

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ**

**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

**Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků**

**Antioxidační aktivita vybraných antioxidantů pro oxidačně zasychající nátěrové  
hmoty**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Autor práce:** Bc. Radek Janecký

**Vedoucí práce:** Ing. David Veselý, Ph.D.

**2017**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**Institute of chemistry and technology of macromolecular compounds**

**Department of paints and organic coatings**

**Antioxidation activity of chosen antioxidants for organic painting coats**

**MASTER THESIS**

**Autor:** Bc. Radek Janecký

**Supervisor:** Ing. David Veselý, Ph.D.

**2017**

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 17. 5. 2017

Bc.Radek Janecký

Dříve než začneme, chtěl bych poděkovat svým rodičům za to, že mi umožnili studium na této škole a velmi mne v něm podporovali. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Davidu Veselému Ph.D. , jakožto svému vedoucímu práce, který mi byl při vypracování této práce velmi nápomocný a neváhal mi v případě problému poradit a navrhnout rozumné řešení.

## **Anotace**

V této diplomové práci byl zkoumán vliv vybraných antioxidantů na stabilitu alkydové pryskyřice na bázi sojového oleje CHSK-ALKYD S622-W65 s přídavkem kobaltnatého sikativu. Ukazatelem stability nátěrové hmoty byla změna viskozity, která byla měřena na rotačním viskozimetru každých 14 dní, po dobu 148 dní. Dále byla stanovována povrchová tvrdost nátěrového filmu pomocí kyvadla persoz a doba zasychání nátěrového filmu.

## **Klíčová slova:**

- Autooxidace
- Antioxidanty
- Přírodní antioxidanty
- Oxidační mechanismus
- Inhibovaná oxidace
- Sikativy

## **Anotation**

In this dissertation work were studied choosen antioxidants with alkyd resin based on soybean oil CHSK-ALKYD S622-W65 with addition of cobalt drier. Indicator of effectivity was differents of viscosity between samples, which were measured every 14 days, lenght of experiment took 148 days. Next measurment metods was measuring of surface hardness via pendulum persoz and measuring of time, needed for alkyd resins to dry.

## **Keywords**

- Autooxidation
- Antioxidants
- Natural antioxidants
- Oxidation mechanism
- Inhibited oxidation
- Driers

## **Seznam použitých zkratek**

TH - Thymol

SE - Sesamol

KK – Kyselina kávová

KA – Kyselina askorbová

KS – Kyselina skořicová

MEKO - methylethylketoxim

hm – hmotnost

vz – vzorek

hod – hodina

min – minuta

obr – obrázek

## Seznam obrázků

Obrázek 1 Schéma rozpadu hydroperoxidů [1] .....	14
Obrázek 2 Schéma přeměny hydroperoxidu [1] .....	15
Obrázek 3 Schéma přeměny radikálu ROO· [1] .....	15
Obrázek 4 Kyselina 2-ethylhexanová [2] .....	18
Obrázek 5 Schéma autooxidace [2] .....	19
Obrázek 6 Obecné schéma glyceridů [2] .....	20
Obrázek 7 Vzorec glycerolu a pentaerythritolu [2] .....	21
Obrázek 8 Schéma jednostupňové výroby alkydů [3] .....	23
Obrázek 9 Schéma dvoustupňové výroby alkydů [3] .....	24
Obrázek 10 Methylethylketoxim [2] .....	27
Obrázek 11 Thymol [17] .....	28
Obrázek 12 Sesamol [18] .....	29
Obrázek 13 Kyselina kávová [11] .....	29
Obrázek 14 Kyselina askorbová (vitamín C) [26] .....	30
Obrázek 15 Kyselina skořicová [32] .....	30
Obrázek 16 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikativu a 0,05 % antioxidantu .....	40
Obrázek 17 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikativu a 0,1 % antioxidantu .....	43
Obrázek 18 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikativu a 0,15 % antioxidantu .....	46
Obrázek 19 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikativu a 0,2 % antioxidantu .....	48
Obrázek 20 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu .....	50
Obrázek 21 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,1 % antioxidantu .....	53
Obrázek 22 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,15 % antioxidantu .....	55
Obrázek 23 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu .....	57



## Seznam tabulek

Tabulka 1 Olejová délka alkydů [2] .....	22
Tabulka 2 Charakteristika alkydu S622W65 .....	31
Tabulka 3 Tabulka pro stanovení sušiny alkydu .....	35
Tabulka 4 Stanovení doby zasychání modelových nátěrů.....	36
Tabulka 5 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,05 % antioxidantu .....	39
Tabulka 6 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,1 % antioxidantu .....	42
Tabulka 7 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,15 % antioxidantu .....	44
Tabulka 8 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,2 % antioxidantu .....	47
Tabulka 9 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,05 % antioxidantu .....	50
Tabulka 10 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,1 % antioxidantu .....	52
Tabulka 11 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,15 % antioxidantu .....	54
Tabulka 12 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,2 % antioxidantu .....	56

# Obsah

Úvod .....	12
1. Teoretická část .....	13
1.1 Mechanismus oxidace .....	13
1.2 Elementární reakce oxidačního mechanismu.....	16
1.3 Sikativy .....	17
1.3.1 Peroxidy a hydroperoxidy.....	17
1.3.2 Organické soli vícemocných kovů.....	17
1.4 Zasychání olejů vlivem autooxidace.....	19
1.5 Rostlinné oleje.....	20
1.6 Alkydové pryskyřice .....	21
1.6.1 Výroba alkydových pryskyřic.....	23
1.7 Tvorba škrálopu .....	25
1.8 Mechanismus inhibované oxidace .....	25
1.9 Antioxidanty.....	26
1.9.1 Methylethylketoxim.....	27
1.9.2 Přírodní antioxidanty .....	28
2 Experimentální část .....	31
2.1 Použité chemikálie .....	31
2.2 Použité zařízení a přístroje.....	31
2.3 Stanovení sušiny alkydu.....	31
2.4 Příprava modelových roztoků .....	32
2.5 Stanovení doby zasychání.....	32
2.6 Měření povrchové tvrdosti kyvadlem Persoz.....	33
2.7 Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru.....	34
2.8 Měření tloušťky filmu .....	35
3 Výsledky a diskuse .....	35

3.1	Stanovení sušiny alkydové pryskyřice .....	35
3.2	Stanovení tloušťky nátěrového filmu.....	35
3.3	Stanovení doby zasychání nátěrového filmu .....	36
3.4	Měření povrchové tvrdosti na kyvadle Persoz .....	38
3.4.1	Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,05 % antioxidantu na čase .....	38
3.4.2	Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,1 % antioxidantu na čase .....	41
3.4.3	Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,15 % antioxidantu na čase .....	44
3.4.4	Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,2 % antioxidantu na čase .....	46
3.4.5	Vliv koncentrace přídatku na povrchovou tvrdost nátěrového filmu .....	49
3.5	Stanovení stability na rotačním viskozimetru .....	49
3.5.1	Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu.....	49
	Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,1 % antioxidantu.....	52
3.5.2	Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,15 % antioxidantu.....	54
3.5.3	Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,2 % antioxidantu.....	56
3.5.4	Vliv koncentrace antioxidantu v modelových roztocích na stabilitu viskozity.....	58
4	Závěr.....	59
5	Seznam použité literatury .....	61

## Úvod

Nátěrové hmoty jsou směsí látek složené všeobecně z pojiv, plniv a aditiv, které mají celou řadu funkcí. Nejdůležitějším úkolem nátěrových hmot je ochrana materiálu před okolním prostředím, do kterého se nátěr aplikuje [1]. Jedná se hlavně o antikorozi ochranu, která zabraňuje degradaci materiálu. Dále nátěry plní funkcí krycí a v neposlední řadě také estetickou funkci [2]. Jedním z druhů nátěrových hmot jsou oxidačně zasychající nátěry, které jak z názvu napovídá využívají k zesíťovacímu, procesu, a tedy i zasychání oxidační mechanismus, tím pádem zasychají v přítomnosti kyslíku. Nevýhoda těchto pojiv na bázi modifikovaných olejů je ovšem v tom, že zesíťovací proces probíhá při libovolné koncentraci kyslíku, to znamená, že pojivová složka může i při skladování reagovat s kyslíkem obsaženým spolu s nátěrovou hmotou v obalu a dochází tak ke tvorbě krusty, tzv. škráloupu [1]. Jednou z příčin tvorby škráloupu je aditivum běžně přidávané do oxidačně zasychajících nátěrů tzv. sikativ neboli sušidlo, který urychluje rozpad hydroperoxidu za vzniku radikálu, což vede k samotnému zesíťování pojivové složky a tím pádem dochází k zasychání nátěrové hmoty [2]. Sikativ je ovšem látka nepostradatelná u oxidačně zasychajících nátěrových hmot, neboť bez sikativu by nátěrové hmoty zasychaly výrazně pomaleji, neboť samovolný rozpad hydroperoxidu není dostatečně rychlý [3]. Řešením tohoto problému je použití antioxidantu, což je látka, která reaguje s radikálem vznikajícím při rozpadu hydroperoxidu, přičemž vzniká radikálová částice antioxidantu, která ovšem dále nereaguje a nedochází tak k zesíťovacímu procesu. Antioxidant je tedy složka s vyšší reaktivitou než pojivová složka, tím pádem s kyslíkem reaguje přednostněji antioxidant, po vyčerpání antioxidantu reaguje s kyslíkem opět pojivo. Klíčová je tedy koncentrace antioxidantu, která zaručuje, že antioxidant zreaguje s kyslíkem obsaženým v nádobě, ale nebude ovlivňovat zasychání nátěrového filmu po otevření obalu a aplikaci nátěru [4]. Dříve byl běžně používaným antioxidantem methylethylketoxim, který je ovšem zdravotně závadný. Je tedy žádoucí nalézt takový antioxidant, který by byl zdravotně nezávadný a zároveň alespoň stejně účinný. Možným řešením jsou přírodní antioxidanty, které se vyskytují hojně v přírodě a které navíc pomohou snížit náklady na výrobu, neboť jak již bylo řečeno, vyskytují se hojně v přírodě, a tak není třeba je synteticky připravovat [5].

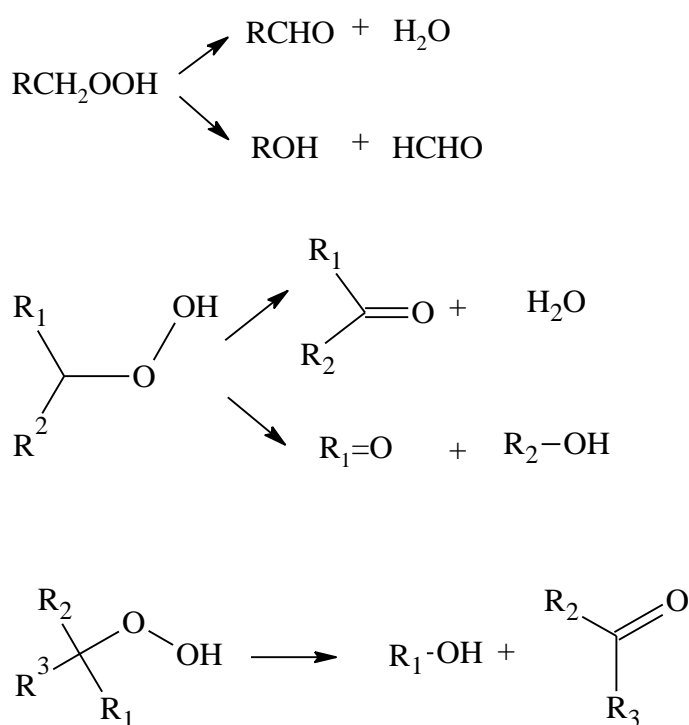
# 1. Teoretická část

## 1.1 Mechanismus oxidace

Pro vysvětlení oxidačních přeměn vznikajících působením kyslíku byla s úspěchem aplikována teorie radikálových řetězových reakcí. Zákonitosti nalezené při studiu exaktně definovaných modelových systémů umožňují sledovat přeměny komplikovanějších systémů, zvláště technických směsí, pro něž mají získané znalosti mimořádný význam. Komplexnost reakce a obtížnost interpretace výsledků je příčinou některých teoreticky dosud neúplně objasněných problémů. Zvláště obtížné je studium reakcí, jejichž průběh je ovlivněn více faktory [1]. Nutným předpokladem pro studium mechanismů a kinetiky oxidace jsou vhodné analytické metody, umožňující postihnout vliv jemných rozdílů reakčních podmínek na jednotlivé elementární procesy. Většina kinetických údajů je založena na sledování spotřeby kyslíku nebo vzniku primárních produktů obsahujících aktivní kyslík. V průběhu reakce jsou patrné tři odlišné fáze: iniciace, propagace a terminace [3]. Celkový průběh je závislý na charakteru substrátu a reakčních podmínkách, které zvláště výrazně ovlivňují iniciační stádium reakce. Počáteční fáze oxidace jsou uspokojivě vysvětleny hydroperoxidovou teorií, na jejíž formulaci mají zásluhy především Criegee, Farmer, Hock a Rieche [3]. Oxidační mechanismy byly vypracovány většinou při studiu nenasycených sloučenin. Základem teorie je jednoznačně prokázaný vznik hydroperoxidů, jako primárních reakčních produktů při autooxidacích. Hydroperoxidické sloučeniny jsou proto obecně přítomny jako nečistota ve všech organických látkách, které přicházejí do styku s kyslíkem [6]. V počátečních fázích oxidace se tvoří hydroperoxydy v množství odpovídajícím množství pohlcenému kyslíku [7]. Podle přesných analytických studií však obsahují celkově stanovené peroxysloučeniny vedle hydroperoxidů ještě velmi malé množství blíže neidentifikovaných, patrně cyklických peroxidů [8]. Rychlost vzniku hydroperoxidů je funkcí podmínek při oxidaci (teploty, přítomnosti iniciačních nebo inhibičních systémů) a chemické povahy substrátu. Rychlost jejich tvorby prochází maximem, protože se postupně uplatňují sekundární reakce, spojené s rozkladem hydroperoxidů [9].

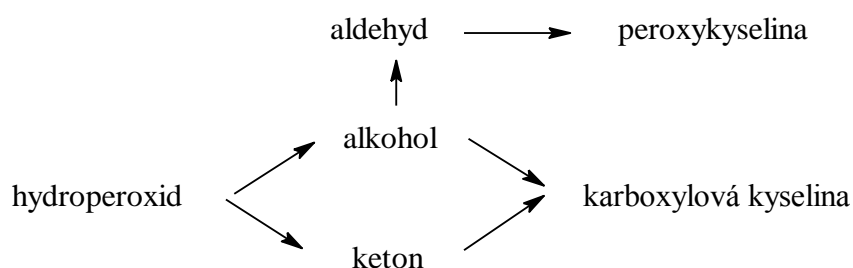
Aktivace vazby C – H, na niž se tvoří hydroperoxid, je závislá na povaze dalších substituentů přítomných na témže uhlíku. Vazebná energie substituované vazby C – H je menší, než u vazby nesubstituované [1]. Zvláště účinná je substituce fenylem, vinylskupinou a skupinou obsahující vazbu karbonylovou nebo etherickou. V přítomnosti některých substituentů se stabilizuje uhlíkatý radikál vzniklý odštěpením aktivovaného vodíku resonancí. Snadnost peroxidace je výslednicí různých vlivů struktury. Například lehce se tvoří terciární hydroperoxydy a jsou poměrně stabilní. Sérií dalších radikálových, někdy i iontových reakcí se postupně vytvářejí z peroxysloučenin sekundární reakční produkty, relativně mnohem stabilnější. Rychlost jejich vzniku je ovlivněna teplotou a přítomností katalytických systémů a je zpočátku úměrná koncentraci přítomných hydroperoxidů [3].

Sekundární reakční produkty obsahují hydroxylové, karbonylové, karboxylové, nebo epoxidové funkční skupiny. Složení sekundárních produktů a poloha funkční skupiny jsou ovlivněny strukturou oxidované látky, respektive původně vzniklého hydroperoxidu. Primární a sekundární hydroperoxydy se mohou změnit při zachování původního uhlovodíkového skeletu nebo za současného štěpení vazby C – C. U terciárních hydroperoxidů dochází pouze ke štěpení uhlíkatého řetězce. Přeměny znázorňuje níže obecné schéma na obr. 1 [6].



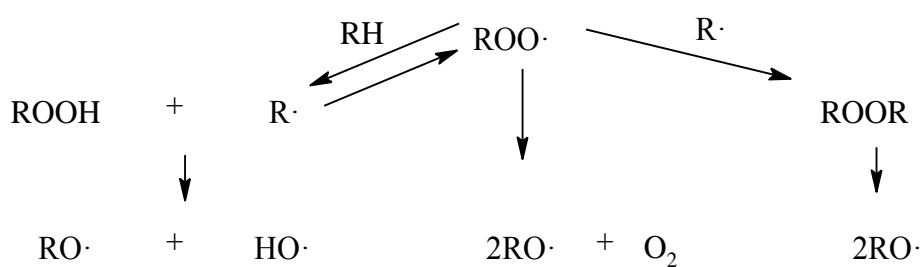
Obrázek 1 Schéma rozpadu hydroperoxidů [1]

Část sekundárních reakčních produktů se tvoří bezprostředně rozpadem hydroperoxidů, eventuálně některými jinými reakcemi, kterých se účastní peroxysloučeniny isomerací, nebo další oxidací aktivovaných molekul [1]. Tím vzniká pestrá směs sloučenin, z nichž některé jsou polyfunkční. Modelovými reakcemi bylo zjištěno, že se alkoholy tvoří přímo z hydroperoxidů, ketony mohou vznikat alternativně přímo z peroxysloučeniny nebo oxidací alkoholů. Tvorba karboxylových kyselin je zcela spojena s dalšími přeměnami sekundárních produktů oxidace a dochází k ní často až po rozštěpení vazby C – C. Přeměny lze znázornit na následujícím schématu na obr. 2 [7].



Obrázek 2 Schéma přeměny hydroperoxidu [1]

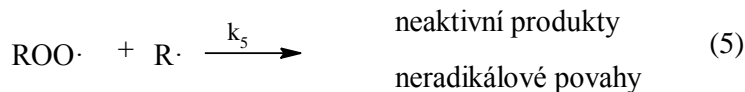
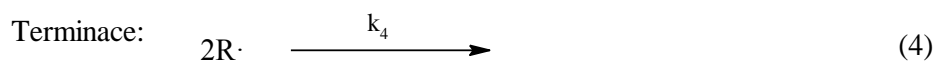
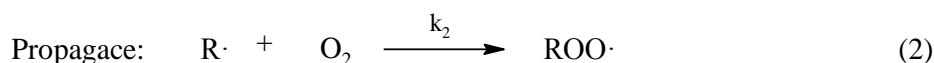
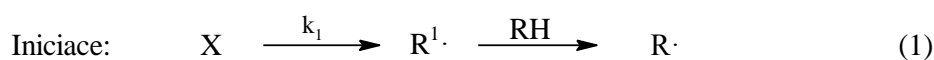
Úplný mechanismus autooxidace lze sestavit po identifikaci všech reakčních produktů a na základě znalostí dalších přeměn sekundárních produktů [1]. Při formulaci jsou používány analogie s modelovými reakcemi, nelze se však úplně vyhnout zařazení některých hypotetických reakcí. Po velmi podrobné studii oxidace parafinických uhlovodíků byl sestaven model mechanismu tvorby sekundárních reakčních produktů, v němž jsou zařazeny přeměny radikálu  $\text{ROO}\cdot$ , vedoucí k radikálu  $\text{RO}\cdot$ . Schéma přeměny je uvedeno níže na obr. 3 [7,8].



Obrázek 3 Schéma přeměny radikálu  $\text{ROO}\cdot$  [1]

## 1.2 Elementární reakce oxidačního mechanismu

Schéma oxidačního mechanismu je platné pro sloučeniny s nasyceným i nenasyceným uhlovodíkovým řetězcem, který může obsahovat funkční skupiny nebo heteroatomy. Autooxidace je radikálová řetězová reakce, jejichž průběh je velmi citlivě ovlivněn přítomností i stopových množství látek, interferujících s některou reakcí elementárního mechanismu. Představy o struktuře a přeměnách radikálových přechodných zplodin byly vytvořeny kritickým rozbořem znalostí o složení primárních i sekundárních reakčních produktů, interpretací výsledků kinetických studií a teoretických znalostí chemie radikálů a reaktivity organických sloučenin. [1] Autooxidační řetězové reakce probíhají v kapalně nebo tuhé fázi za regenerace přenašeče reakce a jejich kinetiku je možno zpracovat metodou ustáleného stavu. Základní schéma autooxidačního mechanismu je vyjádřeno rovnicemi (1-6). Kde RH je oxidovaný radikál s uhlovodíkovým zbytkem a reaktivním vodíkovým atomem a X je látka rozpadající se za vzniku volných radikálů [8].



