na bázi kobaltu **Co**, který v kombinaci **Co/toluen/S622** ve stejné koncentraci 0,06 hm. % vytvrzuje alkydovou pryskyřici po 9,7 hodinách



(viz tabulka 11). Pokud se zaměříme na druhý ( $\tau_2$ ) a třetí stupeň zasychání ( $\tau_3$ ), můžeme vidět, že pro obě tato rozpouštědla (**3-MB**, **toluen**) probíhá vytvrzování alkydové pryskyřice **S622** urychlované sikativem **VO-acac** zcela shodně ( $\tau_2 = 0,5$  h;  $\tau_3 = 5,1$  h).

**Tabulka 9** Vliv vybraného rozpouštědla na sikativační aktivitu komplexu **VO-acac** v alkydu **S622**

<b>Rozpouštědlo</b>	<b>Poměr</b>	<b><math>\tau_2^a</math> (h)</b>	<b><math>\tau_3^b</math> (h)</b>	<b><math>\tau_4^c</math> (h)</b>
<b>3-MB</b>	–	0,5	5,1	10,5
<b>TOLUEN</b>	–	0,5	5,1	9,3
<b>DMSO</b>	–	0,4	4,6	4,6
<b>DMSO : 3-MB</b>	3 : 7	0,4	3,5	3,5
<b>DMSO : 3-MB</b>	1 : 1	0,4	3,3	3,3
<b>DMSO : 3-MB</b>	7 : 3	0,4	3,2	3,2

<sup>a</sup> druhá fáze zasychání, <sup>b</sup> třetí fáze zasychání, <sup>c</sup> celková doba zasychání.

Vyšší sikativační aktivitu prokázal komplex **VO-acac** v kombinaci se samotným dimethylsulfoxidem (**DMSO**). Alkydová pryskyřice **S622** tak byla zcela vytvrzena po 4,6 hodinách. V této kombinaci **VO-acac/DMSO/S622** si také z výsledků v tabulce 9 můžeme povšimnout, že formulace byla vytvrzena již v třetím stupni ( $\tau_3$ ) a čtvrtý stupeň ( $\tau_4$ ) zasychání nebyl vůbec přítomen. To znamená, že v průběhu zasychání, byly na testovaném skle pozorovatelné pouze dva typy rýhy, charakteristické pro druhý ( $\tau_2$ ) a třetí stupeň ( $\tau_3$ ) zasychání, který je v tomto případě i celkovou dobou zasychání. Tento trend je charakteristický i pro testované kombinace rozpouštědel (**DMSO/3-MB**), kdy je celková doba zasychání rovna třetímu stupni zasychání ( $\tau_3$ ). Všechny kombinace **VO-acac/DMSO/3-MB/S622** vykazují velmi krátké celkové doby zasychání v intervalu 3,2–3,5 hodin. Největší sikativační aktivitu prokázal komplex **VO-acac** v kombinaci s rozpouštědly dimethylsulfoxid a 3-methoxybutanol v poměru 7 : 3.

Na základě předchozích výsledků byly substituované komplexy **VO-acac-B** a **VO-acac-MB** předzpuštěny v samotném dimethylsulfoxidu (**DMSO**), který je považován za ekologické rozpouštědlo. Katalytická aktivita substituovaných acetylacetonátů v porovnání se základním vanadyl acetylacetonátem (**VO-acac**) a sikativem na bázi kobaltu **Co** byla

stanovena pomocí metody měření doby zasychání a relativní tvrdosti vytvrzených filmů. Výsledky experimentálních metod jsou uvedeny v tabulkách 10–12. Pro sikativy na bázi vanadu byla zvolena koncentrační řada 0,06–0,005 hm. %, zatímco standardní sikativ s obsahem kobaltu (Co) byl testován i v koncentraci vyšší (0,1 hm. %).

Tabulka 10 Zasychání urychlené deriváty VO(acac)<sub>2</sub> v systému se středními alkydovými pryskyřicemi

Alkydová pryskyřice		S471			SP262			
Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)
VO-acac	0,06	– <sup>e</sup>	1,5	3,6	0,2	0,8	0,9	1,6
	0,03	0,5	2,9	2,9	0,3	0,7	1,6	2,4
	0,01	0,5	4,0	6,5	0,9	1,6	1,9	3,0
	0,005	1,5	7,6	16,9	1,8	2,4	13,9	18,9
VO-acac-B	0,06	0,8	2,2	3,1	0,4	1,0	6,9	6,9
	0,03	0,9	3,3	3,3	0,1	0,7	1,0	1,9
	0,01	2,1	5,9	10,4	0,2	1,4	7,5	7,5
	0,005	3,9	9,0	17,1	1,1	1,7	12,7	19,6
VO-acac-MB	0,06	0,6	2,2	4,5	0,3	0,5	0,9	1,9
	0,03	1,6	3,0	5,2	0,4	0,6	1,0	2,4
	0,01	3,4	9,2	17,6	1,2	1,7	10,3	17,5
	0,005	6,9	19,4	>24	3,1	4,9	14,9	14,9
Co	0,1	0,5	6,5	11,3	2,7	6,7	11,1	>24
	0,06	0,5	9,4	20,4	2,2	8,6	15,2	>24
	0,03	1,6	4,3	17,4	2,7	12,8	>24	>24
	0,01	14,1	18,4	20,9	5,2	>24	>24	>24
	0,005	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání, <sup>e</sup> není přítomna  
řýha charakteristická pro daný stupeň zasychání

Alkydové pryskyřice od firmy Spolchemie, a.s. (S471, S622) jsou již při natření polymerní vrstvy zaschlé do prvního stupně a v průběhu jejich zasychání se objevují pouze tři fáze ( $\tau_2$ – $\tau_4$ ). Naproti tomu alkydy od firmy Sařic-Alcan řesko, s.r.o. (SP262, SP252) vykazují odlišné chování v průběhu autooxidace, a během zasychání se objevují všechny řtyři fáze ( $\tau_1$ – $\tau_4$ ). Pro zasychání polymerní vrstvy jsou nejdůležitější dva stavy, a to kdy se povrch

filmu stává tvrdým (třetí stupeň zasychání,  $\tau_3$ ) a když je vytvrzený ve vrstvě (čtvrtý stupeň zasychání = celková doba zasychání,  $\tau_4$ ). Z výsledků uvedených v tabulkách 10 a 11 však můžeme v určitých případech vidět, že jsou si tyto hodnoty rovny (např. VO-acac-B/S471; 0,03 hm. %). V takovémto případě je časová hodnota získaná na konci třetího stupně ( $\tau_3$ ) zasychání považována za celkovou dobu zasychání.

Tabulka 11 Zasychání urychlené deriváty VO(acac)<sub>2</sub> v systému s dlouhými alkydovými pryskyřicemi

Alkydová pryskyřice		S622			SP252			
Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)
VO-acac	0,06	0,4	3,5	3,5	0,9	1,3	3,9	3,9
	0,03	0,5	6,4	17,8	1,4	2,3	4,9	7,6
	0,01	1,3	8,8	22,2	3,0	5,3	7,6	12,5
	0,005	2,9	16,3	>24	7,7	12,3	>24	>24
VO-acac-B	0,06	0,3	2,4	4,8	0,8	1,4	4,3	4,3
	0,03	0,6	1,4	3,5	0,9	1,3	2,6	5,7
	0,01	1,0	7,2	15,5	2,5	3,9	7,8	7,8
	0,005	2,1	19,6	19,6	7,2	11,3	18,7	18,7
VO-acac-MB	0,06	0,6	1,5	3,1	0,8	1,4	1,5	3,9
	0,03	0,8	2,5	5,4	0,9	1,8	2,5	4,2
	0,01	1,8	10,9	13,7	4,6	7,3	10,8	>24
	0,005	3,1	16,2	20,5	9,2	14,6	>24	>24
Co	0,1	0,2	4,1	11,9	1,0	5,0	10,2	21,5
	0,06	1,1	7,5	9,7	3,2	3,5	8,3	12,2
	0,03	2,2	6,0	7,4	8,2	8,6	11,2	12,8
	0,01	10,8	14,5	16,6	> 24	> 24	> 24	> 24
	0,005	>24	>24	>24	> 24	> 24	> 24	> 24

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání

Vanadyl acetylacetonátové komplexy vykazují vysokou sikativační aktivitu u všech testovaných komplexů, kdy nejkratších dob zasychání je dosaženo v koncentracích 0,03 nebo 0,06 hm. %. Optimální koncentrace substituovaných komplexů s obsahem vanadu byla stanovena na 0,03 hm. %, jelikož vyšší koncentrace sikativu úměrně nezvyšuje sikativační

aktivitu. Navíc v koncentraci 0,03 hm. % (**VO-acac-B**; **VO-acac-MB**) jsou alkydové pryskyřice zcela vytvrzeny do 6 hodin. Vysoká katalytická aktivita komplexů s obsahem vanadu vyniká při porovnání se sikativem obsahujícím kobalt **Co**. Výrobce udává, že optimální koncentrace pro použití 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**) je 0,06 hm. %. Z tabulek 10 a 11 však můžeme vidět, že pro tuto koncentraci jsou časy zasychání charakterizující třetí ( $\tau_3$ ) a čtvrtý ( $\tau_4$ ) stupeň zasychání výrazně delší než pro sikativy s obsahem vanadu. V kombinaci **Co/SP262** dokonce nedošlo k celkovému vytvrzení polymerních vrstev do 24 hodin v celé koncentrační řadě (viz tabulka 10).

Ve všech studovaných alkydových pryskyřicích vykazuje komplex **VO-acac-B** vyšší sikativační aktivitu než komplex **VO-acac-MB**. Můžeme tak usuzovat z kratších dob zasychání získaných při použití sikativu s benzylovým substituentem v koncentracích 0,03–0,005 hm. %, nebo z toho, že komplex **VO-acac-B** vykazuje v alkydech **SP262** a **S622** přesikativování v koncentraci 0,06 hm. %. Sikativační aktivita vanadyl acetylacetonátových komplexů tedy klesá v řadě **VO-acac-B** > **VO-acac-MB** > **VO-acac**. Nejlepším sikativem s obsahem vanadu, na základě výsledků z měření doby zasychání, byl vybrán sikativ **VO-acac-B** v koncentraci 0,03 hm. %.

Pro charakterizaci zaschlých nátěrových filmů byla využita metoda měření relativní tvrdosti nátěru ( $H_{rel}$ , tabulka 12). I když v rámci metody měření zasychání popsané výše můžeme říct, že je polymer zaschlý, pomocí měření relativní tvrdosti víme, že síťující reakce v polymerní vrstvě probíhají ještě přibližně 10 dní ( $H_{rel,10d}$ , tabulka 12). Hodnota celkové relativní tvrdosti je udávána po sto dnech od natření filmu ( $H_{rel,100d}$ ), kdy jsou jeho vlastnosti již stabilní. Naměřené hodnoty celkové relativní tvrdosti dobře korelují s předpokladem odvozeným z dob zasychání polymerních filmů. Při koncentraci 0,06 hm. % dochází k vytvrzování alkydových pryskyřic do relativních hodnot tvrdostí stoupajících v řadě **Co** < **VO-acac-MB** < **VO-acac-B** (~ **VO-acac**). Na základě výsledků ze zasychání byl nejlepším univerzálním sikativem vybrán komplex **VO-acac-B** v koncentraci 0,03 hm. %. I v této koncentraci si vytvrzené alkydové pryskyřice udržují vysoké hodnoty relativní tvrdosti 32–46 % ( $H_{rel,100d}$ ; viz tabulka 12). Celková relativní tvrdost ale také závisí na vlastním složení a struktuře alkydových pryskyřic. Z deklarovaného obsahu olejové složky a čísla kyselosti alkydových pryskyřic můžeme tedy odhadnout, zda budou po vytvrzení spíše tvrdé či elastické. Vysoké hodnoty celkových relativních tvrdostí  $H_{rel,100d}$  pro alkydové pryskyřice **S471** a **SP262** jsou způsobené vyšším obsahem kyseliny ftalové ve struktuře alkydové pryskyřice a zároveň nižším obsahem dlouhých řetězců mastných kyselin, které výsledný

polymerní film změkčují. Na elasticitu polymeru má také vliv polymerační stupeň. Pryskyřice dlouhé olejové délky **SP252** je měkkší než **S622**. To je dáno právě nižším polymeračním stupněm alkydu **SP252**, který má vyšší číslo kyselosti. Celková relativní tvrdost alkydů tak klesá v řadě **SP262 > S471 > S622 > SP252**, což bylo potvrzeno experimentálními měřeními.

Tabulka 12 Relativní tvrdost alkydových pryskyřic vytvrzených sikařivou s obsahem vanadu

Alkydová pryskyřice		S471		SP262		S622		SP252	
Sikařiv	Obsah kovu (hm. %)	H <sub>rel,10d</sub> (%)	H <sub>rel,100d</sub> (%)	H <sub>rel,10d</sub> (%)	H <sub>rel,100d</sub> (%)	H <sub>rel,10d</sub> (%)	H <sub>rel,100d</sub> (%)	H <sub>rel,10d</sub> (%)	H <sub>rel,100d</sub> (%)
VO-acac	<b>0,06</b>	<b>34,1</b>	<b>51,3</b>	<b>18,6</b>	<b>49,3</b>	<b>20,1</b>	<b>42,1</b>	<b>12,5</b>	<b>34,6</b>
	0,03	33,2	48,1	17,9	44,2	16,5	36,7	10,8	32,0
	0,01	30,0	47,1	17,4	40,5	11,7	27,8	7,7	23,4
	0,005	26,9	42,5	17,1	37,1	10,2	25,3	6,0	19,8
VO-acac-B	0,06	31,9	47,6	23,7	49,1	20,5	39,7	16,1	34,2
	<b>0,03</b>	<b>28,7</b>	<b>46,4</b>	<b>22,6</b>	<b>44,1</b>	<b>19,3</b>	<b>38,4</b>	<b>14,7</b>	<b>32,0</b>
	0,01	28,3	45,7	21,2	40,7	16,7	31,7	12,3	24,5
	0,005	27,6	39,1	20,9	36,7	16,4	26,9	11,4	20,4
VO-acac-MB	0,06	28,5	42,8	22,2	43,0	19,9	35,2	15,4	30,5
	<b>0,03</b>	<b>28,0</b>	<b>41,1</b>	<b>21,4</b>	<b>38,8</b>	<b>19,0</b>	<b>31,3</b>	<b>12,6</b>	<b>27,9</b>
	0,01	27,9	38,8	21,1	32,1	16,1	25,5	12,0	20,3
	0,005	25,0	35,9	20,9	31,0	16,6	22,2	12,2	19,2
Co	<b>0,06</b>	<b>25,8</b>	<b>40,4</b>	<b>25,1</b>	<b>41,2</b>	<b>27,9</b>	<b>32,2</b>	<b>18,8</b>	<b>28,8</b>
	0,03	31,4	40,2	25,0	39,4	24,7	29,7	18,5	25,9
	0,01	30,8	38,6	24,0	36,2	21,1	26,4	16,6	23,2
	0,005	26,3	35,3	23,4	34,2	20,0	24,6	13,5	19,7

H<sub>rel,10d</sub> je relativní tvrdost po 10 dnech, H<sub>rel,100d</sub> je relativní tvrdost po 100 dnech.

Samotné složení alkydových pryskyřic má vliv nejen na jejich mechanické vlastnosti, ale také na výsledný vzhled polymerní vrstvy. Nicméně, přídavek sikařivů má také velký vliv na vzhled vytvrzeného polymeru. Polymerní filmy alkydu **S471** vytvrzené sikařivou **VO-acac** a **Co** nevykazují žádné povrchové defekty v celé testované koncentrační řadě. Při použití sikařivů **VO-acac-B** a **VO-acac-MB** byly výsledné polymery také bez defektů, s výjimkou

nejvyšších použitých koncentrací (0,06 hm. %). Na filmech se objevily nerozpuštěné částice (**VO-acac-B**, hodnocení C3) nebo malé krátery (**VO-acac-MB**, hodnocení P3 - 5 kráterů na 1 cm<sup>2</sup>). Alkydová pryskyřice **S622** samotná má tendence k vrásnění povrchu. Jediným sikativem, který zlepšil její vlastnosti natolik, že poskytoval po vytvrzení hladké filmy bez defektů v jakékoli koncentraci, byl **VO-acac**. Hodnocení vzhledu při použití substituovaných komplexů vanadu zůstává stejné jako u alkydové pryskyřice **S471**. V kombinaci **Co/S622** se objevují částice v celé testované koncentrační řadě (hodnocení C2), přičemž u dvou nejnižších koncentrací (0,01 a 0,005 hm. %) byl evidován také výskyt kráterů (P3 - 8 kráterů na 1 cm<sup>2</sup>). Alkydová pryskyřice **SP262** poskytuje polymerní filmy bez zákalu a bublin, avšak vždy lze na jejím povrchu, nezávisle na koncentraci použitého sikativu, vidět povrchové defekty. U sikativů **VO-acac** a **VO-acac-MB** jsou to malé krátery (hodnocení P3, 2–3 krátery na 1 cm<sup>2</sup>). Pro sikativ **Co** jsou to také krátery, ale výraznějším povrchovým defektem je ještě navíc vrásnění celého povrchu polymerního filmu, takzvané stopy po štěpci. Filmy vytvrzené sikativem **VO-acac-B** vykazují přítomnost částic v celé koncentrační řadě (hodnocení C2, pouze pro 0,06 hm. % je to C4). Pryskyřice **SP252** má také po vzoru alkydu **S622** tendence k tvorbě povrchových defektů, přesněji k tvorbě mikrovrásnění (přes polymer nelze z dálky vidět, ale nemá zákal). Alkyd **SP252** poskytuje ze všech testovaných pryskyřic filmy s nejvíce povrchovými defekty. Na všech vytvrzených filmech, bez ohledu na použitý sikativ a jeho koncentraci, byly evidovány *tzv.* stopy po štěpci rovnoběžné se směrem natírání vrstvy. Kromě těchto defektů byly při použití sikativů nalezeny defekty typické pro ně. Tedy přítomnost kráterů pro **VO-acac-MB** a **Co** (hodnocení P3, 2–3 krátery na 1 cm<sup>2</sup>) a dále přítomnost nerozpuštěných částic pro **VO-acac-B** (hodnocení C3). Filmy vytvrzené sikativem **VO-acac** vykazovaly pouze zmíněné stopy po štěpci.

## 4.3 KOMPLEXNÍ SLOUČENINY VANADU S KOMPENZUJÍCÍMI SOLEMI SULFONOVÝCH KYSELIN

### 4.3.1 Příprava a charakterizace vanadyl sulfonátů

Série sedmi vanadyl sulfonátů byla připravena reakcí oxidu vanadičného s příslušnou sulfonovou kyselinou ve vodně-ethanolickém prostředí za zvýšené teploty (viz schéma 5). Jedná se o redoxní reakci, při které dochází ke snížení oxidačního stavu vanadu ( $V \rightarrow IV$ ) v přítomnosti ethanolu. Ten je oxidován na acetaldehyd, který je v průběhu reakce odpařován jako vedlejší produkt. Nově připravené komplexy obsahují centrální atom vanadu (IV) se dvěma vázanými kompenzujícími ionty, které jsou tvořeny solemi sulfonových kyselin jako je methansulfonát (**VOMsO**), ethansulfonát (**VOEsO**), benzensulfonát (**VOBsO**), hydroxybenzensulfonát (**VO-OH-BsO**), *p*-toluensulfonát (**VOTsO**), naftalensulfonát (**VONsO**) a sulfosalicylát (**VOSsO**). Výsledné komplexy byly získány krystalizací z reakčního roztoku s výtěžností pohybující se v rozsahu 70–95 % a následně charakterizovány standardními analytickými metodami.

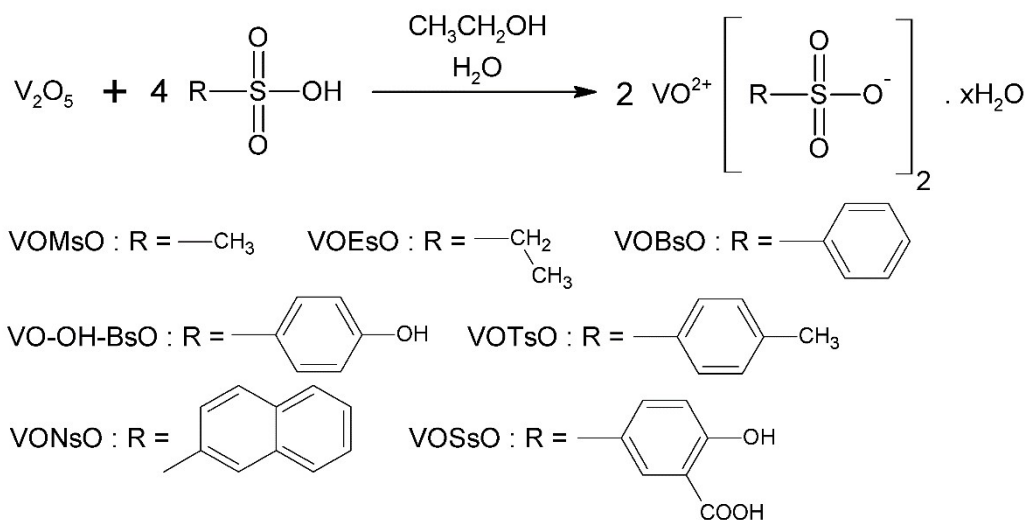
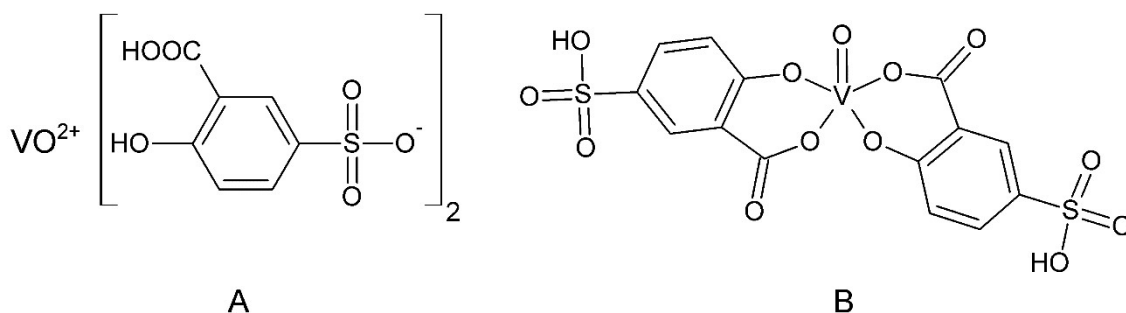


Schéma 5 Zjednodušená rovnice přípravy vanadyl sulfonátových sloučenin.

Pomocí infračervené spektroskopie byla potvrzena přítomnost vanadylové skupiny ( $\nu_{V=O}$ ) v připravených vanadyl sulfonátových komplexech, a to přítomností pásu v intervalu 988–1002  $cm^{-1}$ .

Nově připravené komplexní sloučeniny byly dále charakterizovány EPR spektroskopií, díky paramagnetickým vlastnostem atomu vanadu v oxidačním stavu IV. V porovnání s EPR parametry charakterizující okolí atomu vanadu (IV) v substituovaných acetylacetonátových komplexech (*např.* **VO-acac-B/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** -  $|A_{iso}| = 103,3 \times 10^{-4}$  T,  $g_{iso} = 1,970$ )<sup>[121]</sup> byly pro

vanadyl sulfonátové komplexy nalezeny vyšší hodnoty konstanty hyperjemného štěpení a nižší hodnoty g-faktorů (např. **VOTsO/H<sub>2</sub>O** -  $|A_{\text{iso}}| = 116,4 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,966$ ). Vyšší hodnota konstanty hyperjemného štěpení  $A_{\text{iso}}$  napovídá, že kompenzující sulfonátové ionty pouze minimálně ovlivňují koordinační okolí vanadylové skupiny. Ve všech případech bylo pozorováno jednoduché osmiliniové spektrum odpovídající jedné částici. Pouze u sloučeniny **VOSsO** bylo získáno složené osmiliniové EPR spektrum s dvěma sadami parametrů ( $|A_{\text{iso}}| = 116,3 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,966$ ;  $|A_{\text{iso}}| = 108,2 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,966$ ). Lze tedy předpokládat, že v průběhu reakce vzniká zároveň v mnohem menším množství vedlejší produkt (viz obrázek 16), kde je vanadylová skupina obklopena dvěma bidentátními sulfosalicylátovými ligandy pravděpodobně vázanými přes atomy kyslíku v hydroxylové a karboxylové skupině ( $|A_{\text{iso}}| = 108,2 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,966$ ). Tímto způsobem se v okolí vanadylové skupiny vytvořily dva pětičlenné kruhy. Obdobnou strukturu můžeme vidět u vanadyl acetylacetonátu (VO(acac)<sub>2</sub>/toluen -  $|A_{\text{iso}}| = 108,7 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,969$ ) a jeho derivátu s aromatickým substituentem [VO(O,O-MeCOCHCOPh)<sub>2</sub>]/toluen -  $|A_{\text{iso}}| = 108,3 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\text{iso}} = 1,971$ ), pro které literatura udává velmi podobné hodnoty konstanty hyperjemného štěpení  $A_{\text{iso}}$ .<sup>[60]</sup>



**Obrázek 16 Předpokládaná struktura sloučeniny VOSsO.**

(A) hlavní produkt reakce s kompenzujícími anionty, (B) vedlejší produkt reakce s bidentátními sulfosalicylátovými ligandy.

Předpokládaná struktura syntetizovaných sloučenin byla potvrzena rentgenovou strukturní analýzou monokrystalů, které byly připraveny pro benzensulfonát oxidovanadičitý (**VOBsO**), *p*-toluensulfonát oxidovanadičitý (**VOTsO**) a naftalensulfonát oxidovanadičitý (**VONsO**). Struktura těchto tří sloučenin je uvedena na obrázcích 17–19 a parametry charakterizující koordinační okolí atomu vanadu jsou uvedeny v tabulce 13.

Koordinační sféra v okolí centrálního atomu vanadu (IV) je tvořena deformovanou tetragonální bipyramidou s atomy kyslíku O1 a O6 v apikálních pozicích pro všechny tři komplexní sloučeniny. Délka vanadylové vazby V1=O1 je typická pro dvojnou vazbu<sup>[61,131]</sup> a pro tyto komplexy se pohybuje v intervalu 1,5736(19)–1,605(8) Å. Ekvatoriální rovina je



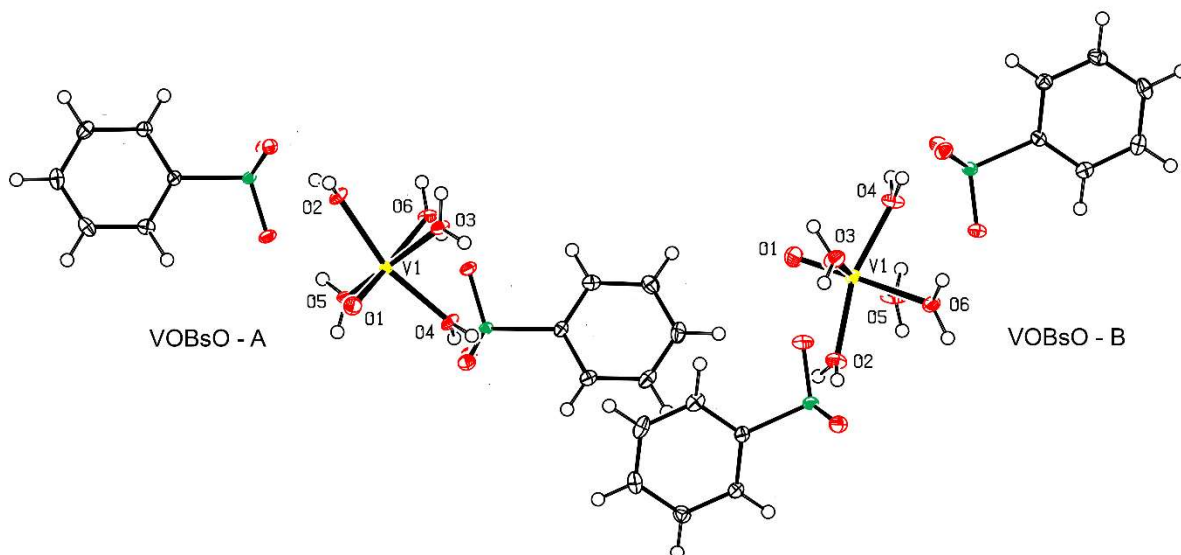
tvořena atomy kyslíku O2–O5 přítomnými v molekulách vody vázaných koordinačně-kovalentní vazbou. Atom vanadu leží ve vzdálenosti 0,259(2)–0,308(1) Å nad touto ekvatoriální rovinou.

**Tabulka 13 Vybrané délky vazeb (Å) a vazebné úhly (°) pro vanadyl sulfonátové monokrystaly**

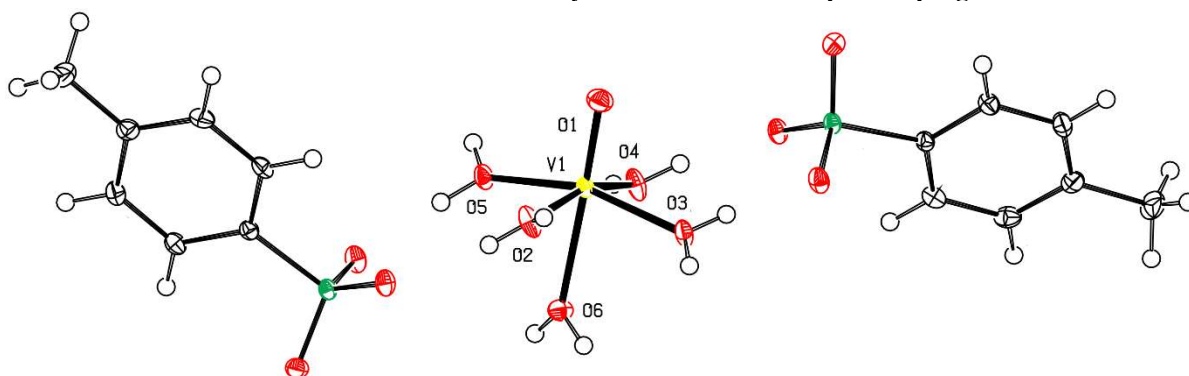
Sloučenina	VOBsO - A <sup>a</sup>	VOBsO - B <sup>b</sup>	VOTsO	VONsO
Délka vazby (Å)				
V1–O1	1,5779(16)	1,5736(19)	1,5814(21)	1,605(8)
V1–O2	2,0252(15)	2,0277(17)	2,0288(11)	2,036(8)
V1–O3	2,0289(16)	2,0295(15)	2,0302(11)	2,043(9)
V1–O4	2,0259(15)	2,0068(17)	2,0417(13)	2,026(9)
V1–O5	2,0133(16)	2,0317(16)	2,0265(11)	2,031(9)
V1–O6	2,2294(15)	2,2259(16)	2,2103(11)	2,150(8)
Vazebné úhly (°)				
O1–V1–O2	96,18(7)	98,05(8)	97,76(6)	99,4(4)
O1–V1–O3	98,67(8)	96,63(9)	98,08(6)	94,6(4)
O1–V1–O4	99,84(7)	98,50(8)	98,44(5)	98,1(4)
O1–V1–O5	99,20(8)	100,20(9)	100,65(6)	97,3(4)
O2–V1–O3	94,41(6)	95,26(6)	88,89(4)	91,8(3)
O2–V1–O5	86,82(6)	85,56(7)	91,38(4)	87,9(4)
O3–V1–O4	85,40(6)	87,31(6)	88,48(5)	88,2(3)
O4–V1–O5	88,44(6)	87,08(7)	85,99(4)	88,5(4)
<i>d</i> <sup>b</sup>	0,297(1)	0,292(1)	0,308(1)	0,259(2)

<sup>a</sup> **VOBsO-A** a **VOBsO-B** jsou krystalograficky nezávislé molekuly v krystalové mřížce **VOBsO**, <sup>b</sup> vzdálenost mezi atomem vanadu a ekvatoriální rovinou tvořenou atomy kyslíku (O2, O3, O4 a O5).

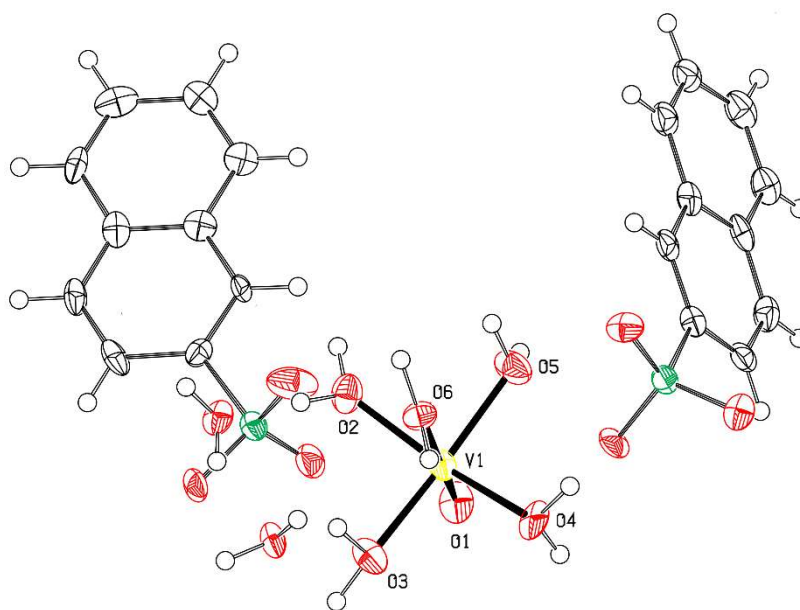
Vazebné vzdálenosti mezi centrálním atomem vanadu (V1) a atomy kyslíku (O2–O5) v ekvatoriální rovině se pohybují v rozmezí 2,0133(16)–2,043(9) Å. Délka vazby mezi atomem vanadu V1 a atomem kyslíku O6 v axiální pozici je podstatně delší [2,150(8)–2,2294(15) Å]. Podobné strukturní parametry byly v literatuře popsány pro pentahydrát síranu oxidovanadičitého.<sup>[97]</sup> Z uvedených strukturních parametrů charakterizujících koordinační okolí atomu vanadu (viz tabulka 13) můžeme říci, že přítomnost kompenzujících aniontů sulfonových kyselin má velmi malý vliv na uspořádání koordinační sféry centrálního atomu.



Obrázek 17 Molekulová struktura sloučeniny VOBsO znázorněná pomocí programu ORTEP.



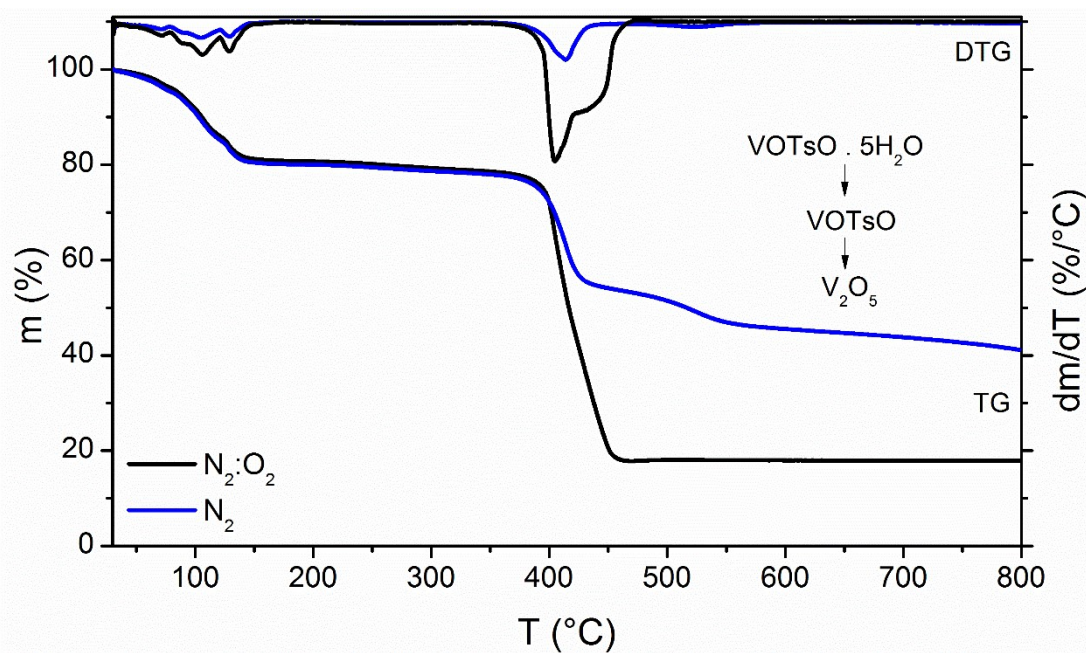
Obrázek 18 Molekulová struktura sloučeniny VOTsO znázorněná pomocí programu ORTEP.



Obrázek 19 Molekulová struktura sloučeniny VONsO znázorněná pomocí programu ORTEP.

Z obrázků 17–19 si můžeme povšimnout, že komplexy **VOBsO** a **VOTsO** mají ve své struktuře navázaných 5 molekul vody. Podobnou strukturu má i sloučenina **VONsO**, ta však vykrystalovala ještě navíc s dvěma molekulami vody, které nemají přímou vazbu na centrální atom vanadu. Struktura sloučeniny a obsah inkludovaných rozpouštědel je dán specifickými podmínkami při přípravě monokrystalu. Práškové komplexní sloučeniny proto byly dále charakterizovány pomocí termogravimetrie s analýzou uvolněných plynů, která je vhodná pro stanovení počtu přítomných molekul vody. V rámci jedné sloučeniny byla provedena vždy dvě měření. Jako první byl měřen termický rozklad vzorku v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2 = 80:20$ ), kde byly pečlivě sledovány hmotnostní úbytky vzorku v závislosti na teplotě. Ze znalosti teoretické struktury zkoumané sloučeniny pak byly dílčí úbytky hmotnosti přiřazeny k částem původní molekuly. Druhé měření probíhalo stejným způsobem, ale v atmosféře dusíku ( $N_2$ ), kde bylo možné analyzovat uvolňující se spaliny pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru. Pomocí této metody bylo tedy potvrzeno složení jednotlivých sloučenin na základě analýzy uvolněných spalin a byl stanoven obsah vázaných molekul vody díky dílčím úbytkům hmotnosti vzorku.

Obecně vanadyl sulfonátové komplexy obsahují ve své struktuře 4–5 molekul vody a křivka jejich tepelného rozkladu znázorňuje dvě separované oblasti spojené s výraznou ztrátou hmotnosti (viz graf 1, TG). Pro zjednodušení je uveden pouze graf znázorňující termický rozklad sloučeniny **VOTsO**, ostatní grafy jsou uvedeny v příloze A (strana 152).



Graf 1 Termogravimetrická analýza (TG) rozkladu sloučeniny **VOTsO** v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ ) s odpovídajícími prvními derivacemi těchto křivek (DTG).

Pro lepší rozlišení sledovaných dějů a přesnější odečtení parametrů charakterizujících termický rozklad zkoumané sloučeniny byla provedena první derivace termogravimetrické křivky (viz graf 1, DTG). Ze zderivovaných křivek bylo zjištěno, že je termický rozklad všech testovaných sloučenin dvoukrokový. V prvním kroku termického rozkladu vanadyl sulfonátů dochází vždy pouze k jejich dehydrataci, což bylo potvrzeno jak dílčími úbytky hmotnosti vzorku, tak hmotnostní analýzou uvolněných spalin ( $m/z = 18$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ). Proces dehydratace obvykle probíhá již od začátku měření v teplotním intervalu 30–150 °C (**VOEsO** až 200 °C). Sloučeniny **VOEsO**, **VOBsO**, **VOTsO** a **VONsO** v prvním kroku ztratily všechny vázané molekuly vody. U dalších sloučenin **VOMsO**, **VO-OH-BsO** a **VOSsO** došlo k odpaření většiny hydrátově vázaných molekul vody (viz tabulka 14).

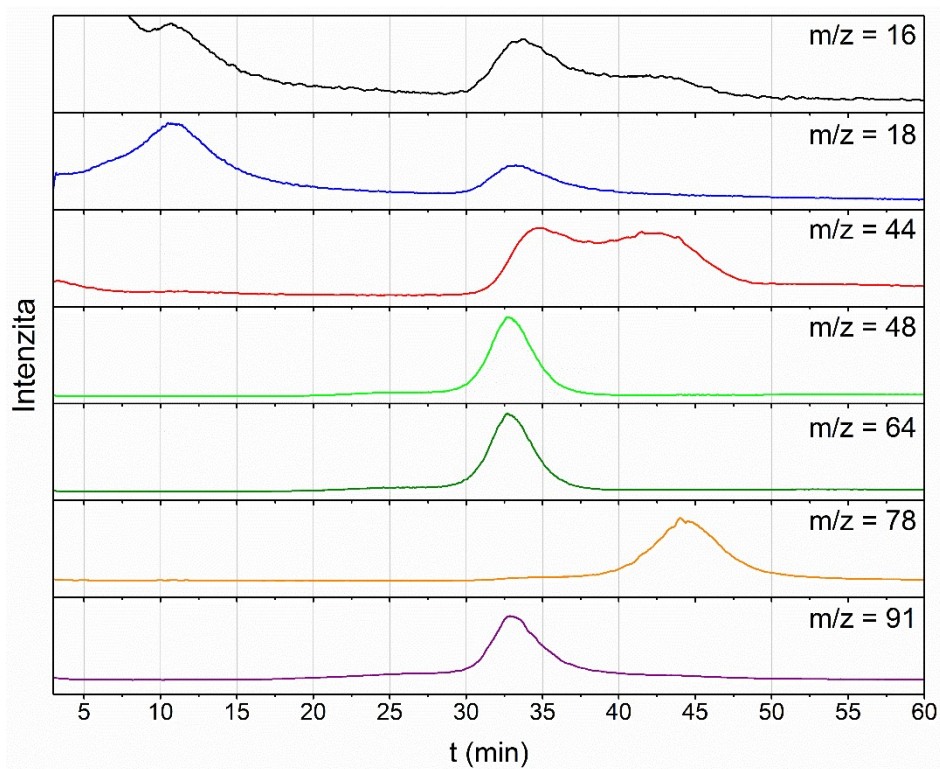
**Tabulka 14** Parametry charakterizující křivku termického rozkladu vanadyl sulfonátových sloučenin měřeném v atmosféře syntetického vzduchu

Sloučenina	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	1. krok (°C)	$\Delta m_1^b$ (H <sub>2</sub> O)	2. krok (°C)	fragment <sup>c</sup> m/z
<b>VOMsO</b>	4,5	30–156	2,5	236–369	15,16,18,44,48,64
<b>VOEsO</b>	4	30–202	4	258–388	16,18,44,48,64
<b>VOBsO</b>	5	47–121	5	171–450	16,18,44,48,64,78
<b>VO-OH-BsO</b>	4	30–148	3	148–500	16,18,44,48,64
<b>VOTsO</b>	5	30–149	5	361–468	16,18,44,48,64,78,91
<b>VONsO</b>	5	46–129	5	277–534	16,18,44,48,64,78,128
<b>VOSsO</b>	4	30–147	3	147–370	16,18,44,48,64,78,94

<sup>a</sup> stanovený celkový počet molekul vody vázaných ve sloučenině, <sup>b</sup> změřený úbytek hmotnosti v prvním kroku odpovídající uvedenému počtu molekul vody, <sup>c</sup> nalezené efektivní hmotnosti iontů naměřených v druhém kroku termického rozkladu v atmosféře dusíku.

V druhém kroku termického rozkladu vanadyl sulfonátové sloučeniny ztratily většinu své hmotnosti, protože za takto vysokých teplot dochází k rozkladu sulfonových solí. Dle analýzy uvolněných plynů byly v této fázi zaznamenány pásy odpovídající jak rozkladu sulfonové skupiny ( $m/z = 16$   $[\text{O}]^+$ ;  $m/z = 48$   $[\text{SO}]^+$ ;  $m/z = 64$   $[\text{SO}_2]^+$ ), tak pásy charakterizující uhlovodíkové zbytky sulfonových kyselin. Jednalo se o přítomnost methylové skupiny ( $m/z = 15$   $[\text{CH}_3]^+$ , **VOMsO**), kladně nabitého benzenového jádra ( $m/z = 78$   $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ , **VOBsO**, **VOTsO**, **VONsO**, **VOSsO**), benzylového ionu ( $m/z = 91$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ , **VOTsO**), kladně nabitého fenolu ( $m/z = 94$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^+$ , **VOSsO**) a naftalenu ( $m/z = 128$   $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ , **VONsO**). Také byly v druhém kroku přítomny pásy ukazující na následný tepelný rozklad výše

zmíněných uhlovodíkových zbytků ( $m/z = 18$   $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ;  $m/z = 44$   $[\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CO}_2]^+$ ). Z vybraných závislostí intenzit iontů v závislosti na čase, uvedených v grafu 2, můžeme vidět časový sled tepelného rozkladu sloučeniny **VOTsO**.



**Graf 2** Závislost intenzit vybraných iontů na čase získaných z měření pro sloučeninu **VOTsO**.

V druhém kroku tepelného rozkladu sloučeniny **VOTsO** bylo v hmotnostním spektru nalezeno, mimo výše popsané, velké množství pásů, ukazujících na vedlejší reakce v průběhu tepelného rozkladu benzylového zbytku. V minulosti byly publikovány studie o oxidaci toluenu za vzniku benzoové kyseliny při zvýšené teplotě (nejméně  $350^\circ\text{C}$ ) a za použití směsného katalyzátoru vanadu ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), které přítomnost těchto pásů vysvětlují. <sup>[132]</sup> V našem případě byly v hmotnostním spektru nalezeny pásy iontů, které pravděpodobně vznikly oxidací benzylu ( $m/z = 33$   $[\text{O}_2\text{H}]^+$ ;  $m/z = 106$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^+$ ;  $m/z = 108$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}]^+$ ) na benzoovou kyselinu ( $m/z = 122$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]^+$ ). Její přítomnost byla dále potvrzena nalezením pásů charakteristických pro hmotnostní spektrum benzoové kyseliny při měření s elektronovou ionizací (fragmentsy –  $m/z = 39$ ;  $m/z = 51$ ;  $m/z = 77$ ;  $m/z = 105$ ,  $m/z = 122$ ). Kyselina benzoová však v atmosféře  $\text{N}_2$  za takto vysoké teploty podléhá dekarboxylaci a opět se rozpadá za vzniku benzenu ( $m/z = 78$   $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ ) a oxidu uhličitého ( $m/z = 44$   $[\text{CO}_2]^+$ ).

Na konci tepelného rozkladu vanadyl sulfonátových sloučenin v atmosféře dusíku můžeme vidět, že křivka neklesne k minimální hodnotě (graf 1, křivka  $\text{N}_2$ ). Z důvodu absence

kyslíku dochází k nedokonalému spalování, a tudíž vzniku nestechiometrického organického zbytku. V době, kdy termogravimetrická křivka rozkladu vanadyl sulfonátových sloučenin v atmosféře syntetického vzduchu dosáhne svého minima (**VOTsO**, 17,8 hm. %; 468 °C), můžeme vidět lehký nárůst hmotnosti vzorku v tomto případě přibližně o 0,2 hm. % (viz graf 1, křivka N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>). To je pravděpodobně způsobeno oxidací vanadu (IV) na oxid vanadičný, který je konečným produktem termického rozkladu vanadyl sulfonátových sloučenin. Oxid vanadičný je také konečným produktem tepelného rozkladu síranu oxidovanadičitého, který je popsán v literatuře.<sup>[94]</sup>

Z předchozího měření EPR spekter pro sloučeninu **VO-OH-BsO** vyplynulo, že v průběhu syntézy této sloučeniny vzniká v minimálním množství vedlejší produkt, který poskytoval ve změřeném spektru druhou sadu izotropních parametrů (*A<sub>iso</sub>*, *g<sub>iso</sub>*). Při termogravimetrickém měření však nebyly zaznamenány výrazné odchylky hmotnostních úbytků. Získané výsledky odpovídají navrhované struktuře s identickým složením, ale jiným typem vazby mezi 4-hydroxybenzensulfonovou kyselinou a centrálním atomem vanadu.

#### 4.3.2 Stanovení katalytické aktivity sikativů a hodnocení vzhledu nátěrů

Sikativační aktivita připravených sloučenin (**VOMsO**, **VOEsO**, **VOBsO**, **VO-OH-BsO**, **VOTsO**, **VONsO**, **VOSsO**) byla stanovena měřením doby zasychání a následně relativní tvrdosti nátěru základní alkydové pryskyřice střední olejové délky **S471**. Výsledky experimentálních měření jsou uvedeny v tabulce 15. Pro studium katalytické aktivity sikativů na bázi vanadu byla zvolena koncentrační řada 0,06–0,001 hm. % a před vlastním použitím byly rozpuštěny v dimethylsulfoxidu. Výsledky získané pro sikativy na bázi vanadu byly porovnány s komerčním sikativem s obsahem 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (**Co**). Koncentrační řada pro tento komerční sikativ byla zvolena v intervalu 0,1–0,005 hm. % a to tak, aby zahrnovala doporučenou koncentraci pro jeho použití udávanou výrobcem (0,06 hm. %). Pro zachování stejných počátečních podmínek autooxidace byl k tomuto sikativu přidán toluen ve stejném množství jako dimethylsulfoxid k sikativům na bázi vanadu.

Sikativy **VO-OH-BsO** a **VOSsO** neprokázaly v kombinaci s alkydovou pryskyřicí **S471** žádnou katalytickou aktivitu. Obě tyto pevné látky byly rozpustné v dimethylsulfoxidu, ale v kombinaci s alkydovou pryskyřicí **S471** došlo po 24 hodinách k jejich zpětnému vysrážení. Namíchané formulace byly velice sytě zbarvené a neprůhledné. Doba zasychání do druhého stupně ( $\tau_2$ ) byla ve všech testovaných koncentracích delší než 24 hodin.

Naproti tomu všechny ostatní testované sikativy (**VOMsO**, **VOEsO**, **VOBsO**, **VOTsO** a **VONsO**) prokázaly v kombinaci s alkydovou pryskyřicí **S471** výbornou sikativační aktivitu. Nejvyšší testovaná koncentrace sikativů na bázi vanadu (0,06 hm. %) sice odpovídá optimální koncentraci kobaltnatého sikativu **Co**, avšak celková doba vytvrzení alkydové pryskyřice není u většiny sikativů nejkratší ( $\tau_4 = 1,4\text{--}9,3$  h). To může být způsobeno tzv. přesikativováním dané formulace. Optimální koncentrací oxidovanadičitých sikativů proto bylo zvoleno 0,03 hm. %, kdy k celkovému vytvrzení alkydové pryskyřice **S471** dochází v intervalu 1,7–4,4 hodin. Ve srovnání s komerčním sikativem **Co** ve dvojnásobné koncentraci 0,06 hm. %, se jedná o nejméně čtyřikrát kratší dobu vytvrzení alkydové pryskyřice **S471** (**Co**,  $\tau_4 = 19,6$  hodin). Oxidovanadičité sikativy prokázaly svoji sikativační aktivitu i v mnohem nižších koncentracích, kdy jsou schopné spolehlivě vytvrzovat pryskyřici **S471** do 14 hodin, a to v koncentraci desetkrát nižší (0,006 hm. %) než je optimální koncentrace udávaná pro kobaltnatý sikativ **Co**. Bylo tedy zjištěno, že v případě oxidovanadičitých sikativů lze dosáhnout celkového vytvrzení pryskyřice **S471** v mnohem nižších přidávaných koncentracích a tím snížit obsah přechodných kovů v nátěrech. Kobaltnatý sikativ **Co** již ve dvou nejnižších koncentracích (0,01 a 0,005 hm. %) neprokázal téměř žádnou katalytickou aktivitu a celková doba zasychání byla delší než 24 hodin (viz tabulka 15). Pokud se zaměříme na oxidovanadičité sikativy zjistíme, že sikativy se strukturou aromatických sulfonových kyselin (**VOBsO**, **VOTsO**, **VONsO**) prokázaly vyšší katalytickou aktivitu než sloučeniny obsahující anionty sulfonových kyselin s alifatickými uhlovodíkovými řetězci (**VOMsO**, **VOEsO**). Katalytická aktivita všech testovaných sikativů z pohledu doby zasychání tak stoupá v řadě **Co** < **VOMsO** < **VOEsO** < **VOBsO** < **VOTsO** < **VONsO**.

