

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Vojtěch Petzný

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Studium aktivity sikativu na bázi vanadu  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Petzný**  
Osobní číslo: **C21295**  
Studijní program: **B0531A130013 Povrchová ochrana stavebních a konstrukčních materiálů**  
Téma práce: **Studium aktivity sikativu na bázi vanadu**  
Téma práce anglicky: **Study of activity of vanadium-based drier**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o polyesterových pryskyřicích. Zaměřte se na jejich využití alkydových pryskyřic v průmyslu nátěrových hmot a roli sikativů.
2. Připravte zkušební nátěry formulací sikativu na bázi vanadu a porovnejte jeho aktivitu s komerčním sikativem.
3. U vybraných formulací stanovte jejich mechanické a optické vlastnosti.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **22. prosince 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem „Studium aktivity sikařiv u na bázi vanadu“ 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

Vojtěch Petzný

Rád bych poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D., a Ing. Tomáši Foltýnovi za odborné vedení a pomoc v laboratoři.

## **ANOTACE**

Práce pojednává o sikativu na bázi vanadu, a popisuje jeho aktivitu v nátěrových filmech v porovnání s komerčním sikativem. V první části je zpracována literární rešerše na téma polyesterových pryskyřic, kde je více pozornosti věnováno alkydovým pryskyřicím v průmyslu nátěrových hmot a roli sikativů v tomto průmyslu. Druhá část bakalářské práce se zabývá sledováním mechanických vlastností vybraných komerčních alkydových pryskyřic, ke kterým byl přidán sikativ na bázi vanadu v různých koncentracích.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sikativ, polyester, alkydová pryskyřice, zasychání, polymerace, vanad

## **TITLE**

Study of activity of vanadium-based drier

## **ANNOTATION**

This thesis is focused on vanadium-based drier, and it describes its activity in coatings in comparison to commercial drier. In the first part of the thesis, literature research on the topic of polyester resins is compiled, where more attention is paid to alkyd resins in the paint industry and the role of driers in the same industry. The second part of the thesis deals with description of the mechanical properties of selected commercial alkyd resins to which a vanadium-based drier was added in different concentrations.

## **KEYWORDS**

Drier, polyester, alkyd resin, drying, polymerization, vanadium

# OBSAH

SEZNAM SCHÉMAT .....	10
SEZNAM ROVNIC.....	10
SEZNAM TABULEK .....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	11
ÚVOD.....	12
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	13
1.1 Klasifikace polyesterů.....	13
1.2 Nasycené polyestery .....	13
1.2.1 Historie a vývoj.....	13
1.2.2 Syntéza a průmysl PET.....	13
1.2.3 Udržitelné nasycené polyestery .....	15
1.3 Alkydy .....	16
1.3.1 Historie a vývoj.....	16
1.3.2 Výchozí látky pro přípravu .....	17
1.3.3 Příprava alkydů .....	19
1.3.3.1 Jednostupňový proces .....	19
1.3.3.2 Dvojstupňový proces .....	19
1.3.4 Mechanismus zasychání .....	20
1.3.5 Použití sikativů .....	22
1.4 Nenasycené polyestery .....	23
1.4.1 Historie a vývoj.....	23
1.4.2 Syntéza a průmysl.....	23
1.4.3 Mechanismus vytvrzování .....	23
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
2.1 Použité chemikálie .....	25
2.1.1 Sikativy .....	25
2.1.2 Rozpouštědla.....	25



2.1.3	Pryskyřice .....	25
2.2	Použitá zařízení .....	26
2.3	Příprava nátěrových hmot .....	26
2.3.1	Stanovení sušiny alkydů .....	26
2.3.2	Příprava nátěrové směsi .....	26
2.4	Stanovení doby zasychání .....	27
2.5	Stanovení povrchové tvrdosti .....	28
2.6	Hodnocení barevnosti nátěru .....	29
2.7	Hodnocení vzhledu nátěrového filmu .....	29
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	30
	ZÁVĚR .....	38
	POUŽITÁ LITERATURA .....	39

## SEZNAM SCHÉMÁT

<b>Schéma 1</b> DMT metoda (vytvoření prepolymeru).....	14
<b>Schéma 2</b> Příprava metylesteru kys. tereftalové .....	14
<b>Schéma 3</b> TPA metoda vytvoření prepolymeru .....	14
<b>Schéma 4</b> Polymerace prepolymeru PET.....	15
<b>Schéma 5</b> Výroba PEF polykondenzačně .....	15
<b>Schéma 6</b> ROP výroba PEF .....	16
<b>Schéma 7</b> Kyselina olejová .....	18
<b>Schéma 8</b> Kyselina linolová.....	18
<b>Schéma 9</b> Kyselina linolenová .....	18
<b>Schéma 10</b> Kyselina eleostearová.....	18
<b>Schéma 11</b> Kyselina ricinenová .....	19
<b>Schéma 12</b> Jednostupňová výroba alkydu .....	19
<b>Schéma 13</b> Alkoholýza rostlinného oleje.....	20
<b>Schéma 14</b> Esterifikace monoglyceridu ftalanhydridem .....	20
<b>Schéma 15</b> Místa pro vznik radikálů.....	21
<b>Schéma 16</b> Mechanismus vzniku hydroperoxidů na systému izolovaných vazeb.....	21
<b>Schéma 17</b> Syntéza nenasyceného polyesteru .....	23

## SEZNAM ROVNIC

<b>Rovnice 1</b> Sikativy katalyzovaný rozpad hydroperoxidů.....	21
<b>Rovnice 2</b> Sesítování způsobeno rekombinací radikálů .....	22
<b>Rovnice 3</b> Stanovení sušiny .....	26
<b>Rovnice 4</b> Stanovení času trvání jednotlivých úseků.....	27
<b>Rovnice 5</b> Výpočet relativní povrchové tvrdosti.....	28

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Použité sikativy .....	25
<b>Tabulka 2</b> Použitá rozpouštědla.....	25
<b>Tabulka 3</b> Použité alkydy .....	25
<b>Tabulka 4</b> Hodnocení vzhledu nátěrového filmu .....	29
<b>Tabulka 5</b> Zasychání s alkydem S471 .....	31
<b>Tabulka 6</b> Zasychání s alkydem S622 .....	32
<b>Tabulka 7</b> Zasychání s alkydem B850U.....	33
<b>Tabulka 8</b> Zasychání s alkydem TI870 .....	33
<b>Tabulka 9</b> Zasychání s alkydem Ekonal 1770.....	34
<b>Tabulka 10</b> Výsledky měření tvrdosti .....	35
<b>Tabulka 11</b> Výsledky měření barevnosti a vyhodnocení vzhledu nátěru.....	36

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$M_N$  – Střední molární hmotnost

PET – Polyethyltereftalát

DMT – Dimethyltereftalát

TPA – Kyselina tereftalová

PEF – Polyetylen-2,5-furandikarboxylát

FDCA – 2,5-furandikarboxylová kyselina

ROP – Polymerace otevíráním kruhů (Ring opening polymerization)

UPR – Nenasycená polyesterová pryskyřice (Unsaturated polyester resin)

DMSO – Dimethylsulfoxid

TOFA – Talový olej (Tall oil fatty acid)

H – Relativní povrchová tvrdost

## ÚVOD

Polyesterové pryskyřice, zejména alkydy, jsou v současnosti na dobré cestě stát se udržitelnými nátěrovými hmotami pro životní prostředí. Díky své modifikovatelnosti mají velice flexibilní škálu použití, a dokážou uspokojit potřeby trhu. Jejich oxopolymerační zasychání dokáže sice probíhat samo od sebe, ale některé aplikace vyžadují rychlejší zaschnutí. Pro tyto účely se používají sikativy, které ovšem pouze nezrychlují zasychání filmu, ale také výrazně zlepšují jeho mechanické vlastnosti. Zesíťená struktura polymeru založená na sikativu z přechodného kovu dokáže velmi zlepšit povrchovou tvrdost, a přitom si nátěr zanechá své vlastnosti z pojiva (lesk, odolnost proti korozi, atd.). Nejpoužívanější komerční sikativy jsou sikativy na bázi kobaltu. Tato kovová mýdla jsou v dnešní době zkoumána pro podezření z karcinogenity. Kobalt se také těží pouze na území Afriky a jeho spotřeba je velká pro elektrotechnický a automobilový průmysl. Vzhledem k těmto okolnostem se pracuje na náhradě kobaltnatých sikativů. Jednou z možností pro náhradu jsou sikativy na bázi vanadylových komplexů, které byly v této práci studovány.

Cílem této práce je:

1. Přípravení modelových směsí alkydů o různých olejových délkách, podílech sušiny a modifikacích s několika vanadylovými komplexy.
2. Testování rychlosti zasychání a zkoumání ovlivnění koncentrací sikativu.
3. Testování povrchové tvrdosti a zkoumání ovlivnění koncentrací sikativu.
4. Vyhodnocení optických vlastností nátěru (barevnost nátěru, vzhled).
5. Zpracování získaných dat a porovnání výsledků s výsledky sikativu na bázi kobaltu.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Klasifikace polyesterů

Polyestery můžeme klasifikovat podle několika kritérií. Pokud jde o jejich strukturu, můžeme je dělit na nasycené a nenasycené, kdy se hovoří o nasycenosti vazeb hlavního řetězce polymeru. Struktura polyesterů ovlivňuje dále všechny ostatní vlastnosti látek, například chování za tepla, kdy můžeme polyestery dále dělit na termoplasty a polyesterové pryskyřice (reaktoplasty). Termoplasty za zvýšené teploty přechází do tekutého stavu a změněné uspořádání zůstává i po ochlazení. Tento proces je opakovatelný. Reaktoplasty na druhou stranu se teplem spíše vytvrzují, a nelze dalším zahříváním materiál dál tvářet [1].

