

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Olga Vakhonina

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití železnatého komplexu v oxopolymeračně

zasychajících nátěrových hmotách

Olga Vakhonina

Bakalářská práce

2019

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Olga Vakhonina**
Osobní číslo: **C16350**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Využití železnatého komplexu v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Zpracujte literární rešerši o alkydových pryskyřicích. Zaměřte se na využití sloučenin přechodných kovů jako sikativů.
2. Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací železnatého komplexu.
3. Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.
4. Vyhodnoňte získaná experimentální data.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce:

prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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 13. 6. 2019

Olga Vakhonina

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat vedoucímu své práce panu Ing. Janu Honzíčkovi a prof. Ing. Dr Jaromíru Vinklárkovi za cenné rady a velmi přátelský přístup. Dále bych poděkovala mé rodině za podporu a motivaci po celou dobu studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu železnatého komplexu na rychlost autooxidace u zasychání alkydových pryskyřic. V teoretické části bakalářské práce je popsáno rozdělení alkydových pryskyřic, sikativů a teoretický popis mechanismu autooxidace. V praktické části byla studována rychlost zasychání a stupeň tvrdosti pro různé typy alkydů, které měly různou koncentraci železnatého komplexu (Borchi® OXY - Coat).

KLÍČOVÁ SLOVA

- Alkydové pryskyřice
- Sikativ
- Autooxidace
- Železnatý komplex Borchi® OXY - Coat

TITLE

Application of iron(II) complex in air-drying paints

ANNOTATION

This bachelor thesis is devoted to the study of the effect of iron complex on the rate of autoxidation in the drying of alkyd resins. In the theoretical part of the bachelor thesis, there are described the distribution of alkyds resins and driers and the theoretical explanation of the autoxidation mechanism. The drying rate and the degree of hardness for different types of alkyds, which had a different concentration of iron complex (Borchi® OXY-Coat) was studied in the practical part.

KEYWORDS

- Alkyd resins
- Drier
- Autoxidation
- Iron complex Borchi® OXY-Coat

OBSAH

0. Úvod.....	11
1. Teoretická část.....	12
1.1 Alkydy a alkydové pryskyřice.....	12
1.1.1 Klasifikace alkydových oligomerů a alkydů.....	13
1.2 Rostlinné oleje používané pro výrobu alkydů.....	15
1.3 Autooxidace.....	19
1.4 Klasifikace a funkce sikativů	21
2. Experimentální část	26
2.1 Cíl práce	26
2.2 Použité přístroje.....	26
2.3 Použité chemikálie	26
2.4 Příprava modelových filmů	28
2.5 Stanovení obsahu sušiny pojiva	28
2.6 Měření doby zasychání	29
2.7 Měření tvrdosti	29
3. Výsledky a diskuze	31
3.1 Stanovení obsahu sušiny pojiva	31
3.2 Stanovení tvrdosti a doby zasychání	31
4. Závěr	37
5. Literatura	38
6. Seznam obrázků, tabulek a schémat	42

SEZNAM ZKRATEK A ZNÁČEK

MK	mastná kyselina
τ_1	doba zasychání do 1.stupně
τ_2	doba zasychání do 2.stupně
τ_3	doba zasychání do 3.stupně
τ_4	doba zasychání do 4.stupně
Hrel.10d	tvrdost nátěru po 10 dnech po přidání sikativu
Hrel.100d	tvrdost nátěru po 100 dnech po přidání sikati

0 ÚVOD

V současné době nátěrové hmoty jsou hlavními prostředky ochrany a dekorace předmětů a výrobků pro různé účely. Roste poptávka na produkty na bázi alkydových, epoxidových, aminosformaldehydových a jiných typů pryskyřic. Barvy a laky na bázi alkydových pryskyřic tvoří v současné době více než polovinu všech výrobků vyráběných v průmyslu nátěrových hmot. Tyto materiály se používají prakticky ve všech odvětvích hospodářství. Jejich popularita je dána kombinací cenných vlastností povlaku založených na těchto alkydech a dostupností základních surovin pro jejich výrobu. Hlavní složky alkydových pryskyřic jsou většinou odvozeny z přírodních olejů (např. ze sójového, lněného nebo tungového oleje), tím pádem mohou být zdroje alkydových pryskyřic považovány za obnovitelné.

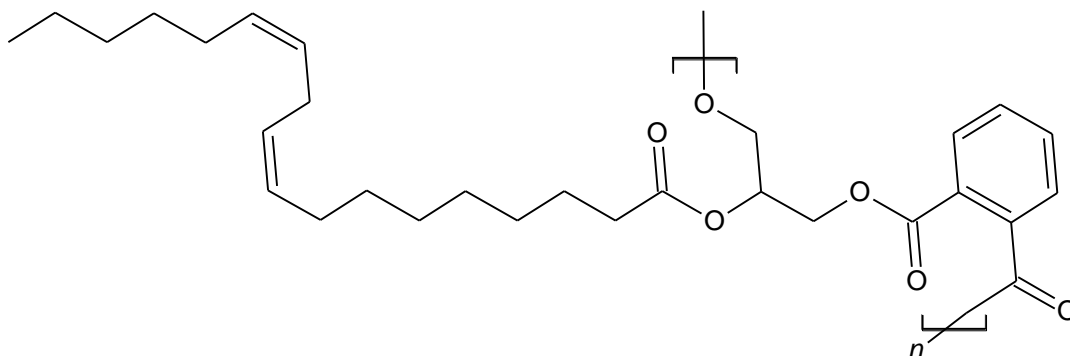
Proces sušení pryskyřice do pevného, nelepivého stavu je velmi dlouhý. Proto jsou do nich přidávány takzvané sikativy pro rychlé sušení. Kobaltové sikativy byly používány po mnoho desetiletí, ale v dnešní době obchodní společnosti pokračují ve vývoji alternativních sikativ, kvůli pravděpodobné karcinogenitě kobaltu.^[1]

Jako náhrada kobaltu může posloužit železnatý komplex, který nevykazuje toxicitu. V této práci se zabývám sloučeninou železa ve formě železnatého komplexu (Borchi® OXY - Coat).

1 Teoretická část

1.1 Alkydy a alkydové pryskyřice

Nejběžnějšími nátěrovými hmoty se širokou škálou aplikací a relativně nízkou cenou jsou pojiva na bázi polykondenzačních pryskyřic, které zahrnují především alkydy. Alkydové pryskyřice obvykle sestávají z polymerizovaného polyalkoholu, vícesytné kyseliny a mastné kyseliny (MK). Například, struktura uvedená na **Obrázku 1** je tvořena kyselinou ftalovou, glycerolem a kyselinou linolovou.^[1]



Obrázek 1 - Část oligomerní molekuly alkydové pryskyřice modifikované kyselinou linolovou

Alkydy patří mezi první syntetické polymery používané v technologii nátěrových hmot. Ukázalo se, že je velmi užitečné chemicky vázat oleje nebo MK těchto olejů do polyesterové struktury a tím významně zlepšit mechanické vlastnosti, rychlost sušení a trvanlivost těchto pojiv ve srovnání s pojivy na bázi olejové pryskyřice. Ačkoliv v současné době existují složitější polymery se zlepšenými vlastnostmi, alkydy stále zauímají velký podíl na celkové produkci filmotvorných látek. To je způsobeno využitím obnovitelných přírodních surovin pro jejich výrobu.^[2]

Charakteristickým rysem alkydových pryskyřic je možnost použití stejné struktury pryskyřice pro vývoj řady výrobků s velmi odlišnými vlastnostmi. A to může být provedeno změnou délky oleje a vhodnými modifikacemi s jinými pryskyřicemi, monomery atd. Další důležitou vlastností alkydových pryskyřic je jejich kompatibilita s řadou polymerů, jako je nitrocelulóza, fenolové, epoxidové, silikonové, uhlovodíkové a akrylové pryskyřice. To z nich dělá velmi univerzální polymery pro výrobu široké škály nátěrových hmot.^[3]

