

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Sikativační vlastnosti komplexů manganu
Bakalářská práce

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Štěpán Vrubel
Osobní číslo: C21082
Studijní program: B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity
Téma práce: Sikativační vlastnosti komplexů manganu
Téma práce anglicky: Drying activity of manganese complexes
Zadávající katedra: Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách. Zaměřte se na možnosti náhrady sikativů na bázi kobaltu.
2. Připravte zkušební nátěry formulací se studovanými komplexy manganu a stanovte jejich účinnost.
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 Sikativační vlastnosti komplexů manganu 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 28. 6. 2024

Štěpán Vrubel v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat především panu doc. Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D za odborné vedení práce a dobré rady při analýze dat a svým blízkým za podporu, bez které by tato práce vzniknout nemohla.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem manganatých komplexů na zasychání a další vlastnosti alkydových pryskyřic. Teoretická část se zabývá výrobou alkydových pryskyřic, jejich dělením, surovinami na jejich výrobu a siktativy používanými pro jejich vytvrzování. Praktická část popisuje metody, které byly použity pro přípravu a charakterizaci alkydových nátěrů. V diskuzi jsou prezentovány výsledky z měření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alkyd

Siktativ

Autooxidace

TITLE

Drying activity of manganese complexes

ANNOTATION

This bachelor thesis studies the influence of manganese complexes on drying and other properties of alkyd resins. The theoretical part deals with the production of alkyd resins, their division, raw materials for their production and siccatives used for their curing. The practical part describes the methods that were used for the preparation and characterization of alkyd coatings. The results and measurements are presented in the discussion.

KEYWORDS

Alkyd

Siccative

Autoxidation

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM ROVNIC.....	9
SEZNAM TABULEK	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	10
ÚVOD.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1 Alkydy	12
1.1.1 Výroba alkydů.....	12
1.1.2 Dělení alkydů.....	14
1.1.3 Suroviny pro výrobu alkydů	15
1.1.4 Modifikované alkydy	20
1.1.5 Zasychání alkydů	21
1.1.6 Využití alkydů.....	23
1.2 Sikativy	24
1.2.1 Primární sikativy.....	24
1.2.2 Sekundární sikativy.....	26
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
2.1 Použité chemikálie	28
2.2 Prováděné zkoušky	28
2.2.1 Zkouška rychlosti zasychání.....	28
2.2.2 Zkouška relativní tvrdosti	29
2.2.3 Zkouška pevnosti v tahu	29
2.2.4 Zkouška barevnosti	30
2.2.5 Zkouška chemické odolnosti	30
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	31

3.1 Stanovení doby zasychání.....	31
3.2 Stanovení relativní tvrdosti.....	36
3.3 Stanovení pevnosti v tahu.....	37
3.4 Stanovení barevnosti.....	39
3.5 Stanovení chemické odolnosti.....	41
ZÁVĚR.....	42
POUŽITÁ LITERATURA.....	43

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - výroba alkydů jednostupňovým procesem	13
Obrázek 2 - výroba alkydů dvoustupňovým procesem	14
Obrázek 3 - vícefunkční karboxylové kyseliny pro výrobu alkydů	16
Obrázek 4 - vícefunkční alkoholy pro výrobu alkydů	17
Obrázek 5 - mastné kyseliny často přítomné v olejích pro výrobu alkydů	19
Obrázek 6 - schéma vzniku hydroxyperoxidů	22
Obrázek 7 - časté kobaltanté sikativy	25
Obrázek 8 - ligandy zvyšující sikativační aktivitu manganu	26
Obrázek 9 - závislost napětí na prodloužení, vybrané grafy	38

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 - výpočet olejové délky	15
Rovnice 2 - výpočet funkčnosti olejů	18
Rovnice 3 - terminační reakce	23
Rovnice 4 - výpočet množství roztoku sikativu	29
Rovnice 5 - výpočet relativní tvrdosti	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - zasychání v S471	32
Tabulka 2 - zasychání v S622 a 850U	34
Tabulka 3 - zasychání 7700-88WS a TI870	35
Tabulka 4 - relativní tvrdost	37
Tabulka 5 - maximální napětí a prodloužení	38
Tabulka 6 - barevnost	40
Tabulka 7 - chemická odolnost	41

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

S471 – CHS-ALKYD S471

S622 – CHS-ALKYD S622

7700-88WS – Ekonal 7700-88WS

850U – Worléekyd B 850U

TI870 – CHS-ALKYD TI870

Mn I – manganatý komplex I

Mn II – manganatý komplex II

Mn III – manganatý komplex III

Mn IV – manganatý komplex IV

T₁ – doba zasychání do stupně 1

T₂ – doba zasychání do stupně 2

T₃ – doba zasychání do stupně 3

T₄ – doba zasychání do stupně 4

ÚVOD

Alkydové pryskyřice jsou pryskyřice na bázi polyesterů a rostlinných olejů. Jsou zpravidla složeny z vícefunkčních alkoholů, dvojfunkčních karboxylových kyselin a mastných kyselin nebo jejich triglyceridů. Samotný název alkyd vznikl spojením slov alcohol a acid, což odráží to, že dříve termín alkyd označoval, co bychom dnes nazvali polyesterovými pryskyřicemi. Alkydy obsahující mastné kyseliny se označovaly jako modifikované alkydy, avšak používání mastných kyselin se postupem času rozšířilo natolik, že se takto modifikované alkydy začaly nazývat pouze jako alkydy. Modifikovanými alkydy se pak v dnešní době myslí alkydy s dalšími přísadami zabudovanými do řetězců před vytvrzením, například polyuretany, polyakryláty či polysiloxany. Jedná se o druh nátěrových hmot s velmi širokou škálou využití, ať už jako pojiva pro pigmentové barvy, laky či jako přídatné složky do jiných nátěrových hmot. V dnešní době jsou vytěsňovány novějšími nátěrovými hmotami, například epoxidy či akryláty. Výhodou alkydů však zůstává jejich relativně nízká cena a to, že suroviny na jejich výrobu jsou z většiny obnovitelné na rozdíl od výše zmíněných příkladů jejich konkurentů.^[1] Alkydové pryskyřice zasychají pomocí vzdušného kyslíku tzv. autooxidací, kde síťování jednotlivých řetězců probíhá na dvojných vazbách mastných kyselin, které jsou do řetězce zabudované. Tento proces je za běžných podmínek velice pomalý, proto se tento proces musí urychlovat buďto vypalováním, nebo musí být proces katalyzován.^[2]

Sikativy jsou látky, které katalyticky urychlují schnutí alkydů. Dělí se na dvě hlavní skupiny, primární a sekundární sikativy. Primární sikativy rapidně urychlují schnutí především ve svrchní vrstvě nátěru a pouze omezeně urychlují schnutí i hlouběji v nátěru. Primární sikativy jsou především látky na bázi kobaltu, manganu nebo železa. Sekundární sikativy pomáhají při zasychání hlubších vrstev nátěru a zvyšují stabilitu primárních sikativ. V současnosti je snaha sikativy na bázi kobaltu nahradit pro potenciální karcinogenitu kobaltu.^[3]

Cílem této bakalářské práce je prozkoumat vliv vybraných manganatých sikativů na zasychání alkydů a změřit vlastnosti těchto nátěrů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

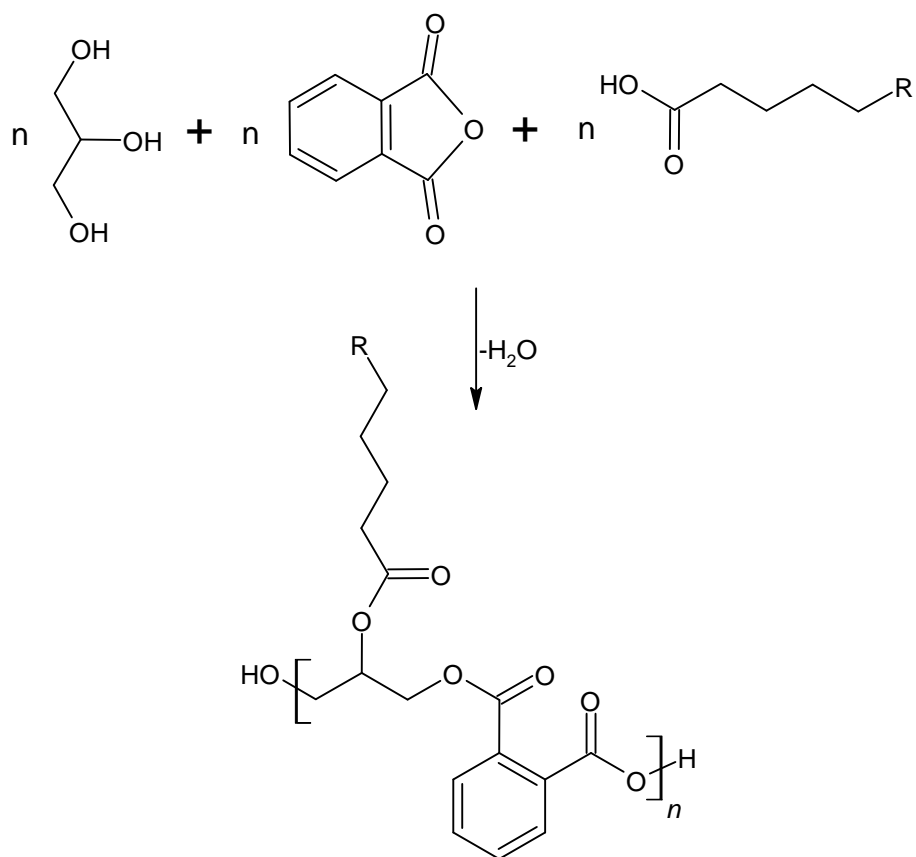
1.1 Alkydy

1.1.1 Výroba alkydů

Alkydy se vyrábí dvěma hlavními způsoby, jednostupňovým a dvoustupňovým procesem. Jednostupňový proces využívá čistých mastných kyselin, zatímco dvoustupňový proces používá jako zdroj mastných kyselin přímo triglyceridy, které se za přídavku glycerolu či jiných polyalkoholů reesterifikují na monoglyceridy. Tento způsob se nazývá monoglyceridový. Oba procesy jsou vsádkové.^{[1][4]}

1.1.1.1 Jednostupňový proces

Pro jednostupňový proces jsou výchozí látky čisté mastné kyseliny, vícefunkční alkohol a dvojfunkční karboxylové kyseliny obvykle ve formě anhydridu kyseliny ftalové. Alkohol se dodává v mírném nadbytku pro zajištění optimální viskozity v konečných fázích reakce, předchází se tak gelaci směsi. Teplota reakce se pohybuje okolo 200–230 °C a reakce trvá v řádu vyšších jednotek hodin.^[1] V průběhu reakce je oddestilována voda. Reakce je ukončena při dosažení optimálního čísla kyselosti a viskozity.^[4] Tento proces má výhodu především ve své jednoduchosti a vyšší rychlosti oproti dvoustupňovému způsobu výroby, dalšími výhodami procesu jsou širší možnost modifikace a světlejší barva koncového produktu. Nevýhodami pak jsou vyšší cena čistých mastných kyselin oproti jejich triglyceridům a vyšší nároky na korozivzdornost potrubí a zásobníků látek kvůli přítomnosti čistých mastných kyselin.^[1] Používá se především na alkydy nižší olejové délky, protože u nich hrozí riziko gelace při výrobě dvoustupňovým procesem.^{[1][4]} Obrázek 1 znázorňuje chemickou reakci výroby alkydů jednostupňovým procesem.



