Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv antioxidantů na bázi terpenů na vlastnosti oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot

Vít Čábela

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2017/2018**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Vít Čábela**
Osobní číslo:	**C15032**
Studijní program:	**B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor:	**Chemie a technická chemie**
Název tématu:	**Vliv antioxidantů na bázi terpenů na vlastnosti oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmot**
Zadávající katedra:	**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši na téma antioxidanty a oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty.
2. Popište děje vedoucí k tvorbě filmu u oxopolymeračně zasychajících pojiv.
3. Popište mechanismy působení antioxidantů s důrazem na terpeny.
4. Uveďte aplikace antioxidantů v nátěrových hmotách.
5. Na vybraných vzorcích oxypolymeračně zasychajících pojiv nátěrových hmot testujte antioxidační účinnost a vlastnosti vybraných antioxidantů na bázi terpenů.
6. Diskutujte jejich vlastnosti ve srovnání s vybraným komerčním antioxidantem a sikativem.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Veselý, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **2. prosince 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

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 4. 6. 2018

Vít Čábela

V úvodu bych chtěl poděkovat rodičům za podporu během celých tří let studia. Děkuji také svému vedoucímu práce, panu Davidu Veselému Ph.D., který mi během práce poskytl neocenitelné rady a pomohl mi tak s vypracováním této práce.

ANOTACE

Cílem této bakalářské práce byl výzkum antioxidačních vlastností vybraných monoterpenů pro jejich použití v oblasti alkydových pryskyřic. Práce byla prováděna na modelovém alkydu CHSK-ALKYD S621-W60, který je modifikován vyššími mastnými kyselinami pocházející ze sójového oleje. U připravených modelových vzorků nátěrových hmot byla měřená viskozita, doba zasychání nátěru filmu a povrchová tvrdost.

KLÍČOVÁ SLOVA

- Alkydové pryskyřice
- Terpeny
- Autoxidační mechanismus
- Antioxidant

ANOTATION

The aim of this thesis was research of antioxidant properties of chosen monoterpenes for their application in the field of alkyd resins. The research was conducted on model alkyd CHSK-ALKYD S621-W60 which is alkyd paint modified by higher fatty acids . Drying time, viscosity and hardness were measured on model samples of alkyd paints.

KEYWORDS

- Alkyd resins
- Terpenes
- Autoxidative mechanism
- Antioxidant

OBSAH

Seznam obrázků **10**

Seznam tabulek **11**

Seznam zkratek **12**

Úvod **13**

1 Teoretická Část **14**

1.1 Význam alkydových pryskyřic a jejich výroba 14

1.1.1 Alkydové pryskyřice 14

1.1.2 Srovnání způsobů výroby v současnosti 16

1.2 Využití alkydů a aplikace aditiv 16

1.2.1 Vliv struktury molekuly sikativu na jeho úlohu 17

1.2.2 Antioxidanty 17

1.2.3 Další aditiva 17

1.3 Autoxidace 18

1.3.1 Přítomnost dvojných vazeb 20

1.3.2 Inhibice autoxidačního mechanismu 20

1.4 Definice a charakteristika antioxidantu 20

1.4.1 Obecné schéma antioxidačního mechanismu 20

1.5 Výběr antioxidantu pro alkydové nátěry 21

1.5.1 Charakter rozpouštědla antioxidantu 22

1.5.2 Vliv redukčního prostředí antioxidantu na sikativum 22

1.5.3 Cena antioxidantu, ekologická nezávadnost 22

1.6 Rozdělení antioxidantů pro nátěrové hmoty 23

1.6.1 Oximy 23

1.6.2 Fenoly 24

1.6.3 Kyselina askorbová 24

1.7 Terpeny a terpenoidy 25

1.7.1 Monoterpeny, Alfa-pinen, Beta-pinen 25

1.7.2 Limonen 26

1.7.3 Geraniol 27

1.7.4 Menthol 27

1.7.5 Syntéza pinenu, oxidační produkty pinenu 28

2 Experimentální část 29

2.1 Použité chemikálie 29

2.2 Použité přístroje a vybavení 29

2.3 Příprava modelových vzorků alkydové pryskyřice 30

2.4 Stanovení doby zasychání nátěrového filmu 30

2.5 Měření viskozity nátěrové hmoty rotačním viskozimetrem 31

2.6 Měření povrchové tvrdosti nátěrového filmu 31

2.6.1 Měření tloušťky vzorků 33

3 Výsledky a diskuze 33

3.1 Stanovení doby zasychání nátěrového filmu 33

3.2 Měření viskozity nátěrové hmoty rotačním viskozimetrem 34

3.3 Měření povrchové tvrdosti nátěru filmů 36

Závěr 38

Použitá literatura 39

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Rovnice výroby alkydové pryskyřice jednostupňovým způsobem 15
Obrázek 2: Výroba alkydové pryskyřice dvoustupňovým způsobem.....15
Obrázek 3: 2-Ethylhexanoát kobaltnatý.....17
Obrázek 4: Mechanismus tvorby polymeru na bázi alkydových pryskyřic za účasti kobaltnatého sikativa 19
Obrázek 5: Obecná reakce organického antioxidantu.....21
Obrázek 6: Vzorec sloučeniny kyseliny gallové.....21
Obrázek 7: Aldoxim (nalevo) a ketoxim (napravo) 23
Obrázek 8: Methylethylketoxim (MEKO).....23
Obrázek 9:Kyselina salicilová (Nalevo) a kyselina skořicová (napravo) 24
Obrázek 10: Kyselina askorbová 24
Obrázek 11: Isopren - základní jednotka terpenů 25
Obrázek 12: Alfa-pinen Obrázek 13: Beta-pinen.....26
Obrázek 14: Molekula limonenu.....26
Obrázek 15: Molekula geraniolu.....27
Obrázek 16: Molekula mentholu.....27
Obrázek 17: Molekula Pinenoxidu Obrázek 18: Molekula Verbenolu.....28
Obrázek 19: Molekula Verbenonu.....28
Obrázek 20: Přístroj pro stanovení doby zasychání B.K. Drying recorder.....31
Obrázek 21: Kyvadlový přístroj pro měření povrchové tvrdosti PERSOZ 32
Obrázek 22: Průběh závislosti viskozity na čase pro vzorek bez přídavku antioxidantů a standardního vzorku s obsahem 0,1% kobaltnatým sikativem.....34
Obrázek 23: Závislost viskozity vzorků na čase pro koncentrační řadu alfa pinenu ve srovnání se slepým a standardním vzorkem 35
Obrázek 24: Závislost viskozity vzorků na čase pro koncentrační řadu beta pinenu ve srovnání se slepým a standardním vzorkem 35
Obrázek 25: Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů na čase pro koncentrační řadu alfa-pinenu 36
Obrázek 26: Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů na čase pro koncentrační řadu beta-pinenu.....36

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Parametry Alkydu S621 W 60 29
Tabulka 2:Doba Zasychání vzorků do prvního a druhého stupně 33

SEZNAM ZKRATEK

MEKO	Methylethylketoxim
VOC	Těkavé organické sloučeniny
DPPH	2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl

ÚVOD

Základní myšlenkou, předcházející této práci, je zlepšení odolnosti alkydové pryskyřice, vůči tvorbě tzv. škraloupu, který vzniká díky předčasnému zasychání nátěrové hmoty způsobované kyslíkem při jejím skladování. Alkydové pryskyřice jsou v současnosti velmi významným pojivem, zejména díky své šetrnosti na životní prostředí z pohledu na její odbourávání, je však nutné je modifikovat aditivy. Mezi tyto látky se řadí sikativa, která urychlují tvorbu polymeru a antioxidanty, které naopak zabraňují tvorbě nežádoucího škraloupu během skladování nátěrových hmot. Z tohoto vyplývá, že taková nátěrová hmota je velice citlivá na obsah obou uvedených složek. Existuje zde velké množství celých skupin organických látek, které se správným aktivním centrem mohou fungovat jako antioxidanty. Ze znalosti vlastností již použitých antioxidačních látek a směsí je zřejmé, že vhodný antioxidant by mohl být monoterpen pinen. Tento terpen byl již dříve nepřímo použit, když byl jako konzervant testován terpentýn, který však obsahuje spoustu nečistot a práce s ním byla obtížná, vzhledem k jeho dehtovitému charakteru. Spolu s tím je nutné zjistit, jak čistý pinen interaguje s přítomnými sikativy. Pinen je tedy potenciálně nadějným antioxidantem pro alkydové nátěrové hmoty, kterou by chránil před tvorbou škraloupu na povrchu nátěrové hmoty v obalu. Po aplikaci nátěrového filmu na substrát by ze systému těkal a tím by neovlivňoval tvorbu nátěrového filmu. Také je vhodný pro svůj přírodní původ a odbouratelnost, tedy stejných vlastností, jaké má alkydová pryskyřice. Studium antioxidačních vlastností čistých monoterpenů v prostředí alkydových pryskyřic je velmi zajímavé z důvodu potenciální náhrady methylethylketoximu, který je toxický.

