

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vliv acyl-substituovaných ferrocenů na zasychání alkydových pryskyřic

Bakalářská práce

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

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tatiana Fedorova**  
Osobní číslo: **C16343**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Název tématu: **Vliv acyl-substituovaných ferrocenů na zasychání alkydových pryskyřic**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o polyesterech. Zaměřte se na pojiva, která se používají v průmyslu nátěrových hmot.
2. Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných acyl-substituovaných ferrocenů.
3. Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.
4. Vyhodnoťte získaná experimentální data.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

**Ing. Iva Charamzová**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

**21. prosince 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**4. července 2019**

---

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

---

Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 16.07.2020

Tatiana Fedorova

## Poděkování

Touto cestou bych chtěla poděkovat Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za odborné rady při vedení této bakalářské práce, cenné konzultace, a vlídný přístup. Také bych chtěla poděkovat Ing. Ivě Charamzově za pomoc v laboratoři.

V neposlední řadě poděkování patří mé rodině a manželovi za veškerou podporu po celou dobu studia.

## ANOTACE

Teoretická část této práce je zaměřená na polyestery, jejich základní rozdělení, vlastnosti a použití. Největší důraz se klade na alkydové pryskyřice, jejich složení a využití v oblasti nátěrových hmot. Dále je popsán mechanismus zasychání alkydů, rozdělení a význam sikativů. V experimentální části této bakalářské práce byly studovány sikativační aktivity acyl-substituovaných ferrocenů. U vybraných alkydových formulací byly stanoveny doby zasychání nátěru, relativní tvrdost a chemická odolnost. Proces autooxidaci byl sledován pomocí infračervené spektroskopie.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Polyestery, alkydy, sikativy na bázi kovů, ferrocen, infračervená spektroskopie

## TITLE

Effect of acyl-substituted ferrocenes on drying of alkyd resins

## ANNOTATION

Theoretic part of this work is aimed at polyesters, their basic division, characteristics and application. The main emphasis is given to alkyd resins, their structure and application in the paint industry. The mechanism of drying of alkyd resins, division and significance of metal driers are described too. Practical part of this bachelor thesis is devoted to drying activities of acyl-substituted ferrocenes. Some of alkyd formulations were characterized by mechanical tests such as determination drying time, determination of relative hardness and chemical resistance test. The process of autoxidation was monitored by infrared spectroscopy.

## KEYWORDS

Polyesters, alkyd paints, metal driers, ferrocene, infrared spectroscopy

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	8
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	9
ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	11
1.1 Polyestery.....	11
1.1.1 Struktura, vlastnosti, použití .....	11
1.1.2 Nátěrové hmoty.....	13
1.2 Nasycené polyestery .....	14
1.3 Nenasycené polyesterové pryskyřice.....	15
1.4 Alkydové pryskyřice (alkydy) .....	18
1.4.1 Vícefunkční alkoholy.....	18
1.4.2 Modifikované oleje.....	19
1.4.3 Typy alkydů .....	21
1.4.4 Zasychání alkydů [35], [36], [37], [38]. .....	21
1.4.5 Sikativy .....	23
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	26
2.1 Cíl práce.....	26
2.2 Použité zařízení a chemikálie .....	26
2.3 Příprava modelových filmů .....	28
2.4 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů .....	28
2.5 Stanovení relativní tvrdosti a chemické odolnosti nátěrových filmů .....	28
2.6 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů.....	29
2.7 Měření IČ nátěrových filmů .....	29
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	31
3.1 Příprava modelových filmů .....	31
3.2 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů .....	31
3.3 Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů a chemické odolnosti .....	34
3.4 Měření kinetiky zasychání alkydu metodou FTIR spektroskopie .....	37
ZÁVĚR .....	40
POUŽITÁ LITERATURA .....	41

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> Vlastnosti PET (30-36 % krystalického podílu) [14; 15].....	15
<b>Tabulka 2:</b> Příklady vnitřní viskozity pro různé aplikace PET [13].....	15
<b>Tabulka 3:</b> Klasifikace vzhledu nátěrů .....	29
<b>Tabulka 4:</b> Rozpustnost komplexů na bázi železa v organických rozpouštědlech.....	31
<b>Tabulka 5:</b> Doby zasychání nátěrů na bázi ferrocenů .....	33
<b>Tabulka 6:</b> Hodnoty $H_{rel}$ nátěrových filmů v závislosti na sikativu a jeho koncentrace. ....	35
<b>Tabulka 7:</b> Data získána z kinetických křivek FTIR spektroskopie pro jednotlivé sikativy....	37
<b>Obrázek 1:</b> Schéma syntézy polyesteru [4] .....	11
<b>Obrázek 2:</b> Struktura alifatického polymeru PHA (a), semiaromatického PBT (b) .....	11
<b>Obrázek 3:</b> Struktura PESub (a), PET (b) .....	12
<b>Obrázek 4:</b> Struktura PEA.....	14
<b>Obrázek 5:</b> Schéma výroby PET .....	14
<b>Obrázek 6:</b> Základní schéma esterifikační reakce při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic. a – ethylenglykol, b – maleinanhydrid, c – nenasycený polyester, d – voda.....	16
<b>Obrázek 7:</b> Schéma vzniku zesíťované struktury.....	17
<b>Obrázek 8:</b> a – glycerol, b – pentaerythritol, c – ethylenglykol, d – diethylenglykol, e – propylenglykol, f – trimethylolpropan, g – neopentylglykol.....	19
<b>Obrázek 9:</b> Vzorec oleje tvořeného triglyceridem jedné (a) nebo více (b) vyšších MK.....	19
<b>Obrázek 10:</b> Chemické vzorce nejběžnějších nenasycených mastných kyselin v oblasti NH. a – olejová, b – linolová, c – linolenová, d – ricinolejová, e – eleostearová. ....	21
<b>Obrázek 11:</b> Zjednodušené schéma autooxidace (1.-3. krok) .....	22
<b>Obrázek 12:</b> Zjednodušené schéma autooxidace (4.-5. krok) .....	23
<b>Obrázek 13:</b> Struktury ferrocenů. a - EHOFc, b - AcFc, c - BzFc, d - 4-MeO-BzFc, e - 4-F-BzFc, f - 3,4,5-MeO-BzFc, g - Co-Nuodex, h - HexOFc .....	27
<b>Obrázek 14:</b> Závislost relativní tvrdosti na koncentraci 3,4,5-MeO-BzFc .....	36
<b>Obrázek 15:</b> Závislost relativní tvrdosti na koncentraci 4-MeO-BzFc .....	36
<b>Obrázek 16:</b> Závislost relativní tvrdosti na koncentraci BzFc .....	36
<b>Obrázek 17:</b> Závislost relativní tvrdosti na koncentraci 4-F-BzFc .....	36
<b>Obrázek 18:</b> Rychlost procesu autooxidace pro BzFc .....	38
<b>Obrázek 19:</b> Rychlost procesu autooxidace pro 4-MeO-BzFc.....	39
<b>Obrázek 20:</b> Rychlost procesu autooxidace pro 3,4,5-MeO-BzFc.....	39



## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PET – polyethylentereftalát

PES – polyester

PE – polyethylen

PESub – polyethylensuberát

PEA – polyethylenadipát

PHA – polyhexamethylenadipát

PBT – polybutylentereftalát

$M_w$  – hmotnostně střední molární hmotnost

$M_n$  – číselně střední molární hmotnost

$M_v$  – viskozitně střední molární hmotnost

NH – nátěrová hmota

$T_g$  – teplota skelného přechodu

$T_m$  – teplota tání krystalů

$T_v$  – teplota varu

UV záření – ultrafialové záření

UP – nenasycený polyester

JČ – jodové číslo

MK – mastná kyselina

$H_{rel}$  – relativní tvrdost nátěru

TR-FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

MEK – methylethylketon

IČ – infračervená spektroskopie

DMSO - dimethylsulfoxid

## ÚVOD

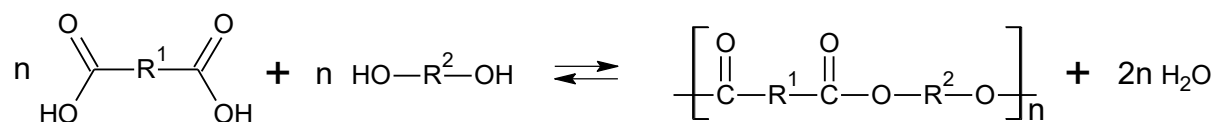
Polyestery jsou látky vznikající polykondenzační reakcí mezi vícesytnou kyselinou a vícesytným alkoholem. Mezi polyestery se řadí alkydy, při jejichž syntéze se používají ještě modifikující složky – vyšší mastné kyseliny případně oleje, obsahující tyto kyseliny. Alkydy jsou nedílnou částí v průmyslu nátěrových hmot, protože mají dobré fyzikálně-chemické vlastnosti. Pojiva na bázi alkydů jsou perspektivními materiály z ekologického hlediska díky tomu, že obsahují velké procento přírodních olejů.

Zasychání alkydu probíhá autooxidací – radikálovým mechanismem, založeným na adici vzdušného kyslíku na dvojně vazby nenasycených mastných kyselin. Tento proces je za běžných podmínek velmi pomalý, proto se přidávají látky, které zasychání alkydů urychlí – tzv. sikativy. Mezi nejúčinnější sikativy patří karboxyláty kobaltu. Dnes se hledá náhrada těchto sloučenin kvůli jejich karcinogenním a genotoxickým účinkům [1], [2]. Jako další sikativy se používají sloučeniny na bázi manganu, železa a vanadu. Soli železa nemají dobrou sikativační aktivitu, takže v dnešní době jsou studovány sikativy na bázi organokovových sloučenin – ferrocenů. Tato práce je zaměřená na acyl-substituované ferroceny, na jejich sikativační aktivitu v závislosti na chemickém složení.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Polyestery

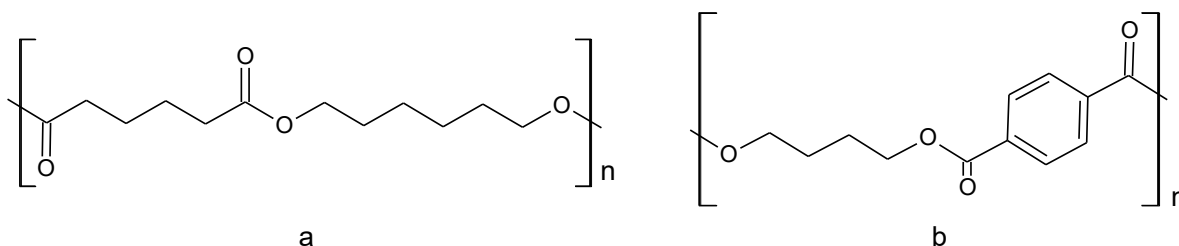
Polyestery (PES) jsou vysokomolekulární látky, jejichž charakteristickým rysem je přítomnost esterové funkční skupiny v hlavním makromolekulárním řetězci, tj. platí pro ně obecný vzorec  $[-\text{CO-R}^1-\text{CO-O-R}^2-\text{O}]_n-$ . Polyestery vznikají polykondenzační reakcí mezi vícesytnou kyselinou nebo jejím anhydridem a vícesytným alkoholem [3].



Obrázek 1: Schéma syntézy polyesteru [4]

### 1.1.1 Struktura, vlastnosti, použití

Polyestery se dělí na dvě skupiny podle struktury hlavního řetězce: alifatické polyestery a aromatické.



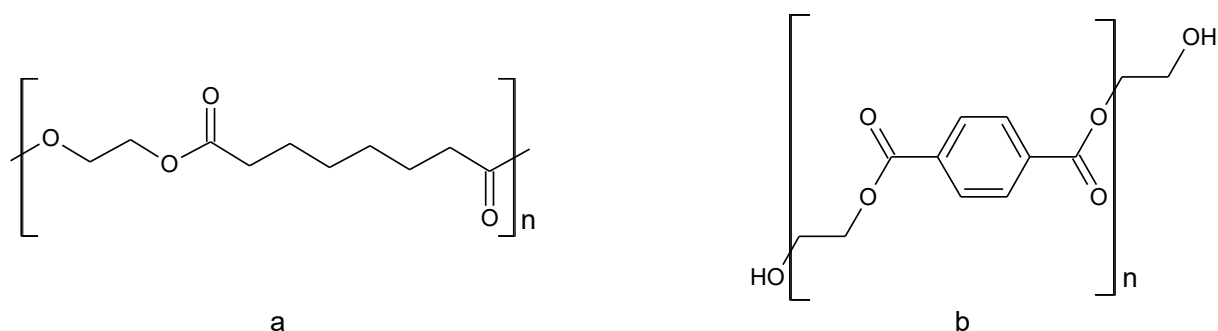
Obrázek 2: Struktura alifatického polymeru PHA (a), semiaromatického PBT (b)

Polyestery jsou vysoce viskózní kapaliny nebo pevné látky (amorfní nebo krystalické), jejichž hustota leží v rozmezí  $0,9-1,5 \text{ g/cm}^3$ . Molekulová hmotnost a polydisperzita PES v závislosti na reakční schopnosti monomerů, způsobu a podmínkách syntézy se mohou měnit v širokém rozsahu. Molekulová hmotnost alifatických PES obvykle nepřesahuje 50 000, zatímco molekulová hmotnost aromatických PES je výrazně vyšší. Koeficient polydisperzity lineárních PES leží v rozmezí 1,5-2,5.