**Tabulka 15** Doba zasychání ( $\tau$ ) alkydové pryskyřice **S471** vytvrzované sikativy na bázi vanadu a relativní tvrdosti ( $H_{rel}$ ) polymerních filmů

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_2^a$ (h)	$\tau_3^b$ (h)	$\tau_4^c$ (h)	$H_{rel,10d}^d$ (%)	$H_{rel,100d}^e$ (%)
<b>VOMsO</b>	0,06	0,2	3,1	3,1	29,2	48,0
	<b>0,03</b>	<b>0,4</b>	<b>3,4</b>	<b>4,4</b>	<b>28,0</b>	<b>46,3</b>
	0,01	0,9	6,6	7,4	27,1	43,9
	0,006	1,6	9,7	13,9	26,5	43,8
	0,003	5,9	>24	>24	25,6	43,0
	0,001	>24	>24	>24	24,1	43,0

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_2^a$ (h)	$\tau_3^b$ (h)	$\tau_4^c$ (h)	$H_{rel,10d}^d$ (%)	$H_{rel,100d}^e$ (%)
VOEsO	0,06	0,1	1,7	4,3	28,5	50,5
	<b>0,03</b>	<b>0,1</b>	<b>1,7</b>	<b>3,1</b>	<b>27,6</b>	<b>50,2</b>
	0,01	0,2	2,0	3,4	25,9	44,6
	0,006	0,9	6,4	8,6	25,1	44,9
	0,003	2,5	8,1	11,9	25,0	43,5
	0,001	13,5	>24	>24	24,7	43,9
VOBsO	0,06	0,1	1,5	3,9	32,5	51,9
	<b>0,03</b>	<b>0,1</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>31,1</b>	<b>49,3</b>
	0,01	0,2	3,9	3,9	30,2	45,3
	0,006	0,5	6,0	7,2	29,7	44,9
	0,003	2,1	11,9	>24	29,2	44,3
	0,001	9,5	>24	>24	27,5	44,6
VOTsO	0,06	0,2	2,8	9,3	31,9	52,8
	<b>0,03</b>	<b>0,2</b>	<b>1,2</b>	<b>2,4</b>	<b>30,1</b>	<b>51,9</b>
	0,01	0,4	2,9	4,1	29,8	45,4
	0,006	0,9	4,5	4,9	29,6	45,3
	0,003	1,6	8,3	14,1	29,1	45,1
	0,001	12,9	>24	>24	27,2	43,3
VONsO	0,06	0,1	1,2	1,4	28,4	53,0
	<b>0,03</b>	<b>0,2</b>	<b>1,5</b>	<b>1,7</b>	<b>27,5</b>	<b>50,6</b>
	0,01	0,3	2,8	2,8	26,4	45,4
	0,006	0,5	3,4	6,1	26,3	45,0
	0,003	1,4	4,6	10,9	25,3	43,3
	0,001	9,4	>24	>24	23,5	42,4
Co	0,1	0,4	6,5	11,3	27,1	47,3
	<b>0,06</b>	<b>2,1</b>	<b>4,5</b>	<b>19,6</b>	<b>29,7</b>	<b>48,9</b>
	0,03	8,6	11,5	21,7	24,5	45,0
	0,01	18,0	>24	>24	24,5	42,2
	0,005	>24	>24	>24	_f	_f

<sup>a</sup> druhá fáze zasychání, <sup>b</sup> třetí fáze zasychání, <sup>c</sup> celková doba zasychání, <sup>d</sup> relativní tvrdost po 10 dnech, <sup>e</sup> relativní tvrdost po 100 dnech, <sup>f</sup> neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymerní vrstvy.



Alkydová pryskyřice **S471** bez přidaných aditiv dosahuje celkové relativní tvrdosti  $H_{rel,100d}$  pouze 35,3 %. Z celkových hodnot relativních tvrdostí alkydových filmů pryskyřice **S471** uvedených v tabulce 15 si můžeme povšimnout, že i nejnižší katalyticky aktivní koncentrace různých sikativů vytvrzují tuto pryskyřici a zvyšují tak její celkovou relativní tvrdost na 42–43 %. Oxidovanadičité komplexy v optimální koncentraci (0,03 hm. %) vytvrzují alkydovou pryskyřici **S471** na celkovou relativní tvrdost 46–52 %. Nejměkčí polymerní filmy poskytovala sloučenina **VOMsO** (46,3 %), zatímco zasychání nejtvrdějších filmů bylo urychlováno sikativem **VOTsO** (51,9 %). Relativní tvrdost filmů tvořených systémem **Co/S471** byla měřena pouze pro aktivní koncentrace v rozsahu 0,06–0,01 hm. %, při použití nejnižší koncentrace (0,005 hm. %) nedošlo k dostatečnému vytvrzení polymeru. Nejvyšší koncentrace (0,1 hm. %) sice poskytovala nejkratší doby zasychání, ale nejvyšší hodnoty celkové relativní tvrdosti dosáhla pryskyřice **S471** v kombinaci s kobaltnatým sikativem v optimální koncentraci doporučené výrobcem (0,06 hm. %; 48,9 %). Výsledky získané pro celkové hodnoty relativních tvrdostí velmi dobře korespondují s výsledky získanými z metody měření doby zasychání pro jednotlivé sikativy. Účinnost všech testovaných sikativů z pohledu hodnot celkové relativní tvrdosti filmu ( $H_{rel,100d}$ ) stoupá v řadě **VOMsO < Co < VOEsO < VOBsO < VONsO < VOTsO**.

Vzhled samotné alkydové pryskyřice **S471** bez přidaných sikativů obsahuje ojediněle malé částice (hodnocení C2). Tato pryskyřice vytvrzená komerčním kobaltnatým sikativem (**Co**) v koncentraci 0,1 a 0,06 hm. % má na svém povrchu malé krátery (hodnocení P3, 1 kráter na 3 cm<sup>2</sup>). Ostatní koncentrace jsou již bez defektů. Hodnocení povrchových defektů vytvrzených filmů pomocí oxidovanadičitých komplexů je v případě použití alkydové pryskyřice **S471** velmi jednoduché. Všechny připravené filmy byly hladké, slité s rovným povrchem a bez jakýchkoliv povrchových defektů. Výjimku tvoří sikativ **VOEsO**, kdy v nejvyšších koncentracích 0,06 a 0,03 hm. % byly přítomny malé krátery okolo prachových částic (hodnocení P3, 1 kráter na 1 cm<sup>2</sup>).

Nejúčinnějším oxidovanadičitým sikativem vybraným na základě jednoduchosti jeho přípravy, dostupnosti výchozích surovin, výsledků z měření doby zasychání, hodnot relativních tvrdostí a hodnocení vzhledu nátěru, byl vybrán oxidovanadičitý komplex **VOTsO** v optimální koncentraci 0,03 hm. %. Katalytická aktivita tohoto sikativu byla testována v dalších typech alkydových pryskyřic v porovnání s komerčním kobaltnatým sikativem (**Co**). Výsledky měření doby zasychání a hodnoty relativních tvrdostí pro další tři rozpouštědlové alkydové pryskyřice střední (**SP262**) a dlouhé (**S622**, **SP252**) olejové délky vytvrzované

sikativem **VOTsO** jsou uvedeny v následující tabulce 16. Soubor těchto čtyř alkydových pryskyřic (**S471**, **S622**, **SP262** a **SP252**) byl již využit pro testování sikativační aktivity acetylacetonátových komplexů vanadu v minulé kapitole (4.2, strana 79). Výsledky uvedené pro formulace obsahující sikativ **Co** se v těchto dvou kapitolách mírně liší. Měření sikativační aktivity acetylacetonátových komplexů bylo provedeno téměř o rok dříve a každé měření proběhlo na nových šaržích alkydových pryskyřic (jejich vlastnosti jsou uvedeny v kapitole 3.1.1, strana 46). Byl zakoupen i nový roztok 2-ethylhexanoátu kobaltnatého (sikativ **Co**). V neposlední řadě také musíme uvažovat chybu měření, která je daná odchylkou či spolehlivostí dané metody.

Pro stanovení sikativační aktivity sloučeniny **VOTsO** byla zachována koncentrační řada 0,06–0,001 hm. % a stejně i pro kobaltnatý sikativ (**Co**) 0,1–0,005 hm. %. V tabulce 16 jsou však uvedeny výsledky ze zasychání pouze pro koncentrace, které prokázaly katalytickou aktivitu. Koncentrace, u kterých byl naměřen již počáteční stupeň zasychání delší než 24 hodin, uváděny nejsou. Hodnoty relativních tvrdostí pak byly měřeny pouze pro formulace, které zasychaly alespoň do třetího stupně zasychání ( $\tau_3$ ) za méně než 24 hodin.

Nejvyšší katalytickou aktivitu prokázal sikativ **VOTsO** v alkydové pryskyřici **S471**. V optimální použité koncentraci 0,03 hm. % tento sikativ urychlil celkové zasychání polymeru za 2,4 hodiny (viz tabulka 15). V porovnání s formulací **Co/S471**, kde je kobaltnatý sikativ v optimální koncentraci (0,06 hm. %,  $\tau_4 = 19,6$  h), je tak celková doba zasychání zkrácena zhruba o 17 hodin. V druhé alkydové pryskyřici se střední olejovou délkou **SP262** kobaltnatý sikativ prokázal ještě horší katalytickou aktivitu (viz tabulka 16). Celková doba zasychání formulace **Co/SP262** s optimální koncentrací sikativu je delší než 24 hodin. Naproti tomu přídavek sikativu **VOTsO** v poloviční koncentraci 0,03 hm. % vytvrdil pryskyřici **SP262** již po 4,5 hodinách. U alkydových pryskyřic s dlouhou olejovou délkou (**S622**, **SP252**) prokázal komerční sikativ **Co** (0,06 hm. %) již lepší sikativační aktivitu, obě pryskyřice byly vytvrzeny do 12 hodin. Nicméně, přídavek sikativu **VOTsO** (0,03 hm. %) způsobil jejich celkové zasychání ještě rychleji, a to maximálně do 7 hodin.

I u těchto čtyř alkydových pryskyřic je zachován trend, kdy hodnoty celkových relativních tvrdostí klesají s klesající koncentrací použitého sikativu. Celková relativní tvrdost polymerních filmů nezávisí však pouze na množství použitého sikativu, ale také na samotném složení alkydu. Nejtvrdší polymerní filmy tak poskytovaly alkydy střední olejové délky, jejichž celkové relativní tvrdosti bez přidaných aditiv dosahovaly poměrně vysokých hodnot (**S471** ~ 35,3 %, **SP262** ~ 22,6 %).

Tabulka 16 Doba zasychání ( $\tau$ ) a relativní tvrdosti ( $H_{rel}$ ) polymerních filmů dalších rozpouštědlových pryskyřic vytvrzovaných sikativem VOTsO

Alkyd	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$H_{rel,10d}^e$ (%)	$H_{rel,100d}^f$ (%)
VOTsO + S622	0,06	— <sup>g</sup>	0,2	0,9	2,0	18,5	42,2
	<b>0,03</b>	— <sup>g</sup>	<b>0,2</b>	<b>1,5</b>	<b>6,7</b>	<b>17,2</b>	<b>38,0</b>
	0,01	— <sup>g</sup>	0,5	4,8	11,7	13,5	28,8
	0,006	— <sup>g</sup>	0,9	7,9	>24	13,3	27,4
	0,003	— <sup>g</sup>	1,5	13,1	>24	12,8	25,3
	0,001	— <sup>g</sup>	4,4	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
Co + S622	0,1	— <sup>g</sup>	0,8	5,6	13,1	21,9	42,5
	<b>0,06</b>	— <sup>g</sup>	<b>0,7</b>	<b>6,5</b>	<b>8,0</b>	<b>19,3</b>	<b>39,0</b>
	0,03	— <sup>g</sup>	2,0	4,4	7,0	17,7	36,4
	0,01	— <sup>g</sup>	14,8	18,6	20,2	14,7	30,5
VOTsO + SP262	0,06	— <sup>g</sup>	1,0	4,5	4,5	20,0	45,8
	<b>0,03</b>	— <sup>g</sup>	<b>1,9</b>	<b>4,5</b>	<b>4,5</b>	<b>18,5</b>	<b>42,3</b>
	0,01	— <sup>g</sup>	1,7	5,3	5,3	17,3	36,6
	0,006	0,9	3,3	14,8	14,8	17,2	37,5
	0,003	1,7	8,2	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
	0,001	4,7	>24	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
Co + SP262	0,1	2,3	6,5	10,5	>24	25,5	48,9
	<b>0,06</b>	<b>1,9</b>	<b>8,4</b>	<b>14,1</b>	<b>&gt;24</b>	<b>23,1</b>	<b>46,7</b>
	0,03	2,5	11,8	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
	0,01	5,5	>24	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
VOTsO + SP252	0,06	0,3	0,9	4,9	4,9	13,6	34,3
	<b>0,03</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>3,4</b>	<b>3,4</b>	<b>11,7</b>	<b>31,6</b>
	0,01	1,0	3,5	7,2	7,2	10,2	23,6
	0,006	1,3	5,2	12,8	12,8	10,2	22,8
	0,003	7,1	18,9	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
Co + SP252	0,1	1,0	4,5	9,2	21,0	15,2	34,9
	<b>0,06</b>	<b>3,1</b>	<b>3,4</b>	<b>7,9</b>	<b>12,0</b>	<b>13,7</b>	<b>32,1</b>
	0,03	8,0	8,2	10,5	12,0	13,1	29,9

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání, <sup>e</sup> relativní tvrdost po 10 dnech, <sup>f</sup> relativní tvrdost po 100 dnech, <sup>g</sup> není přítomen  $\tau_1$ , <sup>h</sup> neměřeno.

Pryskyřice **S471** vytvrzená sikativy **VOTsO** (0,03 hm. %) a **Co** (0,06 hm. %) dosahovala nejvyšší naměřené celkové relativní tvrdosti (okolo 50 %) ze zkoumaných rozpouštědlových pryskyřic. Lehce vyšších hodnot celkových relativních tvrdostí dosahovala pryskyřice **S471** při použití sikativu **VOTsO** (viz tabulka 15, strana 95). U alkydové pryskyřice **SP262** je tomu však naopak (viz tabulka 16). Celková relativní tvrdost samotných alkydových pryskyřic dlouhé olejové délky dosahuje pouze 15,2 % (**S622**) a 10,8 % (**SP252**). Tyto pryskyřice obsahují velké procento olejů, kterými jsou vnitřně plastifikovány a vytvrzené polymerní filmy jsou tedy měkčí. Přídavek sikativů jejich relativní tvrdost účinně zvyšuje. Pro oba testované sikativy **VOTsO** i **Co** v optimálních používaných koncentracích bylo dosaženo velmi podobných hodnot celkových relativních tvrdostí okolo 32 a 39 % (viz tabulka 16). Je nutné si však uvědomit, že kobaltnatý sikativ **Co** je používán v koncentraci dvojnásobně vyšší.

Zaschlé filmy alkydových pryskyřic, ve kterých nejsou přidány sikativy, jsou většinou defektní. To může být způsobeno například nehomogenním síťováním polymerní vrstvy. Jak již bylo popsáno, alkydová pryskyřice **S471** poskytuje i bez aditiv polymerní filmy téměř bez defektů (hodnocení C2). To je však spíše výjimka. Ostatní rozpouštědlové pryskyřice (**S622**, **SP262**, **SP252**) sice časem zasychají, ale povrch nátěru je rovnoměrně zvrásněný (hodnocení P3). V případě pryskyřic **S622** a **SP262** se jedná o tzv. mikrovrásnění s jemnými prasklinkami, které však nejsou nijak hluboké. U pryskyřice **SP252** vypadá povrch jako by byl tvořen velmi jemnou pravidelnou pomerančovou kůrou. Všechny tyto rozpouštědlové pryskyřice vytvrzované sikativy **VOTsO** a **Co** poskytovaly hladké a slité nátěry bez viditelných defektů (hodnocení Z1, B1, C1, P1), kromě formulace **Co/S471** (viz strana 97).

Na základě těchto výsledků, kdy sikativ **VOTsO** úspěšně vytvrzoval čtyři rozpouštědlové alkydové pryskyřice ve velmi krátkém čase, byla testována jeho sikativační aktivita i ve vysokosušिनových alkydových pryskyřicích, které jsou sami o sobě hůře vytvrzovatelné. Byl vybrán soubor šesti „high-solid“ alkydových pryskyřic, kdy čtyři byly dodávány firmou Spolchemie, a.s. (**TI870**, **TRI841**, **S830**, **LM920**), a dvě firmou Safic-Alcan Česko, s.r.o. (**FP07**, **SP00**). Získané hodnoty z metody měření doby zasychání a hodnot relativní tvrdosti v porovnání s kobaltnatým sikativem (**Co**) jsou uvedeny v tabulce 17.

Testované formulace byly připraveny běžným způsobem. Sikativ **VOTsO** byl před vlastním použitím rozpuštěn v dimethylsulfoxidu a ke kobaltnatému sikativu **Co** bylo přidáno stejné množství toluenu. Poté byl přidán vysokosušिनový alkyd v odpovídajícím množství. Nakonec byl k těmto alkydům přidán dearomatizovaný benzín v takovém objemu, aby

alkydová pryskyřice vždy obsahovala stejný podíl netěkavých látek, a to 90 hm. %. Jedinou pryskyřicí, která nebyla ředěna, byl alkyd **FP07**, který je již dodáván se sušinou 89 hm. %. Žádná další aditiva (sekundární sikativy, rozlivové aditivum, látky zabraňující tvorbě škráloupu a pění *aj.*) nebyla do formulace přidávána. Naším cílem bylo sledovat přímý vliv sikativu na alkydovou pryskyřici. Na rozdíl od výsledků doby zasychání pro rozpouštědlové alkydy, bylo toto měření pro vysokosušinné alkydy prováděno ve dvou tloušťkách (38 a 76  $\mu\text{m}$ ) a měření hodnot relativních tvrdostí bylo prováděno na filmech s mokrou tloušťkou (90  $\mu\text{m}$ ). Sikativační aktivita **VOTsO** byla studována v koncentrační řadě 0,1–0,01 hm. % a pro standardní sikativ **Co** byl zvolen interval 0,06–0,01 hm. %.

Měření dob zasychání na nátěrech s mokrou tloušťkou 38  $\mu\text{m}$  bylo prováděno za účelem omezení vlivu difuze kyslíku do hloubky nátěru. Kobaltnatý sikativ je totiž *tzv.* povrchově-působící, čili polymerní vrstva je tvořena od shora dolů, zatímco sikativy obsahující atom vanadu jsou řazeny mezi *tzv.* hloubkově-působící, kdy vrstva polymeru není na povrchu nátěru formována tak rychle a proces síťování probíhá více homogenně v celém objemu vrstvy.

Z dob zasychání, uvedených v tabulce 17, si můžeme povšimnout, že první stupeň zasychání ( $\tau_1$ ) je téměř nebo úplně shodný pro obě testované tloušťky nátěru, *např.* 0,06 hm. % **Co/TI870** (38  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_1 = 1,0$  h, 76  $\mu\text{m} = 1,0$  h). Zároveň se také první stupeň zasychání prodlužuje s klesající koncentrací použitého sikativu. Je tedy zřejmé, že délka tohoto stupně ( $\tau_1$ ) nezávisí na tloušťce nanesené vrstvy, ale na rychlosti odpařování obsažených rozpouštědel, obsahu použitého sikativu a nasycení systému kyslíkem. K tomu před natřením vrstvy dochází při míchání formulace, čímž je zajištěno téměř homogenní síťování na počátku autooxidačního procesu. Příkladem je alkydová pryskyřice **TRI841**, která je do prvního stupně ( $\tau_1$ ) vytvrzena sikativem **VOTsO** v koncentraci 0,1 hm. % za 1,5 h, zatímco v koncentraci 0,01 hm. % až za 5,2 hodin.

Silná závislost rychlosti zasychání do daného stupně na tloušťce nátěru byla pozorována až v dalších fázích zasychání ( $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ). V druhé fázi zasychání ( $\tau_2$ ) byly obecně delší časy naměřeny pro nátěry s tloušťkou 76  $\mu\text{m}$ . K tomuto jevu dochází nejvýrazněji při použití kobaltnatého sikativu **Co**, kdy je na povrchu vrstvy formována velmi tenká polymerní vrstva, která mechanicky brání difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru. Tento efekt je tím výraznější, čím vyšší koncentrace sikativu je použita. Příkladem může být opět formulace 0,06 hm. % **Co/TI870**, kdy je rozdíl v tomto čase 4,7 hodin (38  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_2 = 1,9$  h; 76  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_2 = 6,6$  h).

Tabulka 17 Doba zasychání ( $\tau$ ) vysokosušinných alkydových pryskyřic TI870 a TRI841 vytvrzovaných sikativem VOTsO

tloušťka nátěru		38 $\mu\text{m}$				76 $\mu\text{m}$				90 $\mu\text{m}$	
Alkyd	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_1^a$	$\tau_2^b$	$\tau_3^c$	$\tau_4^d$	$\tau_1^a$	$\tau_2^b$	$\tau_3^c$	$\tau_4^d$	$H_{\text{rel},10d^e}$	$H_{\text{rel},100d^f}$
		(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(h)	(%)	(%)
VOTsO + TI870	0,1	1,0	1,7	2,3	2,3	1,3	1,8	2,2	2,2	10,1	24,9
	<b>0,06</b>	<b>1,5</b>	<b>2,3</b>	<b>3,4</b>	<b>3,4</b>	<b>1,9</b>	<b>2,5</b>	<b>3,4</b>	<b>3,4</b>	<b>8,7</b>	<b>21,3</b>
	0,03	2,3	3,5	5,5	5,5	2,5	3,6	4,5	4,5	7,2	19,7
	0,01	4,5	7,5	12,0	12,0	4,9	6,9	9,4	9,4	5,8	17,1
Co + TI870	<b>0,06</b>	<b>1,0</b>	<b>1,9</b>	<b>2,6</b>	<b>&gt;24</b>	<b>1,0</b>	<b>6,6<sup>g</sup></b>	<b>&gt;24</b>	<b>&gt;24</b>	<b>8,8</b>	<b>27,4</b>
	0,03	1,5	3,0	3,6	>24	1,7	5,4 <sup>g</sup>	12,9	>24	7,7	22,8
	0,01	3,8	6,6	6,8	>24	4,1	8,0	9,6	>24	6,3	18,1
VOTsO + TRI841	0,1	1,5	2,7	3,3	8,2	1,7	2,7 <sup>g</sup>	3,3	8,2	5,6	21,5
	<b>0,06</b>	<b>1,9</b>	<b>2,9</b>	<b>4,0</b>	<b>7,3</b>	<b>2,2</b>	<b>2,9<sup>g</sup></b>	<b>3,5</b>	<b>4,5</b>	<b>5,2</b>	<b>20,4</b>
	0,03	2,8	3,7	4,9	7,8	2,7	4,5 <sup>g</sup>	3,5	3,5	5,1	18,7
	0,01	5,2	7,8	>24	>24	5,2	6,5 <sup>g</sup>	11,5	11,5	5,0	15,5
Co + TRI841	<b>0,06</b>	<b>0,9</b>	<b>3,9<sup>g</sup></b>	<b>6,9</b>	<b>&gt;24</b>	<b>0,9</b>	<b>4,9<sup>g</sup></b>	<b>14,0</b>	<b>&gt;24</b>	<b>6,9</b>	<b>23,5</b>
	0,03	1,6	1,8	3,1	>24	1,6	5,4 <sup>g</sup>	10,9	>24	6,3	19,1
	0,01	4,1	4,7	6,0	>24	4,1	5,6	10,4	>24	5,6	14,6
VOTsO + S830	0,1	1,7	2,5	2,9	3,6	2,2	3,4	4,5	6,7	4,9	4,9
	<b>0,06</b>	<b>2,5</b>	<b>3,7</b>	<b>5,1</b>	<b>5,1</b>	<b>2,8</b>	<b>4,1</b>	<b>4,5</b>	<b>8,6</b>	<b>5,0</b>	<b>4,5</b>
	0,03	3,5	4,8	5,5	8,5	4,3	7,0	8,3	>24	5,6	4,2
	0,01	11,8	>24	>24	>24	11,7	>24	>24	>24	_h	_h
Co + S830	<b>0,06</b>	<b>4,4</b>	<b>5,9</b>	<b>8,8</b>	<b>&gt;24</b>	<b>4,4</b>	<b>8,1</b>	<b>10,1</b>	<b>&gt;24</b>	<b>5,5</b>	<b>4,4</b>
	0,03	7,3	8,5	9,7	>24	7,5	8,7	12,9	>24	6,2	4,2
	0,01	18,4	20,2	20,8	>24	16,3	18,0	>24	>24	7,1	4,3
VOTsO + LM920	0,1	1,5	2,5	4,0	4,0	1,7	2,5	3,7	3,7	5,0	8,2
	<b>0,06</b>	<b>2,5</b>	<b>3,4</b>	<b>4,9</b>	<b>4,9</b>	<b>2,4</b>	<b>3,4</b>	<b>6,1</b>	<b>6,1</b>	<b>5,3</b>	<b>7,5</b>
	0,03	2,8	4,9	10,9	15,8	2,8	4,9	7,4	13,2	5,8	7,3
	0,01	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	>24	_h	_h

tloušťka nátěru		38 μm				76 μm				90 μm		
Alkyd	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$H_{rel,10d}^e$ (%)	$H_{rel,100d}^f$ (%)	
	Co	0,06	0,9	2,4	5,5	16,2	0,7	2,8	12,2	16,5	5,9	8,4
+		0,03	1,1	2,6	6,0	>24	1,1	3,2	8,4	>24	6,1	7,5
LM920		0,01	3,1	5,7	6,3	>24	3,2	5,1	6,0	>24	6,3	6,8
VOTsO	0,1	0,5	1,2 <sup>g</sup>	1,5	1,5	0,8	1,2	5,2	6,7	8,7	22,5	
	+	0,06	0,8	1,4 <sup>g</sup>	2,5	2,5	1,0	1,8	2,1	3,5	7,4	18,3
	+	0,03	1,1	2,5 <sup>g</sup>	4,8	4,8	1,3	3,3	3,9	5,6	6,2	14,9
	FP07	0,01	2,7	5,2 <sup>g</sup>	5,6	5,6	2,8	5,9	8,1	12,3	5,6	12,3
Co	0,06	1,7	2,0	2,4	3,0	1,9	5,4 <sup>g</sup>	9,4	>24	7,6	16,4	
	+	0,03	3,1	3,5	4,2	6,0	3,1	6,0 <sup>g</sup>	7,2	>24	6,9	13,6
	FP07	0,01	9,9	10,6	12,7	>24	9,3	10,5	13,4	>24	6,1	11,0
VOTsO	0,1	1,2	3,0 <sup>g</sup>	3,0	3,0	1,6	3,0 <sup>g</sup>	3,8	6,4	8,3	16,0	
	+	0,06	1,6	3,3 <sup>g</sup>	4,2	4,2	1,9	4,5 <sup>g</sup>	7,4	7,4	7,8	14,0
	+	0,03	2,7	5,3 <sup>g</sup>	10,7	10,7	3,4	6,0 <sup>g</sup>	9,5	9,5	7,3	12,0
	SP00	0,01	4,6	10,1 <sup>g</sup>	15,0	>24	4,9	9,6 <sup>g</sup>	16,9	>24	6,5	11,5
Co	0,06	0,7	1,2	1,9	6,9	0,7	2,1	2,1	14,9	8,4	15,0	
	+	0,03	1,2	2,2	2,9	4,0	1,3	2,6	2,6	9,1	8,3	12,7
	SP00	0,01	4,3	7,0	7,0	15,3	4,4	6,3	6,3	8,5	8,5	10,9

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání, <sup>e</sup> relativní tvrdost po 10 dnech, <sup>f</sup> relativní tvrdost po 100 dnech, <sup>g</sup> místo široké rýhy s hladkými okraji byl nátěr strháván jehlou, <sup>h</sup> neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymerní vrstvy.

Díky rozdílnému mechanismu působení během autooxidačního procesu tento efekt není tolik výrazný pro sikativ na bázi vanadu **VOTsO**. Ve větší vrstvě při použití aktivních koncentrací téměř nedochází k prodloužení druhého stupně zasychání. Pokud porovnáme odpovídající formulaci se stejnou koncentrací sikativu 0,06 hm. % **VOTsO/TI870**, druhý stupeň se prodloužil o zanedbatelných 0,2 hodiny (38 μm,  $\tau_2 = 2,3$  h; 76 μm,  $\tau_2 = 2,5$  h), viz tabulka 17. K prodloužení času ( $\tau_2$ ) někdy dochází při použití sikativu **VOTsO** v nižších koncentracích. U alkydových pryskyřic **TI870** a **TRI841** v kombinaci s **VOTsO** v některých koncentracích byl dokonce pozorován kratší druhý stupeň zasychání ( $\tau_2$ ) pro vyšší tloušťku

nátěru 76  $\mu\text{m}$ . Tento jev byl již v minulosti pozorován pro pryskyřici **TI870** v kombinaci s komerčním sikativem na bázi vanadu (0,03 hm. %; 38  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_2 = 11,7$  h; 76  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_2 = 9,4$  h).<sup>[133]</sup> Rychlá tvorba polymerní vrstvy na povrchu nátěru má vliv i na prodloužení následujících fází zasychání ( $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ), tedy primárně pro použití kobaltnatého sikativu **Co**. Tvorba silnější vrstvy polymeru na povrchu byla pozorována vrstvách alkydových formulací **Co/TI870** (76  $\mu\text{m}$ ), **VOTsO/TRI841** (76  $\mu\text{m}$ ), **Co/TRI841** (38 i 76  $\mu\text{m}$ ), **VOTsO/FP07** (38  $\mu\text{m}$ ), **Co/FP07** (76  $\mu\text{m}$ ) a **VOTsO/SP00** (38 i 76  $\mu\text{m}$ ), viz tabulka 17, kdy během druhé fáze zasychání ( $\tau_2$ ) místo obvyklé široké rýhy s hladkými okraji jehla strhávala vytvořený polymer na povrchu.

Optimální koncentrace sikativu **VOTsO** byla zvolena 0,06 hm. % pro všech šest testovaných vysokosuškových alkydů. V této koncentraci byly alkydové pryskyřice **TI870** a **TRI841**, které mají ve své struktuře mastné kyseliny talového či dehydratovaného ricinového oleje, vytvrzované sikativem **VOTsO** ve standardní tloušťce nátěru 76  $\mu\text{m}$ , vytvrzeny do 4,5 hodin. Celková doba zasychání těchto pryskyřic vytvrzovaných kobaltnatým sikativem **Co**, ve své optimální koncentraci 0,06 hm. %, je delší než 24 hodin (viz tabulka 17).

„High-solid“ alkydy **S830** a **LM920**, jejichž syntéza probíhá z olejů bohatých na kyselinu linolovou, jsou celkově vytvrzeny sikativem **VOTsO** v optimální koncentraci maximálně do 9 hodin (76  $\mu\text{m}$ , viz tabulka 17). Celková doba zasychání formulace 0,06 hm. % **Co/S830** je delší než 24 hodin a **Co/LM920** zasychá za 16,5 hodin (76  $\mu\text{m}$ ). Stejná situace se opakuje i u posledních dvou alkydových pryskyřic **FP07** a **SP00**, které jsou ve vrstvě 76  $\mu\text{m}$  celkově vytvrzovány sikativem **VOTsO** (0,06 hm. %) po 3,5 a 7,4 hodinách. V odpovídající formulaci s kobaltnatým sikativem **Co** dochází k celkovému vytvrzení alkydu **FP07** za dobu delší než 24 hodin a za 14,9 hodin u pryskyřice **SP00** (viz tabulka 17).

Prozatím bylo zjištěno, že z pohledu zasychání prokázal sikativ na bázi vanadu **VOTsO** mnohem vyšší katalytickou aktivitu než komerční kobaltnatý sikativ **Co**. Z hodnot relativních tvrdostí testovaných formulací, uvedených v tabulce 17, však můžeme vidět překvapující výsledky. Naproti horším výsledkům ze zasychání pryskyřice vytvrzované kobaltnatým sikativem **Co** dosahovaly v dlouhém časovém horizontu sto dní vyšších hodnot relativních tvrdostí než pryskyřice vytvrzované sikativem **VOTsO**.

Samotná alkydová pryskyřice na bázi talového oleje **TI870** zasychá s celkovou tvrdostí  $H_{rel,100d}$  7,6 %, avšak při použití sikativů **VOTsO** a **Co** v optimálních koncentracích 0,06 hm. % dosáhla její tvrdost téměř čtyřnásobné hodnoty, viz tabulka 17. Obdobně je tomu



i pro alkydovou pryskyřici **TRI841** ( $H_{rel,100d} = 5,7 \%$ ), která dosáhla relativní tvrdosti 20,4 a 23,5 %. Vysokosušinové alkydové pryskyřice poskytují bez aditiv obecně elastické a měkké filmy ( $H_{rel,100d} = 6,8 \%$  **S830**, 5,6 % **LM920**, 8,4 % **FP07** a 8,2 % **SP00**). Výjimečně nízkých hodnot celkových relativních tvrdostí v kombinaci se sikativy **VOTsO** a **Co**, v optimálních koncentracích stanovených z měření doby zasychání 0,06 hm. %, dosahovaly pryskyřice **S830** (~ 4,5 %) a **LM920** (~ 8,0 %), viz tabulka 17. Tyto hodnoty hraničí s těmi naměřenými pro samotné pryskyřice, nebo jsou dokonce nižší. To může být způsobeno mnoha důvody, z nichž jedním je například tzv. synerese. Jde o jev, kdy se autooxidační reakce nezastaví vytvořením pevného polymeru, ale vlivem dalších oxidačních reakcí dochází k jeho následnému měknutí.<sup>[10]</sup> Alkydová pryskyřice **FP07** jako jediná z testovaných vysokošušinových alkydů dosáhla vyšší celkové relativní tvrdosti pro sikativ **VOTsO** v optimální koncentraci (18,3 %) než pro kobaltnatý sikativ **Co** (16,4 %). Lehce nižších hodnot celkových relativních tvrdostí dosahovaly vytvrzené polymerní filmy pryskyřice **SP00** (~ 14,5 %).

Vysokosušinové alkydové pryskyřice mají velké tendence k tvorbě povrchových defektů během jejich zasychání. Alkydová pryskyřice **TI870** sice časem vytvoří pevný a nelepivý film, ten však na svém povrchu obsahuje velké množství malých kráterů (hodnocení P3, 2–3 na 1 cm<sup>2</sup>) a stopy po štětcí kolmé ke směru nátěru. Viditelné malé krátery byly přítomny i na filmech této pryskyřice vytvrzené sikativy **VOTsO** (hodnocení P3, 2–3 na 1 cm<sup>2</sup>) a **Co** (hodnocení P3, 1–2 na 1 cm<sup>2</sup>). Povrch nátěrů vytvrzených **VOTsO** byl také lehce matný (hodnocení Z1) a u nejvyšší koncentrace 0,06 hm. % **Co** byly v odlesku vidět stopy po štětcí. Alkyd **TRI841** má po svém zaschnutí rovnoměrně zvrásněný povrch (hodnocení P3), který vypadá jako popraskaná kůže. Navíc je tento povrch z dálky matný (hodnocení Z1) a okraje nanesené vrstvy mají tendenci se slévat ke středu nátěru. Tato pryskyřice vytvrzená sikativem **VOTsO** v koncentraci 0,06 hm. % a vyšší obsahuje větší krátery (hodnocení P3, 1 na 5 cm<sup>2</sup>) a všechny filmy mají lehce matný povrch (hodnocení Z1). Při použití kobaltnatého sikativu **Co** jsou výsledné polymerní filmy ještě více defektní. U všech testovaných koncentrací je přítomna pomerančová kůra a krátery (hodnocení P3, 1 na 1 cm<sup>2</sup>), které jsou tím menší, čím nižší koncentrace sikativu je použita. U nejnižší koncentrace 0,01 hm. % je navíc viditelné slévání okrajů ke středu nátěru. Povrch těchto filmů je lesklý.

Alkydová pryskyřice **S830** vypadá po samovolném zaschnutí nejhůře ze všech testovaných vysokošušinových pryskyřic. V celém povrchu jsou viditelné částice (hodnocení C2), okolo kterých jsou přítomny krátery (hodnocení P3, 15 na 1 cm<sup>2</sup>) a v odlesku jsou

viditelné stopy po štěpci směřující diagonálně z pravého horního rohu do levého dolního rohu nátěru. Po vytvrzení sikativem **VOTsO** jsou tyto defekty potlačeny, avšak všechny nátěry mají tendenci k jemnému slévání okrajů směrem do středu nátěru a jejich povrch je matný. Vytvrzené nátěry i po sto dnech od jejich natření mají *tzv.* dolep. Formulace **Co/S830** obsahují vždy krátery (hodnocení P3, 1 na 1 cm<sup>2</sup>), jejich počet se zmenšuje se snižující se koncentrací použitého sikativu. Vzhled pevného filmu alkydové pryskyřice **LM920** se také neobejde bez povrchových defektů. Obsahuje malé krátery (hodnocení P3, 1 na 2 cm<sup>2</sup>) a v odlesku lze vidět barevný defekt připomínající „olejovou skvrnu“ na hladině vody. Vytvrzením této pryskyřice oběma sikativy **VOTsO** a **Co** je dosaženo pevných polymerních filmů bez povrchových defektů. Liší se pouze v lesku, kdy filmy vytvrzené sikativem na bázi vanadu jsou spíše polomatné, zatímco formulace **Co/LM920** jsou lesklé.

Povrch samotných pevných alkydových pryskyřic **FP07** a **SP00** je podobný, tvořen velmi jemnou a pravidelnou pomerančovou kúrou (hodnocení P3). Pryskyřice **FP07** však má ještě navíc tendenci ke slévání nátěru. Alkyd **FP07** vytvrzený sikativem **VOTsO** poskytuje polymerní filmy bez povrchových defektů, výjimkou je film s nejvyšší použitou koncentrací 0,1 hm. %, kde byly přítomny malé krátery (hodnocení P3, 1 na 2 cm<sup>2</sup>). Povrch těchto filmů je spíše pololesklý. Při použití kobaltnatého sikativu **Co** obsahovaly všechny vytvrzené filmy přítomné krátery (hodnocení P3, 2 na 1 cm<sup>2</sup>) a jejich povrch je lesklý. Alkydová pryskyřice **SP00** vytvrzená sikativem **VOTsO** obsahuje také krátery pouze u nejvyšší testované koncentrace 0,1 hm. % (hodnocení P3, 1 na 2 cm<sup>2</sup>). Ostatní vytvrzené filmy jsou bez viditelných defektů, povrch vytvrzených filmů je polomatný. Formulace **Co/SP00** jsou také ve všech testovaných koncentracích bez povrchových defektů a jejich povrch je lesklý.

Vzhledem k flexibilitě sikativu **VOTsO**, který prokázal katalytickou aktivitu jak v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích, tak ve vysokosušinových alkydech, byla jeho sikativační aktivita dále testována ve třech modifikovaných alkydových pryskyřicích. Jedná se o urethanový alkyd **SPU15**, silikonovaný alkyd **SPS15** a styrenovaný alkyd **SA21**. Pro **VOTsO** i kobaltnatý sikativ **Co** byla zvolena stejná koncentrační řada jako při použití v kombinaci s rozpouštědlovými alkydovými pryskyřicemi (*tzv.* 0,06–0,001 hm. % **VOTsO**; 0,1–0,005 hm. % **Co**). Výsledky naměřených dob zasychání a hodnoty relativních tvrdostí jsou uvedeny v tabulce 18. Při testování katalytické aktivity metodou měření doby zasychání bylo zjištěno, že oba testované sikativy nemají žádný vliv na zasychání alkydové pryskyřice **SA21**, proto výsledky v tabulce 18 nejsou uvedeny.

Z výsledků dob zasychání lze vidět, že k celkovému vytvrzení urethanového alkydu **SPU15** došlo při použití sikativu **VOTsO** pouze u dvou nejvyšších koncentrací 0,06 a 0,03 hm. %. Koncentrace 0,03 hm. % **VOTsO** byla pro tuto pryskyřici zvolena jako optimální, jelikož k celkovému vytvrzení nátěru dochází do 3,7 hodin. V tuto samou dobu je tato pryskyřice vytvrzena i kobaltnatým sikativem **Co**, avšak při použití dvojnásobné koncentrace 0,06 hm. %, která je udávaná výrobcem jako optimální (viz tabulka 18).

**Tabulka 18 Zasychání modifikovaných alkydových pryskyřic urychlené sikativem VOTsO**

Alkyd	Obsah kovu (hm. %)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^c$ (h)	$\tau_4^d$ (h)	$H_{rel,10d}^e$ (%)	$H_{rel,100d}^f$ (%)	
<b>VOTsO</b>	0,06	— <sup>g</sup>	0,4	2,5	9,6	17,3	29,8	
	<b>0,03</b>	— <sup>g</sup>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>3,7</b>	<b>16,3</b>	<b>27,7</b>	
	+	0,01	— <sup>g</sup>	2,0	8,1	>24	15,9	26,9
	<b>SPU15</b>	0,006	— <sup>g</sup>	1,8	6,3	>24	15,9	24,5
		0,003	— <sup>g</sup>	4,9	19,9	>24	12,8	23,3
<b>Co</b>	0,1	— <sup>g</sup>	0,2	0,4	4,3	28,8	47,6	
	<b>0,06</b>	— <sup>g</sup>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>3,7</b>	<b>26,4</b>	<b>43,0</b>	
	+	0,03	— <sup>g</sup>	0,7	1,2	1,8	25,5	40,2
	<b>SPU15</b>	0,01	— <sup>g</sup>	5,9	7,7	10,6	22,2	36,1
		0,005	— <sup>g</sup>	13,5	15,6	21,2	20,9	32,9
<b>VOTsO</b>	0,06	— <sup>g</sup>	0,2 <sup>i</sup>	0,9	1,5	23,6	46,2	
	<b>0,03</b>	— <sup>g</sup>	<b>0,7<sup>i</sup></b>	<b>1,8</b>	<b>4,1</b>	<b>18,6</b>	<b>42,7</b>	
	+	0,01	— <sup>g</sup>	1,4 <sup>i</sup>	3,9	6,6	15,1	35,8
	<b>SPS15</b>	0,006	— <sup>g</sup>	2,9 <sup>i</sup>	11,4	14,2	14,9	34,1
		0,003	— <sup>g</sup>	6,5 <sup>i</sup>	14,9	17,0	14,7	32,8
<b>Co</b>	0,1	0,4	7,8 <sup>i</sup>	10,7	12,2	22,2	41,2	
	<b>0,06</b>	<b>0,4</b>	<b>13,2<sup>i</sup></b>	<b>15,7</b>	<b>17,0</b>	<b>20,9</b>	<b>39,2</b>	
	+	0,03	0,6	>24	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
	<b>SPS15</b>	0,01	0,2	>24	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>
		0,005	0,3	>24	>24	>24	— <sup>h</sup>	— <sup>h</sup>

<sup>a</sup> první fáze zasychání, <sup>b</sup> druhá fáze zasychání, <sup>c</sup> třetí fáze zasychání, <sup>d</sup> celková doba zasychání, <sup>e</sup> relativní tvrdost po 10 dnech, <sup>f</sup> relativní tvrdost po 100 dnech, <sup>g</sup> není přítomen  $\tau_1$ , <sup>h</sup> neměřeno z důvodu nedostatečného vytvrzení polymeru či povrchových defektů, <sup>i</sup> místo široké rýhy s hladkými okraji byl nátěr strháván jehlou

Z našich měření však bylo zjištěno, že při použití nižší koncentrace (0,03 hm. %; **Co**) zasychá alkyd **SPU15** ještě rychleji. Vyšší kompatibilitu prokázal sikativ **VOTsO** v kombinaci se silikonovanou pryskyřicí **SPS15**, kde byla zaznamenána dobrá katalytická aktivita v celé koncentrační řadě 0,06–0,001 hm. %. Při použití optimální koncentrace 0,03 hm. % **VOTsO** je polymerní film vytvrzen po 4,1 hodinách. Naopak komerční kobaltnatý sikativ **Co** není pro tento typ pryskyřice z hlediska doby zasychání úplně vhodný. V jeho optimální koncentraci 0,06 hm. % dochází k celkovému vytvrzení alkydu **SPS15** až po 17 hodinách a nižší použité koncentrace nevykazují již žádnou katalytickou aktivitu.

Samotný urethanový alkyd **SPU15** dosáhne po sto dnech od jeho natření relativní tvrdosti 28,5 %. V optimálních koncentracích použitých sikativů 0,03 hm. % **VOTsO** a 0,06 hm. % **Co** dochází k jeho vytvrzení na celkovou hodnotu  $H_{rel,100d}$  27,7 a 43,0 %. Pro silikonovaný alkyd **SPS15** je situace obrácená ( $H_{rel,100d} = 20,4$  %). Sikativ **VOTsO** (0,03 hm. %) vytvrzuje tuto pryskyřici na celkovou hodnotu relativní tvrdosti  $H_{rel,100d}$  42,7 % a měkčí film poskytuje formulace **Co/SPS15** v dvounásobné koncentraci sikativu 0,06 hm. % ( $H_{rel,100d} = 39,2$  %), viz tabulka 18.

Urethanový alkyd **SPU15** poskytuje po nějaké době pevný film i bez přidaných aditiv, který je bez povrchových defektů. Stejně tomu je také u vytvrzených filmů formulací **VOTsO/SPU15** a **Co/SPU15** ve všech testovaných koncentracích sikativů. Tyto filmy jsou hladké, slité a lesklé. Pevný film samotné silikonované alkydové pryskyřice **SPS15** je na rozdíl od té urethanové velmi defektní. V celé vrstvě filmu jsou přítomny částice (hodnocení C2) a krátery (hodnocení P3, 7 na 1 cm<sup>2</sup>). Po vytvrzení této pryskyřice sikativem **VOTsO** jsou výsledné filmy bez veškerých povrchových defektů a mají lesklý povrch. Tu samou vlastnost má i film formulace s obsahem 0,06 hm. % **Co/SPS15**, avšak ve filmu s vyšší použitou koncentrací 0,1 hm. % byla již pozorována přítomnost kráterů (hodnocení P3, 2 na 1 cm<sup>2</sup>).

Vytvrzené nátěry vybraných formulací byly dále charakterizovány stanovením mřížkové odolnosti a chemické odolnosti nátěru vůči methylethylketonu. Testované formulace obsahovaly sikativy v jejich optimálních koncentracích 0,03 hm. % **VOTsO** a 0,06 hm. % **Co**. Pro tento typ zkoušky byly vybrány základní čtyři alkydové pryskyřice **S471**, **S622**, **SP262** a **SP252**. Získané výsledky experimentálních měření jsou uvedeny v následující tabulce 19. Před vlastním měřením byla stanovena suchá tloušťka nátěru. Výsledné hodnoty se v rámci jedné alkydové pryskyřice liší vždy maximálně o 2 μm, čili podmínky testu byly vyhovující.

Z měření mřížkové odolnosti, kde je v našem případě testována přilnavost ke skleněnému podkladu, můžeme vidět vyšší přilnavost pryskyřic, které jsou ošetřeny sikativem na bázi vanadu **VOTsO**. Standardní kobaltnatý sikativ **Co** snižuje celkovou přilnavost nátěru na téměř nulovou hodnotu. Při odtržení pásky došlo u všech alkydových pryskyřic k odtržení minimálně 81 % plochy mřížky. Nejvyšší přilnavost ke skleněnému podkladu vykazovala formulace **VOTsO/SP252**, kdy v rámci třech měření došlo k odtržení maximálně 2 % plochy mřížky.

**Tabulka 19 Stanovení mřížkové odolnosti a chemické odolnosti vůči MEK pro vybrané formulace**

<b>Sikativ</b>	<b>Obsah kovu (hm. %)</b>	<b>Suchá tloušťka (μm)</b>	<b>Mřížková odolnost</b>	<b>MEK test</b>
<b>VOTsO/S471</b>	0,03	38	1B, 62 %	39 s, stupeň 0
<b>Co/S471</b>	0,06	38	0B, 81 %	38 s, stupeň 0
<b>VOTsO/S622</b>	0,03	34	3B, 10 %	45, stupeň 0
<b>Co/S622</b>	0,06	36	0B, 95 %	40, stupeň 0
<b>VOTsO/SP262</b>	0,03	40	3B, 10 %	78 s, stupeň 5
<b>Co/SP262</b>	0,06	42	0B, 85 %	43 s, stupeň 0
<b>VOTsO/SP252</b>	0,03	36	4B, 2 %	56, stupeň 5
<b>Co/SP252</b>	0,06	37	0B, 90 %	48, stupeň 0

Methylethylketon (MEK) je chemické rozpouštědlo často využívané v chemickém průmyslu výroby polymerů. Nejmenší odolnost vůči tomuto rozpouštědlu vykazovaly formulace alkydové pryskyřice **S471**. Jejich chemická odolnost byla klasifikována stupněm 0 pro oba testované sikativy, kdy zhruba po 38 dvojtazích došlo k popraskání a oloupaní filmu v místě provedeného testu. V ostatních testovaných pryskyřicích již byla vidět závislost chemické odolnosti vytvrzeného filmu vůči MEK na typu použitého sikativu. Filmy alkydové pryskyřice **S622** také vykazovaly chemickou odolnost klasifikovanou stupněm 0, avšak při použití sikativu **VOTsO** došlo k poškození polymerní vrstvy o 5 dvojtahů déle a nedošlo k jeho samovolnému sloupání. Nejprve testovaný film nabotnal a poté popraskal. V alkydových pryskyřicích **SP262** a **SP252** již filmy vytvrzené sikativem **VOTsO** prokázaly chemickou odolnosti vůči MEK klasifikovanou stupněm 5, čili nedošlo k jejich poškození v rámci 50 dvojtahů. Tyto pryskyřice vytvrzené kobaltnatým sikativem **Co** prokázaly sice mírně vyšší odolnost, avšak konečným výsledkem měření byla klasifikace stupněm 0.

### 4.3.3 Studium kinetiky zasychání alkydových pryskyřic

Zasychání alkydových pryskyřic probíhá autooxidačním procesem zahrnujícím soubor radikálových reakcí, jejichž důsledky jsou pozorovatelné infračervenou spektroskopií. Během autooxidačního procesu dochází ke snižování počtu izolovaných *cis* dvojných vazeb v řetězcích mastných kyselin, které se v infračerveném spektru projevují jako antisymetrické valenční vibrace [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ]. Vývoj pásu charakteristického pro tyto vibrace, pozorovatelný při  $3008\text{ cm}^{-1}$ , byl využit pro kinetickou studii autooxidačního procesu. Výsledná závislost koncentrace *cis* dvojných vazeb na čase byla získána ze souboru infračervených spekter připravených formulací měřených každých 5 minut po dobu dvaceti hodin. Měření byla provedena technikou FTIR-ATR, čili nanášením požadované tloušťky polymerní vrstvy na diamantový krystal. Tento typ měření je především vhodný pro stanovení kinetických parametrů autooxidačního procesu při nanášení velmi tenkých vrstev (v našem případě bylo zvoleno  $5\text{ }\mu\text{m}$ ). Dochází tak k zachování rovnoměrné difuze kyslíku do vrstvy polymeru a z hlediska kinetického můžeme považovat sledovaný proces, ze kterého stanovujeme maximální hodnotu rychlostní konstanty reakce ( $-k_{\text{CH,max}}$ ), za reakci *pseudo*-prvního řádu. Dalším parametrem, odečítaným spolu s rychlostní konstantou v jejím maximu, je čas ( $t_{\text{max}}$ ). Indukční perioda (IP) udává dobu, po kterou je rychlost autooxidačních reakcí zanedbatelná. Její délka tedy udává čas potřebný k zahájení autooxidačního procesu. Čas  $t_{50\%}$  udává právě 50 % zreagovaného substrátu. Dále pak byla sledována závislost koncentrace pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] v závislosti na tloušťce naneseného nátěru. V tomto měření již nemělo smysl stanovovat kinetické parametry autooxidačního procesu, protože probíhající reakce jsou již vyššího řádu. Velmi podnětná charakterizace však vyplývá ze získaných dat pro konverzi polymeru. Ta byla charakterizována časy  $t_{10\%}$ ,  $t_{50\%}$  a  $t_{90\%}$  udávajícími dobu, ve které bylo zreagováno dané procento původního substrátu. Odečtené hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v příloze B (tabulky 27 a 28, strana 156 a 157). Tato měření nám také ukazují, do jaké maximální tloušťky lze nátěr vytvrdit během dvaceti hodin.