1 TEORETICKÁ ČÁST

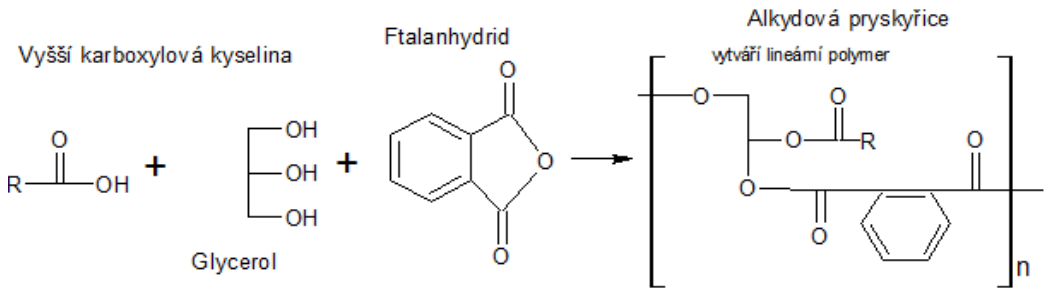
V této části práce je uvedena charakteristika alkydové pryskyřice a aditiv, která se ve spojení s alkydovou pryskyřicí používají. Dále jsou zde popsány metody výroby alkydové pryskyřice a také základní mechanismy reakcí, které s ní souvisí. Dále jsou popsány některá aditiva, která mají vliv zejména na stabilitu alkydové pryskyřice. Poté je pozornost věnována problematice autoxidace zejména z jejího negativního charakteru při skladování pryskyřice a konec teoretické části je pak věnován látkám s antioxidačním vlivem v prostředí alkydové pryskyřice.

1.1 Význam alkydových pryskyřic a jejich výroba

Jedná se o polymerní látku, vyráběnou téměř jedno století s přetrvávajícím významem v makromolekulární chemii. Je různě modifikována stále novými látkami, nejen ke zlepšení jejích chemických vlastností, ale také z důvodu vzhledu a toxické a ekologické nezávadnosti těchto přídavných látek. Alkydy patří do skupiny polyesterů a byly původně podskupinou polyesterů, vyznačující se tím, že byly užívané jako nátěrové hmoty. Později se tak označovaly ty polyestery, které byly připravovány z rostlinných olejů. Před uvedením problematiky autooxidačního mechanismu alkydové pryskyřice a jejímu zamezení pomocí antioxidačního činidla, je třeba uvést základní schéma výroby alkydů a některé jejich vlastnosti spolu se způsoby modifikace.[3]

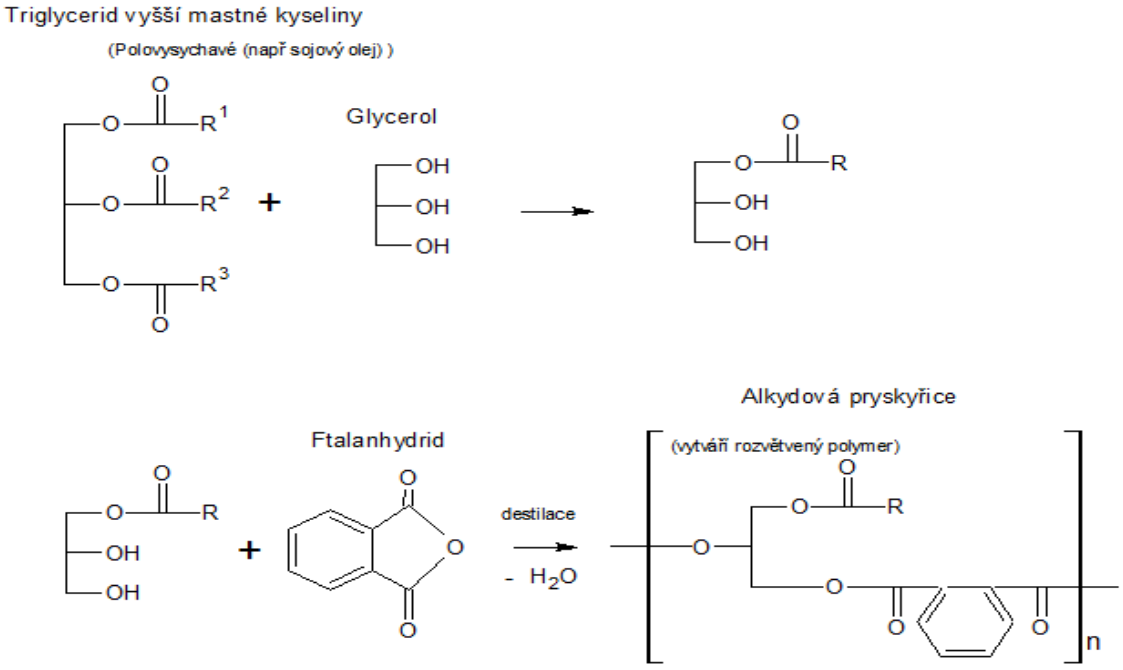
1.1.1 Alkydové pryskyřice

Tento zkrácený název vzniknul ve dvacátých letech minulého století spojením názvů výchozích látek, tedy alkohol a acid, tedy kyselina. Jedná se o polyestery vytvářené stupňovitou polykondenzací, přičemž primárními výchozími látkami jsou v případě jednostupňové výroby tři komponenty, a to nasycená nebo nenasycená mastná kyselina, polyalkohol (glycerol, pentaerythritol) a anhydrid, například ftalanhydrid, viz obrázek 1.[3]



Obrázek 1: Rovnice výroby alkydové pryskyřice jednostupňovým způsobem

Druhým typem přípravy alkydů je dvoustupňová výroba. Zde jsou výchozími látkami triglyceridy vyšších mastných kyselin, tedy rostlinné oleje a polyol, například glycerol. Tato reakce vede ke vzniku meziproduktu, kterým je monoglycerid. Jeho polyesterifikací pomocí ftalanhydridu dochází k odštěpování vody a vzniku lineárního alkydového řetězce. Rovnice dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice je uvedena na obrázeku 2.[1]



Obrázek 2: Výroba alkydové pryskyřice dvoustupňovým způsobem

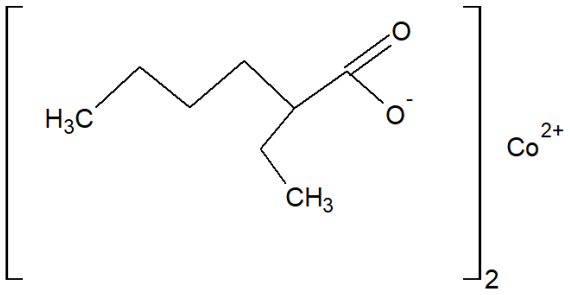
1.1.2 Srovnání způsobů výroby v současnosti

V současnosti se jednostupňový i dvoustupňový způsob výroby provádí se podobnou četností. Jednostupňový způsob výroby ale zahrnuje problém, a to náklady spojené se skladováním výchozí látky (mono)karboxylové kyseliny. U tohoto způsobu se například používá kyselina ricinolejová. Existují i způsoby získávání monokarboxylových kyselin, například olejové, linolové a palmitové zpracováním semen rostlin. Nicméně výsledkem obou postupů je alkydová pryskyřice. Podle použitého rostlinného oleje vznikne pryskyřice zasychavá (z nenasycené mastné kyseliny) či nezasychavá (z nasycené mastné kyseliny). Produkt je rozpustný v nepolárních uhlovodících (benzín) a slabě polárních rozpouštědlech, jako je toluen. Makromolekuly zasychavé alkydové pryskyřice jsou schopné ve vzdušném prostředí po čase tvořit oxopolymeračním mechanismem zesíťovanou strukturu. Podle podílu rostlinného oleje v produktu dělíme alkydy na krátké, střední a dlouhé, toto dělení se označuje jako olejová délka. Řetězce uměle zkracujeme kyselinou benzoovou z důvodu zvýšení trvanlivosti alkydů. V případě užití pryskyřice jako nátěrové hmoty zkracování neprovádíme. Samotný druh mastné kyseliny, tedy oleje není pro přípravu nátěrové hmoty vybírán nahodile. Alkydové pryskyřice jsou ovlivněny druhem původního rostlinného oleje, mají odlišný lesk, rozdílnou odolnost vůči světlu, neboli světlostálost a zasychají rozdílnou rychlostí. Liší se i mechanickými vlastnostmi, tedy jejich tvrdostí, plastickým chováním apod.[1][3][7][8]

1.2 Využití alkydů a aplikace aditiv

Alkydové nátěrové hmoty se vyznačují jako ekologicky šetrný materiál, vyráběný z vysychavých, případně polovysychavých rostlinných olejů. Jedná se například o olej sójový, kukuřičný, lněný, ořechový nebo talový. Zasychavost je způsobena přítomností dvojných vazeb na řetězcích těchto molekul. Pryskyřice je odolná vůči vlhkosti, naopak se vyznačuje neschopností snášet vysoké teploty Řešením tohoto problému je použít i tzv vysokosušinové nátěrové hmot. Druhým potenciálním řešením je využití vodných emulzí alkydových pryskyřic. V případě praktického využití alkydů je nutno do pryskyřice přidat další složky, tedy pryskyřici modifikovat. Přidáváme složky, které vyplývají z daného použití, jako jsou pigmenty, pokud je nutné organický povlak obarvit. Dalším důležitým přídavkem je sušidlo – sikativum. Tato složka pomáhá urychlit zasychání nátěrové hmoty v přítomnosti kyslíku, tedy po aplikaci. Mezi použí-

vaná sikativa patří naftenát, nebo oktoát kobaltu, který se volným překladem z angličtiny nazývá kobaltnaté mýdlo.Na obrázku 3 je vzorec jednoho z používaného sikativa ethylhexanoátu kobaltnatého.[2][9]



Obrázek 3: 2-Ethylhexanoát kobaltnatý

1.2.1 Vliv struktury molekuly sikativu na jeho úlohu

Řetězec uhlíků napojených na karboxylát kovu se může skládat z šesti až osmnáctiuhlíkatého řetězce. Ten zajišťuje lipofilní charakter sušidla, zatímco redoxní charakter kovového kationtu usnadňuje radikálový proces, klíčový k zasychání nátěru. Kobaltnatá mýdla jsou jedna z nejprostudovanějších sikativ pro alkydové pryskyřice, nicméně se za ně hledá náhrada, z důvodu jejich potenciálního zařazení do skupiny karcinogenů. Existují již studie, které se zabývají alternativami, jakým jsou manganatá nebo železnatá mýdla.[2][3][6]

1.2.2 Antioxidanty

Antioxidační činidlo zvyšuje odolnost alkydové pryskyřice proti vzdušnému kyslíku, se kterým dokáže reagovat i v obalové nádobě. Zde může alkydová pryskyřice na povrchu začít polymerizovat, neboli vysychat a tvořit škraloup. Celý proces je navíc katalyzován sikativy. Jak bylo uvedeno v úvodu, komerční antioxidant methylethylketoxim je toxický a v současnosti je prováděn výzkum vedoucí k jeho náhradě. Kromě účinnosti a ceny antioxidantu se kladou nároky na ekologickou nezávadnost a odbouratelnost. Látky, fungující jako antioxidanty jsou podrobně popsány v dalších kapitolách.