Obrázek 1 - výroba alkydů jednostupňovým procesem

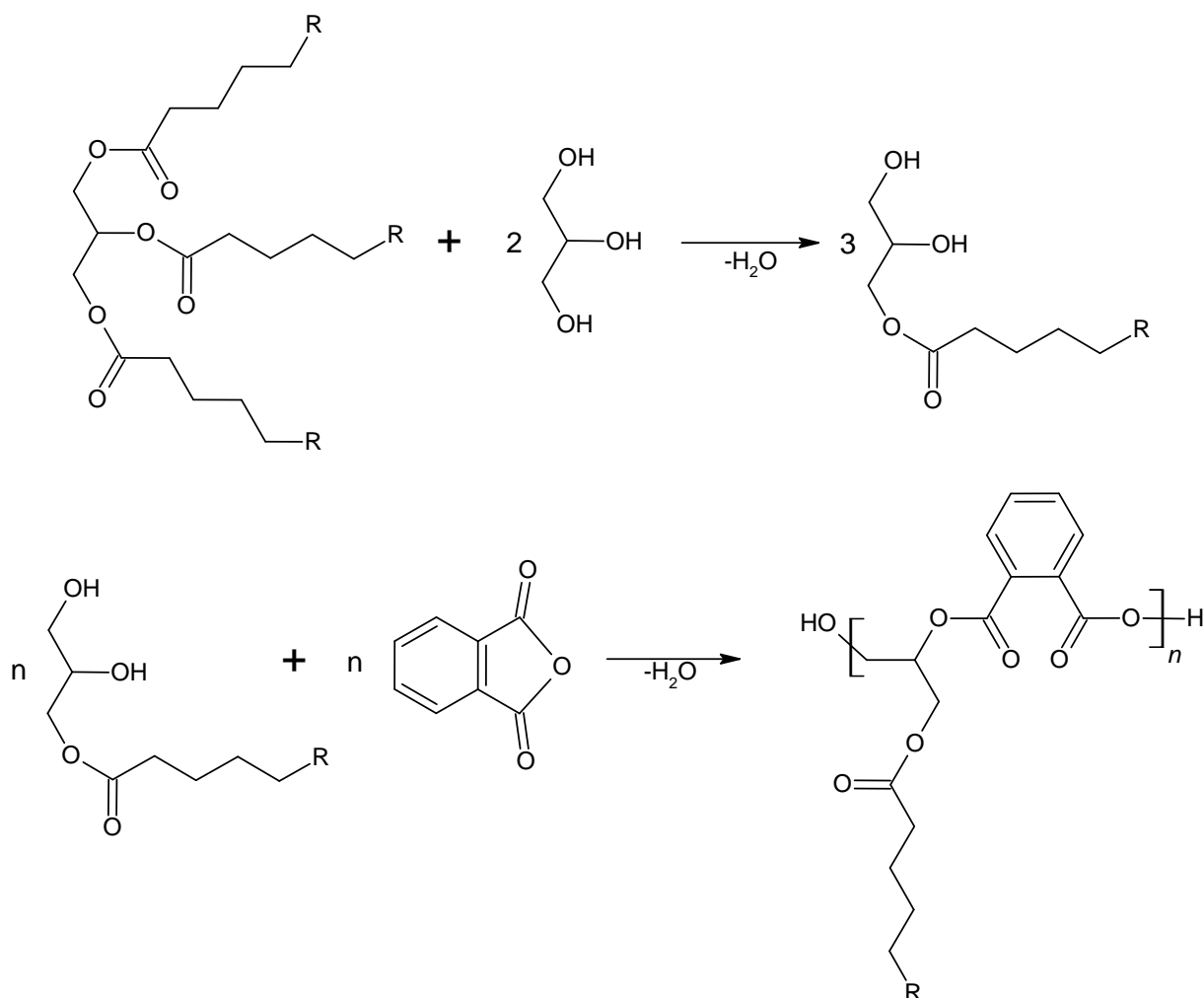
1.1.1.2 Dvoustupňový proces

Jak už naznačuje název, dvoustupňový proces probíhá ve dvou fázích, kde v první fázi dochází k reesterifikaci triglyceridů na monoglyceridy a ve druhé k samotné výrobě alkydu.

Reesterifikace probíhá tak, že je přidáno vypočtené množství polyalkoholu a reakční směs se přivede na teplotu mezi 200–260 °C. Reakce běží 15–300 minut a může a nemusí být katalyzována PbO , $\text{CaO}^{[1]}$ či Ca(OH)_2 .^[5] Výše reakční teploty je omezena rozkládaním polyalkoholu. Za těchto teplot je nejvyšší dosažitelný obsah monoglyceridů mezi 55–60 %, zbytek směsi je tvořen nezreagovanými výchozími látkami a diglyceridy. Minimální obsah monoglyceridů musí přesahovat 35 % pro dostatečnou rozpustnost ftalanhydridu ve směsi.

Směs monoglyceridů je následně ochlazená na teplotu mezi 130–160 °C, reakce ftalanhydridu se směsí za teploty, při které probíhá reesterifikace, je totiž velmi prudká a obtížně říditelná. Přidá se vypočtené množství anhydridu, který je v mírně nižším než stechiometrickém

množství, aby koncové skupiny byly hydroxylové. Směs se přivede na 220–230 °C a nechá se esterifikovat vyšší jednotky hodin až do dosažení optimální viskozity a požadovaného čísla kyselosti (5–15 mg KOH na 1 g). Tento proces obvykle probíhá bez katalyzátorů a reakce probíhá pod inertní atmosférou (z ekonomických důvodů obvykle dusíkovou),^[1] bez odstranění kyslíku z reaktoru by hrozila oligomerizace mastných kyselin.^[5] Obrázek 2 znázorňuje chemickou reakci výroby alkydů dvoustupňovým procesem.



Obrázek 2 - výroba alkydů dvoustupňovým procesem

1.1.2 Dělení alkydů

Alkydy se dělí do několika různých tříd. Prvním typem dělení je podle olejové délky, ta se vypočítá podle Rovnice 1^[6] a udává množství oleje použitého na výrobu alkydu. Alkydy s olejovou délkou vyšší než 60 % se označují za dlouhé, alkydy s olejovou délkou 40-60 % se označují za střední a alkydy s olejovou délkou 40 % a nižší se označují za krátké.^[1] Dále se alkydy dají rozdělit podle obsahu sušiny. Předěl mezi běžnými rozpouštědlovými a vysokosušinovými alkydy je 72% obsah sušiny. Existují i bezrozpouštědlové alkydy, tedy

alkydy se 100% sušinou. Další dělení je podle zasychavosti alkydu. Alkydy se dělí na vysychavé, polovysychavé a nevysychavé podle jodového čísla. Jodové číslo říká, jaké množství jodu v gramech je třeba na nasycení všech nenasycených vazeb ve 100 g oleje.^[7] Různé zdroje rozdělují alkydy a oleje jinak s rozdílnou škálou toho, co považují za alkydy či oleje vysychavé, polovysychavé a nevysychavé. Za vysychavé se tak označují alkydy a oleje s dolní hranicí jodového čísla mezi 145 až 170, za polovysychavé alkydy a oleje s jodovým číslem s horní hranicí 145 až 170 a dolní hranicí mezi 100 až 130 a za nevysychavé s horní hranicí mezi 100 až 130.^{[7][8]} Poslední větší dělení je na modifikované alkydy a běžné alkydy. Modifikované alkydy jsou takové alkydy, které obsahují jiné složky než polyalkoholy, difunkční kyseliny a mastné kyseliny. O speciálních alkydech se bude hovořit v kapitole 1.1.4 Modifikované alkydy.^[8]

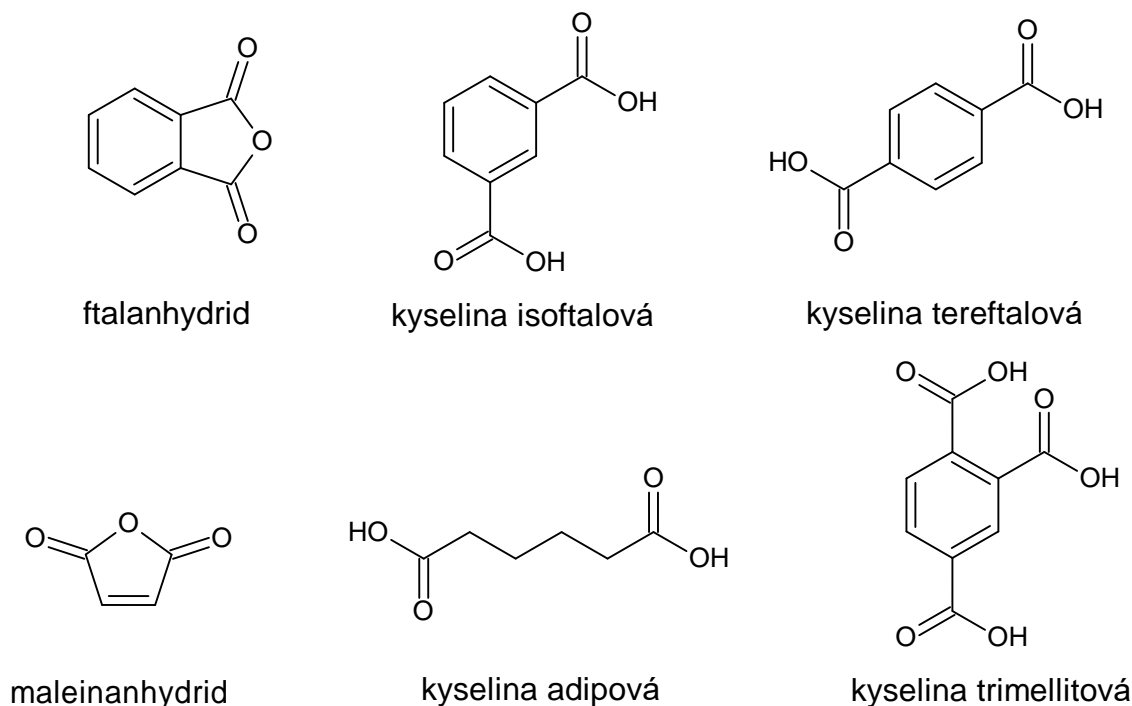
$$\text{olejová délka} = \frac{\text{hmotnost oleje}}{\text{hmotnost reaktantů} - \text{hmotnost vzniklé vody}} \times 100$$

Rovnice 1 - výpočet olejové délky

1.1.3 Suroviny pro výrobu alkydů

1.1.3.1 Polykarboxylové kyseliny

Pro výrobu alkydů se používá celá řada kyselin či jejich anhydridů, nejrozšířenější surovinou však zůstává ftalanhydrid pro svou nízkou cenu a snadnost zpracování.^[4] Další používanou kyselinou ve směsi s ftalanhydridem je kyselina isoftalová, která výslednému produktu dodává lepší lesk a barvu, vyšší povětrnostní odolnost, vyšší tvrdost a lepší korozní odolnost.^{[1][4]} Používá se i kyselina tereftalová, a to především když se od nátěru požaduje zvýšená povětrnostní odolnost, tak jako u kyseliny isoftalové. Estery kyseliny isoftalové i tereftalové totiž mají vyšší odolnost proti hydrolyze než kyselina ftalová.^[5] Maleinanhydrid je v malých množstvích přidáván pro snížení barevnosti výsledné pryskyřice, zvýšení tvrdosti a pro zlepšení prosychání, dále se také používá pro přípravu vodou ředitelných alkydů.^{[1][4][21]} Další používanou kyselinou je kyselina adipová, která zvyšuje vláčnost nátěru tím, že funguje jako vnitřní změkčovadlo. Snižuje relativní obsah aromatických jader a tím snižuje teplotu skelného přechodu.^[1] Pro výrobu vodou ředitelných alkydů se využívá anhydrid kyseliny trimellitové.^[4] Zmíněné polykarboxylové kyseliny jsou vyobrazeny na Obrázku 3.