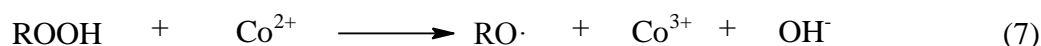


## 1.3 Sikativy

Sikativy jsou aditiva, která se přidávají do oxidačně zasychajících nátěrových hmot za účelem urychlení zasychání [2]. Nejčastěji používanými sikativy jsou soli kovů s organickými kyselinami o délce minimálně C<sub>6</sub>. Používají se ve formě roztoků v aromatických nebo alifatických rozpouštědlech [3]. Sikativy lze rozdělit do dvou skupin, první skupinou jsou přírodní sikativy, které obsahují vázaný kovový komplex, nebo jsou snadno oxidovány za vzniku radikálů. K této skupině patří například chlorofyl, hemin a hemoglobin [4]. Syntetické sikativy lze dělit do následujících skupin: peroxidy, hydroperoxidy a organické soli vícemocných kovů [5].

### 1.3.1 Peroxidy a hydroperoxidy

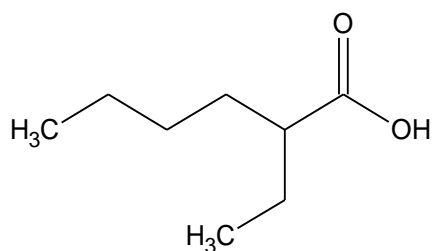
Organické peroxidy, hydroperoxidy ale i anorganické peroxidy urychlují autooxidaci za stejných podmínek, jako výše zmíněné radikály. Podmínkou je tedy opět rozpustnost v olejích, nebo organických rozpouštědlech [2]. Navíc musí být dostatečně nestabilní a musí se rozpadat na radikály za nízkých teplot. Rozpad může být urychlen určitými kovovými mýdly (solemi). Při katalýze rozpadu peroxidů jsou možné dvě reakce (7) a (8). O tom která reakce nastává rozhoduje mocenství kovu [4].



### 1.3.2 Organické soli vícemocných kovů

Soli organických kyselin s vícemocnými kovy náleží již dlouho k nejdůležitějším sikativům. Jedná se zde o takové soli, které jsou dobře rozpustné jak v olejích, tak v alifatických rozpouštědlech [2]. Z velkého množství vícemocných kovů, které urychlují autooxidaci se nejvíce uplatnili kobalt, olovo a mangan [3]. Některé další kovy jako měď, nikl, zinek, železo a vanad také podporují oxidaci, ale jejich význam je menší [4]. Kromě výše uvedených kovů existují kovy, které samy o sobě nemají sikativační účinky, avšak v kombinaci s jinými kovy zvyšují aktivitu až několikanásobně, jako příklad lze uvést soli zirkonu [2,3].

Mimo kovových komponent je také důležitý organický zbytek kyseliny. Organická kyselina musí mít takové vlastnosti, aby na ní bylo vázáno co nejvíce kovu, ale zároveň nebyla omezena její rozpustnost [2]. Mezi jedny z nejdůležitějších kyselin používaných pro výrobu sikativů je kyselina oktoová (2 - ethylhexanová), její vzorec je uveden na následující straně na obr. 4 [4].



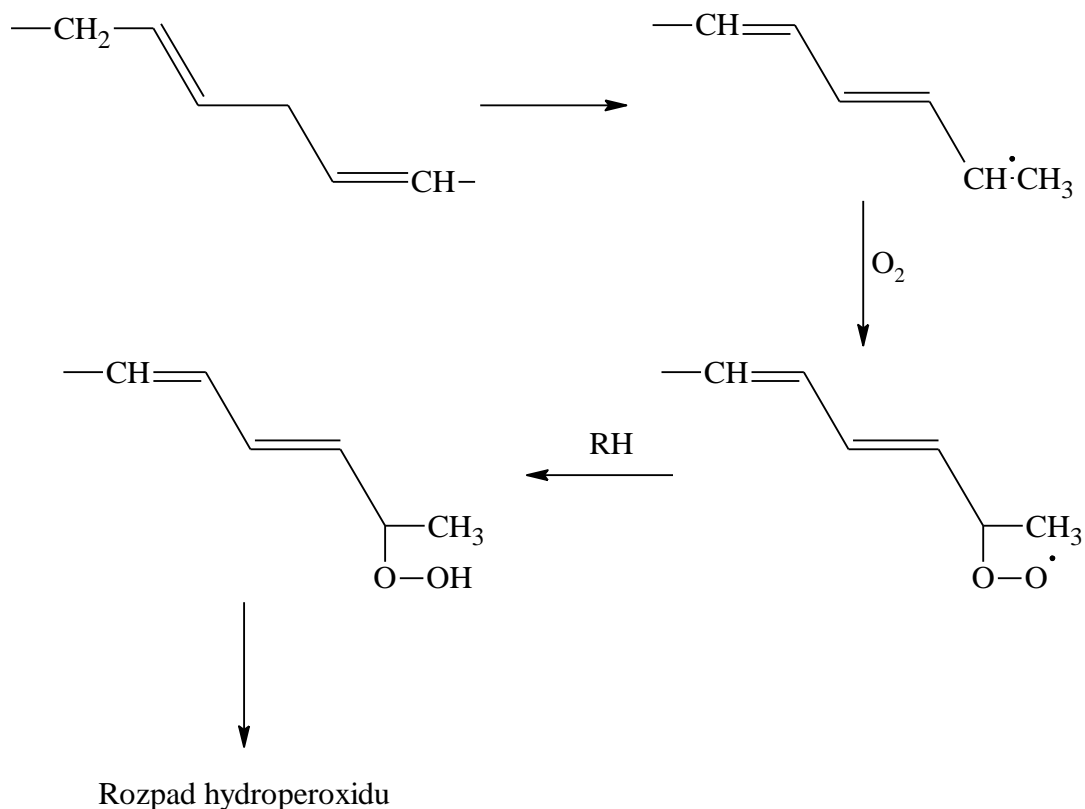
Obrázek 4 Kyselina 2-ethylhexanová [2]

Jestliže má kationt zásadní význam z hlediska účinnosti sikativu, pak druhá část molekuly sikativu tvořená organickou kyselinou předurčuje možnosti aplikace při výrobě nátěrových hmot. Mezi vlastnosti kyseliny, které rozhodují zda sikativ vyhovuje požadavkům kladeným na nátěrové hmoty patří: dobrá rozpustnost a stabilita v různých druzích pojiv a organických rozpouštědlech, přiměřená koncentrace kovu v sikativu a jeho reaktivita, nízká viskozita sikativu nebo jeho roztoku, stálost při skladování, přijatelný poměr mezi vlastnostmi a cenou [2].

Soli kyselin s řetězcem kratším jak  $C_7$  jsou rozpustné ve vodě a z toho důvodu nejsou vhodná jako sikativy. Použitelnost sikativu závisí také v neposlední řadě na jeho vlastní barvě, respektive barvivosti [2]. Z toho vyplývá, že například sloučeniny železa a mědi by mohl být účinnější sikativy než-li kobalt nebo mangan. Tyto sloučeniny ovšem v lakařském průmyslu použít nelze z důvodu jeho silného zbarvení [3]. Úloha kovových sikativů v nátěrovém průmyslu není omezena pouze na urychlování procesu zasychání, kromě této funkce mohou sikativy ovlivnit i rovnoměrnost zasychání v celé vrstvě filmu, v takovém případě mluvíme o hloubkových sikativech, dále mohou zlepšit mechanické vlastnosti filmu a odolnost vůči vodě [4].

## 1.4 Zasychání olejů vlivem autooxidace

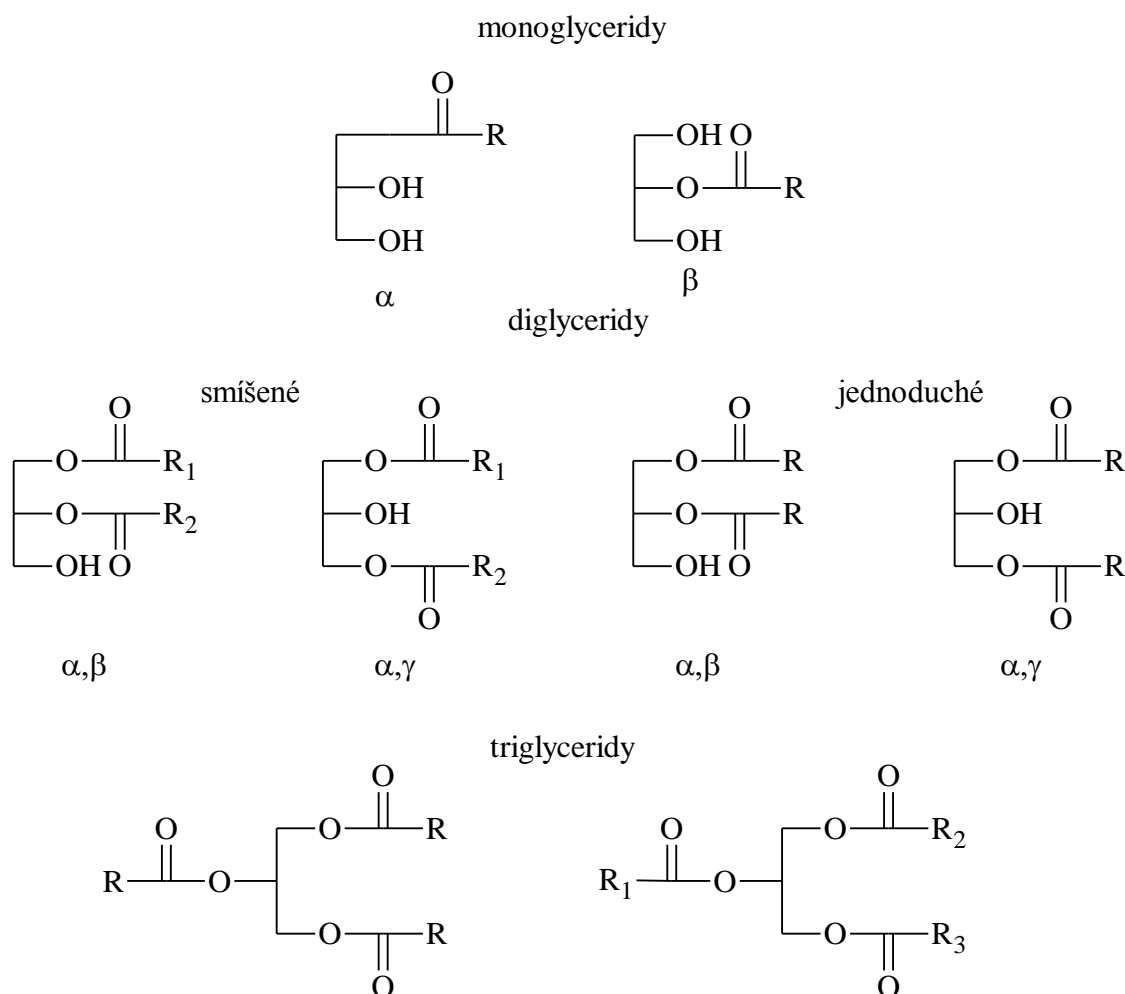
Schopnost rostlinných olejů reagovat s kyslíkem spontánně a bez přísady jiných látek se nazývá autooxidací. Vysychavé a polovysychavé oleje jsou velmi citlivé vůči kyslíku. Tato oxidace je pro nátěrové hmoty velmi výhodná, protože tímto způsobem přechází kapalný olej do pevného stavu a vytváří se pevný elastický film [2]. V lakařském průmyslu se této vlastnosti využívá ještě za pomoci látek, které přenos kyslíku urychlují za pomoci sušidel, neboli sikativů. Velké množství olejů s rozdílným složením vzbuzuje předpoklad, že je velmi nepravděpodobné, že by autooxidace probíhala jediným reakčním mechanismem. Přítomnost kyselin s hydroxylovou skupinou, kyselin s konjugovanými nebo izolovanými dvojnými vazbami, kyselin s různým množstvím dvojných vazeb v olejích, tedy látek s naprosto rozdílným chemickým složením způsobuje, že nelze předpokládat jediný definovatelný způsob autooxidace [3]. Navíc přispívá ještě skutečnost, že až dosud jen v ojedinělých případech se podařilo izolovat meziproducty autooxidace, takže teorie autooxidace je dosud závislá na hypotézách, které doposud nebyly ještě jednoznačně potvrzeny [4]. zjednodušené schéma autooxidace olejů je znázorněno na obr. 5.



Obrázek 5 Schéma autooxidace [2]

## 1.5 Rostlinné oleje

Průmyslem nátěrových hmot je vyráběna celá řada nátěrových hmot, jejichž tvorba nátěrového filmu je založena na oxypolymeračních reakcích. Rostlinné oleje jsou po chemické stránce směsí různých sloučenin, jejichž hlavní složkou jsou alifatické kyseliny s dlouhým řetězcem (mastné kyseliny) esterifikované glycerolem. Důvod použití glycerolu je následující: glycerol má 3 hydroxylové skupiny, takže může být maximálně esterifikován třemi mastnými kyselinami, v takovém případě se jedná o triglyceridy [2]. Podle polohy esterifikace můžeme rozlišovat  $\alpha$ , nebo  $\beta$ -monoglycerid. V případě navázání 2 molekul mastných kyselin se pak jedná o diglyceridy, které mohou rovněž existovat ve dvou formách, a to  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\alpha$ ,  $\gamma$ -diglycerid. V rostlinných olejích se vedle hlavního podílu triglyceridů nachází i malá část mono- a diglyceridů jako doprovodné látky. Od triglyceridů se odlišují nejen po stránce chemické, ale i po fyzikální. U triglyceridů není vhodné si představovat že jsou složeny jen z jednoho druhu mastné kyseliny. U naprosté většiny rostlinných olejů obsahují glyceridy 2 až 3 různé kyseliny, obecné schéma glyceridů je znázorněno na obr. 6 [3].



Obrázek 6 Obecné schéma glyceridů [2]

Podle obsahu dvojných vazeb lze oleje dělit do několika skupin, množství dvojných vazeb v olejích se stanovuje jodovým číslem [2]. Toto stanovení se provádí následovně: ke známému množství oleje je přidáno přesné množství odměrného roztoku jódu, zbytek nespotřebovaného jódu je pak stanoven titračně, přičemž výsledná spotřeba je dána jako rozdíl mezi původním množstvím odměrného roztoku a množstvím potřebným k titraci zbytku jódu. Tento rozdíl, a tedy spotřeba jódu je ekvivalentní k množství dvojných vazeb, obsažených v mastných kyselinách [3].

### 1.5.1.1 Vysychavé oleje

Tyto oleje mají olejové číslo vyšší než 170. V tenké vrstvě na nesavém podkladu zasychají na tvrdý film během 2 – 4 dnů. Do této skupiny patří lněný a tungový olej [2,3].

### 1.5.1.2 Polovysychavé oleje

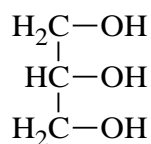
Polovysychavé oleje mají jodové číslo v rozmezí 100 – 170. V tenké vrstvě na nesavém podkladu rovněž zasychají, ale na rozdíl od vysychavých olejů zasychají podstatně déle. Jejich film je však měkčí a elastičtější. Do této skupiny patří sójový a slunečnicový olej [2,3].

### 1.5.1.3 Nevysychavé oleje

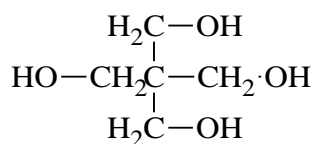
Tyto oleje mají jodové číslo menší než 100. Při zasychání nevytvářejí ani po dlouhé době pevný film. Do této skupiny patří podzemnicový, palmový, olivový a kokosový olej [2,3].

## 1.6 Alkydové pryskyřice

Název alkydová pryskyřice vznikl spojením slov Alcohol a Acid, jedná se tedy o polyestery, složené minimálně ze tří komponent, přičemž jedna má minimálně tři funkční skupiny a druhá minimálně dvě funkční skupiny. Třífunkční komponentou může být alkohol, nejčastěji glycerol, nebo pentaerytritol, viz obr. 7 [2].



glycerol



pentaerythritol

Obrázek 7 Vzorec glycerolu a pentaerythritolu [2]

Některé sloučeniny mohou být do alkydové pryskyřice zabudovány v rozličných formách. Například mastná kyselina ve formě glyceridu a epoxyester ve formě dikarboxylové kyseliny. Za členěním vhodných monokarboxylových kyselin do alkydových makromolekul se dosáhne žádoucí rozpustnosti

v aromatických i alifatických rozpouštědlech. Nejvhodnějšími látkami pro tuto úpravu jsou mastné kyseliny vysychavých, ale i nevysychavých olejů [2].

Modifikací alkydů mastnými kyselinami dosáhneme nejen dobré rozpustnosti produktů v levných rozpouštědlech, ale získáme i možnost zvětšování molekul síťováním. Molekula mastné kyseliny je tedy zodpovědná za to, že alkydové pryskyřice zasychají za pomoci kyslíku [2]. U modifikovaných alkydů je velmi důležitý obsah oleje vyjadřovaný nejčastěji jako takzvaná olejová délka. Mastné kyseliny jsou přepočítány na triglyceridy a následně vyjádřeny v procentech, rozdělení olejových délek podle obsahu oleje je znázorněno v tabulce 1 [3].

Tabulka 1 Olejová délka alkydů [2]

<b>OLEJOVÁ DÉLKA</b>	<b>OBSAH OLEJE</b>
<b>VELMI KRÁTKÉ</b>	< 40 %
<b>KRÁTKÉ</b>	40 – 50 %
<b>STŘEDNÍ</b>	50 – 60 %
<b>DLOUHÉ</b>	> 60 %

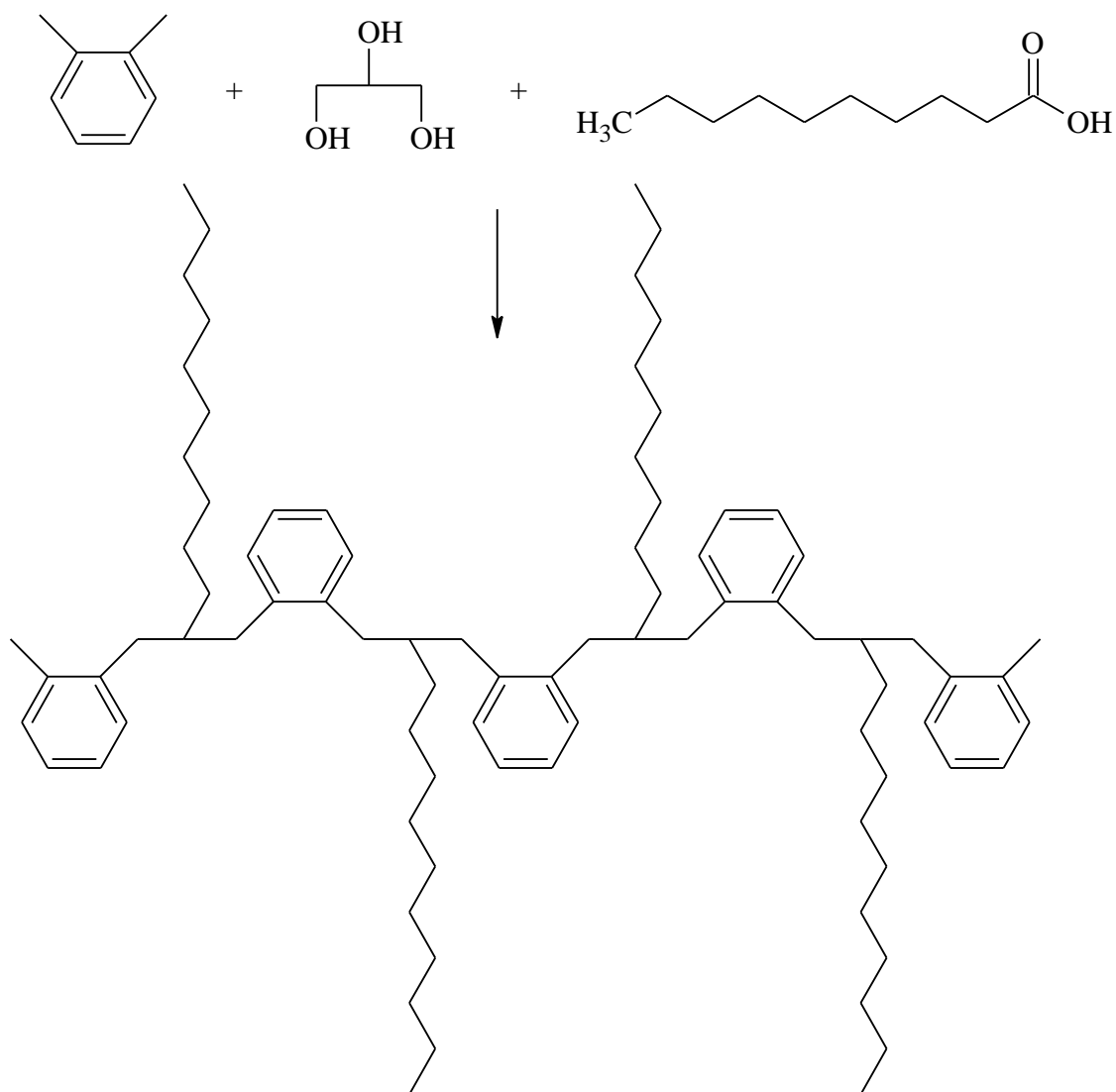
Rychlá tvorba povrchového gelu na nátěrové vrstvě při zasychání ovlivňuje nejen slévavost a lesk, ale způsobuje i pomalé zasychání v silných vrstvách. Proto je zde velmi důležitá volba sikařiva. Významné místo v alkydových nátěrových hmotách zaujímají dosud kombinace s močovinoformaldehydovými nebo melaminformaldehydovými pryskyřicemi [3].

