

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Bc. Štěpán Voneš

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Železitý komplex s pentadentátním ligandem na bázi ftalocyaninu jako sikativ
pro alkydové pryskyřice

Bc. Štěpán Voneš

Diplomová práce

2021

UNIVERZITY OF PARDUBICE

FAKULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Iron(III) complex with pentadentate phthalocyanine based ligand as drier for
alkyd resins

Bc. Štěpán Voneš

Master thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Štěpán Voneš**
Osobní číslo: **C19503**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Železitý komplex s pentadentátním ligandem na bázi ftalocyaninu jako sikativ pro alkydové pryskyřice**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o nátěrových hmotách na bázi alkydových pryskyřic. Zaměřte se na využití sloučenin železa jako sikativů.
2. Připravte železitý komplex s pentadentátním ligandem na bázi ftalocyaninu v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravte zkušební nátěry formulací železitého komplexu ve vybraných alkydových pryskyřicích a proveďte měření rychlosti zasychání a stupně tvrdosti.
4. U vybraných formulací prostudujte kinetiku zasychání pomocí infračervené spektroskopie.
5. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Konzultant diplomové práce: **Ing. Eliška Matušková**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **7. prosince 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem *Železitý komplex s pentadentátním ligandem na bázi ftalocyaninu jako sikativ pro alkydové pryskyřice* jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 7. 2021

Bc. Štěpán Voneš v. r.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícný přístup a trpělivost při zpracování této práce. Poděkování patří také mé rodině, přátelům a konzultantce Ing. Elišce Matuškové za podporu a vstřícnost.

ANOTACE

Předmětem této diplomové práce je příprava a studium sikativační aktivity železitého komplexu v nátěrových hmotách zasychajících oxopolymeračním mechanismem. Teoretická část této diplomové práce je zaměřena na alkydové pryskyřice jejich rozdělení a výrobu. Dále popisuje mechanismus oxopolymeračního zasychání alkydových pryskyřic s přídavkem sikativu, spolu s rozdělením sikativů. V praktické části je popsána příprava železitého komplexu a za použití mechanických zkoušek, jako je stanovení doby zasychání spolu se stanovením relativní tvrdosti nátěru a chemické odolnosti, byla studována jeho sikativační aktivita v modelových nátěrech alkydových pryskyřic. Vybrané formulace byly charakterizovány infračervenou a Ramanovou spektroskopií. Barevnost nátěrů byla studována pomocí UV/VIS spektroskopie. Kinetika zasychání byla studována pomocí infračervené spektroskopie s časovým rozlišením.

KLÍČOVÁ SLOVA

alkydová pryskyřice, sikativ, autooxidace, železitý komplex, infračervená spektroskopie

TITLE

Iron(III) complex with pentadentate phthalocyanine based ligand as drier for alkyd resins

ANNOTATION

The subject of this diploma thesis is preparation and study of the drying activity of the iron(III) complex in coatings drying by oxopolymerization mechanism. The theoretical part of this thesis is focused on the alkyd resins, their division and production. It also describes the mechanism of oxopolymerization drying of alkyd resins with added drier, together with the division of dryers. The practical part describes preparation of the iron(III) complex, and using mechanical tests, such as determining the drying time, determining the relative hardness of the coating and the chemical resistance, its drying activity, in model coatings of alkyd resins, has been studied. Selected formulations were characterized by infrared and Raman spectroscopy. The color of the coatings were studied by UV/VIS spectroscopy. Kinetics of drying was studied by time-resolution infrared spectroscopy.

KEYWORDS

alkyd resin, drier, autoxidation, iron(III) complex, infrared spectroscopy

OBSAH

ÚVOD.....	17
1. TEORETICKÁ ČÁST	18
1.1 Alkydové pryskyřice	18
Rozdělení alkydových pryskyřic	18
Výroba alkydových pryskyřic.....	19
Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydových pryskyřic	22
1.2 Zasychání alkydových pryskyřic.....	25
1.3 Mechanismus autooxidace	26
1.4 Sikavy.....	30
1.4.1 Dělení sikativů	30
1.4.2 Primární sikativy.....	31
1.4.3 Sekundární sikativy.....	34
1.4.4 Terciální sikativy	34
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Použité chemikálie	35
2.2 Použité zařízení	36
2.3 Příprava (1,3-diiminoisoindolinato)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc).....	37
2.4 Příprava nátěrových hmot	37
2.5 Zkouška zasychání nátěrových filmů.....	38
2.6 Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů.....	38
2.7 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů	40
2.8 Stanovení chemické odolnosti.....	40
2.9 Měření tloušťky nátěru.....	41
2.10 Měření barevnosti nátěru.....	41
2.11 Měření IČ a Ramanových spekter nátěrových filmů.....	42
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	43
3.1 Příprava (1,3-diiminoisoindolinato)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc).....	43
3.2 Stanovení doby zasychání a měření relativní tvrdosti.....	44
3.3 Test chemické odolnosti a měření suché tloušťky	47
3.4 Infračervená a Ramanova spektra nátěrových filmů.....	48
3.5 Studium kinetiky autooxidace.....	50
3.6 Měření barevnosti nátěrového filmu	53

4. ZÁVĚR	54
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
PŘÍLOHA	61

SEZNAM SCHÉMÁT

Schéma 1: <i>Jednostupňová výroba alkydové pryskyřice</i>	19
Schéma 2: <i>První krok dvoustupňové výrovy alkydové pryskyřice</i>	20
Schéma 3: <i>Druhý krok dvoustupňové výrovy alkydové pryskyřice</i>	21
Schéma 4: <i>Tvorba alkylového radikálu alkydové pryskyřice</i>	27
Schéma 5: <i>Vznik peroxylového radikálu</i>	27
Schéma 6: <i>Vznik hydroperoxidu</i>	28
Schéma 7: <i>Rozklad hydroperoxidů</i>	28
Schéma 8: <i>β – štěpení radikálů</i>	28
Schéma 9: <i>Rekombinace radikálů</i>	29
Schéma 10: <i>Radikálová adice</i>	29
Schéma 11: <i>Příprava Fe-diífc</i>	43

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: <i>Polyaloholy používané pro výrobu alkydů</i>	22
Obrázek 2: <i>Polykarboxylové kyseliny používané pro výrobu alkydů</i>	23
Obrázek 3: <i>Mastné kyseliny používané pro výrobu alkydů</i>	24
Obrázek 4: <i>C-H vazby v methyllinoleátu</i>	26
Obrázek 5: <i>2-ethylhexanoát kobaltnatý</i>	31
Obrázek 6: <i>Vzorci Mn sikativů</i>	32
Obrázek 7: <i>Sikativy vanadu</i>	32
Obrázek 8: <i>Ferroceny</i>	33
Obrázek 9: <i>Struktura Fe-diifc komplexu</i>	34
Obrázek 10: <i>Infračervená spektra a Ramanova spektra čerstvého pojiva S471</i>	48
Obrázek 11: <i>Intenzity pásů s časovou závislostí pro vibraci $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ v alkydové pryskyřici S471 a sikativu</i>	52