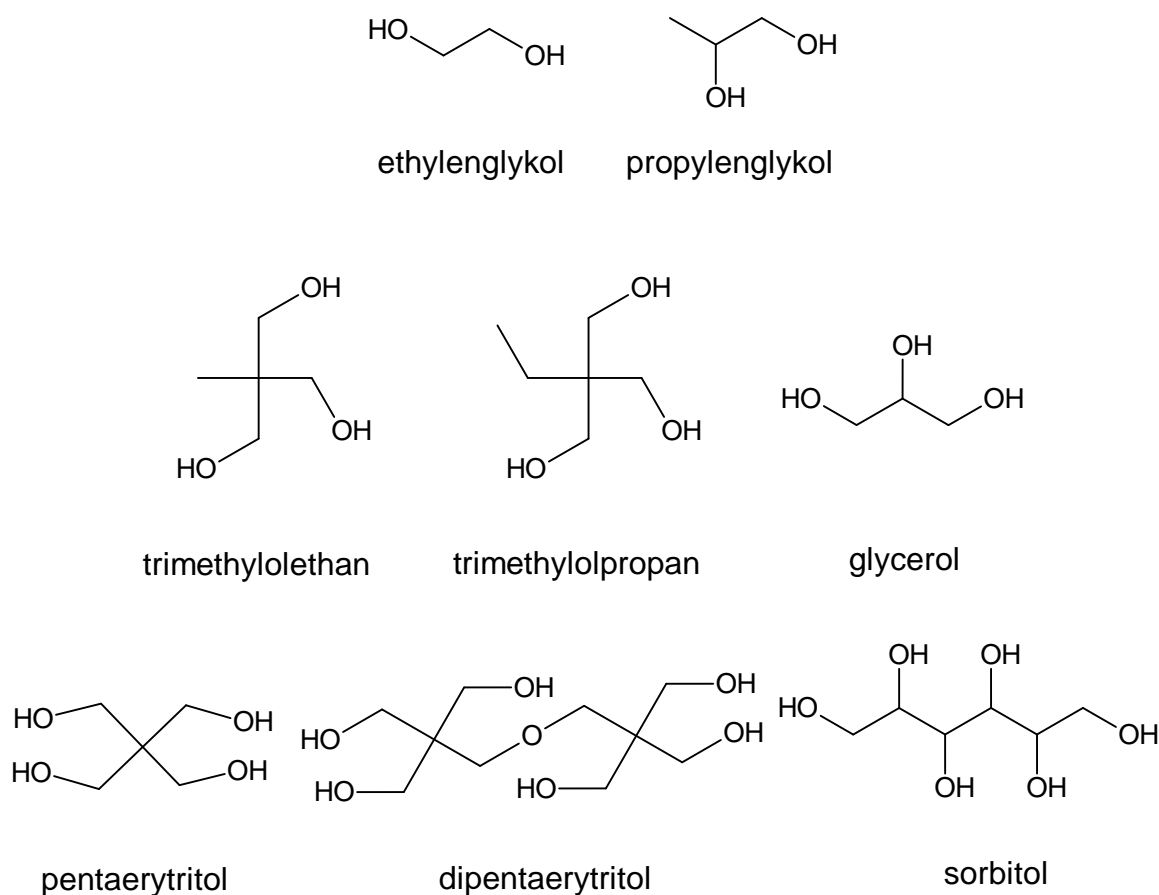


Obrázek 3 - vícefunkční karboxylové kyseliny pro výrobu alkydů

1.1.3.2 Polyalkoholy

Alkydy vyráběné monoglyceridovým způsobem vždy obsahují alespoň nějakou část glycerolu, který je zároveň nejpoužívanějším polyalkoholem.^[4] Glycerol tvoří pevný a vláčný film a je nezbytný pro výrobu alkydů krátké a střední olejové délky.^[1] Jeho další důležitou vlastností je jeho původ z obnovitelných zdrojů, což mu dává v době vysokých cen ropy cenovou výhodu.^[9] Glycerol se však někdy nahrazuje syntetickými trojfunkčními alkoholy jako například trimethylolpropanem či trimethyloethanem, protože jsou tepelně stabilnější a všechny hydroxylové skupiny jsou primární na rozdíl od glycerolu. Ty navíc mají lepší snášenlivost s močovinoformaldehydovými a fenolformaldehydovými pryskyřicemi.^{[1][4]} Dalším často používaným polyalkoholem je pentaerythritol, který díky své čtyřfunkčnosti umožňuje dosahovat olejových délek přesahující 60 %. Používá se čistý i technický. Technický pentaerythritol obsahuje 12 – 20 % dipentaerythritolu, který se rovněž někdy používá jako vícefunkční alkohol. Vzhledem k tepelné nestabilitě pentaerythritolu se s ním počítá jako s alkoholem s funkčností 3,5 namísto 4. Pentaerythritol není možné použít do alkydů s krátkou a střední olejovou délkou kvůli riziku gelace v násadě.^[1] Výsledkem přidání pentaerythritolu je zvýšená odolnost proti vodě, vyšší tvrdost a rychlejší zasychání, pentaerythritol je také používán pro zvýšení celkové korozní odolnosti alkydu.^{[5][10]} Ve směsi s ethylenglykolem s dá použít jako nízkonákladová alternativa glycerolu.^[1] Dalšími méně

často využívanými polyalkoholy jsou sorbitol a propylenglykol.^[5] Sorbitol, coby obnovitelný a poměrně levný polyalkohol, poskytuje v alkydech střední olejové délky nátěry se srovnatelnými fyzikálními a chemickými vlastnosti, navíc alkydy obsahující sorbitol mají dobrou odolnost proti vodě, kyselinám a solím.^[11] Zmíněné polyalkoholy jsou vyobrazeny na Obrázku 4.



Obrázek 4 - vícefunkční alkoholy pro výrobu alkydů

1.1.3.3 Oleje a mastné kyseliny

Oleje a mastné kyseliny použité při přípravě alkydu rozhodují, zda alkyd bude vysychavý nebo nevysychavý. Mastné kyseliny obsažené v olejích v podobě triglyceridů se dělí na 3 základní typy podle počtu dvojných vazeb v řetězci, a to na nasycené, mononenasycené a polynenasycené.^[6] Funkčnost mastné kyseliny označuje počet diallylových vazeb na řetězci a vypočte se podle Rovnice 2.^[2] Podle průměrného obsahu diallylových vazeb v molekule triglyceridu se oleje dělí do tří skupin:^[6]

- a) vysychavé oleje – průměrná funkčnost vyšší než 2,2
- b) polovysychavé oleje – průměrná funkčnost nižší než 2,2, avšak olej je stále schopen tvořit film. Mezi polovysychavými a nevysychavými oleji není ostrý předěl.
- c) nevysychavé oleje – průměrná funkčnost nižší než 2,2 a olej není schopen tvořit film

$$f = \% \text{ linolové } k. + 2 \times \% \text{ linolenové } k.$$

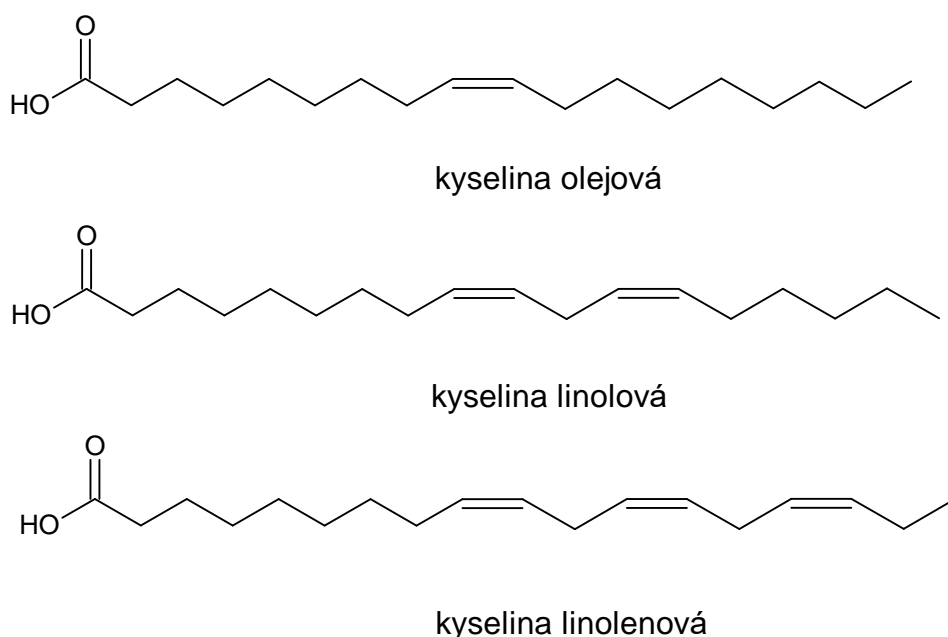
Rovnice 2 - výpočet funkčnosti olejů

Další možné dělení je podle jodového čísla, toto dělení bylo popsáno v kapitole 1.1.2 Dělení alkydů. Omezení při dělení olejů podle jodového čísla je, že mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou, především tedy kyselina olejová, se započítávají do jodového čísla, ačkoliv se zasychání účastní pouze velmi omezeně. Tuto slabinu dělení podle průměrné funkčnosti nemá. Slabinou stanovení průměrné funkčnosti je obtížnost jejího stanovení oproti velmi jednoduchému stanovení jodového čísla.

Pro alkydy schopné vytvrzování vzdušným kyslíkem je nutné použít oleje vysychavé a polovysychavé. Mezi vysychavé oleje se řadí například olej tungový, perillový a lněný. Mezi polovysychavé oleje pak olej sójový, slunečnicový, saflorový či ricinový. Oleje nevysychavé pak jsou především olej kokosový, palmový a palmojadrový.^{[1][6]}

Alkydy, u nichž je vyžadována vysoká rychlost zasychání a vysoká sesít'ovanost, vyžadují použití olejů vysychavých. Tato rychlost zasychání je způsobena vyšší koncentrací diallylových vazeb při stejné olejové délce (v případě lněného oleje) než u olejů polovysychavých. Stejná míra sesít'ování je tedy dosažena rychleji, i když ne tak rychle, jak by tomu nasvědčovala rozdílná rychlost zasychání lněného oleje oproti například sójovému oleji, jež nejsou zabudované do alkydové pryskyřice. Důvodem tohoto menšího rozdílu v době zasychání je vysoká molekulová hmotnost nesesít'ovaných molekul alkydu, díky které dojde ke gelaci nátěru už při velmi nízkém stupni sesít'ování.^[1] Zrychlené zasychání v důvodu použití vysychavého oleje je nejznatelnější u alkydů s velmi vysokou olejovou délkou. Alkydy obsahující tungový olej mají ještě vyšší rychlost zasychání. Hlavním problémem u vysychavých olejů je znatelné žloutnutí nátěru, zvláště pokud není nátěr vystaven přímému slunečnímu svitu.^[6] V minulosti byl nejpoužívanější olej lněný, avšak kvůli velmi vysokému obsahu kyseliny linolenové (až 45 %) mají alkydy vyrobené z tohoto oleje silný sklon ke žloutnutí.^[1]

Nejpoužívanějším olejem pro výrobu alkydů je olej sójový. Sójový olej je tvořen z 15 % z nasycených mastných kyselin, kyseliny palmitové a stearové. Z dalších 25 % je tvořen z mononenasycené kyseliny olejové, z 51 % z kyseliny linoleové a z 9 % z kyseliny linolenové. Průměrná funkčnost sójového oleje je menší než 2,2, což z něj dělá olej polovysychavý, avšak chování alkydu se sójovým olejem zabudovaným do řetězce odpovídá spíše alkydu vysychavému. Hlavním motivátorem pro využívání sójového oleje je jeho nízká cena pramenící z masové kultivace sóji, další jeho pozitivní vlastností je nižší tendence ke žloutnutí díky nízkému obsahu kyseliny linolenové.^[6] Všechny zmíněné mastné kyseliny jsou vyobrazeny na Obrázku 5.



Obrázek 5 - mastné kyseliny často přítomné v olejích pro výrobu alkydů

Nevysychavé alkydy určené pro vypalovací nátěrové hmoty se vyrábí z olejů s nízkým stupněm nenasycenosti. Jedná se především o olej kokosový, palmový a palmojádrový. Dá se rovněž využít olej ricinový za předpokladu, že nedošlo k jeho dehydrataci. Dalším významným olejem pro výrobu vypalovacích alkydů je olej talový, který není pravým olejem ale směsí mastných kyselin, složení je silně závislé na původu.^[4]

Mastné kyseliny nejsou jedinou skupinou jednofunkčních karboxylových kyselin využívaných pro výrobu alkydů. Využívá se kyselina benzoová a její alkylderiváty jako třeba kyselina ethyldimethylbenzoová^[1], a to především pro esterifikaci zbývajících hydroxylových skupin u alkydů střední olejové délky. Přítomnost kyseliny benzoové zvyšuje tvrdost

výsledného nátěru, a to zvýšením podílu aromátů ve výsledném nátěru, což zvyšuje teplotu skelného přechodu. Dále zvyšují lesk, jsou však křehčí než běžné alkydy.^[4]

1.1.4 Modifikované alkydy

Alkydy jsou modifikovány z mnoha důvodů, ať už pro dosažení vyšší rychlosti zasychání, lepších nanášecích vlastností, vyšší tvrdosti nátěru nebo pro dosažení jiných požadovaných vlastností.