1.1.1 Klasifikace alkydových oligomerů a alkydů

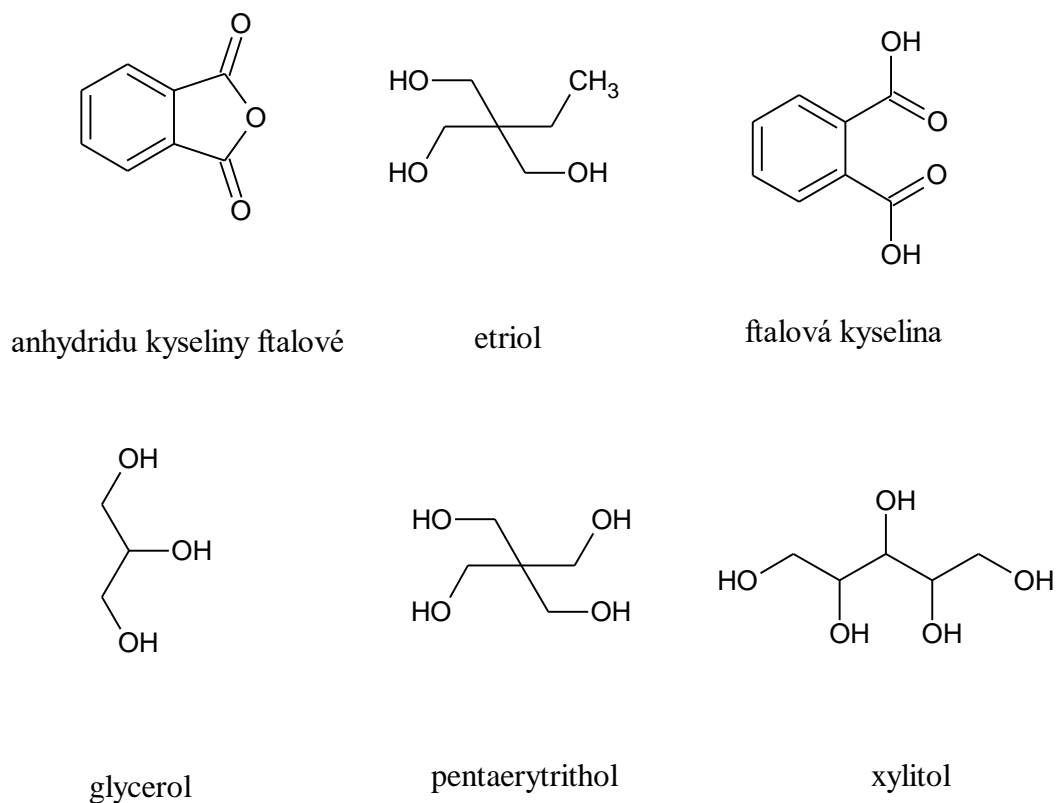
Alkydové oligomery jsou rozvětvené polyestery, produkty neúplné transesterifikace vícemocných alkoholů, vícesytných kyselin a monobazických MK. Od alkydů se liší tím, že mají nižší polymerační stupeň. Jsou klasifikovány podle chemické struktury složené z vícesytných alkoholů, vícesytných kyselin a rostlinných olejů nebo MK. V závislosti na použitých alkoholech jsou alkydové oligomery klasifikovány jako glyftalové, pentaftalové, etryftalové a xyftalové.

Glyftalové alkydy jsou produkty polykondenzace trojsytného alkoholu (glycerolu), anhydridu kyseliny ftalové a rostlinného oleje (triglyceridů MK). Pentaftalové alkydy jsou produkty polykondenzace pentaerytritholu a ftalové kyseliny. V etryftalových alkydech byl glycerol nahrazen etriolem; v xyftalových xylitolem. Všechny výše uvedené látky jsou znázorněny na **Obrázku 2**.

Průmysl vyrábí převážně glyftalové a pentaftalové alkydy. Pentaftalové alkydy mají několik výhod oproti glyftalovým, zejména vyšší stupeň rozvětvení oligomeru ve srovnání s glycerinem, což poskytuje rychlejší zatvrzení pentaftalových povlaků. Pentaftalické povlaky mají lepší vlastnosti než glyftalové z hlediska tvrdosti, mechanických vlastností a odolnosti proti vodě. V současné době se však vyrábí velké množství glyfátových povlaků, protože jejich výroba je levná, a proto cena produktů není příliš vysoká.

Pro výrobu primerů se používají glyftalové oligomery modifikované směsí lněného a tungového oleje. Alkydy tohoto typu poskytují povlak s vysokými antikorozními vlastnostmi, což je důležitou vlastností pro nátěry, které se aplikují přímo na kovový povrch a poskytují ochranu proti korozi.

Vysokou kvalitu mají pentaftalické alkydy modifikované lněným olejem. Používají se k přípravě povlaků, které se používají v různých průmyslových odvětvích, stavebnictví a v domácnostech.^[4]



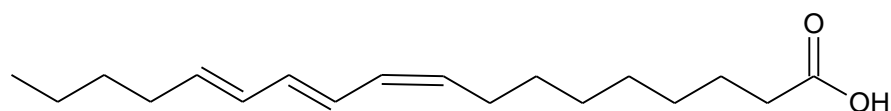
Obrázek 2 - Složky alkydů

V závislosti na typu rostlinného oleje nebo MK, které tvoří alkydy nebo alkydové oligomery, se tyto pojiva rozdělují na vysychavé a nevysychavé.

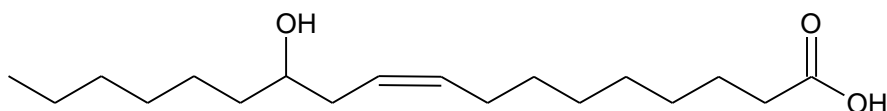
Vysychavé alkydy obsahující vysychavé oleje - přírodní estery nenasycených MK (lněný, tungový atd.) - vytváří nátěry mnohem rychleji než alkydy na bázi polovysychavých olejů (slunečnicový, sójový, bavlníkový atd.). Výhodou vysychavých alkydů obsahujících polovysychavé oleje je vysoká elasticita povlaků, jejich odolnost proti zažloutnutí, ztrátě lesku v procesu tepelného stárnutí.

Nevysychavé alkydy zahrnují estery nasycených MK, které nemohou ztvrdnout a tudíž tvořit film. Tyto alkydy zahrnují produkty na bázi ricinového oleje. Nevysychavé alkydy se v průmyslu široce používají jako plastifikátory pro polymery obsahující chlor a pro nitrocelulózkové laky.^[2]

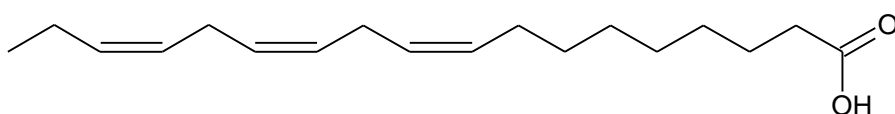
Jedním z nejdůležitějších parametrů modifikovaného alkydu je olejová délka, což je hodnota, která udává obsah modifikujícího oleje či MK v molekule alkydu. Některé modifikující kyseliny jsou znázorněny na **Obrázku 3**. Alkydy, které obsahují MK < než 40 % nazýváme velmi krátké, 40 – 50 % krátké, 50 – 60 % střední, > 60 % dlouhé alkydy.^[5]



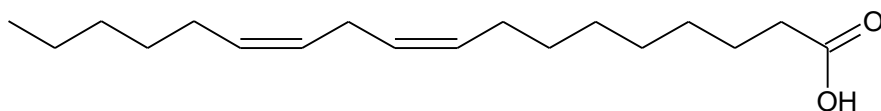
kyselina alfa-eleostearová



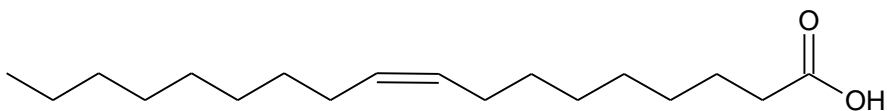
kyselina ricinolejová



kyselina linolenová



kyselina linolová



kyselina olejová

Obrázek 3 - Struktury některých modifikujících kyselin

1.2 Rostlinné oleje používané pro výrobu alkydů

Oleje a tuky rostlinného původu jsou široce používanými surovinami pro chemickou a průmyslovou výrobu. Například vytvořením nových cest pro syntézu petrochemických surovin pomocí rostlinných olejů se může snížit současná závislost na těchto surovinách.^[6] Palmový olej se používá hlavně v potravinářském průmyslu a ve farmacii a řepkový olej v průmyslu bionafty.^[7] Kromě toho rostlinné oleje hrají velkou roli v nátěrovém průmyslu při výrobě alkydů.

Lněný olej. Tento olej je lisován z lněného semínka. Nejčastěji nalezené MK ve lněném oleji jsou kyselina linolenová (55%), kyselina olejová (19%), kyselina linolová (13%), kyselina palmitová, kyselina stearová. Ve lněném oleji je nejvíce zastoupena nenasycená kyselina

linolenová, takže můžeme tento olej přiřadit k vysychavým olejům. Na bázi lněného oleje jsou vyráběny alkydy střední a dlouhé olejové délky, které při zasychání tvoří hladký film. Je univerzálním olejem pro výrobu nátěrových hmot. Vyrábí se z něho rychleschnoucí barvy a laky.^[8]

Olej, vylisovaný bez ohřevu semen, má světlou zlatavě žlutou barvu. Lisováním za tepla vzniká olej, který má hnědou barvu s charakteristickou vůní a štiplavou chutí.^[9]



Obrázek 4 - Lněný olej lisovaný bez ohřevu a lněné semínka^[10]

Tungový olej získaný ze semen tungového stromu je vysychavým olejem. Používá se především jako lak na dřevo. V jeho složení dominuje kyselina alfa-eleostearová, která obsahuje přibližně 80%. Tungový olej má vysoké jodové číslo, krátkou dobu schnutí, vysokou odolnost proti vodě a vysokou tvrdost vzhledem k vysoké míře nenasycenosti.^[11]



Obrázek 5 - Tungový olej^[12]

Sójový olej. Tento olej se nejčastěji vyrábí lisováním a extrakcí plodů sóji. Nejvíce zastoupené jsou kyseliny linolenová (51-57%) a olejová (23-29%). Patří k polyvysychavým

olejům. Olej se používá pro výrobu ztužených pokrmových tuků, mýdel, barev, laků a smaltů.^[8]



Obrázek 6 - Sójový olej a sójové boby^[13]

Ricinový olej se lisuje za studena. Povařením s vodou ztrácí jedovaté vlastnosti. V potravinářství je používán jako složka pro ochrannou vrstvu na tabletách a jako chuťová přísada. Nejvíce obsahuje glyceridy kyseliny ricinolejové, proto patří do nevysychavých olejů. Při zahřívání probíhá dehydratace a vzniká konjugovaný systém dvojných vazeb. Tím pádem olej se přeměňuje na vysychavý.^[8]



Obrázek 7 - Ricinový olej^[14]