## 1.2 Nasycené polyestery

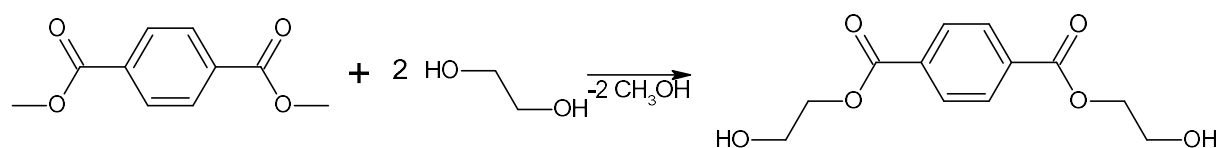
### 1.2.1 Historie a vývoj

První použití pryskyřice na bázi polyesterů se datuje až do starověkého Egypta, kde se k balzamování mumií využívaly výměšky Červce lakového (*Kerria lacca*). Těmto výměškům se říká šelak. Využíván byl později i v Asii [2]. První laboratorní přípravu polyesterové pryskyřice provedl Jöns Jacob Berzelius v roce 1847 pomocí reakce kyseliny vinné a glycerolu. Rozsáhlejší využití polyesterů se objevilo až v první polovině 20. století zejména díky práci Wallace Carotherse, který ve firmě DuPont ve 30. letech studoval polymery všeho druhu. V roce 1932 s Julianem W. Hillem syntetizovali polyester o molekulové hmotnosti  $M_N \approx 12000$ . Výsledný polyester se nazýval 3G18. Vyrobené polyestery s vysokou molekulovou hmotností vynikaly vlastnostmi mezi ostatními látkami, které firma DuPont vytvořila [3].

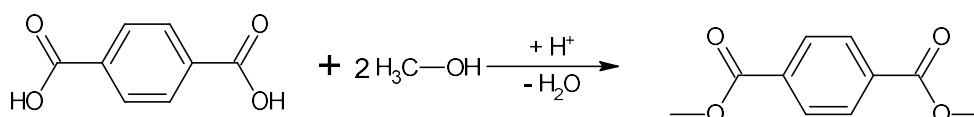
### 1.2.2 Syntéza a průmysl PET

Polyethyltereftalát (PET) je nasycený polyester, který je široce používán pro výrobu obalů a textilních vláken. Díky své vysoké pevnosti, odolnosti vůči chemikáliím a průhlednosti je ideální volbou pro balení potravin a nápojů. Nejvíce se s ním setkáváme v podobě plastových lahví různých velikostí. S využitím různých výchozích látek lze výrobu tohoto polyesteru rozdělit na dva hlavní postupy, a to na DMT metodu, která vychází z dimethyltereftalátu a ethylen-glykolu a na TPA metodu, která vychází z přečištěné kyseliny tereftalové a ethylen-glykolu [4].

Historicky se více využívala DMT metoda (**Schéma 1**), protože purifikace výchozí látky byla jednodušší oproti čisté kyselině tereftalové. DMT umožňuje přečišťování pomocí krystalizace nebo destilace, což značně usnadňuje proces, neboť kyselinu tereftalovou nelze destilovat, špatně se rozpouští a obtížně se čistí. Zároveň však využívání DMT přidává reakční krok do výroby, protože je nejprve nutné vytvořit methyl ester kyseliny tereftalové (**Schéma 2**).

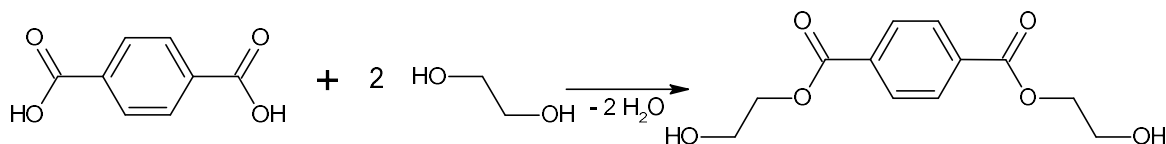


**Schéma 1** DMT metoda vytvoření prepolymeru



**Schéma 2** Příprava metylesteru kys. tereftalové

Obě reakční cesty našly v průmyslu své využití, ale v dnešní době je více využíván TPA proces (**Schéma 3**) využívající čistou kyselinu tereftalovou, protože s postupem času vznikaly stále lepší postupy pro výrobu čisté kyseliny tereftalové a tento postup nevyžaduje recyklaci methanolu z reakční směsi. V obou případech je prvním krokem výroby příprava prepolymeru bis-hydroxyethyltereftalátu a jeho následná polymerizace na PET (**Schéma 4**).[5]



**Schéma 3** TPA metoda vytvoření prepolymeru

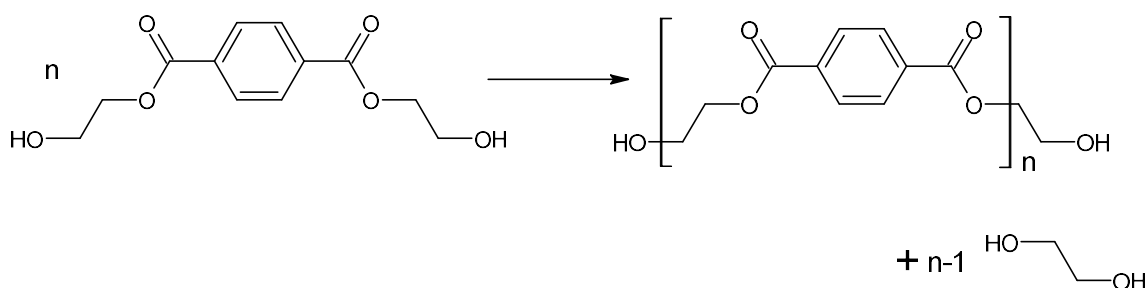


Schéma 4 Polymerace prepolymeru PET

### 1.2.3 Udržitelné nasycené polyesteru

Vzhledem k rapidnímu nárůstu výroby PET lahví, kdy se celosvětová produkce zvýšila z přibližně 10 milionů tun v roce 2004 na 25 milionů tun v roce 2020 [6]. Vzhledem k rostoucímu tlaku na udržitelnost se začíná uvažovat o nahrazení PET materiálů PEF (polyetylen-2,5-furandikarboxylát) materiály. PEF, který je vyráběn z obnovitelných zdrojů, nabízí lepší bariérové vlastnosti proti kyslíku a oxidu uhličitému a je biologicky odbouratelný, což z něj činí ekologičtější alternativu k tradičním PET lahvím [7].

Výchozími látkami pro výrobu PEF jsou 2,5-furandikarboxylová kyselina (FDCA) a ethylen glykol. K vytvoření polymeru můžeme dojít několika způsoby, prvním je dvoufázová polyesterifikace v tavenině (Schéma 5). Tento proces je běžná polykondenzace, provádí se při 250 °C a více, a jako katalyzátor se používá dibutyloxotin ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnO). Při praktickém provedení ale bylo zjištěno, že při použití teplot přesahujících 260 °C dostává výsledný polymer nažloutlou barvu, která je údajně způsobená nečistotami pocházejícími z FDCA (která je získávána z biomasy), vedlejšími reakcemi (dekarboxylace) anebo z důvodu použití katalyzátoru. Nevhodné je použití kovových katalyzátorů (Sb, Ti, Ge), ačkoliv reakci katalyzují dobře, jelikož je těžké odstranit jejich zbytky z výsledného polymeru, a také tyto zbytky mají negativní vliv na výsledné vlastnosti (tepelná nestálost, zbarvení) [8].

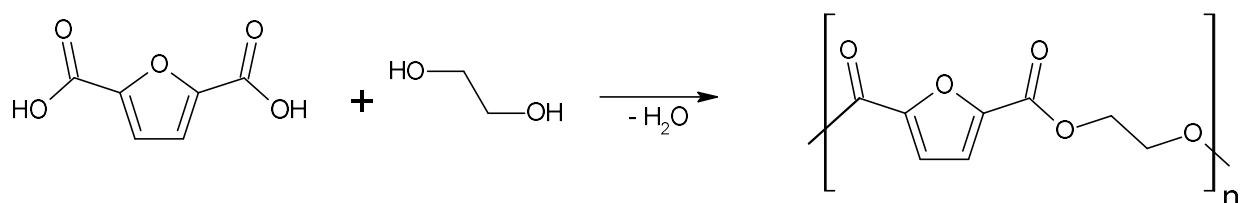


Schéma 5 Výroba PEF polykondenzačně

Druhým způsobem je „polymerace otevíráním kruhů“ (Ring-Opening Polymerization-ROP) (Schéma 6). Tento způsob eliminuje problémy se zabarvením a degradací polymeru, a také způsobuje mnohem lepší vlastnosti vzniklého produktu (snížení teploty skelného přechodu – vyšší stálost za pokojové teploty; snížení teploty tání – nižší energetické náklady). Tento způsob se také vyznačuje vysokou konverzí (více než 95 %) a rychlostí reakce do 30 minut [8].

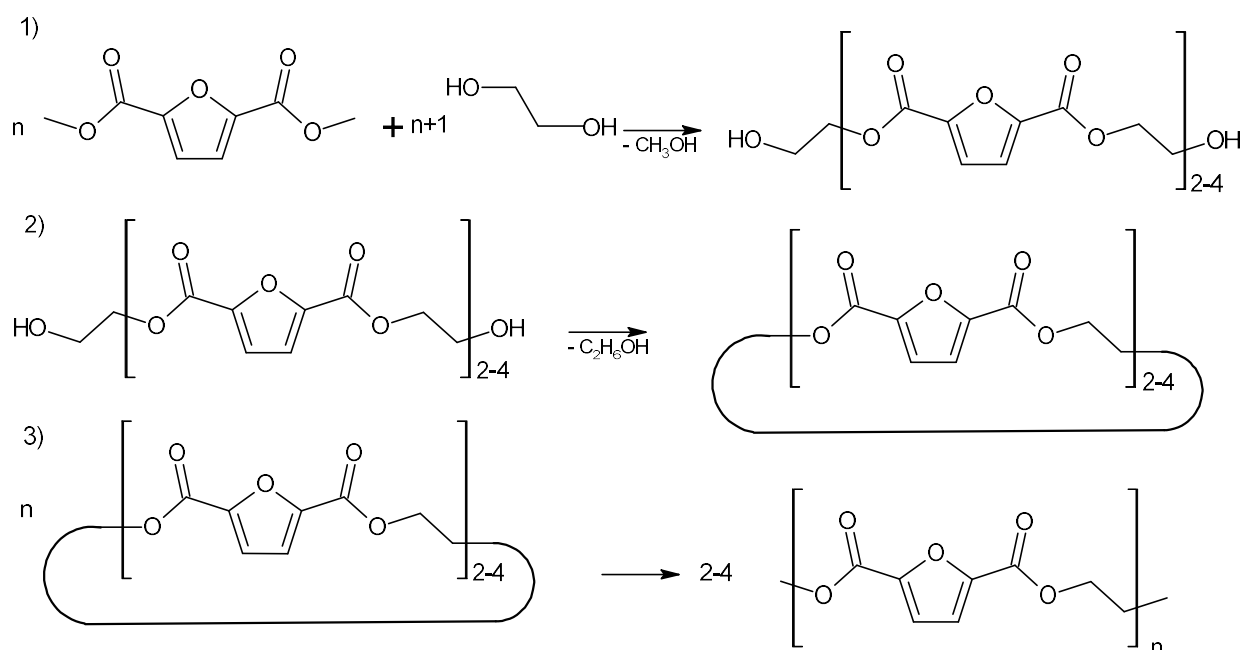


Schéma 6 ROP výroba PEF; 1) tvorba prepolymeru, 2) cyklická oligomerace, 3) otevírání kruhů