Kinetické parametry autooxidačního procesu byly tímto způsobem stanoveny pro devět alkydových pryskyřic, které již byly využity pro studium sikativační aktivity nových sikativů mechanickými metodami. Jednalo se o rozpouštědlové alkydy s různou olejovou délkou (**S471**, **S622**, **SP262** a **SP252**), modifikované alkydy jinými monomery (**SPU15**, **SPS15**) a vysokosušinnové alkydové pryskyřice (**TI870**, **TRI841** a **FP07**). Alkydové pryskyřice **SP00**, **S830** a **LM920** byly z tohoto měření vyřazeny, protože v kombinaci s testovanými sikativy nebyla prokázána dostatečná katalytická aktivita. Autooxidační proces byl urychlován

sikativem **VOTsO** v koncentrační řadě 0,1–0,001 hm. %. Získané výsledky byly porovnávány s účinky standardního kobaltnatého sikativu (**Co**) v koncentrační řadě 0,1–0,005 hm. %.

První kinetická měření charakterizující autooxidační proces byla provedena na alkydové pryskyřici **S471**. Získané parametry jsou uvedeny v tabulce 20 a závislosti intenzity pásu odpovídajícího antisymetrickým valenčním vibracím [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase při použití různých koncentrací sikativů jsou uvedeny v grafu 3.

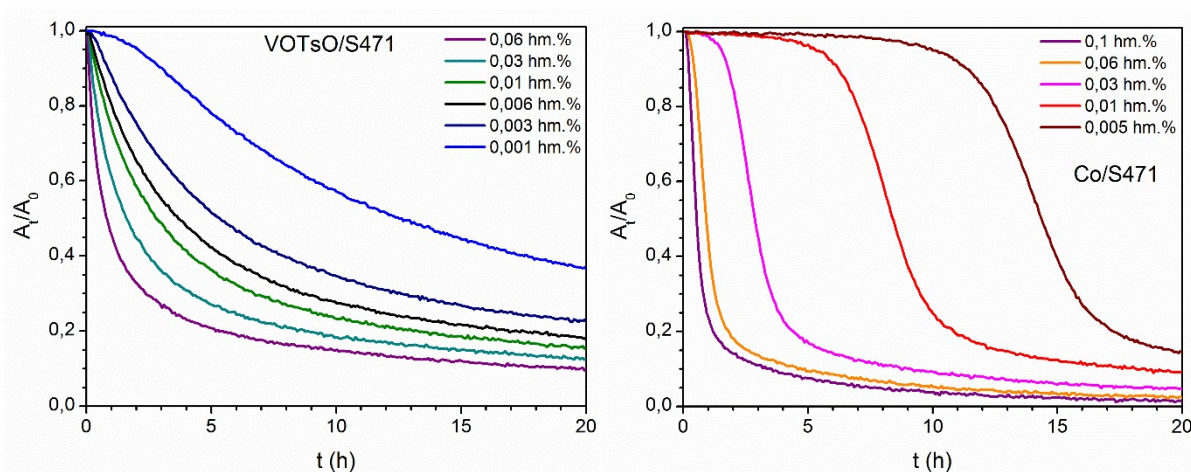
**Tabulka 20** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **S471**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{\text{CH,max}}^{\text{a}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{max}}^{\text{a}}$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^{\text{c}}$ (h)
<b>VOTsO</b>	0,06	1,36	0,1	_d	0,8
	<b>0,03</b>	<b>0,83</b>	<b>0,2</b>	_d	<b>1,6</b>
	0,01	0,43	0,2	_d	2,8
	0,006	0,26	0,2	_d	3,7
	0,003	0,19	0,6	_d	5,3
	0,001	0,11	3,2	0,3	12,6
<b>Co</b>	0,1	2,26	0,5	0,2	0,6
	<b>0,06</b>	<b>1,61</b>	<b>1,0</b>	<b>0,4</b>	<b>0,9</b>
	0,03	0,84	3,0	2,0	2,9
	0,01	0,54	8,9	6,9	8,4
	0,005	0,41	15,0	12,7	14,4

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  pozorována v čase  $t_{\text{max}}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření.

Z výsledků uvedených v tabulce 20 je patrné, že maximální hodnota rychlostní konstanty ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) dosahuje tím vyšších hodnot, čím vyšší koncentrace pro daný sikativ je použita. Tato závislost odpovídá výsledkům získaným z měření doby zasychání. Tím však podobnost mezi studovanými sikativy **VOTsO** a **Co** končí. Formulace **Co/S471** dosahují vždy vyšších hodnot rychlostní konstanty ( $-k_{\text{CH,max}}$ ), avšak při měření bylo dále zjištěno, že na počátku autooxidace je přítomná indukční perioda (IP). Pokud se zaměříme na optimální koncentrace sikativů stanovené z měření doby zasychání a relativních tvrdostí, můžeme vidět, že rychlostní konstanta pro formulaci **VOTsO/S471** je téměř o polovinu nižší, než hodnota získaná pro formulaci **Co/S471**. To je způsobeno dvojnásobným množstvím kobaltnatého sikativu **Co**. Pokud se zaměříme na optimální koncentraci pro sikativ **VOTsO**, 0,03 hm. %,

zjistíme, že v této koncentraci dosahují oba sikativy rychlostní konstanty ( $-k_{CH,max}$ ) s téměř shodnou hodnotou. Nicméně, autooxidační reakce probíhají při použití sikativu **VOTsO** od počátku měření a rychlostní konstanta reakce nabývá své maximální rychlosti již po 0,2 hodinách. Indukční perioda přítomná pro formulaci **Co/S471** oddaluje začátek autooxidačního procesu o 0,4 hodiny. Z tohoto důvodu je maximum rychlostní konstanty reakce pozorováno až 1 hodinu od natření vzorku. Toto zpoždění se projeví i na konverzi dané formulace. Polovina původního počtu izolovaných *cis* dvojných vazeb je spotřebována autooxidačními reakcemi při použití sikativu **VOTsO** o 1,3 hodiny dříve, než je tomu pro kobaltnatý sikativ **Co** ve stejné koncentraci (0,03 hm. %).



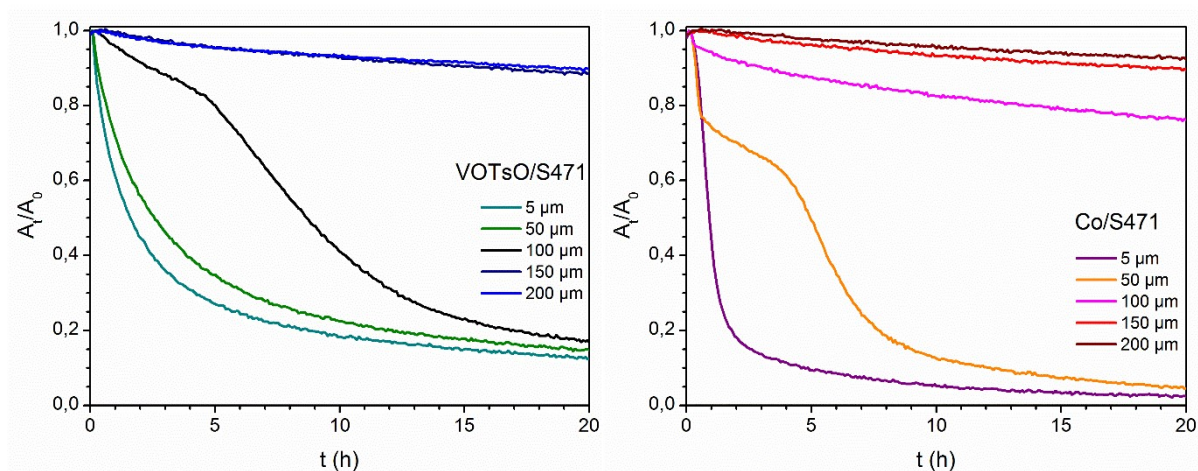
**Graf 3** Vliv koncentrace sikativu **VOTsO** a **Co** na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici **S471** v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$

Vývoj pásu antisymetrických valenčních vibrací [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] v závislosti na čase, byl v dalších měření sledován v různých tloušťkách nanesených vrstev dané formulace (5, 50, 100, 150 a 200  $\mu\text{m}$ ) při použití optimálních koncentrací sikativů 0,03 hm. % **VOTsO** a 0,06 hm. % **Co**. Tato měření by měla simulovat závislost autooxidačních reakcí v reálných systémech, získané závislosti intenzity pásů aktivních *cis*-C=C-H dvojných vazeb na čase jsou uvedeny v následujícím grafu 4.

Z uvedených křivek můžeme říci, že pro oba testované sikativy je závislost autooxidačního procesu na zvolené tloušťce nátěru vysoká. V grafu 4 můžeme vidět křivky tzv. mezní tloušťky, jejichž průběh obsahuje dva inflexní body značící dvě rychlostní maxima ( $-k_{CH,max}$ ). Jedná se o křivky 100  $\mu\text{m}$  pro sikativ **VOTsO** a 50  $\mu\text{m}$  pro kobaltnatý sikativ **Co**. Ve vrstvách s nižší tloušťkou je zachována rovnoměrná difuze kyslíku do nátěru, a tudíž dochází k homogennímu síťování polymerní vrstvy. Naproti tomu, autooxidační proces ve vyšších vrstvách je již ovlivněn velmi výrazně. Velká část aktivních dvojných vazeb na



rozhraní ATR krystal-vzorek dokonce zůstává nedotčená a nedochází tedy k vytvrzení vrstvy v celém jejím objemu do 20 hodin od natření.



**Graf 4** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici S471 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %)

Důvodem nižší tloušťky mezní vrstvy pro kobaltnatý sikativ **Co** je pravděpodobně mechanismus jeho působení v autooxidačním procesu. Katalyticky urychluje tento proces tak, že síťování probíhá *tzv.* od shora dolů. Někdy je také nazýván povrchově-působícím sikativem. Z důvodu velmi vysoké rychlostní konstanty ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) můžeme usuzovat, že na povrchu nanesené vrstvy je velmi rychle formována tenká polymerní vrstva, která mechanicky zabraňuje difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru. K homogennímu síťování tak dochází pouze u formulace **Co/S471** v tloušťce 5  $\mu\text{m}$ . Naopak sikativy na bázi vanadu jsou často řazeny do skupiny *tzv.* hloubkově-působících. Rychlost autooxidačních reakcí při použití sikativu **VOTsO** nedosahuje takových hodnot jako pro kobaltnatý sikativ, v tomto případě to však znamená jistou výhodu. Na povrchu nanesené vrstvy se netvoří zesíťovaná vrstva polymeru tak rychle, což dává možnost stálé difuzi kyslíku do spodních vrstev. Síťující reakce tedy neprobíhají pouze na povrchu, ale i ve vrstvách hlubších. Homogenní síťování formulace **VOTsO/S471** probíhá až do vrstvy mnohem vyšší než při použití kobaltnatého sikativu. Z tohoto typu grafů je také patrné, že indukční perioda (IP) není závislá na tloušťce studované formulace.

Dalším parametrem, který byl u těchto křivek sledován, je konverze polymeru z 10, 50 a 90 % (vyjádřená časy  $t_{10\%}$ ,  $t_{50\%}$  a  $t_{90\%}$ , které jsou uvedeny v příloze B, strana 153). Z daných měření bylo zjištěno, že všechny formulace s obsahem sikativu **VOTsO** dosahují 10% konverze do dvaceti hodin (200  $\mu\text{m}$ ;  $t_{10\%} = 18,7$  hodin), zatímco formulace **Co/S471** dosahují této konverze do 20 hodin jen do tloušťky 150  $\mu\text{m}$  ( $t_{10\%} = 19,2$  hodin). Z hlediska praktického

využití je důležitější sledování 50% konverze. Pokud této konverze polymer dosáhne, je již velká pravděpodobnost, že dojde k celkovému vytvrzení dané vrstvy. Opět je tu stejná situace, kdy alkyd **S471** vytvrzovaný sikativem **VOTsO** dosáhne 50% konverze během 20 hodin i v tloušťce 100  $\mu\text{m}$  ( $t_{50\%} = 8,7$  hodin), při použití kobaltnatého sikativu **Co** ve dvojnásobné koncentraci je tomu pouze do tloušťky 50  $\mu\text{m}$  ( $t_{50\%} = 5,0$  hodin). Sledování 90% konverze je při použití sikativu **VOTsO** problematické, protože během 20 hodin dochází i v nejnižší sledované tloušťce 5  $\mu\text{m}$  ke konverzi pouze 87 %. Sikativ **Co** zajišťuje tvrdší polymerní síť v 5 a 50  $\mu\text{m}$ , kdy dosahuje  $t_{90\%}$  do 12,2 hodin. Z měření relativních tvrdostí po sto dnech od jejich natření však víme, že formulace 0,03 hm. % **VOTsO/S471** poskytuje o 3 % tvrdší polymerní filmy, než výše zmiňovaná formulace 0,06 hm. % **Co/S471**.

Ke srovnání katalytické aktivity **VOTsO** byly změřeny kinetické parametry v další rozpouštědlové alkydové pryskyřici se střední olejovou délkou (**SP262**), tentokrát od firmy Safic-Alcan Česko, s.r.o. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 21 a závislosti koncentrace *cis*-CH vazeb na čase jsou uvedeny v grafech 5 a 6.

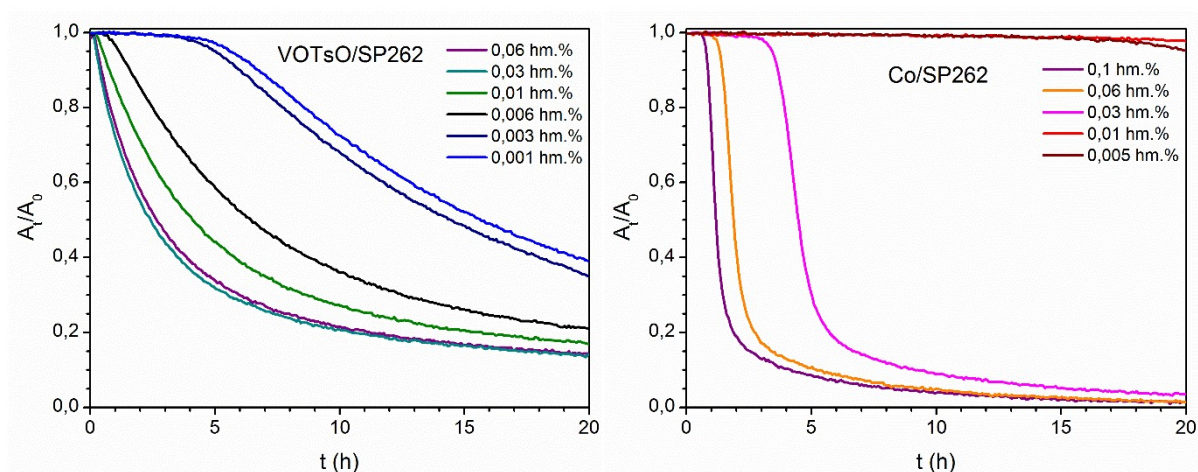
**Tabulka 21** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **SP262**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{\text{CH,max}}^{\text{a}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{max}}^{\text{a}}$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^{\text{c}}$ (h)
<b>VOTsO</b>	0,06	0,35	0,3	_d	2,6
	<b>0,03</b>	<b>0,39</b>	<b>0,3</b>	_d	<b>2,4</b>
	0,01	0,21	0,6	_d	4,1
	0,006	0,15	2,0	0,7	6,5
	0,003	< 0,1	_e	4,7	14,4
	0,001	< 0,1	_e	5,5	15,7
<b>Co</b>	0,1	2,27	1,2	0,9	1,2
	<b>0,06</b>	<b>1,74</b>	<b>1,9</b>	<b>1,5</b>	<b>1,9</b>
	0,03	1,08	4,5	3,8	4,5
	0,01	0,34	30,5	26,5	>20
	0,005	0,36	25,6	22,7	>20

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  pozorována v čase  $t_{\text{max}}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření, <sup>e</sup> křivka nevykazuje výrazné maximum rychlosti reakcí.

Maximální hodnota rychlostní konstanty reakce při použití optimální koncentrace sikativu **VOTsO** (0,03 hm. %) v kombinaci s alkydem **SP262** dosahuje téměř poloviční

hodnoty než při vytvrzování alkydové pryskyřice **S471** (viz tabulka 20 a 21). Zároveň také byly naměřeny indukční periody pro koncentrace 0,006–0,001 hm. %. Tyto výsledky dobře korespondují s výsledky z měření dob zasychání. Nejenže celková doba zasychání pro formulaci 0,03 hm. % **VOTsO/SP262** (tabulka 16, strana 99) byla téměř dvakrát delší než u pryskyřice **S471** (tabulka 15, strana 95), ale také byla pozorována přítomnost prvního stupně zasychání ( $\tau_1$ ) u koncentrací 0,006–0,001 hm. %, který při vyšších koncentracích pozorovatelný nebyl. Pokud se zaměříme na hodnoty  $-k_{CH,max}$  uvedené v tabulce 21, zjistíme, že hodnota rychlostní konstanty klesá se snižující se koncentrací. Výjimku tvoří nejvyšší koncentrace 0,06 hm. % **VOTsO**, kde již z výsledků pro měření doby zasychání bylo zřejmé, že jde o přesikativování daného systému. Vlivem nehomogenity síťujících reakcí tak došlo ke snížení  $-k_{CH,max}$  a prodloužení celkové doby zasychání.

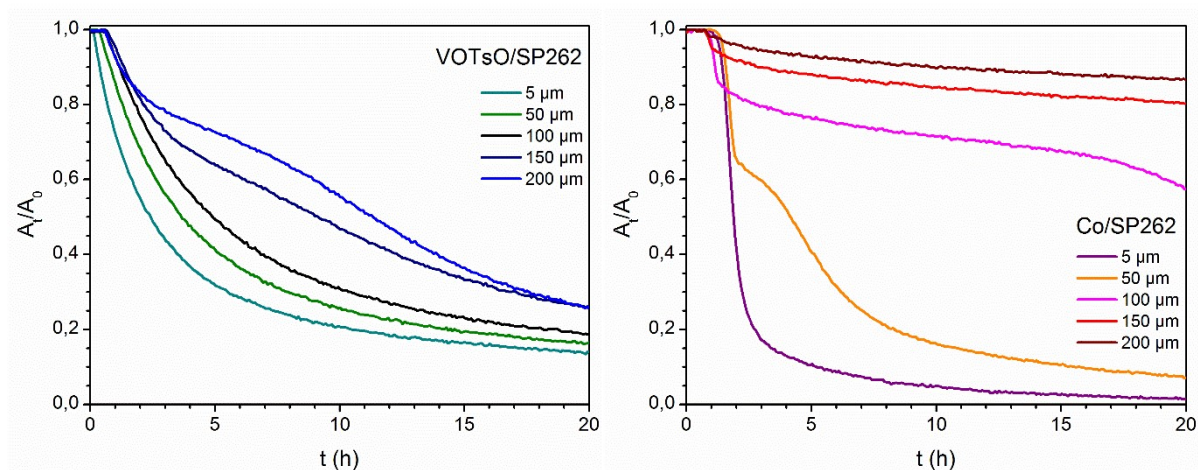


**Graf 5** Vliv koncentrace sikativu **VOTsO** a **Co** na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici **SP262** ve vrstvě 5  $\mu m$

Zajímavé jsou také vzhledem k výsledkům z dob zasychání koncentrace 0,005 a 0,01 hm. % **Co/SP262** a 0,001 hm. % **VOTsO/SP262**, které vykazovaly druhý stupeň zasychání ( $\tau_2$ ) delší než 24 hodin. Z hodnot  $-k_{CH,max}$  uvedených v tabulce 21 vidíme, že při použití kobaltnatého sikativu ve zmíněných koncentracích byly naměřeny mnohem vyšší hodnoty rychlostní konstanty než při použití sikativu s obsahem vanadu, zároveň však nedošlo k proreagování 50 % substrátu v průběhu 20 hodin. Obrácená situace nastala pro sikativ **VOTsO**, kdy v koncentraci 0,001 hm. % byla naměřena velmi malá rychlostní konstanta. Autooxidační reakce se však nezastavily, jak můžeme vidět z průběhu křivek uvedených v grafu 5, a došlo ke zreagování 50 % substrátu po 15,7 hodinách.

Křivky uvedené v grafu 6 znázorňují vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost a průběh autooxidačních reakcí v pryskyřici **SP262**. Z jejich průběhu bylo zjištěno, že u formulací

**VOTsO/SP262** nebyla pozorována mezní tloušťka. Dokonce i v nejvyšší testované tloušťce 200  $\mu\text{m}$  bylo po 11,3 hodinách dosaženo  $t_{50\%}$ . Z tohoto důvodu bylo provedeno delší měření, kde bylo zjištěno, že po 45 hodinách polymer dosáhne dokonce 87 % konverze. Formulace **VOTsO/SP262**, stejně jako u pryskyřice **S471**, dosahují v rámci 20 hodin nejvýše 86% konverze. Mezní tloušťka pro formulaci **Co/SP262** je stejná jako pro pryskyřici **S471**, 50  $\mu\text{m}$ .



**Graf 6** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SP262 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %)

Z měření kinetických parametrů autooxidačního procesu probíhajícího ve dvou rozpouštědlových alkydových pryskyřicích střední olejové délky (**S471** a **SP262**) můžeme usuzovat, že hodnota maximální rychlostní konstanty reakce ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) závisí nejen na typu alkydu, ale také na jeho složení.

Další sada měření byla provedena také na rozpouštědlových alkydových pryskyřicích, avšak s dlouhou olejovou délkou (**S622** a **SP252**), které budou vzhledem k podobnosti získaných výsledků diskutovány společně. Kinetické parametry pro obě alkydové pryskyřice jsou uvedeny v tabulce 22. Závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ] na čase připravených formulací s různými koncentracemi sikativů jsou uvedeny v grafu 7 a studium vlivu tloušťky na rychlost autooxidačních reakcí je znázorněno v grafu 8.

Z hodnot rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  uvedených v tabulce 22 můžeme vidět, že její hodnoty jsou v rámci jednoho sikativu (**VOTsO** či **Co**) velmi podobné pro obě testované alkydové pryskyřice (**S622** a **SP252**). Hodnoty rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  jsou pro formulace obsahující **Co** sikativ více jak dvojnásobné, než při použití sikativu **VOTsO**, jehož optimální koncentrace je však poloviční. Rychlost autooxidačních reakcí však nezávisí pouze na maximální hodnotě rychlostní konstanty, ale také na čase ( $t_{\text{max}}$ ), ve kterém je této maximální rychlosti dosaženo. Systémy vytvrzované sikativem **VOTsO** urychlují autooxidační proces od počátku měření, proto je pro obě testované pryskyřice  $t_{\text{max}}$  velmi

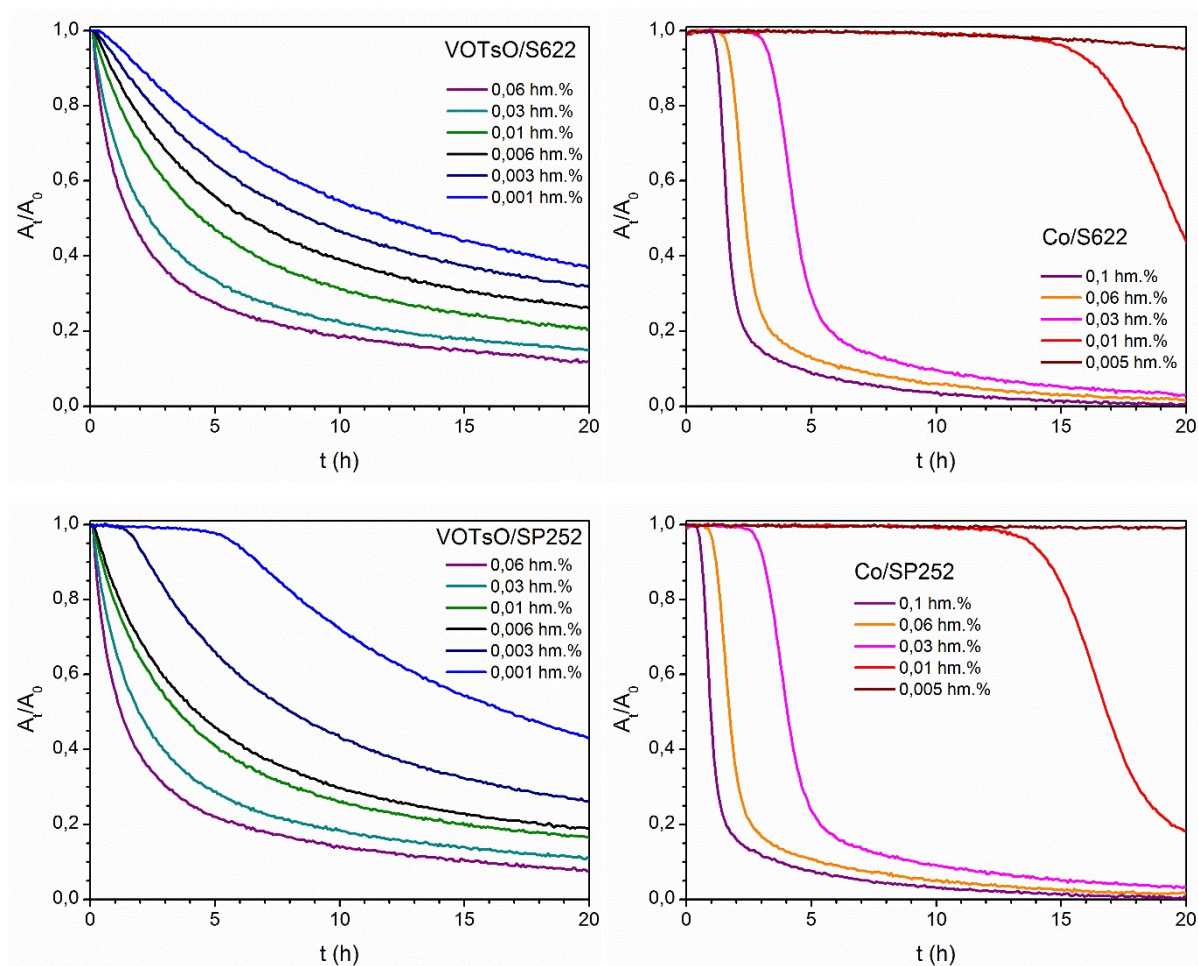
krátký (0,03 hm. %; 0,2 h). Naproti tomu, poměrně dlouhá indukční perioda (až 1,8 h) byla zaznamenána pro formulaci při použití kobaltnatého sikativu **Co**. Autooxidační reakce tak dosahují své maximální rychlosti v pryskyřici **SP262** o 1,5 hodiny déle a v alkydu **S622** dokonce o 2,2 hodiny později.

**Tabulka 22** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **S622** a **SP252**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{CH,max}^a$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{max}^a$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^c$ (h)
<b>VOTsO</b> + <b>S622</b>	0,06	0,82	0,2	_d	1,6
	<b>0,03</b>	<b>0,57</b>	<b>0,2</b>	_d	<b>2,4</b>
	0,01	0,24	0,3	_d	4,5
	0,006	0,18	1,8	_d	6,3
	0,003	0,13	1,8	_d	8,8
	0,001	0,12	2,6	0,5	11,9
<b>Co</b> + <b>S622</b>	0,1	2,04	1,6	1,3	1,6
	<b>0,06</b>	<b>1,38</b>	<b>2,4</b>	<b>1,8</b>	<b>2,4</b>
	0,03	0,97	4,5	3,6	4,4
	0,01	0,39	19,9	17,3	19,6
	0,005	_e	_e	>20	>20
<b>VOTsO</b> + <b>SP252</b>	0,06	0,97	0,2	_d	1,2
	<b>0,03</b>	<b>0,60</b>	<b>0,2</b>	_d	<b>1,9</b>
	0,01	0,30	0,3	_d	3,5
	0,006	0,25	0,6	_d	4,3
	0,003	0,15	3,9	1,5	8,1
<b>Co</b> + <b>SP252</b>	0,001	0,10	8,3	3,4	16,7
	0,1	2,14	0,9	0,6	1,0
	<b>0,06</b>	<b>1,48</b>	<b>1,7</b>	<b>1,2</b>	<b>1,7</b>
	0,03	0,92	3,9	3,3	4,0
	0,01	0,49	17,5	15,1	16,8
	0,005	_e	_e	>20	>20

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  pozorována v čase  $t_{max}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření, <sup>e</sup> nebylo pozorováno během 20 hodin vzhledem k délce IP.

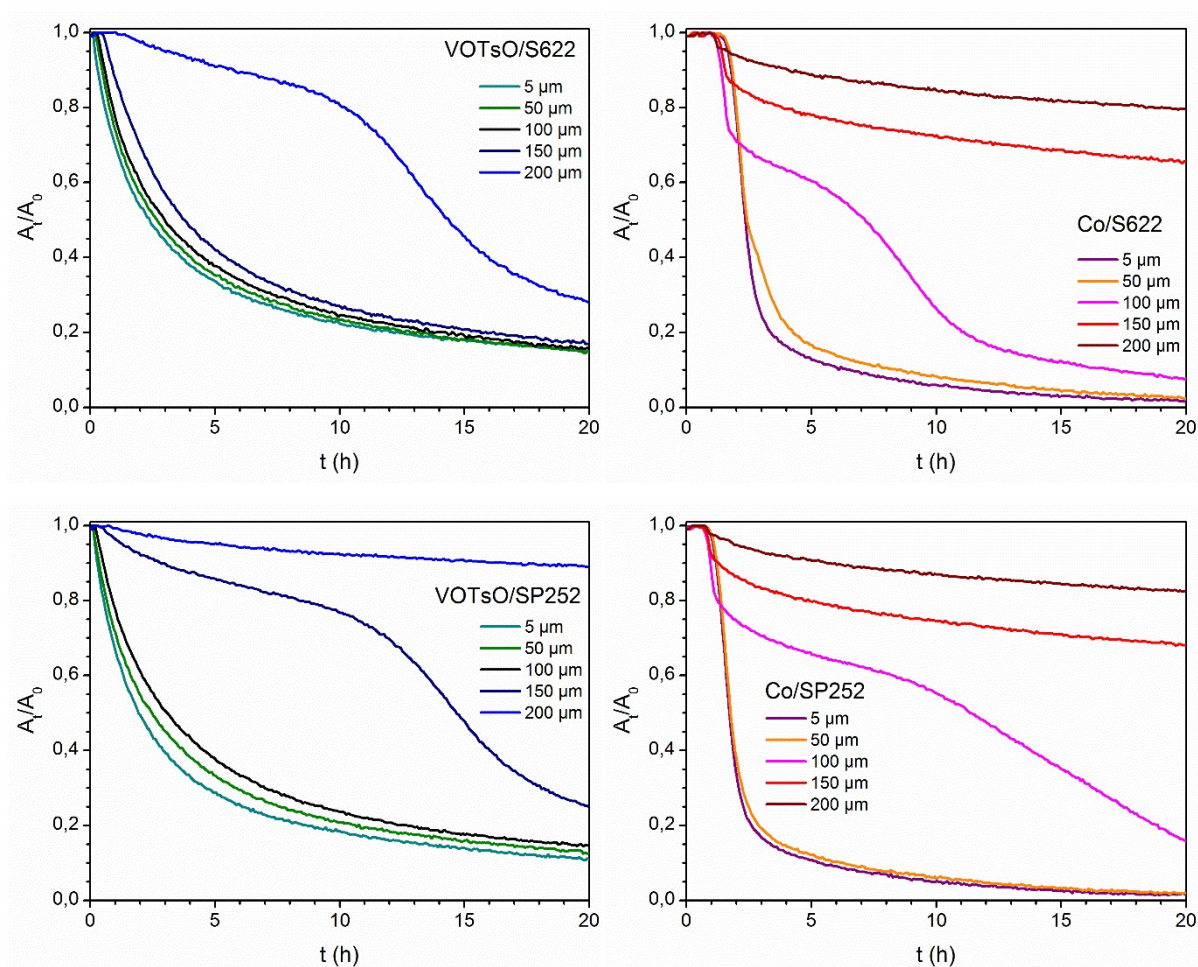
Zajímavý je zde fakt, že i když jsou při použití **Co** sikativu v optimální koncentraci 0,06 hm. % přítomné dlouhé indukční periody, rychlost autooxidačních reakcí je tak vysoká, že v čase  $t_{\max}$  je zreagována polovina počtu původních aktivních dvojných vazeb ( $t_{\max} = t_{50\%}$ ). Konverze  $t_{50\%}$  je tak u testovaných pryskyřic dosaženo ve stejnou dobu při použití obou sikativů v jejich optimálních koncentracích (v tabulce 22 vyznačeny tučně). Pokud se zaměříme na optimální koncentraci sikativu **VOTsO**, 0,03 hm. %, zjistíme, že hodnoty rychlostní konstanty  $-k_{CH,\max}$  stoupají v řadě alkydových pryskyřic **SP262** < **S622** < **SP252** < **S471**. Doba, ve které nabývá rychlostní konstanta svého maxima, je však pro všechny alkydové pryskyřice téměř shodná ( $t_{\max} \sim 0,2$  h) a tyto formulace nevykazují přítomnost indukční periody.



**Graf 7** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase pro alkydové pryskyřice S622 a SP252 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$

Jak můžeme vidět z průběhu křivek uvedených v grafu 8, při použití sikativu **VOTsO** je vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost autooxidačních reakcí do 150  $\mu\text{m}$  velmi malý. Naměřené křivky pro formulaci **VOTsO/S622** se téměř překrývají a mezní tloušťkou je nejvyšší testovaná vrstva 200  $\mu\text{m}$ . Podobně to vypadá i u měření formulace **VOTsO/SP252**,

kde však dochází k homogennímu vytvrzování filmů s tloušťkou do 150  $\mu\text{m}$ . Konverze  $t_{10\%}$  byla pro tyto filmy v nižších než mezních tloušťkách naměřena ve velmi úzkém intervalu 0,3–0,9 hodiny a polovina zreagovaného substrátu byla zaznamenána v čase 1,9–3,8 hodin ( $t_{50\%}$ ). Během dvaceti hodin dosáhne alkydová pryskyřice **S622** při použití sikativu **VOTsO** ve vrstvách nižších než je mezní tloušťka konverze 83–85 %. V případě pryskyřice **SP252** je dosaženo konverze vyšší, a to 86–90 %. Z průběhu křivek naměřených pro kobaltnatý sikativ **Co** je zřejmé, že autooxidační reakce probíhají vždy po uplynutí téměř stejně dlouhé indukční periody, a to nezávisle na sledované vrstvě. Vyšší rychlost autooxidačních reakcí při použití **Co** sikativu je zřejmá ze strmějšího průběhu křivek s maximální tloušťkou 50  $\mu\text{m}$ . Vrstva 100  $\mu\text{m}$  je pro obě sledované alkydové pryskyřice (**S622**, **SP252**) mezní. V nižších tloušťkách je dosaženo konverze  $t_{10\%}$  v případě **Co** sikativu vždy do 1,8 hodin a polovina původního substrátu je převedena na polymer do 2,4 hodin ( $t_{50\%}$ ). Ve vyšších nanesených tloušťkách již polymer 50% konverze do dvaceti hodin nedosáhne.



**Graf 8** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu  $[v_a(\text{cis-C=C-H})]$  na čase pro alkydovou pryskyřici **S622** a **SP252** vytvrzovanými sikativem **VOTsO** (0,03 hm. %) a **Co** (0,06 hm. %)

Kinetické parametry autooxidačního procesu byly dále stanoveny pro vybrané vysokosušninové alkydové pryskyřice (**TI870**, **TRI841** a **FP07**). Autooxidační proces byl urychlován sikativem **VOTsO** v koncentrační řadě upravené pro tento typ pryskyřic (0,1–0,01 hm. %). Pro porovnání byla odpovídající měření provedena při použití kobaltnatého sikativu **Co** v koncentrační řadě 0,06–0,01 hm. %. Optimální koncentrace obou testovaných sikativů byla pro vysokosušninové alkydové pryskyřice stanovena na 0,06 hm. %.

Kinetické parametry charakterizující autooxidační proces v průběhu vytvrzování pryskyřice **TI870** a **TRI841** jsou uvedeny v tabulce 23. Oba testované sikativy prokázaly ve vysokosušninových alkydových pryskyřicích nižší katalytickou aktivitu než v rozpouštědlových alkydech. Můžeme tak usuzovat z nižších dosažených hodnot rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  a delších časů  $t_{50\%}$ .

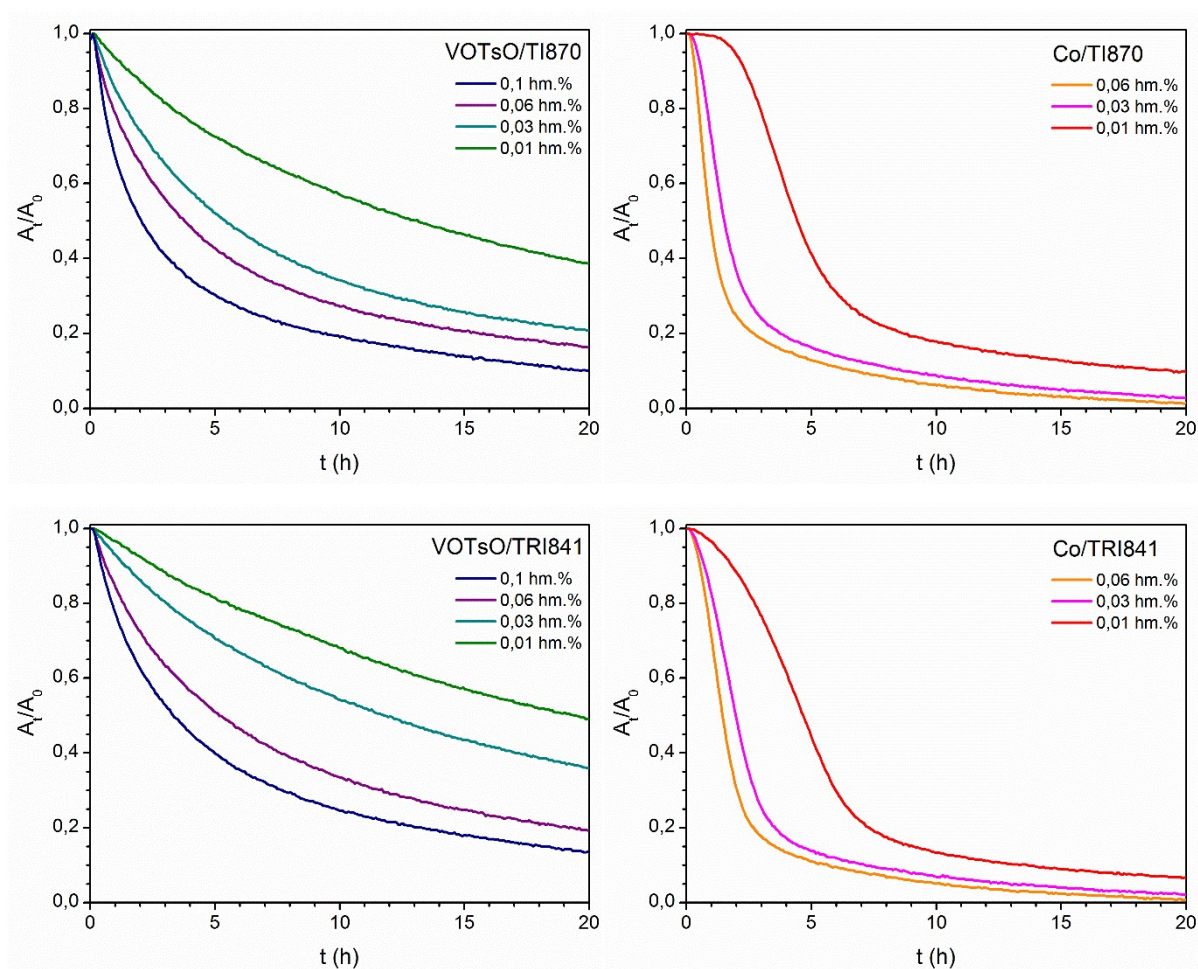
**Tabulka 23** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **TI870** a **TRI841**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{CH,max}^a$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{max}^a$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^c$ (h)	
<b>VOTsO</b> +	0,1	0,58	0,4	_d	2,0	
	<b>0,06</b>	<b>0,32</b>	<b>0,3</b>	_d	<b>3,7</b>	
	<b>TI870</b>	0,03	0,21	0,5	_d	5,4
		0,01	0,10	0,6	_d	12,6
<b>Co</b> +	<b>0,06</b>	<b>1,09</b>	<b>0,7</b>	<b>0,3</b>	<b>0,9</b>	
		0,03	0,74	1,4	0,5	1,5
	<b>TI870</b>	0,01	0,37	4,5	2,5	4,4
<b>VOTsO</b> +	0,1	0,35	0,4	_d	3,3	
	<b>0,06</b>	<b>0,22</b>	<b>0,4</b>	_d	<b>5,2</b>	
	<b>TRI841</b>	0,03	0,11	1,6	_d	11,7
		0,01	0,08	1,6	_d	19,3
<b>Co</b> <b>TRI841</b>	<b>0,06</b>	<b>0,91</b>	<b>1,7</b>	<b>0,6</b>	<b>1,5</b>	
		0,03	0,70	2,2	1,0	2,0
		0,01	0,41	5,6	3,3	4,7

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  pozorována v čase  $t_{max}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření.



Pokud se zaměříme na optimální koncentrace, hodnota  $-k_{CH,max}$  se ve formulaci **VOTsO/TI870** snížila oproti rozpouštědlovým alkydovým pryskyřicím v průměru o 43 %. Při použití kobaltnatého sikařivu **Co** probíhaly autooxidační reakce také pomaleji, a to v průměru o 29 %. Autooxidační reakce v průběhu vytvrzování alkydu **TRI841** dosahovaly ještě nižších rychlostí (viz tabulka 23), což je patrné i z průběhu křivek závislosti koncentrace *cis*-CH vazeb na čase, které jsou uvedeny v grafu 9.



**Graf 9** Vliv koncentrace sikařivu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ] na čase pro alkydové pryskyřice TI870 a TRI841 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$

V porovnání s ostatními měřeními je zachován trend, kdy se hodnoty rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  úměrně snižují se snižující se koncentrací použitého sikařivu. Společnou vlastností zůstává i to, že autooxidační reakce probíhají od počátku měření při použití sikařivu **VOTsO**, zatímco formulace s kobaltnatým sikařivem **Co** vykazují poměrně dlouhé indukční periody, 0,3–3,3 hodin. Tímto faktem je ovlivněna i doba, ve které autooxidační reakce dosáhnou své maximální rychlosti ( $t_{max}$ ). Zatímco ve formulacích s **VOTsO** je tomu dosaženo během 0,3–1,6 hodin, vlivem přítomnosti indukčních period je dosaženo  $-k_{CH,max}$  při použití kobaltnatého sikařivu **Co** v intervalu 0,7–5,6 hodin. Ke zreagování poloviny substrátu ( $t_{50\%}$ )

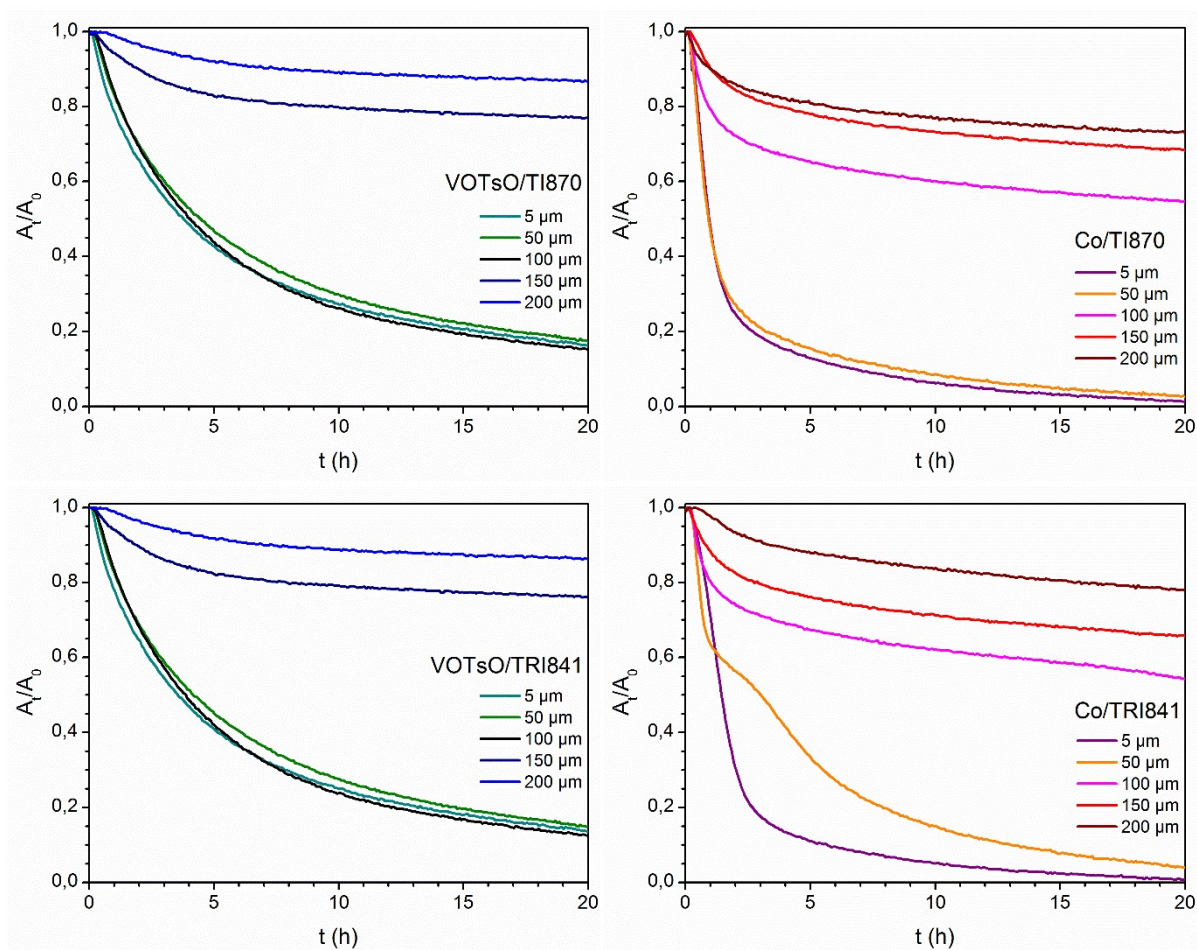
však dle těchto měření dojde dříve vždy při použití kobaltnatého sikativu. Tato situace je velmi dobře patrná i z křivek uvedených v grafu 9, které mají mnohem více strmý průběh pro alkydové pryskyřice **TI870** a **TRI841** vytvrzované kobaltnatým sikativem **Co**.

Velmi rychlá formace polymerní vrstvy při použití kobaltnatého sikativu **Co** se projevila již při měření doby zasychání daných formulací. Je nutné si uvědomit, že tato kinetická měření probíhají ve velmi tenké tloušťce 5  $\mu\text{m}$ , zatímco doba zasychání byla měřena ve vrstvách 38 a 76  $\mu\text{m}$ . První fáze zasychání ( $\tau_1$ ), například pro 0,06 hm. % **Co/TI870** ve vrstvě 76  $\mu\text{m}$  trvala 1 hodinu (viz tabulka 17, strana 102), což je zároveň i čas potřebný ke zreagování 50 % substrátu v tloušťce 5  $\mu\text{m}$  ( $\sim t_{50\%}$ ). Pro sikativ **VOTsO** v optimální koncentraci byla první fáze zasychání delší (76  $\mu\text{m}$ ;  $\tau_1 = 1,9$  h), což je pravděpodobně způsobeno nižší rychlostní konstantou  $-k_{\text{CH,max}}$ . Z kinetických měření vyplývá, že formulace **Co/TI870** je vytvrzena za mnohem kratší dobu, než **VOTsO/TI870**. Platí to, ale pouze ve vrstvě 5  $\mu\text{m}$ . Pokud se zaměříme i na následující fáze zasychání, zjistíme, že velmi rychle vytvořená vrstva polymeru formulace **Co/TI870** na větší vrstvě nátěru mechanicky brání difuzi kyslíku do spodních vrstev a zpomaluje tak jejich zesítnění. Fakt, že nižší rychlostní konstanta  $-k_{\text{CH,max}}$  prodloužila počáteční fázi zasychání formulace **VOTsO/TI870** (76  $\mu\text{m}$ ;  $\tau_1 = 1,9$  h), pravděpodobně umožnil delší difuzi kyslíku a tím i kratší celkovou dobu zasychání nátěru ve vrstvě 76  $\mu\text{m}$  než při použití kobaltnatého sikativu **Co**, který tuto vrstvu během 24 hodin zcela nevytvrdil.

Vliv nanesené vrstvy na rychlost a průběh autooxidačních reakcí byl proto dále studován v různých tloušťkách vybraných formulací. Průběhy závislosti koncentrace *cis*-CH vazeb na čase jsou uvedeny v grafu 10. Tato měření potvrdila závěry získané z měření dob zasychání i charakterizace autooxidačního procesu pomocí kinetických parametrů. Homogenní vytvrzování formulací s obsahem kobaltnatého sikativu **Co** probíhá pouze do 50  $\mu\text{m}$  nanesené tloušťky (u **TI870** včetně), za to velmi rychle. Pozvolnější průběh autooxidačních reakcí byl poté zaznamenán u formulací vytvrzovaných sikativem **VOTsO**. Rychlost autooxidačního procesu je téměř nezávislá na tloušťce nanesené vrstvy až do 100  $\mu\text{m}$ , což je mnohem výhodnější pro praktické využití.

Mezní tloušťka pro alkydové pryskyřice **TI870** a **TRI841** vytvrzované sikativem **VOTsO** leží v intervalu 100–150  $\mu\text{m}$ . Konverze  $t_{10\%}$  byla pro filmy o tloušťce do 100  $\mu\text{m}$  naměřena ve stejné časy pro obě sledované pryskyřice s hodnotami ve velmi úzkém intervalu 0,4–0,7 hodiny. Velmi podobné hodnoty v rámci obou alkydů byly získány i pro konverzi  $t_{50\%}$ , která byla zaznamenána v čase 3,5–4,5 hodin. Během dvaceti hodin však nebylo

dosaženo 90 % zreagovaného substrátu. Při použití sikativu **VOTsO** proreagují obě pryskyřice v tloušťce 5  $\mu\text{m}$  z 85–87 %. V případě formulace **Co/TI870** leží mezní tloušťka v intervalu 50–100  $\mu\text{m}$ , zatímco pro alkyd **TRI841** je přesně daná 50  $\mu\text{m}$ . Konverze  $t_{10\%}$  dosáhly připravené formulace vytvrzované kobaltnatým sikativem zpravidla do 1 hodiny od jejich natření (pouze formulace **Co/TRI841**, 200  $\mu\text{m}$ ,  $t_{10\%} = 3,3$  h). Zreagování poloviny substrátu ( $t_{50\%}$ ) do dvaceti hodin dosáhly pouze formulace s tloušťkou menší a nebo rovné mezní ( $t_{50\%} = 0,9\text{--}3,0$  h). Během této doby bylo u obou testovaných pryskyřic vytvrzovaných kobaltnatým sikativem **Co** dosaženo 90% konverze pouze pro tloušťky 5 a 50  $\mu\text{m}$ .



**Graf 10** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase pro alkydové pryskyřice **TI870** a **TRI841** vytvrzované sikativem **VOTsO** (0,06 hm. %) a **Co** (0,06 hm. %)

Dále byly kinetické parametry charakterizující autooxidační proces stanoveny pro pryskyřici **FP07**, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 24. Pro formulaci **VOTsO/FP07** byly naměřeny nejvyšší hodnoty rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  ze všech testovaných vykokosušinových pryskyřic ve formulaci se sikativem na bázi vanadu. Tato měření jsou v souladu s hodnotami získanými z dob zasychání, kde byla pryskyřice **FP07** vytvrzena za velmi krátkou dobu (viz tabulka 17, strana 102). Také kobaltnatý sikativ **Co** prokázal

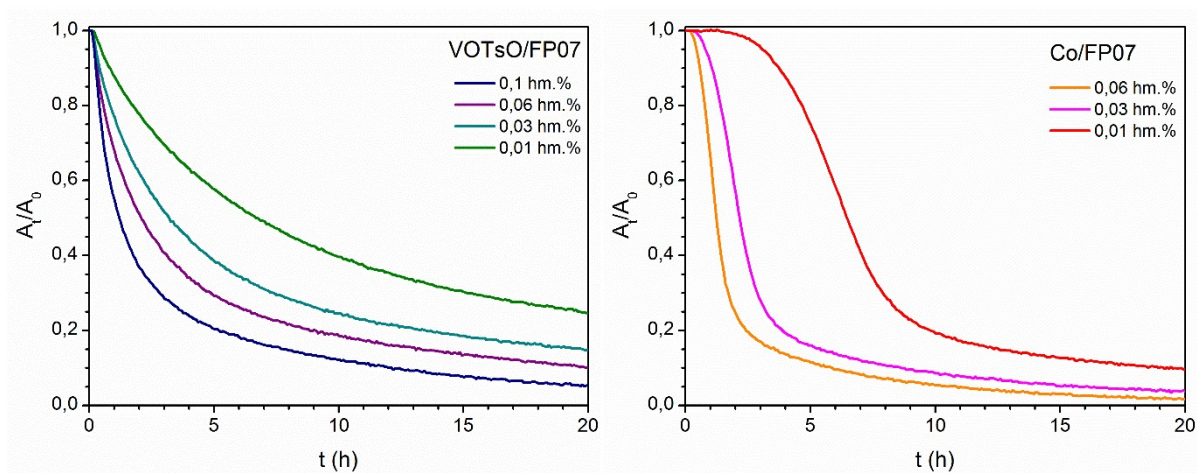
v kombinaci s pryskyřicí **FP07** dobrou sikativační aktivitu a nejvyšší hodnoty  $-k_{CH,max}$  v rámci vysokosušinových alkydových pryskyřic. Nejedná se však o takové zvýšení katalytické aktivity jako pro sikativ **VOTsO**.