Alkydy mohou mít odlišné vlastnosti dle nasycenosti oleje, které jsou přítomné v alkydech. Nasycenost je vyjádřena jodovým číslem.^[15] Jodové číslo charakterizuje míru nenасыcenosti MK. Je definováno jako množství halogenu, vyjádřené jako jód, který byl vázán na zkoumaný vzorek. Jodové čísl se uvádí v gramech na 100 g tuku. Jodové číslo lze vypočítat ze vztahu:

$$J\check{C} = \frac{12,68 (V1 - V2) * C}{m}$$

V1 [ml] - spotřeba thiosíranu sodného pro titrace slepého pokusu,




V2 [ml] - spotřeba thiosíranu sodného pro titrace vzorku,

C [mol/l] - koncentrace thiosíranu sodného,

m [g] - hmotnost vzorku.^[16]

V **Tabulce 1** jsou uvedeny příklady olejů a některé parametry (zasychání, světlostálost, lesk).^[15]

Tabulka 1 - Modifikující oleje alkydových pryskyřic^[15]

Olej	Jodové číslo	Zasychání	Světlostálost	Lesk
Tungový	163-169			
Lněný	180-196			
Ricinenový	130-180			
Talový	130-138			
Světlicový	136-152			
Slunečnicový	127-136			
Sojový	116-141			
Bavlníkový	103-111			
Podzemnicový	83-103			
Olivový	79-85			
Kokosový	8-10			

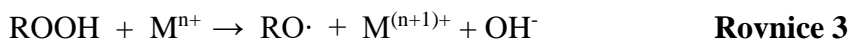
Z výše uvedené tabulky je známo, že s nárůstem jodového čísla se zvyšuje rychlost zasychání oleje a zároveň i lesklost povlaku. Současně s nárůstem jodového čísla se snižuje světlostálost olejů. Kokosový olej má nejméně lesklý povlak, vyžaduje nejvíce času na zasychání ale má nejlepší světlostálost ve srovnání s ostatními oleji v tabulce. Úplně opačná situace nastává v případě tungového oleje.

1.3 Autooxidace

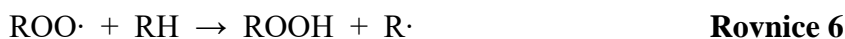
Při zasychání alkydových nátěrů lze identifikovat dvě různé fáze. Prvním procesem je fyzikální zasychání nátěru. Při tomto postupu se rozpouštědlo odpařuje a vytvoří se uzavřený film. Druhým procesem je chemické sušení (nazývané také oxidační sušení), což je z chemického hlediska proces autooxidace lipidů. Reakce probíhá radikálovým mechanismem řetězové reakce, kterou lze rozdělit na fáze: iniciace, propagace a terminace, jak je shrnuto na **Schématu 1**.

Schéma 1 - Radikálové reakce autooxidaci

Iniciace:

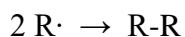


Propagace:



Terminace:





Rovnice 10

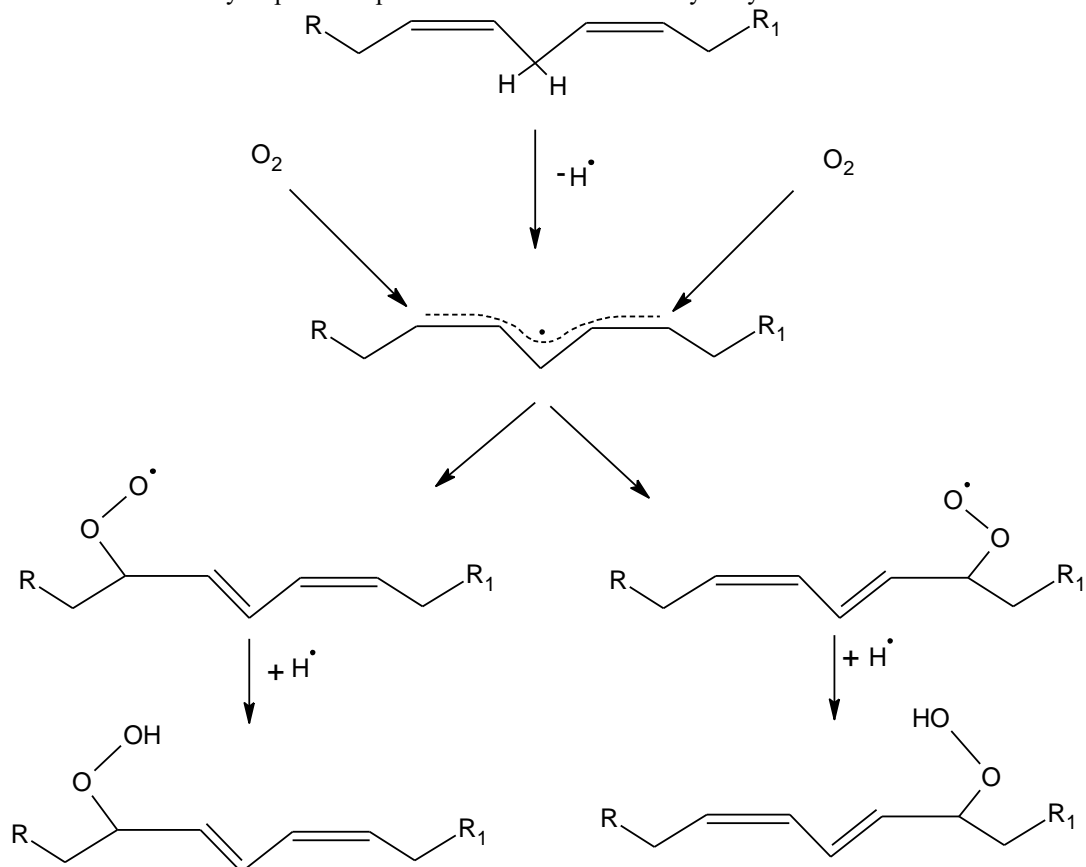


Rovnice 11

Iniciace může nastat na základě působení některých neidentifikovaných iniciačních částic. (**Rovnice 1**) na substrát, tepelným rozkladem hydroperoxidu (**Rovnice 2**) nebo působením kovového sikativu. Při iniciaci katalyzované sikativy dochází k indukovanému rozkladu hydroperoxidu podle **Rovnic 3 a 4**. Propagační reakce zahrnují především tvorbu hydroperoxidů (**Rovnice 5 a 6**). Reakce alkylového radikálu s kyslíkem (**Rovnice 5**) je extrémně rychlá s výjimkou velmi nízkých parciálních tlaků kyslíku (koncentrace rozpuštěného kyslíku $<10^{-3}$ M). Následný přenos kyslíku je mnohem pomalejší a proto je určujícím stupněm pro rychlost tvorby hydroperoxidů. V terminační fázi probíhá rekombinace radikálů a vznikají peroxidické vazby, etherové vazby a vazby uhlík-uhlík (**Rovnice 8 až 11**).

V **Schématu 2** jsou rozepsané **Rovnice 1, 5 a 6** uvedené v **Schématu 1** a shrnuty počáteční autooxidační reakce pro substrukturu linolové MK, tvořící hydroperoxid. Odštěpení jednoho z bis-allylových atomů vodíku vede ke vzniku radikálové částice, která je stabilizována delokalizací. Molekulární kyslík reaguje s radikály pentadienyly velmi rychle a vzniká peroxilový radikál, jehož dvojné vazby jsou konjugovány, protože taková struktura je nejstabilnější. V další fázi se může peroxylový radikál účastnit řady reakcí, avšak v počátečních stádiích autooxidace je dominantní reakcí odštěpení atomu vodíku z jiné molekuly MK. Vzniká hydroperoxid a další pentadienylový radikál, který umožňuje propagaci řetězové reakce (**Rovnice 6** ve **Schématu 1**). Vedlejšími produkty autooxidace jsou sloučeniny obsahující kyslík, jako jsou alkoholy, ketony, aldehydy a karboxylové kyseliny. Tyto produkty vznikají převážně rozpadem alkoxylových radikálů.^[17, 18]

Schéma 2 - Počáteční tvorba hydroperoxidu při autooxidaci řetězce mastných kyselin



Při autooxidaci probíhá nejen zasychání pryskyřic, jak to bylo popsáno v **Schématech 1 a 2** ale také degradaci lipidů. Autooxidace probíhá u skupiny MK alkydové pryskyřice. MK jsou důležité biomolekuly a jsou přítomné v lipidech jako jejich triester a glycerol. Tudiž, značné množství výzkumů bylo provedeno na objasnění jejich autooxidačního mechanismu, protože je známo, že autooxidace lipidů je příčinou zásadních otázek, jako poškození potravin, zranění tkání a degenerativní onemocnění. Vysoká citlivost nekonjugovaných polynenasycených MK k autooxidaci vyplývá z přítomnosti bis-alylových vodíkových atomů, které mají relativně nízkou energii disociace vazby C-H, jenom 75 kcal/mol, a proto mohou být snadno odstraněny, což má za následek radikální iniciaci řetězce a tím i autooxidaci.^[17]

1.4 Klasifikace a funkce sikativ

Sikativy jsou speciální látky, jejichž účelem je urychlit zasychání rostlinných olejů a alkydových pryskyřic modifikovaných těmito oleji.^[9] Proces tvorby filmu zahrnuje autooxidaci, která byla podrobně popsána v předchozí kapitole. Sikativy tento proces značně

urychlují. Bez těchto sušících katalyzátorů může vrstva barvy schnout po dobu několika měsíců; se sikativy vyschne během několika hodin.^[18]

Sikativy katalyzují rozklad hydroperoxidů na volné radikály, což vede ke vzniku zpevněných a zesíťovaných polymerů. Obvyklé sikativy jsou soli karboxylových kyselin. První moderní sikativy byly vyvinuty na počátku dvacátých let XX. století. Sikativy, které se dnes používají, jsou založeny na syntetických kyselinách, jako je kyselina 2-ethylhexanová atd.