Nejčastější látkou modifikující alkydy je styren, který zvyšuje rychlost zasychání díky radikálové polymeraci s přítomnými nenasyčenými vazbami na řetězcích mastných kyselin obsažených v alkydu. Zároveň zvyšuje tvrdost nátěru a chemickou odolnost. Alkydy modifikované styrenem se vyrábí z alkydů s nízkou molekulovou hmotností, tento alkyd je následně naředěn přídatkem rozpouštědla, iniciátoru a styrenu, který je následně za vysokých teplot (140 °C) kopolymerován s alkydem. Stejnou metodou jsou vyráběny alkydy modifikované akryláty, které mají velmi podobné vlastnosti jako alkydy modifikované styrenem, avšak mají navíc vyšší odolnost proti slunečnímu záření. Překážkou je však vyšší cena monomeru.^{[1][4]}

Tixotropní alkydy se vyrábí přídatkem malého množství polyamidů, které jsou rozpustné v alkydech, a jejich zakomponování do řetězce za vysokých teplot. Tixotropní alkydy jsou za klidu velice viskózní, což zásadně zpomaluje sedimentaci pigmentu a jiných látek přítomných v nátěru. Při míchání nebo roztírání jejich viskozita dočasně klesá díky rozrušení vodíkových vazeb mezi amidovými skupinami, po ukončení míchání se viskozita opět zvýší a nátěr tak nestéká nebo neodkapává.^{[1][4]}

Uretanizované alkydy, vyráběné především z methyldifenyl-diizokyanátu, se vyznačují vysokou tvrdostí, odolností proti vodě a oděru. Jejich výroba probíhá dvoustupňovým procesem stejně jako u běžných alkydů vyráběných monoglyceridovým způsobem s tím rozdílem, že část kyseliny ftalové či jiné dvojfunkční karboxylové kyseliny je nahrazena dvojfunkčním izokyanátem. Uretanizované alkydy jsou poměrně drahé, a tak jsou využívány především tam, kde je nutná vysoká odolnost nátěru proti oděru.^[4]

Alkydy modifikované alkylsiloxany coby alkydy s vysokou tepelnou a povětrnostní odolností a dlouhou životností se využívají tam, kde by nebylo ekonomické časté opakované natírání, nebo kde je nutná právě jejich vysoká tepelná odolnost. Dále modifikace alkylsiloxany zvyšuje tvrdost nátěru a při určitých složeních dává nátěru omezenou schopnost

regenerace.^{[4][12]} Vyrábějí se kondenzací alkydů s oligomery alkylosiloxanů s hydroxylovými koncovými skupinami.^[4]

Vodou ředitelné alkydy jsou alkydy s nízkou molekulovou hmotností s karboxylovými koncovými skupinami, které jsou neutralizované aminy. Vzniklé aminové soli tvoří hydrofilní část řetězce. S využitím pomocných rozpouštědel, jako monobutyléter etylenglykolu nebo isobutylalkoholu, nebo různých surfaktantů je možné směs dispergovat. Pro jejich výrobu se často používá příměsí maleinanhydridu nebo kyselina fumarové jakožto pomocná složka pro ftalanhydrid.^{[13][14]} Vývoj vodou ředitelných alkydů je hnaný environmentálními regulacemi omezující emise těkavých organických látek do ovzduší, které se při zasychání běžných alkydů uvolňují. V posledních dvou desetiletích se vlastnosti vodou ředitelných alkydů výrazně zlepšily a jsou schopny se není rovnat rozpouštědlovým alkydům.^[15] Vodou ředitelné alkydy jsou taky často modifikované akryláty, protože alkydy samy o sobě nemají vysokou odolnost vůči vodě. Modifikace akryláty tento problém řeší. Pro přípravu vodou ředitelných alkydů modifikovaných akryláty však není vhodné používat akryláty v podobě monomerů, protože akrylátové monomery reagují s dvojnými vazbami na řetězcích řetězcích, a tak je třeba přidávat akryláty v podobě prepolymerů.^[16]

1.1.5 Zasychání alkydů

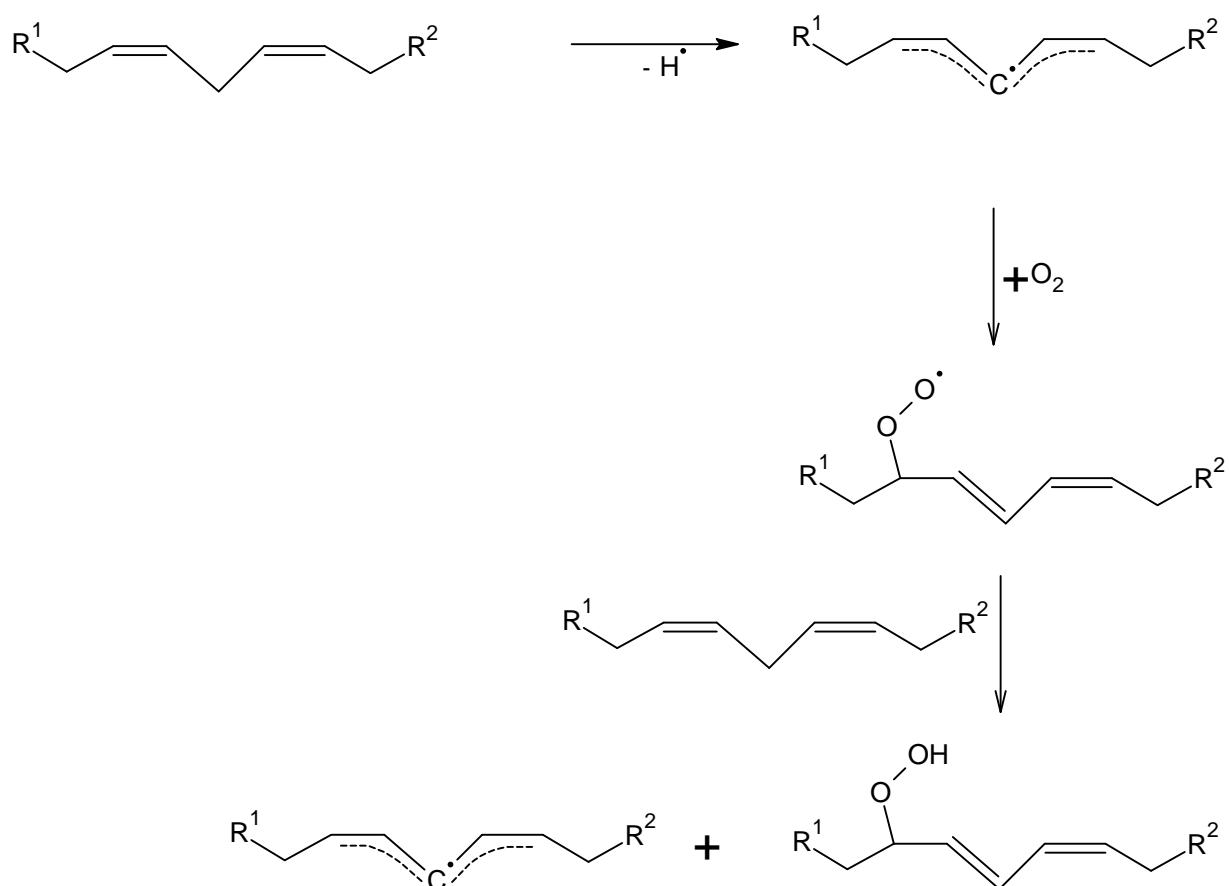
Zasychání alkydů se až na výjimku bezrozpouštědlových alkydů sestává ze dvou po sobě jdoucích kroků, a to z fyzikálního zasychání a chemického zasychání. Fyzikální zasychání probíhá prostým odpařením rozpouštědel.^[6] V průběhu fyzikálního zasychání k chemickému zasychání prakticky nedochází, protože je odpařováním rozpouštědla nebo vody silně omezen přístup kyslíku do nátěru.^[17] Chemické zasychání probíhá tzv. autooxidací.

Zasychání alkydů probíhá autooxidativně stejným mechanismem jako u vysychavých olejů. Vysychavost je způsobena přítomností diallylových skupin $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$. Se stoupající koncentrací těchto vazeb stoupá i rychlost zasychání.^[6] Zasychání alkydů se dá rozdělit do tří fází.

V první fázi dochází k vyčerpání antioxidantů přítomných v alkydu, ať už úmyslně přidaných pro zvýšení trvanlivosti alkydu nebo přirozeně se vyskytujících z použitého oleje.^[18]

Ve druhé fázi dochází k oxidaci diallylové skupiny. Tento proces je započat vytvořením prvních volných radikálů například rozpadem přirozeně se vyskytujících hydroperoxidů. Tyto volné radikály napadají dvojně vazby a jejich okolí, nejnáze pak vodíky na CH_2 skupině

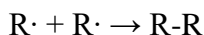
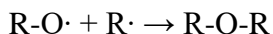
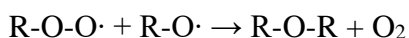
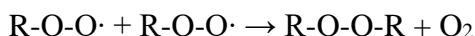
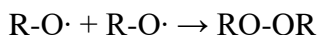
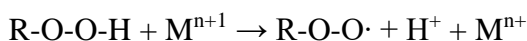
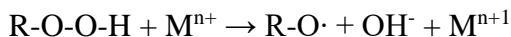
aktivované sousedními dvojnými vazbami díky rezonanční stabilizaci takto vzniklého radikálu. Další možnou cestou vzniku tohoto radikálu je přímá reakce katalyzátoru s vodíkem na CH₂ skupině aktivované sousedními dvojnými vazbami, ale jsou i jiné mechanismy.^{[7][19]} Na tento radikál se následně váže molekulární kyslík za vzniku peroxylového radikálu tak, aby vznikl systém konjugovaných dvojných vazeb. Peroxylový radikál napadá další vodík na CH₂ skupině aktivované sousedními dvojnými vazbami, čímž sám sebe stabilizuje za tvorby hydroperoxidu. Zároveň dochází k propagaci reakce, avšak tento proces je poměrně pomalý a je tedy rychlost určujícím krokem vzniku nových hydroperoxidů. Schéma této reakce je znázorněno na Obrázku 6. Druhá možná cesta je přes konjugované dvojně vazby, kde se singletový kyslík aduje na první a čtvrtý uhlík konjugovaného systému za vzniku cyklického peroxidu, který se následně rozpadne opět za vzniku peroxylového radikálu.^[2]



Obrázek 6 - schéma vzniku hydroxyperoxidů

Ve třetí fázi dochází k rozpadu hydroperoxidů a jejich terminaci. Radikály se rozpadají buď samovolně, nebo pomocí primárních sikativ. Primární sikativy tento proces zásadně urychlují, samovolné zasychání alkydů je proces velice zdlouhavý. Po rozpadu hydroperoxidů může docházet k další propagaci nebo k jejich terminaci. Terminace může probíhat mezi všemi

druhy přítomných radikálů, avšak vznikající vazby mohou být pouze peroxidové, etherové nebo vazby uhlík-uhlík, ty však tvoří pouze okolo 5 % všech síťujících vazeb. Poměr mezi peroxidovými a etherovými vazbami je zprvu zhruba jedna ku jedné, avšak vzhledem k tomu, že primární sikativy peroxidové vazby rozkládají, v zaschlém alkydu postupem času úplně vymizí.^{[2][19]} Terminační reakce jsou znázorněny v Rovnici 3.