Tabulka 24 Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **FP07**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{CH,max}^a$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{max}^a$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^c$ (h)
<b>VOTsO</b> +	0,1	0,88	0,3	_d	1,2
	<b>0,06</b>	<b>0,55</b>	<b>0,3</b>	_d	<b>2,1</b>
	0,03	0,38	0,3	_d	3,2
	0,01	0,19	0,4	_d	6,6
<b>Co</b> +	<b>0,06</b>	<b>1,24</b>	<b>1,3</b>	<b>0,7</b>	<b>1,2</b>
	0,03	0,78	2,3	1,3	2,2
	0,01	0,39	7,1	4,5	6,5

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  pozorována v čase  $t_{max}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření.

Závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase připravených formulací pryskyřice **FP07** s různými koncentracemi obou testovaných sikativů jsou uvedeny v grafu 11 a studium vlivu tloušťky na rychlost autooxidačních reakcí je znázorněno v grafu 12.

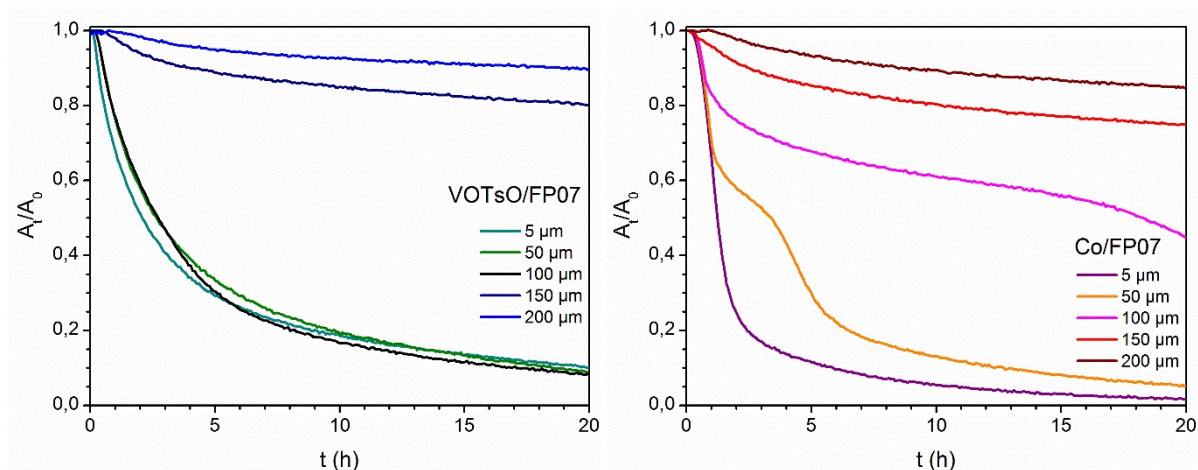


Graf 11 Vliv koncentrace sikativu **VOTsO** a **Co** na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici **FP07** v tloušťce nátěru 5  $\mu$ m

Z průběhu křivek v grafu 11 v případě alkydové pryskyřice **FP07** můžeme vidět, že autooxidační reakce urychlované sikativem **VOTsO** jsou pomalejší než při použití kobaltnatého sikativu **Co**. Zároveň však mají křivky pro sikativ **VOTsO** více homogenní

charakter bez vlivu indukční periody. Hodnota IP pro formulace s kobaltnatým sikativem je tím větší, čím nižší je použitá jeho koncentrace. U nejnižší testované koncentrace **Co/FP07** je indukční perioda dokonce tak dlouhá (4,5 h), že posune konverzi  $t_{50\%}$  až na 6,5 h. Přibližně v tuto dobu byla naměřena konverze  $t_{50\%}$  i pro nejnižší koncentraci **VOTsO/FP07**, ve které autooxidační reakce probíhají méně jak poloviční rychlostí.

Z průběhu křivek znázorňujících vliv nanesené tloušťky dané formulace na rychlost autooxidačních reakcí znázorněných v grafu 12 můžeme vidět, že mezní tloušťka pro formulaci **VOTsO/FP07** leží mezi 100–150  $\mu\text{m}$ . Naproti tomu, autooxidační proces probíhá homogenně pro formulace **Co/FP07** pouze do 50  $\mu\text{m}$ , kde jsou již na uvedených křivkách znatelné dva inflexní body. Ojedinelým případem je u této formulace tloušťka 100  $\mu\text{m}$ , která také obsahuje dvě rychlostní maxima v průběhu autooxidačních reakcí.



**Graf 12** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici **FP07** vytvrzovanou sikativem **VOTsO** (0,06 hm. %) a **Co** (0,06 hm. %)

Pokud se zaměříme na křivky charakterizující vytvrzování alkydové pryskyřice **FP07** do 100  $\mu\text{m}$  zjistíme, že konverze 10 % původního počtu reaktivních dvojných vazeb probíhá pro oba testované sikativy do 0,7 h. Větší rozdíl pak nastává u parametru  $t_{50\%}$ , který charakterizuje dobu, kdy je zreagovaná právě polovina původního substrátu. Zatímco při použití sikativu **VOTsO** je 50% konverze dosaženo ve zmíněných tloušťkách do 2,7 hodiny, formulace s obsahem kobaltnatého sikativu **Co** dosáhne  $t_{50\%}$  až po 18,1 hodinách. Alkydová pryskyřice **FP07** je také jediným polymerem, při jehož vytvrzení sikativem **VOTsO** je během 16,4 hodin dosaženo  $t_{90\%}$  v tloušťce 100  $\mu\text{m}$ . Konverze 90 % dosáhne do dvaceti hodin formulace **Co/FP07** v tloušťce pouze do 50  $\mu\text{m}$  ( $t_{90\%} = 12,4$  h).

Katalytická aktivita sikativu **VOTsO** v optimální koncentraci 0,06 hm. %, charakterizovaná hodnotou  $-k_{\text{CH,max}}$  pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice ve velmi tenké vrstvě stoupá v řadě **TRI841** < **TI870** < **FP07**. V žádné z těchto zmíněných formulací nebyla

naměřena indukční perioda a tudíž doba, ve které nabývá rychlostní konstanta svého maxima, je pro tento typ alkydových pryskyřic téměř shodná ( $t_{\max} \sim 0,3\text{--}0,4$  h).

Posledním typem alkydových pryskyřic, které byly využity pro stanovení kinetických parametrů autooxidačního procesu urychlovaného sikativem **VOTsO**, byly alkydy modifikované jiným typem monomeru. Jedná se o urethanový alkyd **SPU15** a silikonovaný alkyd **SPS15**. Naměřené hodnoty kinetických parametrů v průběhu vytvrzování modifikovaných pryskyřic jsou uvedeny v tabulkách 25 a 26. Autooxidační proces byl v tomto případě urychlován sikativem **VOTsO** v koncentrační řadě 0,06–0,001 hm. %. Výsledky byly porovnány s komerčním kobaltnatým sikativem **Co** v koncentrační řadě 0,1–0,005 hm. %.

Stanovení kinetických parametrů během autooxidačního procesu formulace **VOTsO/SPU15** již v prvních třech nejvyšších koncentracích odhalilo, že sikativ **VOTsO** prokázal jen velmi malou katalytickou aktivitu.

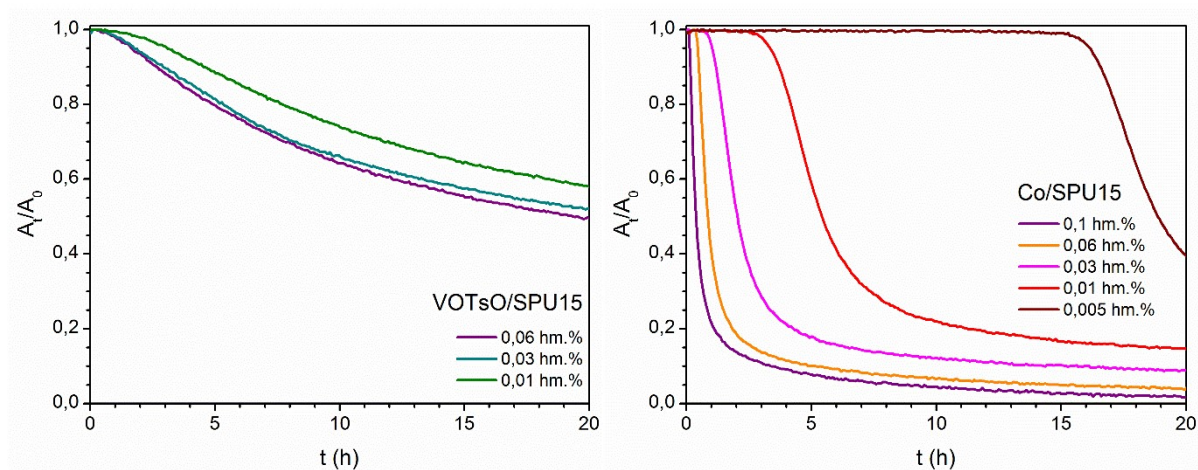
**Tabulka 25** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **SPU15**

Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{\text{CH,max}}^{\text{a}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\max}^{\text{a}}$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^{\text{c}}$ (h)
<b>VOTsO</b>	0,06	< 0,1	2,8	– <sup>d</sup>	19,9
	<b>0,03</b>	<b>&lt; 0,1</b>	<b>4,2</b>	– <sup>d</sup>	<b>&gt;20</b>
	0,01	< 0,1	5,9	1,7	>20
<b>Co</b>	0,1	2,62	0,3	– <sup>d</sup>	0,4
	<b>0,06</b>	<b>1,72</b>	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,9</b>
	0,03	0,79	1,8	1,1	2,0
	0,01	0,41	5,0	3,6	5,4
	0,005	0,30	18,2	16,5	18,9

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  pozorována v čase  $t_{\max}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření.

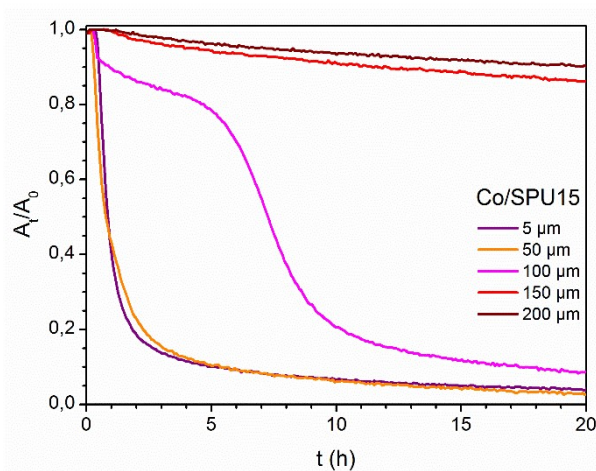
Maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{\text{CH,max}}$  dosahuje v optimální koncentraci sikativu **VOTsO** pouze 0,06  $\text{h}^{-1}$ . Průběh autooxidačních reakcí znázorněný pomocí úbytku aktivních dvojných vazeb v závislosti na čase je uveden v grafu 13. Autooxidační proces nebyl z důvodu nízké hodnoty  $-k_{\text{CH,max}}$  v nižších koncentracích sikativu **VOTsO** charakterizován. Tyto výsledky jsou v souladu se závěry získanými z měření doby zasyčání, kde byly aktivní pouze dvě nejvyšší koncentrace 0,06 a 0,03 hm. % **VOTsO**. Naproti tomu,

kobaltnatý sikativ **Co** prokázal v jeho optimální koncentraci spolu s pryskyřicí **SPU15** velmi dobrou sikativační aktivitu (v tabulce 25 vyznačena tučně). Rychlost autooxidačních reakcí ( $-k_{CH,max}$ ) dosahovala téměř nejvyšších hodnot ze všech testovaných alkydových pryskyřic. Vyšší katalytickou aktivitu prokázal kobaltnatý sikativ **Co** jen v pryskyřici **SP262**, kde však byla naměřena o hodinu delší indukční perioda (viz tabulka 21, strana 114).



**Graf 13** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPU15 v tloušťce nátěru 5  $\mu m$

Měření charakterizující vliv tloušťky nanesené vrstvy, vzhledem k velmi nízkým naměřeným hodnotám rychlostní konstanty ( $-k_{CH,max}$ ) pro sikativ **VOTsO**, byla provedena pouze pro formulace obsahující kobaltnatý sikativ **Co** v optimální koncentraci 0,06 hm. %, viz graf 14. Mezní tloušťka byla pro tuto formulaci stanovena na 100  $\mu m$ .



**Graf 14** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $v_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPU15 vytvrzovanou sikativem Co (0,06 hm. %)

Konverze 10 % dosáhly všechny testované vrstvy s obsahem kobaltnatého sikativu **Co** ve velmi širokém časovém intervalu 0,5–19,9 hodin. Během dvaceti hodin však došlo

k proreagování původního substrátu do vyšších konverzí pouze u vrstev menších nebo rovné mezní tloušťce nátěru ( $t_{50\%} = 0,9\text{--}7,3$  h;  $t_{90\%} = 5,3$  h).

Při studiu autooxidačního procesu silikonované alkydové pryskyřice **SPS15** bylo zjištěno, že sikativ **VOTsO** prokázal velmi vysokou katalytickou aktivitu v průběhu jejího vytvrzování. Autooxidační reakce, při použití optimální koncentrace sikativu **VOTsO** 0,03 hm. %, dosahovaly ve svém maximu nejvyšších hodnot  $-k_{CH,max}$  ze všech testovaných alkydových pryskyřic vytvrzovaných sikativem na bázi vanadu (viz tabulka 26). Vysoké maximální rychlosti také dosahuje autooxidační proces urychlený kobaltnatým sikativem **Co**, který je však používán v dvakrát vyšší koncentraci 0,06 hm. %.

**Tabulka 26** Parametry charakterizující autooxidační proces z měření pro alkydovou pryskyřici **SPS15**

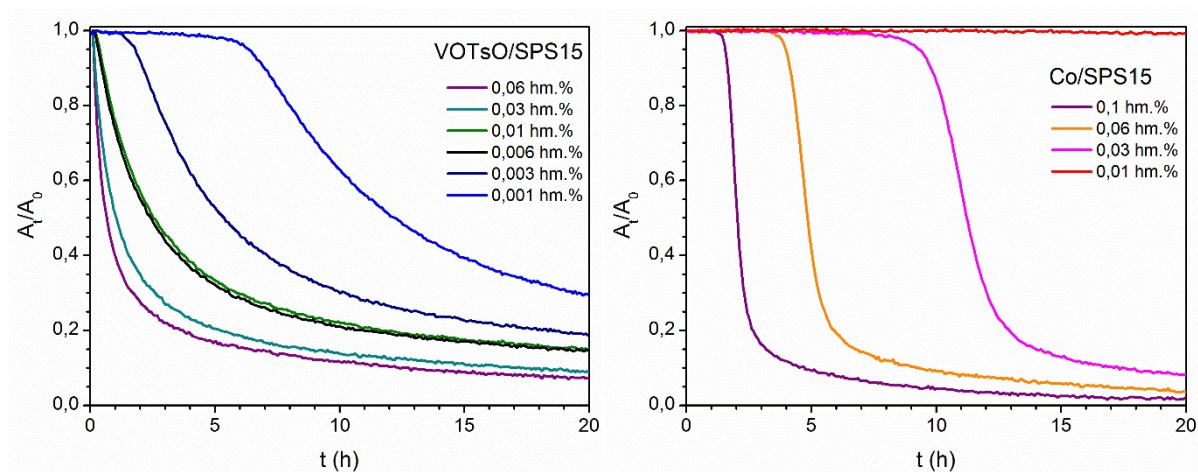
Sikativ	Obsah kovu (hm. %)	$-k_{CH,max}^a$ (h <sup>-1</sup> )	$t_{max}^a$ (h)	IP <sup>b</sup> (h)	$t_{50\%}^c$ (h)
<b>VOTsO</b>	0,06	1,75	0,2	_d	0,7
	<b>0,03</b>	<b>1,12</b>	<b>0,2</b>	_d	<b>1,0</b>
	0,01	0,40	0,5	_d	2,5
	0,006	0,39	0,6	_d	2,4
	0,003	0,21	2,6	1,6	5,4
	0,001	0,14	8,3	6,2	12,2
<b>Co</b>	0,1	2,03	2,0	1,8	2,1
	<b>0,06</b>	<b>1,20</b>	<b>4,9</b>	<b>4,2</b>	<b>4,9</b>
	0,03	0,69	11,5	10,1	11,2
	0,01	0,26	47,6	42,7	>20

<sup>a</sup> maximální hodnota rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$  pozorována v čase  $t_{max}$ , <sup>b</sup> indukční perioda, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>d</sup> autooxidační reakce probíhají od začátku měření.

Formulace **VOTsO/SPS15** dosahuje nejvyšších hodnot  $-k_{CH,max}$  již po 0,2 h ( $t_{max}$ ), a protože není přítomna indukční perioda, konverze  $t_{50\%}$  je dosaženo po 1 hodině. Indukční perioda byla pro formulace **VOTsO/SPS15** naměřena pro dvě nejnižší testované koncentrace 0,003 a 0,001 hm. %. V případě kobaltnatého sikativu **Co** byla u všech formulací naměřena poměrně dlouhá indukční perioda (1,8–10,1 h). Pro koncentraci 0,01 hm. % dokonce její délka přesáhla hranici dvaceti hodin. Z tohoto důvodu již formulace **Co/SPS15** s nižší koncentrací sikativu nebyla testována. Formulace s optimální koncentrací kobaltnatého

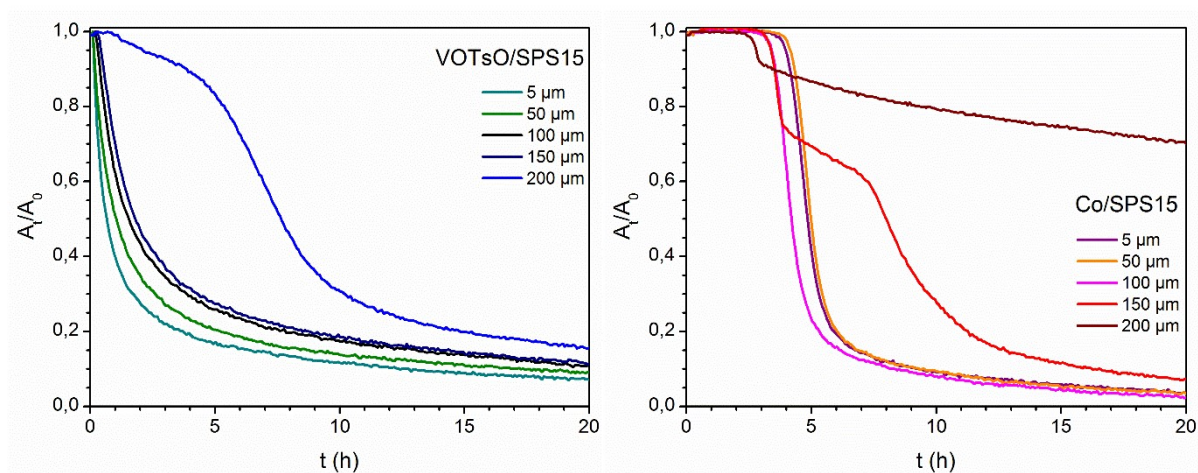


sikativu 0,06 hm. % **Co** sice dosahuje vysoké hodnoty rychlostní konstanty  $-k_{CH,max}$ , ale díky 4,2 hodinovému odkladu začátku autooxidace (IP), je polovina původního substrátu převedena na vytvrzený polymer o téměř 4 hodiny později ( $t_{50\%}$ ) než u formulace **VOTsO/SPS15** (optimální koncentrace vyznačena v tabulce 26 tučně). Získané závislosti intenzity pásů aktivních *cis*-C=C-H dvojných vazeb na čase jsou uvedeny v následujícím grafu 15.



**Graf 15** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPS15 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$

Pro optimální koncentrace sikativů 0,03 hm. % **VOTsO** a 0,06 hm. % **Co** byl také dále sledován vývoj pásu antisymetrických valenčních vibrací [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] v závislosti na čase a na tloušťce nanesených vrstev dané formulace (5, 50, 100, 150 a 200  $\mu\text{m}$ ), které jsou uvedeny v grafu 16. Z uvedených křivek je patrné, že více homogenně probíhá autooxidační proces v různých nanesených tloušťkách při použití sikativu **VOTsO**.



**Graf 16** Vliv tloušťky nátěru na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čase pro alkydovou pryskyřici SPS15 vytvrzovanou sikativem VOTsO (0,03 hm. %) a Co (0,06 hm. %)

Pouze nejvyšší nanosená vrstva 200  $\mu\text{m}$  je mezní vrstvou, v níž lze vidět dvě rychlostní maxima ( $-k_{\text{CH,max}}$ ). Z těchto měření vyplývá, že vliv nanosené vrstvy na autooxidační proces formulace **VOTsO/SPS** je do 150  $\mu\text{m}$  nevýrazný. Konverze  $t_{10\%}$  byla pro filmy do 150  $\mu\text{m}$  naměřena ve velmi úzkém intervalu 0,2–0,5 hodiny, a díky absenci indukční periody byla polovina zreagovaného substrátu naměřena zanedlouho poté ( $t_{50\%} = 0,7\text{--}1,8$  hodin). V těchto vrstvách dosáhne během dvaceti hodin silikonovaná alkydová pryskyřice **SPS15** při použití sikativu **VOTsO** konverze 89–93 %.

Z průběhu křivek charakterizujících autooxidační proces formulace **Co/SPS15** si můžeme povšimnout, že indukční perioda je tím kratší, čím vyšší tloušťka měřené vrstvy je nanesena. To má za následek i  $t_{10\%}$  ve velmi úzkém intervalu 3,5–4,3 h. Konverze  $t_{50\%}$  je dosaženo během dvaceti hodin pouze pro vrstvy do 150  $\mu\text{m}$  (4,2–8,0 h), která je zároveň mezní tloušťkou této formulace. Silikonovaná alkydová pryskyřice **SPS15** vytvrzovaná kobaltnatým sikativem **Co** dosáhne zreagování 90 % původního substrátu i ve vrstvě 150  $\mu\text{m}$ , a to za 16 hodin.

## 5 ZÁVĚR

Komplexní sloučeniny s centrálním atomem vanadu byly již v minulosti studovány pro svojí katalytickou aktivitu. V dnešní době, kdy je pro akceleraci autooxidačního procesu nejběžněji používán toxický 2-ethylhexanoát kobaltnatý, se sloučeniny na bázi vanadu zdají být vhodnými potenciálními ekologickými náhradami tohoto sikativu.

V rámci experimentální části této disertační práce bylo syntetizováno celkem 11 nových sloučenin vanadu, které byly charakterizovány standardními analytickými metodami. Pomocí rentgenové strukturní analýzy byla popsána přesná struktura čtyř připravených monokrystalů. Sikativační aktivita byla studována pro 14 vybraných komplexních sloučenin, které ve své struktuře obsahovaly tři typově odlišné skupiny ligandů. V prvních dvou skupinách se jednalo o chelatující dithiokarbamátové a acetylacetonátové ligandy. V třetím případě byla syntetizována skupina sloučenin s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin, kde koordinační okolí atomu vanadu tvořily převážně molekuly vody, jakožto neutrální ligandy. Během testování sikativační aktivity bylo zjištěno, že schopnost akcelarovat autooxidační reakce vykazují jak sloučeniny vanadu v oxidačním stavu +V, tak +IV. Většina připravených komplexů vykazuje srovnatelnou nebo vyšší sikativační aktivitu v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích ve srovnání s komerčním kobaltnatým sikativem, a to při použití v poloviční optimální koncentraci (0,03 hm. %). Vybrané vanadylové sikativy byly dále testovány na celé škále alkydových pryskyřic, ve kterých prokázaly svoji flexibilitu a možnost použití jako univerzálních sikativů.

Pro možné komerční využití je třeba brát zřetel i na další vlastnosti diskutovaných sloučenin. Komplexní sloučeniny vanadu s dithiokarbamátovými ligandy prokázaly vysokou sikativační aktivitu v rozpouštědlové alkydové pryskyřici střední olejové délky, kdy byl nejúčinnějším derivátem vybrán komplex s morfolinovým substituentem v koncentraci 0,06 hm. %. Syntéza těchto sloučenin je však dvoukroková a výchozí látky jsou poměrně drahé ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , ...). Navíc práce se sirouhlíkem vyžaduje zvýšené bezpečnostní limity a proškolený personál. Nespornou výhodou těchto sloučenin je jejich žlutá či oranžová barva, která výrazně neovlivňuje zbarvení alkydové pryskyřice. Pro převedení dithiokarbamátových sloučenin na sikativační roztok byla využita směs rozpouštědel dimethylsulfoxid/3-methoxybutanol, která je více ekologická oproti standardně využívaným rozpouštědlům v průmyslu nátěrových hmot. Využití dithiokarbamátových komplexů vanadu je chráněno národním patentem, jehož vlastníkem je Univerzita Pardubice.

V minulosti již byla prokázána sikativační aktivita vanadyl acetylacetonátu, který je však hůře rozpustný v běžných rozpouštědlech využívaných v průmyslu nátěrových hmot. Pro jeho aplikaci v sikativačním roztoku byl v předešlé studii využit toluen a katalytická aktivita byla stanovena pouze pro jeden typ alkydové pryskyřice. V rámci této práce bylo pro stanovení sikativační aktivity substituovaných acetylacetonátů oxidovanadičitých využito ekologického dimethylsulfoxidu. Dobrá rozpustnost těchto sloučenin umožnila testování jejich katalytické aktivity ve čtyřech rozpouštědlových alkydových pryskyřicích s různou olejovou délkou. Nejúčinnějším derivátem byl vybrán komplex s benzylovým substituentem v koncentraci 0,03 hm. %. Syntéza těchto sloučenin je však také dvoukroková a výchozí látkou je stejně jako u dithiokarbamatových komplexů finančně náročnější síran oxidovanadičný. Připravené komplexní sloučeniny navíc prokázaly nižší stabilitu vůči oxidaci a je nutné je uchovávat pod inertní atmosférou. Ztížené podmínky pro jejich využití také ovlivňuje jejich zelená barva, která ve vysokých koncentracích použitého sikativu může ovlivňovat barevnost vytvrzených polymerních filmů.

V poslední, ale stěžejní části experimentálního výzkumu, byla syntetizována řada sedmi oxidovanadičitých derivátů sulfonových kyselin (**VOMsO**, **VOEsO**, **VOBsO**, **VO-OH-BsO**, **VOTsO**, **VONsO** a **VOSsO**). Tyto sloučeniny jsou zatím nepopsané a budou předmětem připravované odborné publikace. Výchozí látkou potřebnou pro jejich syntézu je relativně levný oxid vanadičný a odpovídající sulfonová kyselina. Postup přípravy je velmi jednoduchý, jedнокrokový a tato redoxní reakce nemusí být provedena pod inertní atmosférou. Připravené sloučeniny jsou stabilní na vzduchu a dobře rozpustné v dimethylsulfoxidu, který byl využit pro přípravu ekologického sikativačního roztoku. Studium sikativační aktivity odhalilo vynikající katalytickou aktivitu pro pět studovaných derivátů ve střední rozpouštědlové alkydové pryskyřici. Nejúčinnějším a nejperspektivnějším sikativem byl vybrán *p*-toluensulfonát oxidovanadičitý (**VOTsO**) v optimální koncentraci 0,03 hm. %, který prokázal excelentní katalytickou aktivitu. Pro jeho přípravu je navíc potřebný monohydrát kyseliny *p*-toluensulfonové, který je oproti předchozím výchozím látkám podstatně levnější a v chemickém průmyslu běžně používaný. Sikativační aktivita komplexu **VOTsO** proto byla studována na celé škále alkydových pryskyřic. Jednalo se o čtyři rozpouštědlové alkydové pryskyřice s různou olejovou délkou, šest vysokosuškových alkydů a dvě alkydové pryskyřice modifikované jinými monomery.

Pomocí infračervené spektroskopie byly stanoveny kinetické parametry autooxidačního procesu katalyzovaného sikativem **VOTsO** pro devět vybraných alkydových pryskyřic. Pro

srovnání byla provedena měření i se standardním kobaltnatým sikativem, jehož mechanismus působení v průběhu autooxidačního procesu byl na první pohled rozdílný. Při studiu vlivu koncentrace sikativu na rychlost autooxidačních reakcí ve velmi tenkých filmech bylo zjištěno, že sikativ **VOTsO** urychluje autooxidační proces již od počátku měření, zatímco při použití kobaltnatého sikativu je rychlost těchto reakcí na počátku měření zanedbatelná. Tato délka indukční periody má velký vliv na čas, kdy došlo k proreagování poloviny substrátu. V některých případech tak dosáhl systém padesátiprocentní konverze ve stejný čas pro oba testované sikativy, i když byla rychlost autooxidace díky nižší optimální koncentraci sikativu **VOTsO** méně jak poloviční. Rozdílný mechanismus působení obou sikativů byl dále sledován ve vyšších tloušťkách daných formulací, kde již nejsou zachovány ideální podmínky pro síťování. Způsob, kterým komplex **VOTsO** urychluje síťování alkydových pryskyřic, ho řadí mezi tzv. hloubkově-působící sikativy. Nižší rychlost a průběh autooxidačních reakcí umožňuje vytvrzování alkydových pryskyřic mnohem více homogenním způsobem, než je tomu pro kobaltnatý sikativ, a to většinou až do velmi vysokých vrstev. 2-ethylhexanoát kobaltnatý je naopak řazen mezi tzv. povrchově-působící sikativy. Urychluje vytvrzování alkydové pryskyřice vysokou rychlostí, což má za následek vytvoření velmi tenké polymerní vrstvy na povrchu natřené vrstvy. Ta však tvoří mechanickou bariéru, která brání následné difuzi kyslíku do spodních vrstev nátěru. Tento jev má za následek výrazné prodloužení doby síťování, nebo dokonce pouze částečné vytvrzení polymerní vrstvy. K celkovému vytvrzení studované formulace tak při použití kobaltnatého sikativu dochází pouze u nátěrů s nižší tloušťkou.

Ze získaných výsledků můžeme usuzovat, že všechny testované sloučeniny vanadu mohou být využity jako potenciální ekologické náhrady 2-ethylhexanoátu kobaltnatého. Nejperspektivnějším sikativem se zdá být *p*-toluensulfonát oxidovanadičítý (**VOTsO**), který má sice modrou barvu, avšak jeho vysoká sikativační aktivita umožňuje jeho použití ve velmi nízkých koncentracích. Syntéza komplexu **VOTsO** je navíc jak technologicky, tak ekonomicky nenáročná a jeho flexibilita umožňuje vytvrzování dvanácti různých alkydových pryskyřic.

## 6 LITERATURA

- [1] PLOEGER, Rebecca and Oscar CHIANTORE. *Characterization and Stability Issues of Artists' Alkyd Paints* [online]. c2013, 89-95 [cit. 2019-02-19] Dostupný z: <https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/20494/16.Ploeger.SCMC3.Mecklenburg.Web.pdf>
- [2] SOUCEK, M.D., T. KHATTAB and J. WU. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, 73(4), 435-454 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.021. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011002529>
- [3] HONZÍČEK, Jan. Curing of Air-Drying Paints: A Critical Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2019, 58(28), 12485-12505 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02567. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.9b02567>
- [4] LISON, D., DE BOECK, M., VEROUGSTRAETE, V. and M. KIRSCH-VOLDERS. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 58(10), 619-625 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1136/oem.58.10.619. ISSN 13510711. Dostupný z: <http://oem.bmj.com/cgi/doi/10.1136/oem.58.10.619>
- [5] MAGAYE, R., JINSHUN, Z., BOWMAN, L. and M. DING. Genotoxicity and carcinogenicity of cobalt-, nickel- and copper-based nanoparticles. *Experimental and Therapeutic Medicine* [online]. 2012, 4(4), 551-561 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.3892/etm.2012.656. ISSN 1792-0981. Dostupný z: <https://www.spandidos-publications.com/10.3892/etm.2012.656>
- [6] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, ISBN 80-85920-72-7.
- [7] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, 73(4), 274-282 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.01.014. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011000324>
- [8] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. 328 s. ISBN 80-7194-691-5.

- [9] JONES, Frank N. Alkyd Resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000, 2003-01-15 [cit. 2019-02-21]. DOI: 10.1002/14356007.a01\_409. ISBN 3527306730. Dostupný z: [http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a01\\_409](http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a01_409)
- [10] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*, díl 1. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. 160 s. ISBN 80-7194-169-7.
- [11] KOLESKE, J. V. and NELSON, D. Alkyds and polyesters. *Paint and Coating Testing Manual - Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook: (MNL 17-2nd)* [online]. ASTM International [cit. 2019-02-22]. 2012. ISBN 978-0-8031-7017-9. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCTMFEG1/paint-coating-testing/paint-coating-testing>
- [12] MARK, Herman F. *Encyclopedia of polymer science and technology. Concise third edition*. Wiley-Interscience, 2007, 1350 s. ISBN 0470073691.
- [13] DEFFAR, D. and M.D. SOUCEK. Synergistic effect of driers on soybean oilbased ceramer coatings. *Journal of Coatings Technology* [online]. 2001, **73**(8), 95-104. [cit. 2019-02-21] DOI: 10.1007/BF02698390. ISSN 0361-8773. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02698390>
- [14] HASEEBUDDIN, S., PARMAR, R., WAGHOO, G. and S. K. GHOSH. Study of hexafunctional polyol in high solids air-drying alkyd: Improved film performance. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2009, **64**(4), 446-453 [cit. 2019-02-19]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.006. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944008001963>
- [15] LINDEBOOM, Jan. Air-drying high solids alkyd pants for decorative coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1998, **34**(1-4), 147-151 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00034-4. ISSN 03009440. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944098000344>
- [16] MAŃCZYK, K. and P. SZEWCZYK. Highly branched high solids alkyd resins. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2002, **44**(2), 99-109 [cit. 2019-02-19]. DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00249-1. ISSN 03009440. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944001002491>
- [17] KLAASEN, R. P. and R. P. C. VAN DER LEEUW. Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **55**(2), 149-153 [cit. 2019-02-20].

- DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.09.010. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944005002201>
- [18] TATOR, Kenneth B. Alkyd Resins., *Protective Organic Coatings* [online]. ASM International. 2015, **5B**, 39-47 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.31399/asm.hb.v05b.a0006071. ISBN 978-1-62708-172-6. Dostupný z: <https://dl.asminternational.org/books/book/13/chapter/142139/alkyd-resins>
- [19] JULÁKOVÁ, Eva. Nomenklatura a terminologie [online]. *Chemické Listy* [cit. 2019-01-18]. 2004, **98**, 406-416. Dostupný z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005\\_04\\_250-257.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_04_250-257.pdf)
- [20] GÜNER, F. S., YAĞCI, Y. and A. T. ERCIYES. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, **31**(7), 633-670 [cit. 2019-01-26]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001. ISSN 00796700. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670006000542>
- [21] SANDLER, S. R. and K. WOLF. Polymer syntheses [online]. *Academic Press, Inc., Elsevier* [cit. 2019-02-21]. 1994, 2nd ed. 414p. ISBN 978-0-12-618512-6. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSVE0007/polymer-syntheses-volume/polymer-syntheses-volume>
- [22] AMERICAN CYANAMID COMPANY, Process for preparing styrenated non-drying and/or semi-drying oil modified alkyd resins by incremental monomeric addition. John H. Daniel, Jr. New York. 528/295.5. 2986543. 30.05.1961. Dostupný z: <http://www.freepatentsonline.com/2986543.html> (US 2986543) [cit. 2019-01-18]
- [23] DOW CHEMICAL COMPANY, Styrene modified alkyd resins. Gerald A. Griess and Carl V Strandkov. Michigan. 525/7. 2639270. 19.05.1953. Dostupný z: <http://www.freepatentsonline.com/2639270.html> (US 2639270A) [cit. 2019-01-18]
- [24] UZOH, C. F., N. J. OBODO and O. D. ONUKWULI. Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* [online]. 2018, **30**(1), 12-21 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.1016/j.jksues.2015.12.004. ISSN 10183639. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S101836391500046X>
- [25] AMERICAN CYANAMID COMPANY, Process for the preparation of styrenated oil-modified alkyd resins using pinane hydroperoxide as catalyst. Albert Kirsch. New York. 525/7.1. 2743249. 24.04.1956. Dostupný z: <http://www.freepatentsonline.com/2743249.html> (US2743249) [cit. 2019-01-18]



- [26] ODIAN, George G. Principles of polymerization (4th ed.). *Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience*, c2004. ISBN 0-471-27400-3.
- [27] KANDELBAUER, A., TONDI, G., ZASKE, O. C. and S. H. GOODMAN. Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters. *Handbook of Thermoset Plastics* [online]. Elsevier, 2014, 111-172 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00006-3. ISBN 9781455731077. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455731077000063>
- [28] LAMBOURNE, R. and T. A. STRIVENS. Paint and Surface Coatings - Theory and Practice [online]. *Woodhead Publishing* [cit. 2019-01-18]. 1999, 2nd ed. ISBN 978-1-884207-73-0. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSCTPE03/paint-surface-coatings/paint-surface-coatings>
- [29] TIWARI, A., GALANIS, A. and M. D. SOUCEK. Biobased and Environmental Benign Coatings [online]. John Wiley & Sons [cit. 2019-01-18]. 2016, ISBN 978-1-11918-492-8. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBEBC000D/biobased-environmental/biobased-environmental>
- [30] LING, J. S., MOHAMMED, I. S., GHAZALI, A. and M. KHAIRUDDEAN. Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils: Synthesis and properties. *Industrial Crops and Products* [online]. 2014, **52**, 74-84 [cit. 2019-01-26]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.10.002. ISSN 09266690. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669013005517>
- [31] ERHAN, Sevim Z. Industrial Uses of Vegetable Oils [online]. *AOCS Press* [cit. 2019-01-26]. 2005. ISBN 978-1-893997-84-4. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIUVO0005/industrial-uses-vegetable/industrial-uses-vegetable>
- [32] SHAHIDI, Fereidoon. Bailey's Industrial Oil and Fat Products [online]. *John Wiley & Sons* [cit. 2019-01-26]. 2005, **1-6**, 6th ed. ISBN 978-0-471-38460-1. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBIOFPVE1/baileys-industrial-oil/baileys-industrial-oil>
- [33] SAWPAN, Moyeenuddin Ahmad. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. *Journal of Polymer Research* [online]. 2018, **25**(8) [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1007/s10965-018-1578-3. ISSN 1022-9760. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-018-1578-3>
- [34] CHAKRABORTY, R., THATTE, M. and M. D. SOUCEK. A new approach to graft siloxanes to alkyds. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2009, **6**(4), 471-

- 481 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1007/s11998-008-9155-z. ISSN 1547-0091. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-008-9155-z>
- [35] TATOR, K. B. and G. L. WITUCKI. Polysiloxane Hybrid Coatings. *Protective Organic Coatings* [online]. ASM International. 2015, **5B**, 185-188 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.31399/asm.hb.v05b.a0006029. ISBN 978-1-62708-172-6. Dostupný z: <https://dl.asminternational.org/books/book/13/chapter/136543/polysiloxane-hybrid-coatings>
- [36] VINCENT, Louis D. Organic Coatings. *Protective Coating User's Handbook (3rd Edition)* [online]. NACE International [cit. 2019-02-22]. 2016. ISBN 978-1-57590-318-7. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCUHE011/protective-coating-users/protective-coating-users>
- [37] MEJÍA, M. C., PALACIO, J. and E. A. MURILLO. Comb-shaped silicone-alkyd resins with high solid content. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **105**, 336-341 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.02.002. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016310475>
- [38] MUNGER, C. G. and L. D. VINCENT. Corrosion-Resistant Organic Coatings. *Corrosion Prevention by Protective Coatings (3rd Edition)* [online]. NACE International [cit. 2019-02-22]. 2014. ISBN 978-1-57590-262-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCPPCE001/corrosion-prevention/corrosion-prevention>
- [39] DUBRULLE, L., LEBEUF, R., THOMAS, L., FRESSANCOURT-COLLINET, M. and V. NARDELLO-RATAJ. Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **104**, 141-151 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.018. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016302624>
- [40] CLENNAN, E. L. and A. PACE. Advances in singlet oxygen chemistry. *Tetrahedron* [online]. 2005, **61**(28), 6665-6691 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/j.tet.2005.04.017. ISSN 00404020. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402005006629>
- [41] DE BOER, J. W., WESENHAGEN, P. V., WENKER, E. C. M., MAAIJEN, K., GOL, F., GIBBS, H. and R. HAGE. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2013, **21**, 3581-3591 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1002/ejic.201300205. ISSN 14341948. Dostupný z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.201300205>

- [42] MICCICHÈ, F., OOSTVEEN, E., van HAVEREN, J. and R. van der LINDE. The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2005, **53**(2), 99-105 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.12.008. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944005000184>
- [43] ERICH, S. J. F., GEZICI-KOÇ, Ö., MICHEL, M.-E. B., TOMAS C. A. A. M., van der VEN, L. G. J., HUININK, H. P., FLAPPER, J., DUIVENVOORDE, F. L. and O. C. G. Adan. The influence of calcium and zirconium based secondary driers on drying solvent borne alkyd coatings. *Polymer* [online]. 2017, **121**, 262-273 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.06.031. ISSN 00323861. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386117306018>
- [44] REUL, B. A., AMIN, S. S., BUCHET, J.-P., ONGEMBA, L. N., CRANS, D. C. and S. M. BRICHARD. Effects of vanadium complexes with organic ligands on glucose metabolism: a comparison study in diabetic rats. *British Journal of Pharmacology* [online]. 1999, **126**(2), 467-477 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1038/sj.bjp.0702311. ISSN 00071188. Dostupný z: <http://doi.wiley.com/10.1038/sj.bjp.0702311>
- [45] MAKINEN, M.W. and M.J. BRADY. Structural Origins of the Insulin-mimetic Activity of Bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV). *Journal of Biological Chemistry* [online]. 2002, **277**(14), 12215-12220 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1074/jbc.M110798200. ISSN 0021-9258. Dostupný z: <http://www.jbc.org/lookup/doi/10.1074/jbc.M110798200>
- [46] AMIN, S. S., CRYER, K., ZHANG, B., DUTTA, S. K., EATON, S. S., ANDERSON, O. P., MILLER, S. M., REUL, B. A., BRICHARD, S. M. and D. C. CRANS. Chemistry and Insulin-Mimetic Properties of Bis(acetylacetonate)oxovanadium(IV) and Derivatives<sup>1</sup>. *Inorganic Chemistry* [online]. 2000, **39**(3), 406-416 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1021/ic9905897. ISSN 0020-1669. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic9905897>
- [47] MAURYA, M. R., KUMAR, A., EBEL, M. and D. REHDER. Synthesis, Characterization, Reactivity, and Catalytic Potential of Model Vanadium(IV, V) Complexes with Benzimidazole-Derived ONN Donor Ligands. *Inorganic Chemistry* [online]. 2006, **45**(15), 5924-5937 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1021/ic0604922. ISSN 0020-1669. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic0604922>
- [48] PAN, M., ZHONG, H., WANG, S., LIU, J., LI, Z., CHEN, X. and W. LU. Properties of VO<sub>2</sub> thin film prepared with precursor VO(acac)<sub>2</sub>. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2004,

- 265**(1-2), 121-126 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.065. ISSN 00220248. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804000053>
- [49] TIAN, B., LI, C., GU, F., JIANG, H., HU, Y. and J. ZHANG. Flame sprayed V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2009, **151**(1-3), 220-227 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.030. ISSN 13858947. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709001466>
- [50] SAHANA, M. B., DHARMAPRAKASH, M. S. and S. A. SHIVASHANKAR. Microstructure and properties of VO<sub>2</sub> thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2002, **12**(2), 333-338 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1039/b106563g. ISSN 09599428. Dostupný z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b106563g>
- [51] POKUTSA, A., KUBAJ, Y., ZABOROVSKYI, A., MAKSYM, D., MUZART, J. and A. SOBKOWIAK. The effect of oxalic acid and glyoxal on the VO(acac)<sub>2</sub>-catalyzed cyclohexane oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, **390**(1-2), 190-194 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.10.010. ISSN 0926860X. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10007167>
- [52] KOBAYASHI, H. and I. YAMANAKA. Oxidation of adamantane with O<sub>2</sub> catalysed by VO(acac)<sub>2</sub> and reactivity of active species in acetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2008, **294**(1-2), 37-42 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.08.002. ISSN 13811169. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138111690800335X>
- [53] GERBASE, A. E., GREGÓRIO, J. R., MARTINELLI, M., von HOLLEBEN, M. L. A., JACOBI, M. A. M., de L. FREITAS, L., CALCAGNO, C. I. W., MENDES, A. N. F. and M. L. PIRES. Polymers oxidation with VO(acac)<sub>2</sub> complex. *Catalysis Today* [online]. 2000, **57**(3-4), 241-245 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00332-6. ISSN 09205861. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199003326>
- [54] MAEDA, Y., KAKIUCHI, N., MATSUMURA, S., NISHIMURA, T., KAWAMURA, T. and S. UEMURA. Oxovanadium Complex-Catalyzed Aerobic Oxidation of Propargylic Alcohols. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 2002, **67**(19), 6718-6724 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1021/jo025918i. ISSN 0022-3263. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo025918i>

- [55] COGAN, D. A., LIU, G., KIM, K., BACKES, B. J. and J. A. ELLMAN. Catalytic Asymmetric Oxidation of *tert*-Butyl Disulfide. Synthesis of *tert*-Butanesulfinamides, *tert*-Butyl Sulfoxides, and *tert*-Butanesulfinimines. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1998, **120**(32), 8011-8019 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1021/ja9809206. ISSN 0002-7863. Dostupný z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja9809206>
- [56] SUDARIKOV, D. V., RUBTSOVA, S. A. and A. V. KUTCHIN. VO(acac)<sub>2</sub>-catalyzed oxidation of sulfoxides to sulfones using chlorine dioxide. *Mendeleev Communications* [online]. 2008, **18**(4), 225-226 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.mencom.2008.07.021. ISSN 09599436. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959943608001132>
- [57] VANDICHEL, M., LEUS, K., VAN DER VOORT, P., WAROQUIER, M. and V. VAN SPEYBROECK. Mechanistic insight into the cyclohexene epoxidation with VO(acac)<sub>2</sub> and *tert*-butyl hydroperoxide. *Journal of Catalysis* [online]. 2012, **294**, 1-18 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.06.002. ISSN 00219517. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951712001741>
- [58] RODRÍGUEZ-BERRÍOS, R. R., TORRES, G. and J. A. PRIETO. Stereoselective VO(acac)<sub>2</sub> catalyzed epoxidation of acyclic homoallylic diols. Complementary preparation of C2-*syn*-3,4-epoxy alcohols. *Tetrahedron* [online]. 2011, **67**(5), 830-836 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.tet.2010.11.079. ISSN 00404020. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402010017552>
- [59] SHARPLESS, K. B. and R. C. MICHAELSON. High stereo- and regioselectivities in the transition metal catalyzed epoxidations of olefinic alcohols by *tert*-butyl hydroperoxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1973, **95**(18), 6136-6137 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1021/ja00799a061. ISSN 0002-7863. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00799a061>
- [60] PREININGER, O., VINKLÁREK, J., HONZÍČEK, J., MIKYSEK, T. a M. ERBEN. A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2015, **88**, 191-198 [cit. 2019-02-01]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.06.026. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944015300370>
- [61] PREININGER, O., CHARAMZOVÁ, I., VINKLÁREK, J., CÍSAŘOVÁ, I. and J. HONZÍČEK. Oxovanadium(IV) complexes bearing substituted pentane-2,4-dionate ligands: Synthesis, structure and drying activity in solvent-borne alkyd paints. *Inorganica Chimica*

- Acta* [online]. 2017, **462**, 16-22 [cit. 2019-02-01]. DOI: 10.1016/j.ica.2017.03.008. ISSN 00201693. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169316309896>
- [62] McCORMICK, B. Jack. The Structure and spectra of dithiocarbamate complexes of oxovanadium(IV). *Inorganic Chemistry* [online]. 1968, **7**(10), 1965-1970 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1021/ic50068a002. ISSN 0020-1669. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50068a002>
- [63] McCORMICK, B. Jack. Dithiocarbamate complexes of oxovanadium(IV). *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* [online]. 1967, **3**(8), 293-296 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/0020-1650(67)80085-0. ISSN 00201650. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0020165067800850>
- [64] KHOUDARY, K., MONA, S., MATAR, M. and S. HAFFAR. Synthesis of Derivatives of Di-butylthiocarbamates. *Asian Journal of Chemistry* [online]. 2013, **25**(2), 962-964 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.14233/ajchem.2013.13252. ISSN 09707077. Dostupný z: [http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=25\\_2\\_85](http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=25_2_85)
- [65] KALIA, S. B., PURI, R., THAKUR, A. and J. CHRISTOPHER. Synthesis, characterization and thermal degradation studies on some oxovanadium(IV) carbodithioates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2015, **119**(3), 1619-1632 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1007/s10973-014-4323-0. ISSN 1388-6150. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-4323-0>
- [66] KWOKA, W., MOYER, R. O. and R. LINDSAY. Alkylenebisdithiocarbamates of oxovanadium(IV), chromium(III), and manganese(II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 1975, **37**(9), 1889-1892 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/0022-1902(75)80908-0. ISSN 00221902. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190275809080>
- [67] VIGEE, G. and J. SELBIN. Oxovanadium(IV) complexes of dithiocarbamates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 1969, **31**(10), 3187-3194 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/0022-1902(69)80104-1. ISSN 00221902. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190269801041>
- [68] BEREMAN, R. D. and D. NALEWAJEK. Oxovanadium(IV) complexes of the dithiocarbamate ligands derived from indole, indoline, carbazole and pyrrole. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 1978, **40**(7), 1313-1316 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/0022-1902(78)80041-4. ISSN 00221902. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190278800414>

- [69] HALLS, D. J. The properties of dithiocarbamates A Review. *Microchimica Acta* [online]. 1969, **57**(1), 62-77 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1007/BF01216666. ISSN 0026-3672. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01216666>
- [70] VŠCHT Praha, VŠCHT Praha [online]. 2016. KSANDR, Z., ADÁMEK, P., JANEČKOVÁ, E. Skriptum „Infračervená spektroskopie“. [cit. 2019-02-20] Dostupný z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf>
- [71] SUN, Da-Wen. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control - 1.4.1.1 Aliphatic Chain [online]. *Elsevier* [cit. 2019-02-22]. 2009. ISBN 978-0-12-374136-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BJWCO2/infrared-spectroscopy/aliphatic-chain>
- [72] WHITTAKER, David. Interpreting Organic Spectra - 1. Infrared Spectroscopy [online]. *Royal Society of Chemistry* [cit. 2019-02-22]. 2000. ISBN 978-0-85404-601-0. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00C4U7OA/interpreting-organic/infrared-spectroscopy>
- [73] COMYN, John. Adhesion Science - 7.3 Surface Infrared Spectroscopy [online]. *Royal Society of Chemistry* [cit. 2019-02-22]. 1997. ISBN 978-0-85404-543-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00AVZV64/adhesion-science/surface-infrared-spectroscopy>
- [74] WARD, I. M. COATES, P. D. and M. M. DUMOULIN. Solid Phase Processing of Polymers - 3.3.3 Attenuated Total Reflection (ATR) Infrared Spectroscopy [online]. *Hanser Publishers* [cit. 2019-02-22]. 2000. ISBN 978-3-446-19622-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003JY1I1/solid-phase-processing/attenuated-total-reflection>
- [75] Univerzita Karlova. Instrumentace infračervené spektroskopie. NĚMEC, I. *Univerzita Karlova v Praze* [online]. [cit. 2019-02-20] 2008. Dostupný z: <http://web.natur.cuni.cz/~agnemec/Instrumentace%20IR.pdf>
- [76] SOGO, Power B. and Bert M. TOLBERT. *Nuclear and electron paramagnetic resonance and its application to biology* [online]. Berkeley, Calif.: University of California Radiation Laboratory [cit. 2019-02-15]. 1956. Dostupný z: <https://catalog.hathitrust.org/Record/009488846>
- [77] Slovenská technická univerzita v Bratislave. *Slovenská technická univerzita v Bratislave* [online]. PELIKÁN, P., STAŠKO, A. *EPR spektroskopie*. [cit. 2019-02-15]. 1989. Dostupný z: <http://www.chtf.stuba.sk/~polovka/epr.pdf>