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: <i>Rozdělení sikativů</i>	30
Tabulka 2: <i>Hodnocení vzhledu nátěru</i>	40
Tabulka 3: <i>Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti</i>	41
Tabulka 4: <i>Doby zasychání pro rozpouštědlové alkydové pryskyřice</i>	44
Tabulka 5: <i>Doby zasychání pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice</i>	46
Tabulka 6: <i>Chemická odolnost</i>	47
Tabulka 7: <i>Suchá tloušťka nátěru</i>	48
Tabulka 8: <i>Parametry IČ a Ramanových spekter pro pojivo S471</i>	49
Tabulka 9: <i>Kinetické parametry pro formulace alkydu S471</i>	51
Tabulka 10: <i>Hodnocení barevnosti nátěrů</i>	53

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1: <i>Vztah pro výpočet relativní tvrdosti</i>	39
---	----

SEZNAM ZKRATEK

ATR	ztlumená celková odrazivost
C	koncentrace
Co-2eh	2-ethylhexanoát kobaltnatý
DAB	dearomatizovaný benzín
DMSO	dimethylsulfoxid
Fe-diifc	železitý komplex
FP07	alkydová pryskyřice FP 07 90 D
H [•]	vodíkový radikál
hm. %	hmotnostní procenta
H _{rel}	relativní tvrdost
H _{rel;100d}	relativní tvrdost po 100 dnech
H _{rel;10d}	relativní tvrdost po 10 dnech
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IČ	infračervená
k_{max}	maximální hodnota rychlostní konstanty reakce
MEK	methylethylketon
M ⁿ⁺	kation kovu
M ⁿ⁺¹	kation kovu
MUFA	mononenasyčené mastné kyseliny
PUFA	polynenasycené mastné kyseliny
R	organický zbytek
RH	řetězec s koncovým aktivním vodíkem
RO [•]	alkoxylový radikál
ROH	alkohol
ROO [•]	peroxylový radikál

ROOH	hydroperoxid
S471	alkydová pryskyřice CHS S471 X 60
S622	alkydová pryskyřice CHS S622 N 60
SAFA	nasycené mastné kyseliny
$t_{1/2}$	poločas rozpadu
T ₁	zasychání do prvního stupně
T ₂	zasychání do druhého stupně
T ₃	zasychání do třetího stupně
T ₄	zasychání do čtvrtého stupně
TI870	alkydová pryskyřice CHS TI 870
t_{ind}	čas indukční periody
UFA	nenasycené mastné kyseliny
UV	ultrafialové
VIS	viditelné

ÚVOD

Alkydové pryskyřice patří k významným nátěrovým pojivům chemického průmyslu. Našly uplatnění v průmyslu i domácnostech. Modifikované alkydové pryskyřice jsou cenově dostupná pojiva, jejich struktura je tvořena většinou dvojfunkční karboxylovou kyselinou, vícefunkčním alkoholem a modifikující složkou jsou rostlinné oleje případně mastné kyseliny z rostlinných olejů získané. Z ekologického hlediska se jedná o pojiva s vysokým obsahem vstupních surovin z obnovitelných zdrojů. Zejména vysokosušinnové alkydové pryskyřice jsou hojně používaná pojiva, z důvodu nízkého obsahu těkavých rozpouštědel, na které je v dnešní době z hlediska legislativy kladen důraz. Zasychání alkydových pryskyřic probíhá autooxidačně a za standardních podmínek je tento proces velice pomalý, proto se k pryskyřicím přidávají aditiva, která proces zasychání katalyzují. Sikativy jsou komplexní sloučeniny obsahující přechodné kovy. V průmyslu jsou nejčastěji používané sikativy na bázi kobaltu. Nevýhodou těchto sloučenin je jejich možná karcinogenita. Proto jsou v současné době studovány sloučeniny na bázi železa, manganu a vanadu jako možná ekologičtější náhrada.

Zaměřením této práce je železitý komplex, jakožto možná alternativa kobaltnatého sikativu pro alkydové pryskyřice.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Alkydové pryskyřice

Alkydy neboli alkydové pryskyřice jsou polymerní pojiva na bázi polyesterů. První alkydová pryskyřice byla syntetizována v 30. letech 20. století v USA. Jedná se o jednu z nejstarších syntetických pryskyřic.¹ Původní název ALCID vznikl spojením AL – z alkoholové složky a -CID z kyselinové složky polyesteru. Název se později upravil na ALKYD, který najdeme v odborné literatuře.^{1,2,3}

Alkydové pryskyřice se skládají ze dvou hlavních složek – alkoholu a karboxylové kyseliny. Alkohol se používá nejčastěji tří a vícefunkční. Typickým zástupcem třífunkčního alkoholu je glycerol. Dalším často používaným je čtyřfunkční pentaerithriol. Karboxylové kyseliny vhodné pro syntézu alkydových pryskyřic jsou kyselina ftalová a isoftalová.^{3,4}