## 1.6.1 Výroba alkydových pryskyřic

Výrobu alkydů lze charakterizovat dvěma způsoby, první způsob je jednostupňový, kdy dochází k polyesterifikaci mezi anhydridem a vícefunkčním alkoholem, poté je do směsi přidána mastná kyselina [3]. Druhým způsobem je dvoustupňová výroba, kdy je nejprve glycerol podroben reesterifikaci a následně probíhá reakce s anhydridem. Podle způsobu výroby se alkydy rozlišují svou strukturou [2].

### Jednostupňová výroba alkydových pryskyřic

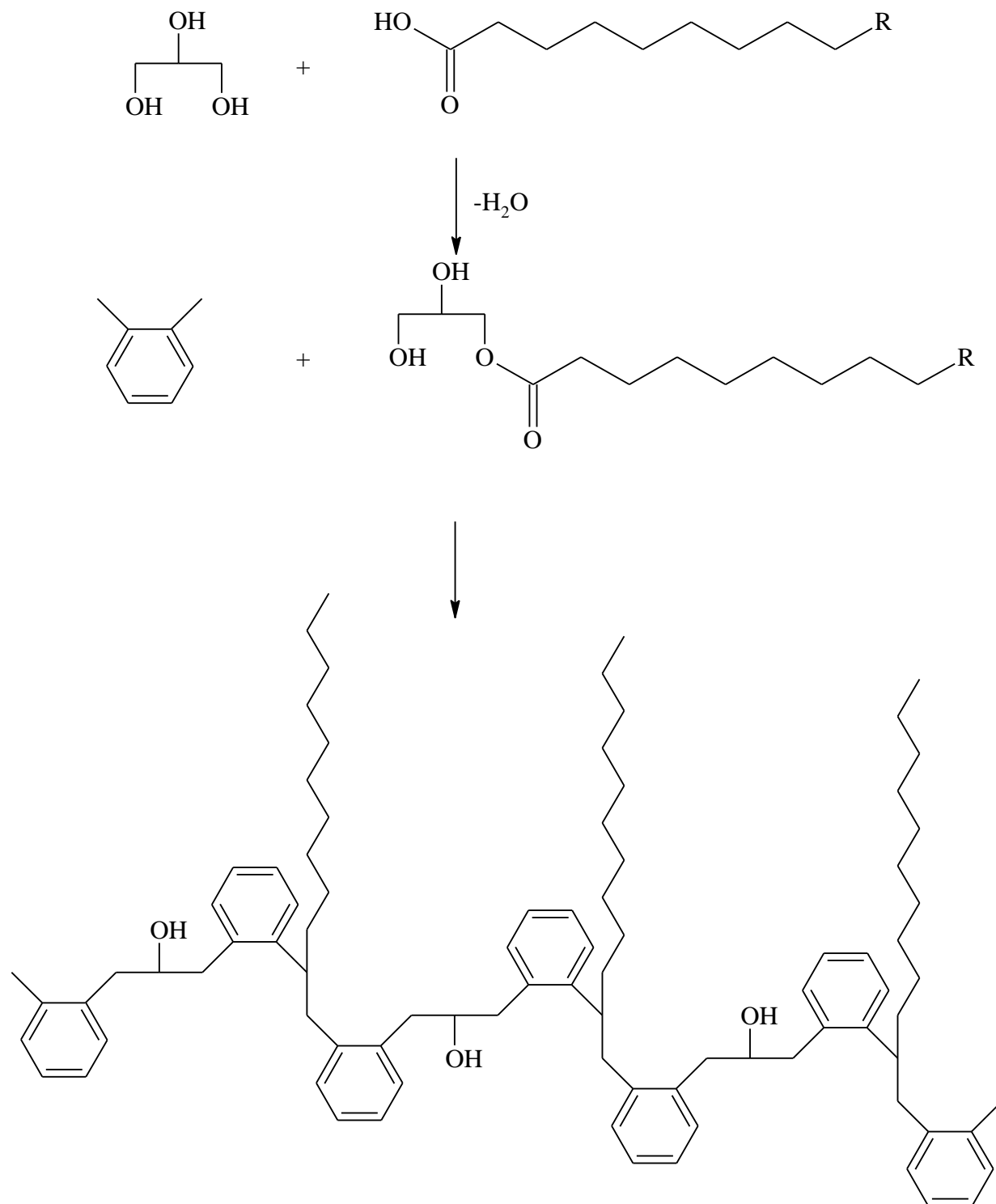
Při jednostupňové výrobě alkydových pryskyřic je do reaktoru nejprve zaveden vícefunkční alkohol a anhydrid, dochází tedy k polyesterifikaci, kdy dochází k vytvoření esterových vazeb mezi anhydridem a koncovými OH skupinami vícefunkčního alkoholu. Poté se do reaktoru zavádí mastná kyselina, která se váže na prostřední OH skupinu polyalkoholu, resp. polyesteru. Tímto způsobem vznikají alkydové pryskyřice s rozdílnou strukturou, viz obr. 8 [3].



Obrázek 8 Schéma jednostupňové výroby alkydů [3]

## Dvoustupňová výroba alkydových pryskyřic

U dvoustupňové výroby alkydových pryskyřic probíhá nejprve přeesterifikace glycerolu olejem, ve druhé fázi pak dochází ke vzniku alkydové pryskyřice přimícháním anhydridu do reakční směsi. Jak již bylo zmíněno u jednostupňové výroby, vzniká odlišná struktura alkydové pryskyřice, schéma je uvedeno na obr. 9 [3].



Obrázek 9 Schéma dvoustupňové výroby alkydů [3]



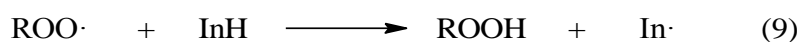
## 1.7 Tvorba škráloupu

Jak již bylo dříve zmíněno, škráloup vzniká v oxypolymeračně zasychajících nátěrových hmotách především kvůli sikativu, který urychluje štěpení hydroperoxydových vazeb za vzniku radikálu, který reaguje dále, čímž dochází k vytvoření zesíťené struktury alkydové pryskyřice a tím pádem vede k zasychání [3]. Absence sikativu z důvodu zabránění tvorbě škráloupu však nepřipadá v úvahu, neboť bez přídavku sikativu by nátěrová hmota zasychala velmi dlouho. Vhodným řešením je tedy buď zamezit styku kyslíku s pryskyřicí tím, že ve skladovací nádobě nebude přítomen žádný vzduch, nebo ekonomičtější volbou, a to vybráním vhodného antioxidantu, který zreaguje s kyslíkem obsaženým v transportní nádobě přednostněji, než alkydová pryskyřice a nedojde tak k nežádoucímu vzrůstu viskozity a tím pádem i k vytvoření škráloupu [4]. Škráloup má jednoznačně vliv jednak na dispergovatelnost nátěru, ale také na jeho filmotvorné vlastnosti [1].

## 1.8 Mechanismus inhibované oxidace

V průběhu oxidace organických látek se mohou uplatnit různé vlivy: teplo, záření, kovové nečistoty nebo třeba ozón. Tyto vlivy je třeba brát v úvahu při inhibici oxidace a výběru antioxidantu nebo složitějšího inhibičního systému. Mechanismus inhibované oxidace je studován především ve zjednodušených systémech, kde se uplatňuje pouze některý z uvedených vlivů [1].

V radikálovém řetězovém mechanismu autooxidace je za nepřítomnosti iniciátorů a inhibitorů oxidace hlavním iniciačním procesem rozklad hydroperoxidů a hlavní terminační reakcí je rekombinace radikálů  $\text{ROO}\cdot$  podle rovnice (6) uvedené na schématu autooxidačního procesu v kapitole 1.2 [1]. Důležité změny v mechanismu nastávají za přítomnosti inhibitorů, jejichž účinek interferuje především s propagační reakcí (viz. rovnice 3 v kapitole 1.2.) [6]. Účast inhibitoru oxidace  $\text{InH}$  v mechanismu autooxidace je formulována jako reakce s alkylperoxylovým radikálem  $\text{ROO}\cdot$ , při níž se podle následující rovnice (9) tvoří hydroperoxid a málo aktivní radikál  $\text{In}\cdot$  [7].



Mechanismus působení antioxidantů vyjádřený rovnicí (9), předpokládá odtržení labilního vodíku z molekuly inhibitoru v průběhu reakce. Platí především pro fenolické antioxidanty, pro aromatické aminy nebyl jednoznačně potvrzen. V reakční směsi jsou obsaženy přechodné zplodiny s charakterem radikálů  $\text{RO}\cdot$ , které mohou reagovat s antioxidantem analogicky dle reakce (10) [1].



Reaktivita vzniklého radikálu  $\text{In}\cdot$  může být velmi rozdílná [1]. Za některých okolností může reagovat podobně jako radikál  $\text{R}\cdot$  podle reakcí (11) a (12), které jsou analogické s propagačními reakcemi z rovnice (2 - 3) [9].



Reakci z rovnice (11) je možno zahrnout mezi reakce iniciační. Do série již uvedených iniciačních reakcí, obecně vyjádřených reakcí (1) patří některé další, jichž se zúčastňuje antioxidant nebo z něho vytvořený radikál  $\text{In}\cdot$  [1]. Se substrátem  $\text{RH}$  nebo od něho odvozeným hydroperoxidem  $\text{ROOH}$  mohou probíhat reakce (13) a (14) [2,6].



Reakce (13) je možná v případě, že radikál  $\text{In}\cdot$  je velmi nestálý. Zdá se, že tímto způsobem nereagují radikály odvozené od stéricky stíněných fenolů nebo sekundárních aromatických aminů. Reakce (12) je velmi nežádoucí a je možno ji obecně uvažovat pouze tehdy, je-li vazba  $\text{R} - \text{H}$  v substrátu slabá a radikály  $\text{In}\cdot$  nebo  $\text{InOO}\cdot$  velmi reaktivní [1]. Je možné, že se reakce (12) může uplatnit spíše při vyšší teplotě [9]. Antioxidant se může zúčastnit iniciačních procesů také přímou oxidací podle reakce (15) [1].



Předpokladem pro reakci (15) je snadná oxidovatelnost inhibitoru kyslíkem. Může probíhat zvláště při vyšších koncentracích antioxidantu v substrátu [1].

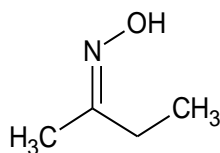
## 1.9 Antioxidanty

Oxidačně zasychající nátěrové hmoty mají sklon k vytváření pevné krusty na povrchu nátěrové hmoty. Používaná aditiva jsou lehce těkavá, po nanesení nátěrové hmoty v tenké vrstvě se odpařují a nebrání požadovanému zesíťování filmu. V průmyslu jsou jako hlavním antioxidantem používány oximy, především pak methylethylketoxim [2]. Účinky oximu spočívají ve tvorbě komplexu s kobaltnatým sikativem, čímž je redukováno specifické působení tohoto sušidla na povrchové zasychání při skladování nátěrové hmoty. Tyto komplexy jsou nestabilní a rozpadají se po nanesení laku v tenké vrstvě. Mezi

pojiva, které snadno vytvářejí škraloup patří zejména alkydové pryskřice ve svých nejrůznějších modifikacích, dále epoxyestery, modifikované rostlinné oleje a urethanové alkydy. Mechanismus tvorby škraloupu odpovídá v principu tvorbě nátěrového filmu. Ze sikativů pro tvorbu škraloupů má mimořádnou účinnost sikativ na bázi kobaltu. Tvorba nátěrového filmu a tedy i tvorba škraloupů probíhá autooxidačními reakcemi. Tento pochod je velmi složitý, vzhledem k velmi rozdílnému složení používaných pojiv. Pro autooxidaci mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami byla vyvinuta radikálová teorie, která předpokládá v první fázi tvorbu radikálů z aktivované -CH<sub>2</sub>- skupiny, ze kterých jsou pak vytvořeny radikály [3].

Z hlediska chemické struktury lze antioxidanty dělit do 4 skupin. První skupinou jsou antioxidanty se strukturou jednoduchých fenolů, fenolových kyselin a jejich derivátů. Antioxidanty na bázi jednoduchých fenolových sloučenin se vyskytují ve velké míře především v nejrůznějších druzích koření jako je tymián, ve kterém se vyskytuje thymol a karvakrol. Ze skupiny derivátů fenolových kyselin mají největší zastoupení depsidy. Druhou skupinou antioxidantů jsou flavonoidy, které se vyskytují především v zelenině. Třetí skupinou jsou lignany, mezi které patří fytoestrogeny, což jsou vícesytné sloučeniny na bázi fenolu strukturou podobné hormonům. Nejrozšířenějším antioxidantem na bázi lignanů je kyselina nordihydroguajaretová. Poslední skupinou antioxidantů jsou diterpeny a chinony. Nejaktivnějším antioxidantem z této skupiny jsou potom takzvané fenolové diterpeny karnosové kyseliny, vyskytující se v rozmarýnu a šalvěji [12].

### 1.9.1 Methylethylketoxim



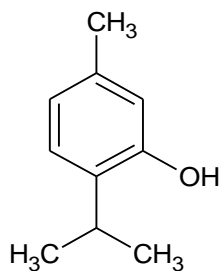
Obrázek 10 Methylethylketoxim [2]

Methylethylketoxim (obr. 10) je syntetický antioxidant ze skupiny oximů. Mechanismus jeho antioxidačního účinku spočívá v tom, že oximy vážou sikativ například ve formě kobaltnaté soli kyseliny 2-ethylhexanové do komplexu, které buď nemají sikativační účinky, nebo je jejich sikativační schopnost velmi malá. Velkou výhodou takto vytvořených komplexů je, že jsou značně labilní, takže po odpaření oximů z filmu se kovový sikativ obnovuje opět do své aktivní formy [2].

## 1.9.2 Přírodní antioxidanty

Přírodní antioxidanty lze rozdělit do několika skupin v závislosti na jejich chemické struktuře. První skupinou jsou jednoduché fenoly odvozené od fenolu, to této skupiny patří thymol, systematicky též 2 - isopropyl - 5 - methylfenol. Dalšími zástupci ze skupiny derivátů fenolu jsou hydrochinon, guajakol, isoeugenol a salicylaldehyd. Zvláštním případem derivátů fenolu je sesamol, systematickým názvem 3,4 - methyldioxyfenol [10]. Další skupinou jsou antioxidanty odvozené od fenolových kyselin, přesněji jejich deriváty. Antioxidanty na bázi fenolových kyselin mají hydroxy skupiny umístěné nejčastěji v polohách ortho a para. Do skupiny fenolových kyselin se řadí kyselina kávová, systematicky též 3,4 - dihydroxyskořicová a kyselina skořicová, systematicky kyselina (E) - 3 - fenylprop - 2 - enová [11].

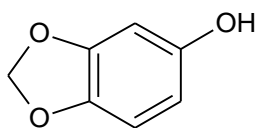
### 1.9.2.1 Thymol



Obrázek 11 Thymol [17]

Thymol (obr. 11) je aromatickou sloučeninou, která se běžně vyskytuje v různých druzích koření, v největší míře se vyskytuje v tymiánu a oreganu [14,16]. Dále se thymol v přírodě vyskytuje v rostlinách mezi které patří Mateřídouška obecná, Tymián obecný a Dobromysl obecná. Thymol má kromě antioxidačních vlastností také antimikrobiální účinky, které lze ještě zesílit, jelikož thymol vykazuje synergické účinky v přítomnosti cinnamaldehydu, což je skořicový aldehyd [15-17]. Dále je thymol možné použít jako anestetikum, nebo jako přísadu do repelentů [18,19].

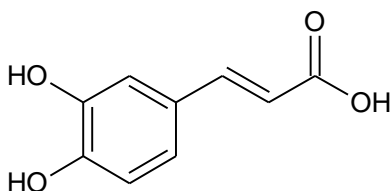
### 1.9.2.2 Sesamol



Obrázek 12 Sesamol [18]

Sesamol (obr. 12) patří do skupiny lignanů, což je skupina antioxidantů obsažených v sezamovém oleji. Již dřívější studie prokázaly, že sezamový olej, vyráběný lisováním sezamových semen je méně náchylný na oxidaci právě díky obsahu sesamolu [12]. Sesamol je možno získávat buď lisováním sezamových semen, kde je ale relativně nízká výtěžnost. Další možností jak vzniká sesamol spolu s dalšími produkty je při rafinaci oleje a to zejména bělení a při termických operacích, jako je například smažení [20].

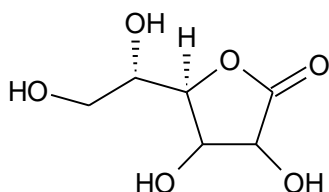
### 1.9.2.3 Kyselina kávová



Obrázek 13 Kyselina kávová [11]

Kyselina kávová (obr. 13) je hydroxykyselina odvozená od kyseliny skořicové, někdy se nazývá také jako kyselina 3,4 - hydroxyskořicová. Jedná se o pevnou látku žluté barvy, která se skládá z fenolové a akrylové funkční skupiny [21]. V přírodě se vyskytuje zejména v rostlinách, a to skoro ve všech, jelikož je hlavní složkou při biosyntéze ligninu, který je mimochodem jedním z hlavních zdrojů biomasy [22]. Co se týče skupiny hydroxykyselin, kyselina kávová vykazuje vyšší antioxidační aktivitu, než kyseliny p - pydroxybenzeová a salicylová [23]. Antioxidační aktivita kyseliny kávové se zvyšuje s rostoucí koncentrací ve směsi. Antioxidanty na bázi fenolových kyselin mají OH skupiny v polohách -o nebo -p. Velkou část hydroxykyselin lze nalézt v kouři, který je běžně používán k uzení potravin.[12,24].

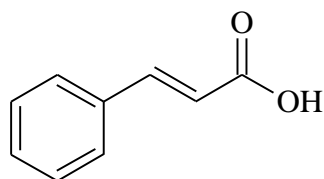
### 1.9.2.4 Kyselina askorbová



Obrázek 14 Kyselina askorbová (vitamín C) [26]

Kyselina askorbová (obr. 14) patří do skupiny vitamínů rozpustných ve vodě. Je citlivá na teplo a vysoce citlivá vůči oxidaci [25]. Hlavním zdrojem kyseliny askorbové jsou třešně, černý rybíz, šípek, brokolice, citrusy, jahody a papriky [26]. Dále se vitamín C vyskytuje v rybím masu. Kyselina askorbová vykazuje antioxidační účinky v olejích, zatímco v emulzním prostředí vykazuje prooxidační účinky [27]. Díky jejím antioxidačním účinkům je kyselina askorbová široce používána v zemědělství, kosmetickém průmyslu a farmaceutickém průmyslu [28].

### 1.9.2.5 Kyselina skořicová



Obrázek 15 Kyselina skořicová [32]

Kyselina skořicová (obr. 15) je bílá krystalická látka, která je velmi málo rozpustná ve vodě a řadí se do skupiny flavonoidů [29]. Získává se z oleje skořice, či balzámů, například storaxu. Dalšími zdrojem je bambucký tuk, nebo se také může vyskytovat jako produkt biosyntézy fenylalaninu [30,31]. Vedle antioxidačních účinků vykazuje kyselina skořicová také antimikrobiální a fungicidní účinky, zároveň dobře odolává UV záření [33].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

#### CHSK-ALKYD S 622 W 65

Na vzduchu zasychající alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky na bázi sojového oleje, dodávána jako vysoce viskózní 65 % roztok v lakovém benzínu. Olejová délka zhruba 62%. Rozpustnost v xylenu, toluenu, butyl-acetátu, lakovém benzínu, esterech, glykoletherech a esterech glykolů. Další parametry tohoto alkydu jsou uvedeny níže v tabulce 2.

Tabulka 2 Charakteristika alkydu S622W65

Parametr	Hodnota	Jednotka
Barva	Max. 7	mg 12/100cm <sup>3</sup>
Číslo kyselosti	Max. 9	Mg KOH/g
Netěkavé látky (2h/130°C)	63-68	%
Výtoková doba 50 % roztoku v xylenu	60-95	s
Viskozita /23°C	8000-13000	mPa·s

#### Další použité chemikálie

Aceton, chloroform, 2-ethylhexanoát kobaltnatý, destilovaná voda, sesamol, kyselina kávová, kyselina skořicová, kyselina L-askorbová, thymol, methylethylketoxim.

### 2.2 Použité zařízení a přístroje

Analytické váhy, předvážky, nanášecí pravítka se štěrbinami 150 a 75 μm, přístroj pro stanovení povrchové tvrdosti s kyvadlem Persoz (výrobce Elcometer), BYK drying meter (výrobce BYK gardner USA), rotační viskozimetr Rotovisco RT10.