## 1.3 Alkydy

### 1.3.1 Historie a vývoj

První alkydy byly vyrobeny v polovině 20. let 20. století, kdy s nimi R. H. Kienle přišel po vytvoření polyesteru z glycerolu a anhydridu kyseliny ftalové. Prototyp názvu byl tedy Glyptal. Poté v 30. letech začala první komerční výroba pod firmou General Electric. První použití alkydů bylo nahrazení olejů v roli pojiv pro oleoresinové barvy, kdy měly lepší vlastnosti než pouhé oleje a také byly ekonomicky dostupnější. Díky své kompatibilitě s mnoha polymery a širokým možnostem formulace je lze využít pro výrobu široké škály nátěrových materiálů. Patří sem běžné barvy a laky na dřevo a kov pro domácí použití, barvy na silniční značení nebo protikorozní nátěry. Jsou velice atraktivní z ekonomického a ekologického pohledu [9].



Alkydy jako takové jsou nasycené polyesterové pryskyřice modifikované rostlinnými oleji. Dle rozpouštědel použitých při aplikaci je dělíme na rozpouštědlové alkydové pryskyřice a vodou-ředitelné alkydové pryskyřice. Další dělení je bráno dle použití jednotlivých rostlinných olejů, tedy je dělíme na vysychavé, polovysychavé a nevysychavé dle toho jaký olej použijeme. Kienle zavedl také dělení alkydu na základě olejové délky, kdy alkydy rozdělil na alkydy dlouhé (60-70 % oleje), střední (50-60 % oleje) a krátké (30-50 % oleje) olejové délky. Toto dělení závisí na množství oleje obsaženého v alkydu, a používá se dodnes [9,10].

### 1.3.2 Výchozí látky pro přípravu

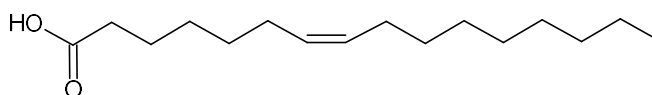
V první řadě je potřeba popsat výchozí látky. Alkydové pryskyřice potřebují k přípravě dvojfunkční karboxylovou kyselinu (nebo její anhydrid), vícefunkční alkohol a vyšší mastné kyseliny ve formě rostlinných olejů (tj. triglycerid) případně volných mastných kyselin získávaných jejich hydrolýzou.

Jakožto vícefunkční alkoholy se používají glycerol a trimethylol propan, které jsou třífunkční, a pentaerythritol, který je čtyřfunkční [11] [12]. Dvojfunkční karboxylovou kyselinou může být kyselina ftalová, maleinová, adipová, izoftalová aj. Můžeme taktéž použít i anhydridy dikarboxylových kyselin například maleinanhydrid nebo ftalanhydrid [13].

Nedílnou součástí alkydových pryskyřic jsou oleje nebo pouze mastné kyseliny, kterými jsou alkydy modifikované. Rostlinné oleje jsou pochopitelně obnovitelná surovina, tudíž je alkydová pryskyřice, krom látek jako organická rozpouštědla a kyselina ftalová (nebo její anhydrid), relativně biologicky rozložitelná a neškodná [13].

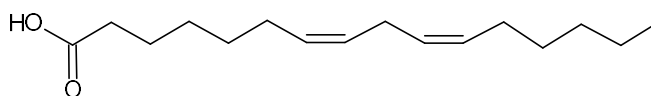
Oleje, kterými modifikujeme alkydovou pryskyřici můžeme dělit vysychavé, polovysychavé a nevysychavé. Toto rozdělení závisí na počtu dvojných vazeb ve struktuře oleje. Na těchto vazbách poté dochází k autooxidačním dějům, které mají za následek zasychání na vzduchu. Počet dvojných vazeb nám udává **jodové číslo**, které nám říká kolik gramů jódu se může navázat na dvojnou vazbu 100 g oleje. Toto stanovení se provádí metodou podle Hanuše nebo podle Wijase [14].

Nevysychavé oleje mají nejmenší počet dvojných vazeb, jodové číslo mají menší než 100. Nejvíce zde figuruje kyselina olejová (**Schéma 7**). Mezi nevysychavé oleje patří například olivový, podzemnicový, palmový nebo kokosový [15].



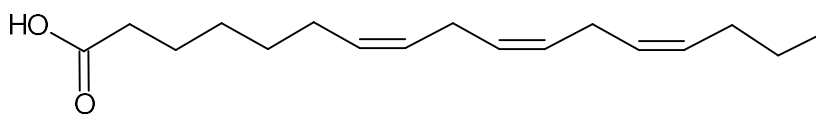
**Schéma 7** Kyselina olejová

Polovysychavé oleje mají již více dvojných vazeb ve strukturách. Oproti nevysychavým je zde vyšší obsah kyseliny linolové (**Schéma 8**), jejich jodové číslo se pohybuje v rozmezí 100–150. Mezi polovysychavé oleje patří například makový olej, sójový olej, sezamový olej, slunečnicový olej. Nutno podotknout, že žádný rostlinný olej není tvořen jen jedním zástupcem mastných kyselin, ale vždy se jedná o určité kombinace [15,16].

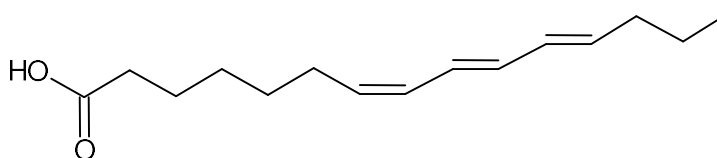


**Schéma 8** Kyselina linolová

Vysychavé oleje obsahují společně s kyselinou linolovou také kyselinu linolenovou (**Schéma 9**) a eleostearovou (**Schéma 10**). Linolenová kyselina má dvojně vazby uspořádané izolovaně, oproti tomu eleostearová má konjugovaný systém dvojných vazeb. Jodové číslo u vysychavých alkydů dosahuje hodnot v rozmezí 150-190. Vysychavé oleje díky vyššímu počtu nenasyčených vazeb rychleji zasychají a vzniklá barva je tmavší. Zde mezi používané oleje řadíme lněný, tungový, talový a dehydratovaný ricinový (kyselina ricinenová - **Schéma11**) [17,18].



**Schéma 9** Kyselina linolenová



**Schéma 10** Kyselina eleostearová

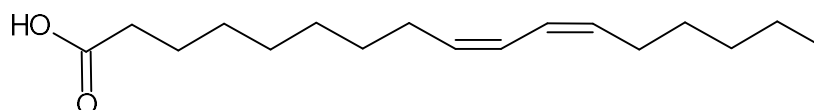


Schéma 11 Kyselina ricinenová

### 1.3.3 Příprava alkydů

#### 1.3.3.1 Jednostupňový proces

Tento proces probíhá pouze v jednom kroku, kdy se spolu nechají reagovat všechny výchozí látky. V ekvimolárním poměru reagují zvolené komponenty (vícefunkční karboxylové kyseliny, vícefunkční alkohol, volná vyšší mastná kyselina) za zvýšené teploty. Reakce běží a zastaví se až tehdy kdy jsme dosáhli stanoveného čísla kyselosti a viskozity. Pro popsání použijeme modelovou a v realitě celkem běžnou reakci anhydridu kyseliny ftalové, glycerolu a náhodné mastné kyseliny libovolného rostlinného oleje (**Schéma 12**). Tato reakce je dobře kontrolovatelná, ale zároveň běží rychle a není třeba katalyzátoru. Nevýhodou této reakce je nutná ochrana reaktoru proti kyselinám. Postup se ekonomicky vyplatí pouze do výroby alkydů maximální olejové délky pouze 60,5 %, tudíž proces není vhodný pro výrobu alkydů dlouhé olejové délky [19].