Rozdělení alkydových pryskyřic

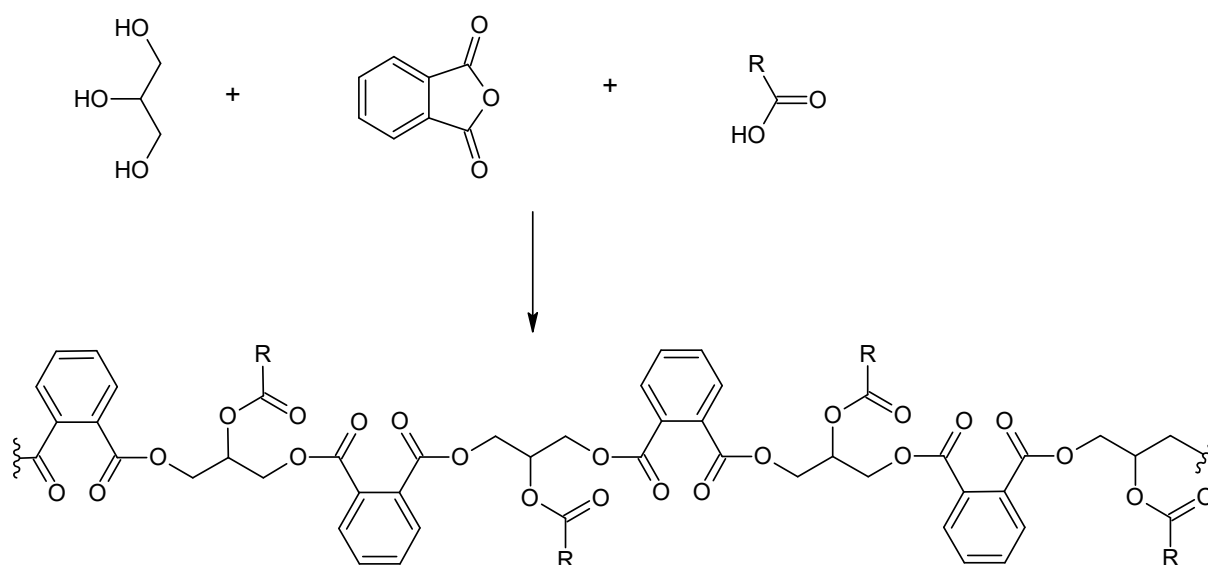
Základní rozdělení alkydových pryskyřic je na nemodifikované (jednoduché) a modifikované. Nemodifikované alkydy nemají dostatečnou rozpustnost v organických rozpouštědlech a mají nevhodné vlastnosti pro tvorbu filmu, tudíž je jejich použití jen velmi omezené. Proto jsou pryskyřice obvykle modifikovány mastnými kyselinami vysychavých i nevysychavých olejů. Takovou úpravou se zlepši jejich vlastnosti, zejména rozpustnost v organických rozpouštědlech a filmotvornost. Modifikované alkydy jsou v dnešní době jedny z nejpoužívanějších pojiv.^{1,6,7} Důležitým parametrem charakterizujícím pryskyřice je olejová délka. Olejová délka vyjadřuje obsah modifikující složky tedy oleje, uvádí se v hmotnostních procentech. Podle olejové délky modifikované alkydy dělíme na krátké, střední a dlouhé. Krátké alkydy mají obsah oleje pod 40 hm. %, střední obsahují mezi 40-60 hm. %. Dlouhé alkydy jsou modifikovány více než 60 hm. % oleje.^{1,4,8}

Dalším způsobem, kterým je možné alkydové pryskyřice rozdělit, je založeno na rozdílných vlastnostech mastných kyselin, které jsou obsaženy v oleji. Mastné kyseliny v přírodních olejích jsou buď nasycené (SAFA) nebo nenasycené (UFA), tedy obsahují ve svém řetězci jednu či více dvojných vazeb. Lepší filmotvorné vlastnosti mají modifikující oleje s větším obsahem nenasycených mastných kyselin. Nenasycené mastné kyseliny mohou oxopolymeračně zasychat a tvořit zesíťovanou strukturu. Naopak nasycené mastné kyseliny se vyznačují horšími filmotvornými vlastnostmi, protože netvoří zesíťovanou polymerní strukturu

a prakticky nevytvrdnou a nezasychají. Přírodní oleje se dělí na nevysychavé, polovysychavé a vysychavé. Schopnost podléhat oxidaci oleje určuje jodové číslo. Toto číslo určuje počet dvojných vazeb v mastné kyselině.^{8,9} Nevysychavé oleje mají jodové číslo menší než 100. V řetězci mají jednu nebo žádnou dvojnou vazbu. Mezi nevysychavé oleje patří například řepkový, olivový, kokosový nebo palmový olej. Polovysychavé oleje mají olejové číslo 100-150 a řadíme mezi ně například makový, sojový a slunečnicový olej. Vysychavé oleje mají jodové číslo větší než 150. V řetězci mastné kyseliny mají alespoň dvě dvojně vazby. Řadí se mezi ně lněný, tungový a dehydratovaný ricinový olej.^{8,9}

Výroba alkydových pryskyřic

Výroba alkydových pryskyřic, které jsou modifikované mastnými kyselinami, případně jejich oleji lze provést dvěma způsoby. První způsob je jednostupňový vycházející z mastných kyselin a druhý dvoustupňový, tzv monoglyceridový.⁴



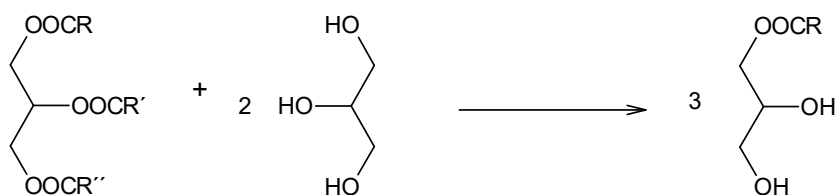
R=mastná kyselina

Schéma 1: Jednostupňová výroba alkydové pryskyřice

V jednostupňovém způsobu (**Schéma 1**) výroby modifikovaných alkydů spolu reagují tři složky ve vhodném poměru. Dochází k reakci polyalkoholu, dikarboxylové kyseliny a mastné kyseliny. Reakce probíhá tak dlouho, dokud se nedosáhne požadované viskozity a čísla kyselosti produktu. Výhodou tohoto procesu je jeho jednoduchost a rychlý průběh. Lze takto vyrobit rozmanitou řadu modifikovaných alkydových pryskyřic a reakce probíhá bez přidání katalyzátorů. Nevýhodou je však nutnost použití mastných kyselin, získaných štěpením

rostlinných olejů, které jsou dražší než oleje samotné. Navíc musí být reaktor a potrubí odolnější vůči korozi. Tento způsob je využíván především pro výrobu alkydů s krátkou olejovou délkou. Reakce je vhodná také pro případy, kdy je použit jiný polyalkohol, než glycerol. V neposlední řadě se tato reakce s výhodou používá pro snadno oxidující se oleje, aniž by došlo k zesílení pryskyřice. Příkladem je kyselina α -eleostarová, obsažená s velkým zastoupením v tungovém oleji, se třemi konjugovanými dvojnými vazbami. Konjugované dvojně vazby jsou velice náchylné k zesílení.^{4,6,8,12}

Dvoustupňový proces výroby tzv. monoglyceridový se skládá ze dvou na sebe navazujících kroků. V prvním stupni dochází k alkoholýze triglyceridu polyalkoholem. Reakce probíhá s nadbytkem polyalkoholu při 230 až 260 °C a je katalyzována oxidem nebo hydroxidem alkalického kovu (nejčastěji PbO). Výsledkem reakce je směs, jejíž hlavní složkou jsou monoglyceridy (monoestery). V praxi je snaha docílit co nejvyššího procentuálního zastoupení monoglyceridů a minimum nezreagovaného triglyceridu a polyalkoholu. V ideálním případě lze dosáhnout 50-60 % obsahu monoesterů. První stupeň dvoustupňové výroby alkydových pryskyřic je popsán ve **Schématu 2**.