PES se obvykle nerozpouští ve vodě. Rozpustnost v organických rozpouštědlech závisí na chemické struktuře PES, stupni periodicity a molekulové hmotnosti. Krystalické PES mají horší rozpustnost než PES amorfní, při stejném chemickém složení a molekulové hmotnosti. Ve většině případů s rostoucí hodnotou molekulové hmotnosti klesá schopnost PES se

rozpouštět. Alifatické PES s nízkým stupněm krystalinity jsou dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech, dioxanu, acetonu, ethylacetátu. Aromatické PES se obvykle rozpouští v tetrachloreтанu, nitrobenzenu [5].

Alifatické polyestery kvůli nízké teplotě tání a slabé chemické odolnosti se jen omezeně používají v průmyslu. Takové polymery se taví při nižší teplotě než polymery stejné míry polymerace, přestože polární charakter esterové vazby by měl posílit mezimolekulární interakce. Ve srovnání s PE, jehož teplota skelného přechodu se rovná 130 °C,  $T_g$  většiny lineárních alifatických polyesterů leží v oblasti 50 až 100 °C. Zavedením aromatických skupin do struktury hlavního makromolekulárního řetězce vede k prudkému nárůstu teploty tání [6], [7]. Jako příklad lze uvést teploty tání pro PESub ( $T_m = 51,5 - 62,2$  °C) [8] a PET ( $T_m = 265$  °C) [9]. Struktury PESub a PET jsou uvedeny na obrázku 3.



**Obrázek 3:** Struktura PESub (a), PET (b)

PES mají široké použití v průmyslu. Vyrábí se z nich textilní vlákna, fólie, kompozity, sklolamináty. Nízkomolekulární PES se mohou používat jako změkčovadla. Největší využití v průmyslu mají semiaromatické polyestery vyrobené z glykolů a aromatických kyselin, nejčastěji z kyseliny ftalové. Jako vlákna se nejčastěji používají PET vlákna díky vynikajícím vlastnostem, jakými jsou pevnost, odolnost proti oděru a odolnost vůči chemikáliím. PET vlákna lze modifikovat přírodními vlákny, například vlnou nebo bavlnou. Polyestery se také používají v oblasti nátěrových hmot.

### 1.1.2 Nátěrové hmoty

Nátěrová hmota (NH) je tekutá až tuhá hmota, která po nanesení v tenké vrstvě vytváří na povrchu materiálu tenký film. Obecně je to látka, která se používá k dosažení ochranných, dekoračních, nebo jiných účinků na povrchu předmětu. Nátěrovými hmotami lze upravovat povrchy různých materiálů, například dřeva, kovu, plastu, papíru atd. Široké použití NH v oblasti povrchové ochrany je dáno jejich snadnou aplikací, vysokým antikorozním účinkům povlaků a relativní nízkými pořizovacími náklady [10].

Průmyslově vyráběné nátěrové hmoty se skládají z několika komponent. Schematicky lze složení nátěrových hmot popsat následujícím způsobem [11]:

- filmotvorná látka (pojivo)
- rozpouštědlo
- pigmenty
- plniva jiné pomocné látky

Pojivo – nejdůležitější součást nátěrové hmoty. Filmotvorná látka udává základní chemické a fyzikální vlastnosti materiálu. Jako filmotvorné látky se používají reaktoplasty nebo termoplasty. Na rozdíl od termoplastů, jsou reaktoplasty obvykle nízkomolekulární látky s relativně nízkou viskozitou, jejichž molekulová hmotnost značně roste až po zesílení [10].

Rozpouštědlo slouží k převedení filmotvorné látky do tekutého stavu, ve kterém se pak zpracovává. Mezi nejčastěji používaná rozpouštědla patří toluen, ethylacetát, xylen a další. Během vzniku nátěrového filmu se rozpouštědla odpaří do ovzduší, čímž ho znečišťují. Proto je z ekologického hlediska lepší variantou použití reaktivních rozpouštědel, které ředí nátěrovou hmotu, mění její vlastnosti a po vytvrzení se stávají součástí filmu [12].

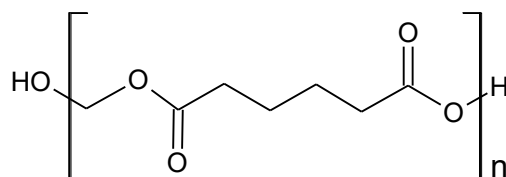
Pigmenty jsou práškové barvicí tuhé částice organického nebo anorganického původu, nerozpustné v rozpouštědlech a filmotvorných látkách. Dodávají nátěrově hmotě barevný odstín, tvrdost a kryvost. Na tyto vlastnosti má značný vliv velikost částic [12].

Pomocné látky vylepšují vlastností nátěrové hmoty. Mezi takové látky patří UV absorbéry, tvrdidla, povrchově aktivní látky, iniciátory, plniva atd.

## 1.2 Nasycené polyestery

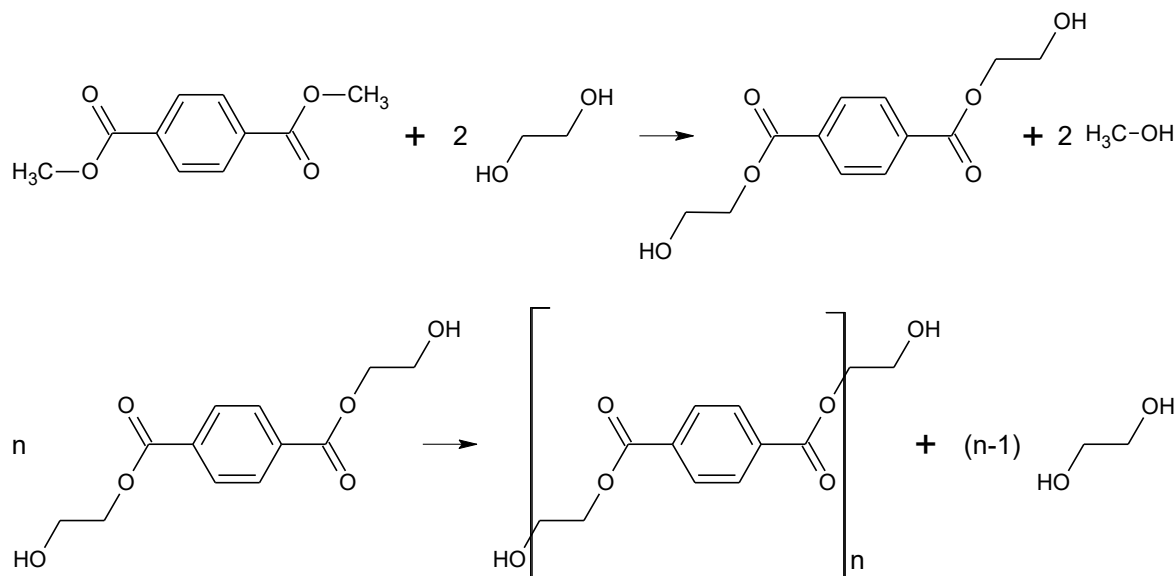
Alifatické polyestery lze dále rozdělit na dva typy podle stupně nasycenosti: nasycené a nenasyčené. Nasycené polyestery nemají ve struktuře hlavního řetězce dvojně vazby.

Syntéza takových PES vychází z dvojsytného nebo trojsytného alkoholu a dvojsytné kyseliny nebo anhydridu. Nasycený PES získaný z kyseliny adipové a ethylenglykolu lze vidět na obrázku 4.



Obrázek 4: Struktura PEA

Jako další příklad lze uvést polyethyltereftalát (PET), který je považován za jeden z nejvýznamnějších inženýrských polymerů. PET se vyrábí z dimethyltereftalátu a ethylenglykolu. V prvním kroku se dimethyltereftalátu transesterifikuje na bis(2-hydroxyethyl)tereftalát za vzniku methanolu, který se poté odstraní pomocí destilací. V následující fázi se provádí polyesterifikace za sníženého tlaku a vzniká PET [3] [10].



Obrázek 5: Schéma výroby PET

Dnes PET se nejvíc používá pro výrobu láhví na nápoje, balení potravin a nápojů, elektronických přístrojů, sportovních potřeb, osvětlení. PET vlákna mají uplatnění v textilním průmyslu. Z PET se také vyrábějí konstrukční prvky pro stavebnictví [13]. Široká škála použití

tohoto materiálu je umožněna díky jeho nízké ceně, dobrým fyzikálním a mechanickým vlastnostem. V Tabulce 1 jsou uvedené některé vlastnosti PET.

**Tabulka 1:** Vlastnosti PET (30-36 % krystalického podílu) [14; 15]

Vlastnost materiálu	Hodnota
T <sub>g</sub> [°C]	67-81
T <sub>m</sub> [°C]	257-260
M <sub>v</sub> ·10 <sup>4</sup> [g.mol <sup>-1</sup> ]	2,12

Důležitou vlastností PET je vnitřní viskozita. V závislosti na hodnotě vnitřní viskozity se liší oblasti použití materiálu [14]. V Tabulce 2 lze vidět některé příklady aplikací pro různé hodnoty vnitřních viskozit.

**Tabulka 2:** Příklady vnitřní viskozity pro různé aplikace PET [13].

Oblast použití	η [dl.g <sup>-1</sup> ]
Nahrávací pásy	0,60
Vlákna	0,65
Láhve na nápoje	0,73 – 0,8
Průmyslové pneumatiky	0,85

PET se dá recyklovat, ale dochází zde k degradaci materiálu a poklesu molární hmotnosti. Takto recyklovaný polymer již většinou není vhodný pro výrobu lahví a vyrábí se z něho vlákna.

### 1.3 Nenasycené polyesterové pryskyřice

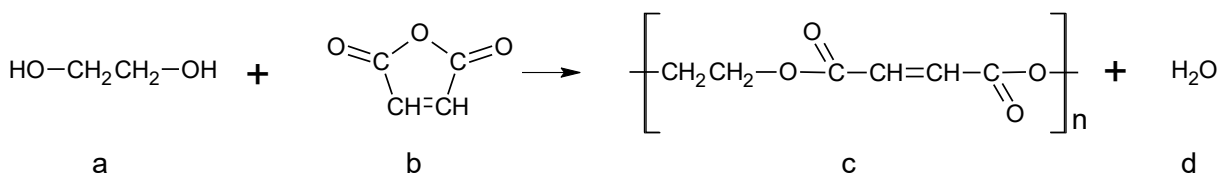
Pojmem nenasyčené polyesterové pryskyřice označujeme roztoky lineárních nenasyčených polyesterů v monomerech, které je pak možné polymerizovat řetězovým mechanismem. Obecně lze říct, že nenasyčený polyester je obecný název pro řadu výrobků na bázi reaktoplastů.

Nenasycené polyestery se připravují polykondenzací směsi nenasyčených a nasycených dikarboxylových kyselin, případně anhydridů, s dioly [15]. Volbou dikarboxylových kyselin, diolů a poměrem nenasyčených a nasycených kyselin lze měnit vlastnosti pryskyřice.

Nejčastěji používanou nenasycenou kyselinou je kyselina maleinová. Obvykle se přidává ve formě anhydridu. Nejčastěji používaným glykolem je 1,2-propylenglykol. Lze také použít ethylenglykol, butandiol, hexandiol [16].

Styren je nejvíc používané monomerní reaktivní rozpouštědlo pro nenasycené polyestery. Je cenově dostupný, dobře se kopolymeruje s nenasyceným polyesterem, má značný vliv na mechanické a dielektrické vlastnosti výsledného produktu. Jako monomery lze pro nenasycených polyestery použít ethylakrylát a methylmetakrylát [17].

Polyesterifikace se provádí zpravidla v tavenině při teplotě kolem 200°C v inertní atmosféře. Získané polyestery jsou polotuhé až tuhé pryskyřice s  $T_m$  do 100°C a  $M_n$  1200 až 2 000 [10].



**Obrázek 6:** Základní schéma esterifikační reakce při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic.

a – ethylenglykol, b – maleinanhydrid, c – nenasycený polyester, d – voda.

Reakce lze uskutečnit podle jedné z následujících variant [16]:

*A) Reakce směsi karboxylových kyselin (příp. jejich anhydridů) s dioly.* Tímto postupem obvykle vzniká statistický kopolymer vzniklý náhodnou polykondenzací diolu s jednotlivými karboxylovými kyselinami.