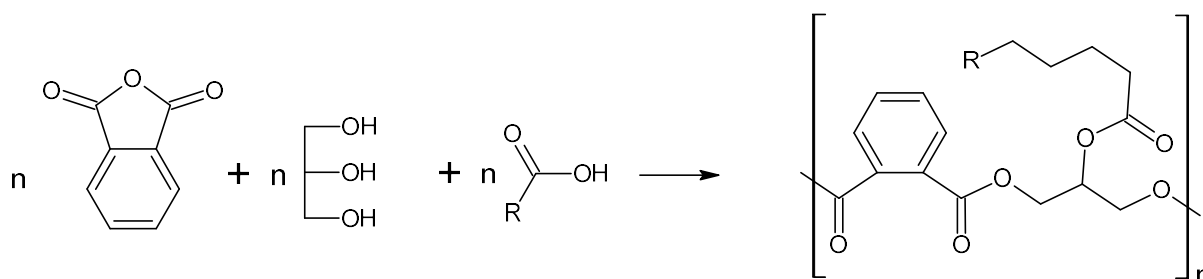
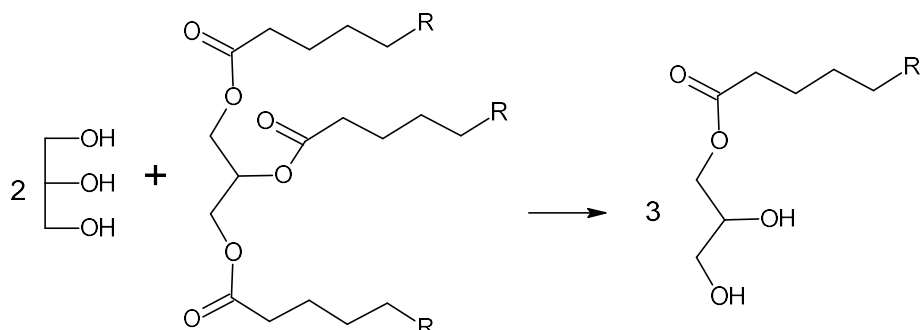


Schéma 12 Jednostupňová výroba alkydu

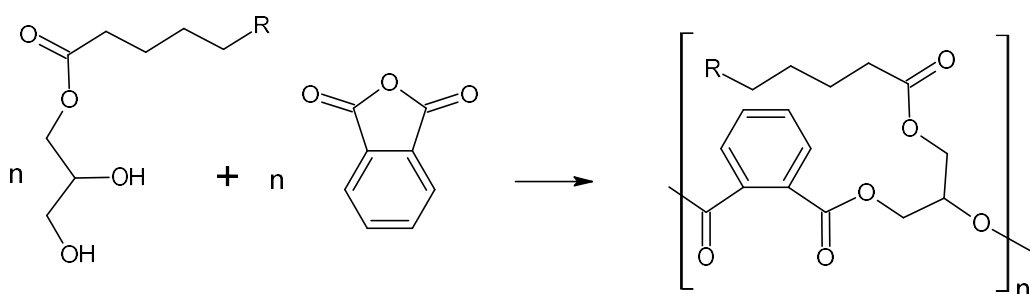
#### 1.3.3.2 Dvojstupňový proces

V tomto postupu je před samotnou reakcí nutno modifikovat výchozí látku. Modifikuje se rostlinný olej a to alkoholýzou, kdy se nechá reagovat s glycerolem za vzniku tzv. monoglyceridu (**Schéma 13**). Znovu použijeme modelovou situaci s ftalanhydridem. Vzniklý monoglycerid poté reaguje esterifikačně s ftalanhydridem za vzniku polymeru (**Schéma 14**). Tento alkyd se odlišuje od toho připraveného jednostupňovým procesem tím, že na primární alkoholovou skupinu v glycerolu je již navázaná mastná kyselina, tudíž se ftalanhydrid naváže na sekundární. Takto vzniklý alkyd, ačkoliv vypadá podobně, má odlišné vlastnosti.

Například tímto způsobem vznikají lépe alkydy dlouhé olejové délky. Samotná esterifikace nepotřebuje k reakci tak vysokou teplotu, tudíž je ekonomicky výhodnější [19].



**Schéma 13** Alkoholýza rostlinného oleje



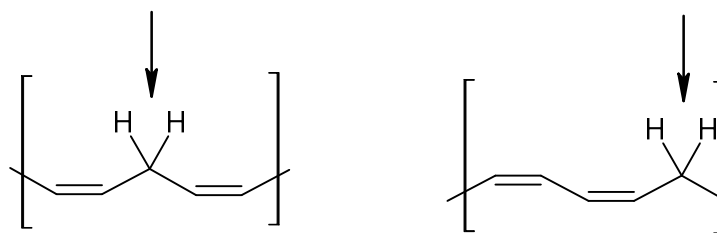
**Schéma 14** Esterifikace monoglyceridu ftalanhydridem

### 1.3.4 Mechanismus zasychání

Mechanismus, kterým zasychají alkydy je založen jak na chemických, tak fyzikálních jevech. Chemickou stránkou je reakce zvaná autooxidace. Fyzikálním dějem je odpaření rozpouštědel a těkavých látek.

Autooxidace jako taková je řetězová radikálová reakce, která má za následek zesíťování vrstvy nátěrového filmu. Potřebnou vlastností, která má za následek autooxidaci, je to že mastná kyselina, která je v řetězci, má systém dvojných vazeb. Alkydy s kyselinou obsahující pouze jednu dvojnou vazbu zasychají až stokrát pomaleji než alkydy s kyselinami, které mají dvě a více dvojných vazeb [20].

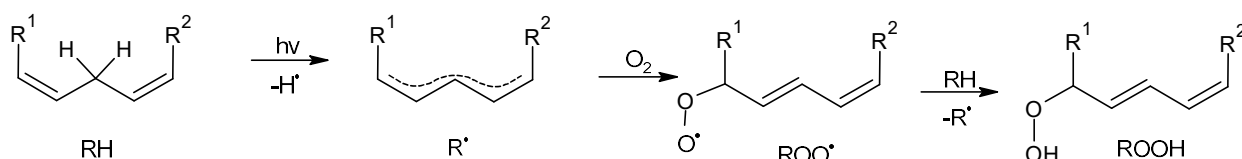
Prvním krokem této reakce je iniciace, která nastává při vytvoření radikálu. Tvorba radikálu je sama iniciována slunečním zářením. Pokud se jedná o systém s izolovanými dvojnými vazbami, tak radikál vznikne na uhlíku u 1,4-dvojných vazeb, pokud má systém konjugovaný systém tak radikál vzniká na uhlíku vedle 1,3-dvojných vazeb (**Schéma 15**). Po vzniku radikálu také dochází k delokalizaci systému dvojných vazeb [21].



**Schéma 15** Místa pro vznik radikálů

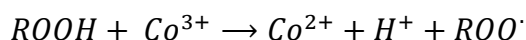
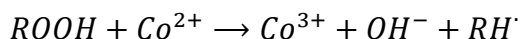
Druhým krokem reakce je tvorba peroxylových radikálů. Ty vznikají díky navázání kyslíku na nejaktivnější místo v molekule, a tím pádem dochází k vytvoření konjugovaného systému dvojných vazeb.

Třetím krokem je reakce peroxylového radikálu s dalším řetězcem mastné kyseliny. Peroxylový radikál odtrhne vodíkový atom z řetězce (tím vznikne další radikál a delokalizovaná vazba (viz krok 1) a naváže ho na sebe, tím vzniká organický peroxid. V řetězcích s izolovanými vazbami vznikají hydroperoxydy, konjugované systémy mají tendenci vytvářet cyklické peroxydy [22]. Celý mechanismus u systému s izolovanými vazbami je popsán ve **Schématu 16**.

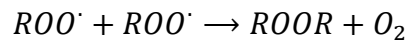
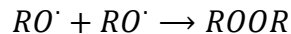
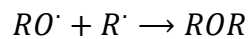
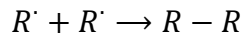


**Schéma 16** Mechanismus vzniku hydroperoxidů na systému izolovaných dvojných vazeb

Takto vzniklé peroxydy nemají úplně dobrou stabilitu, a dochází k jejich rozpadu. Při rozpadu peroxidu znovu vznikají radikály, a jejich rekombinací dochází k sesíťování struktury (tzv. cross-linking, **Rovnice 2**). Tento rozpad (**Rovnice 1**) může být katalyzovaný sikařivými (kapitola 1.3.5), které reakci značně urychlují a jejich použití je v průmyslu je velmi běžné [23].



**Rovnice 1** Sikařivými katalyzovaný rozpad hydroperoxidů



**Rovnice 2** Sesít'ování způsobeno rekombinací radikálů

### 1.3.5 Použití sikativů

Sikativy (neboli “sušidla“) mají zásadní roli jako aditivum do určitých druhů nátěrových hmot. Jejich funkce spočívá v katalýze auto oxidačních procesů nátěrových filmů na bázi olejů. Autooxidace bez žádného katalyzátoru probíhá velice pomalu, tudíž se v průmyslu přiklání právě k použití sikativů. Jako sikativy se používají organické soli vícemocných přechodných kovů nebo organokovové sloučeniny. Už velice malé množství kovového sikativu v nátěru dokáže výrazně snížit čas průběhu autooxidace.

Kovové oxidy jsou historicky využívány už od 15. století a zvláštní uplatnění nacházejí u alkydů a dalších oxidativně tvrzených materiálů [24]. Při výběru sikativu hraje roli řada aspektů, které je nutné vyhodnotit. Budou to například stabilita a rozpustnost takto zvoleného kovového mýdla, jeho reaktivita s pigmenty a jeho srovnání s cenou a vlastnostmi.

Obecně lze sikativy rozdělit do tří skupiny:

- Primární (Povrchové) – tento druh sikativů umožňuje vysychání od povrchu do hloubky. Takovýto sikativ musí ve své struktuře obsahovat atom přechodného prvku, jako například kobalt, mangan, cer, železo nebo vanad. Tento přechodný kov musí být schopný projít redoxní přeměnou, aby mohlo dojít ke vzniku radikálu [24].
- Sekundární (Hloubkové) – tento druh nedokáže sám zahájit autooxidační procesy, a tudíž ani síťovat bez přítomnosti povrchového sikativu. Fungují jako a co-katalyzátory povrchových sikativů. Zde figurující kovy jsou olovo, zirkonium a hliník.
- Terciární (Pomocné) – obecně je lze charakterizovat jako promotéry probíhající reakce. Zlepšují přístupnost kyslíku a urychlují autooxidační proces. Zároveň inhibují fázovou změnu na povrchu polymerní fáze [22]. Kovy, které řadíme do terciárních sikativů jsou vápník, lithium nebo zinek.

## 1.4 Nenasycené polyestery

### 1.4.1 Historie a vývoj

Nenasycené polyestery a alkydy se na trhu objevily v 30. letech 20. století a v natěračském průmyslu měly ihned velký úspěch. Jejich největším problémem ale byla omezená použitelná tloušťka vrstvy, jelikož jejich zasychání záleželo právě na přístupnosti vzduchu do nátěru. Začaly se hledat stejně účinné nátěrové filmy a pojiva, které ovšem zasychají jiným mechanismem. V roce 1937 popsal Theodore F. Bradley polymerovatelné systémy založené na anhydridu kyseliny maleinové. V roce 1940 Carleton Ellis zjistil, že polyestery z maleinanhydridu mohou kopolymerovat s monomerním styrenem. Tyto objevy dospěly k tomu, že do 50. let se na trhu začaly objevovat první komerční produkty, např. kompozity se skleněnými vlákny [25].