R,R',R''=alkylový řetězec mastné kyseliny

Schéma 2: První krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice

Vzniklý meziprodukt je v druhém kroku esterifikován ftalanhydridem nebo jinou dikarboxylovou kyselinou. Reakce probíhá v inertní atmosféře, neboť by mohlo dojít k oxidaci vzdušným kyslíkem a tím k znehodnocení polymeru. Reakční směs je nejdříve ochlazená na teplotu 130 až 160 °C z důvodu bouřlivé reakce ftalanhydridu s monoglyceridem. Poté je směs postupně zahřívána na teplotu 230 až 250 °C. Voda vznikající při esterifikaci se azeotropicky oddestiluje z reaktoru. Reakce je ukončena po dosažení požadované viskozity alkydové pryskyřice nebo číslem kyselosti. Monoglyceridový způsob vede ke vzniku pryskyřice s odlišnou vnitřní strukturou oproti způsobu jednostupňovému. Při jednostupňovém procesu reaguje primární hydroxylová skupina alkoholu s reaktivním ftalanhydridem. Následně je méně reaktivní karboxylová funkční skupina mastné kyseliny vázána na sekundární hydroxylovou skupinu polyalkoholu. Naopak je tomu u dvoustupňového procesu, kde zůstává karboxylová

funkční skupina mastné kyseliny přednostně navázána na primární hydroxylové skupině a ftalanhydrid se váže na zbylé OH skupiny. Dvoustupňový způsob se používá hlavně pro výrobu dlouhých alkydů. Nejčastěji pro alkydové pryskyřice s dlouhou olejovou délkou je ekonomicky výhodnější, jelikož vychází přímo z daného rostlinného oleje, který je levný ve srovnání s mastnými kyselinami získaných z něj. Nevýhodou je větší riziko znečištění a zgelovatění alkydové pryskyřice.^{2,4,6,8,12}

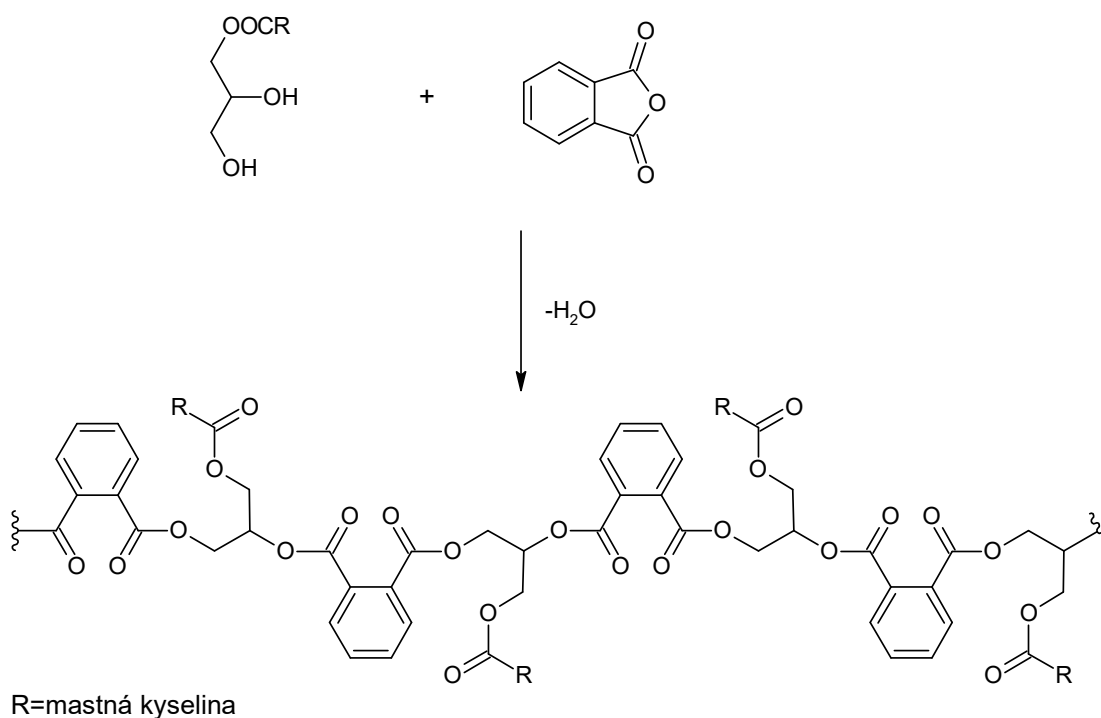
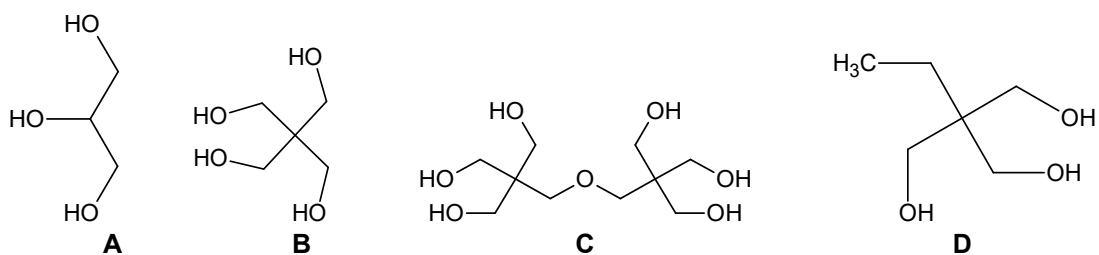


Schéma 3: Druhý krok dvoustupňové výroby alkydové pryskyřice

Suroviny pro výrobu modifikovaných alkydových pryskyřic

Polyalkoholy

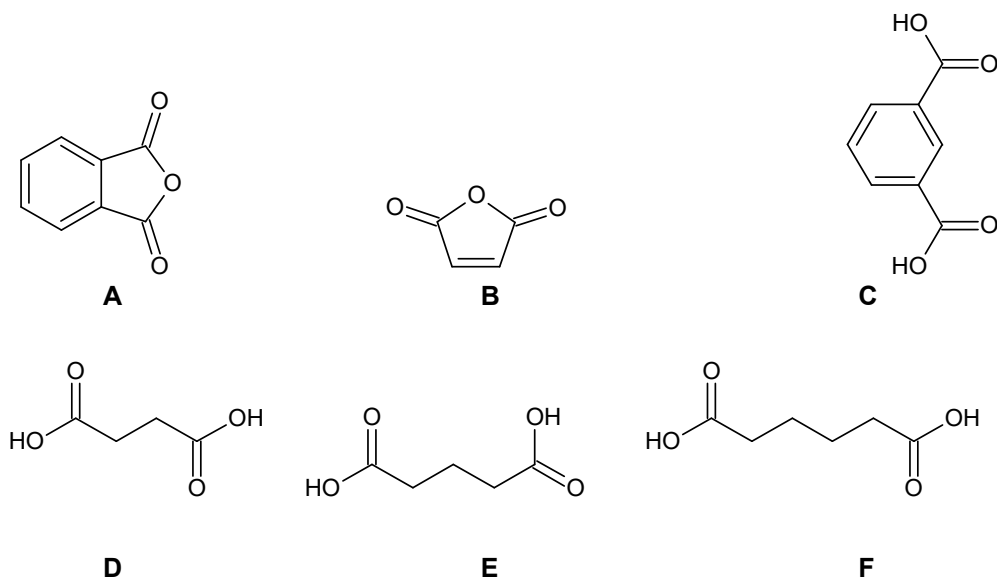
Nejvíce používaným polyalkoholem je glycerol (**Obrázek 1 A**). Dodává alkydovým povlakům pevnost a vláčnost. Glycerol je dobře dostupná a levná surovina. Jedná se o třífunkční alkohol vhodný pro výrobu zejména krátkých a středních alkydů. Pokud je potřeba docílit vyšší olejové délky, je nezbytné použít alkohol vícefunkční například pentaerythriol (**Obrázek 1 B**). Díky jeho vysoké funkčnosti se používá pro výrobu dlouhých alkydů, nebo pro vysokoviskózní střední alkydové pryskyřice. Pentaerythriol zvyšuje rychlost zasychání filmu a také jejich tvrdost a odolnost. V malém měřítku se používá dipentaerythriol (**Obrázek 1 C**) a trimetylolpropan (**Obrázek 1 D**).^{2,3,6}