### 2.3 Stanovení sušiny alkydu

Od každého pojiva byly připraveny tři vzorky do předem zvážených kovových víček obalených aluminovou fólií, vzorky byly váženy na analytických vahách, navážka se pohybovala v rozmezí 1-2 g. Vzorky alkydů byly sušeny v sušárně vyhřáté na 135 °C a byla sušena do konstantní hmotnosti. Poté byla víčka ochlazená v exikátoru a zvážena opět na analytických vahách. Obsah sušiny byl vypočítán podle níže uvedeného vzorce.

$$S = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100 [\%] \quad (16)$$

a – hm. prázdného víčka [g] b – hm. víčka se vz. před sušením [g] c – hm. víčka se vz. po sušení [g]

## 2.4 Příprava modelových roztoků

Roztoky modelových směsí měli následující složení: 0,1 hm% kobaltnatého sikativu na sušinu alkydu, 75g alkydové pryskyřice a přídavek antioxidantu v koncentrační řadě 0,05-0,1-0,15-0,2 hm% antioxidantu na sušinu alkydu. Nejprve byl do plastového kelímku naváženo vypočtené množství antioxidantu a sikativu, následně bylo přidáno 75 g alkydové pryskyřice a výsledná směs byla zamíchána tyčinkou. Část směsi bylo odlito do zkumavky opatřené zátkou, která byla použita pro měření stability pomocí rotačního viskozimetru, druhá část byla nanesena pravítkem se štěrbinou 150  $\mu\text{m}$  na skleněný substrát pro měření povrchové tvrdosti na kyvadle persoz. Tímto způsobem byly připraveny všechny vzorky ve 4 koncentračních řadách. Vzorky pro stanovení doby zasychání byly připraveny zvlášť v menším množství, z důvodu kapacity zařízení B.K. Drying recorder.

## 2.5 Stanovení doby zasychání



Vzorky nanesené na sklech o rozměrech 30x3cm byly vloženy do přístroje B.K. drying recorder, kde byla měřena doba zasychání do 1. a 2.stupně. Na nátěrový film byl položen hrot, který byl následně zatížen závažím o hmotnosti 5 g. Hrot se poté posouval po dobu 24 hodin rychlostí 1,3cm/hod a zanechával tak na nátěru stopu. Délka nepřerušované stopy pak odpovídala době zasychání do 1. stupně, zatímco celková délka včetně přerušované stopy odpovídala době zasychání do 2. stupně.



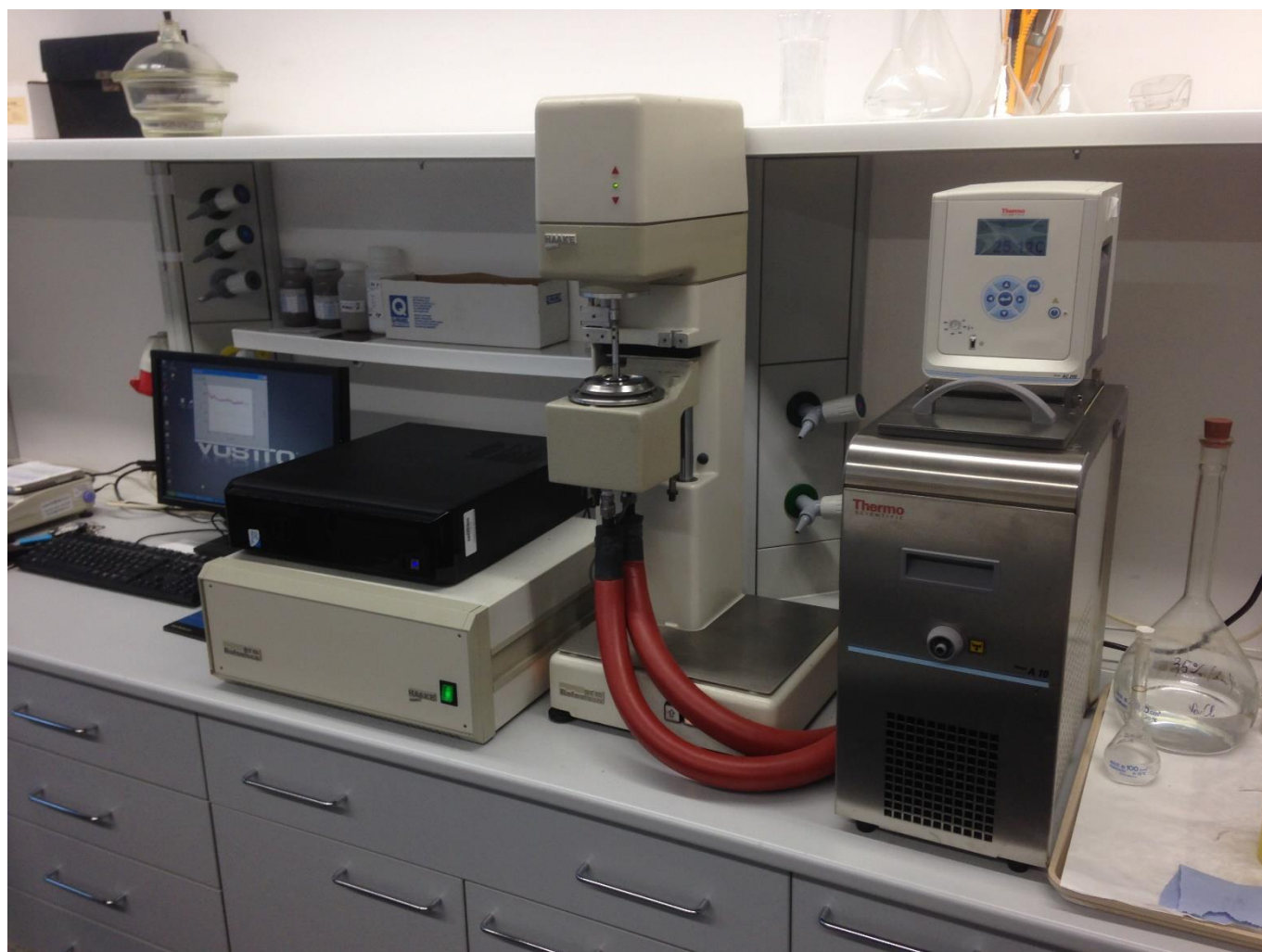
## 2.6 Měření povrchové tvrdosti kyvadlem Persoz



Povrchová tvrdost nátěrových filmů byla stanovena kyvadlovým testem tvrdosti za pomoci kyvadla persoz. Princip tohoto měření spočívá v oscilačním průběhu kmitu kyvadla a amplitudě výchylky, která se mění v závislosti na tvrdosti testovaného povrchu, na který kyvadlo naráží. Rozsah sestupné amplitudy u této metody měření činí  $12^\circ$  v podobě maxima a  $4^\circ$  v podobě minima, po jejichž dosáhnutí je měření u konce. Měří se tedy čas, za který se vlivem tvrdosti nátěrového filmu sníží amplituda kývajícího se kyvadla z  $12^\circ$  na  $4^\circ$ . Vzhledem k tomu, že je povrchová tvrdost je závislá na teplotě, tloušťce hladkém povrchu testovaného vzorku a relativní vlhkosti, je kyvadlo persoz uzavřeno v průhledné skříni zhotovené

z plexiskla. Pro každou sérii měření je vždy nezbytné proměřit standard v podobě čistého skla, který odpovídá 100 % tvrdosti. Standard se vždy měří 2x na sérii, to znamená, že je prvním měřeným vzorkem a zároveň i tím posledním. Výsledná povrchová tvrdost je poté vypočtena jako podíl časů standardu a vzorku, vynásobených stem. První měsíc měření byla povrchová tvrdost nátěrových filmů stanovována každé 3 dny, poté každý týden. Celková doba měření byla 100 dní. Postup měření byl následující: nejdříve byla otevřena dvířka na boku boxu, kterými byl na úložnou plochu vložen substrát s nátěrovým filmem. Tyto dvířka byly následně zavřena a úložná plocha byla zaaretována v horní poloze tak, aby se jí dotýkala spodní část kyvadla persoz. Následně bylo kyvadlo vychýleno v úhlu  $12^\circ$  a zaaretováno. Poté už jen stačilo anulovat počítadlo zaznamenávající čas a odaretovat kyvadlo. Na konci měření byla odečtena hodnota času z displeje přístroje.

## 2.7 Stanovení stability pomocí rotačního viskozimetru



Pro stanovení stability modelových nátěrových hmot byl použit rotační viskozimetr rotovisco RT10. Změna stability byla měřena jako změna viskozity na viskozimetru při teplotě  $23^\circ\text{C}$ , měření byla prováděna po dobu 148 dní. Samotné měření probíhalo následovně: malé množství vzorku bylo naneseno na desku

viskozimetru vytemperovanou na teplotu 23 °C a vzorek byl následně podroben smykové deformaci při rychlosti otáčení 30 otáček za minutu. Výsledky byly zaznamenávány do PC připojenému k viskozimetru. Vzorky byly skladovány ve skříni za nepřístupu světla po celou dobu trvání experimentu.

## 2.8 Stanovení tloušťky nátěrového filmu

Pro účely měření tloušťky nátěrového filmu byla na substrátu s nátěrem odstraněna vrstva nátěrového filmu na ploše zhruba 1x1 cm. Poté byla zjištěna tloušťka nátěrového filmu za pomoci třibodového tloušťkoměru. Měření se provádělo celkem 3x na různých místech substrátu. Toto měření bylo provedeno až na konci experimentu, neboť se jedná o destruktivní metodu.

## 3 Výsledky a diskuse

### 3.1 Stanovení sušiny alkydové pryskyřice

Tabulka 3 Stanovení sušiny alkydové pryskyřice

ČÍSLO VZORKU	PRÁZDNÉ VÍČKO [G]	HM. PŘED SUŠENÍM [G]	HM. PO SUŠENÍ [G]	SUŠINA [%]
1	15,7401	17,0636	16,5940	64,52
2	16,3858	17,9498	17,4620	64,97
3	15,9402	17,6367	17,0389	64,76
<b>PRŮMĚR</b>				64,75

Stanovení sušiny alkydové pryskyřice bylo provedeno podle postupu uvedeného v kapitole 2.3. Výsledný obsah sušiny v pryskyřici byl stanoven jako aritmetický průměr 3 naměřených hodnot sušiny, uvedených v tabulce 3. Průměrná hodnota sušiny alkydové pryskyřice byla stanovena na 64,75 %.

### 3.2 Stanovení tloušťky nátěrového filmu

Tloušťka nátěrového filmu byla stanovena třibodovým tloušťkoměrem dle postupu uvedeného v kapitole 2.8. U každého vzorku byla zvolena tři místa, ze kterých byla tloušťka odečítána. Výsledná hodnota byla vypočtena jako aritmetický průměr ze tří naměřených hodnot. Průměrná tloušťka nátěrového filmu činila 35µm. Všechny vzorky měly stejnou tloušťku nátěrového filmu, to znamená, že byly naměřeny stejné hodnoty pro každý vzorek, tím pádem jsou hodnoty ve stanovení povrchové tvrdosti stanovované přístrojem opatřeným kyvadlem persoz mezi sebou srovnatelné, neboť každý vzorek měl konstantní tloušťku 35 µm a byl skladován po dobu měření za stejných podmínek.

### 3.3 Stanovení doby zasychání nátěrového filmu

Stanovení doby zasychání nátěrových filmů bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 2.5. Naměřené hodnoty lze pozorovat v tabulce 4 níže.

Tabulka 4 Stanovení doby zasychání modelových nátěrů

MODELOVÝ NÁTĚR	1. STUPEŇ	2. STUPEŇ
S622+0,1 % CO	42 min	10 hod 9 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % MEKO	32 min	8 hod 4 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % TH	2 hod 18 min	14 hod 27 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % KS	51 min	9 hod 23 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % KA	3 hod 6 min	12 hod 18 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % KK	1 hod 14 min	6 hod 4 min
S622+0,1 % CO + 0,05 % SE	1 hod 4 min	9 hod 55 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % MEKO	46 min	10 hod 14 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % TH	2 hod 43 min	15 hod 23 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % KS	1 hod 4 min	13 hod 36 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % KA	3 hod 20 min	12 hod 37 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % KK	1 hod 41 min	11 hod 18 min
S622+0,1 % CO + 0,1 % SE	4 hod 32 min	15 hod 46 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % MEKO	51 min	11 hod 32 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % TH	3 hod 4 min	16 hod 13 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % KS	1 hod 20 min	13 hod 47 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % KA	3 hod 40 min	13 hod 4 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % KK	2 hod 1 min	13 hod 4 min
S622+0,1 % CO + 0,15 % SE	6 hod 51 min	17 hod 4 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % MEKO	55 min	13 od 32 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % TH	3 hod 32 min	17 hod 55 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % KS	1 hod 46 min	13 hod 55 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % KA	4 hod 20 min	13 hod 46 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % KK	2 hod 40 min	14 hod 18 min
S622+0,1 % CO + 0,2 % SE	13 hod 46 min	22 hod 4 min

Z naměřených hodnot stanovení doby zasychání modelových nátěrů v tabulce 4 vyplývá, že přídavek antioxidantu zcela jednoznačně ovlivňuje zasychání alkydové pryskyřice, a to jak do prvního, tak i do druhého stupně. Ze všech modelových nátěrů zasychal do prvního stupně rychleji než srovnávací

nátěrový film bez obsahu antioxidantu pouze nátěr obsahující 0,05 hm% methylethylketoximu, který konkrétně zasychal o 23 % rychleji než srovnávací nátěrový film. Methylethylketoxim vykazoval v celé své koncentrační řadě víceméně konstantní dobu zasychání do prvního stupně. Thymol naopak s rostoucí koncentrací dobu zasychání prodlužoval, rozdíl mezi jednotlivými nátěry byl zhruba 20 minut, navíc počáteční doba zasychání byla v porovnání s čistým alkydem zhruba 3x delší. Přídavek kyseliny skořicové rovněž prodlužoval dobu zasychání do prvního stupně, nicméně při koncentraci 0,05 hm % dosahovala obdobných hodnot jako srovnávací nátěr bez obsahu antioxidantu a methylethylketoxim. Se vzrůstající koncentrací přídavku kyseliny skořicové se doba zasychání zvyšovala zhruba o 20 minut, obdobně jako u thymolu. Kyselina askorbová vykazovala dobu zasychání čtyřnásobně vyšší než srovnávací nátěr alkydové pryskyřice. Se vzrůstající koncentrací v nátěru se její doba zasychání prodlužovala obdobně jako u předchozích antioxidantů, s rozdílem mezi koncentracemi 0,15 hm% a 0,2 hm%, kde byl časový rozdíl zhruba 40 minut. Přídavek kyseliny kávové do nátěru prodloužil dobu zasychání do prvního stupně téměř dvojnásobně v případě koncentrace 0,05 hm%, při vyšších koncentracích byly zjištěny hodnoty srovnatelné s kyselinou askorbovou. Přídavek sesamolu v nátěru, který se při koncentraci 0,05 hm% lišil od čisté pryskyřice v zasychání o 52 %, což odpovídá zhruba dvojnásobné době zasychání do prvního stupně. Doba zasychání se se vzrůstající koncentrací ještě dále prodlužovala. Při koncentraci 0,1 hm% vykazoval sesamol 6x delší dobu zasychání do prvního stupně, při koncentraci 0,15 hm% téměř 10x delší dobu zasychání a při koncentraci 0,2 hm% dokonce 20x delší dobu zasychání do prvního stupně.

Následují hodnoty zasychání nátěrů do druhého stupně, kde již docházelo k výraznějším změnám doby zasychání. Přídavek methylethylketoximu v nátěrovém filmu ovlivnil zasychání při koncentraci 0,05 hm% pozitivně, neboť k vytvrzení nátěrového filmu došlo o 2 hodiny dříve než u srovnávacího nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu. Při koncentraci 0,1 hm% nátěrový film zasychal zhruba stejně dlouho jako srovnávací nátěrový film, při koncentraci 0,15 hm% zasychal naopak o 1,5 hodiny déle a při koncentraci 0,2 hm % pak o 3,5 hodiny déle. Přídavek thymolu pak při koncentraci 0,05 hm% prodloužil dobu zasychání do druhého stupně o 4 hodiny, při koncentraci 0,1 hm% o 5 hodin, při 0,15 hm% o 6 hodin a v případě koncentrace 0,2hm% to bylo téměř 8 hodin. Přídavek kyseliny skořicové ovlivňoval dobu zasychání nátěrového filmu v koncentraci 0,05hm% pozitivně, neboť nátěrový film zasychal za kratší dobu a to zhruba o 40 minut. Nicméně při vyšších koncentracích dosahoval vyšších hodnot, které se od čistého alkydu lišili zhruba o 3,5 hodiny, jejich nárůst vzhledem ke koncentrační řadě však nebyl příliš významný. Přídavek kyseliny askorbové prodloužil dobu zasychání do druhého stupně při koncentraci 0,05 hm% o 2 hodiny, při koncentraci 0,1 hm% o 2,5 hodiny, při koncentraci 0,15 hm% o 3 hodiny a při koncentraci 0,2 hm% o 3,5 hodiny. Přídavek kyseliny kávové v nátěrovém filmu v koncentraci 0,05 hm% dobu zasychání poměrně významně snížil, a to konkrétně o 4 hodiny. Při koncentraci 0,1 hm% byla doba



zasychání o hodinu delší než u čistého alkydu, při koncentraci 0,15 hm% byla doba zasychání delší o 3 hodiny a při koncentraci 0,2hm% byla doba potřebná k zaschnutí nátěrového filmu do druhého stupně prodloužena o 4 hodiny. Přídavek sesamolu do nátěrového filmu v koncentraci 0,05 hm% dobu zasychání víceméně neovlivnil, při koncentraci 0,1 hm% ji prodloužil o 5 hodin, při koncentraci 0,15 hm% ji prodloužil o 7 hodin a při koncentraci 0,2 hm% o 12 hodin.

V rámci srovnání jednotlivých antioxidantů lze porovnávat hodnoty s komerčně používaným methylethylketoximem, pokud dosahují alespoň o něco lepších hodnot, než samotný methylethylketoxim a to jak při zasychání do 1. stupně, tak i pro zasychání do 2. stupně. Jako náhrada methylethylketoximu, která by měla obdobné, nebo ještě nižší hodnoty doby zasychání by tedy mohla být kyselina kávová, kyselina skořicová a sesamol. Kyselina askorbová a thymol vyžadují delší čas potřebný pro zasychání do prvního stupně. Z toho důvodu nejsou vhodnými náhradami za MEKO. Zatímco kyselinu kávovou a skořicovou by bylo možné použít v celé koncentrační řadě, neboť hodnoty doby zasychání nevykazují žádné významné změny, u sesamolu by bylo nejvýhodnější použít nejnižší koncentraci 0,05 hm% na sušinu alkydu, neboť při dalších přídavcích se hodnota doby zasychání do prvního i druhého stupně znatelně mění. Je však nutné zaznamenat, že doba zasychání nátěrové hmoty je pouze jednou z dílčích vlastností, které determinují její použití.

### **3.4 Měření povrchové tvrdosti na kyvadle Persoz**

Povrchová tvrdost byla stanovena na přístroji obsahujícím kyvadlo persoz, dle postupu popsaného v kapitole 2.6. měření probíhalo po dobu 100 dní, přičemž prvních 14 dní byla povrchová tvrdost měřena 2 týdně, další 14 dní 1x týdně a zbytek experimentu byla povrchová tvrdost měřena 1x za dva týdny.