1.2.3 Další aditiva

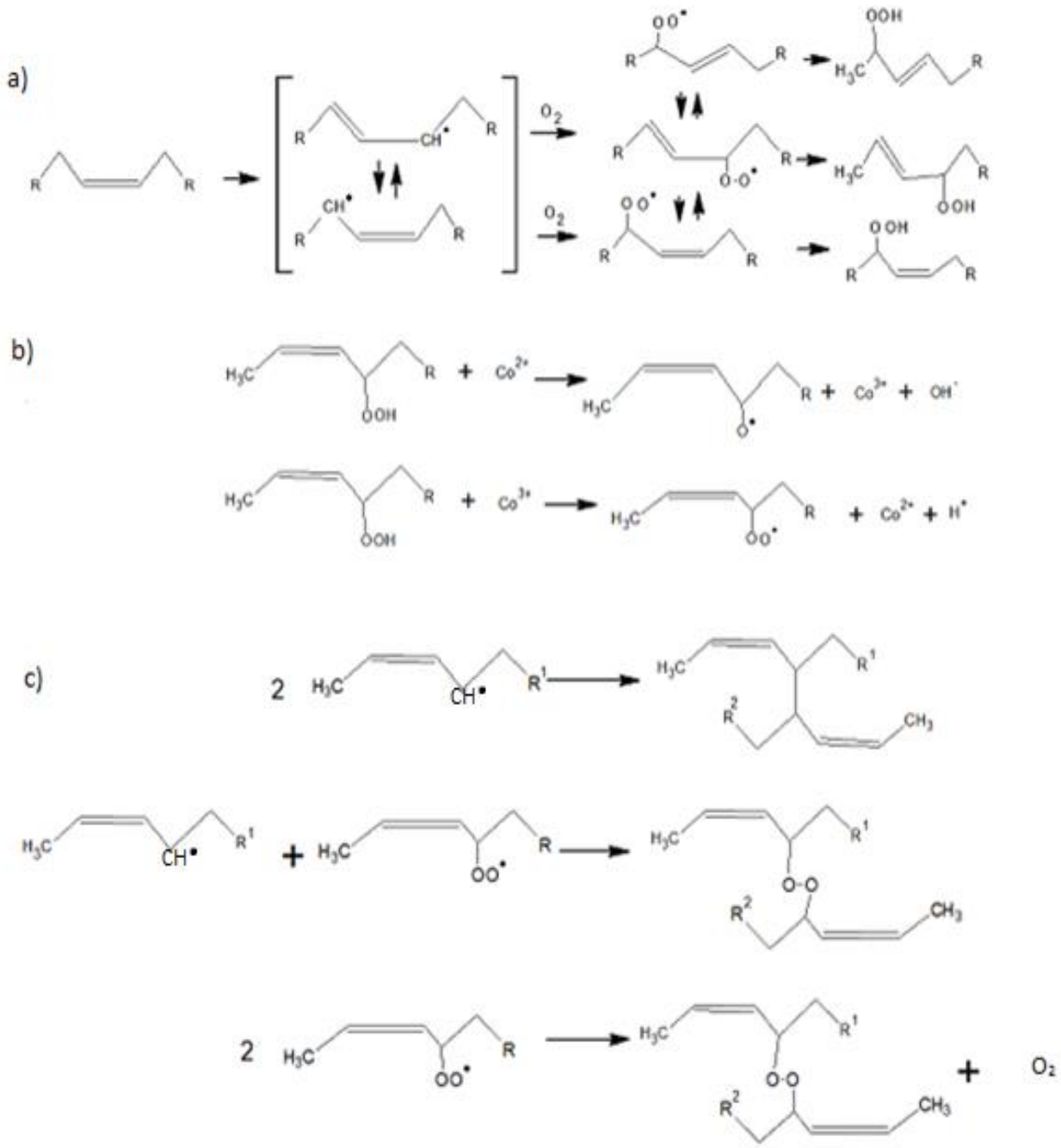
Dalšími aditivy jsou například absorbéry UV záření, přípravky pro zlepšení tepelné odolnosti nebo látky proti pěnění. Samotná alkydová pryskyřice může být výchozí surovinou pro přípravu

kompozitních nátěrových hmot o vysoké pevnosti. Takovou lze připravit po smísení s isoamylacetátem. Tyto kompozitní dvousložkové nátěrové hmoty ale již mají vlastní charakter a vlastnosti.[10]

1.3 Autoxidace

Z hlediska aplikace alkydové nátěrové hmoty je působení vzdušného kyslíku podmínkou pro její vytvrzení na povrchu natírané plochy. Rovnoměrnému zaschnutí pomáhá zmíněné sikativum. To avšak urychluje autooxidaci nejen po aplikaci, ale i v případě pryskyřice zakonzervované v obalu, kde předpokládáme částečnou přítomnost kyslíku. Autoxidace je tedy z hlediska skladování nátěrové hmoty nežádoucím jevem. V krajním případě lze v obalu pozorovat škraloup. To je vrstva již polymerizujícího alkydu. S tou nelze pracovat a je nutné ji odstranit. Běžně nelze přítomný škraloup před aplikací nátěru dokonale odstranit a lze ho označit za příčinu pozdějších vad, jako jsou nerovnosti na povrchu nátěru po jeho zaschnutí. Je možné předpokládat, že i spodní část objemu alkydu v obalu bude mít jiné vlastnosti, například viskozitu. Autoxidace je znázorněna na následujícím schématu. Na jednom z řetězců původní nenasycené kyseliny, tvořící alkydovou pryskyřici dojde vlivem působícího kyslíkového radikálu k reakci vodíku na alfa uhlíku. Na zasychání má největší vliv hydroperoxylový radikál (ROO•). Ten totiž dokáže spojovat sousední řetězce v blízkosti dvojných vazeb. Zbytek nenasycené mastné kyseliny, respektive její alfa uhlíky u dvojných vazeb jsou „sběrači“ hydroperoxilových radikálů. Vlastnost nenasycených mastných kyselin vychytávat hydroperoxidové radikály se příznivě projevuje v lidském organismu, kde tyto látky zabraňují oxidativnímu stresu. [13][14]

Následující rovnice na obrázku 4 popisují vznik hydroperoxylových radikálů na řetězci alkydové pryskyřice (a), vliv kobaltnatého sikativa na rozpad hydroperoxidů alkydu (b) a zesítění těchto makromolekul pomocí terminačních reakcí (c).



Obrázek 4: Mechanismus tvorby polymeru na bázi alkydových pryskyřic za účasti kobaltnatého sikativa

1.3.1 Přítomnost dvojných vazeb

Předchozí schéma také vysvětluje funkci přítomné dvojné vazby, díky které výchozí rostlinný olej označujeme jako vysychavý (dvě a více vazeb) nebo případně polovysychavý. Na nevysychavém rostlinném oleji se nevyskytuje aktivní centrum pro reakci kyslíkového radikálu a nedochází k změně skupenství. Zdrojem nevysychavých mastných kyselin je olivový, mandlový nebo ricinový olej. Ty reagují se vzdušným kyslíkem až po delším čase, dvojná vazba u nich vzniká enzymatickým působením bakterií nebo radikálově UV zářením. Oxidace nasycených mastných kyselin se nazývá žluknutí.

1.3.2 Inhibice autoxidačního mechanismu

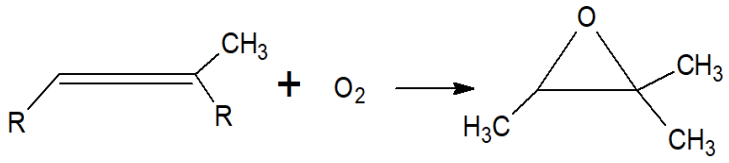
Nejjednoduším způsobem, kterým lze zabránit autoxidaci, je při plnění nádob vytvořit interní atmosféru, například dusíkem. Trvanlivost je tedy z hlediska aplikace alkydů důležitým faktorem. Právě proto se do alkydů začala přidávat antioxidační činidla. Vzhledem k totožnosti reakce kyslíku s alkydovou pryskyřicí v obalu i při aplikaci, je nutné při konzervaci nátěru volit postup, který pouze minimálně ovlivní autoxidační proces při použití nátěru na povrchu substrátu. Je tedy zapotřebí zvolit co nejvhodnější antioxidant s určitými těkavými vlastnostmi. Obecné vysvětlení definice antioxidantu i konkrétních podmínek pro jeho využití v interakci s alkydovou pryskyřicí je věnována následující kapitola.[3]

1.4 Definice a charakteristika antioxidantu

Jedná se o chemickou látku, která v prostředí organismu nebo obecně v chemické směsi omezuje působení kyslíkových radikálů a tím dané prostředí chrání před oxidací. Kyslík je následně navázán na molekulu antioxidantu, přičemž produkt této reakce nijak neovlivňuje zmíněné prostředí.