### 1.4.2 Syntéza a průmysl

Výchozími látkami pro syntézu nenasyceného polyesteru je dvojfunkční nenasycená karboxylová kyselina (nebo anhydrid) a dvojfunkční alkohol. Mezi používané kyseliny se řadí kyselina ftalová, izoftalová, fumarová nebo ftalanhydrid a maleinanhydrid. Jako alkoholy se používají např. ethylenglykol, propylenglykol nebo neopentylglykol. Reálná polykondenzační syntéza (**Schéma 17**) probíhá za vyšších teplot (kolem 200°C), používá se nadbytek alkoholu (v reakci dochází ke ztrátám-např. vytvoření azeotropu s vodou), a souběžně s nenasycenou kyselinou se používá i nasycená, aby byla reakce lépe kontrolovatelná [25].

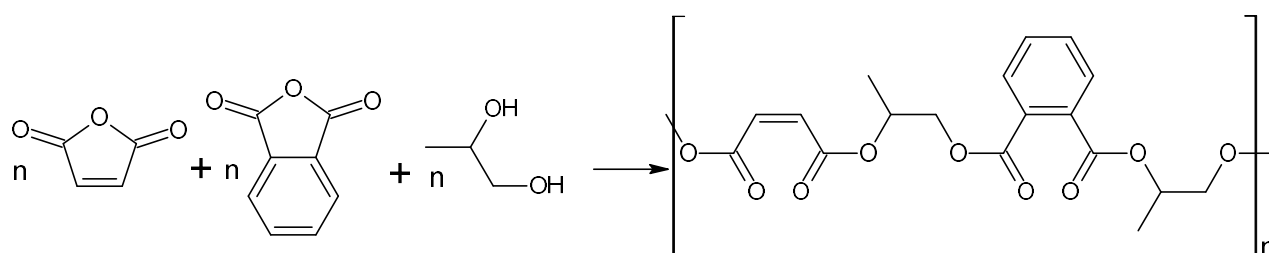


Schéma 17 Syntéza nenasyceného polyesteru

### 1.4.3 Mechanismus vytvrzování

Vytvrzování nenasycených polyesterů nastává při reakci s jednofunkčním nenasyceným monomerním styrenem, nejčastěji se používá styren. Nenasycená polyesterová pryskyřice (UPR) se dá popsat jako roztok lineárního polyesteru rozpuštěný v monomeru, který je schopný

kopolymerace. Vytvrzování je stejně jako u alkydů založeno na radikálovém mechanismu, musíme zde ale reakci iniciovat, nelze iniciovat zesíťení se vzdušným kyslíkem. Vytvoření volných radikálů lze dosáhnout teplem, UV zářením, ale nejběžnějšími jsou iniciátory, což jsou většinou organické peroxidy (ketonperoxidy a diacylperoxidy). Ketonperoxidy můžeme používat i za pokojové teploty, protože používáme urychlovače (aromatické aminy, sloučeniny kobaltu atd.). Benzoylperoxidy se používají pro vytvrzování za zvýšené teploty, ale i zde se mohou použít urychlovače na bázi aminů. Ve zkratce urychlovač způsobuje rozklad iniciátoru, ten poskytuje volné radikály pro aktivaci monomeru, který vytvoří sesíťenou strukturu s nenasyceným polyesterem, tím vzniká vytvrzená polyesterová pryskyřice [25–27].



## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

#### 2.1.1 Sikativy

Tabulka 1 Použité sikativy

Sikativ	Obsah kovu v sikativu; zdroj
V-X1	7,7 %; zásoby laboratoře
V-X2	7,2 %; zásoby laboratoře
V-X3	7,5 %; zásoby laboratoře
V-X4	7,3 %; zásoby laboratoře
V-X5	4,9 %; zásoby laboratoře
Co-Nuodex	11,1 %; zásoby laboratoře

#### 2.1.2 Rozpouštědla

Tabulka 2 Použitá rozpouštědla

Rozpouštědlo	Výrobce; čistota
Aceton	Penta; čistý
Chloroform	Lach:ner; čistý
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Lach:Ner; čistý
Ředidlo S6006	Severochema
Xylen	Penta; čistý

#### 2.1.3 Pryskyřice

Tabulka 3 Použité alkydy

Alkyd	Olejová délka; Sušina; Modifikující látka; Použité rozpouštědlo	Výrobce
CHS-Alkyd S471 X 60	47 %; 60,01 %; Sójový olej; xylen	Spolchemie
CHS-Alkyd S622 N 60	62 %; 58,4 %; Sójový olej; DMSO	Spolchemie
Worléekyd B 850 U	45 %; 50 %; Uretan; DMSO	Worlé
ChS-Alkyd TI 870	87 %; 98,6 %; TOFA; S6006	Spolchemie
Ekonal 1770 SFA 80 WS	70 %; 80 %; TOFA; DMSO	Ekon

## 2.2 Použitá zařízení

Předvážky, KERN KB

Analytické váhy, KERN ABJ-NM/ABS-N

Nanášecí pravítko se štěrbinou 150 µm, 90 µm a 76 µm

Ultrazvukové čisticí zařízení Elmasonic S30H, ELMA

Sheen Pendulum Hardness Tester, TQC

B.K. Drying Time Recorder, TQC

Kolorimetr RM200QC, X-Rite

## 2.3 Příprava nátěrových hmot

### 2.3.1 Stanovení sušiny alkydů

Z alobalu bylo vyrobeno provizorní víčko, o průměru cca 6 cm, které bylo přesně zváženo na analytických vahách. Následně bylo do víčka naváženo 0,8-1,0 g pryskyřice, víčko s pryskyřicí bylo znovu zváženo na analytických vahách. Toto víčko bylo sušené v sušárně, dokud se hmotnost přestávala měnit. Po vychladnutí víčka s alkydem se znovu zvážilo na analytických vahách, abychom zjistili hmotnost pouze vysušené pryskyřice. Stanovení se provádí na třech víčkách najednou, aby se mohla finální hodnota sušiny počítat z aritmetického průměru všech tří víček. Pomocí hmotnostního zlomku vlhkosti jsme mohli vypočítat rozdíl mezi čerstvou a vysušenou pryskyřicí podle **Rovnice 3**.

$$S[\%] = \frac{(m_{\text{vysušená pryskyřice}} - m_{\text{víčko}})}{(m_{\text{čerstvá pryskyřice}} - m_{\text{víčko}})} \cdot 100$$

**Rovnice 3** Stanovení sušiny

Reálné stanovení sušiny se provádělo pouze u alkydu CHS-ALKYD S 471 X 60, kdy sušina po aritmetickém průměru měla 60,013 %. Sušina u ostatních alkydů již byla předem změřená, a označená na příslušných plechovkách. Tato zkouška proběhla dle normy ČSN EN ISO 3251.

### 2.3.2 Příprava nátěrové směsi

Pro měření tvrdosti na kyvadle a měření zasychání pomocí hrotu se používala koncentrační řada: 0,1; 0,06; 0,03 a 0,01 hmotnostních procent kovu v sikativu na sušinu alkydu (komplex V-

X3 měl koncentrační řadu 0,01; 0,006; 0,003 hm. %). Příprava směsi začínala navážením daného množství sikativu do lékové nádoby, ke kterému bylo jeho vlastní rozpouštědlo (např. DMSO).

Po přidání rozpouštědla se sikativ rozdispergoval špachtlí, a poté se do stejné lékové nádoby přidal alkyd a zopakovalo se míchání špachtlí. Začínalo se od nejnižších koncentrací, aby byla kontaminace každé další lékovky co nejnižší. Při míchání sikativu s alkydem vznikalo hodně bublinek ve směsi, tudíž se dávala směs po rozmíchání ještě do ultrazvukové čističky na maximálně 2 minuty.

## 2.4 Stanovení doby zasychání

Po smíchání alkydu se sikativem se nepřetržitě začalo s přípravou vzorků na stanovení zasychání. Podlouhlé skleněné desky o rozměrech 300 x 25 x 5 mm byly předem pečlivě očištěny chloroformem a zbaveny nečistot. Po vytvoření směsi sikativ-alkyd se pomocí nanášecího pravítka o štěrbině 76  $\mu\text{m}$  nanasla vrstva na očištěné sklo. Od každé koncentrace se udělala vrstva na 2-3 skla, aby se eliminovaly anomálie a měření mohlo být průměrováno. Nanášení se provádělo od nejnižších koncentrací, jelikož vyšší koncentrace by dříve měly vyšší sikativační účinky na tenké vrstvě na skle.

Po přípravě skel se provedl test na přístroji B.K. Drying Time Recorder dle normy ČSN EN ISO 9117-4. Skla se vložila do přístroje, který může maximálně provádět měření na 6 sklech. Po umístění skel se na nátěr nasadily jehly a zatížily se závažím o hmotnosti 5 gramů, aby jehla měla dostatečný odpor k nátěru a mohla vytvářet stopu. Přístroj má nastavení na 6, 12, 24 a 48 hodin. Pro tato měření se použilo nastavení na 24 hodin.

Jehla na nátěru zanechávala 3 druhy stop: tlustá nepřerušovaná stopa, užší přerušovaná stopa a nejúžší nepřerušovaná stopa. Po skončení poslední stopy byl již nátěr dokonale zaschlý. Z těchto stop se poté počítaly intervaly časů, jaké jednotlivé stopy trvaly. Do tohoto se počítal ještě interval zalévání nátěru za jehlou, který nastával ještě na začátku, kdy nátěr měl tekuté vlastnosti a bod prvotního nastavení jehly neodpovídal začátku první stopy. Čas intervalu se počítal pomocí **Rovnice 4**.

$$t_{\text{intervalu}} [h] = \frac{s_{\text{intervalu}} [cm]}{v_{\text{jehly}} [\frac{cm}{h}]}$$

**Rovnice 4** Stanovení času trvání jednotlivých úseků

## 2.5 Stanovení povrchové tvrdosti

Na toto stanovení se používaly skleněné podklady o rozměrech 200 x 100 x 5 mm. Po důkladném očištění chloroformem se na tyto desky nanasla krabicovým nanášecím pravítkem vrstva nátěrové směsi. Pro tyto podklady se používalo široké nanášecí pravítko o tloušťce štěrbin 150 µm a 90 µm. Pravítko s menší štěrbinou se používalo pro směsi s vysokosušinným alkydem, aby se vyrovnala suchá tloušťka nátěrů vůči rozpouštědlovým alkydům. Po nanesení na skla se čekalo, dokud nebude nátěr na dotyk dostatečně suchý pro měření.