#### **3.4.1 Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,05 % antioxidantu na čase**

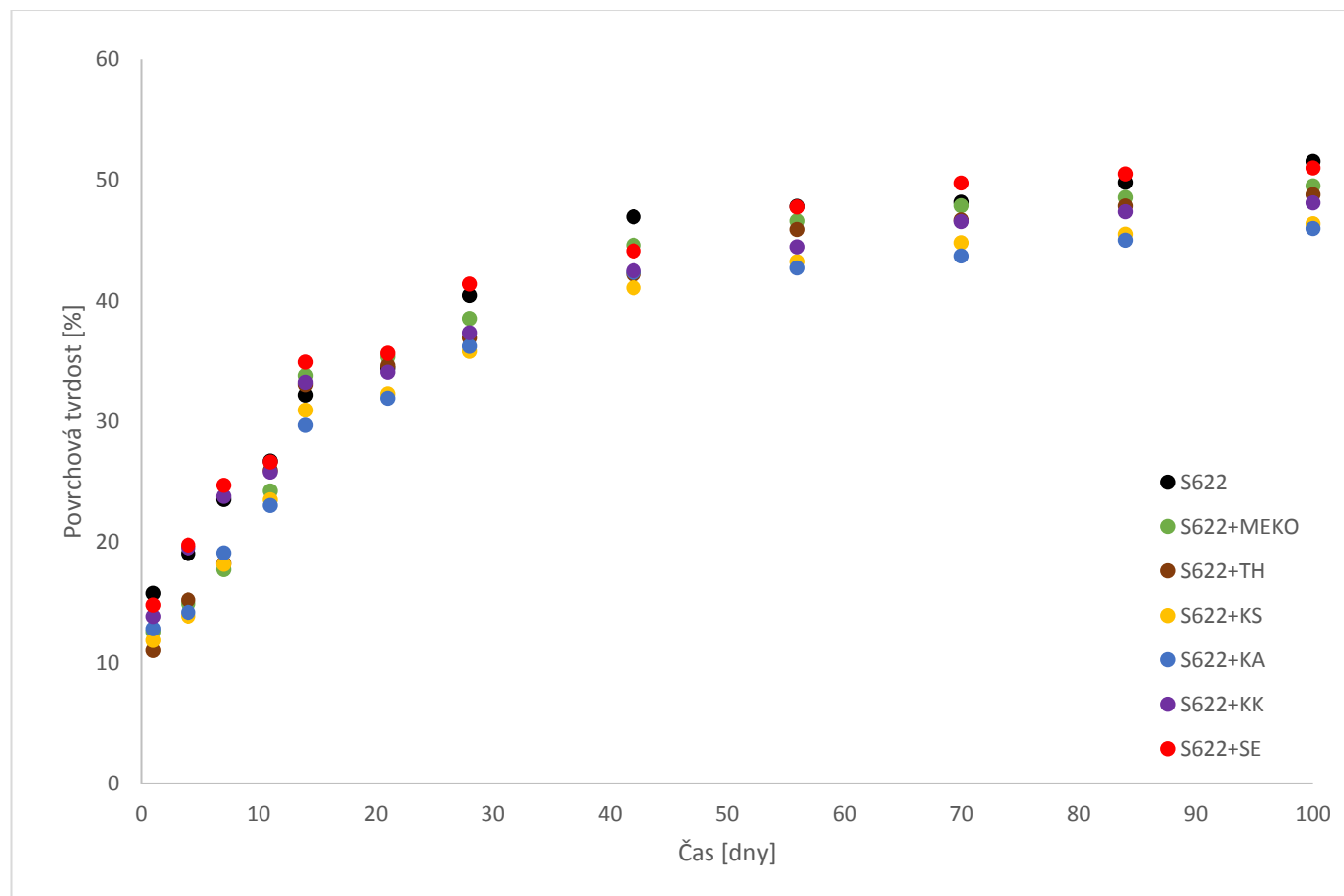
Z naměřených hodnot v tabulce 5 lze pozorovat, že povrchová tvrdost nátěrových filmu modifikovaných přídavkem antioxidantu nebyla vždy zcela identická. Podle očekávání první den měření dosahoval nejvyšší povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film obsahující pouze přídavek kobaltnatého saktivu, který dosahoval povrchové tvrdosti 15,76 %. Nátěrové filmy s obsahem antioxidantu, které se hodnotou povrchové tvrdosti nejvíce blížili byly sesamol s povrchovou tvrdostí 14,78 % a kyselina kávová s povrchovou tvrdostí 13,84 %. Methylethylketoxim, thymol, kyselina skořicová a kyselina askorbová dosahovaly povrchové tvrdosti nižší než 13 %, tím pádem se dá říci, že negativně ovlivnili povrchovou tvrdost, a to až o necelých 5 % v případě thymolu. 28. den měření dosahoval maximální hodnoty povrchové tvrdosti sesamol s hodnotou 41,37 %, blízkých hodnot nabýval srovnávací nátěrový film obsahující pouze

sikativ s povrchovou tvrdostí 40,43 %. Následovaly nátěrové filmy s obsahem ethylethylketoximu a kyseliny kávové s povrchovou tvrdostí okolo 38 %. Dalšími nátěrovými filmy s o něco nižší povrchovou tvrdostí byly nátěrové filmy obsahující thymol a kyselinu askorbovou, které dosahovaly povrchové tvrdosti zhruba 36 % lišily se tedy od nejtvrdšího nátěrového filmu s obsahem sesamolu o necelé 4 %. Posledním nátěrovým filmem s nejnižší povrchovou tvrdostí byl film obsahující kyselinu skořicovou, s povrchovou tvrdostí 35,81 %, což je o přibližně 5,5 % méně než měl nátěrový film obsahující sesamol. 56. den měření dosahoval nejvyšší povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film obsahující pouze sikativ s hodnotou povrchové tvrdosti 47,81 %. Velmi blízké hodnoty dosahoval také film obsahující sesamol s povrchovou tvrdostí 47,76 %. O něco nižší hodnotu povrchové tvrdosti vykazoval nátěrový film obsahující methylethylketoxim, s povrchovou tvrdostí 46,62 %, čímž se lišil od nejtvrdšího nátěru o přibližně 1 %. Třetí nejtvrdší nátěr dosahoval povrchové tvrdosti 45,9 % a obsahoval přídavek thymolu. Nátěrové filmy s téměř nejnižší povrchovou tvrdostí s hodnotou okolo 43 % obsahovaly přídavek kyseliny skořicové a kávové. Nátěrovým filmem s nejnižší povrchovou tvrdostí byl nátěr obsahující kyselinu askorbovou s povrchovou tvrdostí 42,71 %. 70. den měření dosahoval maximální hodnoty povrchové tvrdosti nátěrový film obsahující sesamol s hodnotou 49,77 %. Velmi blízkou hodnotou se blížil srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 48,16 %. Dalšími nátěrovými filmy s blízkými hodnotami povrchové tvrdosti byly ty s obsahem methylethylketoximu, thymolu a kyseliny kávové, s průměrnou povrchovou tvrdostí zhruba 47 %. Téměř nejnižší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující kyselinu skořicovou, s hodnotou tvrdosti 44,81 %.

Tabulka 5 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,05 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	15,76	12,57	11,01	11,85	12,83	13,84	14,78
4.	19,06	14,88	15,19	13,86	14,19	19,53	19,77
7.	23,54	17,72	18,25	18,15	19,11	23,78	24,71
11.	26,73	24,24	25,96	23,51	23,04	25,81	26,65
14.	32,2	33,78	33,07	30,93	29,69	33,25	34,92
21.	34,43	35,35	34,63	32,31	31,94	34,09	35,65
28.	40,43	38,53	36,93	35,81	36,22	37,35	41,37
42.	46,95	44,6	42,19	41,08	42,35	42,49	44,13
56.	47,81	46,62	45,9	43,24	42,71	44,48	47,76
70.	48,16	47,87	46,7	44,81	43,72	46,56	49,77
84.	49,81	48,55	47,85	45,51	45,01	47,39	50,52
100.	51,56	49,52	48,8	46,38	45,98	48,12	51,03

Nátěrový film s nejnižší povrchovou tvrdostí obsahoval kyselinu askorbovou a dosahoval povrchové tvrdosti 43,72 %, lišil se tak od nejtvrďšího filmu o přibližně 6 %. Poslední den měření, tedy ten 100. dosahoval maxima povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s hodnotou 51,56 %, srovnatelné hodnoty dosahoval film s obsahem sesamolu s tvrdostí 51,03 %. Následovaly filmy s obsahem methylethylketoximu, kyseliny kávové a thymolu s průměrnou tvrdostí zhruba 48,5 %. Nejnižší povrchové tvrdosti s hodnotami přibližně okolo 46 % dosahovaly nátěrové filmy s obsahem kyseliny skořicové a askorbové.



Obrázek 16 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikanu a 0,05 % antioxidantu

Z průběhu měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů s přídavkem 0,05 % antioxidantu znázorněného na grafu na obr. 16 lze pozorovat, že nátěr bez obsahu antioxidantu nedosahoval při každém měření vždy maximální hodnoty povrchové tvrdosti. Naopak nátěrové filmy s obsahem kyseliny askorbové dosahovaly téměř pravidelně nejnižší relativní tvrdosti, spolu s nátěrovými filmy obsahujícími kyselinu kávovou a kyselinu skořicovou. Nátěrové filmy s obsahem thymolu a komerčního methylethylketoximu dosahovaly povrchové tvrdosti o něco vyšších než ostatní filmy. Nicméně téměř po celou dobu experimentu, kromě prvního, 42. a 100. dne dosahoval nejvyšší povrchové tvrdosti nátěrový film obsahující sesamol. První den měření dosahoval maximální hodnoty povrchové tvrdosti film bez obsahu antioxidantu, následovaly filmy



s obsahem sesamolu, kyseliny kávové, methylethylketoximu, kyseliny askorbové, thymolu a kyseliny skořicové. Poslední den experimentu měl opět nejvyšší povrchovou tvrdost srovnávací film bez obsahu antioxidantu, následovaly filmy s obsahem sesamolu, MEKO, kyseliny kávové, thymolu, kyseliny askorbové a kyseliny skořicové. U nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu se povrchová tvrdost za celou dobu experimentu změnila o 35,8 %, u methylethylketoximu 36,76 %, thymolu 36,89 %, kyseliny skořicové 34,78 %, kyseliny askorbové 33,22 %, kyseliny kávové 34,44 % a sesamolu 38,04 %.

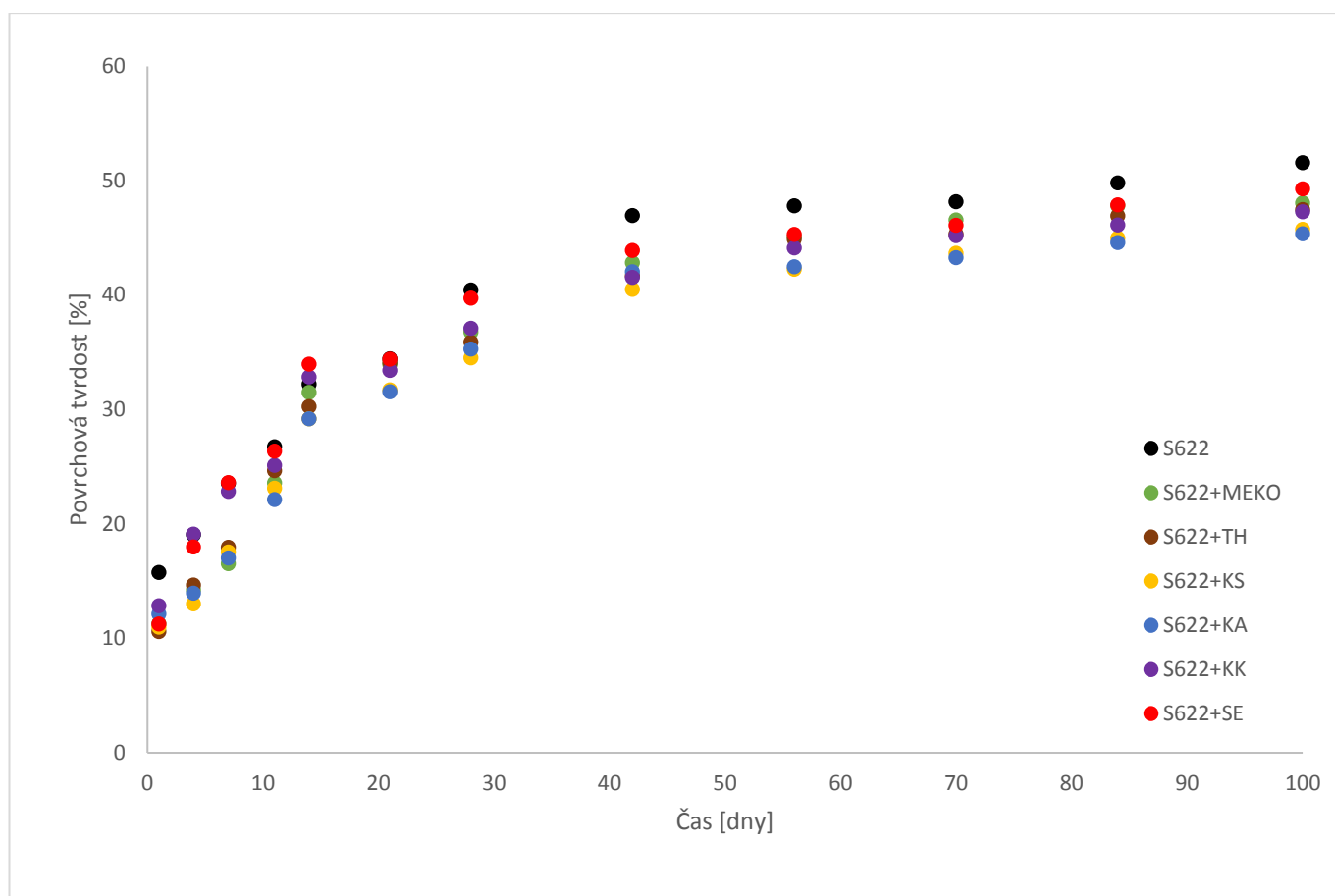
### **3.4.2 Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,1 % antioxidantu na čase**

Z naměřených hodnot v tabulce 6 lze pozorovat rozdíly v povrchové tvrdosti nátěrových filmů s příměsí antioxidantu v koncentraci 0,1 %. První den měření dosahoval podle předpokladu nejvyšší povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 15,76 %. Následoval nátěrový film obsahující kyselinu kávovou s povrchovou tvrdostí 12,84 %, kyselina askorbová s 12,14 %, methylethylketoxim s 11,29 %, sesamol s 11,25 % a kyselina skořicová s 10,97 %. Nejnižší tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující thymol s povrchovou tvrdostí 10,58 %, což je přibližně o 5 % méně, než dosahoval srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu. 28. den měření opět dosahoval nejvyšší hodnoty povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu, s tvrdostí 40,43 %. Jen o něco nižších hodnot povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující sesamol s povrchovou tvrdostí 39,72 % a kyselinu kávovou s povrchovou tvrdostí 37,08 %. O něco nižší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující methylethylketoxim s tvrdostí 36,77 % a thymolem s povrchovou tvrdostí 35,88 %. Ještě nižší tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy s obsahem kyseliny skořicové a askorbové, jejichž tvrdost se pohybovala okolo 35 %, což je o 5,5 % nižší tvrdost než u srovnávacího filmu, který neobsahoval přídavek antioxidantu. 56. den měření opět dosahoval maximální hodnoty tvrdosti srovnávací nátěrový film, který neobsahoval přídavek antioxidantu s povrchovou tvrdostí 47,81 %. Nejvíce se tomuto nátěrovému filmu blížily filmy s obsahem sesamolu, MEKO, thymolu a kyseliny kávové s průměrnou povrchovou tvrdostí přibližně 46 %.

Tabulka 6 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,1 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	15,76	11,29	10,58	10,97	12,14	12,84	11,25
4.	19,06	14,25	14,65	13,02	13,95	19,1	17,98
7.	23,54	16,52	17,95	17,55	17,02	22,84	23,61
11.	26,73	23,58	24,65	23,11	22,12	25,11	26,35
14.	32,2	31,49	30,25	29,17	29,17	32,83	33,97
21.	34,43	33,94	34,1	31,7	31,55	33,42	34,41
28.	40,43	36,77	35,88	34,52	35,28	37,08	39,72
42.	46,95	42,84	41,67	40,5	42,04	41,55	43,9
56.	47,81	45,1	44,9	42,24	42,46	44,13	45,29
70.	48,16	46,56	45,33	43,64	43,27	45,18	46,1
84.	49,81	47,81	46,91	44,98	44,58	46,13	47,88
100.	51,56	48,05	47,47	45,75	45,36	47,28	49,29

Nejnižší povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující kyselinu skořicovou a askorbovou, s průměrnou tvrdostí 43,5 %, což je o zhruba 6 % méně, než dosahoval srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu. 70. den měření opět dosahoval nejvyšší povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez přídavku antioxidantu s tvrdostí 48,16 %. O něco nižší povrchové tvrdosti dosahovaly sesamol, thymol, methylethylketoxim s průměrnou povrchovou tvrdostí okolo 46 %. Dalším nátěrovým filmem s nižší povrchovou tvrdostí byl film obsahující kyselinu kávovou s hodnotou tvrdosti 45,18 %, který se od nejtvrďšího nátěru lišil téměř o 3 %. Nejnižší povrchové tvrdosti pak dosahovaly nátěrové filmy s obsahem kyseliny skořicové a askorbové s průměrnou tvrdostí zhruba 43,5 %, což bylo o přibližně 4 % méně než srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu. Poslední den experimentu dosahoval opět nejvyšší povrchové tvrdosti nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 51,56 %. Nejvíce se tomuto nátěrovému filmu se svou tvrdostí blížily filmy s obsahem sesamolu a MEKO, s průměrnou tvrdostí asi 48,5 %. Dalšími v pořadí byly nátěrové filmy s obsahem kyseliny kávové a thymolu s tvrdostí okolo 47,3 %. Následoval nátěrový film s obsahem kyseliny skořicové s tvrdostí 45,75 %. Nejnižší povrchovou tvrdost vykazoval nátěrový film s obsahem kyseliny askorbové s hodnotou 45,36 %, což je o zhruba 6 % méně, než dosahoval srovnávací nátěrový film bez příměsi antioxidantu.



Obrázek 17 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikanu a 0,1 % antioxidantu

Z průběhu měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů s přídavkem 0,1 % antioxidantu znázorněného v grafu na obrázku 17 lze pozorovat, že srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu dosahoval víceméně maximální tvrdosti po celou dobu experimentu. Nejvíce se tomuto nátěrovému filmu blížily filmy obsahující sesamol a komerční MEKO. Naopak trvale nízkých hodnot povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující kyselinu askorbovou a kyselinu skořicovou. Nátěrové filmy s obsahem thymolu a kyseliny kávové se víceméně držely ve středních hodnotách. Celkově se povrchová tvrdost zvýšila u srovnávacího nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu o 35,8 %, u komerčního MEKO o 36,76 %, thymolu o 36,89 %, kyseliny skořicové o 34,78 %, kyseliny askorbové o 33,22 %, kyseliny kávové o 34,44 % a sesamolu o 38,04 %.

### 3.4.3 Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,15 % antioxidantu na čase

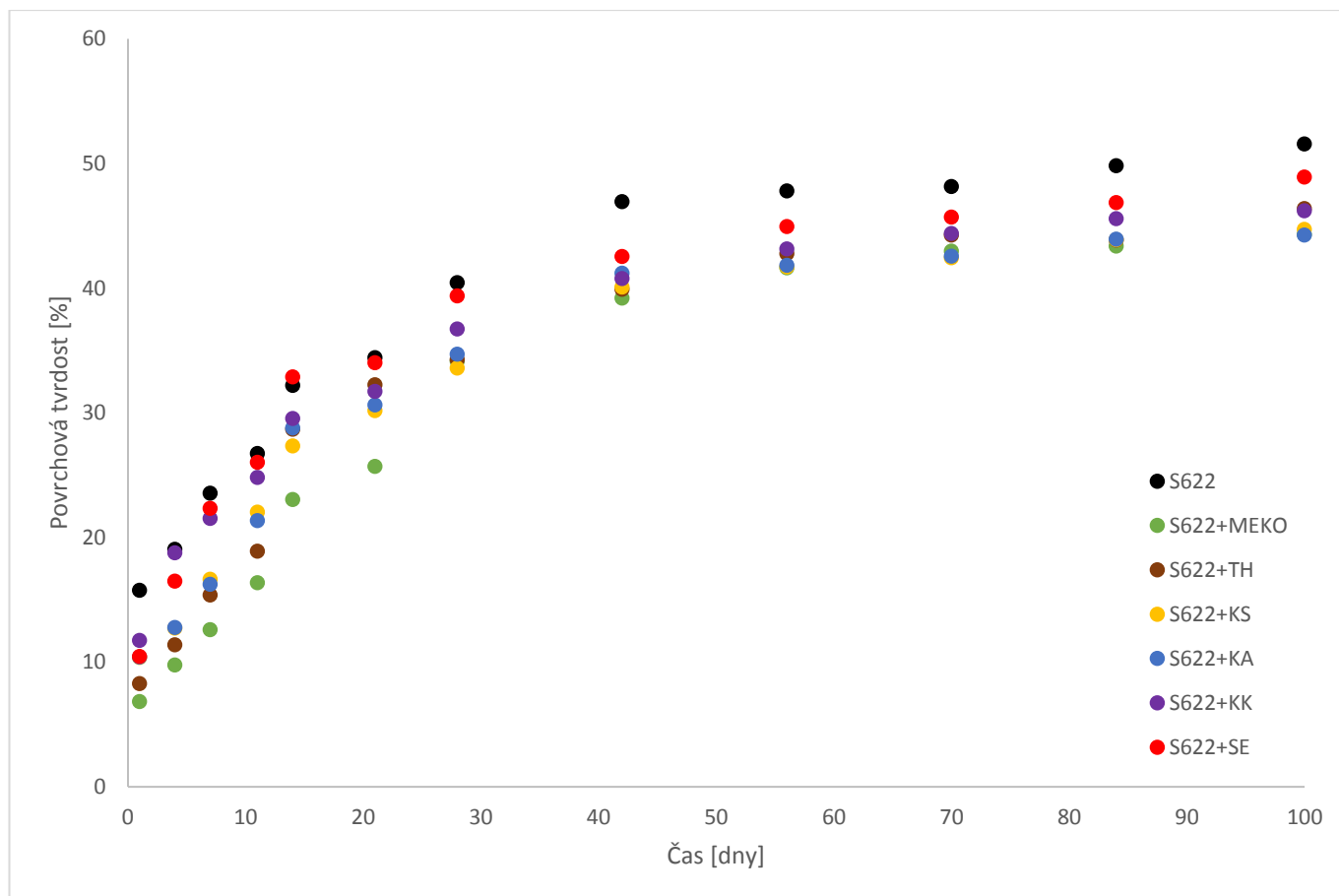
Z naměřených hodnot v tabulce 7 na následující straně lze pozorovat rozdíly v povrchové tvrdosti nátěrových filmů s příměsí antioxidantu v koncentraci 0,15 %. První den měření dosahoval maximální hodnoty povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu, s tvrdostí 15,76 %. Dalším filmem v pořadí byl ten obsahující kyselinu kávovou s povrchovou tvrdostí 11,75 %. O zhruba 4 % nižší tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující sesamol s tvrdostí 10,45 %. Následovaly filmy s obsahem kyseliny askorbové s 10,39 % a kyseliny skořicové s 10,38 %. Nejnižších hodnot povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující thymol s tvrdostí 8,29 % a MEKO s tvrdostí 6,83 %. Odchylna v povrchové tvrdosti od srovnávacího nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu tak byla přibližně 7 % v případě thymolu a zhruba 9 % v případě MEKO. 28. den měření dosahoval nejvyšší povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 40,43 %. Následoval nátěrový film obsahující sesamol s povrchovou tvrdostí 39,37 %. Další v pořadí byl nátěrový film s tvrdostí 36,72 %, který obsahoval kyselinu kávovou. Nejnižší povrchové tvrdosti dosahovali nátěry obsahující přídatek MEKO, thymolu, kyseliny askorbové a kyseliny skořicové, s hodnotami 34,15 %, 34,28 %, 34,7 % a 33,6 %. Rozdíl v povrchové tvrdosti od nátěrového filmu s nejvyšší hodnotou byl tedy necelých 7 %.