Rovnice 3 - terminační reakce

1.1.6 Využití alkydů

Alkydy jsou široce používanou nátěrovou hmotou, jejíž hlavní předností je nízká cena a snadnost aplikace. Ačkoliv jsou v dnešní době vytlačovány modernějšími nátěrovými hmotami jako těmi epoxidovými nebo akrylátovými, stále si zachovávají několik aplikací, ve kterých jsou prakticky nenahraditelné.^{[2][4]} Toto dobře reflektuje i jejich roční spotřeba přesahující milion tun.^[21] Nejlepším příkladem tohoto jsou inkousty, kde formulace inkoustů byly navrženy právě okolo alkydů a bylo by náročné je nahradit. Dalším příkladem jsou hobby nátěrové hmoty, kde se alkydy stále drží jako nejdůležitější nátěrová hmota, a to především proto, že jsou velmi snadno aplikovatelné i na jinak obtížné povrchy a nevyžadují míchání přímo na místě, ale mohou být prodávány již namíchané a připravené k použití.^{[4][6]} Velké uplatnění nalézají alkydy modifikované akryláty jako námořní nátěry, hlavním důvodem je jejich přijatelná odolnost proti mořské vodě v kombinaci s jejich cenou, která je nižší než u běžných akrylátových nátěrů.^[16] Dalším pro alkydy specifickým využitím jsou umělecké nátěrové hmoty.^[20] Alkydy se v současné době stávají zároveň stále více atraktivní především kvůli tomu, že velká část jejich surovin s výjimkou ftalanhydridu pochází z obnovitelných zdrojů. To je v době vysokých cen ropy a tlaku společnosti na snížení spotřeby neobnovitelných zdrojů velmi silnou stránkou alkydů.^[10]

1.2 Sikativy

Sikativy jsou látky, které katalyticky urychlují zasychání alkydů. Nutnost katalýzy tohoto procesu je způsobena nekatalyzovanou dobou zasychání při pokojové teplotě v řádech dnů až týdnů. Obecně jsou sikativy koordinační sloučeniny organických ligandů a kovů a měly by být dobře rozpustné v systému, do kterého se přidávají. Organický ligand sice obvykle nemá vliv na aktivitu sikativu, má však vliv na jeho rozpouštění v alkydu.^[21] Nejrozšířenějšími sikativy současné doby jsou soli kobaltu, manganu, železa, vápníku, zirkonu a zinku.^[4] Často se jedná o soli kyseliny ethylhexanové, různých naftenáty či o soli kyseliny linoleové. Dělí se na dvě hlavní skupiny, a to na primární a sekundární (pomocné) sikativy.^[13]

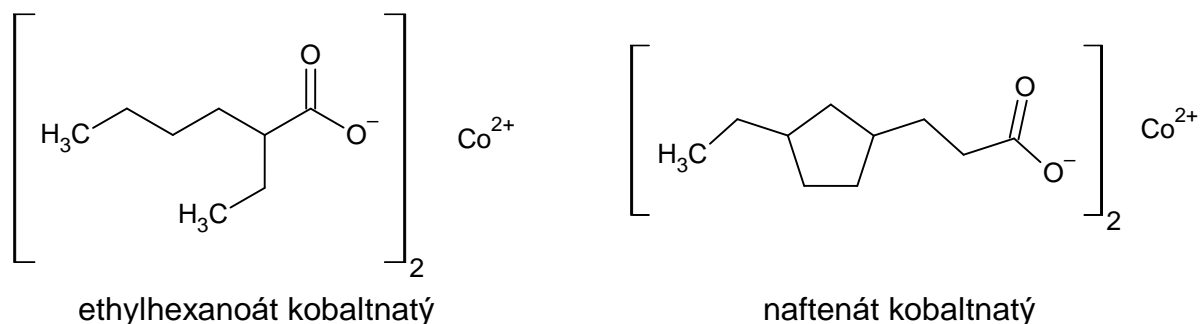
1.2.1 Primární sikativy

Primární sikativy přímo urychlují nebo iniciují rozklad hydroperoxidů a tvorbu radikálů na diallylových uhlících odštěpením vodíku. Jedná se o soli kovů, které jsou schopny relativně snadno přecházet mezi oxidačními stavy a jsou stabilní ve více oxidačních stavech. Literatura je také často označuje za povrchové urychlovače schnutí. Důvodem tohoto pojmenování je, že ačkoliv primární sikativy urychlují zasychání v celém objemu nátěru, kyslík v hlubších vrstvách nátěru se vyčerpá poměrně rychle a reakce se zpomalí. Na povrchu, kde je koncentrace kyslíku vyšší, reakce probíhá v plné rychlosti a vytvoří se vrstva, která je pro kyslík špatně prostupná. To způsobuje zhoršené hloubkové zasychání a deformace povrchu nátěru. Z tohoto důvodu se primární sikativy používají s pomocnými látkami, sekundárními sikativy, které urychlují příjem kyslíku. Mezi primární sikativy se řadí soli kobaltu, manganu, ceru, vanadu a železa.^{[2][19]}

1.2.1.1 Sikativy na bázi kobaltu

Kobaltnaté sikativy zůstávají nejhojněji používanými sikativy navzdory rostoucímu tlaku na jejich nahrazení méně závadnými primárními sikativy kvůli jeho toxicitě a teratogenitě.^{[21][22]} Nátěry s kobaltnatými sikativy mají z běžných komerčních primárních sikativ největší problém s výše zmíněnou tvorbou povrchové vrstvy bránící hloubkovému zasychání. Mají tak oproti ostatním primárním sikativům nejdelší dobu úplného zaschnutí. Zasychání je velice nerovnoměrné a probíhá od povrchu dolů, a tak bez sekundárních sikativ dochází ke zvrásnění povrchu v důsledku rozdílné rychlosti změn objemů jednotlivých vrstev nátěru.^[6] Nátěr je však v porovnání se všemi ostatními primárními sikativy nejtvrdší. Zároveň, vzhledem

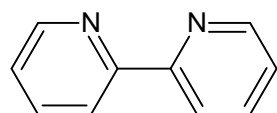
k tvrdosti nátěrů sikativovanými kobaltnatými sikativy, se dá předpokládat, že je vyšší i hustota sítě v nátěru.^{[2][22]} Aktivita kobaltnatých sikativů je nejvyšší ze všech primárních sikativů jak v rozpouštědlových tak vodou ředitelných alkydech.^[6] Nejčastějšími ligandy pro kobaltnaté sikativy jsou ethylhexanoát a různé naftenáty vyobrazené na Obrázku 7.



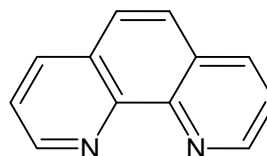
Obrázek 7 - časté kobaltnaté sikativy

1.2.1.2 Sikativy na bázi manganu

Manganaté sikativy jsou současnou hlavní náhradou za kobaltnaté sikativy.^[2] Obecně je úplné zaschnutí u manganatých sikativů rychlejší, než je tomu u těch kobaltnatých, výsledný nátěr je však měkčí.^[15] Manganaté sikativy katalyzují zasychání v celém průřezu nátěru jednodušeji, než je tomu u těch kobaltnatých, problém se zvrásněním nátěru je tak menší, často se z tohoto důvodu používají právě v kombinaci s kobaltnatými sikativy.^[6] Dalším častým problémem u manganatých sikativů je jejich tendence barvit nátěr, z tohoto důvodu je jejich použití na nátěry, které nejsou silně pigmentované, velmi omezené.^[2] Manganaté sikativy jsou také citlivější vůči vzdušné vlhkosti a jsou jí silně inhibovány. Aktivita manganatých sikativů se dá vylepšit výběrem vhodných ligandů, jako je například 2,2-bipyridin a 1,10-fenantrolin, které jsou vyobrazené na Obrázku 8. Tyto ligandy zlepšují rychlost zasychání i pro kobaltnaté sikativy. Dusíkaté chelatující ligandy obecně zvyšují dlouhodobou stabilitu sikativů několika různými způsoby, jako je bránění absorpci na povrch pigmentů, bránění tvorby v alkydu nerozpustných komplexů nebo bránění hydrolyze sikativů.^{[2][6][21]} Většina však rychlost zasychání prodlužuje.^[2]



2,2-bipyridin



1,10-fenantrolin

Obrázek 8 - ligandy zvyšující sikačiváční aktivitu manganu

1.2.1.3 Sikačivy na bázi železa

Železnaté sikačivy jsou za běžných podmínek použitelné především do vypalovacích nátěrů, protože v bezvodém prostředí alkydu je pro ně velice obtížné se redukovat zpět z Fe^{3+} na Fe^{2+} . Touto ztíženou obnovou katalyzátoru se tak za pokojové teploty reakce silně zpomaluje. Tak jako u manganatých sikačivů je problémem barvení nátěru. Stejně jako kobalt je jejich zasychání poměrně nerovnoměrné, povrchová vrstva zasychá podstatně rychleji než hlubší vrstvy nátěru.^[6] Při jejich použití ve vypalovacích nátěrech však zvyšují odolnost, pružnost, lesk a adhezi.^[2] Některé novější železnaté sikačivy s vhodnými dusíkatými ligandy, jako jsou ligandy na bázi bispidinu, jsou však použitelné již za pokojových teplot a za neobvykle nízkých koncentrací.^[23] Poskytují kratší časy zasychání než běžné kobaltnaté sikačivy, nátěry mají ovšem nižší tvrdost a hustotu sítě.^[23]

1.2.1.4 Sikačivy na bázi vanadu

Sikačivy obsahující vanad jej obvykle obsahují v podobě různých oxidů vanadu. V nedávné době byly vyvinuty nové sikačivy na bázi vanadu s fosfátovými ligandy, které jsou schopny dosahovat vyšší tvrdosti nátěrů v porovnání s kobaltnatými sikačivy. Dále pak dosahovaly vyšší pevnosti v tahu a měly vyšší relativní prodloužení.^[23] Zatím však nejsou sikačivy na bázi vanadu moc rozšířené a jsou používány spíše na speciální aplikace.^[19] Obecně mají sikačivy na bázi vanadu lepší vlastnosti co se hloubkového zasychání týče a díky tomu mají vyšší rychlost zasychání.^[2] Tak jako u ostatních primárních sikačivů je pro sikačivy na bázi vanadu problémem žloutnutí nátěrů.^[23]

1.2.2 Sekundární sikačivy

Sekundární sikačivy zvyšují stabilitu primárních sikačivů a na rozdíl od primárních sikačivů se vyskytují pouze v jednom oxidačním stavu, nemohou se tedy přímo účastnit katalýzy

rozkladu peroxidů, která je reakcí redoxní. Z tohoto důvodu není možné použít sekundární sikativy samostatně. Dále pak urychlují příjem kyslíku. V literatuře nepanuje shoda, zda by neměla část sikativů neúčastnících se přímo katalýzy být oddělena do vlastní kategorie, pro účely této bakalářské práce jsou však tyto kategorie shrnuty do jedné.^{[2][8][19][22]} Sekundární sikativy jsou soli olova, zirkonu, bismutu, barya, stroncia, hliníku, vápníku, lithia, draslíku a zinku. Soli olova a barya jsou však pro svou toxicitu v rámci EU a Spojených Států zakázány.^{[8][19]} Většina těchto solí účinkuje tak, že buď aktivují primární sikativ, nebo zvyšují jeho stabilitu prioritní absorpci na povrchy částic pigmentů a plniv přítomných v nátěrovém systému, což udržuje primární sikativ v aktivní formě. Speciálním případem jsou soli zinku, které primární sikativ inhibují a zvyšují tak dobu, po kterou může kyslík snadno pronikat do hlubších vrstev nátěru. Obecně sekundární sikativy zlepšují zasychání ve větších hloubkách.^{[2][8]}

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Alkydy:

CHS-ALKYD S471, sušina 59,6 %, olejová délka 47 %

CHS-ALKYD S622, sušina 58,4 %, olejová délka 62 %

Ekonal 7700-88WS, sušina 80 %, olejová délka 66 %

Worléekyd B 850U, sušina 50 %, olejová délka 45 %

CHS-ALKYD TI870, sušina 98,6 %, olejová délka 87 %

Chemikálie ze zásob pracoviště:

Methoxyethanol – p.a.