Druhou zkouškou mechanických vlastností, které byly měřeny, bylo stanovení povrchové tvrdosti. To se dělalo pomocí zkoušky útlumu kyvadla dle Persoze. Metoda dle Persoze spočívá v útlumu měření kyvadla, které je posazeno na nátěrovém filmu. Kyvadlo se kýve na nátěru a odečítá se, jak rychle se utlumí amplituda od 12° do 4°. Kyvadlo váží 500 gramů a je na nátěru položeno na 2 kuličkách o průměru 8 mm, které jsou z wolfram-karbidové slitiny. Měření se provádělo na přístroji TQC Sheen Pendulum Hardness Tester, které má automatický nastavovací systém na počáteční amplitudu 12°. Do přístroje se tedy vložil podklad s natřeným filmem, položilo se na něj kyvadlo, a to se automaticky nastavilo do výchozí polohy. Po spuštění testu přístroj sám počítá čas a vyhodnotí kdy je již útlum v mezní amplitudě 4°. Nejprve se musí na přístroji změřit standard (vyleštěná skleněná deska dodávaná výrobcem), jehož útlum musí vycházet v rozmezí 430 ± 20 sekund. Z těchto uvedených časů se poté počítá relativní povrchová tvrdost (**H**) dle **Rovnice 5**. Každé nátěr (krom standardu) byl měřen na 2-3 různých místech, aby se průměrováním eliminovaly nesrovnalosti v tloušťce filmu. Toto měření se provádělo po dobu 80 dní, přičemž se prvních 20 dní měřilo každé 2 dny, od 20. do 40. dne se měřilo každých 5 dní a od 40. do 80. dne se měřilo každých 10 dní.

$$H [\%] = \frac{t_{\text{počet sekund do útlumu na nátěru}}}{t_{\text{počet sekund do útlumu na standardu}}} \cdot 100$$

**Rovnice 5** Výpočet relativní povrchové tvrdosti

Alternativou k této metodě je metoda dle Königa, která se dělá na stejném přístroji, ale má jiný typ kyvadla, které je uzpůsobeno spíše pro velmi tvrdé nátěry. Tato zkouška je méně časově náročná, ale nemá tak dobrou rozlišovací schopnost pro relativní povrchovou tvrdost.

## 2.6 Hodnocení barevnosti nátěru

Tato zkouška spočívá v měření barev dle systému CIELAB. Výsledkem jsou různé parametry, které nám udávají informace o barvě. Parametr L\* nám udává rozmezí bílá – černá, parametr a\* nám udává rozmezí zelená – červená a parametr b\* nám udává rozmezí žlutá – modrá. Tyto parametry jsou souřadnice v prostorovém systému. Hodnocení se provádělo na přístroji RM200QC. Přístroj se nejdříve nakalibroval na čistém skleněném podkladu, poté proběhlo 10 měření na různých místech nátěrového filmu. Hodnoty se poté zprůměrovaly.

## 2.7 Hodnocení vzhledu nátěrového filmu

Tato zkouška je založena na sledování vlastností nátěrového filmu pomocí oka, i tak ale byla vytvořený postup, kterým se nátěr dá charakterizovat. Vlastnosti, které se hodnotí jsou: množství bublin, zákal, vzhled povrchu a počet částic. Tyto parametry jsou uvedené v **Tabulce 4**.

**Tabulka 4** Hodnocení vzhledu nátěrového filmu

POČET BUBLIN	ZÁKAL	VZHLED POVRCHU	POČET ČÁSTIC
B <sub>1</sub> – žádné bubliny	Z <sub>1</sub> – žádný zákal	P <sub>1</sub> – hladký slitý	C <sub>1</sub> – bez částic
B <sub>2</sub> – ojedinělé bubliny	Z <sub>2</sub> – slabý zákal	P <sub>2</sub> – stopy po štětcí	C <sub>2</sub> – 3 částice na 1 cm <sup>2</sup>
B <sub>3</sub> – bubliny po celé ploše	Z <sub>3</sub> – silný zákal	P <sub>3</sub> – velké nesrovnalosti povrchu	C <sub>3</sub> – 10 částic na 1 cm <sup>2</sup>
	Z <sub>4</sub> – bílý nátěr		C <sub>4</sub> – více než 10 částic na 1 cm <sup>2</sup>

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Prvním krokem práce bylo vytvoření modelových směsí alkydů s vanadylovými komplexy. Použité alkydy byly vybrány proto, že jsou mezi nimi alkydy střední a dlouhé olejové délky. Dále se rozlišují podle obsahu sušiny, a také dle jejich modifikace. Koncentrační řada sikařiv v alkydech byla následující: 0,01; 0,06; 0,03; 0,1 hm. %, kromě sikařiv V-X3, který byl dodán pouze v malém množství. Byl použit v koncentracích 0,01; 0,006 a 0,001 hm. %.

Ze všech těchto vytvořených směsí se na skleněné podklady nanasly nátěrové filmy a podrobily se zkoušce stanovení doby zasychání na přístroji B.K. Drying Time Recorder, nastavení přístroje na 24hodinový cyklus. Tato zkouška nám porovnává sikařivační aktivitu daných komplexů a také nám naznačí, jak rychle nátěr dosáhne požadovaných vlastností (odolný proti vodě, nelepivý). Měřené úseky byly S1 až S4, které se poté přepočítávaly na časy zasychání  $t_1$  až  $t_4$ . Nejprve se připravily směsi všech typů vanadylových s alkydem S471, což je alkyd střední olejové délky modifikovaný sójovým olejem a je brán pro testování jako nejuniverzálnější. Porovnání výsledků nátěrových filmů alkydu S471 se nachází v **Tabulce 5**. Výsledky sikařiv Co-Nuodex byly převzaty z literatury [28].

**Tabulka 5** Zasychání s alkydem S471

Sikativ	w [%]	t1 [h]	t2 [h]	t3 [h]	t4 [h]
V-X1	0,1	0	0,7	10,5	10,5
	0,06	0	2,1	16,2	18,4
	0,03	0	11,5	>24	>24
	0,01	0	>24	>24	>24
V-X2	0,1	0	0,1	2,8	7
	0,06	0	0,7	12,2	19,6
	0,03	0	4,6	22,2	>24
	0,01	0	13,7	>24	>24
V-X3	0,01	0	>24	>24	>24
	0,006	0	>24	>24	>24
	0,003	0	>24	>24	>24
V-X4	0,1	0	1,9	5,4	6,9
	0,06	0	3,1	9	12,1
	0,03	0	15,8	>24	>24
	0,01	0	>24	>24	>24
V-X5	0,1	0	>24	>24	>24
	0,06	0	>24	>24	>24
	0,03	0	>24	>24	>24
	0,01	0	>24	>24	>24
Co-Nuodex*	0,1	0	2,6	5,7	9,4
	0,06	0	6,5	8,8	18,4
	0,03	0	15,9	20,8	>24
	0,01	0	>24	>24	>24

\*hodnoty z literatury [28]

Všechny sikativy mají nulový čas t1 (tj. čas, kde by se nátěrový film ještě sléval za jehlou). Tento jev se vyskytuje pouze u vysokosušivých alkydů, kde probíhá pouze chemické zasychání filmu, a fyzikální odpaření rozpouštědel je u nich zanedbatelné. Z uvedených výsledků můžeme vidět, že komplexy V-X3 a V-X5 nevykazují žádnou sikativační aktivitu. Na druhou stranu můžeme vidět že komplexy V-X1, V-X2 a V-X4 vykazují vysokou aktivitu. Nejúčinnější koncentrace je 0,1 a 0,06 %, poté účinky rapidně klesají. To odpovídá koncentracím kobaltnatého sikativu. Komplex V-X2 vykazuje lepší aktivitu v nižších koncentracích než ostatní zkoumané vanadylové komplexy. Komplex V-X2 v nejvyšší koncentraci překonává každý úsek zasychání oproti kobaltnatému sikativu. Komplex V-X4 v nejvyšší koncentraci dosahuje lepšího celkového zaschnutí filmu než komplex V-X1, ten má ale zase lepší katalytický účinek, tedy kratší čas t2, kde začíná prvotní zasychání. Jednoduše lze říct že s účinkům sikativu Co-Nuodex se vyrovnají pouze komplexy V-X1 a V-X2. Proto se pro zkoušky s dalšími alkydy vybrali právě tyto dva komplexy na další zkoušky.

**Tabulka 6** Zasychání s alkydem S622

Sikativ	w [%]	t1 [h]	t2 [h]	t3 [h]	t4 [h]
V-X1	0,1	0	0,8	2,9	3,3
	0,06	0	0,9	4,2	5,3
	0,03	0	0,9	5,7	8,5
	0,01	0	1,5	19,9	>24
V-X2	0,1	0	1,2	1,2	1,2
	0,06	0	0,3	1,2	4,4
	0,03	0	0,2	2,3	5,5
	0,01	0	0,6	10,3	20,3
Co-Nuodex*	0,1	0	2,1	4,4	12,5
	0,06	0	3,3	6,5	11,5
	0,03	0	7,3	9,1	10,3

\* hodnoty z literatury [28]

Dalším alkydem pro zkoušení byl alkyd S622 N 60 dlouhé olejové délky, modifikovaný sójovým olejem. Výsledky zasychání jsou uvedeny v **Tabulce 6**. Opět je zjevné, že každý alkyd zasychal dostatečně rychle, aby nedocházelo k zalévání nátěru za jehlou. Oba vanadylové komplexy jsou zde vysoce účinné v koncentracích 0,1-0,03 hm. %, celkové zaschnutí nastává do 9 hodin a výsledky jsou lepší než kobaltnatý sikativ. U komerčního sikativu Co-Nuodex docházelo k jevu tzv. přesikativování, kde kobalt tvořil rychle pevnou vrstvu na povrchu a bránilo se proschnutí filmu. Tento jev je zjevný u zvýšeného času t4 s rostoucí koncentrací sikativu v nátěru.