Tabulka 7 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,15 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	15,76	6,83	8,29	10,38	10,39	11,75	10,45
4.	19,06	9,77	11,4	12,72	12,77	18,77	16,49
7.	23,54	12,59	15,38	16,65	16,24	21,54	22,34
11.	26,73	16,36	18,9	22,04	21,35	24,81	26,03
14.	32,2	23,04	28,69	27,35	28,78	29,54	32,87
21.	34,43	25,7	32,24	30,17	30,63	31,71	34,03
28.	40,43	34,15	34,28	33,6	34,7	36,72	39,37
42.	46,95	39,2	39,91	40,1	41,19	40,78	42,54
56.	47,81	41,62	42,76	41,71	41,83	43,14	44,95
70.	48,16	42,97	44,27	42,45	42,56	44,39	45,69
84.	49,81	43,38	43,85	43,89	43,92	45,58	46,86
100.	51,56	44,31	46,39	44,72	44,27	46,21	48,92

56. den měření vykazoval nejvyšší hodnotu povrchové tvrdosti opět srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 47,81 %. O necelé 3 % menší povrchovou tvrdosti vykazoval nátěrový film obsahující sesamol s tvrdostí 44,95 %. Dalšími v pořadí byly nátěrové filmy obsahující kyselinu kávovou s povrchovou tvrdostí 43,14 % a thymol s tvrdostí 42,76 %. Nejnižších hodnot povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující kyselinu askorbovou, kyselinu skořicovou a MEKO s hodnotami 41,83 %, 41,7 %, 41,62 %. Odchylka od nejtvrďšího nátěru tak činila přibližně 6 %. 70. den měření dosahoval nejvyšší hodnoty povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 48,16 %. Druhé nejvyšší tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující sesamol s hodnotou 45,69 %. Třetí nejvyšší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film s obsahem kyseliny kávové s hodnotou 44,39 %. Dalším v pořadí byl nátěrový film obsahující thymol s tvrdostí 44,27 %. Nejnižších hodnot povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující MEKO, kyselinu askorbovou a kyselinu skořicovou s hodnotami povrchové tvrdosti 42,97 %, 42,56 % a 42,45 %. Odchylka od nejtvrďšího nátěru tak nabývala hodnoty přibližně 5,5 %. Poslední den měření vykazoval nejvyšší hodnotu povrchové tvrdosti opět srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s hodnotou 51,56 %, jen o necelých 1,5 % nižší hodnotu povrchové tvrdosti vykazoval nátěr obsahující sesamol s tvrdostí 48,92 %. Třetí nejvyšší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující thymol s hodnotou 46,39 %. V pořadí čtvrtou nejvyšší povrchovou tvrdost pak vykazoval film obsahující kyselinu kávovou s hodnotou 46,21 %. Dalšími v pořadí byly nátěrové filmy obsahující kyselinu skořicovou s tvrdostí 44,72 % a MEKO s tvrdostí 44,31 %. Nejnižší povrchovou tvrdost vykazoval nátěrový film obsahující kyselinu askorbovou s tvrdostí 44,27 %, což je o zhruba 7 % méně, než vykazoval srovnávací nátěrový film, který neobsahoval antioxidant.

Z průběhu měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů s přídavkem 0,15 % antioxidantu, graficky znázorněného na grafu v obrázku 18 lze pozorovat, že maximálních hodnot povrchové tvrdosti víceméně dosahoval vždy srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu. Nejvíce se tomuto nátěru blížil s hodnotami tvrdosti nátěrový film obsahující sesamol. Nižších hodnot povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující kyselinu askorbovou, dále vykazovaly o něco nižší povrchové tvrdosti nátěrové filmy obsahující příměs kyseliny kávové a thymolu. Nejnižší povrchové tvrdosti dosahoval při téměř každém měření nátěrový film obsahující komerční MEKO. Celkově se povrchová tvrdost nátěrových filmů změnila u filmu bez obsahu antioxidantu o 35,8 %, u MEKO o 37,48 %, thymolu 38,1 %, kyseliny skořicové 34,34 %, kyseliny askorbové 33,88 %, kyseliny kávové 34,46 % a sesamolu 38,47 %.



Obrázek 18 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikařivku a 0,15 % antioxidantu

### 3.4.4 Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů s obsahem 0,2 % antioxidantu na čase

Z naměřených hodnot v tabulce 8 lze pozorovat rozdíly v povrchové tvrdosti nátěrových filmů s příměsí antioxidantu v koncentraci 0,2 %. První den měření dosahoval nejvyšší hodnoty povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 15,76 %. Následovaly nátěrové filmy obsahující kyselinu kávovou, sesamol, kyselinu askorbovou a kyselinu kávovou s hodnotami 10,96 %, 10,22 %, 10,13 % a 10,03 %. Nejnižších hodnot povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující thymol a MEKO s tvrdostmi 7,01 % a 6,45 %. Odchylna o nejtvrďšího nátěrového filmu tak byla přibližně 9 % v případě MEKO. 28. den opět dosahoval nejvyšší hodnoty povrchové tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s povrchovou tvrdostí 40,43 %, za ním následoval nátěrový film obsahující sesamol s povrchovou tvrdostí 39 %. Stále relativně blízké hodnoty tvrdosti vykazoval nátěrový film obsahující kyselinu kávovou s hodnotou 36,08 %. Poměrně nižších hodnot dosahovaly nátěrové filmy obsahující kyselinu askorbovou, kyselinu skořicovou a thymol s hodnotami povrchových tvrdostí

33,64 %, 33,22 % a 33,04 %. Nejnižší hodnoty povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující MEKO s povrchovou tvrdostí 32,44 %, rozdíl od nejtvrďšího nátěru byl tak zhruba 8 %.

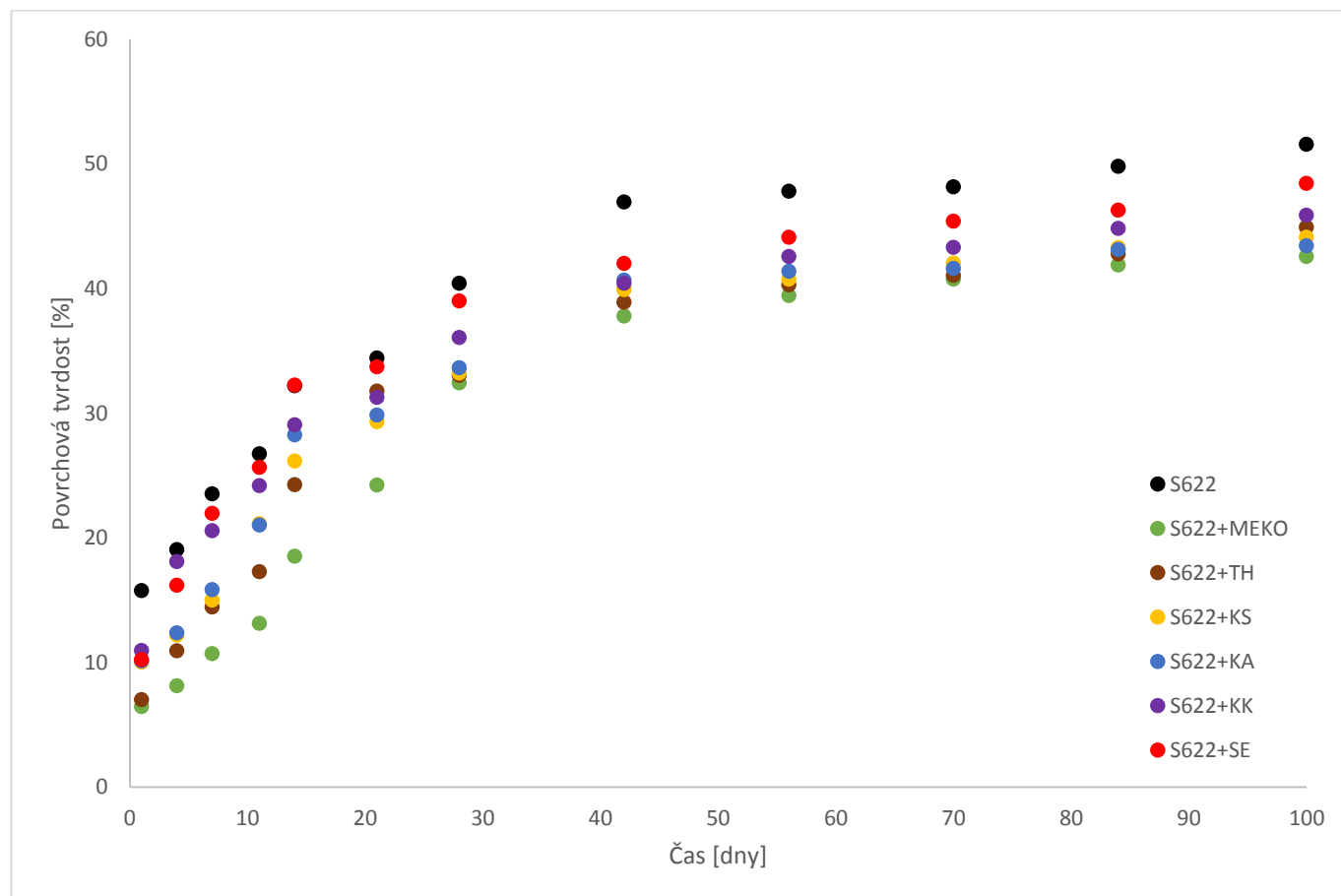
Tabulka 8 Změny povrchové tvrdosti nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,2 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	15,76	6,45	7,01	10,03	10,13	10,96	10,22
4.	19,06	8,14	10,93	12,19	12,37	18,09	16,19
7.	23,54	10,72	14,45	15,01	15,84	20,57	21,95
11.	26,73	13,13	17,28	21,12	21,03	24,19	25,65
14.	32,2	18,53	24,26	26,17	28,25	29,06	32,25
21.	34,43	24,23	31,78	29,31	29,86	31,26	33,71
28.	40,43	32,44	33,04	33,22	33,64	36,08	39,00
42.	46,95	37,8	38,91	39,91	40,67	40,43	42,02
56.	47,81	39,43	40,29	40,76	41,38	42,57	44,1
70.	48,16	40,74	41,04	42,04	41,6	43,31	45,39
84.	49,81	41,89	42,77	43,29	43,13	44,81	46,29
100.	51,56	42,57	44,91	44,11	43,42	45,87	48,44

56. den měření dosahoval maximální hodnoty tvrdosti srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 47,81 %. Následoval film obsahující sesamol s hodnotou 44,1 %, dále film obsahující kyselinu kávovou s tvrdostí 42,57 % a nátěrový film s obsahem kyseliny askorbové s povrchovou tvrdostí 41,38 %. Nejnižších hodnot povrchové tvrdosti tak dosahovaly nátěrové filmy s obsahující kyselinu skořicovou, thymol a MEKO s hodnotami povrchové tvrdosti 40,76 %, 40,29 % a 39,43 %. Odchylka od nejtvrďšího nátěrového filmu tak byla zhruba 8 % v případě methylethylketoximu. 70. den měření zůstávalo pořadí opět stejné, tedy nejtvrďším nátěrovým filmem byl ten srovnávací bez obsahu antioxidantu s tvrdostí 48,16 %. Následoval nátěrový film obsahující sesamol s hodnotou 45,39 %, dále film obsahující kyselinu kávovou s povrchovou tvrdostí 43,31 % a kyselinou skořicovou s 42,04 %. O něco nižších hodnot dosahoval nátěrové filmy obsahující kyselinu askorbovou s tvrdostí 41,6 % a thymol s 41,04 %. Nejnižší hodnoty povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující MEKO s hodnotou 40,74 %. Odchylka od nejtvrďšího nátěru tak byla přibližně 7 %. Poslední den měření dosahoval maximální hodnoty tvrdosti opět srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu s hodnotou 51,56 %. Následoval nátěrový film obsahující sesamol s tvrdostí 48,44 %, dále film obsahující kyselinu kávovou s hodnotou 45,87 %. O něco nižších hodnot dosahovaly nátěrové filmy obsahující thymol a kyselinu skořicovou s hodnotami 44,91 % a 44,11 %. Téměř nejnižší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující kyselinu askorbovou

s tvrdostí 43,42 %. Nejnižší povrchové tvrdosti dosahoval nátěrový film obsahující MEKO s hodnotou 42,57 %, odchylka od nejtvrďšího nátěru tak činila necelých 9 %.

Z průběhu měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů s přidavkem 0,2 % antioxidantu, graficky znázorněného na grafu v obrázku 19 lze pozorovat, že nejvyšších hodnot povrchové tvrdosti dosahoval téměř po celou dobu měření srovnávací nátěrový film bez obsahu antioxidantu. Jen o něco nižší hodnoty vykazoval nátěrový film obsahující sesamol. Naopak nejnižší povrchové tvrdosti dosahovaly nátěrové filmy obsahující komerčně používaný MEKO a kyselinu skořicovou. Nátěrový film obsahující thymol se držel zhruba v průměrných hodnotách, a to až na pár výjimek víceméně po celou dobu trvání experimentu. Celkový nárůst povrchové tvrdosti nátěrových filmů činil 35,8 % v případě srovnávacího nátěrového filmu neobsahujícího antioxidant, 36,12 % v případě filmu obsahující MEKO, 37,9 %, v případě thymolu, 34,08 %, u kyseliny skořicové, 33,29 % u kyseliny askorbové, 35,58 % u kyseliny kávové a 38,22 % u nátěrového filmu obsahující sesamol.



Obrázek 19 Povrchová tvrdost nátěrových filmů v závislosti na čase u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % kobaltnatého sikativu a 0,2 % antioxidantu



### **3.4.5 Vliv koncentrace přídavku na povrchovou tvrdost nátěrového filmu**

Přídavek antioxidantu do nátěrového filmu do jisté míry ovlivňuje jeho povrchovou tvrdost, která se se vzrůstající koncentrací oxidantu snižuje. Z ohledem na předchozí grafy na obrázcích 16 – 19 lze pozorovat, že srovnávací nátěr neobsahující antioxidant dosahoval víceméně maximálních hodnot povrchové tvrdosti a to v celé koncentrační řadě. Nicméně nátěrové filmy obsahující sesamol, kyselinu kávovou a thymol dosahovaly ve všech koncentračních řadách poměrně blízkých hodnot povrchové tvrdosti srovnávacího nátěru bez obsahu antioxidantu. Nátěrové filmy obsahující kyselinu askorbovou a skořicovou dosahovaly o něco nižších hodnot, každopádně nátěrový film s obsahem MEKO dosahoval zpravidla nejnižších hodnot povrchové tvrdosti. V konečném měřítku tak lze předpokládat, že vhodnými kandidáty na náhradu komerčně používaného MEKO by mohli být všechny výše zmíněné antioxidanty,

### **3.5 Stanovení stability na rotačním viskozimetru**

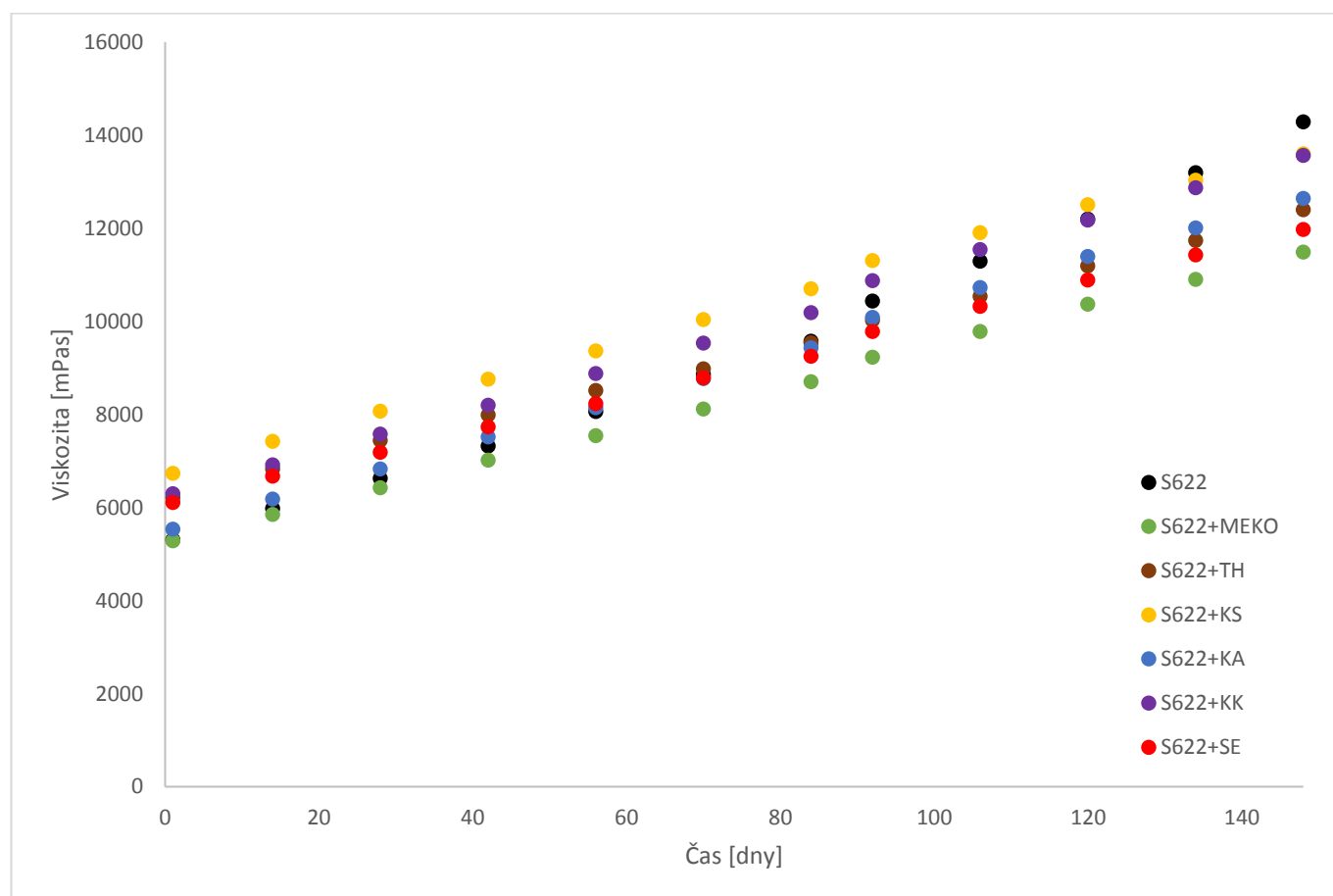
Stabilita modelových roztoků byla provedena dle postupu uvedeného v kapitole 2.7. Měření probíhalo každých 14 dní, celková doba experimentu činila 148 dní

#### **3.5.1 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu**

Z tabulky 9 lze pozorovat rozdíly ve viskozitách modelových roztoků obsahujících přídavek antioxidantu v koncentraci 0,05 % a 0,1 % sikařinu. Podle očekávání nejvyšších přírůstků viskozity dosahoval mezi měřeními modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu. Velikost těchto přírůstků se v čase postupně měnila. Počátečních 30 dní byl přírůstek zhruba 600 mPas, dalších 40 dní pak 700 mPas, dalších 30 dní 800 mPas, poté 900 mPas a posledních 30 dní 1000 mPas. Co se týče vzorků obsahujících antioxidant, zde byl přírůstek viskozity víceméně pravidelný a pohyboval se od 466 mPas v podobě minimálního přírůstku do 698 mPas v podobně maximálního přírůstku viskozity. Srovnávací modelový roztok alkydové pryskyřice zvýšil svou viskozitu za 148 dní celkem o 8985 mPas, což odpovídá přírůstku 169 %. Modelový roztok obsahující methylethylketoxim svou viskozitu zvýšil celkem o 6205 mPas, což odpovídá 117 % přírůstku. Modelový roztok obsahující thymol svou viskozitu po 148 dnech zvýšil o 6184 mPas, což odpovídá přírůstku o 99 %, roztok obsahující kyselinu skořicovou navýšil svou viskozitu o 6865 mPas, což odpovídá přírůstku o 101 %. Roztok obsahující kyselinu askorbovou zvýšil svou viskozitu o 7104 mPas, což odpovídá 128 % přírůstku, roztok obsahující kyselinu kávovou zvýšil hodnotu své viskozity o 7274 mPas, což odpovídá 115 % přírůstku a modelový roztok obsahující sesamol svou viskozitu zvýšil celkově o 5868 mPas, což odpovídá 96 % přírůstku. Celkový průběh změn viskozity modelových roztoků je možné pozorovat na grafu v obrázku 20.