Methylethylketon – 98 %

Dearomatizovaný benzín

Komplex manganu I

Komplex manganu II

Komplex manganu II

Komplex manganu IV

2.2 Prováděné zkoušky

2.2.1 Zkouška rychlosti zasychání

Zkouška rychlosti zasychání podle normy ASTM D5895 byla prováděna na přístroji BYK drying recorder. Byly připraveny vzorky následujícím postupem. Byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci 2 hm. % sikativu v methoxyethanolu, pro přípravu nižších koncentrací pak byly připraveny zásobní roztoky 0,2 a 0,02 hm. % sikativu v methoxyethanolu. Následně byly očištěny a odmaštěny skla o rozměrech 305 x 25 mm. Poté byly připraveny vzorky nátěru o koncentracích 0,01; 0,006; 0,003 a 0,001 hm. % manganu ve vzorku přidáním vypočteného množství zásobního roztoku sikativu podle Rovnice 4 s přesností na desetiny miligramu, bylo přidáno 2,5 g alkydu s přesností na desítky miligramů, v případě vzorků TI870 bylo dodatečně přidáno 238 mg bezaromatického benzínu. Vzorek byl promíchán a odvzdušněn. Poté byl nanesen natíracím pravítkem se šterbinou o výšce 76 μm na sklo. Následně byly na přístroji měřeny po dobu 24 hodin při teplotě $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní

vlhkosti 50 % ± 5 %. Měření probíhá tažením jehly zasychajícím vzorkem konstantní rychlostí. Tažená jehla pak zanechává stopu, podle které se sleduje proces zasychání.

$$m_{\text{roztoku}} = \frac{m_{\text{alkydu}} \times x_{\text{kovu}} \times \text{sušina alkydu}}{\frac{M_{\text{kovu}} \times n_{\text{atomů kovu}}}{M_{\text{sikativu}}}} \times \frac{1}{x_{\text{sikativu v roztoku}}}$$

Rovnice 4 - výpočet množství roztoku sikativu

Podle typu stopy se určují jednotlivé fáze zasychání. Čas T_0 je počátek měření, čas T_1 je moment, kdy se za jehlou přestane alkyd zalévat. Tato fáze se obvykle vyskytuje jen u vysokosušinových alkydů. Čas T_2 je moment, kdy jehla přestane procházet celou tloušťkou nátěru. Čas T_3 je moment, kdy jehla přestane pronikat do nátěru a pouze škrábe povrch a čas T_4 je moment, kdy jehla přestane zanechávat stopu.

2.2.2 Zkouška relativní tvrdosti

Zkouška relativní tvrdosti podle normy ISO 1522 byla prováděna na kyvadle typu Persoz. Byly připraveny vzorky podobným způsobem jako u zkoušky rychlosti zasychání s tím rozdílem, že navážka alkydu byla 13 g, koncentrace manganu ve vzorku byla 0,01; hm. %, rozměry skla byly 200 x 100 mm a výška štěrbin natíracího pravítka byla 150 μm. Zkouška tvrdosti na kyvadle typu Persoz probíhá tak, že se vloží vzorek na podkladovou desku, na vzorek je zavěšeno kyvadlo a měří se počet kyvů při útlumu kyvadla z amplitudy 12 ° na amplitudu 4 °. Naměřené hodnoty se pak porovnávají vůči počtu kyvů při stejném útlumu na kalibračním skle bez nátěrového filmu s výpočtem relativní tvrdosti podle Rovnice 5.^[24] Teplota při měření byla 23 °C ± 2 °C a relativní vlhkost 50 % ± 5 %.

$$H_{\text{rel}} = \frac{n_{\text{kyvů na vzorku}}}{n_{\text{kyvů při kalibraci}}} \times 100 [\%]$$

Rovnice 5 - výpočet relativní tvrdosti

2.2.3 Zkouška pevnosti v tahu

Zkouška pevnosti v tahu byla prováděna na univerzálním měřicím stroji INSTRON 1122 s trhací hlavou INSTRON 5500 R podle normy ISO 1522. Vzorky byly připraveny ze stejné navážky a se stejnou koncentrací jako u zkoušky relativní tvrdosti z vybraných alkydů. Vzorky byly natřeny na teflonový podklad natíracím pravítkem o tloušťce 250 μm. Poté byly

temperovány po dobu dvou měsíců při teplotě $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ a relativní vlhkosti $50\% \pm 5\%$. Následně byly nátěry šetrně sejmuty z podkladu a byly z nich vystřiženy tělíka o rozměrech $52 \times 15\text{ mm}$ s krčkem o šířce 5 mm . Následně byla proměřena tloušťka nátěru u jednotlivých tělísek a byla měřena jejich pevnost v tahu s rychlostí oddalování trhacích hlav 10 mm za minutu a silou 20 N do přetržení.

2.2.4 Zkouška barevnosti

Zkouška barevnosti byla provedena na nátěrech připravených pro zkoušku relativní tvrdosti. Barevnost byla měřena přístrojem RM200QC. RM200QC používá pro kvantifikaci barev systém CIELAB, což je trojrozměrný prostor s osami L^* , a^* a b^* . Osa L^* určuje světlost barvy, kde 0 je černá a 100 je bílá, osa a^* určuje v kladné části červenou barvu a záporné části zelenou barvu, osa b^* určuje v kladné části žlutou barvu a v záporné části modrou barvu.^[25] Pro každý nátěr byl změřen vlastní standard proti bílému pozadí (bílý papír), standardem byla odkrytá část skla, na kterém byl příslušný nátěr. Standard se měřil třikrát a byl přístrojem vypočten jako průměr naměřených hodnot. Následně byl vůči standardu pětikrát měřen vlastní nátěr. RM200CQ odečítá od naměřených hodnot vzorku hodnoty standardu, čímž vznikne barevná hodnota nátěru. Tato barevná hodnota byla následně zprůměrována.

2.2.5 Zkouška chemické odolnosti

Zkouška chemické odolnosti byla prováděna podle normy ASTM D 4752 a vatovou tyčinkou namočenou v methylethylketonu. Zkouška byla prováděna na vzorcích předtím použitých na zkoušku relativní tvrdosti a zkoušku barevnosti. Tyčinka byla tažena pod úhlem 45° vůči nátěru ze strany na stranu s frekvencí jeden tah za sekundu. Byl počítán počet tahů do průchodu vatové tyčinky nátěrem.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci bakalářské práce byly studovány čtyři komplexy manganu ze zásob pracoviště. Byly použity alkydy různých olejových délek, běžné rozpouštědlové alkydy i vysokosušinné alkydy a také uretanizovaný alkyd. Alkydem se střední olejovou délkou byl S471, alkydy s dlouhou olejovou délkou byly S622 a TI870. Použitými rozpouštědlovými alkydy byly S471, S622 a 850U. Vysokosušinné alkydy byly 7700-88WS a TI870. Použitý uretanizovaný alkyd byl 850U.

Připravené nátěrové filmy byly charakterizovány podle rychlosti zasychání, relativní tvrdosti, pevnosti v tahu, barevnosti a chemické odolnosti.

3.1 Stanovení doby zasychání

Pro otestování aktivity sikativů byla nejprve připravena široká koncentrační řada v alkydu S471. Byly připraveny nátěry s obsahem kovu v sušině 0,01; 0,006; 0,003; 0,001; 6×10^{-4} ; 3×10^{-4} ; 1×10^{-4} ; 6×10^{-5} ; 3×10^{-5} hm. %. Výsledky byly porovnány s daty komerčně dostupného sikativu na bázi kobaltu Co-Nuodex z literatury.^[26] Z Tabulky 1 je patrné, že všechny čtyři manganaté sikativy byly aktivní při řádově nižších koncentracích oproti Co-Nuodex. V aktivních koncentracích pak také neměly nátěry problém s dosycháním, jak tomu bylo u Co-Nuodex. Zvláště dobře v alkydu S471 fungoval komplex Mn II, který byl schopen během 24 hodin doschnout do stupně T₄ i při koncentraci 6×10^{-4} hm. % kovu v sušině. Až při takto nízkých koncentracích začala aktivita komplexů opadat a při koncentraci 3×10^{-4} hm. % kovu v sušině už nebyl ani jeden komplex aktivní všechny uváděné stupně zasychání překračovaly hodnotu 24 hodin, kvůli tomu tedy nebyly tyto hodnoty do tabulky přidány. U všech komplexů manganu s výjimkou komplexu Mn II se při koncentraci 0,006 hm. % projevovало přesikativování a doba doschnutí T₄ se začala prodlužovat. Z hlediska doby zasychání tak byla, s výjimkou komplexu Mn II, pro manganaté komplexy optimální koncentrace 0,003 hm. % kovu v sušině. Pro další alkydy se pokračovalo s koncentracemi 0,01; 0,006; 0,003 a 0,001 hm. % manganu v sušině.

Tabulka 1 - zasychání v S471

S471	c [hm. %] kovu	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
Mn I	0,01	1,4	3,6	11,0
	0,006	2,0	4,7	11,0
	0,003	1,0	3,0	5,4
	0,001	6,4	14,0	20,0
	6×10^{-4}	10,6	20,6	>24
Mn II	0,01	0,0	1,3	1,8
	0,006	1,8	7,0	7,0
	0,003	1,4	5,3	5,8
	0,001	3,0	8,2	8,9
	6×10^{-4}	2,6	12,3	12,3
Mn III	0,01	0,8	2,2	8,1
	0,006	0,9	1,9	3,9
	0,003	1,8	3,6	3,6
	0,001	2,2	6,3	7,4
	6×10^{-4}	>24	>24	>24
Mn IV	0,01	0,3	2,2	6,6
	0,006	0,4	1,9	6,4
	0,003	0,9	2,3	4,4
	0,001	7,0	13,4	13,4
	6×10^{-4}	12,3	22,4	>24
Co-Nuodex	0,1	1,2	3,7	>24
	0,06	3,9	5,5	>24
	0,03	10,2	11,7	>24

Následně byly testovány ostatní čtyři alkydy, výsledky zasychání jsou uvedeny v Tabulce 2 a 3. Výsledky byly porovnány s daty komerčně dostupného sikativu na bázi kobaltu Co-Nuodex z literatury.^[26] V alkydu S622 fungovaly všechny manganaté komplexy zvláště dobře a doba doschnutí s výjimkou Mn II při koncentraci 0,001 hm. % nepřesáhla 7 hodin, běžná doba doschnutí tak byla oproti Co-Nuodex obvykle zhruba poloviční. Zvláště dobře fungovaly v S622 komplexy Mn III a Mn IV, kde u Mn III byla nejvyšší doba doschnutí 5 hodin, u Mn IV pak při koncentracích 0,01; 0,006 a 0,003 hm. % doba zasychání dokonce nepřesáhla ani 3 hodiny.

V alkydu 850U však komplexy v měřené koncentrační řadě moc dobře nefungovaly, při koncentraci 0,01 hm. % se pak doba doschnutí pohybovala okolo 10 hodin, což je však stále více, než v aktivních koncentracích Co-Nuodex. Při koncentraci 0,003 a 0,001 hm. % pak ani jeden manganový komplex nebyl schopen dostatečně urychlit proces zasychání tak, aby nátěr

zaschnul za dobu kratší 24 h. Pro další testování by tak bylo vhodné upravit koncentrační řadu o vyšší koncentrace manganatých komplexů.

Alkyd 7700-88WS, coby alkyd s dlouhou olejovou délkou, byl opět pro manganaté komplexy vhodným, což se projevovalo výrazně kratšími dobami zasychání oproti Co-Nuodex. Doba zasychání s jedinou výjimkou (Mn I při koncentraci 0,01 hm. %) nepřesáhla 9 hodin. Obecně pak nejlépe fungovaly komplexy při koncentraci 0,003 hm. % a při vyšších koncentracích se pak už obvykle projevovalo přesikativování.

V alkydu TI870 komplexy manganu stále fungovaly lépe než Co-Nuodex, rozdíl však již nebyl tak velký. Nejlépe v TI870 fungoval komplex Mn III, nejhůře pak Mn I, kde se vyskytovaly při koncentracích 0,003 a 0,001 hm. % problémy s dosycháním. Pro komplexy Mn II, Mn III a Mn IV byla nejlepší koncentrace 0,006 a 0,003 hm. %, u Mn II se pak při koncentraci 0,01 hm. % silně projevilo přesikativování zásadním prodloužením doby T_4 až na 21,3 hodin. Při koncentraci 0,001 hm. % pak už byl viditelný pokles aktivity komplexů.

Uvedená měření doby zasychání v různých alkydových pryskyřicích ukazují, že všechny studované manganaté komplexy měly poměrně srovnatelné výsledky. Pro další měření pak byl zvolen komplex Mn I z důvodu většího dostupného množství.