- [78] GERSON, Fabian and Walter HUBER. *Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals*. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. 461 p. ISBN 3-527-30275-1.
- [79] WEIL, John A. and James R. BOLTON. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2007. ISBN 978-0471-75496-1.
- [80] CREIGHTON, Thomas E. Physical and Chemical Basis of Molecular Biology - 14. Electron Magnetic/Paramagnetic/Spin Resonance [online]. *Helvetian Press* [cit. 2019-02-22]. 2010. ISBN 978-0-9564781-0-8. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0091X8D7/physical-chemical-basis/electron-magnetic-paramagnetic>
- [81] BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E. and C. BERSET. *Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity*. LWT - Food Science and Technology [online]. 1995, **28**(1), 25-30 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5. ISSN 00236438. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643895800085>
- [82] CHANG, T. and A. H. KAHN. *Electron paramagnetic resonance intensity standard, SRM 2601: description and use* [online]. Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards: 1978. [cit. 2019-02-15]. 1978. Dostupný z: <https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015086506063;view=1up;seq=14>
- [83] CHEMPOINT. *Chempoint* [online]. 2011. ŠAFÁRIKOVÁ, L. EPR spektroskopie – účinný nástroj detekce radikálových meziproductů. [cit. 2019-02-15]. Dostupný z: <http://www.chempoint.cz/epr-spektroskopie>
- [84] KRAUS, Ivo. Úvod do strukturní rentgenografie: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické, studijní obor 39-39-8 jaderné inženýrství [online]. *Praha: Academia* [cit. 2020-03-09]. 1985. ISBN 21-014-85. Dostupný z: [https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/604/mod\\_resource/content/1/Kraus\\_I-%C3%9Avod\\_do\\_strukturn%C3%AD\\_rentgenografie\\_.pdf](https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/604/mod_resource/content/1/Kraus_I-%C3%9Avod_do_strukturn%C3%AD_rentgenografie_.pdf)
- [85] HARLOW, R. L. a E. I. DUPONT DE NEMOURS. *Single-crystal X-Ray diffraction*. In: *ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, Volume 10: Materials Characterizations*. 9th ed., Ohio: American Society for Metals, 1986, 816 s. ISBN 978-0-87170-007-0.
- [86] KRATOCHVÍL, B., HUŠÁK, M., BRYNDA, J. a J. SEDLÁČEK, Co nabízí současná RTG strukturní analýza? *Chemické listy* [online]. 2008, 102, 889–901 [cit. 2020-03-09]. Dostupný z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1611/1611>



- [87] JANDERA, Pavel. UNIVERZITA PARDUBICE. CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ FAKULTA. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006, 288 s. ISBN 80-7194-906-X.
- [88] SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis (2nd Edition). *2.4.2 Mass Spectrometry* [online]. John Wiley & Sons [cit. 2020-03-09]. 2015. ISBN 978-1-5231-1077-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BR0K2/handbook-petroleum-product/mass-spectrometry>
- [89] HIGSON, S. Analytical Chemistry. *9.1 Introduction to Mass Spectrometry* [online]. Oxford University Press [cit. 2020-03-09]. 2004. ISBN 978-1-61583-964-3. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008IJVLT/analytical-chemistry/introduction-mass-spectrometry>
- [90] BLAŽEK, A. Termická analýza. *Řada chemické literatury* [online]. 1. vyd. Praha: SNTL, [cit. 2019-02-20]. 1972, **294**, [2] s. Dostupný z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [91] GAISFORD, S., Kett, V. and P. Haines. Principles of Thermal Analysis and [online]. *Royal Society of Chemistry* [cit. 2016-02-22]. 2016, 2nd ed. ISBN 978-1-78262-051-8. Dostupný z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTACE001/principles-thermal-analysis/principles-thermal-analysis>
- [92] Štarha, P a Z. Trávníček. Termická analýza [online]. *Univerzita Palackého v Olomouci*, 2011, [cit. 2019-02-20]. Dostupný z: [http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka\\_analyza.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf)
- [93] Tarasov A. Thermal Analysis: methods, principles, application [online]. *Lecture on Thermal analysis* [cit. 2019-02-20]. 2012. Dostupný z: [http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching\\_wintersemester\\_2012\\_2013/andrey\\_tarasov\\_thermal\\_analysis\\_121026.pdf](http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2012_2013/andrey_tarasov_thermal_analysis_121026.pdf)
- [94] YOUSSEF, N. S., MAHDY, A. N. and M. F. ABADIR. Thermal decomposition in air of hydrated Vanadyl sulphate. *Thermochimica Acta* [online]. 1990, **157**(1), 155-161 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80016-R. ISSN 00406031. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319080016R>
- [95] SCHNEIDER, R., GÜNTER, J. R. and H. R. OSWALD. Thermal dehydration and structural models of two new vanadyl sulfate hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*

- [online]. 1982, **45**(1), 112-118 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90297-3. ISSN 00224596. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459682902973>
- [96] SELBIN, Joel. The Chemistry of Oxovanadium(IV). *Chemical Reviews* [online]. 1965, **65**(2), 153-175 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1021/cr60234a001. ISSN 0009-2665. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/cr60234a001>
- [97] BALLHAUSEN, C. J., DJURINSKIJ, B. F. and K. J. WATSON. The polarized absorption spectra of three crystalline polymorphs of  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1968, **90**(13), 3305-3309 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1021/ja01015a001. ISSN 0002-7863. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01015a001>
- [98] GREENWOOD, N. N. and A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. New York: Pergamon Press, 1984. ISBN 0080220576.
- [99] COTTON F. Albert. *Advanced Inorganic Chemistry* [online], Wiley-Interscience, New York [cit. 2019-02-20]., 1999, 825 p. ISBN 0471199575. Dostupný z: <https://chemistlibrary.files.wordpress.com/2015/05/cotton-wilkinson-advanced-inorganic-chemistry.pdf>
- [100] LONGO, J. M. and R. J. ARNOTT. Structure and magnetic properties of  $\text{VOSO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1970, **1**(3-4), 394-398 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/0022-4596(70)90121-0. ISSN 00224596. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459670901210>
- [101] VAN GORKUM, R. and E. BOUWMAN. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2005, **249**(17-18), 1709-1728 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.002. ISSN 00108545. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854505000342>
- [102] HUBERT, J. C., R. A. M. VENDERBOSCH, W. J. MUIZEBELT, R. P. KLAASEN and K. H. ZABEL. Mechanistic study of drying of alkyd resins using (Z,Z)- and (E,E)-3,6-nonadiene as model substances. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1997, **31**(4), 331-340 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00091-X. ISSN 03009440. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094409700091X>
- [103] MUIZEBELT, W. J., HUBERT J. C. a R. A. M. VENDERBOSCH. Mechanistic study of drying of alkyd resins using ethyl linoleate as a model substance. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1994, **24**(1-4), 263-279 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1016/0033-

0655(94)85019-4. ISSN 03009440. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0033065594850194>

[104] OYMAN, Z. O., MING, W. and R. VAN DER LINDE. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2003, **48**(1), 80-91 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00119-X. ISSN 03009440. Dostupný z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094400300119X>

[105] OYMAN, Z. O., MING, W., VAN DER LINDE, R., TER BORG, J., SCHUT, A. and J. H. BIELEMAN. Oxidative drying of alkyd paints catalysed by a dinuclear manganese complex (MnMeTACN). *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* [online]. 2005, **88**(4), 269-275 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1007/BF02699583. ISSN 1476-4865. Dostupný z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02699583>

[106] ERICH, S. J. F., L. G. J. VAN DER VEN, H. P. HUININK, L. PEL a K. KOPINGA. Curing Processes in Solvent-Borne Alkyd Coatings with Different Drier Combinations. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(15), 8166-8170 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1021/jp057148v. ISSN 1520-6106. Dostupný z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp057148v>

[107] ERICH, S. J. F., J. LAVEN, L. PEL, H.P. HUININK and K. KOPINGA. NMR depth profiling of drying alkyd coatings with different catalysts. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **55**(2), 105-111 [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.08.009. ISSN 03009440. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944005002146>

[108] GEZICI-KOÇ, Ö., THOMAS, C. A. A. M., MICHEL, M.-E. B., ERICH, S. J. F., HUININK, H. P., FLAPPER, J., DUIVENVOORDE, F. L., VAN DER VEN, L. G. J. and O. C. G. ADAN. 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. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.03.001. ISSN 23524928. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492816300125>

[109] SOCRATES, George. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd ed., *John Wiley & Sons, Chichester*, 2004, 323s. ISBN 0-471-85298-8.

[110] KŘIŽAN, M., VINKLÁREK, J., ERBEN, M., CÍSAŘOVÁ, I. a J. 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. 2020-03-09]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.015. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944016310372>

- [111] ČSN ISO 3251. Nátěrové hmoty – Stanovení netěkavých podílů nátěrových hmotách a pojivech pro nátěrové hmoty. CEN, rue de Stassart 36, 1050 Brussels. Třídící znak 673031.
- [112] ASTM D5895. Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders. ASTM International, West Conshohocken (2003).
- [113] ISO 1522:2006. Paints and Varnishes – Pendulum Damping Test. International Organization for Standardization, Geneva (2006).
- [114] ASTM D3359. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM International, West Conshohocken (2009).
- [115] ASTM D 4752. Standard Test Methods for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub. ASTM International, West Conshohocken (1998).
- [116] CASEY, A. T., MACKEY, D. J., MARTIN, R. L. and A. H. WHITE. *N,N*-Dialkyldithiocarbamate complexes of niobium(V), vanadium(V), molybdenum(V), molybdenum(VI), and rhenium(v). *Australian Journal of Chemistry* [online]. 1972, **25**(3) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1071/CH9720477. ISSN 0004-9425. Dostupné z: <http://www.publish.csiro.au/?paper=CH9720477>
- [117] CHARAMZOVÁ, I., VINKLÁREK, J., KALENDA, P., CÍSAŘOVÁ, I. and J. HONZÍČEK. Oxidovanadium(V) dithiocarbamates as driers for alkyd binders. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1007/s11998-020-00326-3. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-020-00326-3>
- [118] SMITH, T. S., LOBRUTTO, R. and V. L. PECORARO. Paramagnetic spectroscopy of vanadyl complexes and its applications to biological systems. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2002, **228**(1), 1–18. [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00437-4. ISSN 00108545. Dostupný z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854501004374>
- [119] UNIVERZITA PARDUBICE. Honzíček, J., Kalenda, P., Veselý, D., Vinklárek, J. a I. Charamzová. Nátěrové hmoty obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu, a použití těchto sloučenin jako sikativů v nátěrových hmotách. 2019. Česká Republika. 307 597. Uděleno 21.11.2018. Zapsáno 02.01.2019.
- [120] ONDRÁČEK, Jakub. *Syntéza a charakterizace vanadylových komplexů s acetylacetonáty*. Pardubice, 2017. 55 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

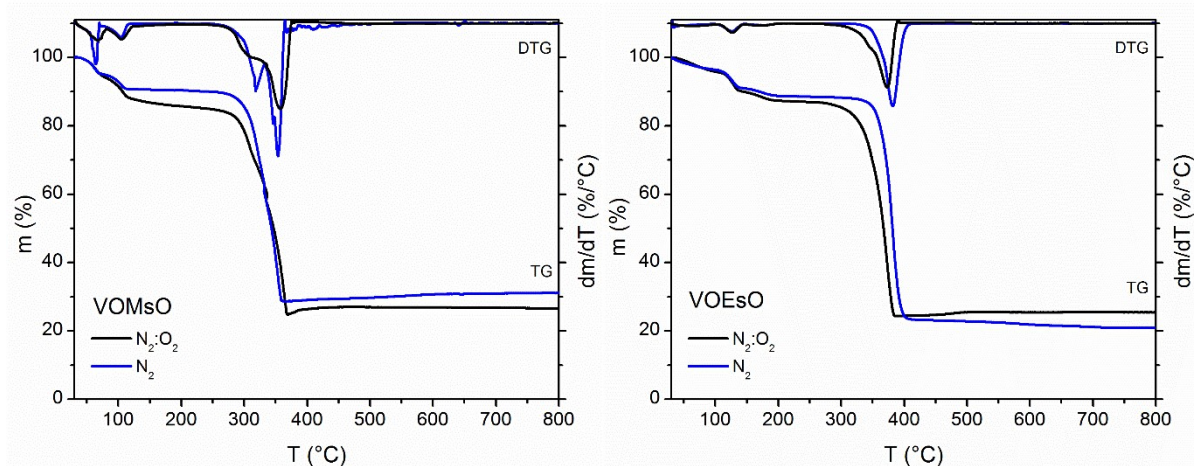
- [121] CHARAMZOVÁ, I., MACHÁLKOVÁ, A., VINKLÁREK, J., CÍSAŘOVÁ, I. and J. HONZÍČEK. Benzyl substituted oxidovanadium(IV) pentane-2,4-dionates: Synthesis, structure and drying properties. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2019, **492**, 243-248 [cit. 2020-03-12]. DOI: 10.1016/j.ica.2019.04.039. ISSN 00201693. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169319302385>
- [122] WEISSERMEL, Klaus a Hans-Jürgen ARPE. *Industrial organic chemistry. 4th completely rev. ed.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 491s. [cit. 2020-03-12]. ISBN 3527305785.
- [123] Solvents. STOYE, Dieter a Werner FREITAG, ed. *Paints, Coatings and Solvents* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 1998, 431s. [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1002/9783527611867.ch14. ISBN 9783527611867. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527611867.ch14#>
- [124] MARTÍ, M., MOLINA, L., ALEMÁN, C., ARMELIN E. Novel Epoxy Coating Based on DMSO as a Green Solvent, Reducing Drastically the Volatile Organic Compound Content and Using Conducting Polymers As a Nontoxic Anticorrosive Pigment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2013, **1**(12), 1609–1618 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1021/sc400271k. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc400271k>
- [125] NONSTOP-LEKARNA.CZ. Dasonale a.s. [online]. ©2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://nonstop-lekarna.cz/verrumal-7352/pribalovy-letak>.
- [126] Dr.Max [online]. ©2007-2019 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.drmax.sk/dolobene-gel-50>.
- [127] DIATOMPLUS.CZ. *DiatomPlus s.r.o.* [online] ©2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.diatomplus.cz/dms0-dimethylsulfoxid-xxl-300ml--99-9-/>
- [128] ProfiDoplňkyStravy.cz. Doplň Vitamín s.r.o [online] © 2014–2020 [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://www.profidoplňkystravy.cz/clanky/dms0-dimethylsulfoxid-a-jeho-vyuziti-zkusenosti/>
- [129] PONOMAREV, I. I., BLAGODATSKIKH, I. V., MURANOV, A. V., VOLKOVA, Y. A., RAZORENOV, D. Yu., PONOMAREV, I. I. and K. M. SKUPOV. Dimethyl sulfoxide as a green solvent for successful precipitative polyheterocyclization based on nucleophilic aromatic substitution, resulting in high molecular weight PIM-1. *Mendeleev Communications* [online]. 2016, **26**(4), 362-364 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.033. ISSN 09599436. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959943616300773>

- [130] GARCÍA, N., RUBIO-PRESA, R., GARCÍA-GARCÍA, P., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A., PEDROSA, M. R., ARNÁIZ, F. J. and R. SANZ. A selective, efficient and environmentally friendly method for the oxidative cleavage of glycols. *Green Chemistry* [online]. 2016, **18**(8), 2335-2340 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1039/C5GC02862K. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC02862K>
- [131] MACHÁLKOVÁ, A., CHARAMZOVÁ, I., HONZÍČEK, J., VINKLÁREK, J. and I. CÍSAŘOVÁ. Crystal structure of oxidobis(piperidine-1-carbodithioato- $\kappa^2S,S'$ )vanadium(IV),  $C_{12}H_{20}N_2OS_4V$ . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* [online]. 2019, **234**(2), 223-225 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1515/ncrs-2018-0265. ISSN 2197-4578. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/ncrs.2019.234.issue-2/ncrs-2018-0265/ncrs-2018-0265.xml>.
- [132] MOHAMMED, Wadood T. Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Modified Vanadium Oxide. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* [online]. 2014, **15**(1), 73-77 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.31699/IJCPE. ISSN 19974884. Dostupné z: <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=91698>.
- [133] CHARAMZOVÁ, I., HONZÍČEK, J. and J. VINKLÁREK. Effect of primary driers on oxidative drying of high-solid alkyd binder: Investigation of thickness effects by mechanical tests and infrared spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2018, **125**, 177-185 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.09.001. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944017312080>

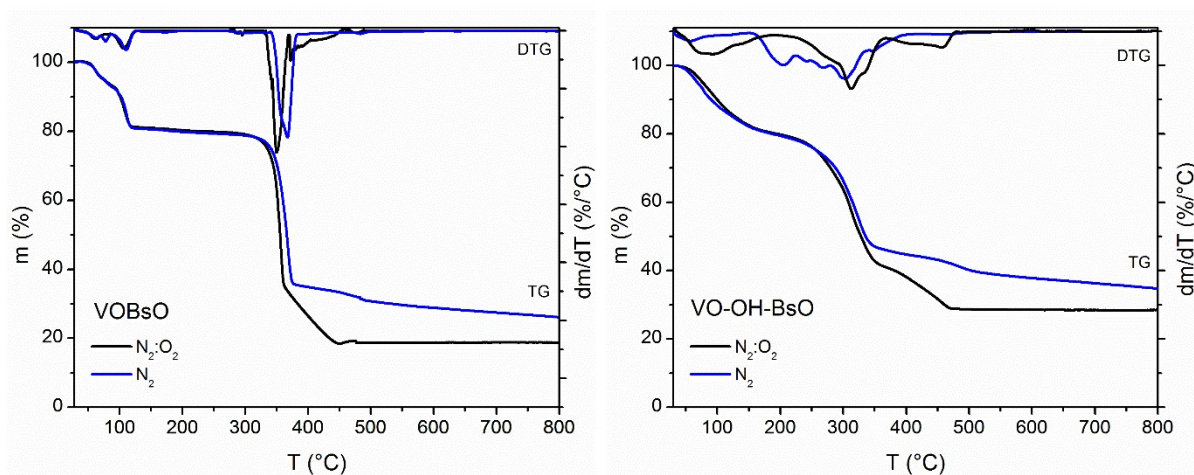
## 7 PŘÍLOHY

PŘÍLOHA A – TERMOGRAVIMETRIE .....	152
PŘÍLOHA B – KINETICKÁ MĚŘENÍ.....	153
PŘÍLOHA C – PUBLIKACE SOUVISEJÍCÍ S DISERTAČNÍ PRACÍ.....	158
PŘÍLOHA D – PATENT .....	183

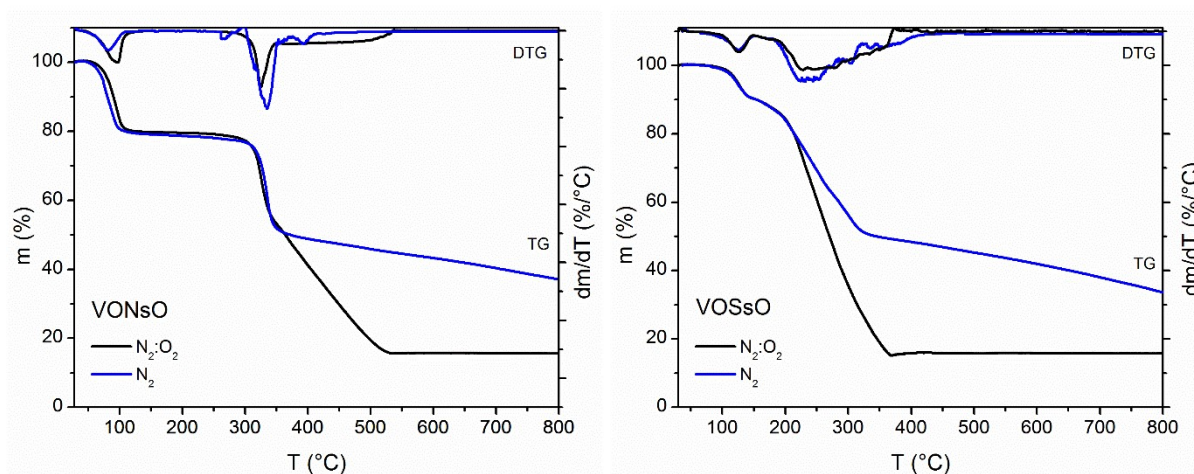
## PŘÍLOHA A – TERMOGRAVIMETRIE



**Graf 17** Termický rozklad sloučeniny VOMsO a VOEsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ )



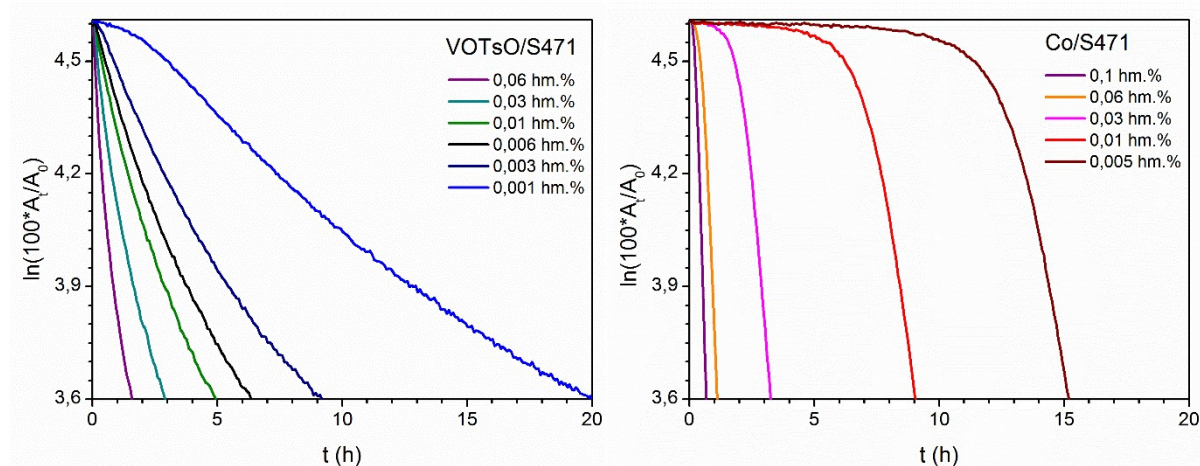
**Graf 18** Termický rozklad sloučeniny VOBsO a VO-OH-BsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ )



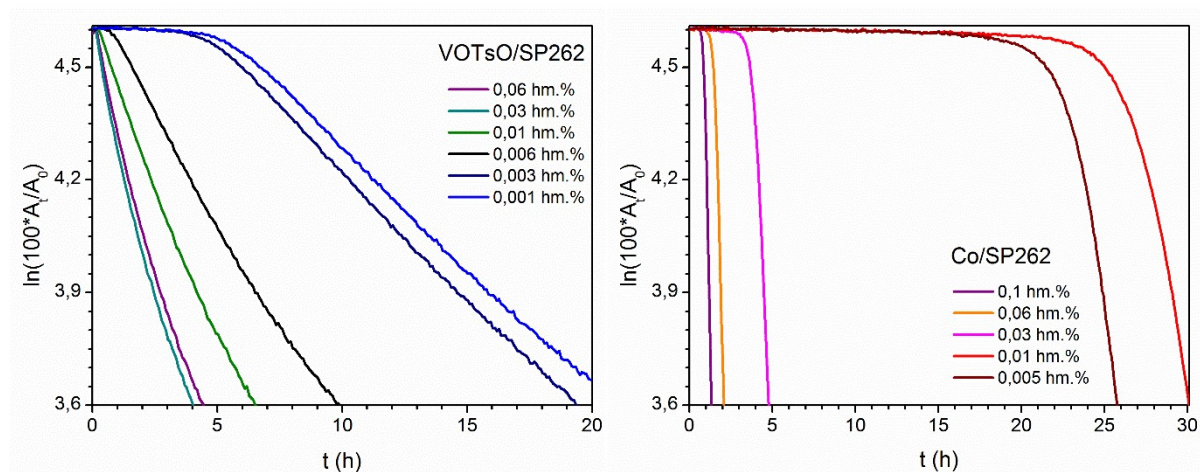
**Graf 19** Termický rozklad sloučeniny VONsO a VOSsO v atmosféře syntetického vzduchu ( $N_2:O_2$ ) a dusíku ( $N_2$ )



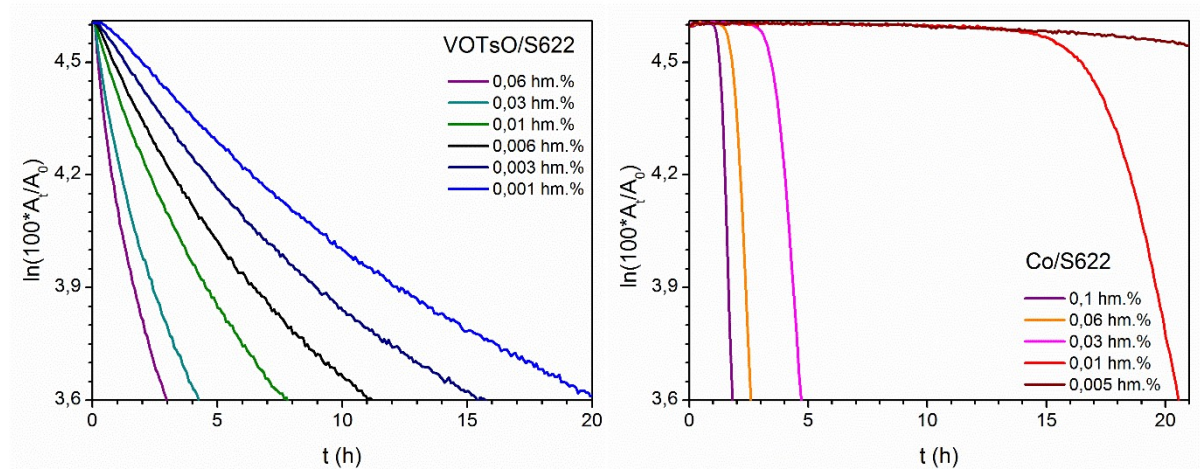
## PŘÍLOHA B – KINETICKÁ MĚŘENÍ



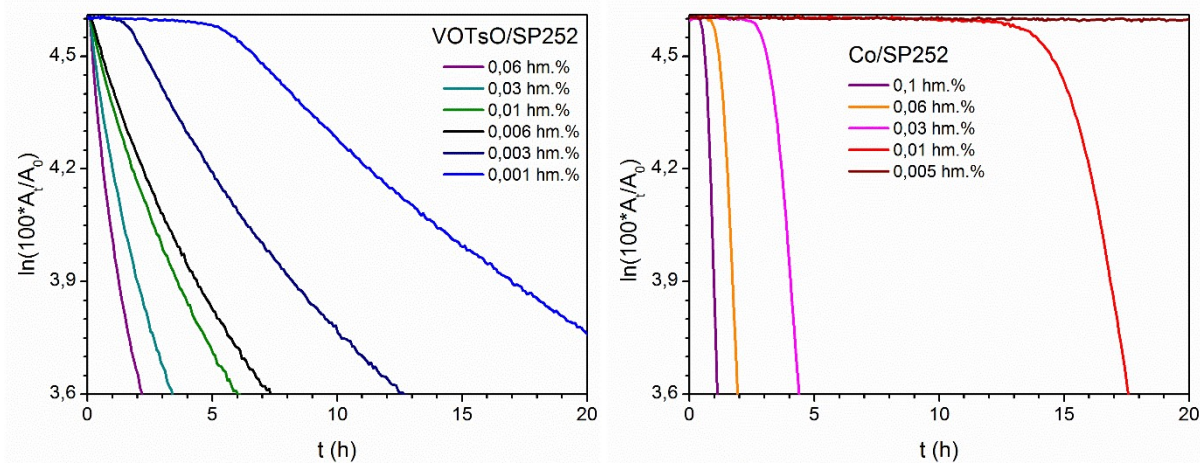
**Graf 20** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici S471 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



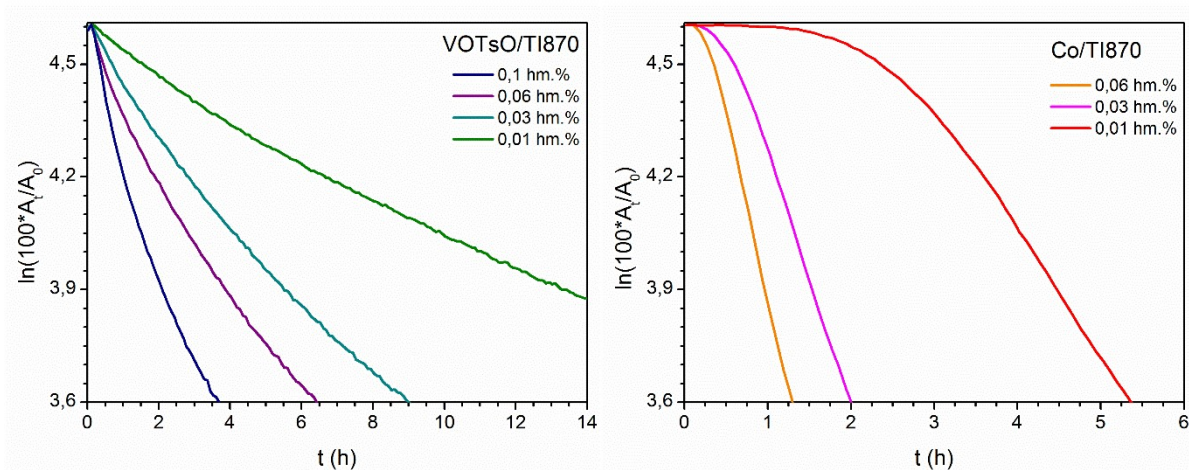
**Graf 21** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SP262 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



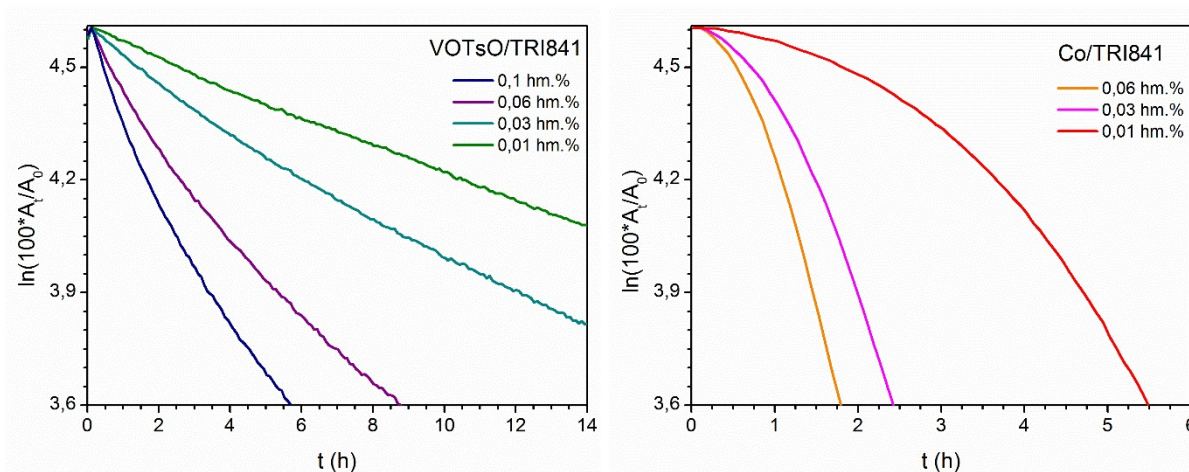
**Graf 22** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici S622 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



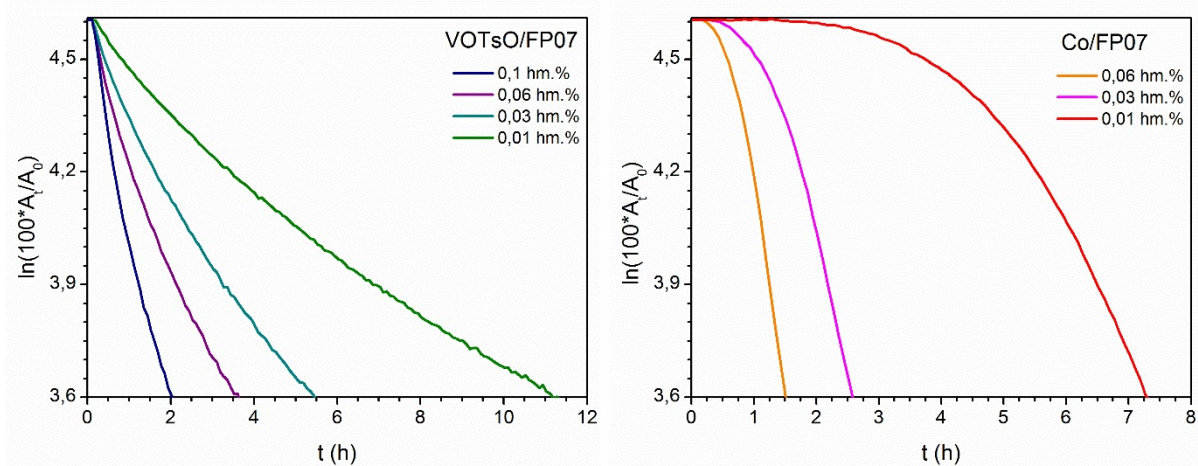
**Graf 23** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čas v logaritmicke mēřítku pro alkydovou pryskyřici SP252 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



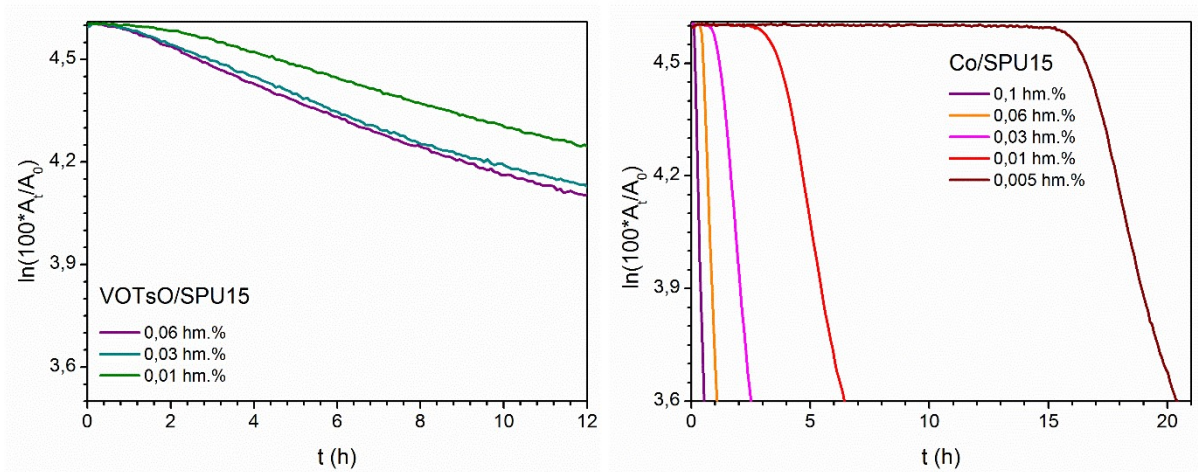
**Graf 24** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čas v logaritmicke mēřítku pro alkydovou pryskyřici TI870 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



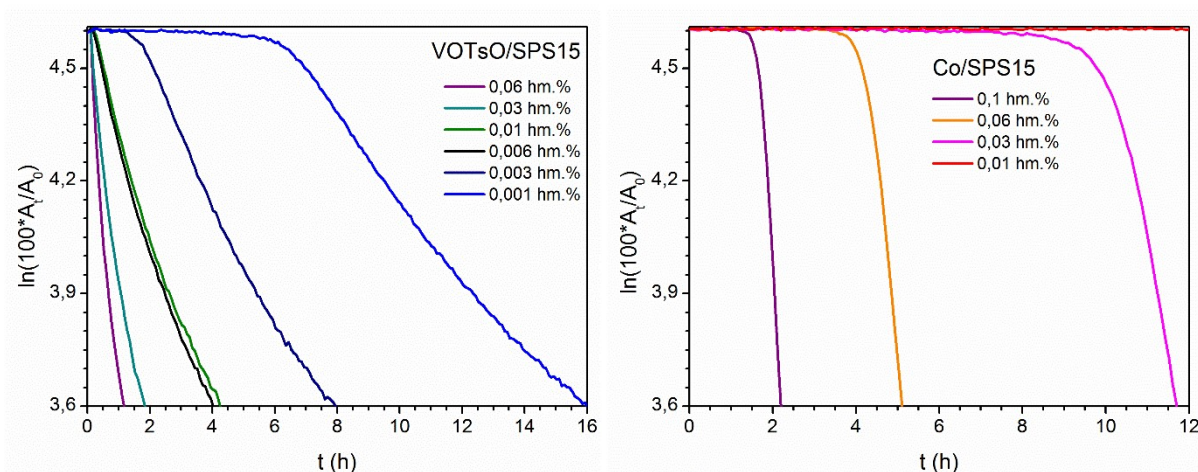
**Graf 25** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(cis-C=C-H)$ ] na čas v logaritmicke mēřítku pro alkydovou pryskyřici TRI841 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



**Graf 26** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici FP07 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



**Graf 27** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SPU15 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$



**Graf 28** Vliv koncentrace sikativu VOTsO a Co na závislost intenzity pásu [ $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ ] na čase v logaritmickém měřítku pro alkydovou pryskyřici SPS15 v tloušťce nátěru 5  $\mu\text{m}$

Tabulka 27 Doplňkové parametry charakterizující vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost autooxidačních reakcí pro rozpouštědlové alkydové pryskyřice vytvrzované sikativy VOTsO a Co

	Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	$t_{10\%}^a$ (h)	$t_{50\%}^b$ (h)	$t_{90\%}^c$ (h)		Tloušťka ( $\mu\text{m}$ )	$t_{10\%}^a$ (h)	$t_{50\%}^b$ (h)	$t_{90\%}^c$ (h)
<b>0,03</b>	5	0,2	1,6	>20	<b>0,06</b>	5	0,4	0,9	4,6
<b>hm. %</b>	50	0,3	2,6	>20	<b>hm. %</b>	50	0,5	5,0	12,2
<b>VOTsO</b>	100	2,4	8,7	>20	<b>Co</b>	100	3,1	>20	>20
<b>+</b>	150	16,1	>20	>20	<b>+</b>	150	19,2	>20	>20
<b>S471</b>	200	18,7	>20	>20	<b>S471</b>	200	>20	>20	>20
<b>0,03</b>	5	0,4	2,4	>20	<b>0,06</b>	5	1,5	1,9	5,1
<b>hm. %</b>	50	0,8	3,6	>20	<b>hm. %</b>	50	1,6	4,2	15,1
<b>VOTsO</b>	100	1,2	4,9	>20	<b>Co</b>	100	1,1	>20	>20
<b>+</b>	150	1,3	9,1	>20	<b>+</b>	150	3,2	>20	>20
<b>SP262</b>	200	1,2	11,3	>20	<b>SP262</b>	200	10,4	>20	>20
<b>0,03</b>	5	0,3	2,3	>20	<b>0,06</b>	5	1,8	2,3	6,5
<b>hm. %</b>	50	0,5	2,6	>20	<b>hm. %</b>	50	1,8	2,4	8,5
<b>VOTsO</b>	100	0,6	3,0	>20	<b>Co</b>	100	1,4	7,3	17,3
<b>+</b>	150	0,9	3,8	>20	<b>+</b>	150	1,5	>20	>20
<b>S622</b>	200	5,7	14,4	>20	<b>S622</b>	200	4,1	>20	>20
<b>0,03</b>	5	0,3	1,9	20,0	<b>0,06</b>	5	1,2	1,7	5,3
<b>hm. %</b>	50	0,4	2,5	>20	<b>hm. %</b>	50	1,2	1,7	6,3
<b>VOTsO</b>	100	0,5	3,1	>20	<b>Co</b>	100	1,0	11,4	>20
<b>+</b>	150	2,9	14,6	>20	<b>+</b>	150	1,4	>20	>20
<b>SP252</b>	200	16,6	>20	>20	<b>SP252</b>	200	5,6	>20	>20

<sup>a</sup> čas, kdy je spotřebováno 10 % původního počtu dvojných vazeb, <sup>b</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebováno 90 % původního počtu dvojných vazeb.

**Tabulka 28 Doplňkové parametry charakterizující vliv tloušťky nanesené vrstvy na rychlost autooxidačních reakcí pro vysokosušinnové a modifikované alkydové pryskyřice vytvrzované sikařivými VOTsO a Co**

	<b>Tloušťka</b> ( $\mu\text{m}$ )	$t_{10\%}^a$ (h)	$t_{50\%}^b$ (h)	$t_{90\%}^c$ (h)		<b>Tloušťka</b> ( $\mu\text{m}$ )	$t_{10\%}^a$ (h)	$t_{50\%}^b$ (h)	$t_{90\%}^c$ (h)
<b>0,06</b>	5	0,4	3,8	>20	<b>0,06</b>	5	0,3	0,9	7,4
<b>hm. %</b>	50	0,6	4,5	>20	<b>hm. %</b>	50	0,3	0,9	9,5
<b>VOTsO</b>	100	0,7	4,0	>20	<b>Co</b>	100	0,4	>20	>20
<b>+</b>	150	1,9	>20	>20	<b>+</b>	150	1,0	>20	>20
<b>TI870</b>	200	7,3	>20	>20	<b>TI870</b>	200	1,0	>20	>20
<b>0,06</b>	5	0,4	3,5	>20	<b>0,06</b>	5	0,5	1,5	5,6
<b>hm. %</b>	50	0,6	3,8	>20	<b>hm. %</b>	50	0,4	3,0	12,9
<b>VOTsO</b>	100	0,7	4,2	>20	<b>Co</b>	100	0,5	>20	>20
<b>+</b>	150	1,9	>20	>20	<b>+</b>	150	0,8	>20	>20
<b>TRI841</b>	200	7,0	>20	>20	<b>TRI841</b>	200	3,3	>20	>20
<b>0,06</b>	5	0,3	2,1	19,6	<b>0,06</b>	5	0,6	1,2	5,8
<b>hm. %</b>	50	0,5	2,6	18,4	<b>hm. %</b>	50	0,6	3,4	12,4
<b>VOTsO</b>	100	0,5	2,7	16,4	<b>Co</b>	100	0,7	18,1	>20
<b>+</b>	150	3,9	>20	>20	<b>+</b>	150	2,4	>20	>20
<b>FP07</b>	200	17,6	>20	>20	<b>FP07</b>	200	8,2	>20	>20
<b>0,03</b>	5	_d	_d	_d	<b>0,06</b>	5	0,5	0,9	5,3
<b>hm. %</b>	50	_d	_d	_d	<b>hm. %</b>	50	0,3	0,8	5,3
<b>VOTsO</b>	100	_d	_d	_d	<b>Co</b>	100	0,9	7,3	>20
<b>+</b>	150	_d	_d	_d	<b>+</b>	150	11,5	>20	>20
<b>SPU15</b>	200	_d	_d	_d	<b>SPU15</b>	200	19,9	>20	>20
<b>0,03</b>	5	0,2	0,7	12,1	<b>0,06</b>	5	4,2	4,8	9,3
<b>hm. %</b>	50	0,2	1,0	16,5	<b>hm. %</b>	50	4,3	5,0	9,3
<b>VOTsO</b>	100	0,4	1,5	>20	<b>Co</b>	100	3,5	4,2	8,2
<b>+</b>	150	0,5	1,8	>20	<b>+</b>	150	3,5	8,0	16,0
<b>SPS15</b>	200	3,8	7,7	>20	<b>SPS15</b>	200	3,5	>20	>20

<sup>a</sup> čas, kdy je spotřebováno 10 % původního počtu dvojných vazeb, <sup>b</sup> čas, kdy je spotřebována právě polovina původního počtu dvojných vazeb, <sup>c</sup> čas, kdy je spotřebováno 90 % původního počtu dvojných vazeb,

<sup>d</sup> z důvodu nedostatečné katalytické aktivity nebylo měření provedeno.



## Oxidovanadium(V) dithiocarbamates as driers for alkyd binders

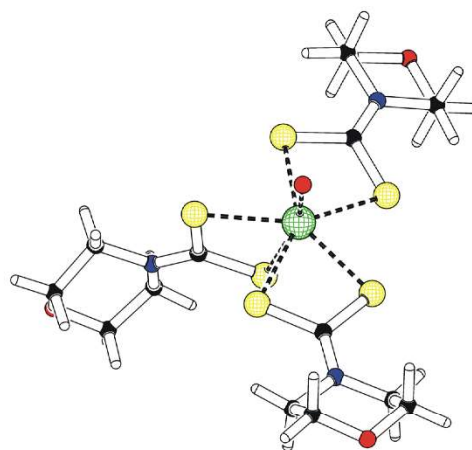
Iva Charamzová, Jaromír Vinklárek, Petr Kalenda, Ivana Císařová, Jan Honzíček

© American Coatings Association 2020

**Abstract** A series of oxidovanadium(V) dithiocarbamates were synthesized by the conventional synthetic procedure and characterized by analytical methods. Structures of two representatives were determined by X-ray diffraction analysis on single crystals. The initial screening of catalytic alkyd drying, performed on a commercial solventborne alkyd resin of medium oil length, revealed a promising activity of oxidovanadium(V) dithiocarbamates, which was further proved on several alkyd formulations including slow-drying high-solid binders. Kinetic behavior of the catalyzed autoxidation process, investigated by time-resolved infrared spectroscopy on a thin alkyd film, was found to be very different from commercial cobalt carboxylates. Appearance of oxidovanadium(IV) species upon the curing process was evidenced by EPR spectroscopy.

**Graphic abstract** Oxidovanadium(V) dithiocarbamates were established as primary driers for solventborne and high-solid alkyd formulations. The kinetic

behavior of the catalyzed autoxidation process, investigated by time-resolved infrared spectroscopy on a thin alkyd film, was found to be different from commercial cobalt carboxylates. Appearance of oxidovanadium(IV) species upon the curing process was evidenced by EPR spectroscopy.



This paper was presented at the 15th Coatings Science International Conference on June 24–29, 2019, in Noordwijk, the Netherlands.

I. Charamzová, P. Kalenda, J. Honzíček (✉)  
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic  
e-mail: jan.honzicek@upce.cz

J. Vinklárek  
Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

I. Císařová  
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030/8, 128 43 Prague 2, Czech Republic

**Keywords** Alkyd, Vanadium, Autoxidation, Air-drying paints, Primary drier

### Introduction

Air-drying paints, including alkyd binders, are widely used for protective and decorative coatings as they fulfill current ecological requirements due to a high content of raw material accessible from renewable sources.<sup>1</sup> At ambient temperature, they exhibit a very slow film formation when not treated by additives. After fast solvent evaporation, the chemical drying proceeds sluggishly as it is based on autoxidation on polyunsaturated fatty acids originating from modifying plant oils.<sup>2</sup> In practice, the drying process

is accelerated by additives known as primary or surface driers. In the case of baking enamels, curing of the alkyd binder is accelerated by elevated temperature.<sup>2,3</sup> Cobalt(II) carboxylates are currently the most common driers used for industrial use and hobby market. This is not only due to a low price and a high catalytic power, but also because they work as “universal primary driers.” Hence, they perform well in a large variety of commercial paint formulations and their combination with secondary and tertiary driers is well established. Although some solvents, pigments, or additives could reduce their drying power, these effects are usually well described and can be avoided. The main drawback of cobalt-based driers is toxicity, which led to evaluation by the European Chemical Agency.<sup>4</sup> Cobalt(II) carboxylates are classified as “CMR2-Reprotoxic,” and ongoing toxicological scrutiny may result in reclassification to carcinogenic, which would restrict their commercial use considerably. Many alternatives of cobalt-based driers have been reported in the literature, but few of them are commercially successful. The cobalt replacement is currently limited to manganese(II) carboxylates (e.g., 2-ethylhexanoate and neodecanoate), their mixtures with nitrogen-containing chelating proligands, and iron(II) bispidine complex (known under the trademark Oxy-Coat).<sup>2</sup> It should be noted that all currently known alternatives exhibit very different drying characteristics from cobalt(II) compounds, which limits their large-scale use.<sup>5,6</sup>

In the last decade, our research group has focused on investigation of the air-drying process and a search for new alternatives of cobalt-based driers. We have described several ferrocene derivatives with improved activity in solventborne formulation<sup>7,8</sup> and iron bispidine compounds with improved solubility in nonpolar solvents.<sup>9,10</sup> Nevertheless, our main aim involves the application of vanadium compounds. We have scrutinized a large number of oxidovanadium(IV) compounds, but only a few of them exhibit satisfactory drying activity, usually due to a low solubility in paint formulations. So far, promising activity has been observed only for oxidovanadium(IV) acetylacetonates,<sup>11–13</sup> 2-ethylhexanoate,<sup>14</sup> and species bearing Geodken’s macrocycle.<sup>15</sup>

This study is focused on vanadium compounds bearing dithiocarbamate ligands. These compounds were chosen mainly due to a simple modification of the ligand periphery, which is beneficial for a tuning of physical–chemical properties. Furthermore, a variety of ligand precursors are readily accessible from secondary amines and carbon disulfide.<sup>16</sup>

## Experimental section

### Materials and chemicals

The starting materials were delivered by Acros Organics (oxidovanadium sulfate— $\text{VO}(\text{SO}_4)_x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \approx 5$ ; carbon disulfide), Fisher (sodium diethyldithiocarbamate

trihydrate), Penta (sodium hydroxide), and Merck (hydrogen peroxide; dibutylamine; dihexylamine; morpholine). All compounds were used as obtained without further purification. Solvents (dichloromethane, water, hexane, methanol, diethyl ether) were purified and deoxygenated before use by standard methods.<sup>17</sup> The synthetic procedures were performed under inert atmosphere of nitrogen using conventional Schlenk line techniques.

Alkyd resins CHS-ALKYD S 471 X 60 (**S471**; OL = 47%, AV = 6 mg KOH/g, nonvolatile content = 59.6%), CHS-ALKYD S 622 N 60 (**S622**; OL = 62%, AV = 7 mg KOH/g, nonvolatile content = 58.4%), CHS-ALKYD TI 870 (**TI870**; OL = 87%, AV = 8 mg KOH/g, nonvolatile content = 98.6%), and CHS-ALKYD TRI 841 (**TRI841**; OL = 84%, AV = 10 mg KOH/g, nonvolatile content = 97.6%) were supplied by Spolchemie. Cobalt(II) 2-ethylhexanoate (**Co**; 65 wt% in mineral spirits, Sigma-Aldrich) was used as a standard drier.

We note that all metal concentrations are given in wt% based on dry matter of alkyd binder.

### Synthesis of $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ (**VO-dtc-1**)

The compound was synthesized according to a procedure described elsewhere.<sup>18</sup> A solution of oxidovanadium sulfate (100.0 g, 0.395 mol) in deoxygenated water (350 mL) was treated by hydrogen peroxide (30 wt% solution, 80 mL), while the color changed from blue to green and red to brown. This solution was added dropwise to sodium diethyldithiocarbamate trihydrate (267.1 g, 1.185 mol) dissolved in deoxygenated water (350 mL). Fine brown powder started to precipitate during the addition, and the reaction mixture was stirred until all oxidized oxidovanadium sulfate was added. The precipitate that appeared was separated by decantation, washed with deoxygenated water ( $3 \times 100$  mL), and vacuum-dried. The crude product was recrystallized from a mixture of dichloromethane/hexane to provide the final product as a red powder. Yield: 90.59 g (0.177 mol, 44.8%). Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2\text{V})$ : C, 30.30; H, 6.36; N, 8.83; S, 40.44. Found: C, 30.62; H, 6.25; N, 8.49; S, 40.03. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2978w, 2932w, 2870w, 1512 s, 1484 s, 1454 s, 1427 s, 1376w, 1354 s, 1298w, 1268 s, 1209 s, 1142 s, 1093 m, 1071 s, 1002 m, 985 s, 947 s, 914 m, 846 m, 778 m, 573w, 491w. Single crystals of **VO-dtc-1** suitable for X-ray diffraction analysis were prepared by a careful overlaying of dichloromethane solution with hexane.