Obrázek 1: Polyalkoholy používané pro výrobu alkydů: A) glycerol, B) pentaerythriol, C) dipentaerythriol, D) trimetylolpropan.

Polykarboxylové kyseliny

Při výrobě alkydů má největší význam kyselina ftalová, tedy zejména její anhydrid, protože je reaktivnější (**Obrázek 2 A**). Dále se používají jiné dvoufunkční karboxylové kyseliny a jejich anhydridy. Například kyselina maleinová, jantrarová, glutarová a adipová (**Obrázek 2 B-F**). Zmíněné dikarboxylové kyseliny se z pravidla přidávají v malém množství jako přísady zlepšující vlastnosti finální alkydové pryskyřice. Důležitá je také kyselina isoftalová (**Obrázek 2 C**), používá se ve směsi s ftalanhydridem. Alkydové pryskyřice vyrobené ze směsi poskytují lepší aplikační vlastnosti, mají vyšší odolnost vůči povětrnostním vlivům a korozi než nátěrové hmoty na bázi samotného ftalanhydridu.^{2,3,6}



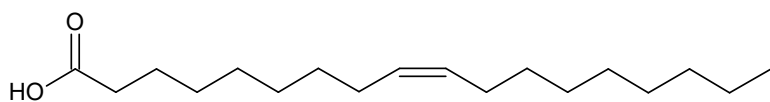
Obrázek 2: Polykarboxylové kyseliny používané pro výrobu alkydů: A) ftalanhydrid, B) maleinanhydrid, C) kyselina isoftalová, D) kyselina jantarová, E) kyselina glutarová, F) kyselina adipová.

Oleje a mastné kyseliny

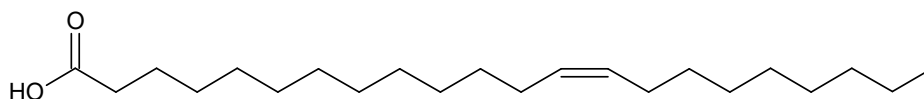
Třetí komponentou alkydové pryskyřice je rostlinný olej nebo mastné kyseliny obsažené v oleji. Mají rozhodující vliv na vlastnosti pojiva. Oleje obsahují mastné kyseliny, které mohou být buď nasycené, nebo mají v řetězci jednu či více dvojných vazeb. Obecně platí, že čím více dvojných vazeb mastná kyselina obsahuje, tím bude výsledná pryskyřice rychleji zasychat a tvořit film. Výčet mastných kyselin je uveden na **Obrázku 3**. Mononenasycené mastné kyseliny (MUFA), tedy kyseliny s jednou dvojnou vazbou, se nejvíce vyskytují v řepkovém a olivovém oleji. Konkrétně se jedná o kyselinu olejovou (*oktadeka-9-enovou*; **Obrázek 3 A**) a kyselinu erukovou (*dokos-13-enovou*; **Obrázek 3 B**). Zároveň tyto oleje řadíme mezi nevysychavé společně s kokosovým olejem. Kokosový olej však obsahuje zejména nasycenou kyselinu laurovou. Další oleje obsahující mastné kyseliny se dvěma nebo více dvojnými vazbami jsou označovány jako polynenasycené mastné kyseliny (PUFA). Hlavním zástupcem dvojnásobně nenasycené mastné kyseliny je kyselina linolová (*oktadeka-9,12-dienová*; **Obrázek 3 C**). Kyselina je zastoupena v sójovém, slunečnicovém a makovém oleji. Mastné kyseliny se třemi dvojnými vazbami se objevují převážně ve vysychavých olejích. Konkrétně jde o kyselinu α -linolenovou (*oktadeka-9,12,15-trienovou*; **Obrázek 3 D**) obsahující tři dvojně vazby v izolované poloze. Zdrojem této mastné kyseliny je lněný a řepkový olej. Další PUFA, trojnásobně nenasycená je kyselina α -eleostearová (*oktadeka-9,11,13-trienová*; **Obrázek 3 E**). Je hlavní složkou tungového oleje a je velmi reaktivní, neboť se v ní vyskytují konjugované

dvojn  vazby, proto lze použit pouze ve směsi s dal imi m n  reaktivními mastnými kyselinami. Při reakci by hrozilo zgelovatění pryskyřice.

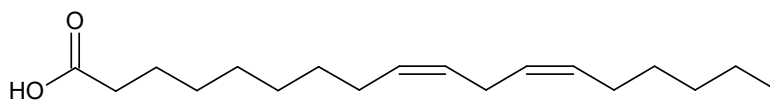
Specifick  mastn  kyselina je obsažena v ricinovým oleji, konkr tn  kyselina ricinolejov  (*12-hydroxyoktadec-9-enov *; **Obrázek 3 F**). Jako jedinn  p rodn  mastn  kyselina obsahuje kromě dvojn  vazby ještě hydroxylovou skupinu. Tato skupina zvyšuje funkčnost oleje a zároveň má vliv na vlastnosti polymeru, p edev m na hustotu a viskozitu. Ricinov  olej je díky polární hydroxylov  skupině dobře rozpustn  v polárních rozpouštědlech, zároveň slou i jako dobr  rozpouštědlo pro pigmenty. Za vy  ich teplot kyselina ricinolejov  dehydratuje a přechází na kyselinu ricinenovou (*oktadec-9,11-dienovou*; **Obrázek 3 G**) obsahující dvě konjugovan  dvojn  vazby zvyšující reaktivitu.^{2-4,8,10-12}