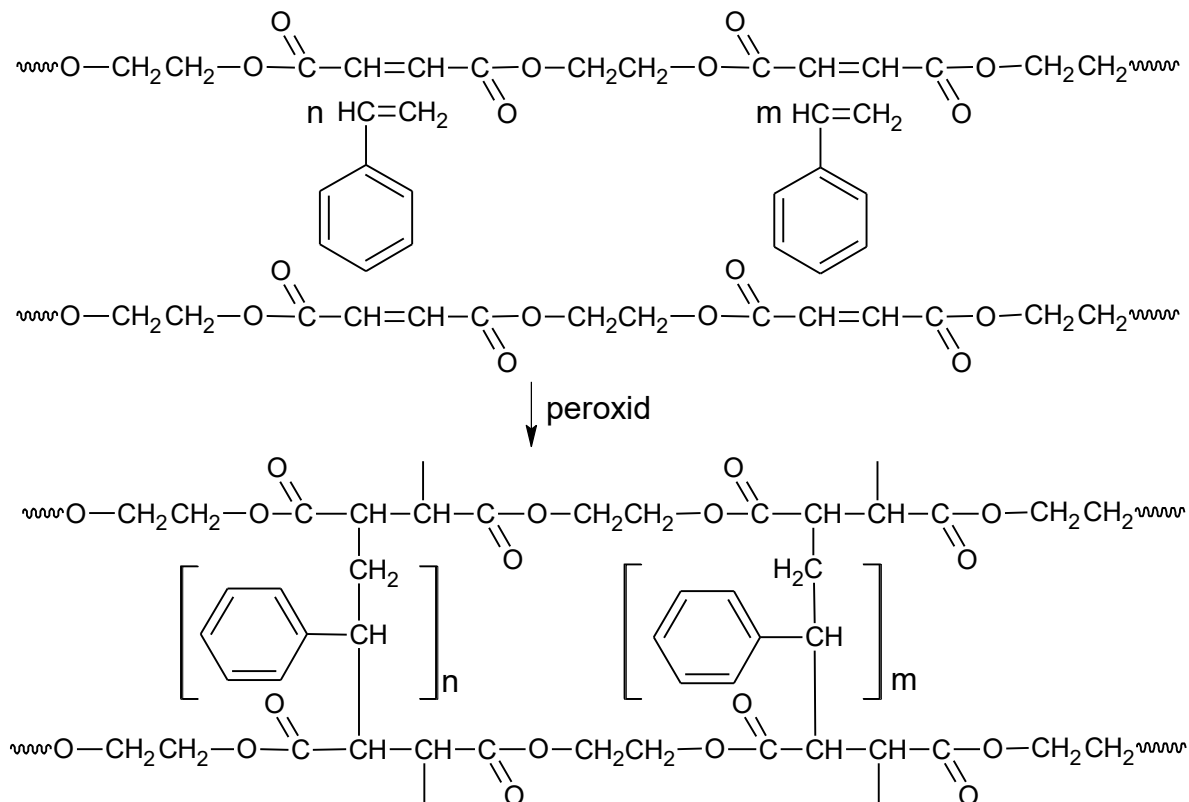
*B) Reakce nasycené kyseliny s potřebným množstvím diolu a následným přidavkem nenasycené kyseliny a zbytku diolu.* Touto metodou nejprve vzniká předpolymer nasycené kyseliny s diolem a druhé fáze se do polymerního řetězce zabudovává nenasycená kyselina. Vznikají tak poměrně krátké bloky esteru nasycené kyseliny, které jsou zabudovány po celé délce polymerního řetězce.

*C) Reakce nenasycené kyseliny s potřebným množstvím diolu a následným přidavkem nasycené kyseliny a zbytku diolu.* Tímto postupem obvykle vznikají delší bloky esteru nenasycené kyseliny v polyesterovém řetězci.

Pro vytvrzení pryskyřic se používají iniciátory – organické peroxidy. Zahajují kopolymeraci monomeru a polyesteru. Volba iniciačního činidla je závislá především na



teplotě, při které probíhá vytvrzování. Při vyšších teplotách se používá dibenzoylperoxid nebo terbutylperbenzoát. Většina peroxidů, pomocí kterých lze reakci provést při pokojové teplotě jsou nestabilní a nebezpečné [10]. Základní schéma vzniku zesíťované struktury pryskyřice je uvedena na obrázku 7.



**Obrázek 7:** Schéma vzniku zesíťované struktury

Složení pryskyřice může být doplněno i o urychlovače, které rozkládají peroxidy za pokojové teploty. Ke snížení aktivační energie rozkladu peroxidů se nejčastěji používají sloučeniny na bázi aminů, soli kobaltu a vanadu [18]. K vytvrzení může docházet i působením ultrafialového záření.

Nenasycené pryskyřice nacházejí uplatnění v leteckém, kosmickém, automobilovém průmyslu a při výrobě mikroelektroniky. Nevytužené nenasycené polyesterové pryskyřice se využívají jako zalévací hmoty, při výrobě litých podlah, speciálních plastobetonů, dále jako tmely a lepidla. Pryskyřice vyztužené skleněnými vlákny (lamináty) slouží například k výrobě zásobníků surovin apod. Velký význam mají aplikace nenasycených polyesterových pryskyřic v oblasti nátěrových hmot. Polyesterové NH na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic se především používají k dokončování hudebních nástrojů, při výrobě nábytku a bezrozpuštědlových laků [10], [15], [19], [20].

Výhodou nátěrových hmot na bázi nenasyčených polyesterů (UP) je, že při zasychání téměř nedochází k odpařování těkavých rozpouštědel. Jsou totiž rozpuštěny v monomerech schopných polymerace, které stávají se po vytvrzení součástí filmu. Z této skutečnosti vyplývá, že NH na bázi UP mají velkou plnicí schopnost (vysoký obsah sušiny), což umožňuje snížit jejich spotřebu a tím i pořizovací náklady.

Nevýhodou je, že při kopolymeraci nenasyčené polyesterové pryskyřice s monomerm působí vzdušný kyslík jako inhibitor reakce. Hlavní příčinou tohoto děje je interakce rostoucího řetězce s kyslíkem. Adice kyslíku na radikály probíhá rychleji než adice radikálů na další dvojnou vazbu. Při inhibici se část monomeru nespotebovává pro kopolymeraci, ale pro oxidaci. Kromě toho kyslík vyvolává řadu nežádoucích bočních reakcí, které vedou k zpomalení vytvrzování NH.

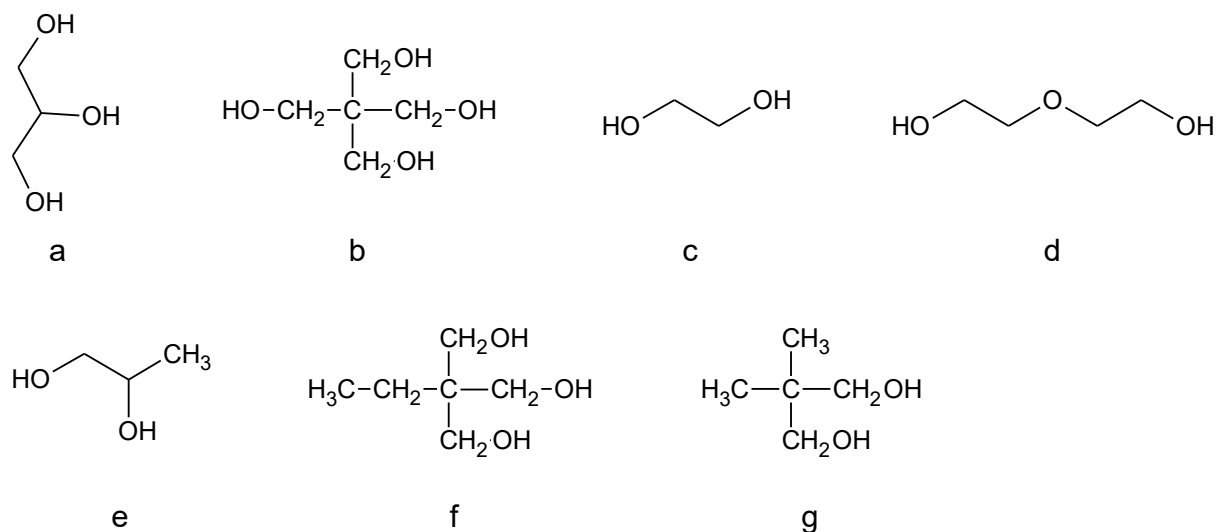
## 1.4 Alkydové pryskyřice (alkydy)

Alkydové pryskyřice mají široké uplatnění v oblasti nátěrových hmot již od roku 1940. Termín „alkyd“ byl vytvořen pro označení produktu reakce mezi vícefunkčním alkoholem a polykarboxylovou kyselinou. Jinými slovy, jsou to formálně polyestery. V současné době se pod pojmem alkyd rozumí produkt polykondenzace vícesytného alkoholu, dikarboxylové kyseliny a mastné kyseliny nebo rostlinného oleje [21]. Jedná se tedy o modifikované alkydy. Nemodifikované alkydové pryskyřice totiž nemají praktický význam v oblasti NH, protože tvoří křehké filmy a špatně se rozpouští. Z tohoto důvodu se budou následující kapitoly věnovány pouze modifikovaným alkydům.

### 1.4.1 Vícefunkční alkoholy

Alkohol pro výrobu alkydové pryskyřice musí být vícefunkční. Obvykle se používají látky s 3 až 4 hydroxy skupinami. Glycerol je nejpopulárnějším polyolem díky své dostupnosti a nízké ceně. Vhodným alkoholem je také pentaerythritol, méně používanými jsou ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, trimethylolpropan, neopentylglykol. Dvojfunkční alkoholy pro výrobu alkydů používají se pouze ve směsi s vícefunkčními alkoholy. Volbou vícefunkčního alkoholu se dá nastavit, jak moc rozvětvenou strukturu bude mít výsledná pryskyřice. Flexibilita pryskyřice je závislá na vzdálenosti mezi hydroxylovými skupinami. Například alkyd vycházející z diethylenglykolu je flexibilnější, než alkyd získaný

z ethylenglykolu. Na funkčnosti alkoholu také závisí odolnost výsledného materiálu. Pryskyřice získaná z neopentylglykolu je odolná vůči hydrolyze a teple [22], [23].

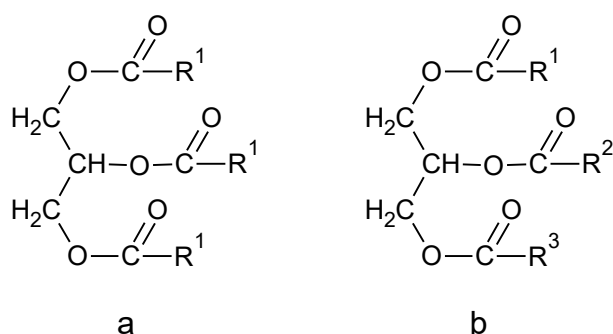


**Obrázek 8:** a – glycerol, b – pentaerythritol, c – ethylenglykol, d – diethylenglykol, e – propylenglykol, f – trimethylolpropan, g – neopentylglykol

Alkydové pryskyřice zcela vyráběné z obnovitelných zdrojů byly doposud předmětem několika studií. Již známé způsoby syntézy alkydů z xylitolu, sacharózy a sorbitolu, který lze snadno získat ze škrobu [24].

#### 1.4.2 Modifikované oleje

Předpokládá se, že alkydy modifikované oleji tvoří asi 70% ze všech pojiv používaných v dnešních povrchových nátěrech. Přírodní oleje jsou estery glycerolu a vyšších mastných kyselin (viz. obrázek 9).



**Obrázek 9:** obecný vzorec rostlinného oleje tvořeného triglyceridem jedné (a) nebo více (b) vyšších mastných kyselin

Vlastnosti výsledného povlaku alkydové pryskyřice výrazně závisí na chemickém složení a kvalitě oleje [25]. Rozhodující vlastností přírodního oleje je počet násobných vazeb

v řetězci mastné kyseliny, která je v něm obsažena. Oleje se podle stupně nasycenosti řetězce mastné kyseliny dělí na vysychavé, polovysychavé a nevysychavé [26], [27]. Struktury nenasyčených mastných kyselin, které se nejčastěji používají při výrobě NH jsou znázorněny na obrázku 10.