Sikativy jsou historicky seskupeny do tří kategorií podle přítomného v něm kovu. A jsou to primární sikativy (tzv. aktivní nebo oxidační), sekundární a pomocné. Sikativy a příslušné kovy jsou uvedeny v **Tabulce 2**.

Tabulka 2 - Rozdělení sikativů

Primární sikativy	Sekundární sikativy	Pomocné sikativy
Kobalt	Olovo	Vápník
Mangan	Zirkonium	Zinek
Železo	Bizmut	Draslík
Cerium	Barium	Lithium
Vanad	Hliník	
	Stroncium	

Primární sikativy jsou autooxidační katalyzátory. Nejdůležitější funkcí autooxidačních katalyzátorů je hydroperoxidový rozklad. Všechny primární sušící kovy mají dva valenční stavy, které se liší jedním elektronem, což umožňuje katalytický hydroperoxidový rozklad.^[17] Představují nejvýznamnější skupinu sikativů pro sušení barev na bázi alkydů, protože bez jejich použití tento typ nátěrových hmot zasychá velice pomalu.

Kobalt: karboxyláty kobaltu jsou nejpoužívanějšími primárními sikativy v posledních desetiletích.^[19, 20] Tento typ sikativů vykazuje vysokou efektivitu za laboratorní teploty a může být použit v širokém rozsahu nátěrů a laků. Potenciální karcinogenita kobaltu vede k omezení použití kobaltových sikativů v alkydových povlacích. Bylo zjištěno, že sikativy na bázi kobaltu byly účinnější než sikativy vanadu a manganu. Proto v dnešní době vynakládá mnoho úsilí při hledání adekvátní náhrady kobaltnatých sikativů.

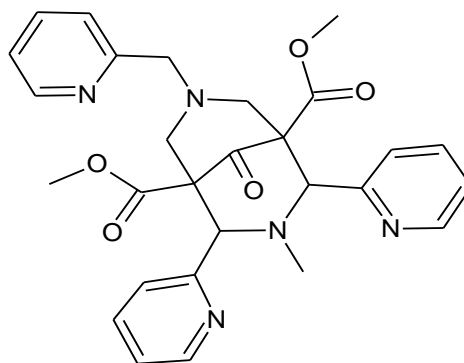
Mangan: sikativy na bázi manganu se také používají jako primární. Jsou téměř vždy používány v kombinaci s kobaltovými sikativy. Autooxidační aktivita manganových sikativů

značně zvyšuje přidáním aminových ligandů. Nevýhodou použití manganu v oxidačním stavu III je jeho hnědá barva. Proto nejsou vysoké koncentrace manganového sikativu vhodné pro nátěry bílé barvy.

Železo: železnaté sikativy nejsou dobré sušící katalyzátory za laboratorní teploty. Ačkoli komplexy železa jsou velmi silné redoxní katalyzátory, ve vodných roztocích, v nepolárních rozpouštědlech není iont Fe^{3+} snadno redukován, což brání redoxnímu cyklu nezbytnému pro katalytický rozklad hydroperoxidu. V důsledku toho se železnaté sikativy nepoužívají v alkydových barvách schnoucích na vzduchu. Komplexy železa jsou také velmi silně zbarvené, což znemožňuje jejich použití ve světle pigmentovaných barvách jako pro komplexy manganu.^[17] Železnatý sikativ je vysoce aktivní autooxidační katalyzátor, vhodný hlavně pro alkydové pryskyřice s krátkou a středně dlouhou olejovou délkou.^[21]

Ve své práci jsem se zaměřila na katalyzátor na bázi železa - Borchio® OXY-Coat, který by se měl vyznačovat aktivitou při nízkých koncentracích. Ve srovnání s kobaltovými sikativy působí rychleji (potřebuje méně času na vysychání), lépe ovlivňuje barvu, lesk a čistotu. Borchio® OXY-Coat je založen na železnatém komplexu bispidonu^[22], což je dimethyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(pyridin-2-yl-methyl)-3,7-diazabicyklo[3.3.1]nonan-1,5 dikarboxylát (**Obrázek 8**). Borchio® OXY-Coat byl původně vyvinut společností Unilever jako čisticí prostředek a vykazoval vysokou aktivitu na skvrny jedlých olejů.^[23,24] Bylo prokázáno, že tento komplex je silný autooxidační katalyzátor vhodný pro sušení různých typů oxopolymeračně zasychajících barev. Vykazuje dobrou stabilitu při skladování ve vodou ředitelných nátěrových hmotách na rozdíl od sikativu na bázi kobaltu, který obecně vykazuje v těchto nátěrech nízkou stabilitu při skladování.^[25, 26]

Zajímavé je, že zvýšení množství katalyzátoru na bázi železa zpomaluje proces sušení, což je spojeno s příliš rychlým zasycháním povrchu vrstvy nátěru a to zabraňuje difuzi kyslíku do vnitřní vrstvy, který je nezbytný pro polymeraci.^[1] Proto jsem provedla studii s použitím různých koncentračních rozsahů, aby zjistit nejlepší výkon.



Obrázek 8 – Bispidon

Cerium a vanad: tyto kovy se používají pouze jako primární sušící kovy ve speciálních nátěrech.^[17] Sikativy na bázi ceru mají lepší aktivity při nízkých teplotách nebo v prostředí s vysokou vlhkostí. Sikativy s obsahem vanadu se používají pro nátěry s vysokým obsahem pevných látek a rozpouštědel. Sikativy vanadu mohou způsobit zbarvení filmu.^[21]

Sekundární sikativy jsou aktivní při zesíťování, jsou odpovědné za zasychání v celé vrstvě nátěru. Pomocné sikativy zvyšují nebo mění činnost primárního sikativu a tím zlepšují kvalitu celkového nátěrového filmu. Některé kovy, které byly označovány jako "pomocné" sikativy, fungují obdobně jako sekundární. Například draselné sikativy v kombinaci s kobaltovými jsou velmi účinné při sušení vodních alkydových systémů.

Olovo: karboxyláty olovnaté byly široce rozšířeny jako sekundární sikativy, ale v dnešní době je používání olova v barvách zakázáno ve většině západních zemí, protože je velmi toxické. Baryum, zirkonium, stroncium a bismut byly označeny jako "náhrady olova". Nicméně, zirkonium je nejčastěji náhražkou olova.^[17] Zirkoniové sikativy mají vynikající vlastnosti z hlediska barvy, žloutnutí a stability.^[21]

Bismut: bismutové sikativy kombinované s kobaltovými byly použity pro zrychlení schnutí alkydových nátěrů za nepříznivých podmínek (nízká teplota a vysoká vlhkost).^[17]

Hliník: Sloučeniny hliníku značně zvyšují zesíťování. Bylo zjištěno, že přidání karboxylátů hliníku poskytuje rychlejší zasychání povlaku, zvyšuje tvrdost a lesklost nátěru. Na druhou stranu, nátěry s obsahem hliníku více křehnou.^[27] Bylo rovněž studováno použití sloučenin hliníku jako dodatečných síťovacích činidel v alkydových nátěrech s vysokým obsahem pevných látek. Dospělo se k závěru, že v případě vysoce pevných nátěrových hmot je

třeba použít speciálně vyrobené alkydové systémy společně s hliníkem, aby se zabránilo silnému křehnutí vrstvy vysušené barvy.

Zinek, lithium a draslík: jsou přidávány do nátěrů s kobaltovým sikařivem. Oni zabraňují vrásnění nátěrového filmu, což je způsobeno rozdílným zpevněním povrchu ve vztahu k zbytku povrchu filmu. Zinek zabraňuje vzniku vrásnění zpomalením sikařivu kobaltu.

Vápník: vápníkové sikařivy pomáhají vylepšit množství různých vlastností nátěru, jako tvrdost a lesk. Jsou vhodné pro sušení za nepříznivých podmínek. Podle objemu použití je vápník jeden z nejpoužívanějších sikařivů.^[17]

Pro zajištění optimální tvorby filmu obsahují povlaky obvykle směs všech tří typů sikařivů. Potřebné množství sikařivu je specifické pro systém a mělo by být udržováno na minimální možné úrovni.^[27]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Cíl práce

- Zpracujte literární rešerši o alkydových pryskyřicích. Zaměřte se na využití sloučenin přechodných kovů jako sikativů.
- Připravte zkušební nátěry alkydových pryskyřic s různou koncentrací železnatého komplexu.
- Proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti pro zkušební nátěry.
- Vyhodnoťte získaná experimentální data.
- Sepište závěrečnou zprávu.