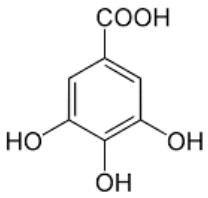
1.4.1 Obecné schéma antioxidačního mechanismu

Následující reakce znázorněná na obrázku 5 vysvětluje oxidaci organického antioxidantu za vzniku jeho oxidu neboli produktu oxidace:



Obrázek 5: Obecná reakce organického antioxidantu

Aktivním centrem antioxidantu je v tomto případě dvojná vazba. Z reakce ale nelze poznat, s jakou afinitou spolu kyslík a antioxidant reagují. V případě použití antioxidantu v průmyslu, respektive přímo v problematice alkydových pryskyřic se k vyjádření účinnosti antioxidantu začalo uvádět srovnání s kyselinou gallovou (obrázek 6), neboli ekvivalent kyseliny gallové / g látky, ve které má působit. Pro jeden antioxidant lze uplatnit více hodnot tohoto ekvivalentu, v závislosti na jeho aktivitě v různých rozpouštědlech. Jedna látka tedy může působit jinak v methanolu, dichlormethanu, případně v hexanu atd. [4][5]



Obrázek 6: Vzorec sloučeniny kyseliny gallové

1.5 Výběr antioxidantu pro alkydové nátěry

Výběr antioxidantu pro jeho aplikaci v alkydovém nátěru je omezený několika podmínkami, zejména je kladen důraz na jeho minimální dopad na fyzikální a chemické vlastnosti alkydové pryskyřice. Ty mohou být ovlivněny i produktem oxidace antioxidačního činidla. V ideálním případě je takový produkt stejně těkavý jako antioxidant, nebo je jeho množství v alkydové pryskyřici zanedbatelné. Samotná těkavost antioxidantu je pak požadována při aplikaci nátěru, kdy je naopak požadováno rychlé zaschnutí.

1.5.1 Charakter rozpouštědla antioxidantu

Antioxidant je velmi často extrahovaný do určitého rozpouštědla, ve kterém se dále dodává. Rozpouštědlo však nesmí ovlivňovat fyzikální i mechanické vlastnosti alkydové pryskyřice. To znamená, že antioxidant může být rozpuštěný v nepolárním rozpouštědle, například xylenu. Polární rozpouštědla mohou vytvořit emulzní dvojvrstvu a antioxidant tak nemusí v alkydové pryskyřici vůbec působit.

1.5.2 Vliv redukčního prostředí antioxidantu na sikativum

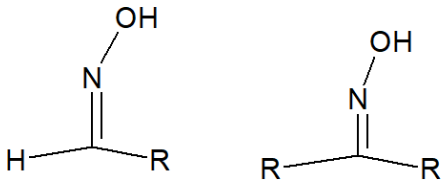
Některá antioxidační činidla, jakým byla také látka studována v této práci, mohou při aplikaci alkydu velice zkrátit dobu potřebnou k zaschnutí filmu. Tento jev je způsoben regenerací oxidovaného sikativa, respektive jeho kationtu z třímocného zpět na dvoumocný, který pomáhá při zasychání alkydu na vzdušném kyslíku. Není známé, při jaké přesné koncentraci může tento jev převládat, nemá ale negativní charakter, protože se neprojevuje v uzavřeném obalu, kde je kyslík především vychytáván samotným antioxidantem.

1.5.3 Cena antioxidantu, ekologická nezávadnost

Použitelnost antioxidantu v průmyslu souvisí s jeho cenou. Málo dostupná látka je prodávána za vyšší cenu. Naopak antioxidanty snadno dostupné je možné využít v průmyslu. Antioxidant by měl také být ekologicky odbouratelný. Alkydová pryskyřice toto kritérium splňuje, současný antioxidant methylethylketoxim nikoli.

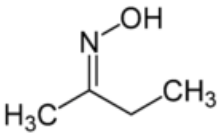
1.6 Rozdělení antioxidantů pro nátěrové hmoty

1.6.1 Oximy



Obrázek 7: Aldoxim (nalevo) a ketoxim (napravo)

Oximy – N-hydroxysloučeniny, zejména methylethylketoxim (MEKO), jsou známé pro svou schopnost blokovat zasychání alkydové pryskyřice. Je komerčně používán a s kobaltnatým sikativem se jeho schopnosti ještě zvyšují. Oximy fungují jako ligandy, které vážou kovový iont sikativu během skladování a zabraňují tak jeho reakci s kyslíkem. Současně zabraňují také reakci skladovaného alkydu s kyslíkem, která by jinak vedla k polymeraci a tvorbě škraloupu. Oximy jsou těkavé a po aplikaci nátěrové hmoty se uvolní do ovzduší. Kovový iont sikativu pak začne fungovat jako katalyzátor polymerace.[6]

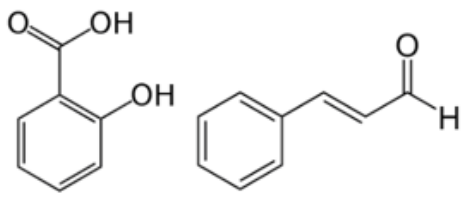


Obrázek 8: Methylethylketoxim (MEKO)

Mezi další oximy s podobnými vlastnostmi patří pětiuhlíkaté čisté sloučeniny 2-pentanonoxim a 3-methylbutanonoxim. [11]

1.6.2 Fenoly

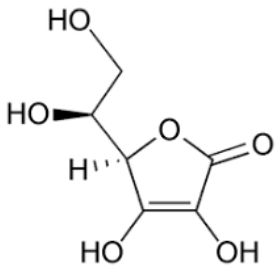
Fenoly patří mezi výborné antioxidanty. Na rozdíl od oximů neblokují přísun kyslíku k sikativu nebo pryskyřici, ale podobně jako alkydový zbytek mastné kyseliny vychytávají volné hydroperoxidové radikály. Do této skupiny látek patří také kyselina gallová, která je referenčním antioxidantem. V této skupině se nachází velké množství fenolů nebo derivátů fenolů, které již jsou předmětem výzkumu ve spojení s alkydy. Například kyselina salicilová (hydroxybenzoová) a její deriváty, nebo deriváty kyseliny skořicové, neboli (E)-3-fenyl prop-2-enové. Na rozdíl od methylethylketoximu se jedná o přírodní antioxidanty. Vzorce kyseliny salicylové a skořicové jsou znázorněny na obrázku 9.[15]



Obrázek 9:Kyselina salicilová (Nalevo) a kyselina skořicová (napravo)

1.6.3 Kyselina askorbová

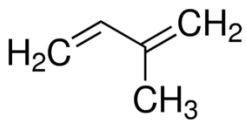
Vitamín C, kyselina askorbová (obrázek 10) je antioxidant rozpustný ve vodě. Patří mezi laktony. Jeho užití je problematické z důvodu špatné rozpustnosti v alkydové pryskyřici, a špatné tepelné odolnosti. Významnější jsou deriváty kyseliny askorbové ve spojení s kovovými ionty, ty naopak působí jako oxidanty pro některé aplikace alkydů.[17]



Obrázek 10: Kyselina askorbová

1.7 Terpeny a terpenoidy

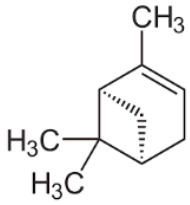
Terpeny jsou organické látky, které ve své struktuře mají dvě nebo více izoprenových jednotek (obrázek 11) a přirozeně se vyskytují v částech rostlin. Působí zde tedy na jejich metabolismus a můžeme předpokládat jejich bioaktivitu. Mezi jejich další vlastnosti patří nepolární charakter, vůně (liší se téměř všechny molekuly) a těkavost. Deriváty terpenu se nazývají terpenoidy či isoprenoidy a mohou mít podobné vlastnosti jako terpeny. V jejich molekule se kromě izoprenových jednotek mohou nacházet další skupiny, například hydroxylové, a jméno takového terpenoidu končí s příslušnou příponou, tedy například ol. Obecně se používají nesystematické názvy, ve spojení s touto příponou (například geraniol, menthol) vytvořené podle přírodního zdroje daného terpenu či terpenoidu.[5][18]



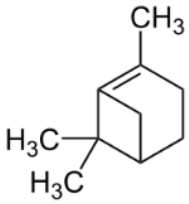
Obrázek 11: Isopren - základní jednotka terpenů

1.7.1 Monoterpeny, Alfa-pinen, Beta-pinen

Jedná se o jednu z podskupin terpenů a terpenoidů, skládající se z dvou izoprenových jednotek a mezi jejich vlastnosti patří antimikrobiální a antioxidační funkce nejen v daných rostlinách, kde se přirozeně vyskytují, ale v určité podobě také v lidském organismu. Pro tuto práci bylo použito zástupců ze skupiny monoterpenů, konkrétně alfa a beta pinenu (obr. 12 a 13) a bylo zjišťováno jejich antioxidační působení v prostředí alkydové pryskyřice. Z historického hlediska se využívala jejich směs terpentýn. Jedná se o směs alfa a beta pinenu, která se vyrábí destilací ze dřeva různých jehličnanů. Nepolární charakter lze zeslabit převedením čistých složek, tedy alfa a beta pinenu do více polárního rozpouštědla, například ethanolu. Tímto krokem předpokládáme zvýšení antioxidační aktivity, tedy nárůstu ekvivalentu kyseliny gallové / g alkydu. [3]



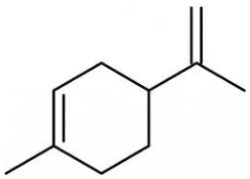
Obrázek 12: Alfa-pinen



Obrázek 13: Beta-pinen

1.7.2 Limonen

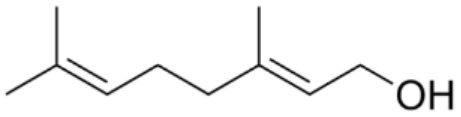
Limonen (obr.14) je cyklický terpen s jednou izoprenovou jednotkou. Je metabolitem citrusů a je obsažen v jejich plodech. Jeho cítit pomerančovou vůní. Má antikancerogenní a antimikrobiální účinky. Je používán v potravinářství a jeho esenciální olej se využívá k výrobě parfémů. Nelze vyloučit jeho funkci jako antioxidantu pro alkydové pryskyřice.[18]