Tabulka 2 - zasychání v S622 a 850U

S622	c [hm. %] kovu	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
Mn I.	0,01	0,6	3,3	3,3
	0,006	0,6	5,0	6,0
	0,003	0,9	2,5	3,5
	0,001	2,2	6,0	6,0
Mn II.	0,01	0,8	2,0	3,3
	0,006	1,1	2,0	3,1
	0,003	1,5	3,6	6,1
	0,001	8,5	12,9	13,5
Mn III.	0,01	0,7	1,6	4,9
	0,006	0,5	1,3	3,2
	0,003	0,4	2,0	2,4
	0,001	0,5	1,0	5,0
Mn IV.	0,01	0,0	0,9	2,9
	0,006	0,1	1,5	2,2
	0,003	0,3	1,6	2,8
	0,001	0,2	3,3	6,5
Co-Nuodex	0,1	2,1	4,4	12,5
	0,06	3,3	6,5	11,5
	0,03	7,3	9,1	13,5
850U	c [hm. %] kovu	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
Mn I.	0,01	0,0	5,9	9,0
	0,006	0,0	13,4	16,0
	0,003	0,0	>24	>24
	0,001	0,0	>24	>24
Mn II.	0,01	0,3	8,7	10,0
	0,006	0,2	11,6	15,5
	0,003	0,2	9,4	>24
	0,001	0,0	>24	>24
Mn III.	0,01	0,0	7,7	12,8
	0,006	0,0	11,3	18,2
	0,003	0,0	>24	>24
	0,001	0,0	>24	>24
Mn IV.	0,01	0,2	8,9	8,9
	0,006	0,5	16,2	16,2
	0,003	0,2	>24	>24
	0,001	0,2	>24	>24
Co-Nuodex	0,1	0,2	1,3	7,7
	0,06	0,1	2,6	3,8
	0,03	0,2	6,3	6,7

Tabulka 3 - zasychání 7700-88WS a TI870

7700-88WS	c [hm. %] kovu	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
Mn I.	0,01	0,0	0,7	8,0	13,1
	0,006	0,0	1,5	2,2	5,0
	0,003	0,0	1,7	3,2	3,2
	0,001	0,0	4,2	7,1	7,1
Mn II.	0,01	0,0	0,9	1,9	6,9
	0,006	0,0	0,8	1,5	3,4
	0,003	0,0	0,9	2,5	4,7
	0,001	0,0	1,7	4,1	8,5
Mn III.	0,01	0,0	1,5	3,9	7,0
	0,006	0,0	1,0	1,9	8,0
	0,003	0,0	1,6	2,5	4,3
	0,001	0,0	2,6	3,8	8,7
Mn IV.	0,01	0,0	0,6	4,4	5,7
	0,006	0,0	1,7	5,2	6,4
	0,003	0,0	1,5	2,2	2,2
	0,001	0,0	2,9	6,2	7,0
Co-Nuodex	0,1	0,6	3,0	13,7	>24
	0,06	0,7	1,2	12,6	20,6
	0,03	1,1	1,5	12,7	19,3
TI870	c [hm. %] kovu	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]
Mn I.	0,01	2,6	4,7	6,2	19,1
	0,006	3,6	4,5	5,9	14,7
	0,003	4,8	6,0	8,5	>24
	0,001	10,8	13,9	22,0	>24
Mn II.	0,01	1,6	1,8	7,6	21,6
	0,006	2,4	3,2	5,0	7,3
	0,003	3,8	5,2	6,0	8,9
	0,001	7,6	10,1	13,0	16,7
Mn III.	0,01	2,0	2,4	4,7	7,5
	0,006	2,7	3,1	3,4	4,5
	0,003	3,6	4,4	5,2	6,7
	0,001	6,7	8,4	9,6	11,9
Mn IV.	0,01	2,7	3,2	5,8	15,3
	0,006	3,3	4,2	4,9	12,2
	0,003	4,4	5,3	5,9	7,0
	0,001	8,8	10,4	11,2	15,1
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

3.2 Stanovení relativní tvrdosti

Byly připraveny nátěry o koncentraci 0,01; 0,006; 0,003; 0,001 hm. % manganu z komplexu Mn I. Následně byly vzorky temperovány a byla průběžně měřena jejich relativní tvrdost na kyvadle typu Persoz po dobu 100 dní. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4. Výsledky byly porovnány s daty komerčně dostupného sikativu na bázi kobaltu Co-Nuodex z literatury.^[26] Srovnatelná tvrdost s Co-Nuodex byla v alkydech S471 a 850U, kde si komplex zachoval dobrou dlouhodobou aktivitu, avšak při koncentracích o jeden řád nižších, než tomu bylo u Co-Nuodex. Zároveň je také patrné, že komplex Mn I v alkydu S471 dosahoval v průměru asi o polovinu vyšší tvrdosti po deseti dnech, než nátěry S471 sikativované Co-Nuodex. O zhruba 15 % nižší tvrdost než u Co-Nuodex byla po 100 dnech v alkydu 7700-88WS. O zhruba 30 % nižší tvrdost byla v alkydu S622 a o zhruba 50 % nižší tvrdost byla v alkydu TI870, a dá se tedy říci, že alkyd TI870 byl pro komplex Mn I silně nevyhovující. Celkově byla tvrdost oproti Co-Nuodex o něco nižší.

Tabulka 4 - relativní tvrdost

alkyd/sikativ	c [hm. %]	H _{rel 10D} [%]	H _{rel 100D} [%]
S471 Mn I	0,01	18,0	43,2
	0,006	16,8	44,2
	0,003	18,8	43,7
	0,001	17,0	42,1
S471 Co-Nuodex	0,1	12,7	45,8
	0,06	17,8	48,1
	0,03	9,3	40,4
S622 Mn I	0,01	9,5	21,8
	0,006	8,9	22,7
	0,003	9,5	23,5
	0,001	9,4	23,3
S622 Co-Nuodex	0,1	13,0	30,4
	0,06	13,5	31,3
	0,03	11,1	30,7
850U Mn I	0,01	29,9	49,9
	0,006	27,2	47,7
	0,003	24,3	48,0
850U Co-Nuodex	0,1	27,4	51,9
	0,06	27,8	49,9
	0,03	32,1	44,4
7700-88WS Mn I	0,01	5,4	17,0
	0,006	5,6	17,4
	0,003	6,0	18,4
	0,001	5,7	16,1
7700-88WS Co-Nuodex	0,1	5,2	20,6
	0,06	7,1	19,7
	0,03	5,3	20,8
TI870 Mn I	0,01	5,8	12,1
	0,006	5,9	11,2
	0,001	5,2	9,1
TI870 Co-Nuodex	0,1	7,4	23,0
	0,06	4,3	23,1
	0,03	6,5	19,4

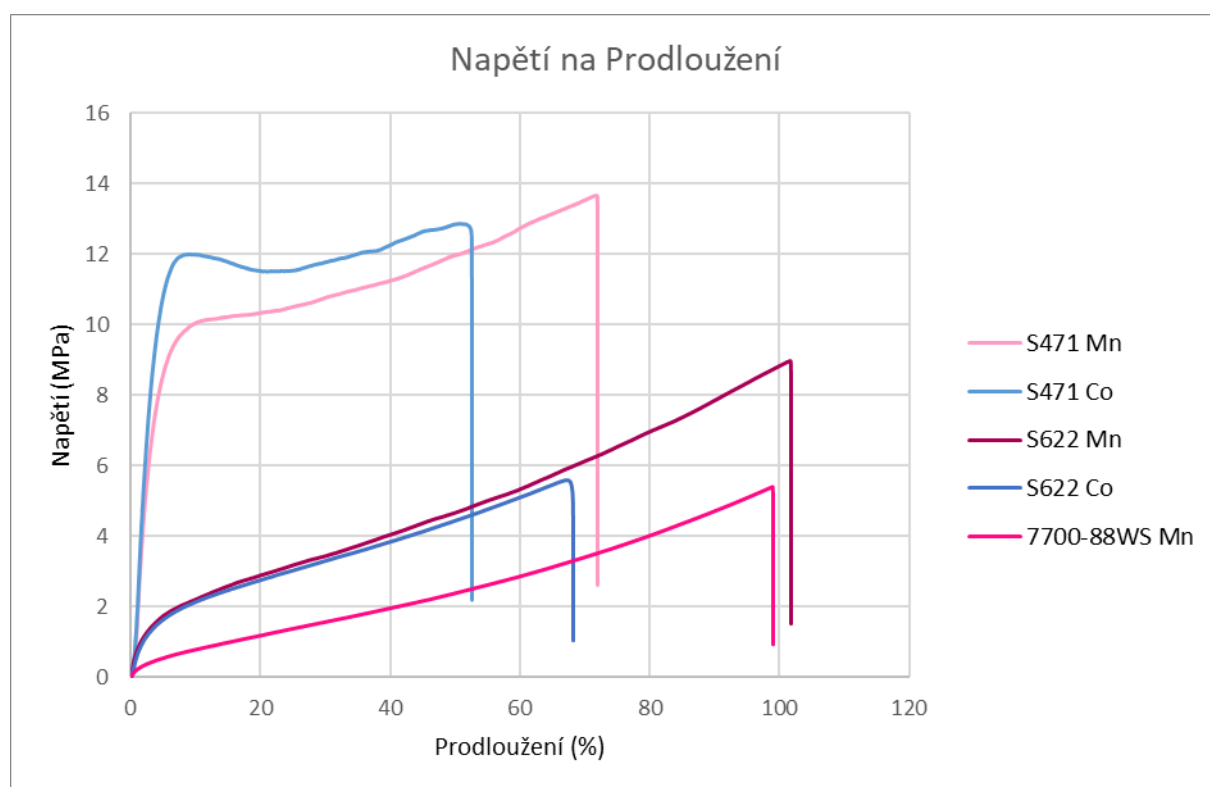
3.3 Stanovení pevnosti v tahu

Pevnost v tahu byla stanovována na alkydech S471, S622 a 7700-88WS, všechny nátěry byly připraveny z Mn I. o koncentraci 0,01 hm. %. Výsledky byly porovnány s daty komerčně dostupného sikativu na bázi kobaltu Co-Nuodex z literatury.^[26] Z Obrázku 9 a Tabulky 5 je

patrné, že nátěry s Mn I. měly vyšší relativní prodloužení při přetržení, v případě S622 pak i zásadně vyšší pevnost při přetržení, vzhledem k téměř identickému průběhu grafu nátěru S622 sikativovanému Co-Nuodex až do bodu přetržení je rozdíl pevnosti v tahu pravděpodobně způsoben vyšší houževnatostí nátěru sikativovaném Mn I. U S471 je viditelná nižší mez kluzu při použití Mn I. oproti Co-Nuodex, která je vysvětlena výše diskutovanou nižší relativní tvrdostí, jinak je hlavní rozdíl především opět v maximálním prodloužení a tím i v houževnatosti nátěru. Průběh grafu nátěru alkydu 7700-88WS je podobný nátěru alkydu S622, oba alkydy jsou totiž alkydy dlouhé olejové délky. Obrázek 9 je tvořen reprezentativními grafy vzorků, které nejlépe odpovídaly průměrným naměřeným hodnotám

Tabulka 5 - maximální napětí a prodloužení

Alkyd/Sikativ	Max napětí [MPa]	Max prodloužení [%]
S471 Mn I	12,7±1,1	76,5±12,3
S471 Co-Nuodex	12,4±1,1	54,2±10,3
S622 Mn I	8,9±1,2	97,9±8,4
S622 Co-Nuodex	5,6±1,0	68,2±10,0
7700-88WS Mn I	5,3±0,8	96,8±9,0



Obrázek 9 - závislost napětí na prodloužení

3.4 Stanovení barevnosti

Pro měření barevnosti byly použity nátěry z měření tvrdosti. Ze stejného důvodu jako ve 3.2 Stanovení tvrdosti byly vyřazeny nátěry 850U při koncentraci 0,001 hm. % a TI870 při koncentraci 0,003 hm. %. Výsledky byly porovnány s daty komerčně dostupného sikativu na bázi kobaltu Co-Nuodex z literatury.^[26] Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 6. Obecně bylo žloutnutí a zelenání nátěrů s komplexem Mn I velmi nízké. Hodnota rozdílu světlosti nátěru dL^* nebyla přidána, protože chyba měření přesahovala stanovený rozdíl.

Zelenání nátěrů bylo obzvláště nízké, kdy naměřené hodnoty byly ve všech případech pod hranicí $-1 da^*$ pro komplex Mn I, pro Co-Nuodex byly hodnoty o něco horší, avšak zelenání nátěrů stále nebylo nijak výrazné. Za zmínku stojí míra zelenání v nátěrech S471 a S622 při použití komplexu Mn I, kdy hodnoty zelenání nepřesahovaly $-0,3 da^*$.