2.2 Použité přístroje

Přístroje	
Analytické váhy	
B.K. Drying recorder	měří dobu zasychání nátěrů
Kyvadlo Persoz	měří tvrdosti nátěrů
Nanášecí pravítko o velikosti štěrby 150 μm	k nanášení nátěru pro měření tvrdosti
Nanášecí pravítko o velikosti štěrby 76 μm	k nanášení nátěru pro měření doby zasychání
Sušárna	
Ultrazvuk	

2.3 Použité chemikálie

Látka	Čistota	Dodavatel	
S 471 X 60	Čistý	Spolchemie	Vzduchem schnoucí alkydová pryskyřice pentaerythritolu a kyseliny ftalové modifikovaná 47% MK sójového oleje. Používá se jako pojivo pro aplikace nátěrových hmot na bázi rozpouštědel pro výrobu antikoročních povlaků a emailů, zejména pro kovové povrchy. ^[28]

Látka	Čistota	Dodavatel	
S 622 N 60	čistý	Spolchemie	Vzduchem schnoucí alkydová pryskyřice pentaerythritolu a kyseliny ftalové modifikované 62% MK sójového oleje. Používá se jako pojivo pro nátěrové hmoty na bázi rozpouštědel pro výrobu nátěrů schnoucích na vzduchu. ^[29]
SP 262-50	Čistý	Safic-Alcan Necarbo B.V.	Vzduchem schnoucí alkydová pryskyřice střední olejové délky na bázi sojového oleje, esterifikována pentaerithritolem. Dodává se ve formě 50 % roztoku lakového benzínu. Obsah oleje: cca. 50%. Obsah anhydridu kyseliny ftalové: cca. 26%. ^[30]
SP 252-70D MV	Čistý	Safic-Alcan Necarbo B.V.	Vzduchem schnoucí alkydová pryskyřice na bázi sójového oleje, esterifikována pentaerithritolem. Má dlouhou olejovou délku. Dodává se ve formě 70 % roztoku dearomatizovaného benzínu D-40. Obsah oleje: cca. 63%. Obsah anhydridu kyseliny ftalové: cca. 25%. číslo kyselosti max. 6 mg KOH/g. ^[31]
Chloroform	Čistý		
Borchi® OXY-Coat	Čistý	Borchers	Výrobek obsahuje 1% komplex bispidonu. Rozpouštědlo je 1,2-propylenglykol. Může být použit ve všech nátěrech obsahujících pojiva, která suší oxidací, např. alkydy, rostlinné oleje, epoxidové estery, polybutadien atd. ^[22]

2.4 Příprava modelových filmů

Pro měření dat byly zvoleny následující koncentrace: 0,01; 0,005; 0,001 a 0,0005 hm % Borchí® OXY-Coat v nátěrovém filmu na sušinu pojiva. Na analytických vahách bylo naváženo vypočítané množství Borchí® OXY-Coat a přidáno 5 g alkydová pryskyřice (S 472 X 60, S 622 N 60, SP 262-50 nebo SP 252-70D MV). Směsi byly promíchány špachtlí a odvzdušněny na ultrazvuku. Poté pryskyřice byly nanесeny příslušným krabicovým pravítkem na skla vyčištěná chloroformem. Pravítko pro nanášení filmu ke zjišťování tvrdosti nátěru mělo 150 μm a pravítko ke stanovení doby zasychání mělo štěrbinu 76 μm .

2.5 Stanovení obsahu sušiny pojiva

Alkydy (S 472 X 60, S 622 N 60, SP 262-50, SP 252-70D MV) byly naváženy na analytických vahách. Navážka byla zhruba 1,3 g. Alkydy byly dány do sušárny a ohřáté na 140°C. Alkydy se sušily do konstantní hmotnosti zhruba 5 hodin. Každý alkyd byl takto zpracován třikrát.

2.6 Měření doby zasychání

Přístroj k měření doby zasychání (B.K. drying recorder) má 6 drah, které jsou umístěny na unášeči, který je posouvá z jednoho konce dráhy na druhý a hroty, které se také postupně posouvají a jsou v přímém styku s měřeným povrchem. Hroty se pohybují rychlostí 1,3cm/hodinu. K vyhodnocení vzorku měříme čas τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 podle normy ASTM/D5895/2008. Popis jednotlivých časů a výsledky měření jsou uvedeny v kapitole 3.2. Dobu zaschnutí lze pak vypočítat pomocí stopy vytvořené v nátěru pohybem hrotů.^[32] Měření byla prováděna při teplotě 21-25°C a při relativní vlhkost 31-49%.



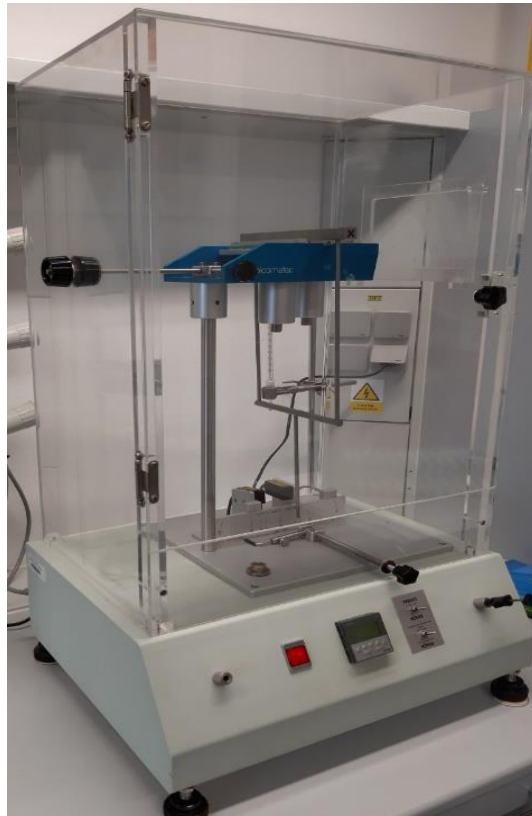
Obrázek 9 - B.K. drying recorder

2.7 Měření tvrdosti

Pro měření tvrdosti nátěru byla použita kyvadlová metoda dle Persoze. Kyvadlový test tvrdosti je založený na principu oscilačního průběhu kmitu kyvadla a na amplitudě výchylky, která se mění podle tvrdosti testovaného povrchu, na kterém je kyvadlo položeno.

U metody Persoz se měří sestupná intenzita amplitudy v rozmezí od 12° do 4°.^[33] Při měření se na nosný stoleček umístí standart a na desku se spustí kyvadlo, jehož hrot musí splývat s nulovou ryskou. Pak se kyvadlo umístí na hodnotu 12° a při jeho uvolnění se spustí stopky. Doba útlumu kývání končí, když hrot kyvadla dosáhne hodnoty 4°. Stejným způsobem se měří doba útlumu kývání na zkoušeném nátěru.^[32] Obecně platí, že povrchy zhotovené z měkčích materiálů rychleji pohlcují kinetickou energii kyvadla, a tím se značně zkracuje doba oscilace kyvadla. Kyvadlo Persoz má čtvercový profil zakončený hrotem. Kyvný

mechanismus je uložen do 2 kuličkových ložisek z wolframkarbidu o průměru 8 mm. Kyvadlo má váhu 500 g. Povrch měřeného vzorku, tloušťka, teplota a relativní vlhkost prostoru mají velký vliv na výsledky testů, a proto je doporučováno schovávat skla do skříňového exikátoru.^[33]



Obrázek 10 - Přístroj k měření tvrdosti Persoze

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci této bakalářské práce byl studován vliv sikařiv na dobu zasychání nátěrových hmot na bázi alkydových pryskyřic. Jako pojiva byly vybrány dvě alkydové pryskyřice se střední olejovou délkou (S 471 X 60, SP 262-50) a dvě alkydové pryskyřice s dlouhou olejovou délkou (S 622 N 60, SP 252-70D MV), modifikované sójovým olejem. Jako sikařiv jsem zvolila Borchì® OXY-Coat. Jedná se o komerční sloučeninu založenou na komplexu železa tzv. bispidon. Nátěry měly koncentraci v rozmezí 0,01 – 0,0005 hm % kovu v sušině. Téměř všechny nátěry tvořily hladký, lesklý a průhledný film. Pouze u alkydu S 471 X 60 při koncentraci sikařivu 0,01 hm.% se vytvořil neprůhledný film. Všechny nátěry byly bezbarvé.

3.1. Stanovení obsahu sušiny pojiva

Stanovení obsahu sušiny pojiva bylo provedeno dle postupu v kapitole 2.5. Výsledky byly zprůměrovány a vneseny do **Tabulky 3**. Z těchto výsledků bylo zjištěno, že všechny stanovované sušiny mají skoro stejné hodnoty, jak je uvedl výrobce (rozdíl nepřesahuje 2 %), kromě alkydu SP 262-50 (rozdíl víc než 8 %). Pro výpočty byly použity experimentálně naměřené data.

Tabulka 3 - Zprůměrovány obsah sušiny alkydových pryskyřic

Alkyd	Sušina [%]	Sušina udávaná výrobcem [%]
S 471 X 60	59,9	58,0-62,0
S 622 N 60	58,4	58,5-61,5
SP 262-50	58,2	~50
SP 252-70D MV	68,6	~70

3.2 Stanovení tvrdosti a doby zasychání

U zkušebních nátěrů byla studována doba zasychání pomocí přístroje B. K. Drying recorder. Postup byl uveden v kapitole 2.6.

Byly nalezeny stupně zasychání τ_1 , τ_2 , τ_3 a τ_4 , které jsou uvedeny v normě ASTM/D5895/2008. Start – místo odkud se začínáme měřit – čára se netvoří protože nátěr se za jehlou slévá.