Obrázek 14: Molekula limonenu

1.7.3 Geraniol

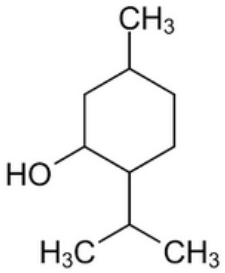
Tento monoterpen se nachází v růžových listech, ale také v citrusech. Vykazuje antibakteriální aktivitu a je rozpustný jak ve vodě, tak v organických rozpouštědlech. Uvažuje se o jeho použití v potravinách, jako o zdravotně nezávadné antibakteriální látce. Jeho antioxidační aktivita v alkydu není známa.[19][20]



Obrázek 15: Molekula geraniolu

1.7.4 Menthol

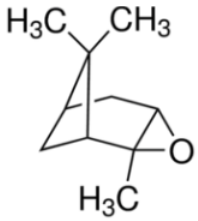
Menthol patří do skupiny terpenů. Je charakteristický svojí mátovou vůní a u člověka dokáže chemicky aktivovat buněčné receptory chladu. Jeho antioxidační aktivita je rozporuplná. Dokáže zpomalovat oxidaci lipidů a vychytávat radikály, jeho bioaktivita naopak způsobuje v lidském těle oxidativní stres. Navíc je jeho antioxidační aktivita ve srovnání s jinými terpeny při použití referenčního radikálového činidla DPPH poměrně nízká. V této práci je uveden jako příklad nevyhovujícího zástupce skupiny terpenů.[21]



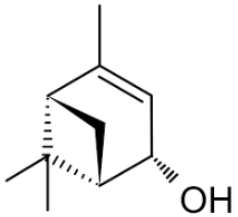
Obrázek 16: Molekula mentholu

1.7.5 Syntéza pinenu, oxidační produkty pinenu

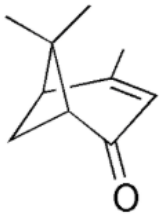
Vzhledem k výběru tohoto terpenu pro experiment je pro zajímavost možné uvést i další chemické reakce spojené s touto látkou. Z důvodu uspořádání molekuly a existence katalyzátorů existuje více než jeden produkt oxidace pinenu. Běžnou oxidací se vzdušným kyslíkem je možné získat pinen-oxid. Je to méně těkavá látka než pinen. Pomocí katalyzátorů lze dosáhnout dalších produktů oxidace, například verbenolu a verbenonu. Existují návrhy samotné syntézy výchozího pinenu z methanolu, za předpokladu objevení fungujícího katalyzátoru. Takovou látkou může být oxid niobitý na nosiči na bázi oxidu křemičitého.[12][22]



Obrázek 17: Molekula Pinenoxidu



Obrázek 18: Molekula Verbenolu



Obrázek 19: Molekula Verbenonu

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Antioxidační aktivita byla testována na modelovém alkydu CHSK ALKYD S621 W60

2.1 Použité chemikálie

Na vzduchu zasychající alkydová pryskyřice dlouhé olejové délky, na bázi sójového oleje (tabulka č. 1). Olejová délka této pryskyřice je 62%. Rozpustná v toluenu, lakovém benzínu a xylenu. Je charakteristická nízkou viskozitou v intervalu kolem 1 – 2 Pa . s. ve které je dodávána.

Další chemikálie: Chloroform, Aceton, 2-ethylhexanoát kobaltnatý, methylethylketoxim, α-pinen, β-pinen

Tabulka 1: Parametry Alkydu S621 W 60

Parametr	**Hodnota**	**Jednotka**
Barva	Max 7	mg I_2/100 cm^3
Číslo Kyselosti	Max 7	mg KOH/g
Netěkavé látky (2 h / 130 °C)	58,5-61,5	%
Výtoková doba 50 % roztoku v xylenu	35-65	s
Viskozita / 23 °C	1,1-2,3	Pa · s

2.2 Použité přístroje a vybavení

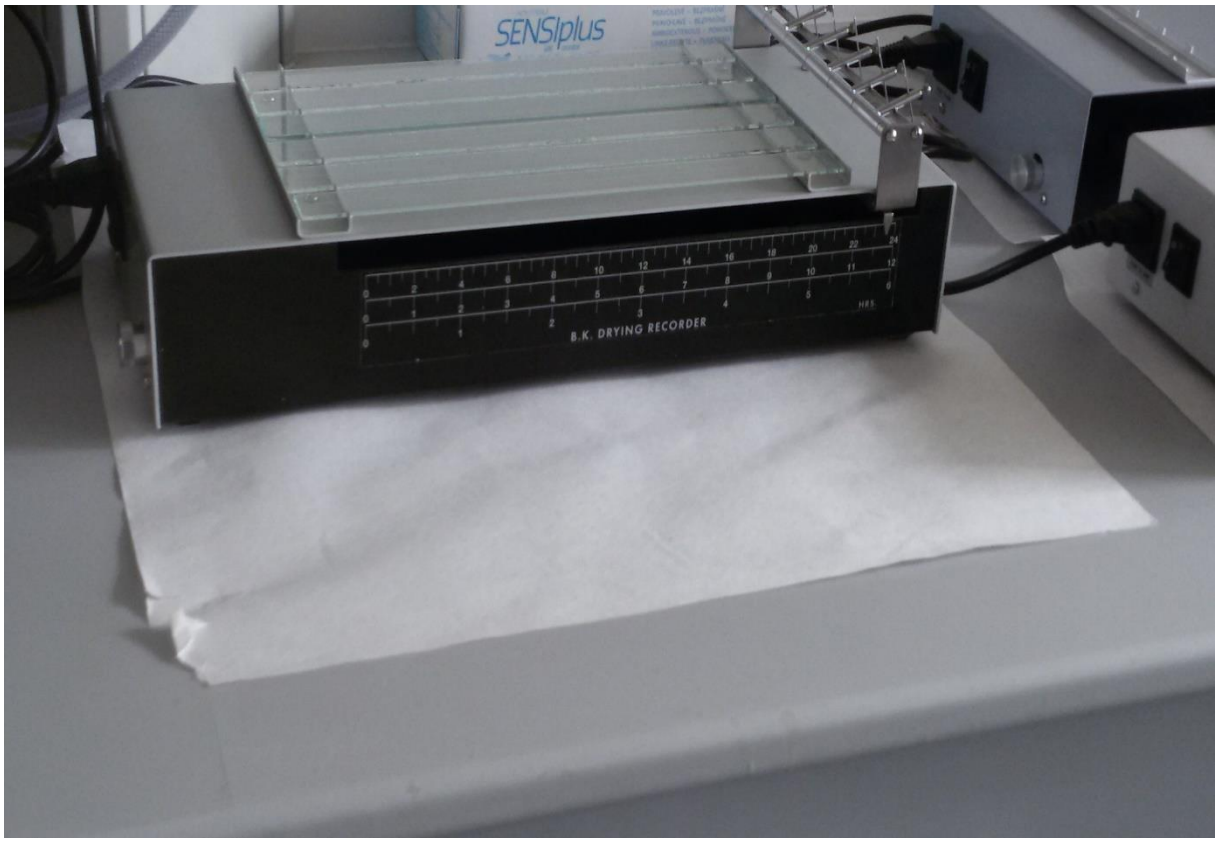
Viskozimetr rotační Rotavisko RT10, kyvadlový přístroj pro měření povrchové tvrdosti Persoz (Elcometer), analytické váhy, předvážky, tloušťkoměr, přístroj na měření doby zasychání nátěrového filmu (BYK Gardner USA), skleněné panely, nanášecí pravítka

2.3 Příprava modelových vzorků alkydové pryskyřice

Modelové vzorky byly připraveny z 40 g alkydové pryskyřice, do které bylo přidáno množství odpovídající 0,1 hm% kobaltnatého sikativu. Do odpovídajících vzorků byly přidány antioxidanty α-pinen a β-pinen, oba v koncentračních řadách 0,05-0,1-0,15-0,2 hm% na sušinu alkydu (8 vzorků). Také byl připraven slepý modelový vzorek bez přídavku antioxidantu a standardní vzorek s obsahem 0,1 hm% komerčně využívaného antioxidantu methylethylketoximu s označením MEKO. Celkem tedy bylo připraveno 10 vzorků. Byl dodržen následující postup: Na předvážkách bylo do plastových kelímků naváženo 40 g alkydové pryskyřice s přesností na 2 desetinná místa. Poté bylo na analytických vahách po kapkách přidáno sikativum. Po přidání sikativa byly do vzorků dávkovány antioxidanty. Do standardního vzorku byl přidán methylethylketoxim, do čtyř vzorků alfa-pinen a do dalších čtyř beta-pinen. Pineny byly dávkovány podle koncentrační řady. Všechny vzorky byly promíchány a na jednu hodinu uzavřeny víčkem, z důvodu vyprchání bublinek vzduchu z objemu. Část vzorků byla převedena do malých skleněných lékovek pro pozdější měření viskozity. Pro měření povrchové tvrdosti pomocí kyvadla Persoz byly vzorky naneseny pravítkem se 150μm štěrbinou na skleněný substrát. Pro stanovení doby zasychání byly pravítkem s 76μm štěrbinou obdobně naneseny vzorky na skleněné panely o rozměrech 30x2,5 cm.