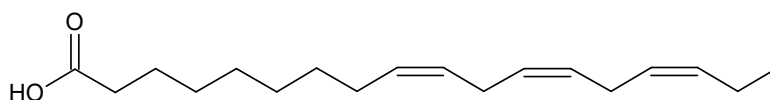
A - kyselina olejov 



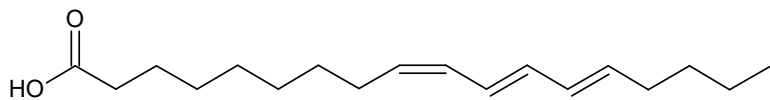
B - kyselina erukov 



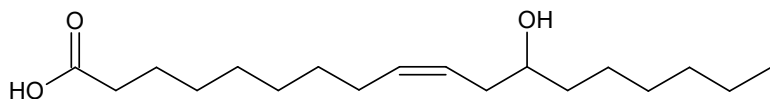
C - kyselina linolov 



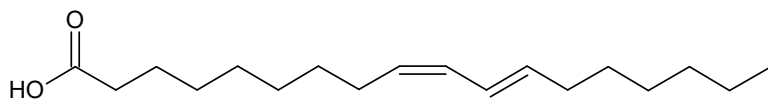
D - kyselina α -linolenov 



E - kyselina α -eleostearov 



F - kyselina ricinolejov 



G - kyselina ricinenová

Obrázek 3: *Mastné kyseliny používané pro výrobu alkydů*

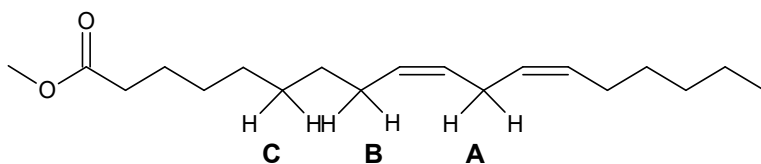
1.2 Zasychání alkydových pryskyřic

Zasychání nátěrů spočívá v přeměně surové alkydové pryskyřice, která je ve stavu viskózní kapaliny, na tvrdý ochranný film. Oxopolymerační zasychání probíhá dvěma základními procesy, a to fyzikálním a chemickým. V prvním kroku dochází k zasychání alkydových pryskyřic nátěrových systémů fyzikálně. Při tomto procesu dochází k odpařování rozpouštědla, případně dalších těkavých látek, např. aditiv. V tomto kroku dochází k mezimolekulární interakci. Molekuly alkydu, které jsou u povrchu nátěru, jsou přitahovány dovnitř kapaliny a vytvářejí tenký povrchový film. Po fyzikálním zasychání následuje proces autooxidace tedy chemické zasychání. Dochází přitom k reakci jednotlivých komponentů nátěrové hmoty řadou radikálových reakcí. Tyto reakce probíhají zejména na dvojných vazbách modifikujících mastných kyselin a jsou doprovázeny sekundárními reakcemi, které jsou odpovědné za nežádoucí žloutnutí a křehnutí filmu. Tento poměrně složitý proces je možné monitorovat pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v reálném čase.^{11,14,16,17}

Rychlost zasychání alkydových pryskyřic je závislá na počtu dvojných vazeb a také na vzájemném uspořádání dvojných vazeb v řetězci. Obecně platí, že čím je větší nenasycenost modifikujících mastných kyselin, tím je reakce více urychlena. Závisí také na tom, zda se jedná o dvojnou vazbu izolovanou nebo konjugovanou, protože mechanismus zasychání se může lišit. Izolované systémy tvoří převážně hydroperoxydy, u konjugovaného systému může docházet k polymeraci více způsoby. Kromě autooxidace mohou probíhat další reakce vedoucí k cyklickým produktům. Často se proto používají směsi různě nasycených mastných kyselin, které se vzájemně doplňují svými vlastnostmi a reaktivitou.^{11,15,16}

Velká náchylnost nekonjugovaného systému dvojných vazeb polynenasycených mastných kyselin k autooxidační reakci je dána reaktivitou methylenových skupin obklopené dvěma dvojnými vazbami. Hodnota disociační energie této tzv. bisallylové C-H vazby v methyllinoleátu je pouze 76 kcal/mol (**Obrázek 4 A**), proto zde snadno dochází k iniciaci autooxidace. Pro porovnání, disociační energie methylenové skupiny sousedící s jednou

dvojnou vazbou (tzv. allylová C-H vazba) je 86 kcal/mol (**Obrázek 4 B**) a methylenové skupiny obklopené dvěma jednoduchými vazbami je 96 kcal/mol (**Obrázek 4 C**).^{9,11,15,17}



Obrázek 4: C-H vazby v methyllinoleátu

1.3 Mechanismus autooxidace

Autooxidace je poměrně složitý radikálový proces, který probíhá v několika krocích. Základní rozdělení mechanismu je na iniciaci, propagaci a terminaci, přičemž každý krok je složen z několika dílčích reakcí. Jednotlivé kroky jsou úzce spjaty, protože dochází k řetězové reakci. Současně probíhá tvorba hydroperoxidů i jejich rozklad na radikály. Radikálové formy jsou reaktivní a dokážou opětovně atakovat nenasycenou mastnou kyselinu. Produkty reakce iniciují radikálový proces. Jedná se o autokatalytickou reakci, proto dostal mechanismus předponu auto-. Autooxidace může být popsána několika fázemi – tvorba hydroperoxidů, rozklad hydroperoxidů a rekombinace radikálů. Každá fáze je však doprovázena sekundárními reakcemi z toho důvodu bude v následujících podkapitolách použit zjednodušený nástin mechanismu.^{11,17,18}

První krok reakce je zahájen na methylenové skupině obklopené z obou stran dvojnými vazbami tzv. bis-allylovém uhlíku. Tato skupina nese reaktivní vodíkové atomy, přes které dojde k aktivaci alkydové pryskyřice (RH). K iniciaci může dojít několika způsoby. Nejčastěji pomocí světla, kdy molekula absorbuje dostatečné množství energie, aby došlo k disociaci vazby. Odštěpením vodíku z methylenové skupiny dojde ke vzniku radikálu (R[•]). Tento radikál je stabilizován delokalizací dvojných vazeb v okolí bis-allylového uhlíku. **Schéma 4 A**. K iniciaci může docházet také působením hydroperoxidů (ROOH) **Schéma 4 B**, které vznikají v malém množství při výrobě alkydové pryskyřice. Jejich rozpad a následný atak C–H vazby může být urychlen přítomností oxidačně-redukčního kovového iniciátoru neboli sikativu.^{11,17,18}