Tabulka 9 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,05 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	5301	5281	6215	6733	5533	6291	6104
14.	5976	5850	6824	7419	6179	6913	6673
28.	6627	6424	7442	8064	6828	7575	7185
42.	7322	7013	7986	8756	7512	8194	7727
56.	8062	7539	8511	9364	8144	8879	8229
70.	8 859	8112	8980	10 039	8768	9530	8780
84.	9 569	8703	9 539	10 697	9 432	10187	9246
92.	10 436	9228	10 023	11 303	10 085	10871	9778
106.	11 289	9 778	10 534	11 903	10 727	11 539	10 317
120.	12 194	10 368	11 191	12 505	11 389	12 175	10889
134.	13 189	10 896	11 738	13 027	12 005	12 867	11 425
148.	14 286	11 486	12 399	13 598	12 637	13 565	11 972



Obrázek 20 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu

Ve výsledku tak všechny modelové roztoky obsahující antioxidant v množství 0,05 % lze použít jako antioxidant pro oxidačně zasychající nátěrové hmoty, neboť všechny roztoky vykazují prokazatelně nižší přírůstek viskozity než srovnávací modelový roztok bez obsahu antioxidantu. V porovnání s komerčně používaným methylethylketoximem by bylo diskutabilní použití kyseliny askorbové, která vykazovala vyšší změnu viskozity než samotný MEKO. Nicméně kyselina kávová, kyselina skořicová, thymol a sesamol vykazovaly nižší přírůstky viskozity, a tak by mohly být vhodnými náhradami za methylethylketoxim.

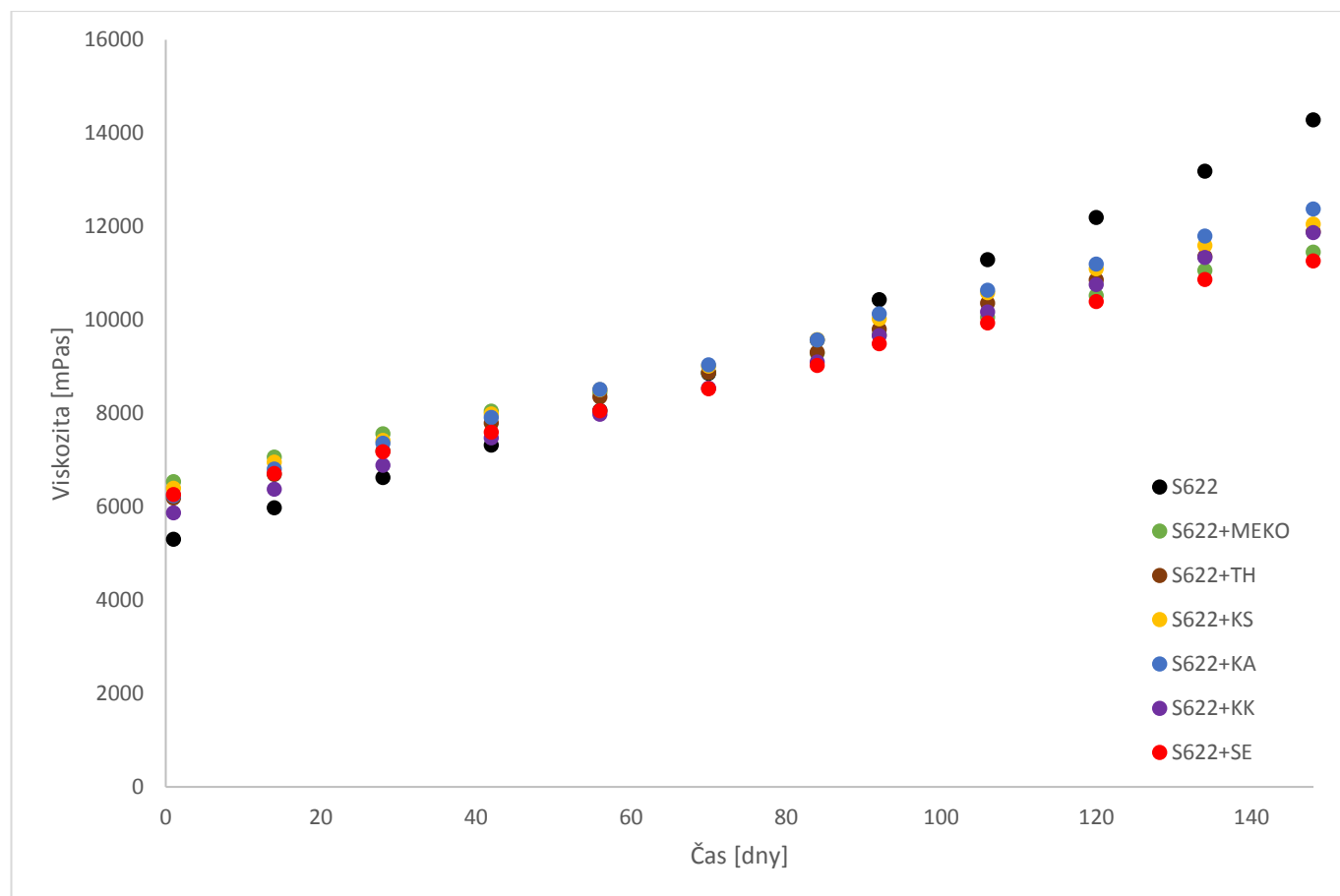
## Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,1 % antioxidantu

Z tabulky 10 lze pozorovat rozdíly ve viskozitách modelových roztoků obsahujících přísady antioxidantu v koncentraci 0,1 % a 0,1 % sikařinu. Podle očekávání nejvyšších přírůstků viskozity dosahoval mezi měřeními modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu, velikost těchto přírůstků se v čase postupně měnila. Počátečních 30 dní byl přírůstek zhruba 600 mPas, dalších 40 dní pak 700 mPas, dalších 30 dní 800 mPas, poté 900 mPas a posledních 30 dní 1000 mPas. Co se týče vzorků obsahujících antioxidant, zde byl přírůstek viskozity víceméně pravidelný a pohyboval se od 374 mPas v podobě minimálního přírůstku do 599 mPas v podobně maximálního přírůstku viskozity. Nejvýznamnějším ukazatelem účinnosti antioxidantu by tak logicky bylo porovnání procentuální změny ve viskozitě počáteční a konečné hodnoty viskozity poslední den měření. Srovnávací modelový roztok alkydové pryskyřice zvýšil svou viskozitu za 148 dní celkem o 8985 mPas, což odpovídá přírůstku 169 %. Modelový roztok obsahující methylethylketoxim svou viskozitu zvýšil o 4919 mPas, což odpovídá 75 % přírůstku. Modelový roztok obsahující thymol navýšil svou viskozitu o 5710 mPas, což odpovídá přírůstku 92 %, roztok obsahující kyselinu skořicovou svou viskozitu navýšil o 5661 mPas, což odpovídá přírůstku 88 %. Modelový roztok obsahující kyselinu askorbovou zvýšil svou viskozitu o 6147 mPas, což odpovídá přírůstku 98 %.

Tabulka 10 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,1 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	5301	6537	6184	6395	6232	5868	6262
14.	5976	7065	6692	6953	6808	6374	6714
28.	6627	7564	7198	7420	7363	6888	7179
42.	7322	8048	7791	7990	7912	7475	7599
56.	8062	8455	8353	8507	8510	7979	8056
70.	8 859	8876	8879	9011	9038	8538	8525
84.	9 569	9285	9311	9580	9574	9098	9022
92.	10 436	9682	9802	10 023	10 128	9665	9489
106.	11 289	10 056	10 361	10 585	10 634	10173	9934
120.	12 194	10 523	10 858	11 097	11 197	10 757	10 397
134.	13 189	11 063	11 356	11 597	11 796	11 336	10 865
148.	14 286	11 456	11 894	12 056	12 379	11 869	11 267

Modelový roztok obsahující kyselinu kávovou svou viskozitu navýšil o 6001 mPas, což odpovídá 102 % přírůstku a modelový roztok obsahující sesamol svou viskozitu zvýšil o 5005 mPas, což odpovídá 79 % přírůstku od počáteční hodnoty viskozity.



Obrázek 21 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,1 % antioxidantu

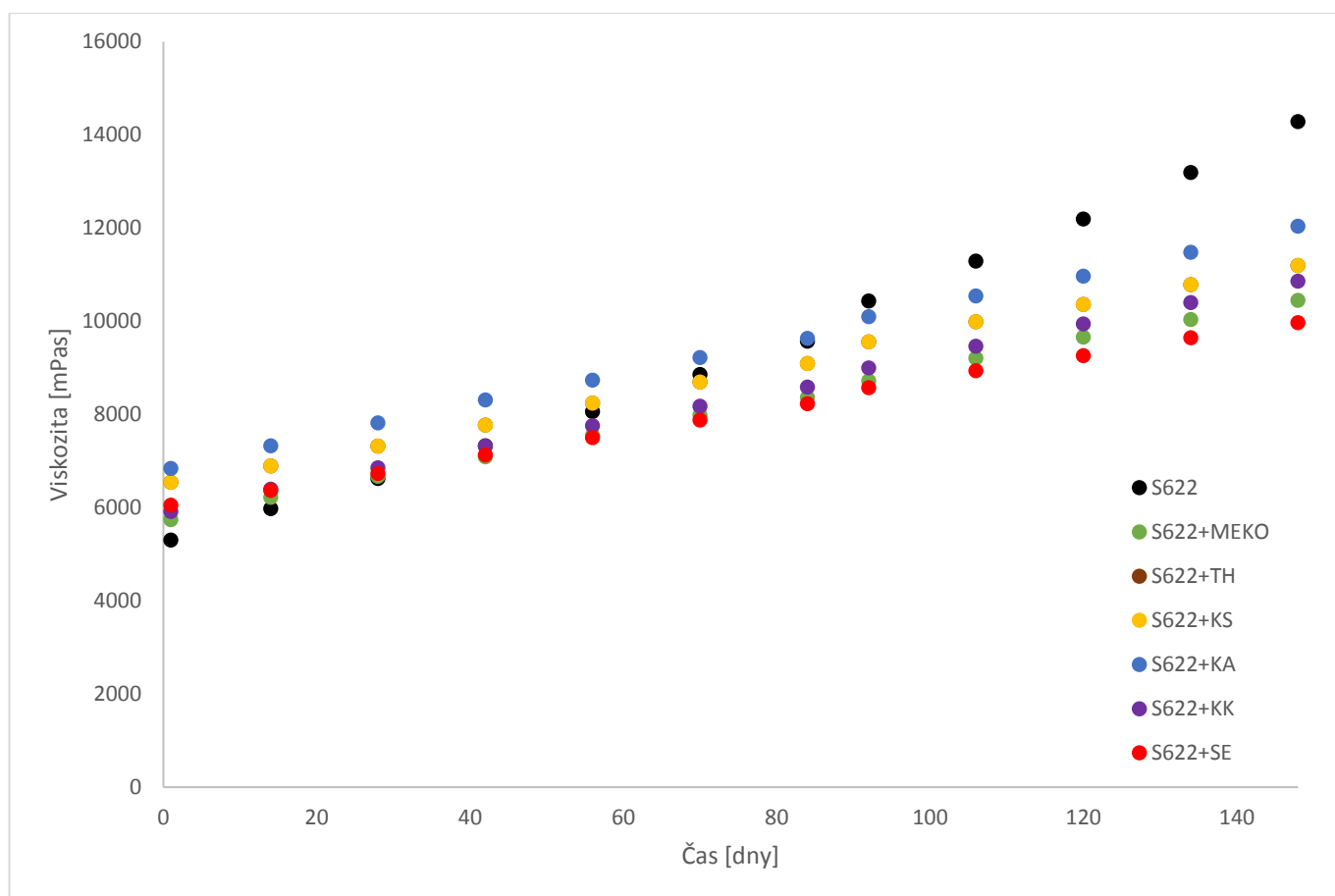
V konečném měřítku tak lze opět použít výše zmíněné antioxidanty, neboť jejich modelové roztoky opět dosahují nižších hodnot přírůstků viskozity než modelový roztok bez obsahu antioxidantu. Nejnižších hodnot přírůstků viskozity dosahoval komerční methylethylketoxim, ostatní antioxidanty vykazovaly vyšší hodnoty přírůstků viskozity. Každopádně se nejedná o velmi významné změny, především v případě sesamolu a kyseliny skořicové, které dosahovaly hodnot přírůstků viskozity pod 90 %. Thymol, kyselina askorbová a kyselina kávová by také bylo možné použít jako antioxidant, jelikož i přes skutečnost, že nedosahovaly nižších hodnot přírůstků jako methylethylketoxim, jejich viskozita nenarůstala tak významně, jako u modelového roztoku alkydové pryskyřice bez přídavku antioxidantu.

### 3.5.2 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,15 % antioxidantu

Z tabulky 11 lze pozorovat rozdíly ve viskozitách modelových roztoků obsahujících přísadu antioxidantu v koncentraci 0,15 % a 0,1 % sikařinu. Podle očekávání nejvyšších přírůstků viskozity dosahoval mezi měřeními modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu, velikost těchto přírůstků se v čase postupně měnila. Počátečních 30 dní byl přírůstek zhruba 600 mPas, dalších 40 dní pak 700 mPas, dalších 30 dní 800 mPas, poté 900 mPas a posledních 30 dní 1000 mPas. Co se týče vzorků obsahujících antioxidant, zde byl přírůstek viskozity víceméně pravidelný a pohyboval se od 317 mPas v podobě minimálního přírůstku do 560 mPas v podobně maximálního přírůstku viskozity. Nejvýznamnějším ukazatelem účinnosti antioxidantu by tak logicky bylo porovnání procentuální změny ve viskozitě počáteční a konečné hodnoty viskozity poslední den měření. Srovnávací modelový roztok alkydové pryskyřice zvýšil svou viskozitu za 148 dní celkem o 8985 mPas, což odpovídá přírůstku 169 %. Modelový roztok obsahující methylethylketoxim svou viskozitu zvýšil o 4706 mPas, což odpovídá 82 % přírůstku. Modelový roztok obsahující thymol svou viskozitu zvýšil o 4650 mPas, což odpovídá přírůstku 71 %. Modelový roztok s obsahem kyseliny skořicové změnil svou viskozitu o 5144 mPas, což odpovídá 83 % přírůstku. Roztok obsahující kyselinu askorbovou změnil viskozitu o 5201 mPas, což odpovídá 76 % přírůstku. Modelový roztok obsahující kyselinu kávovou svou viskozitu zvýšil o 4939 mPas, což odpovídá 83 % přírůstku. Roztok obsahující sesamol zvýšil viskozitu o 3916 mPas, což odpovídá přírůstku 64 %.

Tabulka 11 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,15 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	5301	5742	6545	6195	6838	5917	6053
14.	5976	6217	6897	6675	7323	6395	6370
28.	6627	6671	7321	7169	7816	6852	6731
42.	7322	7091	7769	7612	8313	7318	7128
56.	8062	7546	8243	8035	8733	7756	7499
70.	8 859	7989	8691	8466	9221	8174	7880
84.	9 569	8361	9093	8929	9632	8585	8227
92.	10 436	8718	9556	9424	10 094	8995	8572
106	11 289	9 207	9 987	9917	10 539	9461	8939
120.	12 194	9 661	10 358	10 415	10 969	9939	9259
134	13 189	10 036	10 785	10 890	11 479	10 397	9 642
148.	14 286	10 448	11 195	11 339	12 039	10 856	9 969



Obrázek 22 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,15 % antioxidantu

Ve výsledku tak lze opět použít všechny vybrané antioxidanty, neboť opět dosahovaly nižších hodnot přírůstků viskozity než modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu. Při dávkování 0,15 % antioxidantu na sušinu alkydové pryskyřice začínají být přírůstky poněkud zajímavější, než tomu bylo u nižších koncentrací. Jak můžeme pozorovat z tabulky 11 a grafu na obrázku 22, vyšších přírůstků viskozity modelových roztoků dosahovaly roztoky obsahující kyselinu skořicovou a kávovou. Nicméně se nejedná o významné rozdíly, neboť se od modelového roztoku obsahujícího methylethylketoxim liší pouze o 1 %. Ještě nižší viskozity vykazovaly modelové roztoky obsahující thymol a sesamol, které se od roztoku methylethylketoximu lišily o 12 % v případě thymolu a 18 % v případě sesamolu. Opět jsou tak vhodné k použití všechny antioxidanty a vhodnými náhradami methylethylketoximu jsou sesamol a thymol.

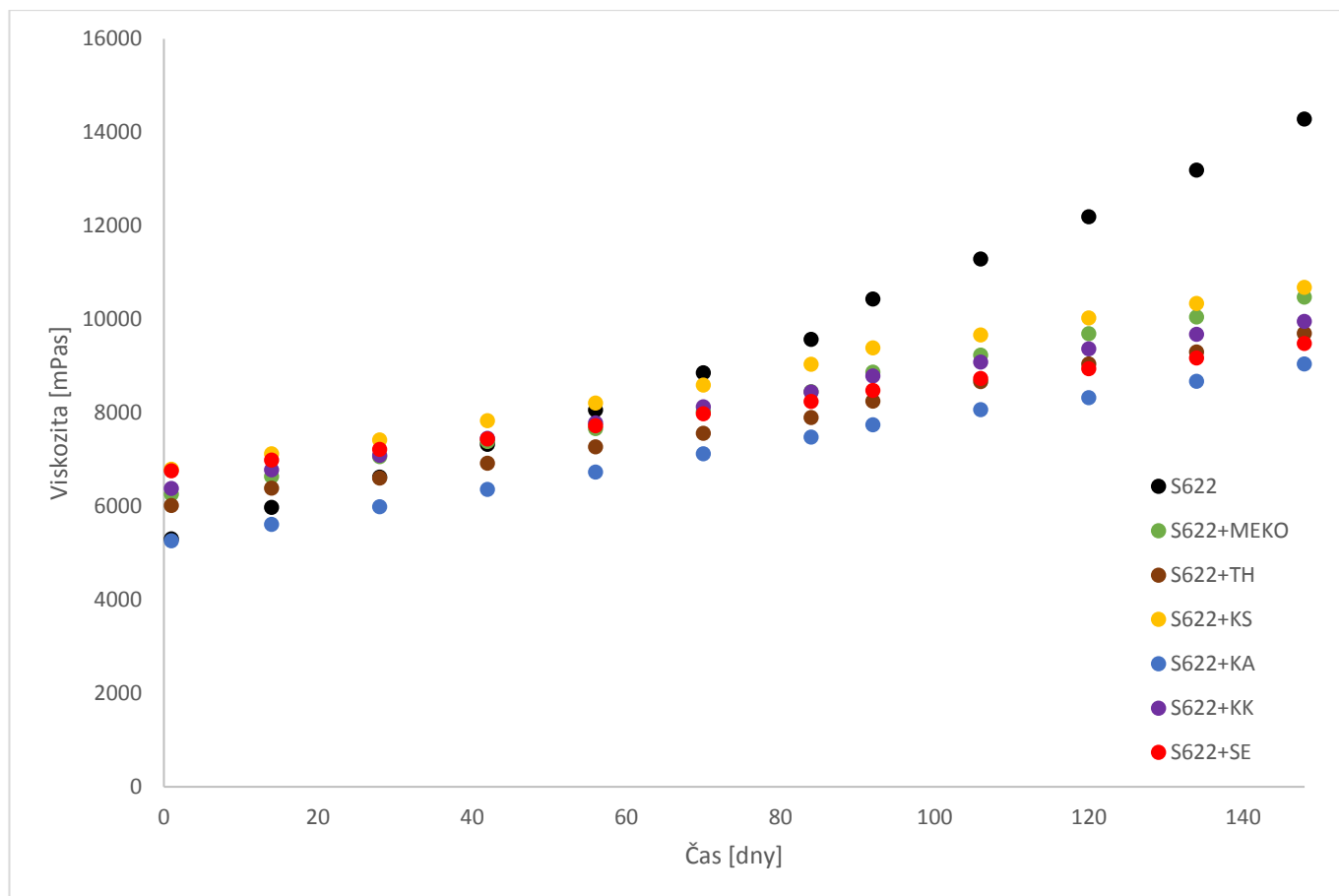
### 3.5.3 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,2 % antioxidantu

Z tabulky 12 lze pozorovat rozdíly ve viskozitách modelových roztoků obsahujících přísady antioxidantu v koncentraci 0,2 % a 0,1 % sikařinu. Podle očekávání nejvyšších přírůstků viskozity dosahoval mezi měřeními modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu, velikost těchto přírůstků se v čase postupně měnila. Počátečních 30 dní byl přírůstek zhruba 600 mPas, dalších 40 dní pak 700 mPas, dalších 30 dní 800 mPas, poté 900 mPas a posledních 30 dní 1000 mPas. Co se týče vzorků obsahujících antioxidant, zde byl přírůstek viskozity víceméně pravidelný a pohyboval se od 210 mPas v podobě minimálního přírůstku do 457 mPas v podobně maximálního přírůstku viskozity. Srovnávací modelový roztok alkydové pryskyřice zvýšil svou viskozitu za 148 dní celkem o 8985 mPas, což odpovídá přírůstku 169 %. Modelový roztok obsahující methylethylketoxim zvýšil svou viskozitu o 4210 mPas, což odpovídá 67 % přírůstku viskozity. Modelový roztok obsahující thymol svou viskozitu zvýšil o 3680 mPas, což odpovídá 61 % přírůstku viskozity. Modelový roztok s obsahem kyseliny skořicové navýšil svou viskozitu o 3893 mPas, což odpovídá 57 % přírůstku vůči počáteční hodnotě. Modelový roztok, který obsahoval kyselinu askorbovou svou viskozitu navýšil o 3782 mPas, což odpovídá 71 % přírůstku viskozity, roztok obsahující kyselinu kávovou svou viskozitu zvýšil o 3577 mPas, což odpovídá 56 % přírůstku od počátečního stavu. Modelový roztok s obsahem sesamolu zvýšil svou viskozitu o 2728 mPas, což odpovídá 40 % přírůstku viskozity.