2.4 Stanovení doby zasychání nátěrového filmu

Skleněné panely o průměrných rozměrech 30 cm délky a 2,5 cm šířky s nanesenými vzorky alkydové pryskyřice byla vložena do přístroje BYK. drying recorder. Zde byl do kontaktu se vzorkem přiložen kovový hrot pro tvorbu stopy a zatížený závažím. Po dobu 24 hodin byla měřena doba zasychání do prvního a druhého stupně. Vzhledem k neúplnému zaschnutí několika vzorků bylo měření opakováno se zpožděním 24 hodin, to znamená, že celkový čas opakovaného měření byl 48 hodin. První stupeň odpovídal délce, kdy dochází k přechodu souvislé stopy v přerušovanou. Druhý stupeň odpovídal úplnému zmizení stopy, tedy zaschnutí vzorku. Na obrázku 20 je uveden přístroj pro měření doby zasychání BYK. drying recorder.



Obrázek 20: Přístroj pro stanovení doby zasychání B.K. Drying recorder

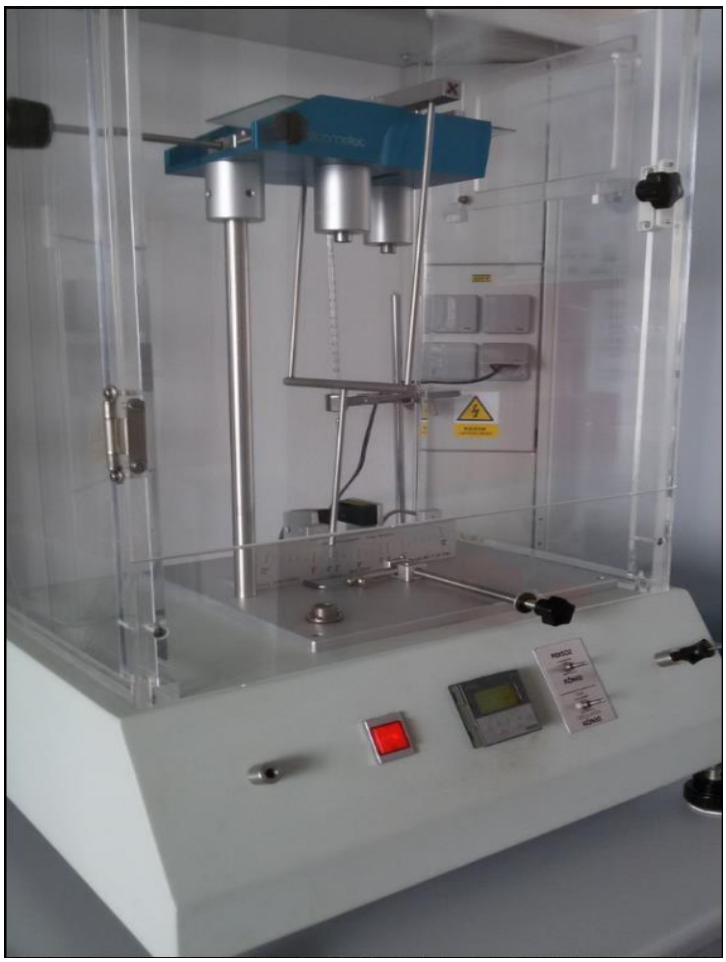
2.5 Měření viskozity nátěrové hmoty rotačním viskozimetrem

Stabilita vzorků byla kontrolována čtyřmi měřeními viskozity, a to po jednom dni od přípravy vzorků, po dvou týdnech, po 45 dnech, a po 62 dnech. Vzorky byly skleněnou tyčinkou nanášeny na temperovanou desku viskozimetru, kde po spuštění programu došlo k uzavření vzorku a tvorbě smykového napětí. Průběžné hodnoty viskozity byly programem převáděny do grafu a průměr deseti ustálených hodnot pak odpovídal viskozitě vzorku v mPa . s při teplotě 23°C. Samotné vzorky byly uchovávány v krabičce uložené v laboratorním stole.

2.6 Měření povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Toto měření je založeno na záznamu počtu kmitů kyvadla, jehož horní část přichází do kontaktu se vzorkem na naneseném skleněném substrátu. Čím menší tvrdost vzorek má, tím více snižuje kinetickou energii kyvadla a celkový počet kmitů kyvadla je nižší, neboli dochází k rychlejší změně maximální výchylky kyvu. Maximální výchylka kyvadla dosahuje 12° při začátku mě-

ření a minimální 4° při konci měření, kdy laserový detektor ukončí záznam kmitů. Každý vzorek byl měřen celkem třikrát, a to vždy v jiném bodě. Výslednou hodnotou pro odpovídající vzorek je průměr těchto tří hodnot, který byl poté srovnáván se 100% tvrdostí standardu, kterým je čisté sklo. Standard dosahuje minimální hodnoty 430 kmitů. Tento standard byl měřen dvakrát, na začátku měření vzorků a na konci měření. Tyto hodnoty byly také průměrovány. Výsledná tvrdost pro vzorek v procentech pak byla vypočítána jako podíl počtu kmitů měřeného vzorku a standardu násobeno stem. Průběh měření tvrdosti byl tvořen následujícími kroky: Boční stranou přístroje s dvířky byl vložen odpovídající vzorek na horní plochu, která byla pevně přichycena k mechanismu kyvadla. Dvířka přístroje byla poté zavřena. Kyvadlo ve spodní částí přístroje se stupnicí bylo uchyceno v odchylce 12°. Nakonec bylo kyvadlo uvolněno a po průběhu měření byl odečten počet kyvů z displaye, který byl pro další vzorek opět vynulován. Celková doba měření povrchové tvrdosti nátěrového filmu byla 67 dní. Na obrázku 21 je kyvadlový přístroj pro měření povrchové tvrdosti PERSOZ.



Obrázek 21: Kyvadlový přístroj pro měření povrchové tvrdosti PERSOZ

2.6.1 Měření tloušťky vzorků

Vzorky pro stanovení povrchové tvrdosti byly na začátku experimentů kontrolovány tloušťkoměrem, protože tloušťka nanesené vrstvy na skle velmi ovlivňuje naměřenou tvrdost. Tato skutečnost je zohledněna v diskuzi. Měření bylo nutné provádět na krajních místech vzorku, protože je založeno na odstraňování filmu skalpelem v malém místě na ploše vzorku, což by mohlo vést k znehodnocení výsledků, pokud by bylo prováděno na místech kontaktu s kyvadlem. Po odstranění filmu byl na místo přiložen tloušťkoměr. Tloušťkoměr se skládal z ciferníku, dvou pohyblivých kovových hrotů a jednoho nepohyblivého hrotu. Přitlačením tloušťkoměru k nátěrovému filmu byly pohyblivé hroty mírně zatlačeny, do momentu kdy pevný pod tloušťkoměru dosedl na sklo pod vrstvou. Podle míry zatlačení hrotů byla na ciferníku uvedena příslušná hodnota tloušťky v mikrometrech.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Stanovení doby zasychání nátěrového filmu

Princip a postup měření vzorků byl popsán v experimentální části v kapitole 2.4. Výsledky měření doby zasychání jsou uvedeny v tabulce 2.

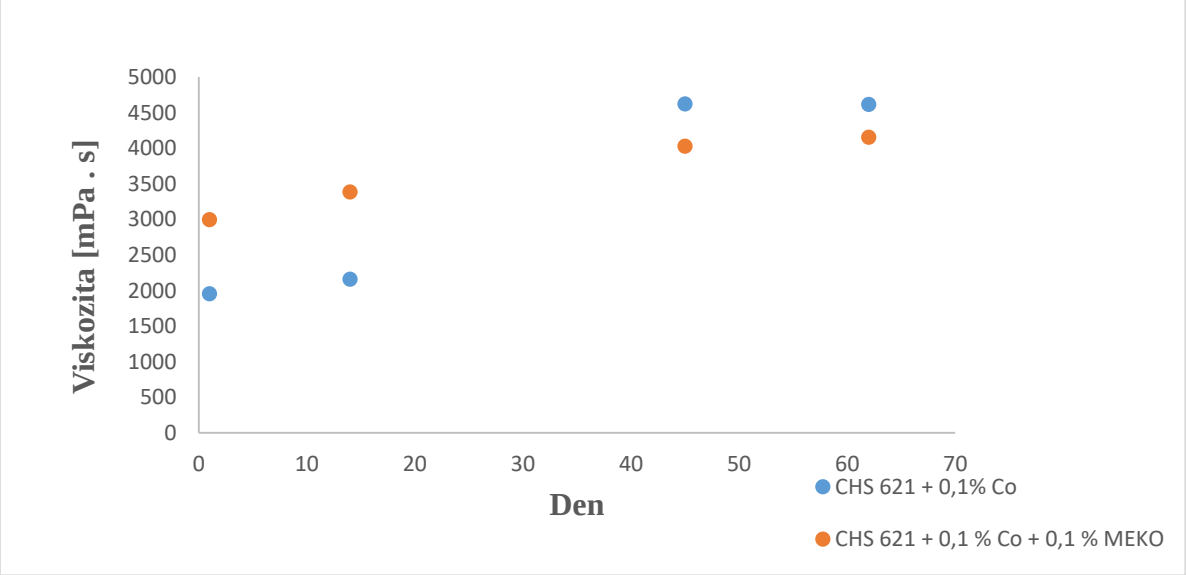
Tabulka 2:Doba zasychání nátěrových filmů s obsahem antioxidantů do prvního a druhého stupně

Nátěr	1. stupeň	2. stupeň
S621 + 0,1% CO	29 hod 28 min	37 hod 3 min
S621 + 0,1% CO + 0,1% MEKO	34 hod 12 min	41 hod 37 min
S621 + 0,1% CO + 0,05% α-Pinen	30 hod	35 hod 34 min
S621 + 0,1% CO + 0,1% α-Pinen	32 hod 8 min	39 hod 51 min
S621 + 0,1% CO + 0,15% α-Pinen	28 hod	51 hod 41 min
S621 + 0,1% CO + 0,2% α-Pinen	27 hod 12 min	30 hod 24 min
S621 + 0,1% CO + 0,05% β-Pinen	36 hod 36 min	44 hod 44 min
S621 + 0,1% CO + 0,1% β-Pinen	34 hod 24 min	42 hod 24 min
S621 + 0,1% CO + 0,15% β-Pinen	48 hod 19 min	30 hod 58 min
S621 + 0,1% CO + 0,2% β-Pinen	32 hod	36 hod 37 min