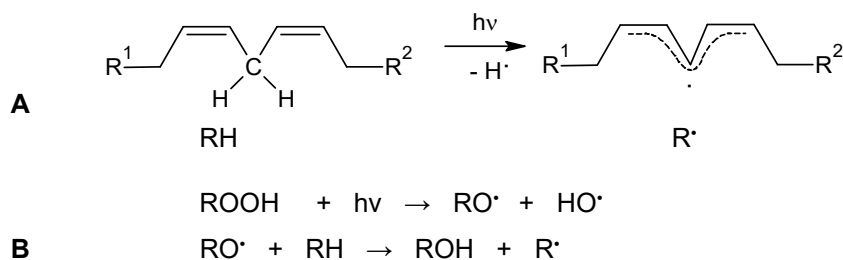


Schéma 4: Tvorba alkylového radikálu alkydové pryskyřice

Stabilizovaný radikál ($\text{R}\cdot$), je poměrně reaktivní a okamžitě reaguje se vzdušným kyslíkem a dochází ke vzniku peroxylového radikálu ($\text{ROO}\cdot$) v poloze 9 případně 13. Zároveň dojde ke vzniku konjugovaného systému dvojných vazeb v řetězci, který je energeticky výhodnější. Tento chemický děj popisuje **Schéma 5**.^{13,18,22}

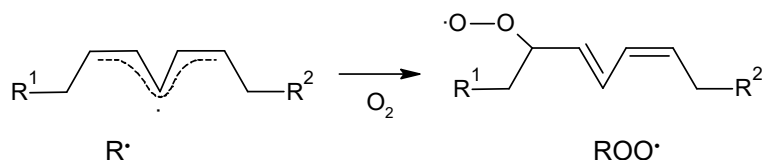


Schéma 5: Vznik peroxylového radikálu

Vzniklý peroxylový radikál ($\text{ROO}\cdot$) může reagovat s další molekulou alkydové pryskyřice. V další molekule alkydové pryskyřice opět dojde k odtržení vodíku z methylenové skupiny, která má ve svém okolí dvě dvojně vazby. Odtržený vodíkový radikál ($\text{H}\cdot$) bude reagovat s peroxylovým radikálem ($\text{ROO}\cdot$) za vzniku hydroperoxidu (ROOH). Nově vzniklé reaktivní centrum na atakované molekule bude opět reagovat se vzdušným kyslíkem a dojde k řetězové reakci, jak popisuje **Schéma 6**. Tvorba hydroperoxidu je nejpomalejší krok reakce a určuje tedy rychlost autooxidace. Druhou možností je reakce s dalšími radikály vznikajícími v systému v průběhu autooxidace. Reakce radikálů vede ke vzniku stabilních produktů a následné terminaci reakce.^{18,22}

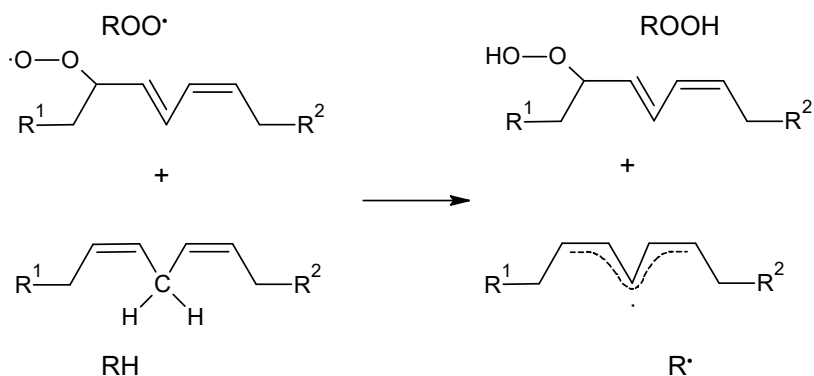


Schéma 6: Vznik hydroperoxidu

Hydroperoxidy (ROOH), které vznikají, jsou nestabilní látky, ale jejich rozklad je proti jiným reakcím v autooxidaci pomalý. Proto je tento proces katalyzován zvýšením teploty nebo přidáním vhodného katalyzátoru. Jedná se o oxidačně-redukční systémy obsahující přechodné kovy. Hydroperoxidy se rozpadají na peroxylové (ROO \cdot) a alkoxylové (RO \cdot) radikály. Tento proces je popsán ve **Schématu 7**. Vznikají produkty redoxní reakce za odštěpení vody.^{17,18}

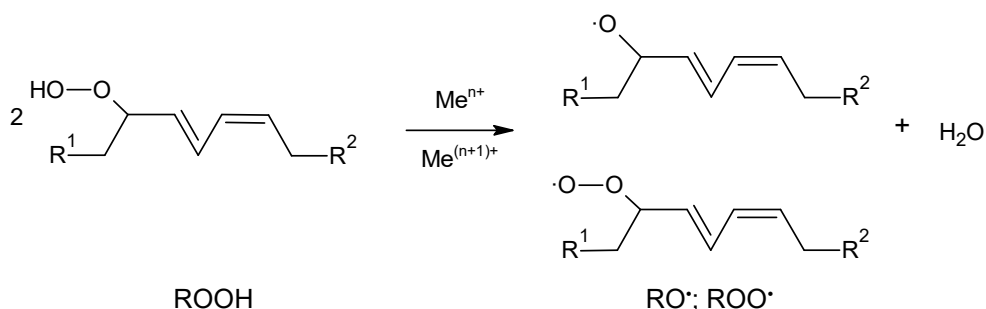


Schéma 7: Rozklad hydroperoxidů

Peroxylové (ROO \cdot) a alkoxylové (RO \cdot) radikály mohou podlehnout tzv. β -štěpení. Produkty této reakce jsou nízkomolekulární těkavé i netěkavé látky obsahující kyslík, jako jsou aldehydy, karboxylové kyseliny a alkany. Množství a složení štěpných produktů závisí na teplotě a chemické povaze zúčastněných látek. Příklad štěpení nenasycené mastné kyseliny je uveden ve **Schématu 8**.^{19-21,24}

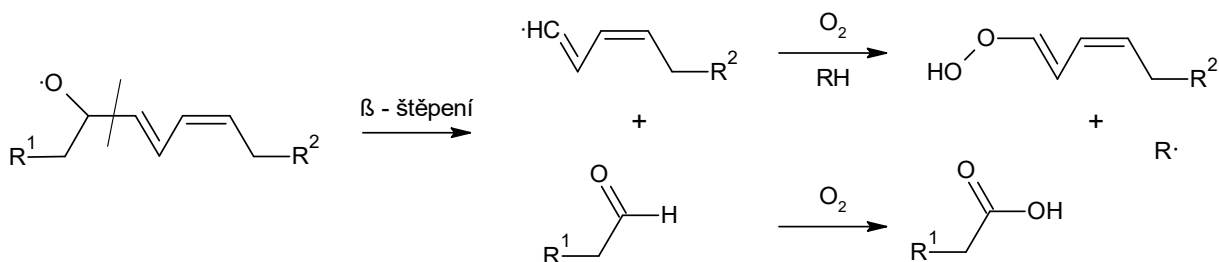


Schéma 8: β -štěpení radikálů

V posledním kroku autooxidace dochází k terminaci radikálových reakcí. Všechny radikály vzniklé v systému spolu vzájemně reagují. Rekombinací radikálů vznikají nové vazby C-C, etherové C-O-C a peroxidové C-O-O-C. Z původně viskózní alkydové pryskyřice vytváří zesítený zaschlý film. Přehled možných kombinací radikálů popisuje **Schéma 9**.^{18,24}