**Tabulka 7** Zasychání s alkydem B850U

Sikativ	w [%]	t1 [h]	t2 [h]	t3 [h]	t4 [h]
V-X1	0,1	0	0,2	0,4	2,2
	0,06	0	0,9	1,1	1,9
	0,03	0	0,3	0,8	8,1
	0,01	0	0,7	2,1	14
V-X2	0,1	0	0,5	0,8	1,2
	0,06	0	0,3	1,3	2,3
	0,03	0	0,3	1,2	5,5
	0,01	0	0,5	2,1	5,9
Co-Nuodex*	0,1	0	0,2	1,3	7,7
	0,06	0	0,1	2,6	3,8
	0,03	0	0,2	6,3	6,7

\*hodnoty z literatury [28]

Dalším sledovaným alkydem byl B850U střední olejové délky, modifikovaný uretanem. Výsledky zasychání s tímto alkydem jsou v **Tabulce 7**. Komplex V-X1 jevil v nejvyšší koncentraci známky přesikatívování, celkový čas zaschnutí t4 byl kratší u koncentrace 0,06 hm. %. Při koncentraci 0,01 ztrácel účinnost. Komplex V-X2 má i při nízkých koncentracích lepší aktivitu než V-X1, účinná koncentrace je 0,1 hm. %. Co-Nuodex znovu vykazuje známky přesikatívování, účinná koncentrace je zde 0,06. Při nízké koncentraci jsou dlouhé časy t3 a t4.

**Tabulka 8** Zasychání s alkydem TI870

Sikativ	w [%]	t1 [h]	t2 [h]	t3 [h]	t4 [h]
V-X1	0,1	7,3	8,5	10,1	10,8
	0,06	6,6	7,7	9,0	12,7
	0,03	8,1	10,2	11,6	12,5
	0,01	16,7	19,5	22,7	>24
V-X2	0,1	8,5	16,0	22,3	>24
	0,06	21,5	>24	>24	>24
	0,03	>24	>24	>24	>24
	0,01	>24	>24	>24	>24
Co-Nuodex*	0,1	1,0	1,3	>24	>24
	0,06	1,2	4,2	11,3	19,7
	0,03	2,8	3,6	13,0	14,7
	0,01	6,2	7,5	14,1	14,1

\*hodnoty z literatury [28]

Dalším sledovaným alkydem byl TI 870, alkyd dlouhé olejové délky, modifikovaný talovým olejem (TOFA), který se vyznačuje vysokým obsahem sušiny (98,6 %). Výsledky zasychání jsou uvedeny v **Tabulce 8**. U tohoto alkydu se poprvé vyskytnul nenulový čas t1, alkyd je vysokosušinový a fyzikální odpaření rozpouštědla je zde zanedbatelné, sesíťování (a schnutí) probíhá tedy až chemickou reakcí se sikativem. S tímto alkydem neměl komplex V-X2 neměl skoro žádné sikativační účinky, ztrácel účinnost při koncentraci 0,06 hm %. Komplex V-X1 vykazoval dobrou aktivitu v koncentraci 0,1 hm. %, kde dosahoval zaschnutí do 11 hodin. Kobaltnatý sikativ měl v koncentraci 0,1 hm. % dobré katalytické účinky (nízké časy t1 a t2), ale poté znovu vykazoval přesikatování.

**Tabulka 9** Zasychání s alkydem Ekonal 1770

Sikativ	w [%]	t1 [h]	t2 [h]	t3 [h]	t4 [h]
V-X1	0,1	0,2	1,1	2,5	2,6
	0,06	0,9	2,3	2,9	3,0
	0,03	1,1	2,0	3,4	3,4
	0,01	2,0	5,8	11,6	12,7
V-X2	0,1	0,6	3,6	5,9	5,9
	0,06	0,5	4,7	4,7	4,7
	0,03	0,7	10,7	10,7	10,7
	0,01	1,2	8,9	9,7	9,7
Co-Nuodex*	0,1	0,6	3,0	13,7	>24
	0,06	0,7	1,3	12,6	20,6
	0,03	1,1	1,5	12,7	19,3
	0,01	2,5	3,5	8,1	8,1

\*hodnoty z literatury [28]

Posledním alkydem pro zkoušku zasychání byl vybrán alkyd Ekonal 1770 dlouhé olejové délky, modifikovaný talovým olejem (TOFA), který má taktéž vysoký podíl sušiny (80 %). Výsledky zasychání s ním jsou v **Tabulce 9**. Komplexy V-X1 měl vysokou aktivitu v koncentracích 0,1-0,03, filmy plně zaschly do 4 hodin. Komplex V-X2 vykazoval nejlepší výsledky v koncentraci 0,06. Nicméně oba komplexy mnohem lépe prosychají než Co-Nuodex, ten znovu přesikatovaný, účinná koncentrace až při koncentraci 0,01, ale katalytický účinek sesíťování (čas t1) nastal až po 2,5 hodinách.

Z dosavadních výsledků bylo rozhodnuto, že pro další zkoušky se bude testovat pouze vanadylový komplex V-X2, který vykazoval konzistentně vysokou aktivitu. Jako další zkouška mechanických vlastností byla zvolena zkouška povrchové tvrdosti.

Tato zkouška se prováděla metodou útlumu kyvadla dle Persoze, a může přinést informace o zlepšení tvrdosti v průběhu času zasychání. Měření probíhalo 80 dní a měřilo se na přístroji TQC Pendulum Sheen Hardness Tester. Výsledky zasychání s komplexem V-X2 a sikativem Co-Nuodex jsou uvedeny v **Tabulce 10**.

**Tabulka 10** Výsledky měření tvrdosti

Alkyd	Sikativ	w [%]	H10 [%]	H80 [%]
S471	V-X2	0,1	22.2	42.3
		0,06	22.4	42.1
		0,03	21.3	40.3
		0,01	21.0	40.6
	Co-Nuodex*	0,1	12,7	45.8
		0,06	17.8	48.1
0,03		9.3	40.4	
S622	V-X2	0,1	14.1	31.3
		0,06	10.3	29.7
		0,03	11.4	27.4
		0,01	10.4	22.6
	Co-Nuodex*	0,1	13	31.3
		0,06	11.1	30.4
0,03		13.5	30.7	
B850U	V-X2	0,1	39.6	61.9
		0,06	37.3	58.6
		0,03	30.0	49.0
		0,01	26.7	44.2
	Co-Nuodex*	0,1	27.4	49.9
		0,06	32.1	51.9
0,03		27.8	44.4	
Ti870	V-X2	0,1	3.5	12.8
		0,06	3.4	11.2
		0,03	3.4	9.7
		0,01	4.6	8.0
	Co-Nuodex*	0,1	8.9	25.3
		0,06	7.5	24.3
		0,03	7.1	20.6
		0,01	5.8	14.9
Ekonal	V-X2	0,1	10.1	26.7
		0,06	8.8	24.2
		0,03	7.6	21.6
		0,01	7.7	19.5
	Co-Nuodex*	0,1	5.2	19.7
		0,06	5.3	20.6
		0,03	7.1	20.8
		0,01	6	18.4

\*hodnoty z literatury [28]

Výsledkem této zkoušky je hodnota relativní povrchové tvrdosti, která se počítá dle **Rovnice 5**. U rozpouštědlových alkydů dlouhé olejové délky (S622) a střední olejové délky (S471) můžeme vidět po 80 dnech srovnatelnou povrchovou tvrdost se sikativem Co-Nuodex. Alkyd S471 má s komplexem V-X2 vyšší tvrdost už po 10 dnech, je zde vidět rychlejší katalytický účinek sesítování. Alkyd S622 poskytuje menší povrchové tvrdosti než alkyd S471, je to dáno vyšším počtem řetězců vyšších mastných kyselin, které nátěr změkčují. Alkyd B850U vykazuje velkou závislost na koncentraci sikativu, s vanadylovým komplexem poskytuje velmi vysoké tvrdosti už po 10 dnech, a po 80 dnech má výrazně vyšší hodnoty. Tato povrchová tvrdost je daná modifikující uretanovou složkou v alkydu. Nejúčinnější koncentrace u kobaltnatého sikativu byla 0,06 hm. %. Vysokosušinnové alkydy (Ekonal 1770 a TI 870) měly výrazně nižší tvrdosti, po 80 dnech dosahovaly zhruba poloviční tvrdosti oproti rozpouštědlovým alkydům. U alkydu TI 870 vykazoval komplex V-X2 lepší aktivitu, účinná koncentrace byla 0,1 hm. %. Kobaltnatý sikativ přesikativoval nátěr ve vyšších koncentracích, účinná koncentrace byla 0,03 hm. %. S alkydem Ekonal 1770 měl jak po 10 dnech tak po 80 dnech vyšší aktivitu Co-Nuodex, účinná koncentrace byla 0,1 hm. %.

**Tabulka 11** Výsledky měření barevnosti a vyhodnocení vzhledu nátěru

Alkyd	w [%]	dL*	da*	db*	Bublíny	Zákal	Povrch	Částice
S471	0,1	-1,6±0,4	-1,5±0,2	4,1±0,4	B <sub>3</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,06	-0,8±0,3	-0,9±0,2	2,7±0,2	B <sub>3</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,03	-0,1±0,1	-0,5±0,2	2,1±0,2	B <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,01	-0,4±0,4	-0,3±0,2	1,3±0,1	B <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
S622	0,1	-3,3±0,5	-4,3±0,5	14,3±1,1	B <sub>2</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
	0,06	-1,7±0,2	-2,3±0,4	6,8±0,5	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
	0,03	-1,4±0,5	-1,6±0,3	5,1±0,5	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
	0,01	-0,9±0,4	-1,1±0,1	2,8±0,3	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>
B850U	0,1	-2,7±0,4	-5,1±0,3	18,9±0,6	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
	0,06	-2,3±0,4	-4,6±0,3	16,2±0,6	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
	0,03	-0,6±0,4	-3,1±0,5	10,0±0,6	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
	0,01	-0,5±0,7	-1,9±0,3	5,5±0,5	B <sub>1</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>
TI870	0,1	-1,7±0,1	-1,7±0,3	5,7±0,3	B <sub>3</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,06	-1,4±0,3	-1,5±0,1	5,0±0,2	B <sub>3</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,03	-0,8±0,4	-1,4±0,2	4,5±0,3	B <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,01	-0,2±0,3	-0,9±0,4	3,0±0,2	B <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Ekonal	0,1	-4,9±0,6	-4,4±0,3	17,3±0,5	B <sub>1</sub>	Z <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,06	-4,3±0,6	-4,1±0,3	16,3±0,4	B <sub>1</sub>	Z <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,03	-2,5±0,4	-3,3±0,2	12,6±0,4	B <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
	0,01	-0,8±0,3	-1,6±0,2	5,5±0,2	B <sub>1</sub>	Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>

Posledními zkouškami se testovaly vzhledové vlastnosti nátěrových filmů. Jednou z nich je měření barevnosti nátěrového filmu. Tato zkouška se dělala pomocí testeru RM200QC, a získáme z ní následující parametry:  $dL^*$  (bílá – černá),  $da^*$  (zelená – červená) a  $db^*$  (modrá – žlutá). Tyto parametry se orientují dle systému CIELAB. U těchto nátěrových filmů má největší význam parametr  $db^*$ , jelikož nám ukazuje, jak moc nátěr po čase zežloutl. Současně s tímto měřením byl vyhodnocen vzhled nátěru podle kritérií v **Tabulce 4**. Výsledky obou těchto měření jsou vidět v **Tabulce 11**.