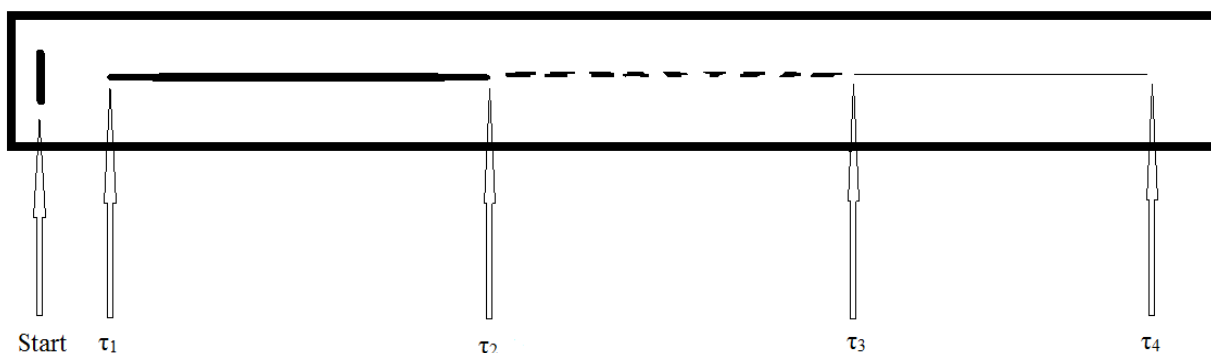
τ_1 - film nevytvrdl a proto ryha nebyla pozorována - čára se za jehlou slévá.

τ_2 - rýha přestane být hladká, začne se trhat a přerušovat se. Ryha vypadá jako tečkovaná čára.

τ_3 - přerušovaná čára se skončí, jehla vystoupí na povrch filmu a vytvoří tenkou, částo nepřerušovanou ryhu.

τ_4 - konec - ryha se netvoří, film je vysušen.

Jednotlivé stupně jsou znázorněny na **Obrázku 11** a naměřené hodnoty byly zapsány do **Tabulek 4–7**.



Obrázek 11 - Jednotlivé stupně zasychání

Relativní tvrdost zkušebních nátěrů byla měřena pomocí kyvadla Persoz v průběhu 100 dní dle normy ISO/1522/2007. Postup byl uveden v kapitole 2.7. Naměřené hodnoty po 10 a 100 dnech jsou uvedeny v **Tabulkách 4-7**.

Tabulka 4 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice S 471 X 60 po 10 a 100 dnech po přidání sikativu

[hm %] [hod]	0,01	0,005	0,001	0,0005
τ_2	1,1	0,7	4,7	3,1
τ_3	2,5	3,0	6,9	4,9
τ_4	5,0	7,2	8,4	8,9
$H_{rel.10d}$ [%]	25,9	24,9	24,2	23,5
$H_{rel.100d}$ [%]	42,8	42,2	40,8	40,3

Tabulka 5 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice S 622 N 60 po 10 a 100 dnech po přidání sikativu

[hod] \ [hm %]	0,01	0,005	0,001	0,0005
τ_2	1,1	1,0	2,3	6,9
τ_3	3,8	3,8	4,9	12,7
τ_4	3,9	4,1	5,9	12,9
$H_{rel.10d}$ [%]	18,9	17,5	16,1	15,7
$H_{rel.100d}$ [%]	30,1	28,3	25,5	24,9

Tabulka 6 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice SP 262-50 po 10 a 100 dnech po přidání sikativu

[hod] \ [hm %]	0,01	0,005	0,001	0,0005
τ_2	1,2	1,4	5,1	15,3
τ_3	5,7	5,4	8,9	22,4
τ_4	5,7	5,4	8,9	22,4
$H_{rel.10d}$ [%]	21,3	20,1	19,7	21,4
$H_{rel.100d}$ [%]	38,1	35,8	35,2	33,7

Tabulka 7 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice SP 252-70D MV po 10 a 100 dnech po přidání sikativu

[hod] \ [hm %]	0,01	0,005	0,001	0,0005
τ_2	0,4	0,7	2,8	5,9
τ_3	5,9	6,4	4,9	10,2
τ_4	5,9	6,4	4,9	10,2
$H_{rel.10d}$ [%]	14,0	12,9	12,2	13,1
$H_{rel.100d}$ [%]	24,8	22,6	19,3	18,2

Doba zasychání alkydové pryskyřice S 471 X 60 se zkracuje s rostoucí koncentrací (Tabulka 4). Mírné přesikativování bylo pozorováno jenom v čase τ_2 při koncentraci 0,01 hm% (doba zasychání nátěru τ_2 při koncentraci 0,01 hm % = 1,04 hod., když při koncentraci 0,005 hm% = 0,73 hod.). Optimální koncentrace sikativu je 0,005 hm %, protože při této koncentraci doba zasychání je krátká a výsledky při koncentracích 0,01 a 0,005 hm % se příliš neliší. Použití vyšší koncentrace sikativu by bylo neefektivní. Celková doba zasychání nátěru nepřekročila 9 hodin. Konečně lze říci, že tato alkydová pryskyřice vykazovala poměrně

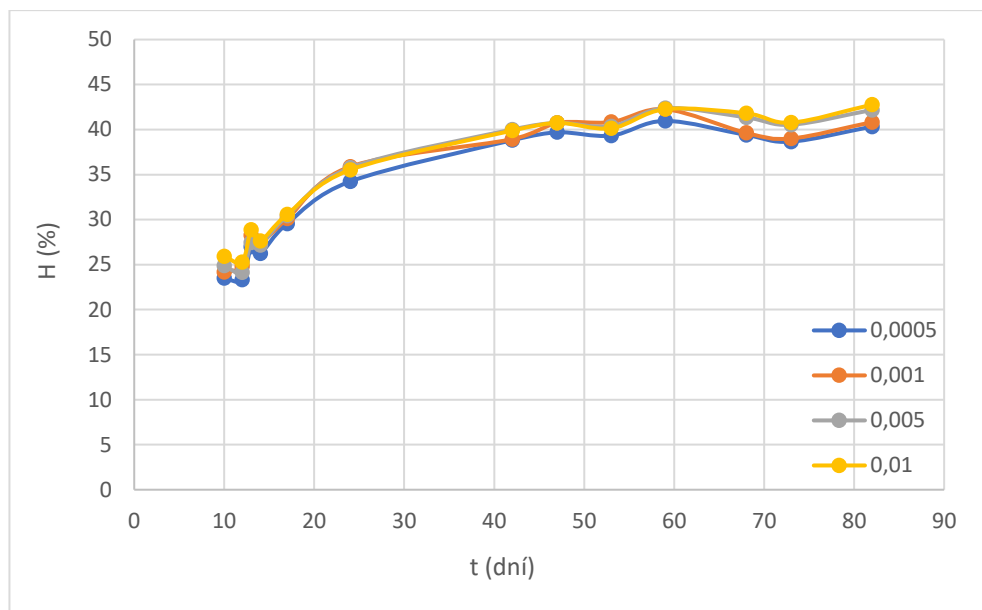
krátkou dobu zasychání v celém koncentračním rozsahu a její nátěry mají vysokou relativní tvrdost, kterou částečně ovlivňuje koncentrace sikativu. S rostoucí koncentrací sikativu, roste tvrdost nátěru. Po deseti dnech relativní tvrdost nátěru o koncentrací 0,01 hm % pohybuje kolem 26 %. Tvrdost měřena po 100 dnech nepřekročila 43 %. S časem tvrdost nátěru značně roste, rozdíl tvrdosti mezi 10 a 100 dnech je dost velký.

Optimální koncentrační rozsah alkydové pryskyřice S 622 N 60 je 0,01-0,001 hm % (**Tabulka 5**). Při nižší koncentrace 0,0005 hm % doba zasychání je dost dlouhá (přesahuje 12 hodin). S rostoucí koncentrací sikativu se tato doba zkracuje. Optimální koncentrace sikativu je 0,005 hm %, protože při ní doba zasychání je nejkratší. Relativní tvrdost nátěru o koncentraci 0,01hm % měřena po 10 dnech se pohybuje kolem 19 % a relativní tvrdost po 100 dnech je 30,1%. Na tvrdost má vliv i olejová délka alkydu. Dlouhé alkydy obsahují více MK, které nátěr změkčují. Alkyd S 622 N 60 má delší olejovou délku než S 471 X 60 a z tohoto důvodu má i menší relativní tvrdost.

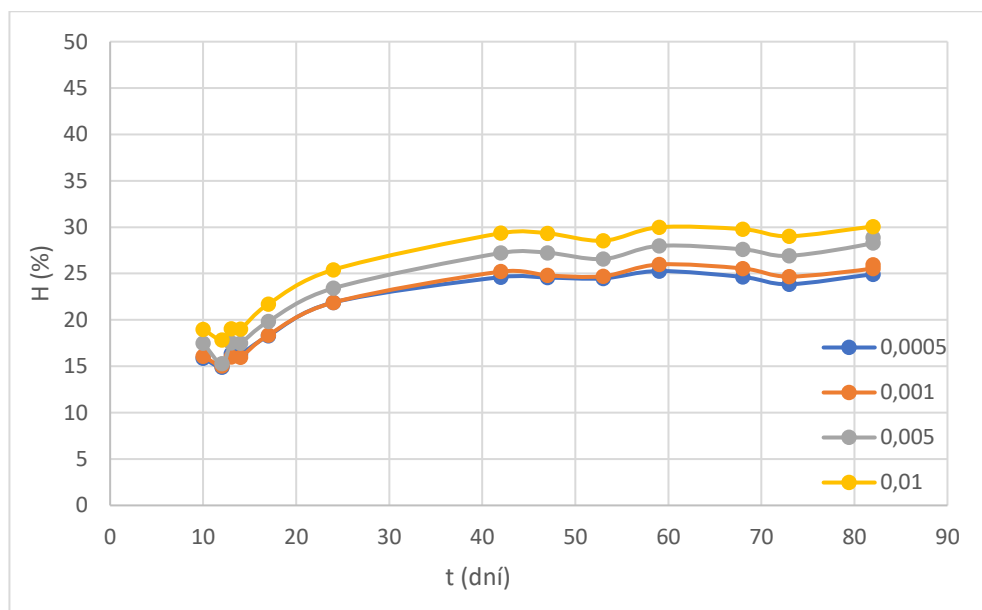
Celková doba zasychání alkydové pryskyřice SP 262-50 při koncentrace 0,0005 hm % překročila 22 hodiny. Což je poměrně velká hodnota. Z toho vyplývá, že optimální rozsah koncentrace je 0,01-0,001 hm %. A optimální koncentrace pro pryskyřice je 0,005 hm %. Při měření bylo pozorováno mírné přesikatívování v čase τ_2 a τ_3 při koncentraci 0,01 hm %. Nátěry této alkydové pryskyřice mají poměrně vysokou tvrdost. S rostoucí koncentrací sikativu, roste tvrdost nátěru. Značně roste tvrdost nátěru s časem. Pro koncentrace 0,1 hm % je relativní tvrdost po 10 dnech 21,3 %. Relativní tvrdost po 100 dnech je 38,1%.