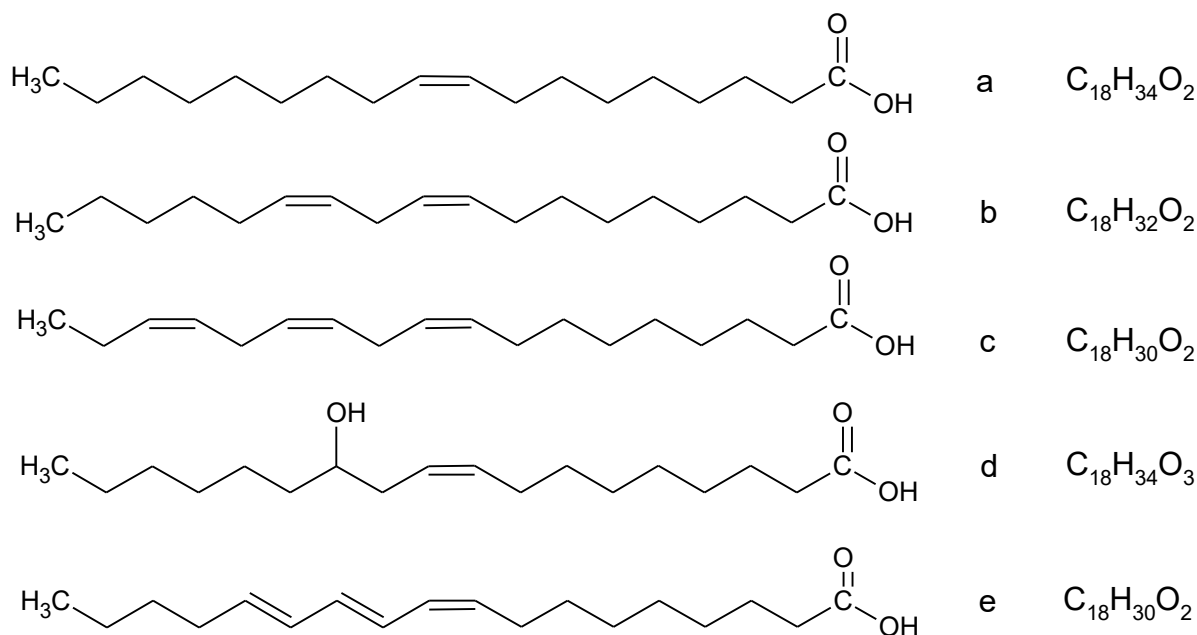
Stupeň nasycenosti kyseliny lze určit ze znalosti jodového čísla oleje. Toto číslo ukazuje, kolik gramů jodu je potřeba přidat k 100g kyseliny, aby se všechny dvojnásobné vazby nasatily. Obecně platí, že čím vyšší je hodnota JČ, tím je olej vhodnější pro použití v oblasti nátěrových hmot. Nejvyšší jodové číslo mají vysychavé oleje (160-200). Mezi takové oleje patří lněný a tungový. JČ polovysychavých olejů se pohybuje v rozmezí od 120 do 150. Do této skupiny spadají sójový a slunečnicový olej. Nevysychavé oleje mají hodnotu JČ menší než 100. Příkladem je kokosový, palmový, olivový, nimbový a ricinový olej [25], [28], [29], [30].

Pro syntézu alkydových pryskyřic se nejvíce používá lněný, sójový, dehydratovaný ricinový olej. Tyto oleje mají schopnost vytvářet průhledné a odolné filmy, které relativně rychle zasychají.

Lněný olej obsahuje především kyselinu linolenovou (hlavní složka), linolovou a olejovou (obrázek 10 c, b, a). Má vysoké jodové číslo, což ukazuje na vysoký obsah nenasyčených vazeb v řetězci. Z toho pak vyplývá, že alkydová pryskyřice na bázi lněného oleje bude mít relativně krátkou dobu zasychání.

Sójový olej má složení podobné oleji lněnému, ale skoro neobsahuje kyselinu linolenovou, takže hlavními složkami jsou kyselina linolová a olejová (obrázek 10 c, b, a). Patří mezi polovysychavé oleje, ale je cenově dostupnější než lněný olej. Vlastnosti alkydových pryskyřic na bázi sójového oleje byly studovány v experimentální části této práci. Mají dobré mechanické vlastnosti, jsou průhledné, relativně rychle schnoucí.

Ricinový olej je také důležitou surovinou používanou pro výrobu alkydů. Dehydratovaný ricinový olej patří do skupiny vysychavých olejů na rozdíl od ricinového oleje, který má JČ kolem 97 a je olejem nevysychavým. Hlavní složkou je kyselina ricinolejová (obrázek 10 d). Výsledný film alkydů na bázi tohoto oleje má hnědou barvu, což může být nevýhodou [31].



**Obrázek 10:** chemické vzorce nejběžnějších nenasycených mastných kyselin v oblasti NH. a – olejová, b – linolová, c – linolenová, d – ricinolejová, e – eleostearová.

Hlavní složkou tungového oleje je kyselina eleostearová (obrázek 10 e). Kyselina eleostearová má 3 dvojné konjugované vazby, což dělá z ní velmi reaktivní sloučeninu. Kvůli této skutečnosti se tungový olej používá pro výrobu NH pouze ve směsi.

Mezi nejběžnější nasycené vyšší mastné kyseliny patří kyselina palmitová ( $C_{16}H_{32}O_2$ ) a kyselina stearová ( $C_{18}H_{36}O_2$ ).

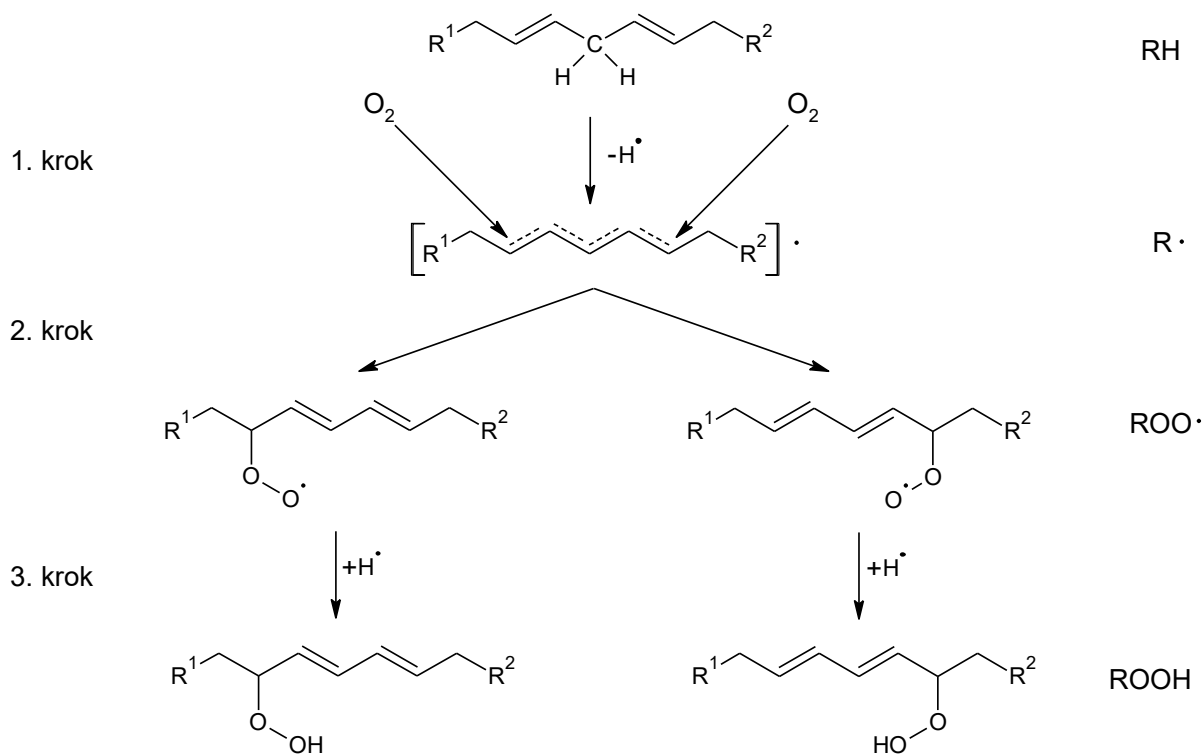
#### 1.4.3 Typy alkydů

Kromě toho, že se alkydy dělí podle nasycenosti mastných kyselin na vysychavé, polovysychavé a nevysychavé, lze je dále klasifikovat podle olejové délky na krátké, střední a dlouhé. Olejová délka udává množství oleje nebo mastných kyselin (v procentech) obsaženého v pryskyřici a je důležitou vlastností, určující oblast aplikace materiálu. Jako dlouhé alkydy se označují pojiva s obsahem olejové složky 60% nebo více. U alkydů střední délky se pohybuje mezi 40% do 60%. Krátké alkydy obsahují 40% olejové složky nebo méně [32].

#### 1.4.4 Zasychání alkydů [33], [34], [35], [36].

Obecně lze říct, že zasychání alkydových pryskyřic probíhá ve dvou stupních. Během prvního stupně se odpařuje rozpouštědlo (případně i další těkavé složky) a vytváří se film. To je takzvané fyzikální zasychání nátěru. Během druhého stupně probíhá chemické zasychání,

což je procesem autooxidace mastných kyselin. Reakce probíhá v několika krocích na dvojných vazbách vyšších mastných kyselin a její zjednodušené schéma je znázorněno na obrázku 11 [33]. Pro sledování celého procesu autooxidace se používá TR-FTIR spektroskopie [34].



**Obrázek 11:** zjednodušené schéma autooxidace (1.-3. krok)

Autooxidace probíhá radikálovým mechanismem vyvolaným odštěpením atomu vodíku z aktivované methylenové skupiny (obr.11, 1.krok). V důsledku této reakce dochází ke vzniku radikálu z molekuly alkydu. Stabilizace vzniklého radikálu je umožněna delokalizací dvojných vazeb.

Vysoká reaktivita atomu vodíku methylenové skupiny je způsobena jejím umístěním mezi dvěma dvojnými vazbami v řetězci mastné kyseliny. K aktivaci molekuly alkydu dochází dodáním energie, nejčastěji UV zářením, zahřátím nebo přítomností iniciátoru. Jako iniciátory se obvykle přidávají komplexní sloučeniny přechodných kovů.

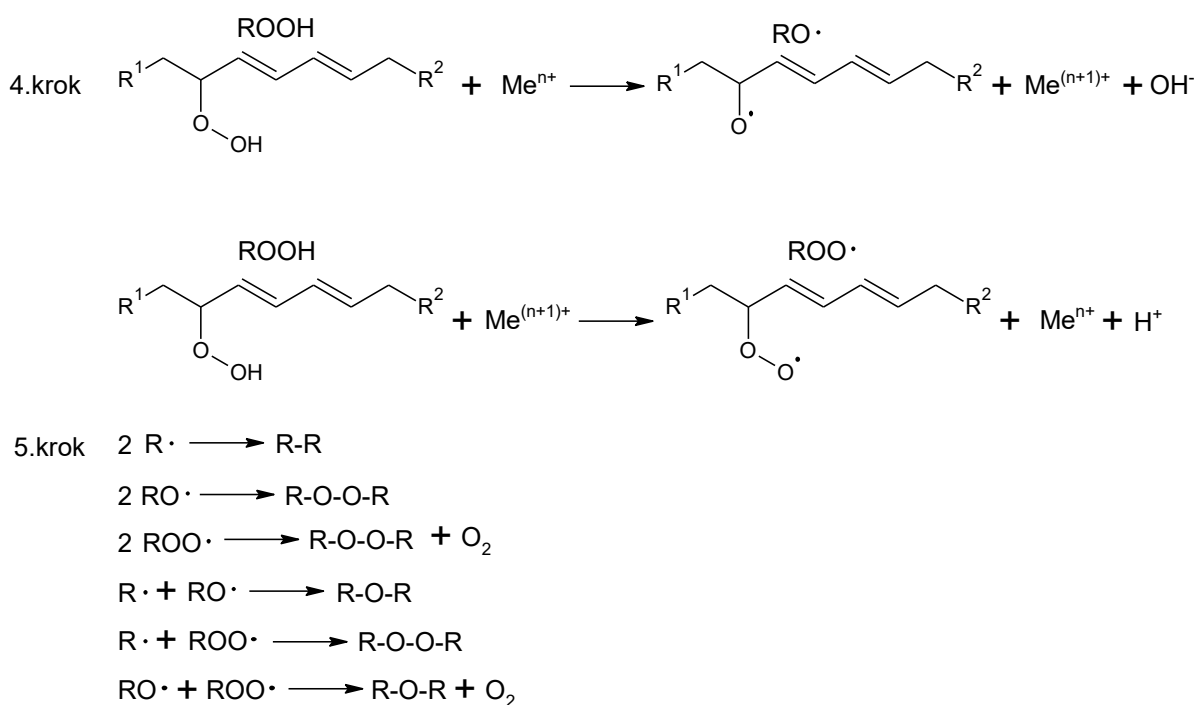
V dalším kroku dochází k reakci mezi molekulami vzdušného kyslíku a alkydovým radikálem (obr.11, 2.krok). Výsledkem této reakce je vznik dvou konjugovaných dvojných vazeb v řetězci mastné kyseliny a peroxylového radikálu.

Po tom, co vznikl peroxylový radikál může docházet k více reakcím, ale předpokládá se, že na začátku procesu autooxidace převládá reakce mezi peroxylovým radikálem a další

molekulou MK. Produktem této reakce je hydroperoxid (obr.11, 3.krok). Dalším produktem této reakce je radikál, který dále může reagovat s molekulami kyslíku podle kroku 2.

Hydroperoxydy, vzniklé v důsledku předchozích reakcí jsou nestabilními látkami, ale jejich rozklad za běžných podmínek je relativně pomalý proces. Proto se používají látky, které tento proces urychlí – sloučeniny přechodných kovů (tzv. sikativy). Produktem reakce mezi přechodným kovem a hydroperoxidem jsou alkoxylový a peroxylový radikál (obr.12, 4.krok).

Posledním krokem autooxidace je terminace. Všechny radikály vzniklé během výše uvedených reakcí se navzájem rekombinují, což vede ke vzniku trojrozměrné sítě (obr.12, 5.krok).