### Synthesis of $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3]$ (**VO-dtc-2**)

A mixture of sodium hydroxide (47.4 g, 1.185 mol) and dibutylamine (201.5 mL, 1.185 mol) in methanol (200 mL) was cooled to 0°C and stirred for 20 min.

The mixture was treated dropwise with carbon disulfide (71.6 mL, 1.185 mol) and stirred for 10 min at 0°C and then for 16 h at ambient temperature. Resulting light yellow–orange dispersion of  $[\text{Na}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)]$  was cooled to 0°C and treated with an oxidized solution of oxidovanadium sulfate (100.0 g, 0.395 mol), which was prepared as described for **VO-dtc-1**. Yellow powder slowly precipitated and turned to brown. The precipitate was separated by decantation, washed with deoxygenated water ( $3 \times 100$  mL), and vacuum-dried. The crude product was recrystallized from mixtures of dichloromethane/hexane and diethyl ether/hexane to provide the final product as an orange powder. Yield: 103.4 g (0.152 mol, 38.5%). Anal. Calcd. for ( $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OS}_6\text{V}$ ): C, 44.76; H, 8.45; N, 6.52; S, 29.87. Found: C, 44.24; H, 8.58; N, 6.82; S, 29.55. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956 m, 2929w, 2870w, 1495 s, 1464w, 1453 m, 1423 m, 1368 m, 1307 m, 1289 m, 1260w, 1251w, 1222 m, 1189w, 1155 m, 1111w, 1096w, 1014w, 984 m, 949 s, 911w, 798w, 782w, 732 m, 603w, 528w, 442w, 426w.

#### Synthesis of $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CNHex}_2)_3]$ (**VO-dtc-3**)

The reaction was carried out as described for **VO-dtc-2**, but with dihexylamine (276.3 mL, 1.185 mol). The crude product was washed with methanol ( $3 \times 100$  mL), recrystallized from a mixture of diethyl ether/hexane, and vacuum-dried to give the final product as a yellow powder. Yield: 102.2 g (0.174 mol, 44.0%). Anal. Calcd. for ( $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{OS}_6\text{V}$ ): C, 53.23; H, 9.68; N, 5.17; S, 23.68. Found: C, 53.48; H, 9.75; N, 5.42; S, 23.24. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2957w, 2927 m, 2870w, 2855w, 1500 s, 1488 s, 1459w, 1448w, 1430 m, 1422 m, 1368w, 1296w, 1256 m, 1236w, 1220w, 1194 m, 1175w, 1148w, 1119w, 1102w, 1026w, 987 m, 950 s, 883w, 793w, 759w, 744w, 726w, 620w, 544w, 465w.

#### Synthesis of $[\text{VO}(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_3]$ (**VO-dtc-4**)

The reaction was carried out as described for **VO-dtc-2**, but with morpholine (103.7 mL, 1.185 mol). The crude product was washed with methanol ( $3 \times 100$  mL), recrystallized from a mixture of dichloromethane/hexane, and vacuum-dried to give the final product as a red–orange powder. Yield: 105.0 g (0.190 mol, 48.0%). Anal. Calcd. for ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_6\text{V}$ ): C, 27.84; H, 4.67; N, 8.12; S, 37.17. Found: C, 27.66; H, 4.78; N, 8.30; S, 36.99. IR (ATR-C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2981w, 2972w, 3921w, 2901w, 2890w, 2857w, 2848w, 1504 m, 1477 m, 1457w, 1442 m, 1435 m, 1420 m, 1387w, 1355w, 1325w, 1296w, 1262 m, 1238 s, 1225 s, 1188w, 1171w, 1104 s, 1063w, 1023 s, 1009 m, 999 m, 983 m, 951 s, 880w, 872w, 827w, 627w, 549 m, 444w, 419w, 412w. Single crystals of **VO-dtc-4**• $0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suitable for X-ray diffraction analysis

were prepared by a careful overlaying of dichloromethane solution with hexane.

#### Preparation of test coatings

The performance of driers was tested as follows. The given oxidovanadium compound was dissolved in a mixture of DMSO (70  $\mu\text{L}$ ) and 3-methoxybutanol (30  $\mu\text{L}$ ). The solution was treated with alkyd resin (5 g), homogenized for 2 min, and sonicated by ultrasound for 3 min. In the case of high-solid binders (**TI870** and **TRI8741**), the formulation was diluted with deaeromatized white spirit to 90 wt% of solid content in order to reduce viscosity.

#### Drying time measurements

The freshly prepared formulations were cast on glass strips ( $305 \times 25 \times 2$  mm<sup>3</sup>) using a frame applicator of 76  $\mu\text{m}$  gap, and drying times were estimated using B. K. Drying Time Recorder BK3 (TOC, Germany) according to ASTM D5895.<sup>19</sup> All tests were performed under standard laboratory conditions ( $T = 23^\circ\text{C}$ , relative humidity = 50%). Hemispherical ended needle ( $D = 1$  mm) was placed at the beginning of the wet film in horizontal position to straight-line recorder. The needles, fixed in adjustable mechanism, were equipped with a 5 g weight each and pulled over the paint layer within 24 h. Resulting path formed during drying of the alkyd layer was used for the determination of set-to-touch time ( $\tau_1$ ), tack-free time ( $\tau_2$ ), dry-hard time ( $\tau_3$ ), and dry-through time ( $\tau_4$ ).<sup>19</sup>

#### Relative hardness measurements

The appearance and relative hardness were evaluated on glass plates ( $200 \times 100 \times 4$  mm<sup>3</sup>). The formulations were cast using frame applicators of 150  $\mu\text{m}$  gap (**S471** and **S622**) or 90  $\mu\text{m}$  gap (**TI870** and **TRI8741**) and stored for 48 h in horizontal position and then in vertical position. The appearance was evaluated 5 days after application. Film hardness was measured using a Persoz pendulum hardness tester (Elcometer, UK) in conformity with ISO 1522 within 100 days.<sup>20</sup> The measurements of the film hardness were taken under standard laboratory conditions ( $T = 23^\circ\text{C}$ , relative humidity = 50%).

#### Infrared spectroscopy

Infrared spectra were collected on FTIR spectrometer Nicolet iS50 (No. of scans 32, data spacing  $0.5$   $\text{cm}^{-1}$ ) in the range of  $4000$ – $500$   $\text{cm}^{-1}$  using built-in all-reflective diamond ATR. Samples of formulations were spread over the ATR crystal using a film applicator with 25  $\mu\text{m}$  gap. Wet thickness of the coating was 5  $\mu\text{m}$  as



the ATR crystal was embedded 20  $\mu\text{m}$  above a plate, on which the film applicator abutted. The spectra were registered every 5 min for 20 h. The collected series of the spectra were integrated using fixed two-point baseline in the bounds 3025–2990  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_s(\text{cis-CH}=\text{CH})$ , isolated double bond]. Rate coefficient ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) was obtained from logarithmic plot of integrated area of the band as the steepest slope.

### EPR spectroscopy

EPR spectra were measured on Miniscope MS 300 spectrometer in microwave X-band ( $\sim 9.5$  GHz). The measurements were taken on tested films prepared by the aforementioned standard procedure and cured for 100 days at room temperature. Samples were scratched of glass plates, and measurements were taken in quartz tubes (ID = 5 mm) at 293 K. The obtained EPR spectra were computer simulated using EPR simulation software SimFonia version 1.2 (Bruker). A second-order perturbation theory was used for description of the interaction between electronic spin and nuclear spin of vanadium. Anisotropic line widths and mixed Lorentzian/Gaussian line shapes were used for the simulations.

### X-ray crystallography

Crystallographic data were collected either on Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with Bruker APEX-II CCD detector by monochromatized MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) (**VO-dtc-1**) or on Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 by  $\mu\text{S}$  micro-focus sealed tube MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) (**VO-dtc-4**). The structures were solved by direct methods (XP)<sup>21</sup> and refined by full matrix least squares based on  $F^2$  (SHELXL2018).<sup>22</sup> The hydrogen atoms on carbon were fixed into idealized positions (riding model) and assigned temperature factors either  $H_{\text{iso}}(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{pivot atom})$ , or  $H_{\text{iso}}(H) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{pivot atom})$  for methyl moiety. The crystal of **VO-dtc-1** was refined as pseudo-merohedral twin, with twin matrix:  $-1\ 0\ 0; 0\ -1\ 0; 0\ 0\ 1$ ; and ratio between two components 0.709:0.291. Crystal of **VO-dtc-4** exhibited the influence of real structure since residual peaks on final difference maps suggested the disorder

of one of the morpholine cycles. Since only few second positions of atoms could be discerned, the disorder was left unresolved. CCDC 1941569–1941570 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

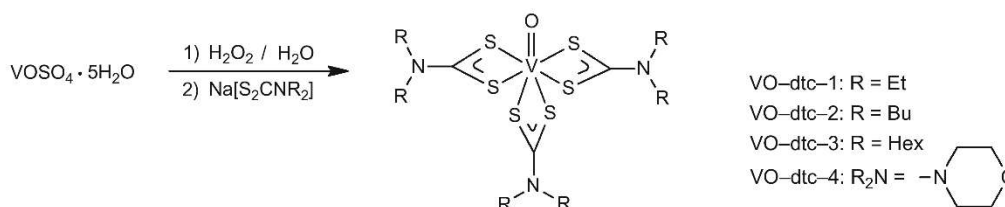
## Results and discussion

### Synthesis and characterization

Our initial attempt to extend the family of primary driers was focused on oxidovanadium(IV) dithiocarbamates [ $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ]. Several species of this type were successfully synthesized by reaction of oxidovanadium(IV) sulfate with sodium dithiocarbamates,<sup>23</sup> but their application in real paint formulations is questionable owing to their low air stability even though our preliminary tests on alkyd coatings revealed promising activity.

Therefore, our attention moved to oxidovanadium(V) analogues bearing three dithiocarbamate ligands. The species of the general formula [ $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ ] were synthesized according to the literature procedure (Scheme 1).<sup>18</sup> The protocol starts from an aqueous solution of oxidovanadium(IV) sulfate, which is oxidized in situ by hydrogen peroxide. Subsequent reaction with sodium dithiocarbamates gives desired products. All compounds, under the study, were purified by recrystallization and characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy. Structure of the two derivatives, **VO-dtc-1** and **VO-dtc-4**, were determined by a single-crystal X-ray diffraction analysis. Their molecular structures are given in Fig. 1, and parameters describing the coordination sphere of vanadium atom are listed in Table 1.

In both complexes, coordination sphere of vanadium atom forms a distorted pentagonal bipyramid with oxygen atom O1 and sulfur atom S6 in axial positions. The equatorial plane is occupied with sulfur atoms S1–S5. The largest distortion from regular pentagonal bipyramid is caused by the deflection of sulfur atom S6 from axial position, which results in a low value of the bond angle O1–V1–S6 [**VO-dtc-1**: 166.22(15)°; **VO-dtc-4**: 164.67(6)/164.80(7)°]. The bond distances between vanadium atom and equatorial sulfur atoms (S1–S5)



**Scheme 1:** Synthesis of oxidovanadium(V) dithiocarbamates

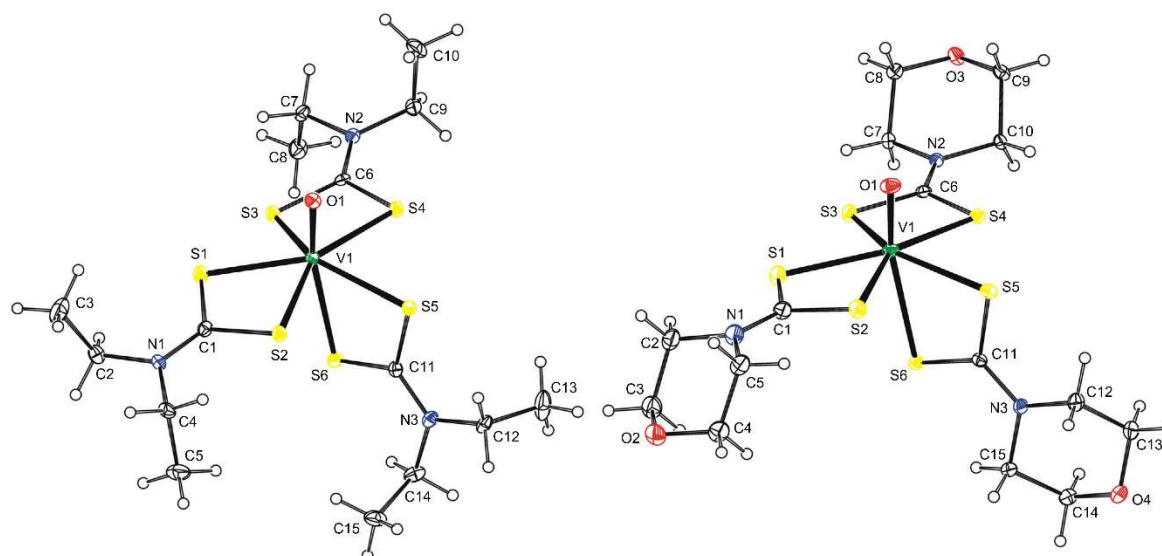


Fig. 1: ORTEP drawing and atom numbering of VO-dtc-1 (left) and VO-dtc-4 (right). Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level (Color figure online)

Table 1: Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) determined by X-ray analysis

	VO-dtc-1	VO-dtc-4 (A) <sup>a</sup>	VO-dtc-4 (B) <sup>b</sup>
V1–O1	1.600(3)	1.5946(16)	1.6000(19)
V1–S1	2.4639(16)	2.4839(6)	2.4729(8)
V1–S2	2.5031(18)	2.4683(7)	2.4870(7)
V1–S3	2.4652(16)	2.4742(6)	2.4711(7)
V1–S4	2.4865(17)	2.4582(7)	2.4829(7)
V1–S5	2.5034(15)	2.4873(6)	2.4858(7)
V1–S6	2.6187(15)	2.6543(7)	2.6232(7)
O1–V–S1	97.95(15)	97.64(6)	101.77(7)
O1–V–S2	94.49(13)	93.19(6)	91.39(7)
O1–V–S3	103.35(14)	102.09(6)	99.32(7)
O1–V–S4	89.76(13)	93.12(6)	92.92(7)
O1–V–S5	97.34(14)	95.70(6)	95.79(7)
O1–V–S6	166.22(15)	164.67(6)	164.80(7)

<sup>a</sup>Crystallographically independent molecule A in the unit cell of VO-dtc-4•0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup>Crystallographically independent molecule B in the unit cell of VO-dtc-4•0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

vary within a narrow range of 2.4582(7)–2.5034(15) Å. The bond length V1–S6 is considerably longer [VO-dtc-1: 2.6187(15) Å; VO-dtc-4: 2.6543(7)/2.6232(7) Å] due to the *trans*-effect of the oxygen atom. We note that all dithiocarbamate ligands are  $\kappa^2$ -bonded as the difference between V–S distances of each ligand does not exceed 0.1670(7) Å.

### Drying performance

Catalytic activity of the synthesized compounds was tested on two solventborne alkyd resins (**S471** and **S622**) and two high-solid binders (**TI870** and **TRI841**) in the metal concentration range of 0.06–0.005 wt% in dry matter content. The initial screening was performed on the resin of medium oil length modified with soybean oil (**S471**), which was chosen due to excellent performance in system cured by cobalt(II) 2-ethyl ethanoate (**Co**) and a low tendency to form surface defects.

The examined oxidovanadium(V) compounds exhibit satisfactory activity in **S471** at a concentration range of 0.06–0.01 wt% (Table 2). Shortest dry-hard time ( $\tau_4$ ) was observed for derivative **VO-dtc-4** at concentration 0.06 wt% (3.7 h), but even at 0.01 wt%, the value of  $\tau_4$  was considerably lower than in the case of the formulations treated with commercial **Co**. This phenomenon was due to a better through drying, and it was further observed for the other vanadium-based driers under the study. For the evaluation of drier performance on the surface, the dry-hard time ( $\tau_3$ ) seemed to be more valuable. Based on this parameter, surface drying of **VO-dtc-4** at 0.01 wt% was comparable to **Co** at optimal concentration (0.03 wt%). The films of **S471** cured by vanadium-based driers showed a high relative hardness, estimated according to Persoz protocol, already ten days after application (17.5–37.6%). The final relative hardness, measured after 100 days of curing, varied between 40.4 and 62.4%. We note that the deterioration of drying activity was observed at a concentration of 0.005 wt%.

**Table 2: Drying times and relative hardness for test coatings of alkyd binder S471**

Drier	Metal content (wt%)	$\tau_2^a$ (h)	$\tau_3^b$ (h)	$\tau_4^c$ (h)	$H_{rel,10d}^d$ (%)	$H_{rel,100d}^e$ (%)
<b>VO-dtc-1</b>	0.06	5.0	7.5	8.5	25.9	50.1
	0.03	4.6	7.4	8.7	25.2	48.1
	0.01	6.9	7.7	> 24	24.1	43.3
<b>VO-dtc-2</b>	0.06	3.2	5.4	16.7	24.3	51.4
	0.03	3.9	4.4	7.9	28.5	53.8
	0.01	4.6	7.4	10.2	25.7	42.9
<b>VO-dtc-3</b>	0.06	3.0	5.4	10.8	17.5	47.1
	0.03	2.8	4.6	7.2	27.2	53.2
	0.01	4.7	6.2	9.5	19.8	40.4
<b>VO-dtc-4</b>	0.06	1.2	1.7	3.7	29.3	51.2
	0.03	1.4	2.2	4.6	33.4	58.6
	0.01	3.2	4.9	7.4	37.6	62.4
<b>Co<sup>f</sup></b>	0.06	0.5	9.4	20.4	25.8	40.4
	0.03	1.6	4.3	17.4	31.4	40.2
	0.01	14.1	18.4	20.9	30.8	38.6

<sup>a</sup>Tack-free time<sup>b</sup>Dry-hard time<sup>c</sup>Dry-through (total dry) time<sup>d</sup>Relative hardness measured after 10 days of drying<sup>e</sup>Final relative hardness<sup>f</sup>Data reported elsewhere<sup>13</sup>**Table 3: Drying performance VO-dtc-2 in test coatings of various alkyd binders and its comparison with Co**

Drier	Binder	Metal content (wt%)	$\tau_1^a$ (h)	$\tau_2^b$ (h)	$\tau_3^b$ (h)	$\tau_4^b$ (h)	$H_{rel,10d}^b$ (%)	$H_{rel,100d}^b$ (%)
<b>VO-dtc-2</b>	<b>S622</b>	0.06	–	4.0	5.9	8.2	22.0	48.4
		0.03	–	2.8	6.9	14.3	15.8	39.6
<b>Co</b>	<b>S622</b>	0.06	–	3.1	16.2	20.5	24.7	29.7
		0.03	–	1.1	7.5	9.7	21.1	26.4
<b>VO-dtc-2</b>	<b>T1870</b>	0.06	6.2	8.9	11.5	17.1	4.4	23.3
		0.03	8.3	12.8	17.9	> 24	4.8	21.4
<b>Co<sup>c</sup></b>	<b>T1870</b>	0.06	1.0	6.6 <sup>d</sup>	>24	> 24	14.4	26.9
		0.03	1.7	5.4 <sup>d</sup>	12.9	> 24	12.7	23.3
<b>VO-dtc-2</b>	<b>TRI841</b>	0.06	6.9	9.2	19.6	20.6	4.4	17.7
		0.03	7.6	11.3	>24	> 24	5.4	19.7
<b>Co</b>	<b>TRI841</b>	0.06	0.9	4.9 <sup>d</sup>	14.0	> 24	11.7	24.9
		0.03	1.6	5.4 <sup>d</sup>	10.9	> 24	9.7	21.1

<sup>a</sup>Set-to-touch time<sup>b</sup>For definition, see footnote in Table 2<sup>c</sup>Data reported elsewhere<sup>5</sup><sup>d</sup>Needle tears the polymeric skin instead of leaving the groove and revealing the glass substrate with straight edges

The optimal performance of the driers **VO-dtc-1–VO-dtc-4** is observed at a concentration of 0.03 wt%, as total dry time ( $\tau_4$ ) does not exceed 9 h. The substitution on dithiocarbamate ligand has a minor effect on the activity. Therefore, only one derivative was selected for mechanical tests on slower-drying alkyds and detailed investigation of autoxidation

kinetics. Due to high solubility in organic solvents, butyl derivative **VO-dtc-2** was chosen for these tests even though derivative **VO-dtc-4** showed a better overall performance in formulations of **S471**. We note that hexyl derivative **VO-dtc-3** exhibited even higher solubility than **VO-dtc-2**, but it was excluded from further examination mainly due to a tedious purifica-

tion process, which would not allow a future larger-scale synthesis.

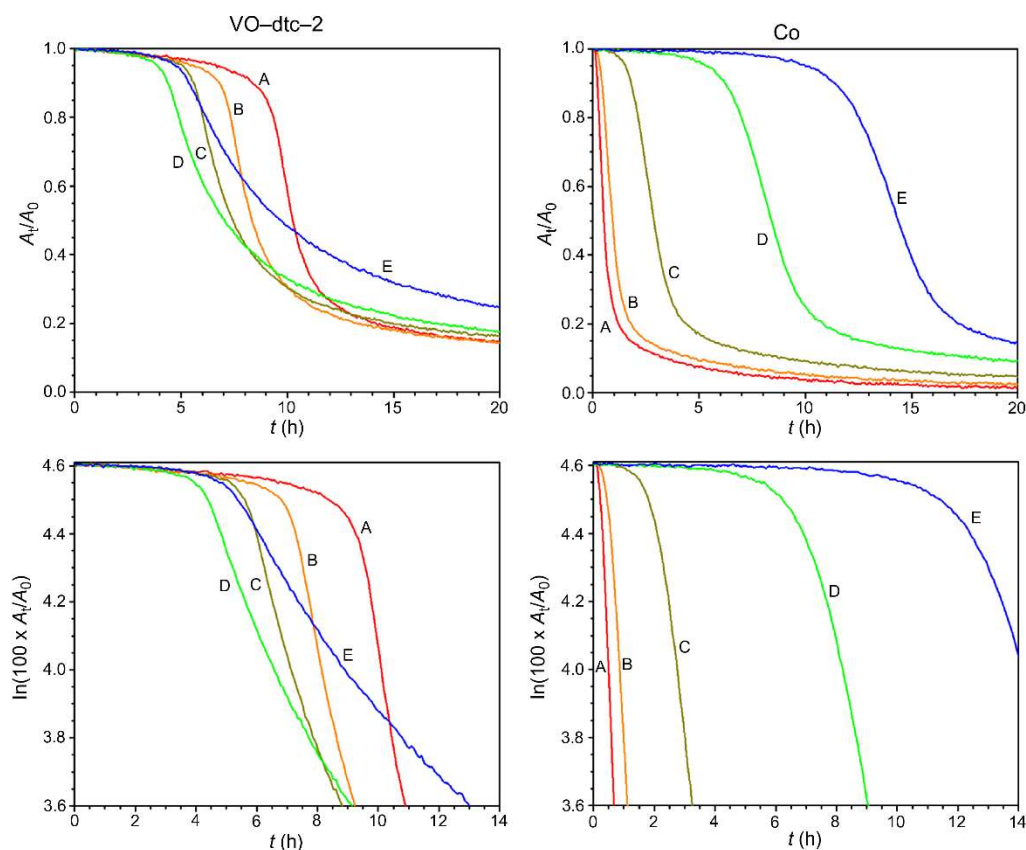
The tests on alkyd resin of long oil length **S622** and high-solid binders **TI870** and **TR1841** revealed a good performance of the compound **VO-dtc-2** (Table 3). At a concentration of 0.06 wt%, the dry-hard times ( $\tau_3$ ) near the values were obtained for **Co** at optimal concentration (0.03 wt%). Although the dosage was higher than in the case of **Co**, the 76- $\mu\text{m}$  coatings were faster through-dried as evident from shorter total dry times ( $\tau_4$ ). This property is of particular importance for high-solid binders since  $\tau_4$  of coatings treated with **Co** usually exceeds 24 h.

### Kinetics of the autoxidation

Chemical curing of alkyd formulations **VO-dtc-2/S471** and **Co/S471** in the concentration range of 0.1–0.005 wt% was investigated by time-resolved infrared spectroscopy using ATR sampling technique. This ex-

perimental technique follows peroxidation of the unsaturated fatty acid chains, which is the first step of the alkyd resins autoxidation. Kinetics of the peroxidation usually reflect a catalytic power of the given catalyst, but a simple correlation is not available as such a reaction step is noncrosslinking.<sup>5,6,24</sup> Our measurements were taken on 5- $\mu\text{m}$  coatings of the freshly prepared formulations. The use of thin films enables elimination of the effect of air–oxygen diffusion and follows solely the catalytic power of the given catalyst.<sup>5</sup>

Rate of the peroxidation step was followed through development of C–H stretching band at  $3008\text{ cm}^{-1}$  attributed to isolated *cis*-double bonds,  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ , which reflects consumption of the reactive substrate (Fig. 2). The obtained data were processed according to a protocol described in detail elsewhere.<sup>5</sup> Briefly, the peroxidation in a liquid model system saturated with air–oxygen is considered as a pseudo-first order reaction and our previous experiments revealed a very similar behavior in paint formulations, but only in thin



**Fig. 2:** Development of  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$  in time for VO-dtc/S471 (left plots) and Co/S471 (right plots) in linear (upper plots) and logarithmic scale (lower plots). Metal concentrations: 0.1 wt% (A red line), 0.06 wt% (B orange line), 0.03 wt% (C dark yellow line), 0.01 wt% (D green line), 0.005 wt% (E blue line)

**Table 4: Kinetic parameters of the peroxidation process for formulations of VO-dtc-2/S471 and Co/S471**

Drier	Metal content (wt%)	$k_{\max}^a$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{ind}}^b$ (h)	$t_{1/2}^c$ (h)
<b>VO-dtc-2</b>	0.1	0.61	9.2	10.2
	0.06	0.48	7.0	8.3
	0.03	0.39	5.5	7.4
	0.01	0.26	4.2	7.1
	0.005	0.16	4.9	9.8
<b>Co</b>	0.1	2.18	0.2	0.5
	0.06	1.55	0.5	0.9
	0.03	0.81	2.0	2.9
	0.01	0.45	6.9	8.4
	0.005	0.38	12.6	14.5

<sup>a</sup> $k_{\max}$  is maximal peroxidation rate constant estimated from linear part of the logarithmic plots in Fig. 2

<sup>b</sup> $t_{\text{ind}}$  is induction time of the peroxidation

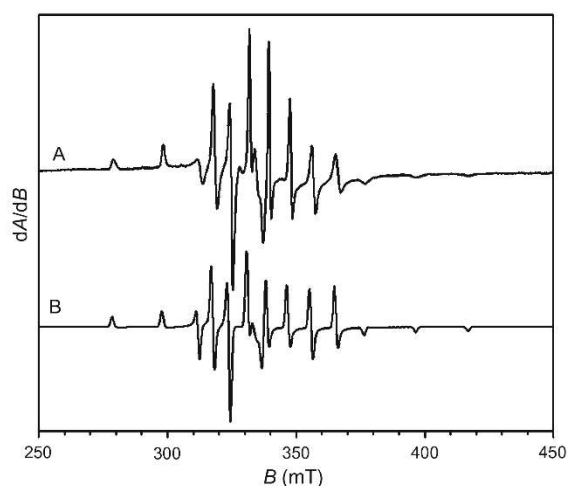
<sup>c</sup> $t_{1/2}$  is half-life of the peroxidation

layers and only until about 50% conversion. The use of the thin film of alkyd formulation is crucial for kinetic measurements as it enables sufficient supply of air-oxygen. The deceleration of the process at higher conversions is caused by the solidification of the paint system.

Rate coefficients ( $k_{\max}$ ) and induction times ( $t_{\text{ind}}$ ), obtained from linear parts of logarithmic plots shown in Fig. 2, are listed in Table 4 together with half-lives of the peroxidation reaction ( $t_{1/2}$ ). In the case of **VO-dtc-2/S471**, the value of  $k_{\max}$  rises with rising metal concentration up to  $0.61 \text{ h}^{-1}$  at 0.1 wt%. Induction time ( $t_{\text{ind}}$ ) is also concentration dependent. In the concentration range of 0.1–0.01 wt%, it drops with decreasing metal concentration up to 4.2 h at 0.01 wt%. Such “inverse concentration dependence” is rather unusual and it is probably responsible for the overdose effect evidenced by mechanical tests on formulations with high metal concentrations (c.f.,  $\tau_3$  and  $\tau_4$  in Table 2 for **VO-dtc-2/S471** at 0.06 and 0.03 wt%).

The cobalt-based drier (**Co**) gives considerably higher values of  $k_{\max}$  than **VO-dtc-2/S471** at the same concentration, which clarifies the pure through drying of the coatings treated with **Co** documented by mechanical tests (see  $\tau_4$  in Table 2). The surface drying of the coatings is strongly influenced here by induction times. At high metal concentrations, the coatings show very short tack-free times (see  $\tau_2$  in Table 2). The deterioration of the drying activity, observed at low metal concentrations, is due to a very long  $t_{\text{ind}}$  even though the rate coefficient remains enough high even at 0.005 wt%.

We note that kinetic experiments presented here do not involve a role of oxygen diffusion on the curing of thick coatings (wet thickness  $> \sim 100 \mu\text{m}$ ). They approach performance of the driers on surface of the thicker films, but do not cover processes responsible for skinning or pure through drying.



**Fig. 3: EPR spectrum of alkyd film cured with VO-dtc-2 (A) and its computer simulation (B)**



**Scheme 2: Vanadium-catalyzed decomposition of hydroperoxides**

#### Mechanism of the catalytic action

Autoxidation of alkyd resins is a complex chemical process involving three important steps: “peroxidation,” “peroxide decomposition,” and “crosslinking reactions.” The main role of primary driers is the decomposition of kinetically stable hydroperoxides appearing upon oxidation of unsaturated lipid chains. Three-dimensional polymeric network is then formed

through the addition of radicals on double bonds and through radical recombination reactions.<sup>2</sup> The catalytic properties of vanadium-based driers can be clarified by Haber–Weiss mechanism involving  $V^{IV}/V^V$  redox system (Scheme 2).

A postulated vanadium(IV) species, involved in the catalytic cycle, has uncompensated electron spin and therefore should be followed by EPR spectroscopy. Our experiment revealed its appearance in alkyd films cured with the compounds **VO-dtc-1–VO-dtc-4**. The EPR spectra of the cured films are rhombic symmetric with parameters independent of a used drier/alkyd combination ( $A_{\parallel} = 197.8 \times 10^{-4}$  T,  $A_{\perp} = 76.2 \times 10^{-4}$  T,  $g_{\parallel} = 1.934$ ,  $g_{\perp} = 1.980$ ). One representative spectrum is given in Fig. 3. A high calculated value of  $A_{\text{iso}}$  ( $116.7 \times 10^{-4}$  T) suggests a dissociation of dithiocarbamate ligands and appearance of putative active species with five oxygen donor atoms and  $C_{4v}$  molecular symmetry. The vanadium compounds under the study probably serve as precursors of the catalytically active species that is generated upon reaction with the alkyd binder. Although the active species seems to be the same as previously reported for oxidovanadium(IV) acetylacetonates<sup>13</sup> and 2-ethylhexanoate,<sup>14</sup> the catalytic activity of each precatalyst differs considerably due to variations of their physical–chemical properties, such as long-term stability in the air atmosphere, solubility, and miscibility with alkyd resin formulations.

## Conclusions

In summary, this study reports the first example of primary driers based on oxidovanadium(V) compounds. Four complexes bearing dithiocarbamate ligands were synthesized by a protocol that enables a simple extension to the multigram scale. Furthermore, the prepared species are more stable than oxovanadium(IV) analogues bearing two dithiocarbamate ligands. The identity of prepared compounds was confirmed by spectroscopic methods and by X-ray diffraction analysis. Their high catalytic activity in solventborne formulations of alkyd resins was evidenced by standard mechanical tests. Butyl derivative **VO-dtc-2** shows a good solubility in organic solvents, which is an important feature for application in the paint industry. This derivative was found to be active in slow-drying high-solid binders.

Kinetic experiments, performed on **VO-dtc-2**, revealed an inverse effect of metal concentration on induction time of the peroxidation step, which could be related to a slow generation of catalytically active species and rather retardant properties of the precatalysts before the catalytic cycle involving the  $V^{IV}/V^V$  redox system was established. The assumption that here reported oxidovanadium(V) dithiocarbamates perform as precatalysts was supported by EPR spectroscopic measurements. They revealed appearance of

the vanadium(IV) species without dithiocarbamate ligands in their coordination sphere in the cured alkyd films. We note that tested species may also serve as antifungal agents due to the presence of biologically active dithiocarbamate ligands. This feature is beyond the scope of this study and will be the subject of our future investigation.

**Acknowledgments** The authors would like to thank the Technology Agency of the Czech Republic (Project Nos. TG02010058, GAMA02/008) for financial support.

## References

- Hofland, A., “Alkyd Resins: From Down and Out to Alive and Kicking.” *Prog. Org. Coat.*, **73** (4) 274–282 (2012)
- Honzíček, J., “Curing of Air-Drying Paints: A Critical Review.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58** (28) 12485–12505 (2019)
- van Gorkum, R., Bouwman, E., “The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalysed by Metal Complexes.” *Coord. Chem. Rev.*, **249** 1709–1728 (2005)
- Leysens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F., Maes, L., “Cobalt Toxicity in Humans—A Review of The Potential Sources and Systemic Health Effects.” *Toxicology*, **387** 43–56 (2017)
- Charamzová, I., Vinklárček, J., Honzík, J., “Effect of Primary Driers on Oxidative Drying of High-Solid Alkyd Binder: Investigation of Thickness Effects by Mechanical Tests and Infrared Spectroscopy.” *Prog. Org. Coat.*, **125** 177–185 (2018)
- Gezici-Koc, Ö., Thomas, CAAM, Michel, MEB, Erich, SJF, Huinink, HP, Flapper, J., Duivenvoorde, FL, van der Ven, LGJ, Adan, OCG, “In-Depth Study of Drying Solvent-Borne Alkyd Coatings in Presence of Mn- and Fe-Based Catalysts as Cobalt Alternatives.” *Mater. Today Commun.*, **7** 22–31 (2016)
- Erben, M., Veselý, D., Vinklárček, J., Honzík, J., “Acyloxy-Substituted Ferrocenes as Driers for Solvent-Borne Alkyd Paints.” *J. Mol. Catal. A Chem.*, **353–354** 13–21 (2012)
- Honzík, J., Vinklárček, J., “Chemical Curing of Alkyd Resin Catalyzed by Benzoylferrocene: Performance, Kinetics, and Thickness Effects.” *J. Appl. Polym. Sci.*, **135** (16) 46184 (2018)
- Křížan, M., Vinklárček, J., Erben, M., Čísařová, I., Honzík, J., “Autoxidation of Alkyd Resins Catalyzed by Iron(II) Bispidine Complex: Drying Performance and In-Depth Infrared Study.” *Prog. Org. Coat.*, **111** 361–370 (2017)
- Křížan, M., Vinklárček, J., Erben, M., Růžičková, Z., Honzík, J., “Iron(II) Complex with Modified Bispidine Ligand: Synthesis and Catalytic Alkyd Drying.” *Inorg. Chim. Acta*, **486** 636–641 (2019)
- Preininger, O., Vinklárček, J., Honzík, J., Mikysek, T., Erben, M., “A Promising Drying Activity of Environmentally Friendly Oxovanadium(IV) Complexes in Air-Drying Paints.” *Prog. Org. Coat.*, **88** 191–198 (2015)
- Preininger, O., Charamzová, I., Vinklárček, J., Čísařová, I., Honzík, J., “Oxovanadium(IV) Complexes Bearing Substituted Pentane-2,4-Dionate Ligands: Synthesis, Structure and Drying Activity in Solvent-Borne Alkyd Paints.” *Inorg. Chim. Acta*, **462** 16–22 (2017)

13. Charamzová, I, Machálková, A, Vinklárek, J, Císařová, I, Honzíček, J, "Benzyl Substituted Oxovanadium(IV) Pentane-2,4-Dionates: Synthesis, Structure and Drying Properties." *Inorg. Chim. Acta*, **492** 243–248 (2019)
14. Preininger, O, Honzíček, J, Kalenda, P, Vinklárek, J, "Drying Activity of Oxovanadium(IV) 2-Ethylhexanoate in Solvent-Borne Alkyd Paints." *J. Coat. Technol. Res.*, **13** (3) 479–487 (2016)
15. Charamzová, I, Vinklárek, J, Kalenda, P, Honzíček, J, "Application of Oxovanadium Complex Stabilized by *N,N,N,N*-Chelating Ligand in Air-Drying Paints." *Coatings*, **8** (6) 204 (2018)
16. Klöpping, HL, van der Kerk, GJM, "Investigations on Organic Fungicides: IV. Chemical Constitution and Fungistatic Activity of Dithiocarbamates, Thiuram Sulphides and Structurally Related Compounds." *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70** (10) 917–939 (1951)
17. Armarego, WLF, Perin, DD, *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth Heinemann, Oxford (1996)
18. Casey, AT, Mackey, DJ, Martin, RL, White, AH, "N,N-Dialkyldithiocarbamate Complexes of Niobium(V), Vanadium(V), Molybdenum(V), Molybdenum(VI), and Rhenium(V)." *Aust. J. Chem.*, **25** (3) 477–492 (1972)
19. ASTM D5895-03, *Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders*. ASTM International, West Conshohocken (2003)
20. ISO 1522:2006, *Paints and Varnishes—Pendulum Damping Test*. International Organization for Standardization, Geneva (2006)
21. Sheldrick, GM, "SHELXT—Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination." *Acta Crystallogr. Sect. A*, **71** (1) 3–8 (2015)
22. Sheldrick, GM, "Crystal Structure Refinement with SHELXL." *Acta Crystallogr. Sect. C*, **71** (1) 3–8 (2015)
23. Machálková, A, Charamzová, I, Honzíček, J, Vinklárek, J, Císařová, I, "Crystal Structure of Oxidobis(Piperidine-1-Carbodithioato- $\kappa^2$ S, S')Vanadium(IV), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>V." *Z. Kristallogr. NCS*, **234** (2) 223–225 (2019)
24. Warzeska, ST, Zonneveld, M, van Gorkum, R, Muizebelt, WJ, Bouwman, E, Reedijk, J, "The Influence of Bipyridine on the Drying of Alkyd Paints: A Model Study." *Prog. Org. Coat.*, **44** (3) 243–248 (2002)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## Benzyl substituted oxidovanadium(IV) pentane-2,4-dionates: Synthesis, structure and drying properties

Iva Charamzová<sup>a</sup>, Aneta Machálková<sup>a</sup>, Jaromír Vinklárěk<sup>b</sup>, Ivana Císařová<sup>c</sup>, Jan Honzík<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

<sup>b</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

<sup>c</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 2030, 12 840 Prague, Czech Republic

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Oxidovanadium  
Pentane-2,4-dione  
Catalytic activity  
Alkyd resin

### ABSTRACT

New catalysts improving drying of alkyd resins were synthesized and characterized by infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance. Their structure was determined by X-ray structure analysis. The catalytic performance of these oxidovanadium(IV) pentane-2,4-dionate complexes bearing benzyl substituents were studied on four different alkyd resins modified with soybean oil. Results obtained from standard mechanical tests revealed high acceleration of autoxidation process resulting in short total dry times. Evaluation of cured films by electron paramagnetic resonance enabled to follow the active oxidovanadium species, which is generated upon drying process.

### 1. Introduction

Oxidovanadium(IV) pentane-2,4-dionate, [VO(acac)<sub>2</sub>], has been investigated extensively due to its physical-chemical properties and effects on biological species. Its insulin-mimetic properties have been utilized in treatment of diabetes [1–3]. High affinity of chelating ligands bearing oxygen donors provides stabilized complex enabling changes in vanadium oxidation state. This catalyst is widely used in the field of oxygen-transfer reactions like oxidation of hydrocarbons (e.g. adamantane, cyclohexane, cyclohexene) [4–6], alcohols [7–9] and sulfur-containing compounds (e.g. disulfides, sulfoxides) [10,11]. The [VO(acac)<sub>2</sub>] is further used as a starting compound for assembly of oxidovanadium coordination compounds (e.g. Schiff base and arylazine complexes) [12,13] and as a precursor of vanadium oxides containing coatings [14–16]. In field of macromolecular chemistry, the catalytic system [VO(acac)<sub>2</sub>]/*tert*-butyl hydroperoxide was used for epoxidation of polybutadiene-based polymers (e.g. hydroxylated polybutadiene, polyisoprene, styrene-butadiene copolymer) [17]. Our research group has revealed that [VO(acac)<sub>2</sub>] accelerates curing of air-drying paints through catalysis of autoxidation process [18]. The compound has a promising potential in paint-producing industry as a replacement of currently used toxic cobalt compounds. Other currently known alternatives cover various manganese, iron and vanadium complexes [19–21].

This work is focused on derivatives of [VO(acac)<sub>2</sub>] bearing benzyl

substituents, namely [VO(Bz-acac)<sub>2</sub>] (**2a**, Bz-acac = 3-benzylpentane-2,4-dionate) and [VO(MeO-Bz-acac)<sub>2</sub>] (**2b**, MeO-Bz-acac = 3-(4-methoxybenzyl)pentane-2,4-dionate). It follows our previous research on parent pentane-2,4-dionate compound [18] and derivatives bearing long alkyl tails [22]. Catalytic activity of here described compounds will be investigated in several commercial solvent-borne alkyd resins modified with soybean oil. The standard mechanical tests, usually used in paint industry, will be accompanied by electron paramagnetic resonance (EPR) study that will help us to follow the active vanadium species in the cured paint films.

### 2. Results and discussion

#### 2.1. Synthesis of oxidovanadium(IV) complexes

New complexes containing pentane-2,4-dionate with benzyl and 4-methoxybenzyl substituents in 3-position were synthesized from oxidovanadium(IV) sulfate and appropriate β-diketones. Benzyl-substituted ligand precursor (**1a**) is formed by reaction of benzyl iodide, *in situ* prepared from benzyl chloride and potassium iodide, and pentane-2,4-dione under basic conditions (Scheme 1) [23]. In case of methoxybenzyl derivative **1b**, condensation of pentane-2,4-dione with 3-methoxybenzaldehyde in presence of “Me<sub>3</sub>SiCl-NaI-MeCN” reagent [24] was utilized owing to higher cost of appropriate halide. The reaction of oxidovanadium(IV) sulfate with substituted pentane-2,4-

\* Corresponding author.

E-mail address: [jan.honzicek@upce.cz](mailto:jan.honzicek@upce.cz) (J. Honzík).

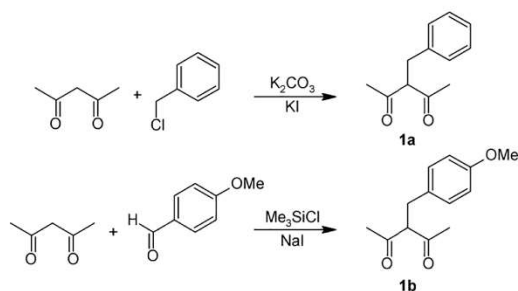
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.039>

Received 20 February 2019; Received in revised form 16 April 2019; Accepted 18 April 2019

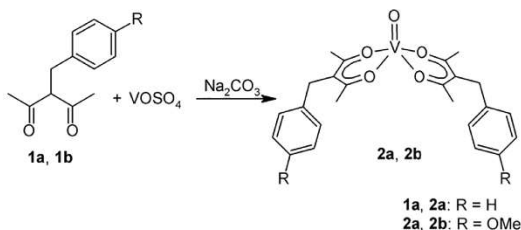
Available online 19 April 2019

0020-1693/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.





Scheme 1. Synthesis of substituted pentane-2,4-diones.



Scheme 2. Synthesis of oxidovanadium complexes.

diones proceeds in aqueous solution in presence of base (Scheme 2). The products **2a** and **2b** were extracted from the reaction mixture by dichloromethane and purified by recrystallization. Their composition and purity were checked by elemental analysis, infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR).

The infrared spectra of the compounds **2a** and **2b**, measured by attenuated total reflectance (ATR) sampling technique, show a strong V=O stretching band at 999 and 998  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. These values fit in the range typical for oxidovanadium(IV) compounds [25].

The complexes **2a** and **2b** are suitable for EPR spectroscopic characterization due to  $d^1$  configuration. Predominantly occurring vanadium is a stable isotope  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) with natural abundance 99.75%. It usually produces strong hyperfine coupling, which is sensitive to changes in the coordination sphere of vanadium. Solutions of the complexes **2a** and **2b** in dichloromethane give typical isotropic eight-line spectra (see Fig. 3, spectrum A). The observed values of isotropic hyperfine coupling constant (**2a**:  $|A_{\text{iso}}| = 103.3 \times 10^{-4} \text{ T}$ , **2b**:  $|A_{\text{iso}}| = 103.1 \times 10^{-4} \text{ T}$ ) suggest very similar donor–acceptor properties of the coordinated ligands to previously reported pentane-2,4-dionates with long alkyl chains ( $|A_{\text{iso}}| = 104.2\text{--}104.4 \times 10^{-4} \text{ T}$ ) [22]. In both cases, the  $|A_{\text{iso}}|$  value is lower than in unsubstituted analogue  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  ( $|A_{\text{iso}}| = 108.7 \times 10^{-4} \text{ T}$ ) [18]. It is attributed to electron-releasing properties of alkyl substituents those increase the covalent character of the V–O bonds and thereby enable a better delocalization of the unpaired electron over the ligands. It should be noted that  $g$ -factor is not influenced by this modification (**2a**, **2b**,  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ,  $g_{\text{iso}} = 1.970$ ).

## 2.2. X-ray structures of $[\text{VO}(\text{Bz-acac})_2]$ (**2a**), $[\text{VO}(\text{MeO-Bz-acac})_2]$ (**2b**)

Structures of the oxidovanadium compounds **2a** and **2b** were determined by the single crystal X-ray diffraction analysis (See Figs. 1 and 2). The bond lengths and bond angles, describing coordination sphere of central metal, are summarized in Table 1.

Both compounds have a square-pyramidal structure with oxygen atom (O1) in apical position. Basal plane is occupied by oxygen donor atoms of coordinated pentane-2,4-dionate ligands (O2–O5). The V1–O1 bonds are short [**2a**: 1.5885(16) Å, **2b**: 1.5937(13) Å], which

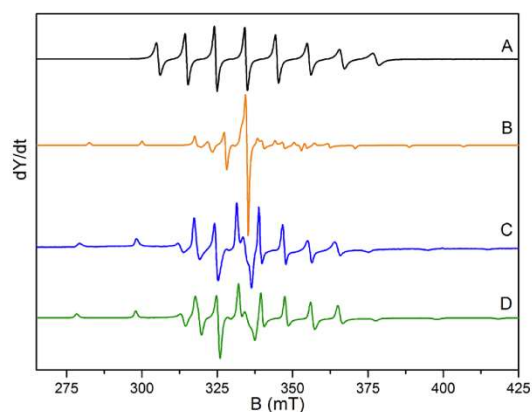


Fig. 3. EPR spectrum of: (A) dichloromethane solution of **2a** at 293 K, (B) solution of **2a** in 9:1 mixture  $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$  at 153 K, (C) alkyl layer cured with **2a**, (D) solution of oxidovanadium(IV) sulfate in 3:1 mixture  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  at 153 K.

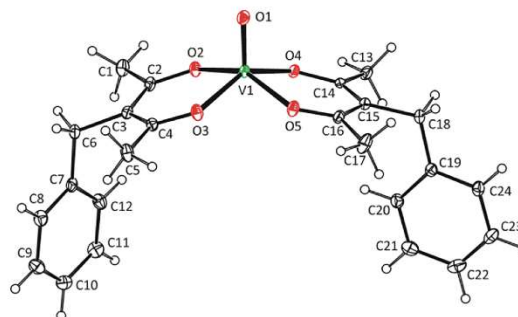


Fig. 1. ORTEP drawing of the molecule **2a**. The labeling scheme for all non-hydrogen atoms is shown. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

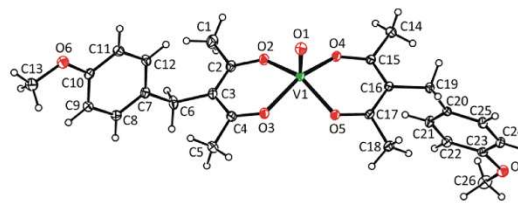


Fig. 2. ORTEP drawing of the molecule **2b**. The labeling scheme for all non-hydrogen atoms is shown. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

documents the expected double bond character. Similarly as in case of previously reported isostructural pentane-2,4-dionate complexes, the V1–O1 bonds are nearly perpendicular to the basal plane and exceed it for 0.564(1) and 0.556(1) Å in compounds **2a** and **2b**, respectively (see parameters  $\alpha$  and  $d$  in Table 1). The deviation from regular square-pyramid is further documented by low values of the bond angles O–V–O given in Table 1 and high value of parameter  $\beta$ , which represents a dihedral angle between planes of the coordinated ligands [**2a**:  $30.99(11)^\circ$ , **2b**:  $14.38(8)^\circ$ ]. We note that bond lengths V1–O(2–5) are in narrow range 1.9487(12)–1.9697(12) Å and well correspond with

**Table 1**  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for the compounds **2a** and **2b**.

	<b>2a</b>	<b>2b</b>
V1–O1	1.5885(16)	1.5937(13)
V1–O2	1.9529(16)	1.9603(13)
V1–O3	1.9661(15)	1.9580(11)
V1–O4	1.9596(15)	1.9487(12)
V1–O5	1.9576(14)	1.9697(12)
O2–V1–O3	85.90(6)	85.87(5)
O2–V1–O4	83.55(6)	86.55(5)
O3–V1–O5	85.91(6)	84.09(5)
O4–V1–O5	85.70(6)	85.31(5)
$\alpha^a$	89.71(8)	88.24(6)
$\beta^b$	30.99(11)	14.38(8)
$d^c$	0.564(1)	0.556(1)

<sup>a</sup>  $\alpha$  is the angle between V1–O1 bond and mean plane of the basal oxygen atoms (O2, O3, O4 and O5); <sup>b</sup>  $\beta$  represents the dihedral angle between planes of the pentane-2,4-dionate ligands. The plane of the ligand is defined as the mean plane of oxygen and carbon atoms of the chelate ring; <sup>c</sup>  $d$  is defined as the distance between vanadium atom and mean plane of the basal oxygen atoms (O2, O3, O4 and O5).

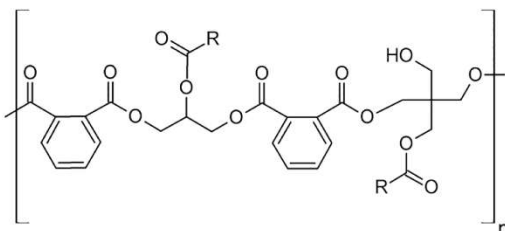
values previously reported for related pentane-2,4-dionate complexes [3,22,26].

### 2.3. Drying activity of oxidovanadium(IV) complexes.

The effect of the oxidovanadium compounds **2a** and **2b** on air-drying process was investigated on several solvent-borne alkyd resins modified with semi-drying soybean oil (Scheme 3). In addition to resins **S471** and **S622**, used in our previous studies, we selected two binders produced by another company (**SP262** and **SP252**) in order to test versatility of our catalysts. The tested compounds were pre-dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) before use. Although compound **2a** is well soluble in toluene and the pre-dissolution is not necessary, the same processing was done as in case of lower-soluble compound **2b** in order to make both assays under the same conditions. We note that DMSO was recently recognized as very suitable for ecologically friendly paint formulations as it is classified as a non-toxic solvent with no risk for the human health. It improves processability of paint mixtures due to good miscibility with all common solvents and wide range of polymers. It also helps to prevent appearance of surface defects due to slow evaporation at ambient temperature [27,28].

It could be noted that air-drying of alkyd resins, during which liquid paint formulation converts to solid durable film, is a complex radical process known as autoxidation. It proceeds on polyunsaturated fatty acid chain used as modifying component of alkyd resin and can be described in terms of “peroxidation”, “peroxide decomposition” and “crosslinking” reactions [29,30].

Catalytic activity of complexes **2a** and **2b** was determined by common mechanic assays on test coatings including measurements of drying time and relative hardness. The measurements were performed



**Scheme 3.** Simplified structure of alkyd resin. R represents chains of fatty acids contained in soybean oil (e.g. linoleic and linolenic acids).

in range of metal concentrations 0.06–0.005 wt%. The results obtained for vanadium-based driers were compared to commercial cobalt(II) 2-ethylhexanoate (**Co**). Drying times and relative hardness obtained for the formulations under the study are summarized in Tables 2 and 3, respectively. For estimation of catalytic activity, the times when surface become hard ( $\tau_3$ ) and film become through dry ( $\tau_4$ ) are the most representative. The later constant is, in case of here used resins, taken as total time of drying process. Although the films are considered as dry, the crosslinking reactions continue for tens of days, which is evident from increase of relative hardness. The field of application is usually indicated by final hardness of the coating estimated after hundred days of drying ( $H_{rel,100d}$ ).