Optimální koncentrační rozsah alkydové pryskyřice SP 252-70D MV zahrnuje koncentrace 0,01-0,0005 hm % protože celková doba zasychání pryskyřice nepřesahuje 11 hod. A s rostoucí koncentrací sikativu se tato doba zkracuje. τ_3 a τ_4 při koncentraci 0,001 hm % jsou kratší než v případě vyšších koncentrací. Můžeme předpokládat, že to bylo spojeno s přesikatívováním. Kvůli tomu povrch alkydové pryskyřice zasychal rychleji na povrchu, což bylo způsobeno vznikem tenké polymerní vrstvy na povrchu nátěru, která zpomalila difuzi kyslíku do hloubky nátěru. Kvůli tomuto vysychání pryskyřice o vyšší koncentraci bylo zpomaleno. Při menší koncentraci sikativu, je menší pravděpodobnost vzniku nepropustného filmu a zasychání bude probíhat v celém objemu homogenně. Relativní tvrdost nátěrů u alkydu S 252-70D MV N 60 je menší než u ostatních alkydů, a to je způsobeno vyšší olejovou délkou alkydu a tím i měkčím povrchem nátěru. Při koncentraci 0,01 hm % relativní tvrdost po 10 dnech je 14 %, po 100 dnech 24,8 %.

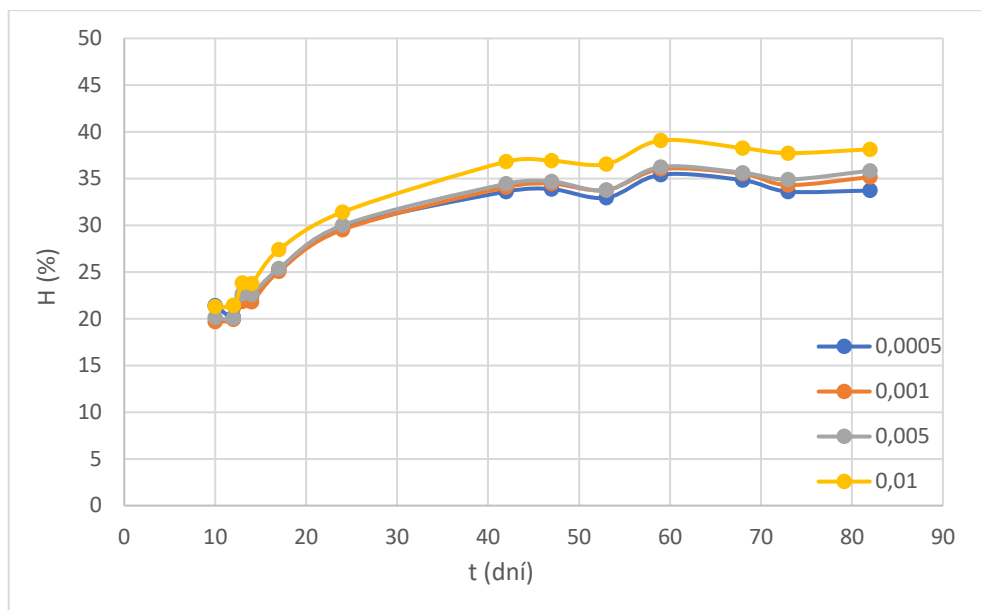
Pro přehlednost závislost relativní tvrdosti alkydů na čase s různou koncentrací sikativu je znázorněna na **Obrázcích 12-15**.



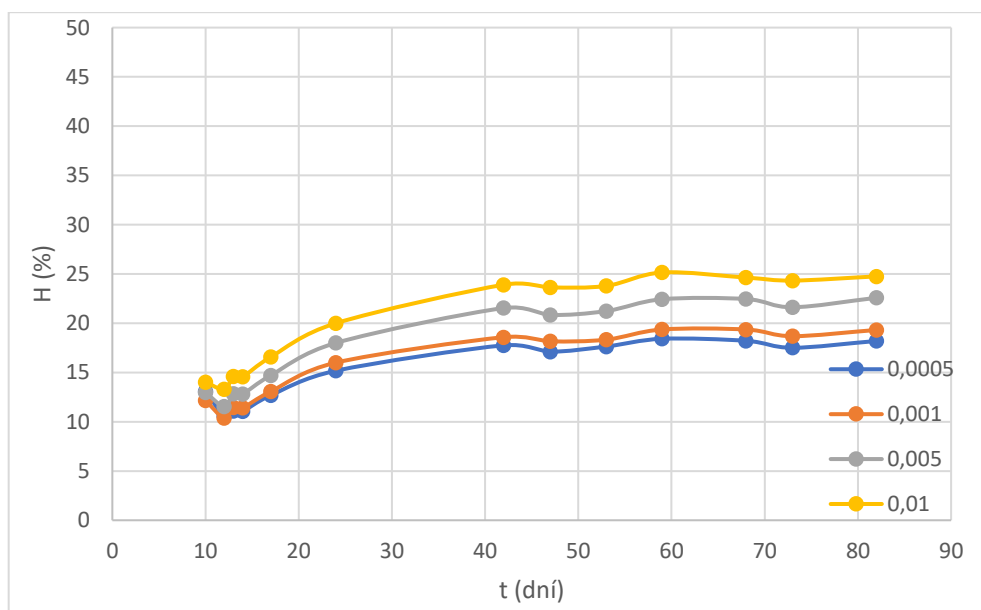
Obrázek 12 - Závislost relativní tvrdosti alkydu S 471 X 60 na čase s různou koncentrací sikativu



Obrázek 13 - Závislost relativní tvrdosti alkydu S 622 N 60 na čase s různou koncentrací sikativu



Obrázek 14 - Závislost relativní tvrdosti alkydu SP 262-50 na čase s různou koncentrací sikativu



Obrázek 15 - Závislost relativní tvrdosti alkydu SP 252-70D MV na čase s různou koncentrací sikativu

4 ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce bylo studováno chování železnatého komplexu (Borchi®OXY - Coat) v alkydových pryskyřicích s různou olejovou délkou. A byla dokázána účinnost tohoto komplexu i při velmi nízkých koncentracích. Když porovnáme sikativ na bázi kobaltu a železa, zjistíme, že i v menších dávkách železnatý komplex je mnohem účinnější než komerční kobalt. Pro stanovení sikativační aktivity železnatého komplexu jsme používali různé experimentální metody. Pomocí přístroje B. K. drying recorder jsme stanovili rychlost zasychání a metodou dle Persoze jsme určili relativní tvrdost filmů. Z naměřených dat je vidět, že optimální koncentrační rozsah sikativu je 0,0005 - 0,001 hm %. Při vyšších koncentracích proběhne nežádoucí přesikativování. Na tvrdost nátěru má vliv i olejová délka alkydu. Alkydy s vyšší olejovou délkou mají měkčí povrch nátěru. Nemůžeme se nezmínit o tom, že železnatý komplex není toxický ani karcinogenní. A to mu dává velkou výhodu oproti dosud používaným kobaltnatým sikativům.

5 LITERATURA

- [1] HAGE, Ronald, DE BOER, Johannes, MAAIJEN, Karin. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics*. **2016**, 4 (11). ISSN 2304-6740.
- [2] LAMBOURNE, R., STRIVENS, T. A. *Paint and surface coatings: Theory and practice*. 5th ed. New York: Woodhead Publishing, 1999, 619. ISBN 978-1-85573-3480.
- [3] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*. **2012**, 73 (4), 274– 282. ISSN 0300-9440.
- [4] KARAKINA, M. I., POPCOV, V. E. *Technologie polymerních povlaků: Učebnice pro střední odborné vzdělávání*. Moskva: Himiya, 1983, 465.
- [5] MLEZIVA, Jozef. *Polyestery. Jejich výroba, zpracování*. Státní nakladatelství technické literatury. Praha: 1964, 185-186.
- [6] BAUMANN, Hoest, BIIHLER, Matthias, FOCHEM, Heinz, HIRSINGER, Frank, ZOEBELEIN, Hans, FALBE, Jiirgen. Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie*. **1998**, 27 (1), 41-62. ISSN 0570-0833.
- [7] BIERMANN, Ursula, BORNSCHEUER, Uwe, MEIER, Michael, METZGER, Jurgun, SCHAFER, Hans. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie*. **2011**, 50 (17), 3854-3871. ISSN 0570-0833.
- [8] MLEZIVA, Josef. *Makromolekulární látky. Polyestery, jejich výroba a zpracování*, SNTL-Nakladatelství technické literatury. Praha: 1978, 251-277.
- [9] KIPLIK, Dmitrii, Iosifovich. *Malířská technika. Učebnice pro střední odborné vzdělávání*. Moskva: Yurait, 2019. ISBN 978-5-534-09962-1.
- [10] Lněný olej a semínko. In: *BioLékař* [online]. BioLékař © 2016. [cit. 15.03.2019]. Dostupné z: <https://biolekar.cz/8-prirodnich-prostredku-ktere-vam-pomohou-se-zacpou/lneny-olej-a-seminko/>