Z hodnot barevnosti můžeme vidět, že nátěry s vyšší koncentrací sikativu po čase mnohem více zežloutnou (větší hodnota  $db^*$ ) a také jsou tmavší (větší hodnota  $dL^*$ ). Alkydy S471 a TI 870 vykazovaly nepatrné zažloutnutí, nátěry se mohly porovnávat s nátěry s kobaltnatým sikativem už od koncentrace 0,06 hm. %. Ostatní alkydy byly více zažloutlé, jediné koncentrace, které šly porovnat s komerčním sikativem byly ty nejnižší, tedy 0,01 hm. %. Nátěry jsou dle hodnot také lehce nazelenalé, ale není to lidským okem pozorovatelné, mnohem více převládá žlutá barva. V případě formulací S471 a TI870 bylo zažloutnutí nátěrů poměrně malé. Při koncentracích 0,06-0,01 hm.% vanadu v sušině byly hodnoty  $b^*$  srovnatelné s formulací Co-Nuodex při koncentraci doporučené výrobcem [28]. U formulací ostatních alkydů byly nízké hodnoty  $b^*$  pozorovány pouze při koncentraci 0,01 hm.% vanadu v sušině.

Z posuzování vzhledu nátěru lze říct, že s klesající koncentrací se snižuje počet bublin a částic a snižuje se zákal. Velký výskyt bublin vykazovaly právě alkydy S471 a TI870. Alkyd Ekonal 1770 měl ve vyšších koncentracích zakalené nátěrové filmy oproti ostatním. Alkyd B850U po zaschnutí různé stopy a vzory na nátěru, ty byly způsobené mechanismem sesítování s uretanovou složkou. Všechny alkydy měly na povrchu určité množství částic, které ovšem nijak neovlivňovaly mechanické vlastnosti nátěru.

## ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce bylo otestováno 5 různých vanadylových komplexů značených V-X1 až V-X5 jakožto náhrada pro kobaltnaté sikativy. K testování bylo použito 5 komerčně používaných alkydů různé olejové délky, s různým podílem sušiny a také s rozdílnými modifikacemi. K porovnání výsledků byly použity hodnoty komerčního kobaltnatého sikativu Co-Nuodex. Z pěti studovaných komplexů pouze tři vykazovali katalytickou aktivitu při zkoušce zasychání v alkydu střední olejové délky. Pro testy s dalšími alkydy byly použity pouze komplexy V-X1 a V-X2. S alkydem dlouhé olejové délky měly oba komplexy dobré výsledky, nejlépe se osvědčil komplex V-X2 v koncentracích 0,1-0,03 hm. %. S alkydem modifikovaným uretanovou složkou jevíly nátěry s komplexem V-X1 známky přesikativování, komplex V-X2 měl dobré výsledky, nejúčinnější byla koncentrace 0,1 hm. %. S vysokosušinovými alkydy neposkytovaly vanadylové komplexy nijak zvlášť dobré výsledky, záleželo na obsahu sušiny v alkydu. Nejúčinnější koncentrace zde byla 0,1-0,06 hm. %. Pro zkoušku tvrdosti a barevnosti byl použit komplex V-X2, který vykazoval nejvyšší aktivitu. Při srovnání s kobaltnatým sikativem poskytovaly nátěrové filmy s vanadylovým komplexem obecně vyšší tvrdosti po 10 dnech, po 80 dnech byly tvrdosti srovnatelné. Při zkoušce barevnosti mají nátěry s komplexem V-X2 větší tendenci ke žloutnutí než filmy s Co-Nuodex.

Dle uvedených výsledků lze usoudit, že vanadylový sikativ je adekvátní náhrada pro kobaltnaté sikativy, má skvělé sikativační účinky v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích a s uretanizovaným alkydem poskytuje velmi tvrdý nátěr. Nehodí se pro určité typy vysokosušinových alkydů. Vytvrzené nátěry mají sklony ke žloutnutí, tudíž by se jeho aplikace měla využít například v pigmentovaných nátěrových systémech.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] O. Olabisi, K. Adewale, Handbook of Thermoplastics, CRC Press, 2016.
- [2] Y. Yuan, N. He, Q. Xue, Q. Guo, L. Dong, M.H. Haruna, X. Zhang, B. Li, L. Li, Shellac: A promising natural polymer in the food industry, Trends in Food Science & Technology 109 (2021) 139–153. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.031>.
- [3] B.L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta, Polyesters and Polyamides, Elsevier, 2008.
- [4] M. Aoyama, Y. Tanaka, History of Polyester Resin Development for Synthetic Fibers and Its Forefront, in: J. The Society of Fiber Science and Techno (Ed.), High-Performance and Specialty Fibers: Concepts, Technology and Modern Applications of Man-Made Fibers for the Future, Springer Japan, Tokyo, 2016: pp. 67–80. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-55203-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55203-1_4).
- [5] L.N. Ji, Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET), Applied Mechanics and Materials 312 (2013) 406–410. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.312.406>.
- [6] H. Ritchie, V. Samborska, M. Roser, Plastic Pollution, Our World in Data (2023). <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> (accessed June 9, 2024).
- [7] P. Stegmann, T. Gerritse, L. Shen, M. Londo, Á. Puente, M. Junginger, The global warming potential and the material utility of PET and bio-based PEF bottles over multiple recycling trips, Journal of Cleaner Production 395 (2023) 136426. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136426>.
- [8] K. Loos, R. Zhang, I. Pereira, B. Agostinho, H. Hu, D. Maniar, N. Sbirrazzuoli, A.J.D. Silvestre, N. Guigo, A.F. Sousa, A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life, Front. Chem. 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00585>.
- [9] A. Hofland, Alkyd resins: From down and out to alive and kicking, Progress in Organic Coatings 73 (2012) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.014>.
- [10] I.H. Ifijen, M. Maliki, I.J. Odiachi, O.N. Aghedo, E.B. Ohiocheoya, Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: Impacts of Modification on Their Coating Properties, Chemistry Africa 5 (2022) 211–225. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00318-3>.
- [11] J. Hulsbosch, L. Claes, D. Jonckheere, D. Mestach, D.E.D. Vos, Synthesis and characterisation of alkyd resins with glutamic acid-based monomers, RSC Advances 8 (2018) 8220–8227. <https://doi.org/10.1039/C8RA00060C>.
- [12] Trimethylolpropane (TMP) - Hoyonn, (2023). <https://www.hoyonn.com/trimethylolpropane/> (accessed June 11, 2024).
- [13] M.E. Elba, E.M.A. Rehim, R.E. Ashery, Progress in Organic Coating: Synthesis and Characterization Alkyd Resin Based on Soya Bean Oil and Glycerin Using Zirconium Octoate as Catalyst, (n.d.).
- [14] Lipidy2.pdf, (n.d.). <https://web.vscht.cz/~koplikr/Lipidy2.pdf> (accessed June 13, 2024).
- [15] U. Parthasarathy, A Comparison on the physico-chemical parameters of seedbutters of selected Indian Garcinia SPP., Journal of Global Biosciences ISSN 2320-1355 Volume 3, Number 6, 2014, Pp. 872-880 Volume 3, (2014) 872–880.
- [16] K. Seneviratne, N. Jayathilaka, Coconut Oil: Chemistry and Nutrition, 2016.

- [17] W.H. Smith, J.B. Tuttle, Iodine number of linseed and petroleum oils, (n.d.).
- [18] Iodine Value - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.).  
<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/iodine-value>  
(accessed June 13, 2024).
- [19] A. Kalendová, P. Kalenda. Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5., Univerzita Pardubice, Pardubice, 2004.
- [20] F.N. Jones, Alkyd Resins, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2003. [https://doi.org/10.1002/14356007.a01\\_409](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_409).
- [21] Drying Oils, in: Organic Coatings, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 205–212.  
<https://doi.org/10.1002/9781119337201.ch14>.
- [22] R. van Gorkum, E. Bouwman, The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1709–1728.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.002>.
- [23] J. Honzíček, Curing of Air-Drying Paints: A Critical Review, Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 12485–12505. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02567>.
- [24] M.D. Soucek, T. Khattab, J. Wu, Review of autoxidation and driers, Progress in Organic Coatings 73 (2012) 435–454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>.
- [25] F.R. Jones, Unsaturated Polyester Resins, in: Brydson's Plastics Materials, Elsevier, 2017: pp. 743–772. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00026-8>.
- [26] Y. Gao, P. romero, H. Zhang, M. Huang, F. Lai, Unsaturated polyester resin concrete: A review, Construction and Building Materials 228 (2019) 116709.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>.
- [27] M. Abdollahi, B. Khalili, Development of a novel hyperbranched unsaturated polyester resin: Synthesis, characterization, and potential applications in car body putty, 10.5267/j.Ccl 13 (2024) 325–334. <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2023.11.006>.
- [28] T. Foltýn. Sikativační aktivita vanadylových komplexů s dialkylfosfáty. Diplomová práce. Univerzita Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2023.