Žloutnutí nátěrů bylo stále pro komplex Mn I velmi příznivé, zvláště v některých případech při porovnání s Co-Nuodex. V případě alkydu S471 bylo žloutnutí při použití komplexu Mn I zhruba poloviční oproti Co-Nuodex, hodnoty se pohybovaly v rozmezí $1,4 - 1,7 db^*$. U alkydu S622 byly hodnoty žloutnutí srovnatelné s Co-Nuodex, rozpětí hodnot zde bylo ale širší a hodnoty se pohybovaly v rozmezí $1,3 - 2,7 db^*$. V alkydu 850U byl rozdíl hodnot žloutnutí zvláště velký, kde se hodnoty žloutnutí u Mn I pohybovaly v rozmezí $1,4 - 2,9 db^*$, zatímco u Co-Nuodex byly v rozmezí $9,8 - 19,3 db^*$. V průměru tak bylo zažloutnutí zhruba sedminové u komplexu Mn I. Pro alkyd 7700-88WS byly hodnoty žloutnutí opět velmi nízké, hodnoty pro komplex Mn I v rozmezí $1,1 - 1,7 db^*$, zatímco u Co-Nuodex byly zhruba čtyřnásobné s hodnotami v rozmezí $4,6 - 6,4 db^*$. Alkyd TI870 žloutnul při použití komplexu Mn I nejvíce, hodnoty byly však i tak v rozpětí $2,3 - 3,2 db^*$, u Co-Nuodex byly hodnoty opět zhruba čtyřnásobné s rozpětím $9,5 - 14,2 db^*$.

Změna zabarvení tak byla u komplexu Mn I jednoznačně a výrazně nižší než u Co-Nuodex, komplex Mn I tak eliminuje problém s barevnou změnou při použití běžných manganatých primárních sikativů, jak bylo zmíněno v 1.2.1.2 Sikativy na bázi manganu.

Tabulka 6 - barevnost

alkyd/komplex	c [hm. %]	da*	db*
S471 Mn I	0,01	-0,1±0,1	1,7±0,1
	0,006	-0,2±0,2	1,5±0,1
	0,003	-0,2±0,1	1,6±0,2
	0,001	-0,3±0,2	1,4±0,2
S471 Co-Nuodex	0,1	-1,2±0,1	3,7±0,2
	0,06	-1,1±0,1	2,7±0,2
	0,03	-1,2±0,2	3,1±0,3
S622 Mn I	0,01	0,1±0,3	2,8±0,2
	0,006	-0,2±0,2	2,0±0,1
	0,003	0,3±0,1	2,7±0,2
	0,001	-0,2±0,1	1,3±0,2
S622 Co-Nuodex	0,1	-0,5±0,2	2,3±0,2
	0,06	-0,5±0,2	2,5±0,3
	0,03	-0,4±0,2	1,5±0,2
850U Mn I	0,01	-0,7±0,1	2,0±0,2
	0,006	-0,2±0,2	2,9±0,1
	0,003	-0,5±0,2	1,4±0,2
850U Co-Nuodex	0,1	-0,9±0,3	19,3±0,9
	0,06	-0,4±0,2	15,5±0,3
	0,03	-0,3±0,3	9,8±0,7
7700-88WS Mn I	0,01	-0,9±0,3	1,6±0,2
	0,006	-0,5±0,2	1,7±0,1
	0,003	-0,6±0,2	1,2±0,2
	0,001	-0,8±0,2	1,1±0,1
7700-88WS Co-Nuodex	0,1	-2,2±0,4	6,4±0,6
	0,06	-1,8±0,1	5,9±0,4
	0,03	-1,6±0,2	4,6±0,2
TI870 Mn I	0,01	-0,4±0,4	3,2±0,4
	0,006	-0,6±0,4	2,5±0,2
	0,001	-0,4±0,2	2,3±0,2
TI870 Co-Nuodex	0,1	-2,1±0,2	14,2±0,5
	0,06	-1,8±0,1	12,8±0,6
	0,03	-1,5±0,2	9,5±0,3

3.5 Stanovení chemické odolnosti

Chemická odolnost byla stanovována na všech alkydech na nátěrech připravených pro měření relativní tvrdosti. Pro stanovení chemické odolnosti nebyla dostupná srovnávací data sikativu Co-Nuodex. Tak jako ve 3.2 Stanovení relativní tvrdosti, nátěry TI870 o koncentraci 0,003 hm. % a 850U o koncentraci 0,001 hm. % nebyly použitelné. Z Tabulky 7 vyplývá, že alkydy s vysokým obsahem sušiny měly nejvyšší odolnost vůči rozpouštědlům, zvláště pak TI870 při koncentraci 0,001 hm. %, kde nátěr odolával methylethylketonu až 179 s u jiných koncentrací se pohybovala mezi 77 – 123 s. V případě alkydu 7700-88WS pak nátěr odolával v rozmezí 93 – 111 s. Nejhorší chemická odolnost byla u uretanizovaného alkydu 850 U, kde při žádné koncentraci chemická odolnost nepřesáhla nultý stupeň a nátěr odolával mezi 28 a 47 s. U rozpouštědlových alkydů S471 a S622 byla dobrá chemická odolnost, kde v obou případech s výjimkou koncentrace 0,01 hm. % dosahovala pátého stupně. U alkydu S471 se odolnost pohybovala mezi 43 a 83 s a u alkydu 622 mezi 45 a 69 s, výsledky obou byly zhruba srovnatelné až na koncentraci 0,001 hm. % u alkydu S471, kdy nátěr odolával 83 s oproti 55 – 57 s v případě stejné koncentrace u S622.

Tabulka 7 - chemická odolnost

alkyd	c [hm. %]	1. t [s]	2. t [s]	stupeň odolnosti
S471	0,01	43	52	3
	0,006	62	66	5
	0,003	50	55	5
	0,001	83	83	5
S622	0,01	45	55	3
	0,006	60	69	5
	0,003	51	54	5
	0,001	55	57	5
850U	0,01	38	40	0
	0,006	39	47	0
	0,003	28	31	0
7700-88WS	0,01	97	100	5
	0,006	102	108	5
	0,003	93	99	5
	0,001	99	111	5
TI870	0,01	117	123	5
	0,006	77	80	5
	0,001	170	179	5

ZÁVĚR

Byly provedeny zkoušky zasychání, relativní tvrdosti, pevnosti v tahu, barevnosti a chemické odolnosti s využitím vybraných manganatých komplexů a alkydů. Výsledky byly porovnány s relevantními daty pro komerční kobaltnatý sikativ Co-Nuodex. Manganaté komplexy urychlovaly zasychání alkydů více, než Co-Nuodex a to při koncentracích o více než jeden řád nižších. Relativní tvrdost byla při použitých koncentracích u manganatých komplexů nižší, alkydy střední olejové délky dosahovaly podobných hodnot, s rostoucí olejovou délkou však tvrdost klesala. Nátěry s manganatými komplexy byly oproti Co-Nuodex při pevnosti v tahu houževnatější a měly vyšší prodloužení při přetržení. Barevnost nátěrů s manganatými komplexy byla velmi nízká a to i ve srovnání s Co-Nuodex, který má na barevnost malý vliv. Barvení nátěrů je častý problém náhrad kobaltnatých sikativů. Pro tyto důvody mají studované manganaté komplexy potenciál budoucího průmyslového uplatnění. Pro další testování je vhodné rozmezí koncentrací mezi 0,01 – 0,003 hm. % kovu v sušině.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MLEZIVA, Josef. *Polymer – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. 172-173 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [2] SOUCEK, M. D.; KHATTAB, Tawfik; WU, Jinping. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73.4: 435-454.
- [3] ERICH, S. J.; VAN DER VEN, L. G.; HUININK, H. P.; PEL L.; KOPINGA, K. Curing processes in solvent-borne alkyd coatings with different drier combinations. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(15): 8166-8170.
- [4] JONES, Frank N. Alkyd Resins, *Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2016, 4(2): 429-444.
- [5] CIULLO, P. A. *Industrial Minerals and Their Uses – A Handbook and Formulary*. Westwood, New Jersey: Noyes Publication. 112-114 s. ISBN 0-8155-1408-5.
- [6] EDENS, Martha R.; LOCHARY, J. Fred. Alkyd Resins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: John Weinheim: John Wiley & Sons, 2004, 5(2): 147-169.
- [7] MEIER, Michael A. R.; METZGER, Jürgen O.; SCHUBERT, Ulrich S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36: 1788-1802
- [8] WICKS, Zeno W. Drying Oils, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Weinheim: John Weinheim: John Wiley & Sons, 2004, 5(9): 142-155.
- [9] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 73.4: 274-282.
- [10] HADZICH, Antonella; GROSS, G. Alexander; LEIMBACH, Martin; ISPAS, Adriana; BUND, Andreas; FLORES, Santiago. Effects of polyalcohols on the anticorrosive behaviour of alkyd coatings prepared with drying oils. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 145.
- [11] YIN, Xiaocong; DUAN, Hongdong; WANG, Xiangjian; SUN, Liang; SUN, Wenjun; QI, Huimin; MA, Lina. An investigation on synthesis of alkyd resin with sorbitol. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(3): 674-678.

- [12] SALATA, Ryan R.; PELLEGRENE, Brittany; SOUCEK, Mark D. Synthesis and properties of a high solids triethoxysilane-modified alkyd coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2019, 133: 340-349.
- [13] GÜNDÜZ, Güngör. *Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings - Traditional and Evolving Technologies*. Lancaster, Pennsylvania: DEStech Publications, 2015. 91-134 s. ISBN 978-1-60595-066-2.
- [14] HEITKAMP, Al; PELLOWE, Don. Alkyd and Polyesters, *Paint and Coating Testing Manual*. Philadelphia, Pennsylvania: ASTM International, 1995, 15: 53-59.
- [15] VINCENT, Louis D. *Protective Coating User's Handbook*. Houston, Texas: NACE International, 2010. 21-28 s. 978-1-57590-239-5.
- [16] OUYANG, Siming; LIN, Zecheng; CAO, Linyang; DING, Yongbo; SHEN, Liang. Preparation of excellent-water-resistance water-borne alkyd/acrylic hybrid coatings with varied maleic anhydride content. *Progress in Organic Coatings*. 2021, 161.
- [17] OYMAN, Z Okan; MING, W; VAN DER LINDE, R. Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Progress in Organic Coatings*. 2003, 48(1): 80-91.
- [18] WOLD, Chad R.; SOUCEK, Mark D. Mixed Metal Oxide Inorganic/Organic Coating. *Journal of Coatings Technology*. 1998, 70: 43-51.
- [19] VAN GORKUM, Remy; BOUWMAN, Elisabeth. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, 249(17-18): 1709-1728.
- [20] OBREGÓN, Daniel; HADZICH, Antonella; BELLATIN, Luciano; FLORES, Santiago. Microwave-assisted synthesis of alkyd resins using response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2023, 182.
- [21] SAILER, Robert A.; SOUCEK, Mark D. Investigation of cobalt drier retardation. *European Polymer Journal*. 2000, 36(4): 803-811.
- [22] GEZICI-KOC, Özlem; THOMAS, Charlotte A. A. M.; MICHEL, Marc-Edouard B.; ERICH, Sebastiaan J. F.; HUININK, Hendrik P.; FLAPPER, Jitte; DUIVENVOORDE, Francis L.; VAN DER VEN, Leendert G. J.; ADAN, Olaf C. G.

In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe-based catalysts as cobalt alternatives. *Materials Today Communications*. 2019, 7, 22-31.

[23] FOLTÝN, Tomáš; MATUŠKOVÁ, Eliška; RUBEŠ, David; VINKLÁREK, Jaromír; LITECKÁ, Miroslava; KREJČOVÁ, Anna; HONZÍČEK, Jan. Oligomeric oxidovanadium(IV) phosphates as a promising alternative to cobalt-based driers and accelerators. *Progress in Organic Coatings*. 2024, 192.

[24] *Pendulum Hardness Test* [online], [cit. 2024-6-25], dostupné z: <https://www.byk-instruments.com/en/t/knowledge/pendulum-hardness>

[25] *What is CIELAB?* [online], 2024 [cit. 2024-6-25], dostupné z: <https://www.datacolor.com/business-solutions/blog/what-is-cielab/>

[26] FOLTÝN, Tomáš. *Sikativační aktivita vanadylových komplexů s dialkylfosfáty*. Pardubice, 2023. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek. Vedoucí práce doc. Ing. Jan Honzíček, Ph.D.