**Obrázek 12:** zjednodušené schéma autooxidace (4.-5. krok)

#### 1.4.5 Sikativy

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, sikativy jsou látky, které zkracují dobu zasychání nátěru [37]. Rychlost zasychání nátěrů ovlivňuje nejen počet dvojných vazeb a jejich umístění v řetězci (izolované vazby nebo konjugované), ale i sikativační účinnost použitého katalyzátoru. V dnešní době se jako katalyzátory používají organokovové sloučeniny, soli kyseliny 2-ethyl-hexanové nebo kyseliny dekanové [33]. Tyto sloučeniny svým katalytickým působením iniciují proces autooxidace a urychlují rozklad hydroperoxidů. Například lněný olej

bez přídavku katalyzátoru zasychá během 3-7 dnů, ale s přídavkem účinného sikativu se doba zasychání zkracuje do 1 dne [38].

Sikativy lze rozdělit do 3 skupin podle kovu, který je v nich obsažen: primární, sekundární, pomocné.

Jako primární se označují autooxidační katalyzátory, jejichž hlavní funkcí je rozklad hydroperoxidů. Z toho pak vyplývá, že kovy v primárních sikativech mají dva oxidační stavy, které se mezi sebou liší pouze o jeden elektron. Obvykle se používají bez přídavků sekundárních a pomocných sikativ. K této skupině patří sloučeniny na bázi kobaltu, manganu, vanadia, železa [33].

Nejčastěji používaným primárním sikativem je karboxylát kobaltu. Obvykle se dodává ve formě roztoku o koncentraci kobaltu v rozmezí od 6 do 12 hmotnostních procent. Použití této sloučeniny má řádu výhod, jakými jsou vytváření pevného filmu, nízká pořizovací cena sloučeniny, vysoká sikativační aktivita [39]. V několika studiích bylo prokázáno, že sikativy na bázi kobaltu jsou karcinogenní a genotoxické látky, takže v dnešní době se hledá náhrada těchto sloučenin [1], [2].

Manganaté katalyzátory jsou dalšími hodně používanými sikativy. Jejich nevýhodami je nižší účinnost a tmavé zbarvení. Vzhledem k této skutečnosti nejsou tyto sloučeniny příliš vhodné pro výrobu bezbarvých laků a světle pigmentovaných emailů [40].

Sikativační komplexy na bázi vanadu jsou perspektivními látkami pro náhradu sikativů na bázi kobaltu. V literatuře se uvádí, že 2-ethylhexanoát vykazuje dobré sikativační účinky, které jsou srovnatelné s účinky komerčně používaného sikativu na bázi kobaltu [41]. Některé odborné studie uvádí, že sloučeniny vanadu nejsou zcela biologicky neaktivní [40], [42].

Ferroceny jsou organokovové sloučeniny, které byly objeveny v 50. letech minulého století. Od této doby vlastnosti ferrocenu a jeho derivátů jsou předmětem zvýšeného zájmu ve všech oblastech organokovové chemii [43]. Některé odborné studie prokázaly, že sikativační aktivita ferrocenů je hodně závislá na chemické struktuře sloučeniny. Z těchto studií vyplývá, že ferroceny jsou perspektivními látkami z hlediska použití v oblasti nátěrových hmot, protože nejsou toxické, mají vysokou sikativační aktivitu a vytvářejí tvrdé filmy [40], [44], [45]. Karboxyláty železa se používají v průmyslu nátěrových hmot, ale mají nízkou sikativační aktivitu a tmavou barvu, což je nevýhodou [33].



Jako sekundární sikativy se označují látky, které nemají vliv na oxidačně-redukční procesy během zasychání, ale mění účinnost primárního sikativu. Úkolem těchto sloučenin je zabezpečení zasychání nátěru v celé hloubce. Používají se vždy v kombinaci s primárními sikativy. Mezi takové sikativy patří sloučeniny na bázi hliníku, bismutu, barya. Sikativy na bázi olova se v dnešní době nepoužívají kvůli toxicitě [33].

Pomocné sikativy plní skoro stejné funkce jako sekundární sikativy. Obecně lze říct, že zlepšují vlastnosti primárních sikativ a tím i kvalitu výsledného nátěru. Do této skupiny patří sloučeniny na bázi vápníku, draslíku, zinku a lithia [33].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Cíl práce

- Stanovit rozpustnost studovaných sloučenin na bázi ferrocenů v různých organických rozpouštědlech
- Připravit zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací vybraných acyl-substituovaných ferrocenů
- Provést měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry
- Vyhodnotit experimentální data

### 2.2 Použité zařízení a chemikálie

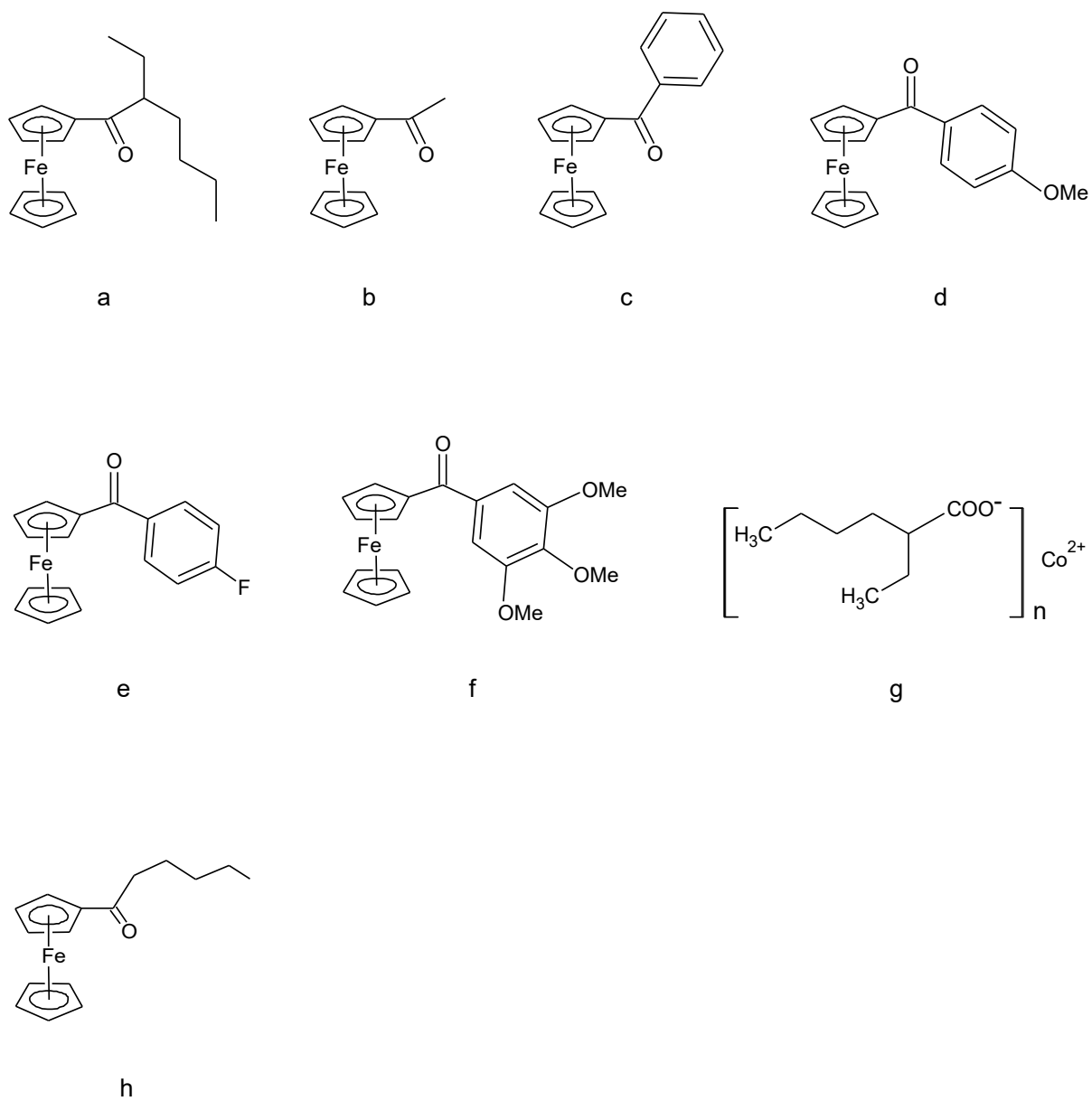
Zařízení:

Analytické váhy, BYK Drying recorder, FTIR, kyvadlo Persoz, nanášecí pravítko o velikosti štěrbin 150  $\mu\text{m}$ , nanášecí pravítko o velikosti štěrbin 76  $\mu\text{m}$ , transparentní pravítko 30 cm.

Kapaliny:

Název	Čistota	Výrobce	$T_v$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
3-methoxybutan-1-ol	99%	ACROS Organics	160
Di(propylene glycol) methyl ether	99%	ACROS Organics	190
Dichloromethane	p.a.	PENTA s.r.o	40
Dimethyl sulfoxide	p.a	PENTA s.r.o	189
Chloroform	čistý	PENTA s.r.o	59-62
Toluene	čistý	PENTA s.r.o	110
Xylene	čistý	PENTA s.r.o	139
CHS-ALKYD S471X60 (olejová délka 47%; č. kyselosti 6mg (KOH)/g; obsah sušiny 59,25%)		Spolchemie a.s.	

Pevné látky:



**Obrázek 13:** Struktury ferrocenů. a - EHOFc, b - AcFc, c - BzFc, d - 4-MeO-BzFc, e - 4-F-BzFc, f - 3,4,5-MeO-BzFc, g - Co-Nuodex, h - HexOFc

### 2.3 Příprava modelových filmů

Pro měření sikativační aktivity byla zvolena řada o koncentracích: 0,1; 0,06; 0,03 hm % železa na sušinu alkydové pryskyřice. Alkydové formulace byly připraveny následujícím způsobem. Navážky sikativů byly vypočteny na 2,5 g alkydu. Vypočtené množství sikativu bylo naváženo, s přesností na desetiny mg, do lékovky. K navážce bylo přidáno 50  $\mu$ l rozpouštědla mikropipetou, s přesností na jednotky  $\mu$ l, následně bylo přidáno 2,5 g alkydové pryskyřice, s přesností na jednotky mg. Připravená směs byla zhomogenizována a následně po dobu 3 min. dispergována a degasována ultrazvukem. Pro přípravu směsi o koncentraci 0,03 hm% navážky sikativů byly vypočteny na 5 g alkydu a v tomto případě bylo použito 100  $\mu$ l rozpouštědla.

### 2.4 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů

Skla o rozměry 30 x 2,5 x 0,2 cm byla pečlivě umyta a odmaštěná chloroformem. Připravená alkydová formulace byla nanášena na suchá skla nanášecím pravítkem, které zajišťuje rovnoměrnou tloušťku nátěru. Jednalo se o čtyřhranné pravítko o velikosti štěrbin 76  $\mu$ m. Tato skla byla po nanesení nátěru umístěna do přístroje BYK Drying Time Recorder. Jednalo se o přístroj, který umožňuje měřit dobu zasychání a má 6 rovnoběžných drah s hroty. Po zkontrolování správnosti zasazení skel do štěrbin, nastavení jehel s hrotem kolmo ke sklu, bylo přidáno závaží o váze 5 g. Měření probíhalo 24 hodin s rychlostí posuvu hrotu 1,3 cm/hodinu. Po ukončení měření byla skla umístěna do stojanu a byla vypočítána doba zaschnutí pomocí měřítka. Na základě vzhledu stopy, kterou zanechával hrot, byly stanoveny 3 stupně zasychání. Nátěr je označován jako zaschlý do I. stupně, kdy je rýha v nátěru nepřerušovaná a má hladké hrany. Pro nátěr zaschlý do II. stupně je charakteristická přerušovaná a trhaná čára. V této fázi je nátěr v přechodné oblasti sol-gel. Jakmile je hrot přestal zanechávat zřetelnou stopu v nátěru, je film zaschlý do III. stupně, což odpovídá celkové době zasychání.

### 2.5 Stanovení relativní tvrdostí a chemické odolnosti nátěrových filmů

Formulace byly připraveny podle postupu uvedeného v předchozí kapitole 3.3 *Příprava modelových filmů*. Tyto nátěry byly nanášeny pravítkem s výškou štěrbin 150  $\mu$ m na předem pečlivě umytá a chloroformem odmaštěná skla o rozměrech 10 x 20 cm. Stanovení relativní tvrdostí nátěrových filmů bylo provedeno podle normy ISO 1522 kyvadlovou metodou dle Persoze. Kyvný mechanismus je založen na principu, že dvě wolframkarbidové kuličky o

průměru 8 mm jsou umístěny na povrch zkoumaného nátěru a měří se doba, za kterou se výchozí amplituda 12 ° sníží na hodnotu 4 °. Obecně platí, že amplituda klesá tím rychleji, čím je měkčí testovaný povrch. Teplota a relativní vlhkost jsou parametry, které mají značný vliv na výsledky měření, proto je celý testovací prostor uzavřen ve skříni z plexiskla. Na začátku a na konci měření je nutno provést kalibraci na standardní sklo a přesvědčit se, že testovaný vzorek nátěru se nelepí. Skleněná deska s měřeným nátěrovým filmem byla umístěna do držáku přístroje a tlačítkem «START» bylo zahájeno samotné měření. Tvrdost byla měřena 3 krát na různých místech nátěru a následně z těchto hodnot byl vypočítán aritmetický průměr. Tato hodnota byla vztažena na počet kyvů pro standardní sklo a následně z toho byla vypočítána tvrdost nátěru.