Tabulka 12 Přehled změn ve viskozitě roztoků v závislosti na čase v mPa·s u modelových nátěrů s obsahem 0,1 % Co a 0,2 % antioxidantu

DEN	S622	S622+MEKO	S622+TH	S622+KS	S622+KA	S622+KK	S622+SE
1.	5301	6262	6016	6792	5265	6378	6757
14.	5976	6639	6389	7120	5610	6776	6985
28.	6627	7062	6606	7422	5988	7089	7217
42.	7322	7388	6921	7834	6362	7456	7439
56.	8062	7665	7273	8212	6734	7786	7720
70.	8 859	8026	7564	8592	7123	8127	7980
84.	9 569	8451	7897	9038	7480	8447	8244
92.	10 436	8871	8 252	9 389	7743	8786	8479
106.	11 289	9232	8 667	9 668	8066	9 087	8735
120.	12 194	9 689	9 046	10 027	8323	9 367	8945
134.	13 189	10 047	9 301	10 338	8 671	9 679	9 171
148.	14 286	10 472	9 696	10 685	9 047	9 955	9 485





Obrázek 23 Stabilita modelových roztoků s obsahem 0,1 % kobaltu a 0,05 % antioxidantu

Ve výsledku tak lze opět použít všechny vybrané antioxidanty, neboť opět dosahovaly nižších hodnot přírůstků viskozity než modelový roztok alkydové pryskyřice bez obsahu antioxidantu. Při dávkování 0,2 % antioxidantu na sušinu alkydu jsou přírůstky ve viskozitě ještě znatelnější, než tomu bylo u koncentrace 0,15 %. Jak můžeme pozorovat z tabulky 12 a grafu na obrázku 23, vyšších přírůstků ve viskozitě dosahoval pouze modelový roztok obsahující kyselinu askorbovou, která vykazovala o 4 % vyšší přírůstky ve viskozitě než srovnávací modelový roztok obsahující methylethylketoxim. Modelový roztok obsahující thymol, dosahoval o 6 % nižších přírůstků než roztok obsahující MEKO, následoval roztok s obsahem kyseliny skořicové s rozdílem 10 % od MEKO a roztok obsahující kyselinu kávovou s rozdílem 11 % od MEKO. Modelový roztok obsahující sesamol vykazoval ještě významně nižší hodnoty přírůstků ve viskozitě a to konkrétně 40 % nárůst vůči počáteční hodnotě viskozity, od modelového roztoku obsahujícího MEKO se tak lišil o 17 %.

### **3.5.4 Vliv koncentrace antioxidantu v modelových roztocích na stabilitu viskozity**

Přídavek antioxidantu do nátěrového filmu jednoznačně ovlivňuje měnící se viskozitu v závislosti na čase, zatímco u srovnávacího modelového roztoku neobsahujícího antioxidant byl nárůst ve viskozitě o 169 %, u modelových roztoků s obsahem antioxidantu byly dosažené hodnoty nárůstu viskozity znatelně nižší. Množství antioxidantu v roztocích má také velký vliv na nárůst viskozit, nicméně při nejnižších koncentracích 0,05 % antioxidantu vykazovaly nižší nárůsty viskozity než u modelového roztoku obsahující methylethylketoxim modelové roztoky obsahující kyselinu askorbovou, skořicovou, thymol a sesamol. Při koncentraci 0,1 % nevykazovaly nižší nárůsty viskozity než u modelového roztoku methylethylketoximu žádné modelové roztoky, nicméně se svými nárůsty ve viskozitách lišily jen velmi málo. Při koncentraci 0,15 % začaly být nárůsty viskozit znatelně menší než u předchozích koncentrací. Navíc roztoky obsahující thymol a sesamol vykazovaly nižší nárůsty viskozit, a to až o 12 % v případě thymolu a 18 % v případě sesamolu. Poslední koncentrační řada s dávkováním 0,2 % antioxidantu poskytla ty nejlepší výsledky, a to jak z hlediska jednotlivých přírůstků, tak i jejich rozdílů mezi srovnávacím modelovým roztokem obsahujícím methylethylketoxim. Pouze kyselina askorbová vykazovala vyšší hodnoty přírůstků, avšak thymol, kyselina skořicová, kávová, thymol a sesamol vykazovaly nižší hodnoty těchto přírůstků. Sesamol navíc vykazoval úplně nejnižší změny viskozit s celkovou změnou viskozity, která činila 40 %.

## 4 Závěr

Závěrem by bylo vhodné shrnout, které antioxidanty prokazatelně zlepšovaly vlastnosti modelových roztoků a které antioxidanty dosahovaly ještě lepších výsledků než roztoky obsahující methylethylketoxim. Nezbytné je také zhodnotit vliv jednotlivých antioxidantů na povrchovou tvrdost a dobu zasychání, neboť tyto veličiny jsou jedny z vlastností, které determinují použití nátěrových hmot. S přihlédnutím na výsledky zkoušky zabývající se stanovením doby zasychání lze říci, že přídavek methylethylketoximu víceméně neovlivňuje dobu zasychání alkydové pryskyřice do prvního stupně, spolu s kyselinou skořicovou při koncentraci 0,05 %. Hodnoty doby zasychání do druhého stupně se pak mění se vzrůstající koncentrací, kdy s rostoucím obsahem antioxidantu v nátěrovém filmu se doba zasychání prodlužuje, přičemž nejvýznamnějším případem je sesamol, který dosahuje maximální hodnoty doby zasychání s časem 22 hodin. Zbytek nátěrových filmů zasychal v rámci hodnot od 6 hodin až po 18 hodin. S ohledem na dobu zasychání srovnávacího nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu, který do druhého stupně zasychal za zhruba 10 hodin tak sesamol vykazuje zhruba dvojnásobnou hodnotu doby zasychání. Z toho plyne, že delší doba zasychání nátěrových filmů obsahujících antioxidant je určitou nevýhodou pro oxypolymeračně zasychající nátěrové hmoty, zejména pro nátěrové hmoty určené pro venkovní použití.

Co se týče stanovení povrchové tvrdosti, zde si můžeme všimnout, že povrchová tvrdost nátěrových filmů s obsahem antioxidantu byla zpravidla nižší než povrchová tvrdost srovnávacího nátěrového filmu bez obsahu antioxidantu. Nicméně rozdíl mezi nátěrovými filmy s obsahem antioxidantu a srovnávacím nátěrem nepřesahoval zpravidla více jak 10 %, z čehož vyplývá, že přídavek antioxidantu v nátěrovém filmu v koncentrační řadě 0,05-0,1-0,15-0,2 % povrchovou tvrdost nátěrového filmu významně neovlivňuje.

Poslední měřenou veličinou byla viskozita, respektive její nárůst v závislosti na čase. Zde bylo dle předpokladu možné sledovat, že s rostoucí koncentrací antioxidantu v modelových roztocích klesají hodnoty přírůstků ve viskozitě. Při koncentraci 0,05 % antioxidantu na sušinu alkydu vykazovaly nižší přírůstky kyselina askorbová, kyselina skořicová, thymol a sesamol, které navíc svou viskozitu zvyšovaly méně než komerčně používaný methylethylketoxim. Použití kyseliny askorbové je víceméně také možné, nicméně přídavek kyseliny askorbové v koncentraci 0,05 % nevykazoval nižší přírůstky ve viskozitě než u komerčního methylethylketoximu. Při koncentraci 0,1 % antioxidantu na sušinu alkydu vykazovaly opět roztoky s obsahem antioxidantu nižší hodnoty přírůstků viskozity než srovnávací modelový roztok bez obsahu antioxidantu. Nejnižších hodnot přírůstků dosahoval modelový roztok obsahující methylethylketoxim, přičemž ostatní modelové roztoky obsahující antioxidant dosahovaly jen

nepatrně vyšších hodnot přírůstků. Při koncentraci 0,15 % Začaly být změny v přírůstcích znatelně nižší, než tomu bylo u koncentrací 0,05 % a 0,1 %. Vyšších hodnot, než modelový roztok obsahující methylethylketoxim vykazovaly roztoky s obsahem kyseliny skořicovou a kávovou, jednalo se však o 1 % odchylku. Nižší přírůstky ve viskozitě tak vykazovaly kyselina askorbová, thymol a sesamol. Při koncentraci 0,2 % antioxidantu na sušinu alkydu vykazovala vyšší hodnoty přírůstku viskozity než modelový roztok obsahující komerční methylethylketoxim roztok, který obsahoval kyselinu askorbovou. Nižších hodnot přírůstků tak dosahovaly kyselina skořicová, kyselina kávová, thymol a sesamol.

Závěrem tak lze doporučit jako vhodnou náhradu methylethylketoximu, jakožto antioxidantu pro oxypolymeračně zasychající nátěrové hmoty sesamol, který dosahoval velmi nízkých hodnot přírůstků viskozity, a to v celé koncentrační řadě. Sesamol tak vykazoval nižší hodnoty přírůstků ve viskozitě, než roztoky obsahující pouze sikativ a methylethylketoxim. Jako nejučinnější se sesamol jevil při koncentraci 0,2 % antioxidantu na sušinu alkydu. Vyšší koncentrace sesamolu však významně ovlivňuje dobu zasychání nátěrového filmu. Konkrétně u koncentrace 0,2 % je doba zasychání přibližně dvojnásobně vyšší než doba zasychání srovnávacího nátěru. Srovnatelných hodnot doby zasychání se srovnávacím nátěrovým filmem bez obsahu antioxidantu dosahuje nátěrový film obsahující sesamol v koncentraci 0,05 %. Pokud je tedy doba zasychání pro nátěrovou hmotu velmi důležitá z hlediska použití, lze doporučit sesamol v koncentraci 0,05 % na sušinu alkydové pryskyřice. Pokud není doba zasychání jednou z klíčových vlastností, lze sesamol použít v celé koncentrační řadě. Sesamol navíc významně neovlivňuje povrchovou tvrdost nátěrového filmu, a to v celé koncentrační řadě. Další vhodnou náhradou methylethylketoximu by mohl být také thymol, který dosahoval obdobných hodnot v přírůstcích viskozity jako sesamol, avšak o něco vyšších. Vhodné dávkování může být v celé koncentrační řadě, neboť opět dosahoval nižších hodnot přírůstků v celé koncentrační řadě, kromě koncentrace 0,1 %, nicméně při této koncentraci se velmi blížil hodnotám modelového roztoku obsahujícího methylethylketoxim a rozdíly v přírůstcích tak byly víceméně zanedbatelné. Thymol stejně tak jako sesamol významně povrchovou tvrdost nezměnil, nicméně ovlivňoval dobu zasychání, neboť při nejnižší koncentraci zasychal do druhého stupně za přibližně 14 hodin, při koncentraci 0,2 % za více než 17 hodin. Pokud je tak opět doba zasychání jednou z klíčových vlastností pro danou nátěrovou hmotu, lze thymol doporučit při koncentraci 0,05 %. Pokud tomu tak není, lze doporučit dávkování thymolu v celé koncentrační řadě.

## 5 Seznam použité literatury

- 1 Pospíšil J., Antioxidanty, Academia Praha **1968**, str.15-19, 56-57.
- 2 Kalenda P., Šňupárek J., Jarušek J., Chemie filmotvorných látek I, Univerzita Pardubice, **1998**, str.43-73.
- 3 Jarušek J., Technologie nátěrových hmot, VŠCHT, **1987**, str.73-121.
- 4 Souček M.D., Khattab T., Wu J., Review of autooxidation and driers, Progress in Organic Coatings, vol.73 no.4, **2012**, str.435-454.
- 5 Kalendová A., Kalenda P., Technologie nátěrových hmot I, Pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot, Univerzita Pardubice, **2004**, str.60-65.
- 6 Criegee R. Pilz H., Flygare H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol.72 no.9, **1939**, str.1799.
- 7 Hock H., Gänicke K., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vol.71 no.7, **1938**, str.1430.
- 8 Farmer E. H., Transactions of the Faraday Society, vol.42, **1946**, str.228.
- 9 Hock H., Siebert M., Chemische berichte, vol.87 no.4, **1954**, str.554.
- 10 Velíšek J., Chemie Potravín 3, VŠCHT, **2002**, str.165-173.
- 11 Kasote D. M., International Food Research journal, vol.6 no. 1, **2013**, str.27-29.
- 12 Velíšek J., Chemie Potravín 3, VŠCHT, **2002**, str.165-173.
- 13 Fischer A. P., Miles S. I., Ascorbic acid, but not dehydroascorbic acid increases intracellular vitamin C content to decrease Hypoxia Inducible Factor -1 alpha activity and reduce malignant potential in human melanoma, Biomedicine & Pharmacotherapy, vol. 86, **2017**, str.502 -513.
- 14 Torres A., Ilabaca E., Rojas A., Rodriguez F., Galotto M. J., Guarda A., Villegas C. Romero J., Effect of processing conditions on the physical chemical and transport properties of polyactic acid films containing thymol incorporated by supercritical impregnation , European Polymer Journal , **2017**, str.1-59.
- 15 Sharma G., Raturi K., Dang S., Gupta S., Gabrani R., Inhibitory effect of cinnamaldehyde alone and in combination with thymol eugenol and thymoquinone against Staphylococcus epidermidis, Journal of Herbal Medicine, vol.159, **2016** str.1-6.
- 16 Miladi H., Zmantar T., Chaabouni Y., Fedhila K., Bakhrouf A., Mahdouani K., Chaieb K., Antibacterial and efflux pump inhibitors of thymol and carvacrol against food-borne pathogens, Microbial Pathogenesis, vol. 99, **2016**, str.95-100.

- 17 Marchese A., Orhan I. E., Daglia M., Barbieri R., Lorenzo A. D., Nabavi S. F., Gortzi O., Izadi M., Nabavi S. M., Antibacterial and antifungal activities of thymol: A brief review of the literature, *Food Chemistry*, vol. 210, **2016**, str.402-414.
- 18 Sobczak M., Kalembe D., Ferenc B., Zylinska L., Limited protective properties of thymol and thyme oil on differentiated PC12 cells with downregulated Mgst1, *Journal of applied biomedicine*, vol. 12, **2014**, str.235-243.
- 19 Yu Y., Chao T., Chang W., Chang M. J., Lee M., Thymol reduces oxidative stress, aortic intimal thickening and inflammation-related gene expression in hyperlipidemic rabbits, *Journal of food and drug analysis*, vol. 24, **2016**, str.556-563.
- 20 Erkan E., Ayranci G., Ayranci E., Antioxidation activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella staviva* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol, *Food Chemistry*, vol. 110, **2008**, str.76-82.
- 21 Boerjan W., Ralph, Baucher M., Lignin Biosynthesis, *Annual Review of Plant Biology*, Vol.54, **2003**, str.519-546.
- 22 Wu W., Long L.L.Y., Wang T., Liu L., Chen Q., Wang R., Free radical scavenging and antioxidative activities of caffeic acid phenethyl ester (CAPE) and its related compounds in solution and membranes: A structure-activity insight, *Food Chemistry*, Vol.105, **2007**, str.107-115.
- 23 Brettonnet A., Hewavitarana A., DeJong S., Lanari C. M., Phenolic acids composition and antioxidant activity of canola extracts in cooked beef, chicken and pork, *Food Chemistry*, vol.121, **2010**, str.927-933.
- 24 Meyer A. S., Heinonen M., Frankel E. N., Antioxidant interactions of catechin, cyanidin, caffeic acid, quercetin and ellagic acid on human LDL oxidation, *Food Chemistry*, vol. 61, **1998**, str.71-75.
- 25 Ancos B. D., Cilla A., Barberá R., Sánchez-Moreno C., Cano M. P., Influence of orange cultivar and mandarin postharvest storage on polyphenols, ascorbic acid and antioxidant activity during gastrointestinal digestion, *Food Chemistry*, vol. 225, **2017**, str.114-124.
- 26 Kim J. H., Kang J. C., Effects of sub-chronic exposure to lead (Pb) and ascorbic acid in juvenile rockfish: Antioxidant responses, MT gene expression, and neurotransmitters, *Chemosphere*, vol. 171, **2017**, str.520-527.
- 27 Kim J. Y., Kim M. J., Yi B., Oh S., Lee J., Antioxidant properties of ascorbic acid in bulk oils at different relative humidity, *Food Chemistry*, vol. 176, **2015**, str.302-307.
- 28 Hou X., Huang X., Ai Z., Zhao J., Zhang L., Ascorbic acid induced atrazine degradation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 327, **2017**, str.71-78.

- 29 Erkan N., Cetin H., Ayranci E., Antioxidant activities of *Sideritis congesta* Davis et Huber-Morath and *Sideritis arguta* Boiss et Heldr: Identifiacion of free flavonoids and cinnamic acid derivates, *Food Research international*, vol. 44, **2011**, str.297-303.
- 30 Oishi K., Yamamoto S., Oike H., Ohkura N., Taniguchi M., Cinnamic acid sortens the period of the circadian clock in mice, *Biochemistry nad Biophysics Reports*, vol. 9, **2017**, str.232-237.
- 31 Estrada M., Herrera-Arozamena C., Pérez C., Viña D., Romero A., Morales-García J. A., Pérez-castillo A., Rodríguez-Franco M. I., New cinnamic -N-benzylpiperidine and cinnamic -N,N-dibenzyl(N-methyl)amine hybrids as Alzheimer-directed multitarget drugs with antioixdant, cholinergic, neuroprotective and neurogenic properties, *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 121, **2016**, str.376 -386.
- 32 Hu Y., Chen Q., Cui Y., Gao H., Xu L., Yu X., Wang Y., Yan Ch., Wang Q., 4-hydroxy cinnamic acid as mushroom preservation: Anti-tyrosinase aktivity kinetics and application, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 86, **2016**, str.489-495.
- 33 Yang C., Zhou Y., Zheng Y., Li Ch., Sheng S., Wang J., Wu F., Enzymatic modification of chitosan by cinnamic acids: Antibacterial aktivity against *Ralstonia solanacearum*, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 87, **2016**, str.577-585.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce:	Antioxidační aktivita vybraných antioxidantů pro oxidačně zasychající nátěrové hmoty
Autor práce:	Bc. Radek Janecký
Obor:	Organické povlaky a nátěrové hmoty
Rok obhajoby:	2017
Vedoucí práce:	Ing. David Veselý Ph.D.
Anotace:	<p>V této diplomové práci byl zkoumán vliv vybraných antioxidantů na stabilitu alkydové pryskyřice na bázi sojového oleje CHSK-ALKYD S622-WX66 s přídavkem kobaltnatého sikativu. Ukazatelem stability nátěrové hmoty byla změna viskozity, která byla měřena na rotačním viskozimetru každých 14 dní, po dobu 150 dní. Dále byla stanovována povrchová tvrdost nátěrového filmu pomocí kyvadla persoz a doba zasychání nátěrového filmu.</p>
Klíčová slova:	<ul style="list-style-type: none"><li>• Autooxidace</li><li>• Antioxidanty</li><li>• Přírodní antioxidanty</li><li>• Oxidační mechanismus</li><li>• Inhibovaná oxidace</li><li>• Sikativy</li></ul>