Complexes **2a** and **2b** show an excellent drying activity in all tested alkyd resins. The optimal drying performance, estimated when  $\tau_4$  is minimal, was observed at concentrations 0.06 or 0.03 wt%. Nevertheless, in all cases, the concentration 0.03 wt% is preferred for practical use as the value of  $\tau_4$  is not prolonged considerably and does not exceed 6 h. In all studied alkyd resins, the complex **2a** exhibits significantly higher activity than **2b**. It is evident not only from shorter drying times estimated at concentration range 0.03–0.005 wt% but also from strong overdose effect observed for formulations **2a/SP262** and **2a/S622** at 0.06 wt%. Superior performance of vanadium complexes is well seen when data are compared with commercial cobalt-based drier (**Co**). At concentration recommended by supplier (0.06 wt%), the dry-hard times ( $\tau_3$ ) and dry-through times ( $\tau_4$ ) are considerably longer than in case of the vanadium compounds at 0.03 wt%. Pure through drying was observed mainly for the formulations of **Co/SP262**, where  $\tau_4$  exceeds 24 h in the whole concentration range.

Final hardness of the cured films ( $H_{rel,100d}$ ) well correlates with the drier performance estimated by drying time measurements. At metal concentration 0.06 wt%,  $H_{rel,100d}$  increases in the series **Co** < **2b** < **2a** and the excellent performance of the compound **2a** maintains high even at preferred concentration estimated by drying time measurements (0.03 wt%). It could be noted that final hardness of cured alkyd films strongly depends on alkyd composition. It decreases in the series **SP262** > **S471** > **S622** > **SP252** and well correlates with declared oil length and acid values. Hence, high  $H_{rel,100d}$  value for alkyds of medium oil-length (**SP262**, **S471**) is due to higher content of phthalic acid and lower content of plasticizing fatty acid tails. Considerably lower hardness of the resin **SP252**, when compared with **S622**, reflects lower degree of polymerization, which is evident from higher acid value (AV). We note that alkyd resins **SP262** and **SP252** show different drying behavior from **S471** and **S622**. Formulations of **SP262** and **SP252** are not set-to-touch dry immediately after application ( $\tau_1 > 0$ ) and exhibit lower surface tension, which results in better following and lower tendency to form surface defects.

### 2.4. EPR spectra of dried films

EPR spectroscopy was used to follow active vanadium species in the paint films cured by **2a** and **2b**. The measurements were done on the film samples scratched off the glass panels after 100 days of curing. The obtained spectra show a typical anisotropic pattern with well-resolved hyperfine structure (see Fig. 3, spectrum C). Formulation **2a/S471** gives rhombic-symmetric spectrum with EPR parameters  $|A_z| = 193.7 \times 10^{-4}$  T,  $g_z = 1.937$ ,  $|A_x| = |A_y| = 74.3 \times 10^{-4}$  T,  $g_x = g_y = 1.983$ , which suggests dissociation of chelate ring producing species with rigorous four-fold axis. The transformation of the pentane-2,4-dionate complex is further seen on considerable increase of calculated  $A_{iso}$  value ( $114.1 \times 10^{-4}$  T), which is typical for species with monodentate ligands [31]. Unfortunately, the spectrum pattern of **2a/S471** could not be directly compared with anisotropic spectrum of **2a** in dichloromethane, which is considered as an inert solvent, owing to crystallization upon cooling. Nevertheless, frozen solution with separated paramagnetic species was obtained from the mixture of solvents  $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$  (9 : 1). The obtained spectrum, shown in Fig. 3 (spectrum

**Table 2**  
Drying times ( $\tau$ )<sup>a</sup> obtained for formulations of alkyd resins **S471**, **SP262**, **S622** and **SP252**.

Drier <sup>b</sup>	<b>S471</b>			<b>SP262</b>				<b>S622</b>			<b>SP252</b>			
	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$\tau_4$ (h)	$\tau_1$ (h)	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$\tau_4$ (h)	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$\tau_4$ (h)	$\tau_1$ (h)	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$\tau_4$ (h)
<b>2a</b> (0.06)	0.8	2.2	3.1	0.4	1.0	6.9	6.9	0.3	2.4	4.8	0.8	1.4	4.3	4.3
<b>2a</b> (0.03)	0.9	3.3	3.3	0.1	0.7	1.0	1.9	0.6	1.4	3.5	0.9	1.3	2.6	5.7
<b>2a</b> (0.01)	2.1	5.9	10.4	0.2	1.4	7.5	7.5	1.0	7.2	15.5	2.5	3.9	7.8	7.8
<b>2a</b> (0.005)	3.9	9.0	17.1	1.1	1.7	12.7	19.6	2.1	19.6	19.6	7.2	11.3	18.7	18.7
<b>2b</b> (0.06)	0.6	2.2	4.5	0.3	0.5	0.9	1.9	0.6	1.5	3.1	0.8	1.4	1.5	3.9
<b>2b</b> (0.03)	1.6	3.0	5.2	0.4	0.6	1.0	2.4	0.8	2.5	5.4	0.9	1.8	2.5	4.2
<b>2b</b> (0.01)	3.4	9.2	17.6	1.2	1.7	10.3	17.5	1.8	10.9	13.7	4.6	7.3	10.8	> 24
<b>2b</b> (0.005)	6.9	19.4	> 24	3.1	4.9	14.9	14.9	3.1	16.2	20.5	9.2	14.6	> 24	> 24
<b>Co</b> (0.06)	0.5	9.4	20.4	2.2	8.6	15.2	> 24	1.1	7.5	9.7	3.2	3.5	8.3	12.2
<b>Co</b> (0.03)	1.6	4.3	17.4	2.7	12.8	> 24	> 24	2.2	6.0	7.4	8.2	8.6	11.2	12.8
<b>Co</b> (0.01)	14.1	18.4	20.9	5.2	> 24	> 24	> 24	10.8	14.5	16.6	> 24	> 24	> 24	> 24

<sup>a</sup>  $\tau_1$  is set-to-touch time,  $\tau_2$  is tack-free time;  $\tau_3$  is dry-hard time;  $\tau_4$  is dry-through time (total dry time); <sup>b</sup> Number in parentheses denotes metal concentration in wt %.

**Table 3**  
Relative hardness ( $H_{rel}$ )<sup>a</sup> obtained for formulations of alkyd resins **S471**, **SP262**, **S622** and **SP252**.

Drier <sup>b</sup>	<b>S471</b>		<b>SP262</b>		<b>S622</b>		<b>SP252</b>	
	$H_{rel,10d}$ (%)	$H_{rel,100d}$ (%)	$H_{rel,10d}$ (%)	$H_{rel,100d}$ (%)	$H_{rel,10d}$ (%)	$H_{rel,100d}$ (%)	$H_{rel,10d}$ (%)	$H_{rel,100d}$ (%)
<b>2a</b> (0.06)	31.9	47.6	23.7	49.1	20.5	39.7	16.1	34.2
<b>2a</b> (0.03)	28.7	46.4	22.6	44.1	19.3	38.4	14.7	32.0
<b>2a</b> (0.01)	28.3	45.7	21.2	40.7	16.7	31.7	12.3	24.5
<b>2a</b> (0.005)	27.6	39.1	20.9	36.7	16.4	26.9	11.4	20.4
<b>2b</b> (0.06)	28.5	42.8	22.2	43.0	19.9	35.2	15.4	30.5
<b>2b</b> (0.03)	28.0	41.1	21.4	38.8	19.0	31.3	12.6	27.9
<b>2b</b> (0.01)	27.9	38.8	21.1	32.1	16.1	25.5	12.0	20.3
<b>2b</b> (0.005)	25.0	35.9	20.9	31.0	16.6	22.2	12.2	19.2
<b>Co</b> (0.06)	25.8	40.4	25.1	41.2	27.9	32.2	18.8	28.8
<b>Co</b> (0.03)	31.4	40.2	25.0	39.4	24.7	29.7	18.5	25.9
<b>Co</b> (0.01)	30.8	38.6	24.0	36.2	21.1	26.4	16.6	23.2
<b>Co</b> (0.005)	26.3	35.3	23.4	34.2	20.0	24.6	13.5	19.7

<sup>a</sup>  $H_{rel,10d}$  is relative hardness after 10 days;  $H_{rel,100d}$  is final relative hardness reached after 100 days. <sup>b</sup> Number in parentheses denotes metal concentration in wt %.

B), is axial symmetric ( $|A_x| \neq |A_y|$ ,  $g_x \neq g_y$ ), which is consistent with absence of four-fold axis. Low value of isotropic hyperfine coupling constant, obtained from fluid solution at room temperature ( $|A_{iso}| = 97.8 \times 10^{-4}$  T), is due to coordination of DMSO molecule. These experiments reveal that pre-dissolution of **2a** before application leads to solvate formation (**2a**-DMSO). Nevertheless, this species is not stable in alkyd resin and undergoes ligand exchange upon curing. The active species, observed by EPR spectroscopy, contains five monodentate ligands (or function groups of alkyd) coordinated to oxidovanadium(IV) moiety. Apparent similarity with  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  led us to compare the spectrum of **2a**/**S471** with frozen-solution spectrum of oxidovanadium(IV) sulfate in the mixture  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (1 : 3), see Fig. 3, Spectrum D. The active species, observed in the alkyd resin, shows lower value of  $|A_x|$  parameter but the calculated  $|A_{iso}|$  is very similar, which proves coordination of available function groups (e.g.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ) through oxygen donor atoms.

We note that the same vanadium species, as observed in the alkyd resin **S471**, appears in formulations of **SP262**, **S622** and **SP252** as evident from very similar *A* and *g* tensors (see Table 4). The effect of substitution in the benzyl ring is also negligible as evident from data reported for **2b** (cf. data for **2a** and **2b** in Table 4).

### 3. Conclusions

This study described synthesis and characterization of two oxidovanadium(IV) complexes bearing benzyl-substituted pentane-2,4-dionate ligands (**2a** and **2b**). Structures of these compounds were determined by X-ray diffraction analysis. Catalytic activity of the

compounds **2a** and **2b** toward autoxidation was evaluated on set of four commercial alkyd resins by standard mechanic tests used in paint-producing industry. This approach revealed a strong activity of title compounds at ambient conditions, which is attributed to generation of active oxidovanadium(IV) species bearing five monodentate ligands (e.g.  $\text{H}_2\text{O}$ ) or function groups of alkyd resin (e.g.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ) through oxygen donor atoms. We note that chemical transformations, occurring upon curing process, were elucidated by EPR spectroscopy. Such experimental method enabled us to follow the active species at low concentration, used upon activity tests, without necessity to work on simplified model systems.

## 4. Experimental section

### 4.1. Methods and material

All syntheses were performed under nitrogen atmosphere using conventional Schlenk-line techniques. The solvents were purified and deoxygenated by standard methods. Oxidovanadium sulfate ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \approx 5$ ; Acros Organics), pentane-2,4-dione (Penta) and benzyl chloride (Penta), 4-methoxybenzaldehyde (Sigma-Aldrich), cobalt(II) 2-ethylhexanoate solution (**Co**; 65 wt% in mineral spirits, Sigma-Aldrich) were used as obtained from suppliers without further modifications. Alkyd resins CHS-ALKYD S 471 X 60 (**S471**; oil length = 47%, AV = 6 mg KOH/g) and CHS-ALKYD S 622 N 60 (**S622**; oil length = 62%, AV = 7 mg KOH/g) were supplied from Spolchemie. NEBORES SP 262–50 (**SP262**; oil length = 50%, AV = 6 mg KOH/g) and NEBORES SP 252–70 DMV (**SP252**; oil length = 63%, AV = 8 mg

**Table 4**  
Hyperfine coupling (in  $10^{-4}$  T) and g-factors of oxidovanadium compounds.

Sample	T <sup>a</sup>	A <sub>x</sub>	A <sub>y</sub>	A <sub>z</sub>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	A <sub>iso</sub>   <sup>b</sup>	g <sub>iso</sub> <sup>b</sup>
2a <sup>c</sup>	293	–	–	–	–	–	–	103.3	1.970
2a-DMSO <sup>d</sup>	293	–	–	–	–	–	–	98.7	1.971
2a-DMSO <sup>d</sup>	153	177.8	58.5	57.2	1.945	1.968	1.980	97.8	1.964
2a/S471	293	193.7	74.3	*	1.937	1.983	h	114.1	1.968
2a/SP262	293	193.8	74.8	*	1.937	1.984	h	114.4	1.968
2a/S622	293	193.2	74.8	*	1.938	1.984	h	114.3	1.968
2a/SP252	293	192.9	74.6	*	1.938	1.984	h	114.0	1.968
2b <sup>c</sup>	293	–	–	–	–	–	–	103.1	1.970
2b-DMSO <sup>e</sup>	293	–	–	–	–	–	–	96.7	1.972
2b-DMSO <sup>e</sup>	153	177.5	57.7	55.5	1.945	1.960	1.977	96.9	1.961
2b/S471	293	193.9	74.2	*	1.935	1.983	h	114.2	1.967
2b/SP262	293	193.6	74.5	*	1.936	1.983	h	114.2	1.967
2b/S622	293	193.5	74.7	*	1.937	1.984	h	114.3	1.968
2b/SP252	293	193.1	74.9	*	1.938	1.984	h	114.3	1.969
[VO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> f	153	199.0	73.8	*	1.929	1.973	h	115.5	1.958

<sup>a</sup> Temperature in K; <sup>b</sup> In case of anisotropic spectra, the isotropic parameters were calculated according to equations:  $|A_{iso}| = (|A_x| + |A_y| + |A_z|) / 3$ ;  $g_{iso} = (g_x + g_y + g_z) / 3$ ; <sup>c</sup> solution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>d</sup> solution of **2a** in the mixture CHCl<sub>3</sub>/DMSO (9 : 1); <sup>e</sup> solution of **2b** in the mixture CHCl<sub>3</sub>/DMSO (9 : 1); <sup>f</sup> solution of oxidovanadium(IV) sulfate in the mixture DMSO/H<sub>2</sub>O (3 : 1), \*  $|A_x| = |A_y|$ ; <sup>h</sup>  $g_x = g_y$ .

KOH/g) were obtained from Satic Alcan.

#### 4.2. Synthesis of 3-benzylpentane-2,4-dione (**1a**)

A mixture of potassium carbonate (32.0 g, 231 mmol) and potassium iodide (18.0 g, 108 mmol) in acetone (250 ml) was treated with pentane-2,4-dione (20.0 g, 200 mmol) and benzyl chloride (25.2 g, 201 mmol). The reaction mixture was heated (115 °C) for 72 h under reflux and inert atmosphere. After cooling to room temperature, the suspension was filtered on glass frit and washed with acetone (2 × 100 ml). The volatiles were evaporated on rotavapor and the crude product was purified by vacuum distillation. Yield: 21.9 g (115 mmol, 58.4%). Spectroscopic data are in line with those published elsewhere [23].

#### 4.3. Synthesis of 3-(4-methoxybenzyl)-pentane-2,4-dione (**1b**)

A mixture of sodium iodide (15.0 g, 100 mmol) in acetonitrile (100 ml) was treated with chlorotrimethylsilane (13.0 ml, 100 mmol) and pentane-2,4-dione (2.0 g, 20 mmol) under inert atmosphere. After cooling to 0 °C, the mixture was treated dropwise with 4-methoxybenzaldehyde (2.7 g, 20 mmol), stirred for 2 h at ambient temperature and then heated to 60 °C overnight. After that, the crude product was extracted by diethyl ether while ice cooling. The organic phase was separated and washed by sodium thiosulfate. The volatiles were evaporated on rotavapor and the crude product was purified by vacuum distillation. Yield: 2.9 g (13 mmol, 67.1%). Spectroscopic data are in line with those published elsewhere [24].

#### 4.4. Synthesis of bis(3-benzylpentane-2,4-dionato)oxidovanadium (**2a**)

Oxidovanadium sulfate (2.00 g, 7.9 mmol) was dissolved in water (10 ml) and treated with 3-benzylpentane-2,4-dione (**1a**; 3.01 g, 15.8 mmol) and dropwise neutralized with aqueous solution of sodium carbonate (9.0 ml, 10% solution). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. The crude product was extracted with dichloromethane (2 × 20 ml). The volatiles were vacuum evaporated and the product was recrystallized from the mixture dichloromethane/hexane at low temperature (–30 °C) and vacuum dried. Yield: 1.18 g (2.6 mmol, 33.4%). Anal. Calcd. for (C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>V): C, 64.72; H, 5.88. Found: C, 64.46; H, 6.01. IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 999 m ( $\nu_{V=O}$ ), EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $|A_{iso}| = 10.33$  mT,  $g_{iso} = 1.970$ . Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were prepared by overlaying of dichloromethane solution by hexane.

#### 4.5. Synthesis of bis(3-(4-methoxybenzyl)-pentane-2,4-dionato)oxidovanadium (**2b**)

The reaction was carried out as described for **2a** but with 3-(4-methoxybenzyl)pentane-2,4-dione (**1b**; 3.48 g, 15.8 mmol). Yield: 1.54 g (3.0 mmol, 38.6%). Anal. Calcd. for (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>V): C, 61.78; H, 5.98. Found: C, 61.58; H, 5.89. IR (ATR-C, cm<sup>-1</sup>): 998 m ( $\nu_{V=O}$ ). EPR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $|A_{iso}| = 10.31$  mT,  $g_{iso} = 1.970$ . Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were prepared by overlaying of dichloromethane solution by hexane.

#### 4.6. Preparation of test coatings

The calculated amount of the drier was weighted on analytical balance and treated with 100  $\mu$ l dimethyl sulfoxide. Immediately after dissolution, 5.00 g of alkyd resin was added and vigorously stirred for 2 min to get a homogenous mixture. Finally, the mixture was sonicated by ultrasound for 3 min to give clear formulation. The test films were prepared by frame applicators with different slots (76  $\mu$ m for measurements of drying time and 150  $\mu$ m for measurement film hardness). All drier concentrations are reported as metal concentrations and given in wt% based on dry matter content of given alkyd resin.

#### 4.7. Determination of drying times

Measurements of drying time were performed on a BYK Drying Time Recorder according to ASTM D5895-03 and under standard laboratory conditions (T = 23 °C, rel. humidity = 50%). Films on glass test strips (305 × 25 × 2 mm) were placed into holders of the device. Holder with hemispherical-ended needle (D = 1 mm) was placed to beginning of wet film clamped in horizontal direction with 5 g weight. The straight-line groove resulting during 24 h was used for determination of set-to-touch time ( $\tau_1$ ), tack-free time ( $\tau_2$ ), dry-hard time ( $\tau_3$ ) and dry-through time ( $\tau_4$ ) [32].

#### 4.8. Determination of film hardness

Film hardness development was monitored using a Pendulum Hardness Tester (Elcometer Pendulum Hardness Tester, UK) with Persoz type pendulum in conformity with ISO 1522 under standard laboratory conditions (T = 23 °C, rel. humidity = 50%). The method is based on registering the number of pendulum swings it takes before the amplitude of the pendulum is damped to a certain extent [33]. Test films were cast on glass plates (100 × 200 × 4 mm) using frame applicator of 150  $\mu$ m gap and their properties were measured within

100 days. The measured values were related to the hardness of a glass standard (limit value of the pendulum test) and expressed as relative hardness. The error in determination of surface hardness was estimated to be 0.5%.

#### 4.9. Spectroscopic methods

The infrared spectra of complexes **2a** and **2b** were measured on a FTIR spectrometer Nicolet iS50 using ATR technique (built-in all-reflective diamond crystal) in the range of 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  with resolution of 0.5  $\text{cm}^{-1}$  (32 scans per spectrum).

EPR spectra were measured on Miniscope MS 300 spectrometer in microwave X-band (~9.5 GHz). Solution spectra and frozen solution spectra were measured in glass capillary (ID = 0.5 mm) at room temperature (293 K) and at 123 K, respectively. The test coatings, used for EPR measurements, were prepared by aforementioned standard procedure, cured for 100 days at room temperature and then scratched off. The measurements were done in quartz tubes (ID 5 mm) at 293 K. The obtained EPR spectra were computer simulated using EPR simulation software SimFonia v.1.2 (Bruker). A second-order perturbation theory was used for description of the interaction between electronic spin and nuclear spin of vanadium. Anisotropic line-widths and mixed Lorentzian/Gaussian lines shapes were used for simulations.

#### 4.10. X-ray crystallography

Crystallographic data for **2a** and **2b** were collected on Nonius KappaCCD diffractometer equipped with Bruker APEX-II CCD detector by monochromatized  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) at temperature 120 K (**2a**) and 150 K (**2b**). The structures were solved by direct methods (XT) [34] and refined by full matrix least squares based on  $F^2$  (SHELXL2018) [35]. The absorption corrections were carried on using multi-scan method. The most of hydrogen atoms were found on difference Fourier map and all were recalculated into idealized positions. All hydrogen atoms were refined as fixed (riding model) with assigned temperature factors  $H_{\text{iso}}(H) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{pivot atom})$  or  $1.5 U_{\text{eq}}$  for methyl moiety.

#### Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Education of the Czech Republic (Project No. UPA SG390005).

#### Appendix A. . Supplementary data

CCDC 1856848 and 1856849 contain the supplementary crystallographic data for **2a** and **2b**, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail:

[deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### References

- [1] B.A. Reul, S.S. Amin, J.-P. Buchet, L.N. Ongemba, D.C. Crans, S.M. Brichard, Br. J. Pharmacol. 126 (1999) 467–477.
- [2] M.W. Mäkinen, M.J. Brady, J. Biol. Chem. 277 (2002) 12215–12220.
- [3] S.S. Amin, K. Cryer, B. Zhang, S.K. Dutta, S.S. Eaton, O.P. Anderson, S.M. Miller, B.A. Reul, S.M. Brichard, D.C. Crans, Inorg. Chem. 39 (2000) 406–416.
- [4] H. Kobayashi, I. Yamanaka, J. Mol. Catal. A: Chem. 294 (2008) 37–42.
- [5] A. Pokutsa, Y. Kubaj, A. Zaborovskiy, D. Maksym, J. Muzart, A. Sobkowiak, Appl. Catal., A general 390 (2010) 190–194.
- [6] M. Vandichel, K. Leus, P. Van Der Voort, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, J. Catal. 294 (2012) 1–18.
- [7] Y. Maeda, N. Kakiuchi, S. Matsumura, T. Nishimura, T. Kawamura, S. Uemura, J. Org. Chem. 67 (2002) 6718–6724.
- [8] R.R. Rodríguez-Berrios, G. Torres, J.A. Prieto, Tetrahedron 67 (2011) 830–836.
- [9] K.B. Sharpless, R.C. Michaelson, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6136–6137.
- [10] D.A. Cogan, G. Liu, K. Kim, B.J. Backes, J.A. Ellman, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 8011–8019.
- [11] D.V. Sudarikov, S.A. Rubtsova, A.V. Kutchin, Mendeleev Commun. 18 (2008) 225–226.
- [12] M.R. Maurya, A. Kumar, M. Ebel, D. Rehder, Inorg. Chem. 45 (2006) 5924–5937.
- [13] S.P. Dash, S. Majumder, A. Banerjee, M.F.N.N. Carvalho, P. Adão, J.C. Pessoa, K. Brzezinski, E. Garrriba, H. Reuter, R. Dinda, Inorg. Chem. 55 (2016) 1165–1182.
- [14] M. Pan, H. Zhong, S. Wang, J. Liu, Z. Li, X. Chen, W. Lu, J. Cryst. Growth 265 (2004) 121–126.
- [15] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Y. Hu, J. Zhang, Chem. Eng. J. 151 (2009) 220–227.
- [16] M.B. Sahana, M.S. Dharmaprakash, S.A. Shivashankar, J. Mater. Chem. 12 (2002) 333–338.
- [17] A.E. Gerbase, J.R. Gregório, M. Martinelli, M.L.A. von Holleben, M.A.M. Jacobi, L. de L. Freitas, C.L.W. Calcagno, A.N.F. Mendes, M.L. Pires, Catal. Today 57 (2000) 241–245.
- [18] O. Preininger, J. Vinklárček, J. Honzík, T. Mikysek, M. Erben, Prog. Org. Coat. 88 (2015) 191–198.
- [19] Z.O. Oyman, W. Ming, R. van der Linde, R. van Gorkum, E. Bouwman, Polymer 46 (2005) 1731–1738.
- [20] J. Honzík, J. Vinklárček, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 46184.
- [21] O. Preininger, J. Honzík, P. Kalenda, J. Vinklárček, J. Coat. Technol. Res. 13 (2016) 479–487.
- [22] O. Preininger, I. Charamzová, J. Vinklárček, I. Čiřáková, J. Honzík, Inorg. Chim. Acta 462 (2017) 16–22.
- [23] M. Shengming, Y. Shichao, Y. Shaohu, J. Org. Chem. 68 (2003) 8996–9002.
- [24] T. Sakai, K. Miyata, S. Tsuboi, M. Utaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 4072–4074.
- [25] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester (2004) 323. ISBN 0-471-85298-8.
- [26] E. Shuter, S.J. Rettig, C. Orvik, Acta Cryst. C 51 (1995) 12–14.
- [27] M. Martí, L. Molina, C. Alemán, E. Armelin, ACS Sustainable Chem. Eng. 1 (2013) 1609–1618.
- [28] I.I. Ponomarev, I.V. Blagodatikh, A.V. Muranov, Y.A. Volkova, D.Y. Razorenov, I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, Mendeleev Commun. 26 (2016) 362–364.
- [29] M. Křížan, J. Vinklárček, M. Erben, I. Čiřáková, J. Honzík, Prog. Org. Coat. 111 (2017) 361–370.
- [30] I. Charamzová, J. Vinklárček, J. Honzík, Prog. Org. Coat. 125 (2018) 177–185.
- [31] J. Honzík, J. Vinklárček, P. Nachtigall, Chem. Phys. 305 (2004) 291–298.
- [32] ASTM D5895-03, Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [33] ISO 1522:2006, Paints and Varnishes - Pendulum Damping Test, International Organization for Standardization, 2006.
- [34] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A71 (2015) 3–8.
- [35] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. C71 (2015) 3–8.



## Effect of primary driers on oxidative drying of high-solid alkyd binder: Investigation of thickness effects by mechanical tests and infrared spectroscopy



Iva Charamzová<sup>a</sup>, Jaromír Vinklárěk<sup>b</sup>, Jan Honzíkček<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

<sup>b</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Alkyd resin  
Autoxidation  
Infrared spectroscopy

### ABSTRACT

Catalytic activity of four primary driers was investigated in high-solid alkyd binder modified with tall oil fatty acids. The drying activity was established by mechanical tests. Infrared spectroscopy was used for detailed investigation of chemical changes during the autoxidation process. Due to strong thickness effect, the infrared study was performed using attenuated total reflectance (ATR) technique, which measures spectra of a thin layer from the interface sample/ATR crystal (down surface of the sample). Coatings of 30 μm-wet thickness were found to be enough thin to be considered as a homogeneously dried bulk with negligible effect of oxygen diffusion. It makes the 30 μm-layers very suitable for determination of kinetic parameters of the autoxidation process. For the first time, ATR-IR experiments on several samples of the same composition but different film thickness were used for detailed investigation of the thickness effect.

Two well-distinguished modes of film-formation were observed in studied drier/binder systems. Front-forming drying occurs when the autoxidation is fast and air-oxygen diffusion is slower than its consumption. In extreme case, the film-formation process is practically ceased because impermeable skin is formed and the coating is not through-dried for very long time. The second mode, homogenous drying, is observed when autoxidation is slow and oxygen consumption is not fast enough to establish oxygen gradient in the coating.

### 1. Introduction

Saturated polyester resins modified with vegetable oils, known as alkyd resins, have been established as significant group of air-drying paint binders used in protective and decorative coatings [1]. In last few decades, the formulations based on alkyd resins have reached great attention mainly due to high content of material available from renewable sources [2,3]. Modern alkyd paints suitable for industry and hobby market are based on high-solid (HS) and water-borne (WB) formulation fulfilling ecological concerns about low emission of volatile organic compounds (VOC) [4]. The HS formulations, with less than 30% of solvents, usually contain polymers of low molecular weight, high functionality and special architecture that ensures low viscosity and satisfactory film-forming properties [5]. In case of alkyd resins, it is usually not necessary to build particles with core-shell structure as the requirements are provided by hard polyester backbone covered by soft polyunsaturated fatty acid chains (Scheme 1). After solvent

evaporation, the HS alkyd layer stays liquid. Both sol-gel transition and hardening process are based solely on the cross-linking of the fatty acid tails, which occurs in the presence of air-oxygen. Such process, known as autoxidation, is generally very slow at ambient temperature and has to be catalyzed by transition metal compounds, so-called driers [6,7]. These catalysts considerably reduce drying time and improve physical properties of final polymeric film. In case of HS formulation, the role of drier is crucial for film-forming process owing to negligible contribution from physical drying. Cobalt carboxylates (e.g. cobalt(II) 2-ethylhexanoate, Co) are powerful alkyd driers well established in paint producing industry. Nevertheless, global demand for their replacement is constantly increasing due to ecological reasons [8,9]. Various driers based on vanadium [10–13], manganese [14–16] and iron [17–21], reported in literature, exhibit promising properties in alkyd formulation or liquid model systems (e.g. methyl linoleate). Unfortunately, recent comparative studies have revealed that cobalt compounds cannot be easily replaced. The alternatives show some differences in kinetics of

\* Corresponding author.

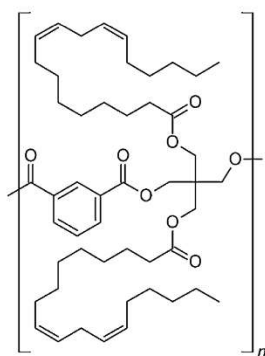
E-mail address: [jan.honzicek@upce.cz](mailto:jan.honzicek@upce.cz) (J. Honzíkček).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.001>

Received 23 December 2017; Received in revised form 16 August 2018; Accepted 1 September 2018

Available online 11 September 2018

0300-9440/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



**Scheme 1.** Simplified structure of pentaerythritol-based HS alkyd resin. Tails of linoleic acid are shown as a representative of fatty acids suitable for oxidative drying.

the autoxidation process that leads to cured films of different properties [22,23].

Various experimental methods, including liquid chromatography [24], mass spectrometry [25], measurements of oxygen uptake [26], measurements of viscoelastic properties on quartz crystal microbalance [27] and vibration spectroscopy [28,29], have been used for investigation of the air-drying process on alkyd resins or their liquid model systems (e.g. fatty acids esters). Nevertheless, majority of these methods are suitable only for investigations of reaction mechanisms or determination of the reaction kinetics in homogenous mixtures saturated with air-oxygen. So far, only confocal Raman microscopy [16,30] and NMR imaging [31,32] were successfully used for description of thickness effect caused by concentration gradient of molecular oxygen.

The aim of this study is to establish time-resolved infrared spectroscopy (IR) as a method suitable for investigation of the thickness effect occurring upon the air-drying process. For this purpose, HS alkyd resin with high double bond density (CHS-ALKYD TI 870, **TI870**) was chosen, for which a strong effect of the film thickness is expected. The binder was cured with common cobalt-based drier **Co**, which performance is compared with three commercial alternatives; namely manganese 2-ethylhexanoate (**Mn**), vanadium compound VP 0132 (**V**) and iron bispidine complex (**Fe**). Before the detailed infrared study, behavior of each drier/binder combination was established by standard mechanical tests commonly used for paint testing. We note that each drier/binder system under study have shown a very different performance, which will be documented by mechanical tests and IR studies.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Solventless alkyd resin based on tall oil fatty acids CHS-ALKYD TI 870 (**TI870**; oil length = 87%, acid value = 8 mg KOH/g) was supplied by Spolchemie. The commercial drier cobalt(II) 2-ethylhexanoate (65 wt.% in mineral spirits; **Co**) was supplied by Sigma-Aldrich. Borchers VP0132 (**V**), Octa-Soligen Manganese 10 (manganese 2-ethylhexanoate; **Mn**), Borchers OXY-Coat (iron bispidine complex, 1 wt.% in 1,2-propylene glycol; **Fe**) were supplied by Borchers. Dearomatized white spirit (Thinner S 6006 Aromafree) was supplied by Severochema. All reported metal concentrations are given in wt.% based on solid of the alkyd resin.

### 2.2. Preparation of test coatings

Appropriate drier was treated with toluene (100  $\mu$ l). Immediately after dissolution, it was treated with **TI870** (5.00 g) and vigorously

stirred for 2 min to get a homogenous mixture. Viscosity of the formulation was reduced by dearomatized white spirit to 90 wt.% of solid content. Mixture was vigorously stirred for 2 min again and degassed in ultrasound bath (3 min in degas mode). The test films were casted on the substrate by frame applicators.

### 2.3. Film drying time

The drying performance has been determined by BK (Beck Koller) method on a Drying Time Recorder (BYK) according to ASTM D5895 [33] and under standard laboratory conditions ( $T = 23^\circ\text{C}$ , rel. humidity = 50%). The instrument is a straight-line recorder equipped with hemispherical-ended needle ( $D = 1\text{ mm}$ ). The films were casted on clean glass strips ( $305 \times 25 \times 2\text{ mm}$ ) using frame applicators of 38 and 76  $\mu\text{m}$  gaps. The needle was placed in horizontal direction at the beginning of the wet film and equipped with 5 g weight. The mark, appeared during 24 h, was used for the estimation four drying stages of given formulation. "Set-to-touch" time ( $\tau_1$ ) is reached when film stops flowing behind needle and pear-shape deformed film appears. During the second period needle gives bold and uninterrupted line revealing the glass substrate. It finishes, when the film is "tack-free" dry ( $\tau_2$ ). After this time, the needle starts to climb over the film. The needle tears the layer and lefts groove with wrinkled and distorted edges until the film is "dry-through" ( $\tau_3$ ). After  $\tau_3$ , only very thin mark could be observed on the film [33].

### 2.4. Determination of film hardness

Film hardness development was monitored using a Pendulum Hardness Tester (Elcometer) with Persoz type pendulum in conformity with ISO 1522 [34] under standard laboratory conditions ( $T = 23^\circ\text{C}$ , rel. humidity = 50%). The method is based on registering the number of pendulum swings it takes before the amplitude of the pendulum is damped to a certain extent. Test films were casted on glass plates ( $100 \times 200 \times 4\text{ mm}$ ) using frame applicator of 90- $\mu\text{m}$  gap and their properties were measured within 100 days (average value from three measurements is given). The obtained values were related to the hardness of a glass standard (limit value of the pendulum test) and expressed as relative hardness [35]. The error in determination of surface hardness was estimated to be 0.5%.

### 2.5. Visual control and adhesion tests

Test formulations were cast on glass plates ( $100 \times 200 \times 4\text{ mm}$ ) using frame applicators of 90 and 150  $\mu\text{m}$  gaps and left horizontally for 72 h to prevent certain surface defects such as paint spillage (runs) or changes in film thickness. After that the panels were stored for 100 days in vertical position under standard laboratory conditions ( $T = 23^\circ\text{C}$ , rel. humidity = 50%). Appearance of cured films and visual defects were evaluated after 10 and 100 days of curing. The adhesion test was performed on the same coatings using a cross-cut tester (Zehntner) according to ISO 2409 [36]. Briefly, the tester was held vertically to test panel surface placed on a firm base. Lattice pattern was made by two successive cuts penetrating the coating down to substrate in  $90^\circ$  angle to each other. 75-mm long tape was centered over the grid and smoothly placed. The tape was removed 5 min after applying, steadily in 0.5–1.0 s at an angle as close as possible to  $60^\circ$ . Resulting grid was evaluated according to percentage of removed area as follows: 0 (0%), 1 (< 5%), 2 (5–15%), 3 (15–35%), 4 (> 65%), 5 (any degree of flaking that cannot be classified by classification 4).

### 2.6. Time-resolved infrared spectroscopy

The infrared spectra of alkyd coatings were measured on a FTIR spectrometer Nicolet iS50 in the range of  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  with the data spacing of  $0.5\text{ cm}^{-1}$  (64 scans per spectrum) under standard laboratory

conditions ( $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rel. humidity = 50%). Infrared spectra obtained by attenuated total reflectance (ATR) technique (built-in all-reflective diamond crystal) were registered every 5 min for 20 h. Formulations were casted by frame applicator on plate, where the sample has intimate contact to the ATR crystal. As the top surface of ATR crystal lays 20  $\mu\text{m}$  above the sampling plate, the wet coating on the crystal was always 20  $\mu\text{m}$  thinner than the gap of the frame applicator used. Collected series of the spectra were integrated in area 3025–2990  $\text{cm}^{-1}$  using fixed two-point baseline at 3025 and 2990  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{cis-C}=\text{C}-\text{H})$ ]. Rate coefficients ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) were obtained from logarithmic plots of integrated area vs. time as the steepest slope. The error in determination of ( $-k_{\text{CH,max}}$ ) was less than 10% (three independent measurements for each run). Induction time (IT) was estimated from the logarithmic plots graphically as intersection of horizontal line at 4.605 and tangential line extending the curve after knee point. Half-life of autoxidation process ( $t_{1/2}$ ) was obtained from the integral plot, when the curve decreases to 50% of initial intensity. The intensity of band at 989  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{cis-trans-C}=\text{C}-\text{H})$ ] was determined as the height of the band at this wavenumber using two-point baseline fixed at 998 and 957  $\text{cm}^{-1}$ . Maximum on this curve was defined by time  $t_{\text{conj}}$ . The intensity of  $\nu(\text{O}-\text{H})$  was determined by integration in area 3550–3200  $\text{cm}^{-1}$  using fixed two-point baseline at 3985 and 3120  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Drying performance of Co, Mn, V and Fe

Drying activity of four primary driers was evaluated in HS binder modified with tall oil fatty acids **T1870**. The samples of appropriate metal concentration were diluted with dearomatized white spirit to adjust viscosity of the formulation. The use of other additives (e.g. secondary driers and antiskinning agents) was avoided in order to estimate solely the effect of given primary driers. The film drying times ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$ ; for definition see Section 2.3) of the alkyd formulations were estimated on coatings of 76  $\mu\text{m}$ -wet thickness. The measurements on thinner coatings (38  $\mu\text{m}$ -wet thickness) were performed in order to avoid entering in a regime where oxygen transport is the limiting factor. Development of relative hardness in time was measured on coatings of 90  $\mu\text{m}$ -wet thickness resulting in  $\sim 35\text{ }\mu\text{m}$  dry film that is common in paint application. The thicker coatings were prepared for detection the tendency to form a surface with visual defects. We note that all systems under study have excellent adhesion to the glass substrate (degree 0 according to ISO 2409 [36]).

The activity of cobalt 2-ethylhexanoate (**Co**) was studied at concentrations 0.01–0.06 wt.% of the metal on solid content. Set-to-touch time ( $\tau_1$ ) rises with lowering of metal concentration but it is not influenced by film thickness (Table 1). Such observations imply fast solvent evaporation and almost homogenous cross-linking at the beginning of the autoxidation process. It is due to saturation of the formulation by air-oxygen before spreading sample over glass panel used for tests. Strong dependence on film thickness was observed only in the next phases of the oxidative drying. The tack-free times ( $\tau_2$ ) are considerably longer for thicker coatings (76  $\mu\text{m}$ ) due to formation of polymeric skin on the top surface decelerating the oxygen diffusion to down surface. As expected, the effect is much stronger at higher metal concentration as the skin formation is faster. Similar effects are responsible for differences in values of the dry-hard times ( $\tau_3$ ). Very fast skin formation on 76  $\mu\text{m}$ -coatings with high metal concentration is responsible for longer  $\tau_3$  than in case of coatings with lower metal content. Such *inverse concentration dependence* is not observed at 38  $\mu\text{m}$ -layers because oxygen becomes available. The formation of thick skin was observed on 76  $\mu\text{m}$ -coatings with cobalt concentration 0.06 and 0.03 wt.%. During the second phase of drying, needle of the drying time recorder has teared off the skin layer that has been forming (not giving a bold uninterrupted path as usual). Development of relative hardness,

**Table 1**  
Drying times ( $\tau$ )<sup>a</sup> relative hardness ( $H_{\text{rel}}$ )<sup>b</sup> obtained for alkyd formulations of different thickness.

Film thickness Drier / conc. (wt.%)	38 $\mu\text{m}$			76 $\mu\text{m}$			90 $\mu\text{m}$	
	$\tau_1$ (h)	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$\tau_1$ (h)	$\tau_2$ (h)	$\tau_3$ (h)	$H_{\text{rel},100\text{d}}$ (%)	$H_{\text{rel},100\text{d}}$ (%)
Co/0.06	1.0	1.9	2.6	1.0	6.6 <sup>c</sup>	> 24	14.4	26.9
Co/0.03	1.5	3.0	3.6	1.7	5.4 <sup>c</sup>	12.9	12.7	23.3
Co/0.01	3.8	6.6	6.8	4.1	8.0	9.6	10.6	19.1
Mn/0.06	5.3	7.3	10.8	5.5	12.6 <sup>c</sup>	> 24	7.3	12.9
Mn/0.03	6.1	8.4	11.1	6.4	11.4 <sup>c</sup>	> 24	6.0	12.8
Mn/0.01	8.3	10.4	12.9	8.7	12.7	> 24	6.7	12.9
V/0.06	1.2	3.0	3.8	1.4	3.9	8.0	12.5	31.5
V/0.03	3.4	11.7	> 24	3.9	9.4	> 24	6.5	27.1
V/0.01	10.4	> 24	> 24	10.1	> 24	> 24	4.2	22.2
Fe/0.0030	1.0	2.2	2.6	1.1	3.9 <sup>c</sup>	5.8	5.5	9.6
Fe/0.0015	1.2	2.2	2.8	1.2	3.5	5.8	5.4	8.7
Fe/0.0005	2.7	6.7	8.8	2.8	6.2	7.2	5.3	7.6

<sup>a</sup>  $\tau_1$  is set-to-touch time;  $\tau_2$  is tack-free time;  $\tau_3$  is dry-hard time. <sup>b</sup>  $H_{\text{rel},100\text{d}}$  is relative hardness after 10 days;  $H_{\text{rel},100\text{d}}$  is final relative hardness reached after 100 days. <sup>c</sup> In time period  $\tau_1$ – $\tau_2$ , the needle tears off the skin from the coating instead of giving bold uninterrupted path.

in the coatings cured with **Co**, seems to be satisfactory for common applications. The values obtained after ten days of curing ( $H_{\text{rel},100\text{d}}$ ) exceed 10% of glass standard and final hardness ( $H_{\text{rel},100\text{d}}$ ) vary between 19.1 and 26.9% depending on the metal concentration (Table 1). The cured coatings of 90  $\mu\text{m}$ -wet thickness are flat and clear without visual defects. Only at metal concentration 0.01 wt.%, thicker edges were observed as a consequence of flow. The test coatings of higher wet thickness (150  $\mu\text{m}$ ) show much stronger paint defects. At metal content 0.03 and 0.06 wt.%, liquid binder below the polymeric skin caused an effect of orange peel. At 0.01 wt.%, a tendency to flow occurs as a result of slower curing of the polymeric skin.

Driers based on manganese (**Mn**) and vanadium (**V**) show lower activity than **Co** as evidenced by drying time measurements. Manganese(II) 2-ethylhexanoate (**Mn**) gives satisfactory drying times only for 38  $\mu\text{m}$ -coatings. For thicker coatings, dry-hard time ( $\tau_3$ ) exceeds 24 h that is probably caused by skin formation and pure through drying. The coatings, cured with **Mn**, show considerably longer set-to-touch time ( $\tau_1$ ) than in case of **Co** suggesting slower initiation of the autoxidation process (Table 1). Propagation step of the drying process seem to be sufficiently fast as evident from small gaps between  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  obtained for 38  $\mu\text{m}$ -coatings (cf. the gaps with value of  $\tau_1$ ). The main drawback of **Mn** is low final hardness of cured alkyd coatings ( $H_{\text{rel},100\text{d}} < 13\%$ ) and high tendency to form visual defects. The films of 90  $\mu\text{m}$ -wet thickness show tiny brush marks. In case of 150  $\mu\text{m}$ -layers, the films flow to edges (0.03, 0.06 wt.% of Mn) or show deeper brush marks (0.01 wt.% of Mn).

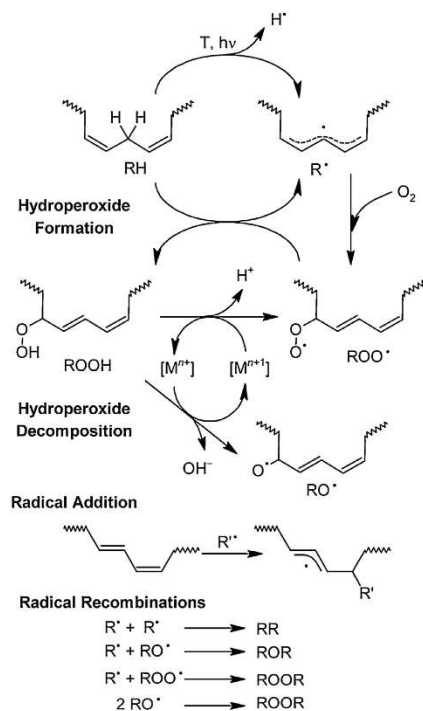
Vanadium-based drier (**V**) shows satisfactory drying performance only at metal concentration 0.06 wt.% as the dry-hard time does not exceeds 24 h. At this concentration, drying times  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  and  $\tau_3$  on 38- $\mu\text{m}$  layer are comparable with **Co** but behavior of vanadium-based drier seems to be very different. In 76- $\mu\text{m}$  layer, it gives much shorter drying times compared to **Co** (Table 1). It implies more homogenous curing without formation of the skin on top surface. The main advantage of vanadium-based drier is a fast rise of the relative hardness during the cure process. After ten days of curing, the hardness ( $H_{\text{rel},100\text{d}}$ ) is comparable to coatings treated with **Co** and final hardness, measured hundred days after application ( $H_{\text{rel},100\text{d}}$ ), is even higher than observed for **Co**. Interestingly, high values of final relative hardness were observed also for coatings with low metal content (0.01 and 0.03 wt.%). We note that optimal concentration of **V** (0.06 wt.%) colorizes the 90- $\mu\text{m}$  layers into the light yellow-green. Nevertheless, the coating does not show any other visual defects. Tiny brush marks were observed only in case of 150- $\mu\text{m}$  layer.



Iron bispidine complex (**Fe**) is active at very low metal concentrations (0.0005–0.0030 wt.%). Short drying times were obtained for both 38- $\mu\text{m}$  and 76- $\mu\text{m}$  layers. Skin formation was observed only at metal concentration 0.0030 wt.% (76- $\mu\text{m}$  layer) but even here the dry-hard time is very short ( $\tau_3 = 5.8$  h). We note that the drying times  $\tau_2$  and  $\tau_3$  are dependent on film thickness but the effect is considerably smaller than in case of **Co** and **Mn** implying more homogenous cross-linking comparable to **V**. The main drawback of **Fe** is a very low final hardness of the cured films ( $H_{\text{rel},100d}$ ), which does not reach 10% of glass standard. The coatings cured with **Fe** have tendency to opacity due to partial miscibility of alkyd formulation with 1,2-propylene glycol, which is used as a solvent in the commercial sample. Such surface defect was observed for 90- $\mu\text{m}$  layer at metal concentrations 0.0030 wt.%; in case of 150- $\mu\text{m}$  layers at 0.0015 wt.% and 0.0030 wt.%.

### 3.2. In situ FTIR spectroscopy

Chemical drying of HS alkyd resin was followed by a time-resolved infrared spectroscopy. The measurements revealed developments typical for autoxidation of unsaturated fatty acids [28]. Briefly, disappearance of antisymmetric *cis*-C=C–H stretching band [ $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ], observed at 3008  $\text{cm}^{-1}$ , follows consumption of isolated *cis* double bonds on the fatty acid tails (Scheme 2). Development of this vibration mode is commonly used for kinetic studies of autoxidation process those were performed on the liquid models of the air-drying paints (e.g. fatty acid esters) [15,26]. As shown in Scheme 2, the autoxidation process gives, in the first step, hydroperoxides with *cis-trans* conjugated double bonds (ROOH). Such kinetically stable intermediates are evidenced by appearance of broad OH stretching band [ $\nu(\text{O-H})$ ] at 3400  $\text{cm}^{-1}$  and C=C–H wagging of *cis-trans* conjugated diene moiety [ $\gamma(\text{cis-trans-C=C-H})$ ] at 989  $\text{cm}^{-1}$ . We note that the changes of the OH stretching band cannot be determined quantitatively as it overlaps with



broad bands of water [ $\nu(\text{OH})$ : 3520 and 3300  $\text{cm}^{-1}$ ], which appears as a side product of hydroperoxide decomposition [20]. Previous studies have further reported a development of isolated *trans*-C=C–H wagging at 973  $\text{cm}^{-1}$  appearing upon radical addition (Scheme 2) [37]. However, in case of our samples, several vibration modes overlap in this spectral region, which make quantitative determination of isolated *trans*-C=C bonds difficult to perform.

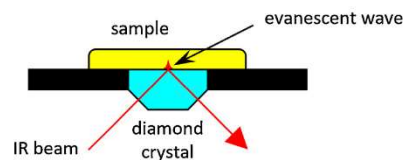
In our previous studies, we have extended aforementioned approach to solvent-borne alkyd resins and estimated kinetic parameters for formulations containing various metal-based driers [10,11,19,20]. The measurements were performed in transmission mode and averaged kinetic data were obtained from overall film profile. We note that this approach is suitable only for formulations, where curing is homogenous at optimal drier concentration at given film thickness. Unfortunately, it is incompatible with HS formulations, used here, owing to very strong thickness effect that may lead to incorrect interpretation.

### 3.3. Oxidative drying on the interface air/HS alkyd

Our aim to follow oxidative drying of HS alkyd formulation with strong thickness effect led us to utilize attenuated total reflectance (ATR) sampling technique in conjunction with infrared spectroscopy (Fig. 1). This method enables to reach infrared spectra from a thin layer of the coating on the interface sample/ATR crystal (down surface), in which the evanescent wave penetrates. In our experimental setup, depth of penetration varies around 0.67  $\mu\text{m}$  (at 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) depending on refractive index of the sample [38]. The coatings of 30  $\mu\text{m}$ -wet thickness were considered enough thin to be dried homogeneously as a bulk with negligible effect of oxygen diffusion. It enables to utilize these measurements as an approach to oxidative drying on the top surface. We note that saturation of the coating with air-oxygen is a necessary condition for determination of kinetic parameters as the autoxidation process is treated as a reaction of pseudo-first order, when the oxygen concentration remains effectively constant [20].

Fig. 2 shows development of the *cis*-C=C–H stretching and *cis-trans*-C=C–H wagging bands for 30  $\mu\text{m}$ -layers of formulations with different concentration of **Co**, **Mn**, **V** and **Fe**. The only exception involves formulations treated with **V**, where the *cis-trans*-C=C–H wagging vibration mode could not be followed due to overlap with a strong band of the drier. In this case, Fig. 2 reports developments of OH stretching bands instead. We note that OH stretching development for other formulations is given in Supporting Information. Decrease of  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$  in intensity clearly shows that all driers, under study, are active in used concentration ranges. In the 30  $\mu\text{m}$ -layers, the autoxidation is faster at higher metal concentration as evident from shorter half-life of the autoxidation reaction (see  $t_{1/2, 30\mu\text{m}}$  in Table 2). In case of **Co** and **Mn**, the process is very fast in whole concentration range (0.01–0.06 wt.%). Half of the active *cis* double bonds is consumed within few hours (see  $t_{1/2, 30\mu\text{m}}$  in Table 2). The driers based on vanadium and iron are highly active in narrower ranges; 0.03–0.06 and 0.0015–0.0030 wt.%, respectively. At lower metal concentrations, the half-life of the autoxidation reaction exceeds 10 h.

According to previous studies, performed on solvent-borne formulations, the hydroperoxide formation (Scheme 2) could be treated as a reaction of pseudo-first order. Such approximation is applicable on



**Fig. 1.** Experimental set-up of ATR-IR study. The infrared radiation is absorbed due to evanescent wave, which penetrates the sample.