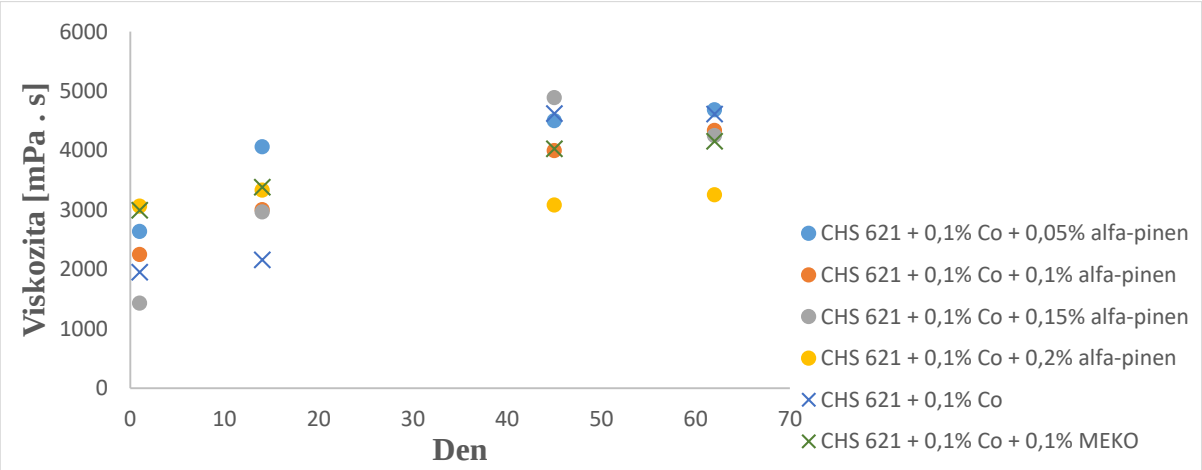
Z uvedených hodnot lze pozorovat výrazné prodloužení zasychání do prvního a druhého stupně při přídavku komerčně využívaného antioxidantu. U zkoumaných pinenů není prokazatelný vliv chirality. Vzorky s nižšími koncentracemi pinenů prodloužily dobu zasychání oproti vzorku bez antioxidantu a dosahovaly podobných hodnot doby zasychání jako vzorek s komerčním antioxidantem. U vzorků s 0,15 % hmotnosti alfa-pinenu a 0,2 % beta-pinenu byla pozorována kratší doba zasychání. Tento jev souvisí se schopností pinenu působit jako redukční činidlo, které oxidované kobaltité ionty sikativa převádí zpět na kobaltnaté. Kobaltnaté sikativum tak může fungovat efektivněji. Redukční účinky pinenu nemají negativní charakter, protože v prostředí s minimem kyslíku, tedy obalu alkydu dochází k přímé reakci těkavého pinenu s tímto nízkým množství kyslíku. Pinen tak v uzavřeném prostředí přednostně zabraňuje tvorbě škraloupu. V závěru diskuze této metody je možné uvažovat o použití racemátu obou pinenů o vyšších koncentracích. Je však nutná důkladná homogenizace vzorků.

3.2 Měření viskozity nátěrové hmoty rotačním viskozimetrem

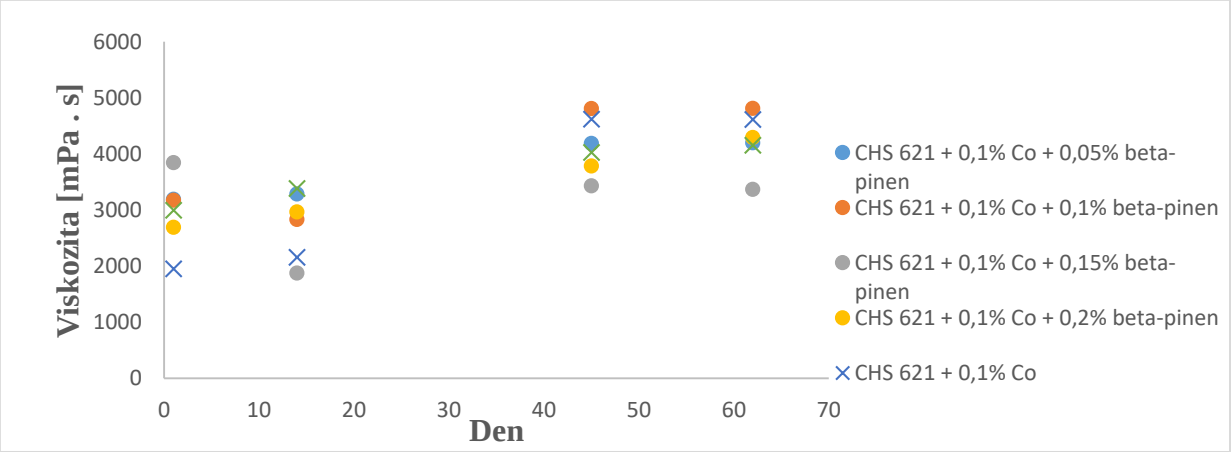
Princip měření viskozity a postup provádění této metody je popsán v experimentální části, v kapitole 2.5. Výsledky měření jsou uvedeny na obrázcích 22, 23 a 24 znázorňující růst viskozity vzorků v průběhu 67 dnů.



Obrázek 22: Průběh závislosti viskozity na čase pro vzorek bez přídavku antioxidantů a standardního vzorku s obsahem 0,1% kobaltnatým sikativem



Obrázek 23: Závislost viskozity vzorků na čase pro koncentrační řadu alfa pinenu ve srovnání se slepým a standardním vzorkem



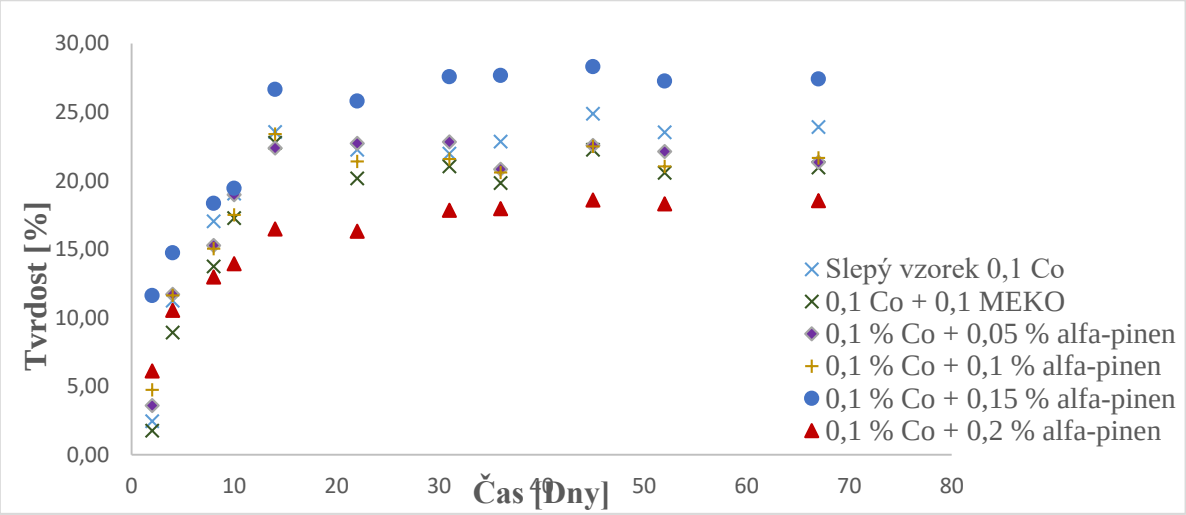
Obrázek 24: Závislost viskozity vzorků na čase pro koncentrační řadu beta pinenu ve srovnání se slepým a standardním vzorkem

První graf na obrázku 22 znázorňuje vliv komerčně využívaného antioxidantu, který stabilizuje alkydovou pryskyřici a v obalu ji chrání od vlivu kyslíku na její strukturu. Všechny vzorky byly měřeny 24 hodin od jejich přípravy. Zatímco u vzorku bez přídavku antioxidantu byl po čase zaznamenán strmý nárůst viskozity, u standardního vzorku s obsahem methylethylketoximu byl nárůst pomalejší. Na obrázcích 23 a 24 s grafy je zobrazen nárůst viskozity u vzorků s oběma pineny. Z těchto obrázků vyplývá, že s rostoucí koncentrací pinenu dochází k zpomalování nárůstu viskozity vzorků alkydové pryskyřice. Dále lze pozorovat, že antioxidační schopnost pinenu dosahuje při vyšších koncentracích lepších výsledků než komerční antioxidant methylethylketoxim. Nebyla rovněž pozorována žádná změna barvy měřených vzorků. Z výsledků je

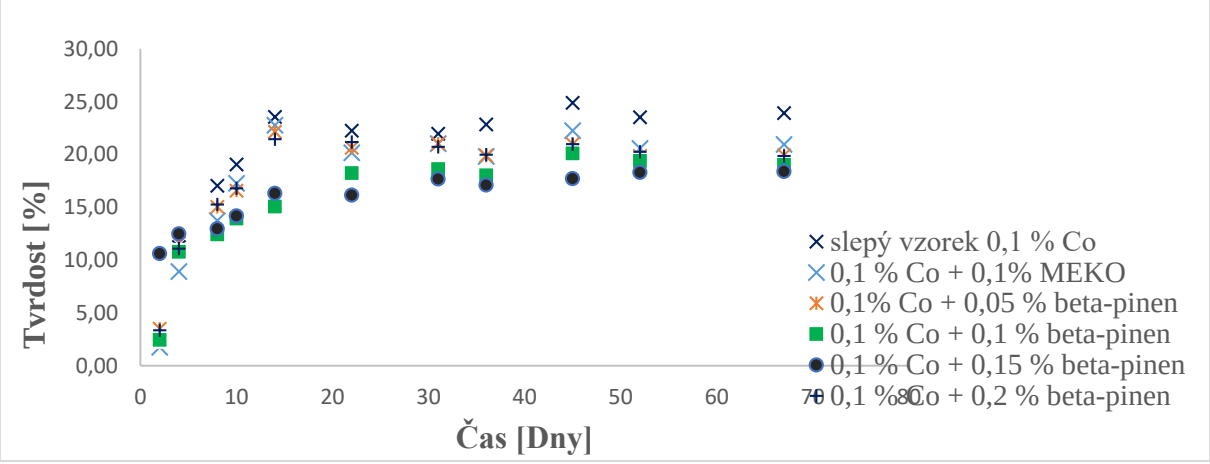
patrné, že přídavek alfa i beta pinenu významně zlepšuje stabilitu modelových nátěrových hmot.