Methylethylketon je látka, která je schopná způsobovat botnání polymerní sítě. Chemická odolnost nátěrových filmů vůči methylethylketonu podle normy ASTM D4752 se stanovuje tak, že se namočenou v MEK vatovou tyčinkou jezdí po nátěrovém filmu tam a zpátky přibližnou rychlostí 1 pohyb do protější strany za sekundu. V okamžiku, kdy dochází k porušení filmu, je zkouška ukončena.

## 2.6 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů

Vzhled nátěrů zaschlých kolem 100 dní byl hodnocen podle následující tabulky.

**Tabulka 3:** Klasifikace vzhledu nátěrů

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, pomorančová kůra
Z <sub>4</sub> – zblednutí		C <sub>4</sub> – více částic	

## 2.7 Měření IČ nátěrových filmů

Pro sledování průběhu procesu autooxidace, katalyzovaný komplexem studovaného ferrocenu, byla prováděna měření pomocí FTIR spektroskopie. Je to analytická metoda, která je založená na schopnosti molekuly absorbovat infračervené záření. Molekula pohlcuje záření

o určité frekvenci pouze v případě, že se velikost energie se energie tohoto záření shoduje s energií vibrací molekuly. Tyto vibrace jsou vyvolány natahováním a zkracováním vazeb, což vede ke změně valenčních úhlů.

Infračervená spektra jednotlivých alkydových formulací byla měřená na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací Nicolet iS50 s použitím diamantového ATR krystalu. Měření probíhalo v oblasti  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  za konstantních podmínek ( $t = 25^\circ\text{C}$  a relativní vlhkost 50%).

Plocha, na kterou byla nanášena alkydová formulace, byla pečlivě umytá tetrahydrofuranem. Dále bylo změřené pozadí. Nátěry s použitím různých sikativ byly připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 3.3 *Příprava modelových filmů*. Připravená alkydová formulace byla nanášena na ATR krystal nanášecím pravítkem a vložena do přístroje. Jednalo se o čtyřhranné pravítko o velikosti štěrbin 100  $\mu\text{m}$ , které zajišťuje rovnoměrnou tloušťku nátěru. Infračervená spektra byla měřena každých 5 min po dobu minimálně 20 hodin.

## 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 3.1 Příprava modelových filmů

V rámci této bakalářské práce byla studována sikativační aktivita komplexů na bázi ferrocenu 3,4,5-MeO-BzFc, 4-F-BzFc, 4-MeO-BzFc, AcFc, BzFc, EHOFc, HexOFc. Rozpustnost těchto sloučenin byla stanovena v různých organických rozpouštědlech: toluen, xylen, 3-methoxy-1-butanol, di(propylenglycol)methylether, dimethylsulfoxid. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

**Tabulka 4:** Rozpustnost komplexů na bázi železa v organických rozpouštědlech

	Toluen	Xylen	3-methoxy- 1-butanol	Di(propylenglycol) methylether	Dimethylsulfoxid
<b>AcFc</b>	Rozpustný	Rozpustný	Rozpustný	Částečně	Rozpustný
<b>BzFc</b>	Rozpustný	Částečně	Částečně	Částečně	Rozpustný
<b>4-F-BzFc</b>	Částečně	Částečně	Částečně	Částečně	Částečně
<b>4-MeO- BzFc</b>	Rozpustný	Částečně	Částečně	Částečně	Rozpustný

Pro přípravu nátěrových filmů byla použita alkydová pryskyřice rozpouštědlového typu S471, v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03 hmotnostních procent železa na sušinu alkydové pryskyřice. Na základě hodnocení z hlediska rozpustnosti a doby zasychání byly pro další studium vybrány sikativy, které vykazovaly nejlepší vlastnosti. U alkydových formulací na bázi těchto sikativ byla změřena relativní tvrdost po dobu 100 dní, chemická odolnost a kinetika zasychání pomocí IČ spektroskopie. Hodnota celkové relativní tvrdosti ( $H_{rel,100d}$ ) byla vypočítána jako aritmetický průměr hodnot získaných po 92, 99, 106 a 113 dnech zasychání.

### 3.2 Stanovení doby zasychání nátěrových filmů

Bylo provedeno srovnání doby zaschnutí nátěrů jednotlivých komplexu v alkydové pryskyřici rozpouštědlového typu střední olejové délky S471 podle normy ASTM D5895 a porovnáno s komerčním kobaltnatým sikativem Co-Nuodex. V *Tabulce 5* jsou uvedeny hodnoty času zasychání.

Na základě zkoušky rozpustností byl vybrán toluen jako rozpouštědlo pro následující komplexy: Co-Nuodex, HexOFc, EHOFC, AcFc. Z tabulky je vidět, že AcFc komplex o nejvyšší koncentraci vykazuje dobré sikačivní vlastnosti. Celková doba zasychání činí 6,7 hodin, což je srovnatelné s komerčně používaným Co-Nuodex komplexem. S klesající koncentrací výrazně klesá aktivita sikačivu. Na to ukazuje strmý růst celkové doby zasychání, která při 0,06 hm.% činí 13,8 hodin.

Z naměřených dat, které jsou uvedeny v *Tabulce 5* je zřejmé, že účinnost sikačivů o koncentraci 0,03 hm.% je nejnižší pro všechny sloučeniny. Nátěry při této koncentraci jsou většinou nezaschlé, lepivé, což znamená, že měření doby zasychání u těchto nátěrů je časově obtížné. Nátěry obsahující komerčně používaný Co-komplex mají obdobné chování.

Za předpokladu, že alifatický řetězec ve struktuře AcFc má značný vliv na rozpustnost komplexu, pro další studium byly vybrány HexOFc, EHOFC. Po provedení praktického testu se potvrdilo, že se tyto komplexy zcela rozpouštějí v toluenu. Na druhou stranu, měření doby zasychání se ukázalo, že sikačivní aktivita vybraných sloučenin byla mnohem nižší než AcFc. Celková doba zasychání pro nejvyšší koncentrace je více než 24 hodin.

BzFc komplex se dobře rozpouští v DMSO a toluenu, proto sikačivní aktivita BzFc byla studována ve dvou rozpouštědlech. Celková doba zasychání při koncentraci 0,1 hm.% v toluenu a DMSO činí 10,1 resp. 5,9 h. Z neměřených dat je zřejmé, že s použitím DMSO alkydová formulace zasychá rychleji.

V rámci této bakalářské práce byly studovány sloučeniny strukturně podobné BzFc komplexu. Za předpokladu, že na celkovou dobu zasychání největší vliv má elektronové vlastnosti substituentu, byly pro další testování vybrány sloučeniny 4-F-BzFc, 4-MeO-BzFc a 3,4,5-MeO-BzFc. Zatímco fluor má elektron-akceptorní vlastnosti, methoxy skupiny dodávají do systému elektrony. Po zkoušce rozpustností byla pro 4-F-BzFc vybrána DMSO a dichlormethan jako rozpouštědla pro měření doby zasychání. Z hodnot pro celkovou dobu zasychání, které jsou uvedeny v *Tabulce 5* je patrné, že nejlepší vlastnosti má nátěr, pro jehož přípravu byl použit DMSO a 4-F-BzFc o koncentraci 0,1 hm.%.



Tabulka 5: Doby zasychání nátěrů na bázi ferrocenů

		Konc. kovu [hm.%]	T <sub>1</sub> [h]	T <sub>2</sub> [h]	T <sub>3</sub> [h]
<b>BzFc</b>	toluen	0,1	10,1	12,1	–
		0,06	19,7	21,6	–
		0,03	> 24	> 24	> 24
	DMSO	0,1	5,9	8,4	–
		0,06	7,4	9,7	–
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>4-F-BzFc</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1	5,8	7,7	9,2
		0,06	14,1	17,2	–
		0,03	> 24	> 24	> 24
	DMSO	0,1	2,1	4,0	5,1
		0,06	5,0	7,5	–
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>4-MeO-BzFc</b>	toluen	0,1	0,9	4,5	5,1
		0,06	4,0	5,5	7,2
		0,03	9,7	14,5	16,9
	DMSO	0,1	10,0	18,8	–
		0,06	2,5	5,2	–
		0,03	10,0	16,0	–
<b>3,4,5-MeO-BzFc</b>	toluen	0,1	16,4	18,8	–
		0,06	22,5	> 24	> 24
		0,03	> 24	> 24	> 24
	DMSO	0,1	20,7	21,3	21,3
		0,06	21,1	> 24	> 24
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>AcFc</b>	toluen	0,1	4,4	6,7	–
		0,06	10,8	13,8	–
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>HexOFc</b>	toluen	0,1	7,9	11,8	> 24
		0,06	16,3	19,8	> 24
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>EHOFc</b>	toluen	0,1	9,8	12,6	> 24
		0,06	21,1	> 24	> 24
		0,03	> 24	> 24	> 24
<b>Co-Nuodex</b>	toluen	0,1	0,9	5,5	–
		0,06	2,7	8,1	–
		0,03	7,9	11,3	> 24

Pro další studium byla vybrána sloučenina 4-MeO-BzFc. Vlastnosti této sloučeniny také byly sledovány ve dvou rozpouštědlech – toluenu a DMSO, protože se 4-MeO-BzFc a v nich zcela rozpouští. Z dat naměřených v *Tabulce 5* je vidět, že optimální koncentrace komplexu je 0,06 hm.%. Při této koncentraci ve dvou různých organických rozpouštědlech se T2 příliš neliší, ale T1 je výrazně kratší v toluenu. Při koncentraci 0,1% v DMSO dochází k přesikatování, což se projevuje na prodloužení celkové doby zasychání nátěru, která činí až 18,8 hodin. Nátěr, pro jehož přípravu byl použit toluen, při koncentraci 0,1 hm.% je zaschlý již za 5,1 hodin. Znamená to, že v tomto případě nedochází k přesikatování.

Na základě výsledků, které byly získány pro 4-MeO-BzFc, pro další praktické testy byla zvolena sloučenina, jejíž struktura obsahuje tři MeO skupiny v polohách 3,4,5. Ukázalo se, že sikativační aktivita komplexu 3,4,5-MeO-BzFc je nejvyšší při koncentraci 0,1 hm.%. Celková doba zasychání v toluenu je 18,8 hodin, v DMSO 21,3 hodin, což je mnohem delší doba, než u 4-MeO-BzFc.

Podle výsledků měření, neúčinnější sloučenina je 4-MeO-BzFc, jejíž celková doba zasychání je srovnatelná s komerčně používaným Co-Nuodex.

### 3.3 Stanovení relativní tvrdostí nátěrových filmů a chemické odolnosti

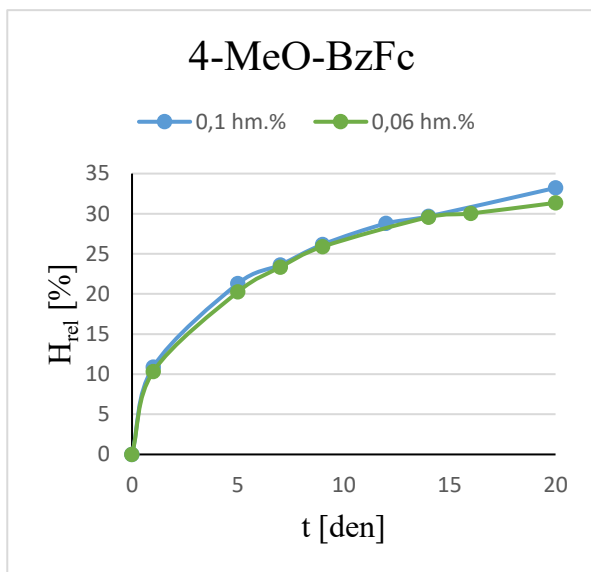
Měření tvrdosti metodou dle Persoze poskytuje informaci ohledně dlouhodobého působení sikativu. Měření bylo prováděno po dobu 100 dní podle postupu uvedeného v *Kapitole 3.5*. Na základě zkoušky rozpustnosti a celkové doby zasychání pro měření relativní tvrdosti a chemické odolnosti byly vybrány nátěrové filmy obsahující BzFc, 4-F-BzFc, 4-MeO-BzFc, 3,4,5-MeO-BzFc, rozpuštěné v DMSO. Hodnota relativní tvrdosti byla studována u nátěrových filmů o koncentraci 0,1 a 0,06 hm.%, protože sikativační aktivita komplexu o této koncentraci je poměrně vysoká, znamená to, že měření v tomto případě je časově nenáročné. Hodnoty relativních tvrdostí a chemická odolnost jsou uvedeny v *Tabulce 6*.