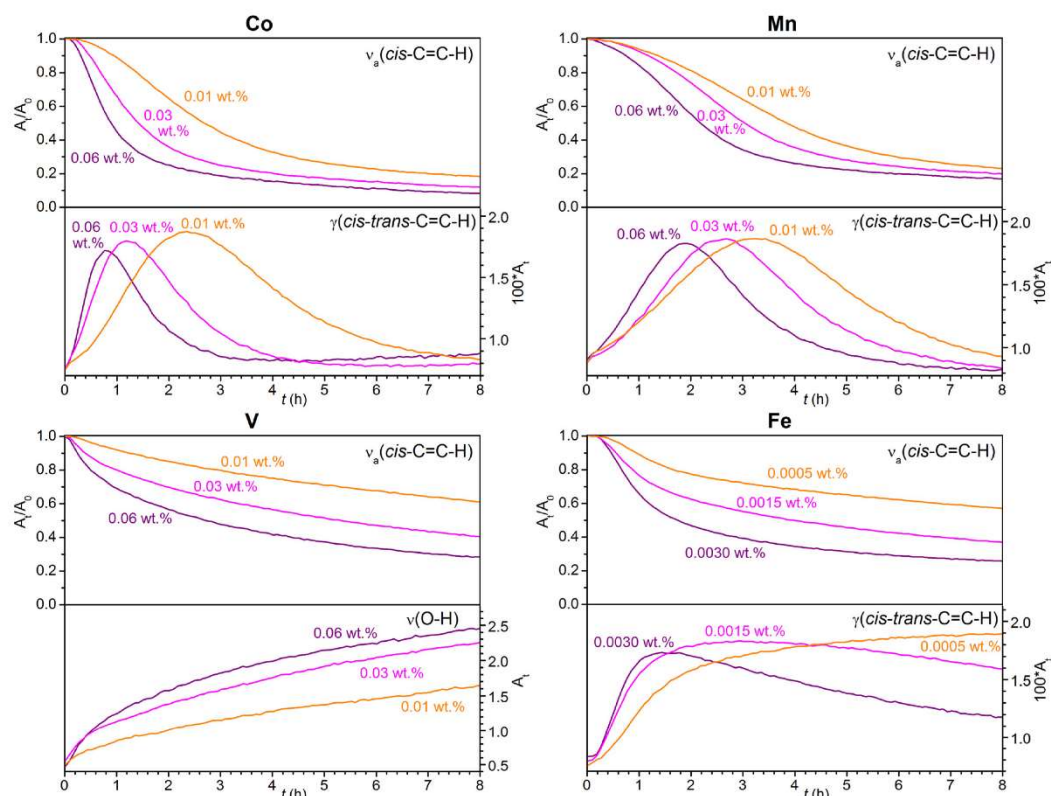


Fig. 2. Effect of metal concentration on development of selected vibration modes in alkyd coating of 30  $\mu\text{m}$ -wet thickness.

liquid systems saturated with air-oxygen. 30  $\mu\text{m}$ -layers of HS resin **T1870** meet these conditions up to about 50% conversion as evident from linear parts of logarithmic plots of  $\nu_a(\text{cis-C=C-H})$ ; see Supporting Information.

At metal concentration 0.06 wt.%, cobalt-based drier (Co) exhibits very high rate coefficient ( $-k_{\text{CH,max}} = 1.05 \text{ h}^{-1}$ ) and negligible induction time (IT = 0.1 h) that well correlates with short drying times obtained from mechanical tests on 38- $\mu\text{m}$  layer (cf. data in Table 1). Rapid chemical drying is also visible on fast rise of the C=C–H wagging band

at 989  $\text{cm}^{-1}$  assigned to *cis-trans* conjugated diene moiety (Fig. 2). Intensity of the band reaches maximum within 0.8 h and then decreases rapidly due to addition of appeared radicals on conjugated double bond system. We note that such reaction plays important role in autoxidation of air-drying paints, as it is one of the pathways giving crosslinks on the fatty acid tails (Scheme 2). Lowering of the metal concentration led to lower rate coefficient and longer induction time. Nevertheless, even at concentration 0.01 wt.%, the autoxidation process in the 30  $\mu\text{m}$ -layer is fast ( $-k_{\text{CH,max}} = 0.44 \text{ h}^{-1}$ ).

Table 2

Kinetic parameters ( $-k_{\text{CH,max}}$ ,  $t_{\text{max}}$ , IT,  $t_{\text{conj}}$ )<sup>a</sup> for the coating saturated with air-oxygen (30  $\mu\text{m}$ -wet thickness) and half-lives of the process ( $t_{1/2}$ ) for coatings of different film thickness<sup>b</sup>.

Drier / conc. (wt.%)	$-k_{\text{CH,max}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{\text{max}}$ (h)	IT (h)	$t_{\text{conj}}$ (h)	$t_{1/2}$ , 30 $\mu\text{m}$ (h)	$t_{1/2}$ , 80 $\mu\text{m}$ (h)	$t_{1/2}$ , 130 $\mu\text{m}$ (h)	$t_{1/2}$ , 180 $\mu\text{m}$ (h)
Co/0.06	1.05	0.7	0.1	0.8	0.9	1.0	> 20	> 20
Co/0.03	0.70	1.1	0.2	1.2	1.4	1.4	> 20	> 20
Co/0.01	0.44	2.8	0.5	2.4	2.7	2.7	11.7	12.2
Mn/0.06	0.57	2.1	0.9	1.9	2.2	10.2	> 20	> 20
Mn/0.03	0.43	2.9	1.4	2.7	3.0	6.0	> 20	> 20
Mn/0.01	0.34	3.6	1.4	3.2	3.9	10.0	> 20	> 20
V/0.06	0.59	0.2	0.1	– <sup>c</sup>	2.7	2.7	3.1	> 20
V/0.03	0.38	0.2	0.1	– <sup>c</sup>	5.3	5.1	5.2	> 20
V/0.01	0.11	0.4	0.2	– <sup>c</sup>	12.6	12.3	11.8	11.4
Fe/0.0030	0.62	0.7	0.3	1.4	1.8	3.2	7.8	> 20
Fe/0.0015	0.40	0.7	0.3	3.2	4.0	4.4	5.8	> 20
Fe/0.0005	0.22	1.0	0.4	8.3	11.2	10.6	10.3	19.4

<sup>a</sup>  $-k_{\text{CH,max}}$  is maximum autoxidation rate constant observed at time  $t_{\text{max}}$ ; IT is induction time of the autoxidation;  $t_{\text{conj}}$  is time, in which the band at 989  $\text{cm}^{-1}$  reaches a maximal absorbance. <sup>b</sup>  $t_{1/2}$  is half-life of the autoxidation. It was estimated for various film thickness on the down surface of the coating. <sup>c</sup> not estimated.

The formulations, treated with **Mn**, show considerably lower rate coefficient and longer induction time than **Co** at the same metal concentration, which is in line with longer drying times of 38  $\mu\text{m}$ -alkyd layers (Table 1). In case of **V**, sufficient values of  $-k_{\text{CH,max}}$  were observed in range of concentrations 0.06–0.03 wt.%. At lower metal content, the oxidative drying is very slow ( $-k_{\text{CH,max}} = 0.11 \text{ h}^{-1}$ ) that results in deterioration of drying activity. The drier based on iron bispidine complex (**Fe**) gives high rate coefficients at very low metal concentrations (0.0015–0.0030 wt.%). Interestingly, the drier exhibits very different development of *cis-trans-C=C-H* wagging band than observed for **Co** and **Mn** (Fig. 2). After initial fast rise, the band intensity decreases very slowly suggesting limited crosslinking through radical addition mechanism (Scheme 2). Interestingly, this behavior does not have negative effect on drying times probably due to extensive recombination of radicals present in the system.

We note that developments of OH stretching band gives only few more information about the autoxidation process. Shape of its integral plot is very similar to *cis-C=C-H* stretching band (for **V** see Fig. 2, for other driers see Supporting Information) because the integrated area does not reflect only formation of hydroperoxides but also water, which is their decomposition product.

### 3.4. Effect of film thickness on autoxidation process

Although ATR technique cannot be used for direct profiling of the coating as aforementioned confocal Raman microscopy or spatial resolved NMR techniques [16,30–32], the monitoring of a thin layer at the interface coating/ATR crystal enables to follow thickness effects on series of samples with the same composition but different film thickness (Fig. 3). In our case, series of four independent experiments were used for each formulation under study. The wet thickness of the samples was set by frame applicator of given gap (30, 80, 130 and 180  $\mu\text{m}$ ). The obtained data were used as an approach to drying profile of paint film of 180  $\mu\text{m}$ -wet thickness.

The comparison of time-resolved infrared spectra obtained for samples of different thickness proves that formulations of **Co** are cured homogeneously up to 80  $\mu\text{m}$ -wet thickness in whole concentration range. It is evident mainly from developments of  $\nu_2(\text{cis-C=C-H})$  shown in Fig. 4 (cf. 30  $\mu\text{m}$  and 80  $\mu\text{m}$  for **Co** in Fig. 4). The same behavior of 30  $\mu\text{m}$  and 80  $\mu\text{m}$ -layer was also noticeable on developments of  $\gamma(\text{cis-trans-C=C-H})$  and  $\nu(\text{O-H})$ ; see Supporting Information. In coatings thicker than 80  $\mu\text{m}$ , large part of reactive double bonds stays intact at the interface coating/ATR-crystal; see parameters  $t_{1/2}$  in Table 2. Such observation implies formation of densely crosslinked skin in the top surface that blocks oxygen diffusion into substrate side of the coating. As expected, rate of *permanent skin formation* is given by concentration of the drier. At 0.06 wt.%, it appears very fast and almost no oxygen is diffused to substrate side of the coating as evident from development of *cis-C=C-H* stretch (Fig. 4). The observed consumption of the isolated *cis*-double bonds is only due to reaction with oxygen dissolved during preparation of the formulation. Low concentration of radicals in the substrate side of the coating is further evidenced by development of  $\gamma(\text{cis-trans-C=C-H})$ ; see Fig. 5. After initial rise, the concentration of *cis-trans* conjugated double bonds stays constant implying negligible

crosslinking via radical addition pathway (Scheme 2).

At lower metal concentration, the reaction rate decreases, which allows oxygen to diffuse even through 180  $\mu\text{m}$ -film. Consequently, at the bottom of the sample, one sees a faster curing because oxygen becomes available. Higher conversion of the isolated *cis*-double bonds is revealed from the development of *cis-C=C-H* stretch shown in Fig. 5. At 0.01 wt.%, the concentration of radicals at bottom of 180  $\mu\text{m}$ -samples is enough high to initiate crosslinking via radical addition mechanism. It is evident from development of the  $\gamma(\text{cis-trans-C=C-H})$  as a slow decrease on the curve (Fig. 5).

Formulations, treated with **Mn**, form very thin polymeric skin at the beginning of the drying process as evident from developments of the infrared spectra at the interface sample/ATR crystal. Up to ~30% conversion, the coatings of 30 and 80  $\mu\text{m}$ -wet thickness show very similar development of the *cis-C=C-H* stretching band (Fig. 4). After this period, autoxidation of latter coating is decelerated due to limited oxygen penetration through the appeared thin skin. Interestingly, autoxidation process reaccelerates after some time as the skin becomes thicker. Such behavior is known as *front-forming drying* and was previously described in detail by spatial resolved NMR techniques [22]. We note that autoxidation of 130 and 180  $\mu\text{m}$ -coating is very slow. In both cases, air-oxygen cannot penetrate to the bottom of the coating due to densely crosslinked skin similarly as in case of coatings treated with **Co**. Lowering **Mn** concentration has only minor effect on through-drying of the thick coatings (Fig. 5). Indeed, the half-life of the autoxidation exceeds 20 h even at 0.01 wt.%; see  $t_{1/2}$  in Table 2.

Vanadium-based drier (**V**) cures the HS alkyd binder more homogeneously than other driers under study. At metal concentrations 0.03 and 0.06 wt.%, spatially *homogenous drying* was observed for coatings up to wet thickness 130  $\mu\text{m}$  as revealed from the developments of *cis-C=C-H* stretching and O-H stretching bands (cf. 30  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  and 130  $\mu\text{m}$  for **V** in Fig. 4 and in Supporting Information). At metal concentration 0.01 wt.%, oxidative drying of the formulation is very slow but homogenous up to 180  $\mu\text{m}$ -wet thickness.

Excellent through drying was observed on formulations treated with **Fe**. Although aforementioned mechanic test revealed formation of polymeric skin at metal concentration 0.0030 wt.%, the air-oxygen can diffuse at the bottom of the 130  $\mu\text{m}$ -coatings as evident from developments of  $\nu_2(\text{cis-C=C-H})$ . It is due to sparse crosslinking that keeps the polymer permeable. Comparison of the 30, 80 and 130  $\mu\text{m}$ -coatings reveals strong spatial inhomogeneity of the cure process suggesting that oxygen penetration through the skin is slower than consumption in the coating. As a result, the coating is not saturated with air-oxygen and substrate side of the coatings are cured slower. The formation of thin skin could be avoided by lowering of the metal concentration. At 0.0015 wt.%, the cure process is fully homogenous up to ~130  $\mu\text{m}$ -wet thickness. Deceleration of autoxidation at the down surface of coating was observed only for 180  $\mu\text{m}$ -coating, where half-live of autoxidation exceeds 20 h. Even more uniform through drying can be ensured by further lowering of metal concentration to 0.0005 wt.% as evident from more uniform development of  $\nu_2(\text{cis-C=C-H})$  at different wet thickness (Fig. 4). We note that conversion of reactive isolated *cis* double bonds at the interface coating/ATR crystal rises with lowering of metal concentration in 180  $\mu\text{m}$  coatings (Fig. 5), which could be taken as a prove of better through drying at lower drier dosage.

## 4. Conclusion

Our in-depth ATR-IR study, supported with classical mechanical studies, enabled to compare four commercially available primary driers and to resolve two well-distinguished modes of film-formation (i.e. front front-forming and homogenous drying) in our systems drier/binder. For detailed comparison, profiling of 130  $\mu\text{m}$ -paint coatings was approached by three independent ATR-IR experiments of different wet paint thickness. The experiments on 30  $\mu\text{m}$ -layers approached the top surface saturated with air-oxygen while those on 80  $\mu\text{m}$ - and 130  $\mu\text{m}$ -

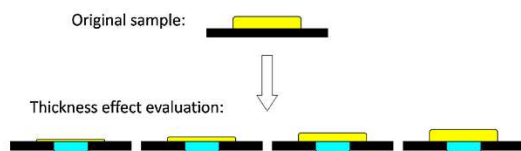


Fig. 3. Evaluation of thickness effect on a sample of alkyd formulation. The series of ATR-IR experiments with different film thickness are performed to approach profiling of a thick coating.

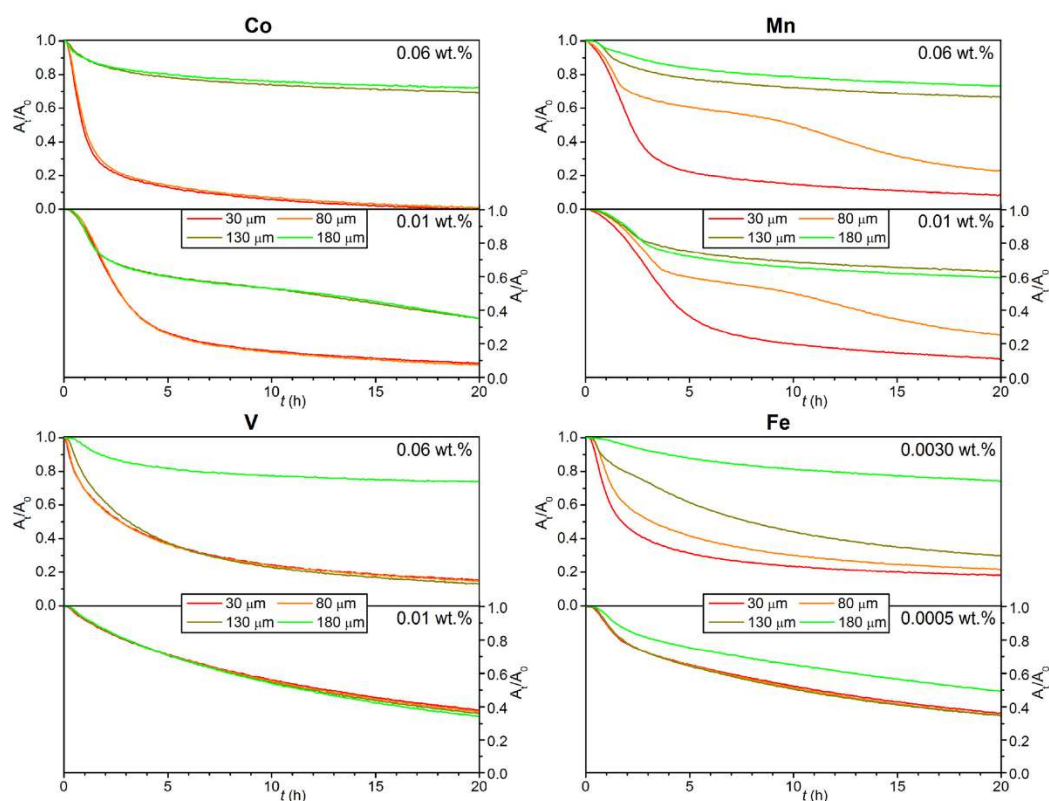


Fig. 4. Effect of wet thickness on development of *cis*-C=C-H stretching in alkyd formulations treated with different driers.

layers the inner space and the down surface of the coatings, respectively.

This model reveals that each drier under study shows very specific curing properties. The cobalt-based drier (Co) is very powerful in studied concentration range as documented by high rate coefficient ( $-k_{CH,max}$ ). It forms a densely crosslinked skin on the coating, which is not permeable for air-oxygen. Due to the *permanent skin formation* (see Fig. 6), film-formation process is practically ceased and down surface of the 130  $\mu$ m-coatings stays unreacted at least for six months, which was verified by infrared spectroscopy. We note that the specific behavior of Co is probably not caused by a higher concentration of the drier on the interface air/alkyd (surfactant-like effect) because skin removal restarts the autoxidation process with kinetic behavior very similar to freshly prepared 30  $\mu$ m-layer.

The manganese-based drier (Mn) was found to be less powerful than Co at given concentrations as evident from lower  $-k_{CH,max}$  but even here the skin formation is well documented by ATR-IR experiments. The appearing skin seems to be much thinner and less densely crosslinked than in case of Co. It allows oxygen to diffuse slowly into the film while the skin becomes thicker. In case of Mn, the *front-forming drying* (Fig. 6) is very slow. The 130  $\mu$ m-coatings are not through dried within 24 h as documented by both ATR-IR and standard mechanical tests.

A good example of fast *front-forming drying* was observed at high concentrations of the iron-based drier (Fe). The mechanical tests confirmed a formation of polymeric skin but much less densely crosslinked than observed for Mn. At metal concentration 0.0030 wt.%, ATR-IR experiments revealed very different developments in each model

coating implying high gradient of oxygen concentration in the 130  $\mu$ m-layer. It may only occur when air-oxygen consumption is fast but the polymeric skin stays well permeable. We note that autoxidation is, in this case, very fast. According to infrared data, the 130  $\mu$ m-coating is through dried within 24 h.

Lowering of Fe concentration to 0.0005 wt.% decelerates the autoxidation process and *homogenous drying* (Fig. 6) of whole 130  $\mu$ m-coating was revealed from very similar developments in the model coatings. The drying process become homogenous because the consumption of oxygen is slower than its diffusion from air. The *homogenous drying* was also observed in all formulations of vanadium-based drier (V). At metal concentrations 0.01 wt.%, rate of autoxidation is as slow that even 180  $\mu$ m-coating is dried homogeneously.

In summary, this study has proven that ATR-IR technique is very suitable for investigation of thickness effect on samples of air-drying binders. Although it does not enable a direct sample profiling as confocal Raman microscopy and NMR imaging, the model made from several independent measurements gives a comprehensive view of through drying of the coatings. The main advantage of here presented approach is a wide availability of ATR-IR technique. It is commonly used not only in academic environment but also in the chemical industry for “quality control” or “research and development”. We note that single ATR-IR experiment enables to determine kinetic parameters of the autoxidation process. For this purpose, it is necessary to prepare a film thin enough to avoid effects of oxygen transport, which enables to focus on investigating the chemistry only.

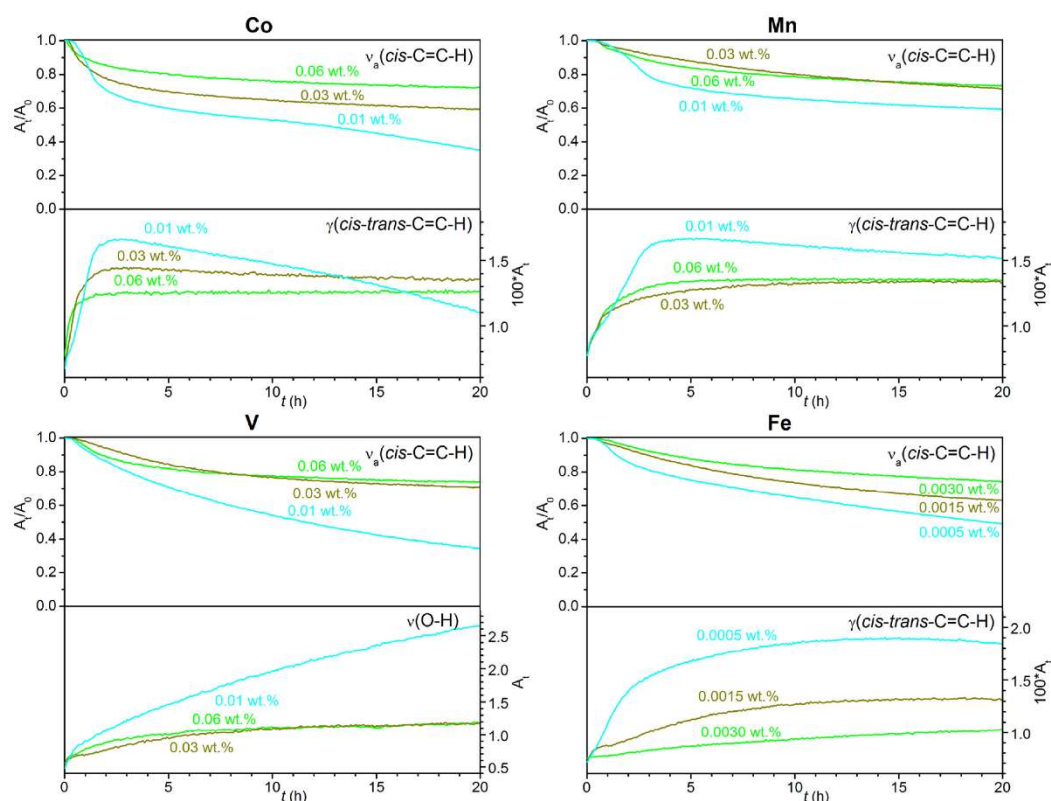


Fig. 5. Effect of metal concentration on development of selected vibration modes in alkyd coating of 180  $\mu\text{m}$ -wet thickness.

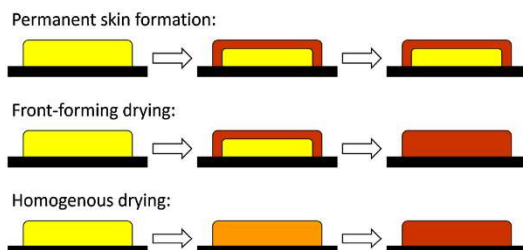


Fig. 6. Schematic view of film-formation process.

#### Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Education of the Czech Republic (Project No. UPA SG370006).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.001>.

#### References

- [1] F.N. Jones, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2003), pp. 429–446.
- [2] A. Hofland, Prog. Org. Coat. 73 (2012) 274–282.
- [3] D. Nelson, J.V. Koleske (Ed.), Paint and Coating Testing Manual: 15th Edition of the

Gardner-Sward Handbook, ASTM International, West Conshohocken, 2012, pp. 65–71.

- [4] J. Lindeboom, Prog. Org. Coat. 34 (1998) 147–151.
- [5] M. Manea, High Solid Binders, Vincentz, Hannover, 2008.
- [6] R. van Gorkum, E. Bouwman, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 1709–1728.
- [7] M.D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Prog. Org. Coat. 73 (2012) 435–454.
- [8] D. Lison, M. De Boeck, V. Verougstraete, M. Kirsch-Volders, Occup. Environ. Med. 58 (2001) 619–625.
- [9] M. De Boeck, M. Kirsch-Volders, D. Lison, Mutat. Res. 533 (2003) 135–152.
- [10] O. Preininger, J. Vinklárček, J. Honzčíček, T. Mikysek, M. Erben, Prog. Org. Coat. 88 (2015) 191–198.
- [11] O. Preininger, J. Honzčíček, P. Kalenda, J. Vinklárček, J. Coat. Technol. Res. 13 (2016) 479–487.
- [12] O. Preininger, I. Charamzová, J. Vinklárček, I. Císařová, J. Honzčíček, Inorg. Chim. Acta 462 (2017) 16–22.
- [13] I. Charamzová, J. Vinklárček, P. Kalenda, J. Honzčíček, Coatings 8 (2018) 204.
- [14] E. Bouwman, R. van Gorkum, J. Coat. Technol. Res. 4 (2007) 491–503.
- [15] S.T. Warzeska, M. Zonneveld, R. van Gorkum, W.J. Muizebelt, E. Bouwman, J. Reedijk, Prog. Org. Coat. 44 (2002) 243–248.
- [16] Z.O. Oyman, W. Ming, R. van der Linde, J. ter Borg, A. Schut, J.H. Bieleman, Surf. Coat. Int. B Coat. Trans. 88 (2005) 269–275.
- [17] J.W. de Boer, P.V. Wesenhagen, E.C.M. Wenker, K. Maaijen, F. Gol, H. Gibbs, R. Hage, Eur. J. Inorg. Chem. (2013) 3581–3591.
- [18] B. Piř, B. Znoj, S. Skale, J. Zabret, J. Godnjavec, P. Venturini, J. Coat. Technol. Res. 12 (2015) 965–974.
- [19] M. Erben, D. Veselý, J. Vinklárček, J. Honzčíček, J. Mol. Catal. A Chem. 353–354 (2012) 13–21.
- [20] M. Křiřan, J. Vinklárček, M. Erben, I. Císařová, J. Honzčíček, Prog. Org. Coat. 111 (2017) 361–370.
- [21] J. Honzčíček, J. Vinklárček, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 46184.
- [22] Ö. Geziçi-Koç, C.A.A.M. Thomas, M.E.B. Michel, S.J.F. Erich, H.P. Huinink, J. Flapper, F.L. Duivenvoorde, L.G.J. van der Ven, O.C.G. Adan, Mater. Today Commun. 7 (2016) 22–31.
- [23] S.J.F. Erich, Ö. Geziçi-Koç, M.E.B. Michel, C.A.A.M. Thomas, L.G.J. van der Ven, H.P. Huinink, J. Flapper, F.L. Duivenvoorde, O.C.G. Adan, Polymer 121 (2017) 262–273.

- [24] L. Dubrulle, R. Lebeuf, M. Fressancourt-Collinet, V. Nardello-Rataj, *Prog. Org. Coat.* 112 (2017) 288–294.
- [25] W.J. Muizebelt, M.W.F. Nielen, *J. Mass Spectrom.* 31 (1996) 545–554.
- [26] L. Dubrulle, R. Lebeuf, L. Thomas, M. Fressancourt-Collinet, V. Nardello-Rataj, *Prog. Org. Coat.* 104 (2017) 141–151.
- [27] L.F. Sturdy, A. Yee, F. Casadio, K.R. Shull, *Polymer* 103 (2016) 387–396.
- [28] F.R. van de Voort, A.A. Ismail, J. Sedman, G. Emo, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (1994) 243–253.
- [29] G. Ellis, M. Claybourn, S.E. Richards, *Spectrochim. Acta* 46A (1990) 227–241.
- [30] B. Marton, L.G.J. van der Ven, C. Otto, N. Uzunbajakava, J.V. Vancso, *Polymer* 46 (2005) 11330–11339.
- [31] S.J.F. Erich, L.G.J. van der Ven, H.P. Huinink, L. Pel, K. Kopinga, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8166–8170.
- [32] S.J.F. Erich, J. Laven, L. Pel, H.P. Huinink, K. Kopinga, *Prog. Org. Coat.* 55 (2006) 105–111.
- [33] ASTM D5895-03, Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [34] ISO 1522:2006, Paints and Varnishes - Pendulum Damping Test, International Organization for Standardization, 2006.
- [35] B. Persoz, *Peintures Pigment. Vernis* 21 (1945) 194–201.
- [36] ISO 2409:2013, Paints and Varnishes - Cross-cut Test, International Organization for Standardization, 2013.
- [37] Z.O. Oyman, W. Ming, R. van der Linde, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 80–91.
- [38] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, second edition, CRC Press, 2011, pp. 129–146.


## PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**307 597**(13) Druh dokumentu: **B6**

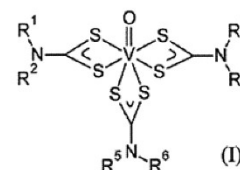
(51) Int. Cl.:

**C09D 201/02** (2006.01)  
**C09D 167/08** (2006.01)  
**C09F 9/00** (2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA   ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	(21) Číslo přihlášky:	<b>2018-89</b>
	(22) Přihlášeno:	<b>22.02.2018</b>
	(40) Zveřejněno: <b>(Věstník č. 1/2019)</b>	<b>02.01.2019</b>
	(47) Uděleno:	<b>21.11.2018</b>
	(24) Oznámení o udělení ve věstníku: <b>(Věstník č. 1/2019)</b>	<b>02.01.2019</b>

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0304149 A2; US 2016304747 A1; WO 2010106033 A1.

(73) Majitel patentu:  
Univerzita Pardubice, Pardubice, Polabiny, CZ(72) Původce:  
Ing. Jan Honzíček, Ph.D., Pardubice, Zelené  
Předměstí, CZ  
prof. Ing. Petr Kalenda, CSc., Rasošky, CZ  
Ing. David Veselý, Ph.D., Pardubice, Studánka, CZ  
prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr., Pardubice,  
Polabiny, CZ  
Ing. Iva Charamzová, Borek, CZ(74) Zástupce:  
HARBER IP s.r.o., Na bělidle 64/3, 150 00 Praha 5,  
Smíchov(54) Název vynálezu:  
**Nátěrové hmoty obsahující sikativy na bázi  
sloučenin vanadu, a použití těchto sloučenin  
jako sikativů v nátěrových hmotách**(57) Anotace:  
Nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající  
autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ,  
jímž je dithiokarbamatová sloučenina vanadu vzorce I,  
kde R<sup>1</sup> až R<sup>6</sup> jsou stejné nebo různé substituenty a jsou  
nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík; C1-C20  
alkyl; C6-C14 aryl; (C6-C14)aryl-(C1-C3)alkyl; C3-C12  
heterocykly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný  
z O, S, N; C3-C12 heteroaryly obsahující alespoň jeden  
heteroatom vybraný z O, S, N; a/nebo jedno nebo více z  
uskupení R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>-N-R<sup>4</sup> a R<sup>5</sup>-N-R<sup>6</sup> je nezávisle  
vybráno ze skupiny zahrnující C3-C12 heterocyklus,  
volitelně obsahující kromě atomu dusíku další alespoň  
jeden heteroatom vybraný z O, S, N.

CZ 307597 B6

## Nátěrové hmoty obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu, a použití těchto sloučenin jako sikativů v nátěrových hmotách

### 5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká formulací oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot a nových sikativů pro tyto formulace.

10

### Dosavadní stav techniky

Alkydové pryskyřice modifikované rostlinnými oleji patří mezi jedny z nejrozšířenějších pojiv na dnešním trhu nátěrových hmot. Hlavními výhodami těchto pojiv jsou jejich relativně nízká pořizovací cena a vysoký podíl obnovitelných přírodních zdrojů (Hofland, A.; Prog. Org. Coat., 73, 274-282 (2012)). Zasychání alkydových pojiv, při kterém tekutý nátěr přechází na pevný film, probíhá radikálovým mechanismem vlivem vzdušného kyslíku. Tento proces (tzv. autooxidace) probíhá za běžných podmínek velmi pomalu a proto se v praxi urychluje přidávkou aditiv (tzv. sikativů). Kromě alkydových pryskyřic se stejný mechanismus zasychání uplatňuje i u epoxyesterových, olejových a mastnými kyselinami modifikovaných pryskyřic.

Z chemického hlediska jsou sikativy sloučeniny přechodných kovů, které jsou stabilní ve dvou oxidačních stavech a katalyzují jednoelektronové redox procesy. Hlavní funkcí sikativu při zasychání je rozklad hydroperoxidů, které jsou poměrně stabilním meziproduktem autooxidace. Přidávek sikativu tedy výrazně urychluje propagační krok autooxidace. K zesílení struktury pak dochází převážně rekombinací takto vzniklých radikálů (Soucek, M. D. et al.; Prog. Org. Coat., 73, 435-454 (2012)). Mezi komerčně nejúspěšnější sikativy patří kobaltnaté soli karboxylových kyselin, které jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Vykazují totiž vysokou účinnost při zasychání rozpouštědlových, vodou-ředitelných i vysokosušivých alkydových nátěrových hmot (van Gorkum, R. et al.; Coord. Chem. Rev. 249, 1709-1728 (2005)). Hlavním omezením při aplikaci těchto sikativů je jejich toxicita (Lison, D. et al.; Occup. Environ. Med., 58, 619-625 (2001), De Boeck, M. et al.; Mutat. Res. 533, 135-152 (2003)). Z tohoto důvodu jsou intenzivně studovány sikativační vlastnosti sloučenin jiných přechodných kovů, především na bázi železa a manganu (WO 2008/003652 A1; Hage, R. et al.; Inorganics, 4, 11 (2016)). Poměrně málo prozkoumanou skupinou sikativů jsou sloučeniny na bázi vanadu. V odborné a patentové literatuře jsou popsány sikativační vlastnosti pouze u oxovanadičitých komplexů, které v koordinační sféře centrálního kovu obsahují karboxyláty (EP 0304149 B1, US 6063841 A, Preininger, O. et al.; J. Coat. Technol. Res. 13, 479-487 (2016)), acetylacetonáty (US 6063841 A, Preininger, O. et al.; Prog. Org. Coat. 88, 191-198 (2015), Preininger, O. et al.; Inorg. Chim. Acta 462, 16-22 (2017)), ketimináty (US 6063841 A) a organofosfáty (US 6063841 A). Tyto sloučeniny vanadu se rovněž používají jako pomocné sikativy, které zlepšují užité vlastnosti nátěrových filmů (WO 2015/082553 A1, WO 2017/085154 A1, WO 2010/106033 A1). Dosud užívané sikativy na bázi vanadu trpí nízkou stabilitou vůči oxidaci, a mají tmavé zbarvení, což je činí nevhodnými pro použití do jiných než tmavých nátěrových hmot.

Předkládaný vynález si klade za cíl poskytnout zlepšené sikativy na bázi vanadu, které by měly vyšší stabilitu vůči vzdušnému kyslíku, měly snadno modifikovatelnou rozpustnost, a byly vhodné do bezbarvých a světle pigmentovaných nátěrových hmot.

50

### Podstata vynálezu

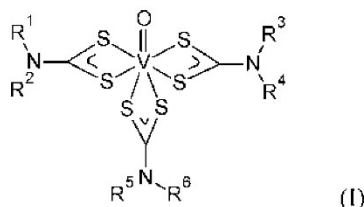
Tento vynález poskytuje oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty obsahující dithiokarbamatové sloučeniny vanadu, stejně jako použití těchto sloučenin pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty. Tyto sikativy výrazně urychlují zasychání a vytvrzování alkydových

55



pryskyřic a jsou vhodné především pro rozpouštědlové a vysokosušinnové nátěrové hmoty.

Sikativy podle předkládaného vynálezu jsou dithiokarbamatové sloučeniny vanadu vzorce I:



- 5
- kde R<sup>1</sup> až R<sup>6</sup> jsou stejné nebo různé substituenty a jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík; C1-C20 alkyl; C6-C14 aryl; (C6-C14)aryl-(C1-C3)alkyl; C3-C12 heterocykly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; C3-C12 heteroaryly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; a/nebo
- 10 jedno nebo více z uskupení R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>-N-R<sup>4</sup> a R<sup>5</sup>-N-R<sup>6</sup> je nezávisle vybráno ze skupiny zahrnující C3-C12 heterocyklus, volitelně obsahující kromě atomu dusíku další alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N.
- 15 Alkylly zahrnují lineární, rozvětvené nebo cyklické alkylly. Lineární nebo rozvětvené alkylly mohou být vybrány z: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>. S výhodou mají alkylly délku 1 až 10 atomů uhlíku.
- 20 Aryly jsou s výhodou C6-C10 arylly, například C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.
- Arylalkyl je s výhodou benzyl (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).
- Heterocykly a heteroaryly s výhodou obsahují alespoň jeden atom dusíku jako heteroatom, například zahrnují C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N.
- 25 Heterocykly tvořené jedním nebo více z uskupení R<sup>1</sup>-N-R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>-N-R<sup>4</sup> a R<sup>5</sup>-N-R<sup>6</sup> jsou s výhodou vybrány ze skupiny zahrnující pyrrolidin, piperidin, piperazin, morfolin, thiomorfolin.
- 30 Předmětem předkládaného vynálezu je nátěrová hmota obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ, jímž je dithiokarbamatová sloučenina vanadu vzorce I.
- Pojivo zasychající autooxidačním mechanismem může být alkydová, epoxyesterová, olejová a mastnými kyselinami modifikovaná pryskyřice. Tato pojiva jsou známa a jsou běžně komerčně dostupná.
- 35 Nátěrová hmota s výhodou obsahuje jeden nebo více sikativů vzorce I v celkové koncentraci alespoň 0,005 % hmotn., s výhodou 0,005 až 0,1 % hmotn., výhodněji 0,01 až 0,08 % hmotn., vanadu v sušině nátěrové hmoty.
- 40 Nátěrová hmota se připraví rozpuštěním sikativu vzorce I, následným přidáním oxopolymeračně zasychajícího pojiva a homogenizací výsledné směsi. Sikativ se s výhodou rozpustí v polárním organickém rozpouštědle, např. dimethylsulfoxidu (DMSO), alkoholu, nebo jejich směsi.
- 45 Předmětem předkládaného vynálezu je také použití dithiokarbamatové sloučeniny vanadu vzorce I jako sikativu do nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem.

Bylo zjištěno, že sikativy vzorce I jsou účinné při koncentrací 0,005 až 0,1 % hmotn. kovu v sušině oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty.

- 5 Hlavní výhodou sikativů vzorce I podle předkládaného vynálezu, oproti dosud známým sikativům na bázi vanadu popsaným v literatuře, je jejich zvýšená stabilita vůči vzdušnému kyslíku. Na rozdíl od těchto sloučenin totiž obsahují vanad v oxidačním stavu 5, který již dále nelze oxidovat. Sloučeniny vzorce I lze snadno modifikovat záměnou substituentů  $R^1$  až  $R^6$ , čímž lze zajistit dostatečnou rozpustnost v organických rozpouštědlech používaných při výrobě  
10 nátěrových hmot. Sikativy vzorce I jsou světle žlutě zbarvené, což poskytuje významnou výhodu v oblasti bezbarvých a světle pigmentovaných laků. Dříve popsané sikativy na bázi vanadu jsou totiž tmavě zelené, což není pro tento typ nátěrových hmot vhodné.

15 Příklady uskutečnění vynálezu

- Tris(diethylidithiokarbamát)oxovanadičný komplex, VO(dtc-Et);  
tris(dibutylidithiokarbamát)oxovanadičný komplex, VO(dtc-Bu);  
tris(dihexylidithiokarbamát)oxovanadičný komplex, VO(dtc-Hex); tris(morfolin-4-  
20 dithiokarboxylát)oxovanadičný komplex, VO(dtc-morf); byly připraveny podle postupu z odborné literatury (Casey, A. T.; et al. Aust. J. Chem., 25, 477-492 (1972)).

- Alkydové pryskyřice CHS-Alkyd S 471 X 60 (olejová délka = 47 %, číslo kyselosti 6 mg KOH/g), S471, CHS-Alkyd S 401 X 60 (olejová délka = 40 %, číslo kyselosti 7 mg KOH/g), S401, CHS-Alkyd S 622 X 60 (olejová délka = 62 %, číslo kyselosti 7 mg KOH/g), S622, CHS-Alkyd TI 870 (olejová délka = 47 %, číslo kyselosti 8 mg KOH/g), TI870, CHS-Alkyd TRI 841 (olejová délka = 47 %, číslo kyselosti 10 mg KOH/g), TRI841, byly získány od Spolchemie a.s.

30 Příklad 1

Vliv substituentů na zasychání rozpouštědlové alkydové pryskyřice

- Pro stanovení aktivity sikativů na bázi dithiokarbamátových komplexů vanadu byl použit alkyd střední olejové délky modifikovaný rostlinným vysychavým olejem S471. Vliv substituentů byl studován na sérii sloučenin obsahující různě dlouhé alkylové řetězce (VO(dtc-Et), VO(dtc-Bu), VO(dtc-Hex)) a na derivátu s heterocyklem (VO(dtc-morf)). Příslušný sikativ byl rozpuštěn ve směsi 70  $\mu$ l DMSO a 30  $\mu$ l 3-methoxybutanolu. K roztoku bylo přidáno 5 g alkydové pryskyřice S471 a směs byla homogenizována po dobu 2 min. Navážka sikativu byla zvolena tak, aby se výsledná koncentrace v alkydové pryskyřici pohybovala v rozmezí 0,005 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině. Takto připravené formulace byly nanесeny pomocí krabicového pravítka s tloušťkou štěrbiny 76  $\mu$ m na skleněné desky o rozměrech 305 x 25 x 2 mm. Stanovení doby zasychání bylo provedeno pomocí přístroje B. K. Drying Recorder (BYK) v souladu s normou ČSN EN ISO 9117-4. Pro vyhodnocení vzhledu nátěrů a stanovení relativní tvrdosti byly formulace nanесeny na skleněné desky o rozměrech 200 x 100 x 4 mm krabicovým pravítkem o tloušťce štěrbiny 150  $\mu$ m. Vzhled nátěru byl vyhodnocen 24 hodin po nanесení nátěru. Relativní tvrdost byla stanovena 40 dní po nanесení nátěru pomocí přístroje Pendulum Hardness Tester (Elcometer) s kyvadlem typu Persoz v souladu s normou ČSN EN ISO 1522. Zasychání alkydu i měření relativní tvrdosti filmů bylo provedeno za standardních laboratorních podmínek ( $t = 23$  °C, relativní vlhkost =  $50 \pm 10$  %).

- Výsledky pro testované sikativy jsou uvedeny v tabulce 1. Naměřené doby zasychání ukazují, že dithiokarbamátové komplexy vanadu jsou aktivní v rozsahu koncentrací 0,005 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině. U všech testovaných derivátů byl v tomto rozsahu koncentrací získán nelepivý film během 11,8 hodin ( $T_2 < 11,8$  h). Při optimálním dávkování (0,03 % hmotn.) byl získán film s

pevným povrchem během 7,3 hodin ( $T_3 < 7,3$  h) a zcela zaschlý film během 8,7 h ( $T_4 < 8,7$  h). Relativní tvrdost filmů, měřená po 40 dnech zasychání, se pohybuje v rozmezí 30,0 až 52,5 %. Pro další experimenty byla vybrána sloučenina VO(dtc-Bu), která i při nejnižší testované koncentraci (0,005 % hmotn.) poskytuje zcela zaschlý film za 14,6 h.

5

Tabulka 1

Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů S471 s různou koncentrací sikativu na bázi dithiokarbamátových komplexů					
sikativ	koncentrace kovu v sušině [% hmotn.]	T <sub>2</sub> [h]	T <sub>3</sub> [h]	T <sub>4</sub> [h]	relativní tvrdost [%]
VO(dtc-Et)	0,1	3,9	6,4	7,5	34,0
	0,06	5,0	7,5	8,5	34,8
	0,03	4,6	7,3	8,7	38,2
	0,01	6,9	7,7	>24	40,2
	0,005	10,4	>24	>24	41,6
VO(dtc-Bu)	0,1	4,1	7,2	18,7	39,8
	0,06	3,1	5,4	14,1	35,3
	0,03	3,9	4,9	7,7	46,0
	0,01	4,7	7,8	9,7	44,1
	0,005	6,4	11,8	14,6	43,1
VO(dtc-Hex)	0,1	2,9	7,0	19,8	35,4
	0,06	3,0	5,4	10,8	31,6
	0,03	2,8	4,6	7,2	43,3
	0,01	4,7	6,2	9,5	37,2
	0,005	8,3	17,3	20,1	45,6
VO(dtc-morf)	0,1	0,7	1,4	3,6	30,5
	0,06	1,2	1,7	3,7	41,4
	0,03	1,4	2,2	4,6	48,7
	0,01	3,2	4,9	7,4	52,5
	0,005	11,8	>24	>24	50,5
bez sikativu	-	>24	>24	>24	-

10

## Příklad 2

Zasychání rozpouštědlových alkydových pryskyřic různé olejové délky

15

Ověření aktivity sikativů v rozpouštědlových alkydech různé olejové délky bylo provedeno na sikativu VO(dtc-Bu) a pojivech S401 a S622. Sikativ byl rozpuštěn ve směsi 70  $\mu$ l DMSO a

30 µl 3- methoxybutanolu. K roztoku bylo přidáno 5 g příslušné alkydové pryskyřice a směs byla homogenizována po dobu 2 min. Navážka sikativu byla zvolena tak, aby se výsledná koncentrace v alkydové pryskyřici pohybovala v rozmezí 0,005 až 0,06 % hmotn. vanadu v sušině. Pro stanovení doby zasychání byly tyto formulace nanášeny na skleněné desky pomocí krabicového pravítka s tloušťkou štěrbin 76 µm. Pro stanovení relativní tvrdosti bylo použito krabicové pravítko o tloušťce štěrbin 150 µm.

Naměřené doby zasychání a relativní tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 2. Ze získaných dat je zřejmé, že sikativ na bázi dithiokarbamatového komplexu vanadu je aktivní ve vysychavých alkydech různé olejové délky. U obou formulací byla pozorována sikativační aktivita v rozmezí koncentrací 0,005 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině. U alkydu vyšší olejové délky, S622, je optimální koncentrace sikativu vyšší (0,06 % hmotn.) než v případě alkydů krátké, S401, a střední olejové délky, S471 (0,03 % hmotn.).

15

Tabulka 2

Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů S401 a S622 s různou koncentrací sikativu VO(dtc-Bu)					
alkyd	koncentrace kovu v sušině [% hmotn.]	T <sub>2</sub> [h]	T <sub>3</sub> [h]	T <sub>4</sub> [h]	relativní tvrdost [%]
S401	0,1	1,5	6,8	10,6	45,3
	0,06	1,3	6,1	9,5	47,9
	0,03	2,9	5,9	7,7	46,7
	0,01	2,9	7,2	9,4	53,9
	0,005	4,9	11,0	17,4	56,8
S401/bez sikativu	-	>24	>24	>24	
S622	0,1	4,3	6,2	8,9	28,9
	0,06	4,0	5,9	8,2	36,4
	0,03	2,8	6,9	14,3	40,3
	0,01	3,6	11,3	>24	50,7
	0,005	4,9	14,8	>24	55,2
S622/bez sikativu	-	>24	>24	>24	-

20 Příklad 3

Zasychání vysokosušivých alkydových pryskyřic

Ověření aktivity sikativů ve vysokosušivých alkydech bylo provedeno na sikativu VO(dtc-Bu) a pojivech TI870 a TRI841. Sikativ byl rozpuštěn ve směsi 70 µl DMSO a 30 µl 3-methoxybutanolu. K roztoku bylo přidáno 5 g příslušné alkydové pryskyřice. Tato směs byla naředěna dearomatizovaným benzínem na obsah sušiny 90 % hmotn. a homogenizována po dobu 2 min. Navážka sikativu byla zvolena tak, aby se výsledná koncentrace v alkydové pryskyřici pohybovala v rozmezí 0,01 až 0,06 % hmotn. vanadu v sušině. Pro stanovení doby zasychání byly tyto formulace nanášeny na skleněné desky pomocí krabicového pravítka s tloušťkou

30

štěrbiny 76  $\mu\text{m}$ . Pro stanovení relativní tvrdosti bylo použito krabicové pravítko o tloušťce štěrby 90  $\mu\text{m}$ .

5 Naměřené doby zasychání a relativní tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 3. U obou formulací, TI870 a TRI841, byla pozorována sikativační aktivita v rozmezí koncentrací 0,01 až 0,1 % hmotn. vanadu v sušině. Optimální koncentrace sikativu se u vysokosušinných alkydů pohybuje okolo 0,06 % hmotn., což je srovnatelné s rozpouštědlovým alkydem dlouhé olejové délky, S622. Relativní tvrdost filmů, měřená po 40 dnech zasychání, se pohybuje v rozmezí 11,9 až 24,8 % hmotn.

10

Tabulka 3

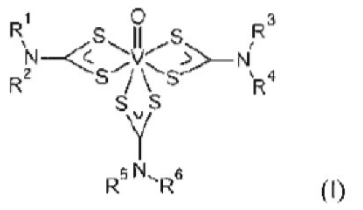
Doby zasychání a relativní tvrdost alkydových nátěrových filmů TI870 a TRI841 s různou koncentrací sikativu VO(dtc-Bu)						
alkyd	koncentrace kovu v sušině [% hmotn.]	T <sub>1</sub> [h]	T <sub>2</sub> [h]	T <sub>3</sub> [h]	T <sub>4</sub> [h]	relativní tvrdost [%]
TI870	0,1	4,9	6,8	9,4	13,9	11,9
	0,06	6,2	8,9	11,5	17,1	19,9
	0,03	8,3	12,8	17,9	> 24	21,8
	0,01	16,4	> 24	> 24	> 24	24,8
TI870/bez sikativu	-	>24	>24	>24	>24	-
TRI841	0,1	5,6	7,2	10,5	>24	12,9
	0,06	6,9	9,2	19,6	20,6	17,2
	0,03	7,6	11,3	>24	>24	15,7
	0,01	15,7	21,0	>24	>24	19,7
TRI841/bez sikativu	-	>24	>24	>24	>24	-

15

### PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Nátěrová hmota obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem a alespoň jeden sikativ, jímž je diithiokarbamatová sloučenina vanadu vzorce I

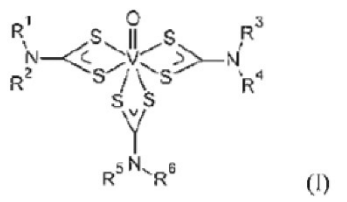


25

kde R<sup>1</sup> až R<sup>6</sup> jsou stejné nebo různé substituenty a jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující

vodík; C1-C20 alkyl; C6-C14 aryl; (C6-C14)aryl-(C1-C3)alkyl; C3-C12 heterocykly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; C3-C12 heteroaryly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; a/nebo

- 5 jedno nebo více z uskupení  $R^1$ -N- $R^2$ ,  $R^3$ -N- $R^4$  a  $R^5$ -N- $R^6$  je nezávisle vybráno ze skupiny zahrnující C3-C12 heterocyklus, volitelně obsahující kromě atomu dusíku další alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N.
- 10 **2.** Nátěrová hmota podle nároku 1, kde pojivém zasychajícím autooxidačním mechanismem je alkydová, epoxyesterová, olejová nebo mastnými kyselinami modifikovaná pryskyřice.
- 15 **3.** Nátěrová hmota podle nároku 1 nebo 2, kde nátěrová hmota obsahuje jednu nebo více dithiokarbamátových sloučenin vanadu vzorce I v celkové koncentraci alespoň 0,005 % hmotn. s výhodou 0,005 až 0,1 % hmotn., výhodněji 0,01 až 0,08 % hmotn. vanadu v sušině nátěrové hmoty.
- 4.** Použití dithiokarbamátové sloučeniny vanadu vzorce I



- 20 kde  $R^1$  až  $R^6$  jsou stejné nebo různé substituenty a jsou nezávisle vybrány ze skupiny zahrnující vodík; C1-C20 alkyl; C6-C14 aryl; (C6-C14)aryl-(C1-C3)alkyl; C3-C12 heterocykly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; C3-C12 heteroaryly obsahující alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N; a/nebo
- 25 jedno nebo více z uskupení  $R^1$ -N- $R^2$ ,  $R^3$ -N- $R^4$  a  $R^5$ -N- $R^6$  je nezávisle vybráno ze skupiny zahrnující C3-C12 heterocyklus, volitelně obsahující kromě atomu dusíku další alespoň jeden heteroatom vybraný z O, S, N;
- 30 jako sikativu do nátěrové hmoty obsahující pojivo zasychající autooxidačním mechanismem.
- 5.** Použití podle nároku 4, kde jedna nebo více dithiokarbamátových sloučenin vanadu vzorce I se použije v celkové koncentraci alespoň 0,005 % hmotn., s výhodou 0,005 až 0,1 % hmotn., výhodněji 0,01 až 0,08 %, hmotn. vanadu v sušině nátěrové hmoty.