3.3 Měření povrchové tvrdosti nátěru filmů

Postup měření povrchové tvrdosti byl popsán v experimentální části práce v kapitole 2.6. Růst povrchové tvrdosti byl zaznamenán v následujících grafech na obrázcích 25 a 26.



Obrázek 25: Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů na čase pro koncentrační řadu alfa-pinenu



Obrázek 26: Závislost povrchové tvrdosti nátěrových filmů na čase pro koncentrační řadu beta-pinenu

Z grafů na obrázcích 25 a 26 lze pozorovat, že vzorek nátěrového filmu bez přídavku antioxidantu vykazuje vyšší povrchovou tvrdost než vzorky s přídavky antioxidantů. V posledních 10 dnech také došlo k ustálení hodnot povrchové tvrdosti u všech deseti vzorků. Konečná tvrdost všech vzorků nátěrového filmu s obsahem antioxidantu dosahovala obdobných hodnot. Po 67 dnech byl pozorován růst povrchové tvrdosti na hodnotu 20 % vůči standardu. To znamená, že antioxidant měl na tvrdost pouze minimální vliv, rozdíly v povrchové tvrdosti jednotlivých vzorků nátěrových filmů jsou po 67 dnech zanedbatelné. Součástí měření tvrdosti bylo měření tloušťky nátěru a její princip je vysvětlen v experimentální části v kapitole 2.6.1. Tloušťka vzorků činila 30-35 μm a to odpovídá požadované tloušťce nátěru. Výjimkou byl vzorek s přídavkem α-pinenu o koncentraci 0,15 % hmotnosti, který měl tloušťku nižší, pouze 25 μm. Na hodnoty povrchové tvrdosti však tloušťka nátěrových filmů neměla vliv.

ZÁVĚR

V závěru je potřeba shrnout výsledné vlastnosti nátěrových filmů s obsahem antioxidantů ze všech třech typů měření. Každé měření přitom kladlo na měřený vzorek jiné nároky. Nejkomplexnějším experimentem bylo měření rychlosti doby zasychání. Až na dvě výjimky zde přídavek pinenu prodlužoval dobu zasychání oproti vzorku bez přídavku antioxidačního činidla. Výjimky souvisí se souběžným jevem, který spočívá ve fungování pinenu nejen jako reaktantu s kyslíkem, ale zároveň i s jeho působením jako redukčního činidla. Pinen reaguje s kobaltitým iontem, který vzniká oxidací sikativu ve vzdušném prostředí, při kterém se kobaltnatý kation této látky oxiduje. Pinen ve spojení s kobaltnatým sikativem tedy může po aplikaci zkrátit dobu potřebnou na zaschnutí alkydové pryskyřice. Naopak v uzavřeném prostředí pinen reaguje přímo s kyslíkem a alkyd zůstává chráněn před polymerací. Tento redukční charakter se objevil při vyšších koncentracích pinenů v nátěrovém filmu. Tento jev byl potvrzen i při stanovení stability nátěrové hmoty s obsahem antioxidantů pomocí měření viskozity. Toto měření rovněž ukázalo, že v celé koncentrační řadě pinen výrazně zpomaluje nárůst viskozity během celé doby měření a dosahuje výsledků srovnatelných se vzorkem s komerčním antioxidantem. Měření doby zasychání a viskozity nevylučují použití vyšších koncentrací pinenu, například 0,3 hmotnostní procenta antioxidantu na sušinu alkydu. Kromě těchto dvou měření byla kyvadlovým přístrojem PERSOZ měřena hodnota tvrdostí všech vzorků. Rozdíl v konečných povrchových tvrdostech nebyl výrazný a toto měření spíše doplňovalo studii chování pinenu. Vliv chirality pinenu nebyl z experimentů patrný. Jako antioxidační činidlo tedy lze použít racemát, neboli směs optických izomerů, která je cenově dostupnější než samotný levotočivý či pravotočivý enantiomer. Ze srovnání vlastností nátěrových filmů s obsahem pinenů a komerčně používaného methylethylketoximu je zřejmé, že nátěrové filmy obsahující α-pinen i β-pinen dosahují obdobných vlastností jako srovnávací vzorky s obsahem methylethylketoximu. Dokonce při měření doby zasychání vykazovaly nátěrové filmy obsahující vyšší koncentrace pinenu výrazně kratších časů zasychání oproti nátěrovým filmům s obsahem komerčního antioxidantu. Na základě uvedených dat lze α-pinen a β-pinen, popřípadě jejich směs doporučit jako antioxidant pro oxopolymeračně zasychající nátěrové hmoty.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] ŠŇUPÁREK, Jaromír. Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů. Univerzita Pardubice, 2014. 53,161,162.

[2] HAGE, Ronald; DE BOER, Johannes W.; MAAIJEN, Karin. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. Inorganics, 2016, 4(2), 11.

[3] Jarušek, P. Kalenda, J. Šňupárek, Chemie filmotvorných látek díl 1, Univerzita Pardubice, Pardubice 6-7 (1998).

[4] FEKI, H., et al. Characteristics and chemical composition of Solanum elaeagnifolium seed oil. Journal of Engineering and Applied Science, 2013, 8(9), 708-12.

[5] IQBAL, Tahseen, et al. Antioxidant activity and volatile and phenolic profiles of essential oil and different extracts of wild mint (Mentha longifolia) from the Pakistani Flora. Journal of analytical methods in chemistry, 2013.

[6] DE BOER, Johannes Wietse; HAGE, Ronald; MAAIJEN, Karin. Drier for alykd-based coating. U.S. Patent No 9,732,251, 2017.

[7] BAT, Erhan, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(4), 330-336.

[8] MUKHTAR, Azam; ULLAH, Habib; MUKHTAR, Hamid. Fatty acid composition of tobacco seed oil and synthesis of alkyd resin. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25(5) 705-708.

[9] ALAM, Manawwer, et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(4), 469-479.

[10] KOENRAADT, Martinus Adrianus Anthonius Maria, et al. High solids coating composition comprising an alkyd resin and isoamyl acetate. U.S. Patent Application No 14/906,124, 2016.

[11] ASIRVATHAM, Edward; AMERSON, Edwin J.; MILITCH, Erika D. Coating composition including alkyl oximes. U.S. Patent Application No 15/132,954, 2016.

[12] KARLSSON, Ami. Oxidation of alpha-pinene: Preparing and testing different types of niobium silica catalysts to see if they will provide value-added products. 2013.

[13] PAJUNEN, Taina I., et al. Autoxidation of Conjugated Linoleic Acid Methyl Ester in the Presence of alpha-Tocopherol: The Hydroperoxide Pathway. Lipids, 2008, 43(7), 599-610.

[14] WAKAMATSU, Daisuke, et al. Isolation, identification, and structure of a potent alkyl-peroxyl radical scavenger in crude canola oil, canolol. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 2005, 69(8), 1568-1574.

[15] BISKUP, Izabela, et al. Antioxidant activity of selected phenols estimated by ABTS and FRAP methods. Postepy Hig Med Dosw, 2013, 67: 958-963.

[16] FEOLA, Roland, et al. Process for curing surface-coating compositions. U.S. Patent No 9,475,916, 2016.

[17] ICCICHE, Fabrizio. The combination of ascorbic acid derivatives/iron salts as catalyst for the oxidative drying of alkyd-based paints: a biomimetic approach. Ph. D Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 2005.

[18] WULANDARI, Mutiara Juni, et al. The Types of Essentials Oil Components Isolated From the Leaves of Citrus aurantifolia and Citrus nobilis. In: Proceeding Biology Education Conference: Biology, Science, Enviromental, and Learning. 2016. p. 662-666.

[19] KIM, J. M., et al. Antibacterial activity of carvacrol, citral, and geraniol against Salmonella typhimurium in culture medium and on fish cubes. Journal of food science, 1995, 60(6), 1364-1368.

[20] GOUDA, Mostafa, et al. Effects of four natural antioxidant phenyl terpenes on emulsifying and rheological properties of egg yolk. LWT-Food Science and Technology, 2017, 83: 59-67.

[21] NAZIROGLU, Mustafa, et al. Menthol evokes Ca^{2+} signals and induces oxidative stress independently of the presence of TRPM8 (menthol) receptor in cancer cells. Redox biology, 2018, 14: 439-449.

[22] SHAROPOV, Farukh S.; WINK, Michael; SETZER, William N. Radical scavenging and antioxidant activities of essential oil components--an experimental and computational investigation. Natural product communications, 2015, 10(1), 153-156.