Z naměřených dat je patrné, že celková relativní tvrdost studovaných sloučenin na bázi ferrocenů je výrazně menší, než u komerčně používaného Co-Nuodex komplexu. Na druhou stranu je vidět, že hodnoty relativní tvrdosti měřené desátý den po natření se docela shodují s hodnotami pro kobaltnatý sikativ. To znamená, že zasychání během prvních 5 až 10 dní probíhá velmi rychle, což je výhodou. V případě sikativů o koncentraci 0,1 hm. % obsahující MeO skupinu hodnoty tvrdosti o málo vyšší, než pro Co-Nuodex. Také je patrné, že výsledky moc nezávisí na koncentraci kovu v nátěrovém filmu.

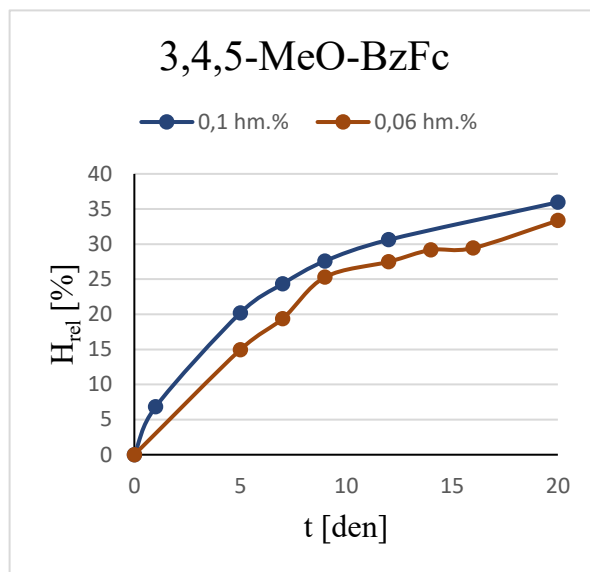
Ukázalo se, že hodnoty chemické odolnosti nátěrových filmů o různých koncentracích se příliš neliší.

**Tabulka 6:** Hodnoty relativní tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na použitém sikařivě a jeho koncentraci.

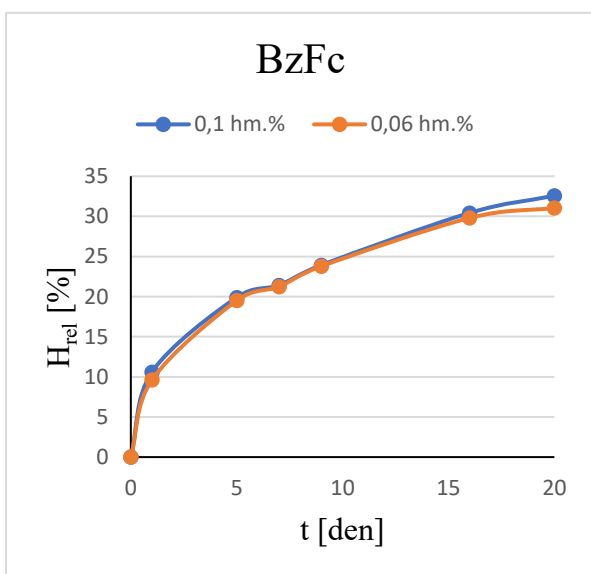
	Koncentrace kovu [hm. %]	H <sub>rel,10d</sub> [%]	H <sub>rel,100d</sub> [%]	Chemická odolnost [s]
<b>BzFc</b>	0,1	24,9	41,9	39,5
	0,06	24,7	41,6	39,5
<b>4-F-BzFc</b>	0,1	25,6	40,5	38,3
	0,06	25,4	39,7	37,5
<b>4-MeO- BzFc</b>	0,1	27	39,7	38,5
	0,06	26,6	39,1	38,3
<b>3,4,5- MeO-BzFc</b>	0,1	28,6	42	33,5
	0,06	26	40,8	33
<b>Co-Nuodex</b>	0,1	25,9	61,2	
	0,06	35,3	53,5	



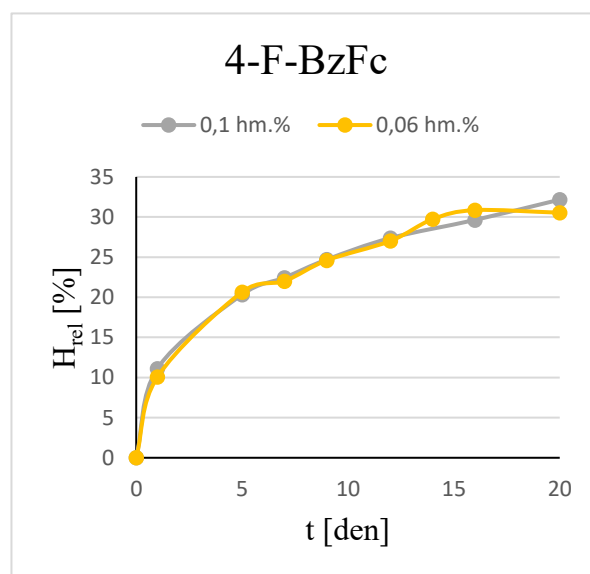
**Obrázek 15:** Závislost relativní tvrdosti na koncentraci 4-MeO-BzFc



**Obrázek 14:** Závislost relativní tvrdosti na koncentraci 3,4,5-MeO-BzFc



**Obrázek 16:** závislost relativní tvrdosti na koncentraci BzFc



**Obrázek 17:** závislost relativní tvrdosti na koncentraci 4-F-BzFc

### 3.4 Měření kinetiky zasychání alkydu metodou FTIR spektroskopie

Měření se provádělo podle postupu uvedeného v kapitole 3.7 *Měření IČ nátěrových filmů*. Infračervená spektra poskytují informace o průběhu zasychání nátěrových filmů. Pro každou alkydovou formulaci byly získány dvě křivky, které je znázorněny na *Obrázcích 18-20*, z nichž byly odečteny hodnoty popisující zasychání nátěrů uvedené v *Tabulce č.7*. Pro tato měření byly vybrány BzFc, 3-MeO-BzFc, 3,4,5-MeO-BzFc, které se dobře rozpouštějí v toluenu.

**Tabulka 7:** Data získána z kinetických křivek FTIR spektroskopie pro jednotlivé sikařivky

	Koncentrace [hm.%]	$-k_{CH,max}$ [ $^{-1}$ ]	IP [h]	$t_{1/2}$ [h]
<b>BzFc</b>	0,1	0,3	3,45	5,5
	0,06	0,27	5,85	8,5
<b>3-MeO-BzFc</b>	0,1	0,29	0,48	5,2
	0,06	0,2	1,73	5,4
	0,03	0,13	2,96	8,8
<b>3,4,5-MeO-BzFc</b>	0,1	0,26	10,23	13
	0,06	0,19	8,89	12,8

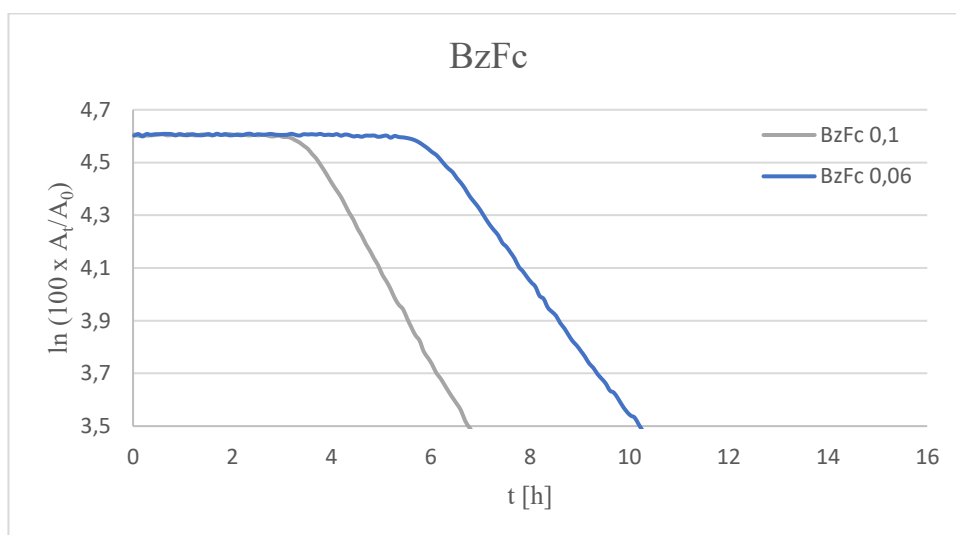
V infračervených spektrech byl pozorován výrazný pokles intenzity pásu při  $3008\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá valenční vibraci  $\nu_a(cis-C=C-H)$ . Intenzita tohoto pásu odpovídá koncentraci nezreagovaných nenasycených mastných kyselin v alkydu. Na *obrázcích 18-20* je znázorněn pokles intenzity tohoto pásu pro sikařivky BzFc, 3-MeO-BzFc, 3,4,5-MeO-BzFc v alkydu S471 který odpovídá rychlosti procesu autooxidace.

Za předpokladu, že se jedná o reakci pseudoprvního řádu, měla by být závislost  $\ln(100 \times A_t/A_0)$  na čase lineární a hodnota rychlostní konstanty by měla odpovídat směrnici. V případě studovaných sikařivačních systému je podmínka linearity splněna pouze do  $\sim 65\%$  konverze, což je zřejmě způsobeno zaschnutím nátěrového filmu. Rychlostní konstanta autooxidace byla zjištěna integrací křivky. Hodnota indukční periody byla stanovena grafickou metodou. Z vypočtených hodnot uvedených v *Tabulce č.7* je zřejmé, že hodnoty rychlostních konstant [ $\text{hod}^{-1}$ ] nejsou od sebe příliš odlišné, ale je vidět, že jsou závislé na koncentraci kovu [hm.%]. Se vzrůstající koncentrací rychlostní konstanta roste. Z naměřených dat je patrné, že se zvyšující koncentrací obvykle klesá hodnota indukční periody. Výjimkou je alkydová

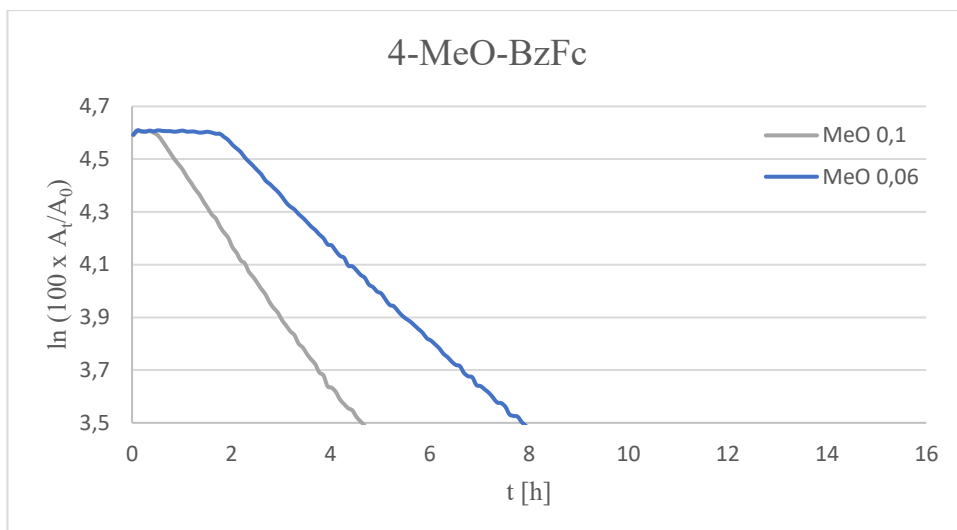
formulace na bázi 3,4,5-MeO-BzFc, která při koncentracích 0,1 hm.% a 0,06 hm.% má indukční periody 10,23 h resp. 8,89 h.

Ze všech získaných křivek je vidět, že nejúčinnější koncentrace je 0,1 hm.%, která odpovídá doporučené koncentraci pro komerční použití Co komplexu. Pomalé zasychání alkydové formulace na bázi 3,4,5-MeO-BzFc je způsobeno vysokou hodnotou indukční periody – 10,23 h. Doba, za kterou by intenzita pásu klesla na poloviční hodnotu, přibližně odpovídá dobám zasychání uvedeným v *Tabulce 5*.