- [11] ROYER, Maxime, ONTIVEROS, Jesus F., CATTÉ, Marianne, PIERLOT, Christel, SALAGER, Jean-Louis. Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2018**, 536, 113-124. ISSN 0927-7757.
- [12] Lněný olej zahuštěný dvojitým varem. In: *ASTRA COLOR* [online]. ASTRA COLOR, s.r.o. - prodej nátěrových hmot a tónovací techniky © 2019. [cit. 15.03.2019]. Dostupné z: <http://www.astracolor.cz/oleje-vosky-a-moridla-na-drevo>
- [13] Sojový olej. In: *Stobklub* [online]. STOB klub © 2012. [cit. 15.03.2019]. Dostupné z: <https://www.stobklub.cz/clanek/vyrobky-ze-soji/>
- [14] Ricínový olej. In: *Ricinový (kasterový) olej a jeho účinky – na akné i proti stárnutí* [online]. REHABILITACE.INFO © 2019. [cit. 15.03.2019] Dostupné z: <https://www.rehabilitace.info/zdravotni/ricinovy-olej-a-jeho-ucinky-na-akne-i-proti-starnuti/>
- [15] JARUŠEK, Jaroslav, KALENDA, Petr, ŠNUPÁREK, Jaromír. *Chemie filmotvorných látek*, Díl 1. Pardubice, 1998. 57-86. Univerzita Pardubice. Chemicko-technologická fakulta. Ústav polymerových materiálů. ISBN 80-7194-169-7.
- [16] KYSELKA, Jan. *Lipidické složení výrobků*. Praha, 2016. Návod pro laboratoře oboru (N352014). Vysoká škola chemicko-technologická. Fakulta potravinářské a biochemické technologie. Ústav mléka, tuků a kosmetiky.
- [17] VAN GORKUM, Remy, BOUWMAN, Elisabeth. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. **2005**, 249(17-18), 1709–1728. ISSN 0010-8545.
- [18] BIELEMAN, Johan. Driers. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. **2002**, 56 (5), 184–190. ISSN 0009–4293.
- [19] STOPFORD, Woodhall, TURNER, John, CAPPELLINI, Danielle, BROCK, Tom. Bioaccessibility testing of cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*. **2003**, 5(4), 675-680. ISSN 1464-0325.

- [20] OLLER, Adriana, BATES, Hudson, BROCK, Thomas, STOPFORD, Woodhall. Bioaccessibility of metals in human health risk assessment: Evaluating risk from exposure to cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*. **2003**, 5(4), 71N-76N. ISSN 1464-0325.
- [21] SOUCEK, Mark, KHATTAB, Tawfik, WU, Jinping. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*. **2012**, 73(4), 435-454. ISSN 0300-9440.
- [22] Borch OXY - Coat. *Borchers.com* [online]. Borch OXY - Coat, © 2018 [cit. 18. 03. 2019]. Dostupné z: http://www.borchers.com/fileadmin/datasheets/en/borch-oxy-coat_en.pdf
- [23] HAGE, Ronald, LIENKE, Achim. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angewandte Chemie International Edition*. **2005**, 45 (2), 206–222. ISSN 0570-0833.
- [24] HAGE, Ronald, DE BOER, Johannes, GAULARD, F., MAAIJEN, Karin. Manganese and iron bleaching and oxidation catalysts. *Advanced Inorganic Chemistry*. **2013**, 65, 85–116. ISSN 0898-8838.
- [25] KŘIŽAN, Martin, VINKLÁREK, Jaromír, ERBEN, Milan, CÍSAŘOVÁ, Ivana, HONZÍČEK, Jan. Autoxidation of alkyd resins catalyzed by iron(II) bispidine complex: Drying performance and in-depth infrared study. *Progress in Organic Coatings*. **2017**, 111, 361–370. ISSN 0300-9440.
- [26] W. DE BOER, Johannes, V. WESENHAGEN, Philana, C. M. WENKER, Erica, MAAIJEN, Karin, GOL, Franjo, GIBBS, Hugh, HAGE, Ronald. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2013**, 21, 3581–3591. ISSN 1434-1948.
- [27] PIRŠ, Barbara, ZNOJ, Bogdan, SKALE, Saša, ZABRET, Jožefa, GODNJAVEC, Jarneja, BERCE, Petr, VENTURINI, Petr. The Influence Of Co/Sr and Fe/Sr Driers on Film Formation of High Solid Alkyd Coatings. *Acta Chimica Slovenica*. **2015**, 62 (1), 52–59. ISSN 1318-0207.

- [28] CHS-Alkyd S 471 X 60. *Coatings.specialchem.com* [online]. SpecialChem, © 2019 [cit. 18. 03. 2019]. Dostupné z: <https://coatings.specialchem.com/product/r-spolchemie-chs-alkyd-s-471-x-60>
- [29] CHS-Alkyd S 622 N 60. *Coatings.specialchem.com* [online]. SpecialChem, © 2019 [cit. 18. 03. 2019]. Dostupné z: <https://coatings.specialchem.com/product/r-spolchemie-chs-alkyd-s-622-n-60>
- [30] SP 262-50. *Safic-Alcan.nl* [online]. Safic-Alcan, © 2019 [cit. 18. 03. 2019]. Dostupné z: <http://www.saficalcan.nl/images/NecarboProducts/Binders/Alkyd%20Resins/Nebores%20SP%20262-50%20PDS%20EN%2001.06.2016.pdf>
- [31] SP 252-70 D MV. *Safic-Alcan. nl* [online]. Safic-Alcan, © 2019 [cit. 18. 03. 2019]. Dostupné z: <http://www.safic-alcan.nl/images/NecarboProducts/Binders/Alkyd%20Resins/Nebores%20SP%20252-70%20D%20MV%20PDS%20EN%2001.06.2016.pdf>
- [32] FIALA Václav, LUKAVSKÝ, Ladislav, BOUŠKA Stanislav. *Nátěrové hmoty*. Merkur, Praha, 1993, 314-317. ISBN: 80-7-32-313-2.
- [33] Kyvadlový test tvrdosti nátěru Persoz. *Proinex* [online]. Ostrava-Kunčičky, 2017 [cit. 2019-03-11]. Dostupné z: <https://www.proinex.cz/cs/46-kyvadlovy-test-tvrdosti-nateru-persoz-nebo-koenig.html>

6 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A SCHÉMAT

SEZNAM OBRÁZKŮ:

Obrázek 1 – Část oligomerní molekuly alkydové pryskyřice modifikované kyselinou linolovou.....	12
Obrázek 2 – Složky alkydů.....	14
Obrázek 3 – Struktury některých modifikujících kyselin.....	15
Obrázek 4 – Lněný olej lisovaný bez ohřevu a lněné semínka.....	16
Obrázek 5 – Tungový olej.....	16
Obrázek 6 – Sójový olej a sójové boby.....	17
Obrázek 7 – Ricinový olej.....	17
Obrázek 8 – Bispidon.....	24
Obrázek 9 – B.K. drying recorder.....	29
Obrázek 10 – Přístroj k měření tvrdosti Persoze.....	30
Obrázek 11 – Jednotlivé stupně zasychání.....	32
Obrázek 12 - Závislost relativní tvrdosti alkydu S 471 X 60 na čase s různou koncentrací sikativu.....	35
Obrázek 13 - Závislost relativní tvrdosti alkydu S 622 N 60 na čase s různou koncentrací sikativu.....	35
Obrázek 14 - Závislost relativní tvrdosti alkydu SP 262-50 na čase s různou koncentrací sikativu.....	36
Obrázek 15 - Závislost relativní tvrdosti alkydu SP 252-70D MV na čase s různou koncentrací sikativu.....	36

SEZNAM TABULEK:

Tabulka 1 – Modifikující oleje alkydových pryskyřic.....	18
Tabulka 2 – Rozdělení sikativů.....	22
Tabulka 3 – Zprůměrovaný obsah sušiny alkydových pryskyřic.....	31
Tabulka 4 – Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice S 471 X 60 po 10 a 100 dnech po přidání sikativa.....	32
Tabulka 5 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice S 622 N 60 po 10 a 100 dnech po přidání sikativa.....	33
Tabulka 6 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice SP 262-50 po 10 a 100 dnech po přidání sikativa.....	33
Tabulka 7 - Doba zasychání a tvrdost alkydové pryskyřice SP 252-70D MV po 10 a 100 dnech po přidání sikativa.....	33

SEZNAM SCHÉMÁT:

Schéma 1 – Radikalové reakce autooxidaci.....	19
Schéma 2 – Počáteční tvorba hydroperoxidu při autooxidaci řetězce mastných kyselin.....	21

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Využití železnatého komplexu v oxopolymeračně zasychajících nátěrových hmotách
Autor práce	Olga Vakhonina
Obor	Farmakochemie a mediální materiály
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček
Anotace	Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu železnatého komplexu na rychlost autooxidace u zasychání alkydových pryskyřic. V teoretické části bakalářské práce je popsáno rozdělení alkydových pryskyřic, sikativů a teoretický popis mechanismu autooxidace. V praktické části byla studována rychlost zasychání a stupeň tvrdosti pro různé typy alkydů, které měly různou koncentraci železnatého komplexu (Borchi® OXY - Coat).
Klíčová slova	- Alkydové pryskyřice - Sikativ - Autooxidace - Železnatý komplex Borchi® OXY - Coat