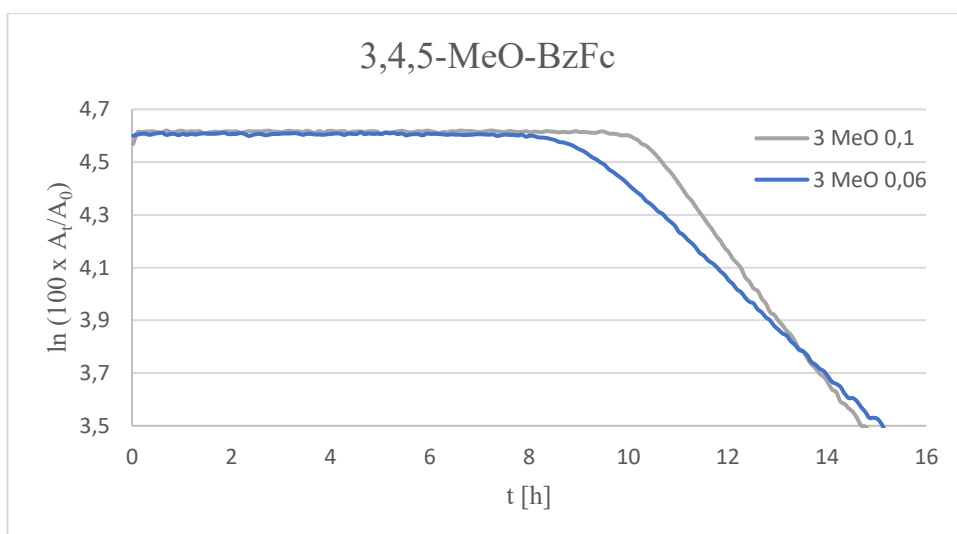
Systém s obsahem 3-MeO-BzFc o koncentraci 0,1 hm.% vykazuje nejlepší vlastnosti, což je zřejmé z nízké hodnoty indukční periody (0,48 h) a času, za který intenzita dvojných vazeb klesá na poloviční hodnotu (5,2 h).



**Obrázek 18:** Rychlost procesu autooxidace pro BzFc



**Obrázek 19:** Rychlost procesu autooxidace pro 4-MeO-BzFc



**Obrázek 20:** Rychlost procesu autooxidace pro 3,4,5-MeO-BzFc

## ZÁVĚR

V rámci této práce byla studována sikačivací aktivita ferrocenů substituovaných na jednom cyklopentadienylovém kruhu různými acylovými substituenty. Na základě zkoušky rozpustnosti komplexů v různých organických rozpouštědlech a stanovení doby zasychání, provedené na alkydové pryskyřici střední olejové délky, byly pro další studium vybrány deriváty ferrocenu s aromatickými substituenty ve struktuře. Tyto sloučeniny totiž vykazovaly nejlepší vlastnosti. U alkydových formulací s přířivkem těchto sikačivů byl dále stanoven vývoj relativní tvrdosti filmů po dobu 100 dní a chemická odolnost finálních filmů. Kinetika autooxidačního procesu byla studována pomocí IČ spektroskopie. Ze získaných výsledků měření vyplývá, že nejúčinnější sloučeninou je 4-methoxybenzoylferrocen. Při koncentraci 0,06 hm.% kovu v sušině alkydu vykazuje srovnatelnou celkovou dobu zasychání s komerčně používaným kobaltnatým komplexem o koncentraci 0,1 hm.%. Celková hodnota relativní tvrdosti je sice nižší než u kobaltnatého komplexu, ale vytvrzování během prvních 10 dní probíhá velmi rychle, což je výhodou.

Výsledky experimentální části ukazují, že acyl-substituované ferroceny jsou perspektivními sloučeninami pro náhradu v současné době používaného komplexu na bázi kobaltu. Pro další studium je vhodný především 4-methoxybenzoylferrocen, který vykazoval nejlepší vlastnosti.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MAGAYE, RUTH, JINSHUN ZHAO, LINDA BOWMAN a MIN DING. Genotoxicity and carcinogenicity of cobalt-, nickel- and copper-based nanoparticles. *Experimental and Therapeutic Medicine* [online]. 2012, 4(4), 551-561 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.3892/etm.2012.656. ISSN 1792-0981. Dostupné z: <https://www.spandidos-publications.com/10.3892/etm.2012.656>
- [2] LISON, D. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 58(10), 619-625 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1136/oem.58.10.619. ISSN 13510711. Dostupné z: <http://oem.bmj.com/cgi/doi/10.1136/oem.58.10.619>
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2., přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] KIREEV, Vyacheslav Vasilievich. *High molecular weight compounds: advanced course*. Moscow: Urait, 2013. ISBN 978-5-9916-2280-6.
- [5] AKUTIN, M. a N. BAKEEV, V. A. KABANOV, ed. *Encyclopedia of Polymers: Vol. 3*. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1977.
- [6] STEPICHEV, A.A. a V.A. DEREVITSKAYA. *Fundamentals of the Chemistry of High-Molecular Compounds*. 3rd edition. Moscow: Khimiya, 1976.
- [7] KALININA, L.S., M.A. MOTORINA a N.I. NIKITINA. *The Analysis of Condensation Polymers*. Moscow: Khimiya, 1984.
- [8] WENG, Mengting a Zhaobin QIU. Unusual Fractional Crystallization Behavior of Novel Crystalline/Crystalline Polymer Blends of Poly(ethylene sebacate) and Poly(ethylene oxide) with Similar Melting Points. *Macromolecules* [online]. 2014, 47(23), 8351-8358 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1021/ma502019x. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma502019x>
- [9] LEWIS, Richard J. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. Fifteenth edition. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0-471-76865-0.
- [10] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [11] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-7080-347-9.
- [12] TESAŘOVÁ, Daniela. *Povrchové úpravy dřeva*. 1. vyd. Praha: Grada, 2014. Profi & hobby. ISBN 978-80-247-4715-6.

- [13] AWAJA, Firas a Dumitru PAVEL. Recycling of PET. *European Polymer Journal* [online]. 2005, **41**(7), 1453-1477 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705000728>
- [14] KARAYANNIDIS, George a Eleni PSALIDA. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, , 2206-2211. DOI: 10.1002/1097-4628(20000906)77:103.0.CO;2-D.
- [15] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [16] AHAMAD, Abdeen, Mary C, Abhilash MOHAN, Mohamed SAFEER a Eby THACHIL. Synthesis of unsaturated polyester resin — effect of anhydride composition. *Designed Monomers and Polymers* [online]. 2012, **4**(3), 260-267 [cit. 2020-07-04]. DOI: 10.1163/156855501750536242. ISSN 1568-5551. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1163/156855501750536242>
- [17] KICKO-WALCZAK, EWA a PIOTR JANKOWSKI. Unsaturated polyester resins according to European Union requirements. *Polimery* [online]. 2004, **49**(1112), 747-756 [cit. 2020-07-04]. DOI: 10.14314/polimery.2004.747. ISSN 00322725. Dostupné z: <http://en.www.ichp.pl/4226>
- [18] LUBCZAK, Renata a Jerzy DULIBAN. Derivatives of Phenylene-1,2-diamine as Modifiers for Unsaturated Polyester Resins. *Acta Chimica Slovenica* [online]. 2020, **67**(1), 221-234 [cit. 2020-07-04]. DOI: 10.17344/acsi.2019.5374. ISSN 15803155. Dostupné z: <https://journals.matheo.si/index.php/ACSi/article/view/5374>
- [19] LICARI, James J. *Coating materials for electronic applications: polymers, processes, reliability, testing*. Norwich: William Andrew Publishing, 2003. ISBN 0-8155-1492-1.
- [20] LI, Ran, Congrong LAN, Zhenzeng WU et al. A novel particleboard using unsaturated polyester resin as a formaldehyde-free adhesive. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **148**, 781-788 [cit. 2020-07-04]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.203. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181730870X>
- [21] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Alkyd Resins*. [online]. 5th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2000 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1002/0471238961. ISBN 0471238961. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.01121125120914.a01>
- [22] HOLMBERG, Krister a Donatas SATAS, ed., Arthur TRACTON. *Coatings Technology Handbook: Alkyd Resins*. 2nd ed. New York: Marcel-Dekker, 2001, 902 s. ISBN 0-8247-0439-8.
- [23] JOVICIC, Mirjana, Radmila RADICEVIC, Jelena PAVLICEVIC a Oskar BERA. Isoconversional kinetic analysis of the alkyd/melamine resins curing. *Chemical Industry*

- and Chemical Engineering Quarterly* [online]. 2013, **19**(2), 253-262 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.2298/CICEQ111110059J. ISSN 1451-9372. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721200059J>
- [24] BAGCHI, D., DEBASIS a R. MALAKAR. Sorbitol as an alkyd ingredient. *Journal of Coatings Technology*. **1986**(740), 51–57. ISSN 0361-8773.
- [25] OMOWANLE, Joshua, Gbekeayo AYO a James HABILA. Preparation and Comparative Analysis of Neem and Dehydrated Castor Seed Oil Alkyd Resin Paint Coatings. *Tropical Journal of Natural Product Research* [online]. 2018, **2**(10), 460-465 [cit. 2020-07-12]. DOI: 10.26538/tjnpr/v2i10.5. ISSN 26160684. Dostupné z: <https://www.tjnpr.org/viewarticle.aspx?articleid=332>
- [26] GOLDBERG, M.M. *Materials for coatings (Materialy dlya Lakokrasochnykh Pokritiy)*. Moscow: Khimia, 1972, 344 s.
- [27] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7.
- [28] KALENDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- [29] LOSOS, Ludvík a Miloš GAVENDA. *Štukatérství*. 1. vyd. Praha: Grada, 2010, 184 s. Řemesla, tradice, technika. ISBN 978-80-247-2175-0.
- [30] FURSULE, R.A., J.S. KULKARNI a P.H. AGARKAR. *BIOCHEMISTRY: BASIC AND APPLIED*. 3rd ed. NIRALI PRAKASHAN, 2006. ISBN 81-85790-52-3.
- [31] OMOWANLE, Joshua, Gbekeayo AYO a James HABILA. Preparation and Comparative Analysis of Neem and Dehydrated Castor Seed Oil Alkyd Resin Paint Coatings. *Tropical Journal of Natural Product Research* [online]. 2018, **2**(10), 460-465 [cit. 2020-07-12]. DOI: 10.26538/tjnpr/v2i10.5. ISSN 26160684. Dostupné z: <https://www.tjnpr.org/viewarticle.aspx?articleid=332>
- [32] SAMIOS, Dimitrios, Aline NICOLAU a Miriam ROZA, Wayne REED, Alina ALB. *Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications*. 22 Polymers from Natural Products. New Jersey: John Wiley, 2014, , 488 s. ISBN 978-0-470-91738-1.
- [33] VANGORKUM, R a E BOUWMAN. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2005, **249**(17-18), 1709-1728 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.02.002. ISSN 00108545. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854505000342>
- [34] TANASE, Stefania, Elisabeth BOUWMAN a Jan REEDIJK. Role of additives in cobalt-mediated oxidative crosslinking of alkyd resins. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2004, **259**(1), 101-107 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.09.014. ISSN

- [35] HUBERT, J.C., R.A.M. VENDERBOSCH, W.J. MUIZEBELT, R.P. KLAASEN a 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. 2020-07-14]. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00091-X. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094409700091X>
- [36] HAGE, Ronald, Johannes DE BOER a Karin MAAIJEN. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics* [online]. 2016, **4**(2) [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.3390/inorganics4020011. ISSN 2304-6740. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2304-6740/4/2/11>
- [37] NIKITIN, A.M. *Khudozhestvennyye kraski i materialy (art materials for painting)*. Moscow: Infra-inzheneriya, 2016, 412 s. ISBN 978-5-9729-0117-3.
- [38] CHYBÍK, Josef. *Přírodní stavební materiály*. 1. vyd. Praha: Grada, 2009. Stavitel. ISBN 978-80-2472532-1.
- [39] CHARAMZOVÁ, Iva, Jaromír VINKLÁREK, Petr KALENDA a Jan HONZÍČEK. Application of Oxovanadium Complex Stabilized by N,N,N,N-Chelating Ligand in Air-Drying Paints. *Coatings* [online]. MDPI AG, 2018, **8**(6) [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.3390/coatings8060204. ISSN 20796412.
- [40] SIMPSON, , MAAIJEN, ROELOFSEN a HAGE. The Evolution of Catalysis for Alkyd Coatings: Responding to Impending Cobalt Reclassification with Very Active Iron and Manganese Catalysts, Using Polydentate Nitrogen Donor Ligands. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(10) [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.3390/catal9100825. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/10/825>
- [41] PREININGER, Ondřej, Jan HONZÍČEK, Petr KALENDA a Jaromír VINKLÁREK. Drying activity of oxovanadium(IV) 2-ethylhexanoate in solvent-borne alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2016, **13**(3), 479-487 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1007/s11998-015-9779-8. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-015-9779-8>
- [42] SRIVASTAVA, Ashok K. Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds. *Molecular and Cellular Biochemistry* [online]. **206**(12), 177-182 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1023/A:1007075204494. ISSN 03008177. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1007075204494>
- [43] DAI, Li-Xin, Tao TU, Shu-Li YOU, Wei-Ping DENG a Xue-Long HOU. Asymmetric Catalysis with Chiral Ferrocene Ligands. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2003, **36**(9), 659-667 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1021/ar020153m. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar020153m>
- [44] KALENDA, Petr, Jaroslav HOLEČEK, David VESELÝ a Milan ERBEN. Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model

compounds. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, **56**(2-3), 111-113 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.01.010. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944006000233>

- [45] ERBEN, Milan, David VESELÝ, Jaromír VINKLÁREK a Jan HONZÍČEK. Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2012, **353-354**, 13-21 [cit. 2020-07-14]. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.10.024. ISSN 13811169. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116911004547>