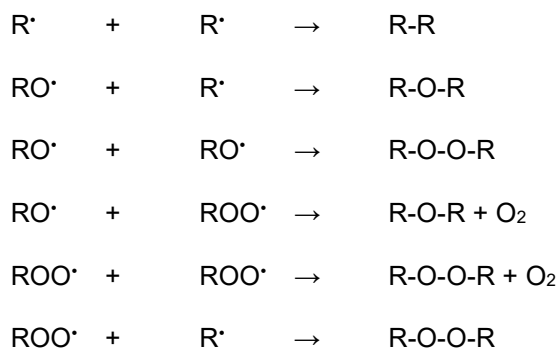


Schéma 9: Rekombinace radikálů

Rekombinace radikálů je hlavní terminační reakce, ale vedle ní zde probíhají ještě další sekundární reakce, které se přímo podílí na zesítení nátěrového filmu. Příklad sekundární reakce je adice radikálu R^{\bullet} , RO^{\bullet} , ROO^{\bullet} na systém dvojných vazeb. Adiční mechanismus se vyskytuje převážně v počáteční fázi procesu autooxidace, protože je v systému velká koncentrace konjugovaných dvojných vazeb. Průběh této reakce je možné sledovat IČ spektroskopií. Reakce je popsána ve **Schématu 10**. Produkty těchto reakcí se mohou štěpit a vznikat různé nízkomolekulární látky obsahující kyslík.^{17,18,23,25}

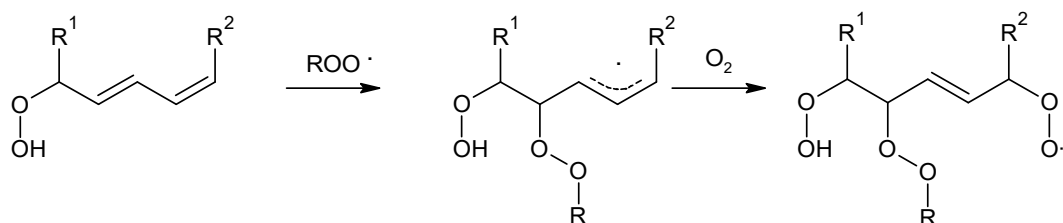


Schéma 10: Radikálová adice

1.4 Sikavy

Nátěrové hmoty na bázi alkydových pryskyřic zasychají poměrně pomalu, řádově desítky dnů, což je pro praktické využití nežádoucí. Proces autooxidace může být urychlen několika způsoby. První možností je zvýšení teploty. Tento způsob se využívá zejména u vypalovacích laků. Zvýšení teploty však často není možné a zasychání alkydové pryskyřice je třeba urychlit za standartní teploty. V tomto případě je do nátěrové hmoty nutno přidat katalyzátor neboli sikativ. Obecně jsou sikativy sloučeniny přechodných kovů s organickými ligandy, rozpustné v organických rozpouštědlech. Aktivní látkou v molekule je kationt kovu. Aby mohl sikativ účinně katalyzovat autooxidační reakce, musí být v systému rozpustný, za tuto vlastnost odpovídá aniontová část molekuly. Nejčastěji se používají anionty odvozené od rozvětvených karboxylových kyselin jako je naftenát, oktoát. Sikativy mají zásadní vliv na zasychání a tvrdost nátěrového filmu projevující se už od velmi nízkých koncentrací. Sekundárně mohou také ovlivňovat vlastnosti nátěru např. lesk.^{8,13,17}

1.4.1 Dělení sikativů

Sikativy se rozdělují do tří skupin, na základě účinnosti přítomného kovového kationtu, který molekula obsahuje.¹¹ Dělí se na:

- primární sikativy, neboli povrchové
- sekundární sikativy, neboli hloubkové
- terciální sikativy, neboli pomocné

Kationty přechodných kovů obsažených v jednotlivých skupinách jsou uvedeny v **Tabulce 1**.

Tabulka 1: Rozdělení sikativů

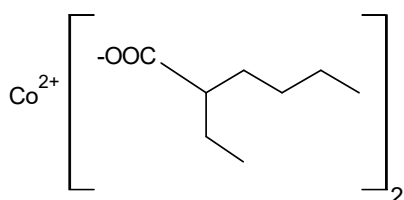
Primární	Sekundární	Terciální
Co	Zr	Ca
Mn	Al	Zn
V	Bi	K
Fe	Ba	Li

1.4.2 Primární sikativy

Primární sikativy jsou látky, které vyvolávají zasychání celého filmu. Jsou to sloučeniny obsahující kov schopný oxidačně redukční reakce a který je stálý ve více oxidačních stavech. Katalyzují přímo proces autooxidace, zejména rozpad hydroperoxidů, ale mohou autooxidační reakci i iniciovat. Pokud jsou hydroperoxydy v alkydovém systému již přítomny, primární sikativy je mohou rozkládat a není tak třeba UV záření nebo zvýšení teploty k iniciaci reakce. K zasychání obvykle dochází ve směru od povrchu k substrátu.^{8,13,14}

Sikativy na bázi kobaltu

Komplexní sloučeniny na bázi kobaltu patří dodnes k nejpoužívanějším sikativům. Vykazují vysokou katalytickou aktivitu vedoucí k vysoce zesíťným a tvrdým nátěrovým filmům. V důsledku této vysoké aktivity může docházet k tzv. přesikativování. Při tomto jevu dochází k zasychání v tenké vrstvě na povrchu a následnému vytvoření škráloupu, který brání difuzi kyslíku do celého objemu nátěru. Tento děj je často doprovázen povrchovými defekty, jako je zvrásnění. Tyto negativní děje se obvykle eliminují přidáním dalšího kovu, který má funkci sekundárního nebo terciálního sikativu. Environmentální studie udávají, že sloučeniny kobaltu naznačují potencionální genotoxicitu a karcinogenitu. Proto jsou v současnosti hledány a studovány alternativy. Nejčastěji komerčně používaným kobaltnatým sikativem je 2-ethylhexanoát kobaltnatý **Obrázek 5**.^{8,14,17}

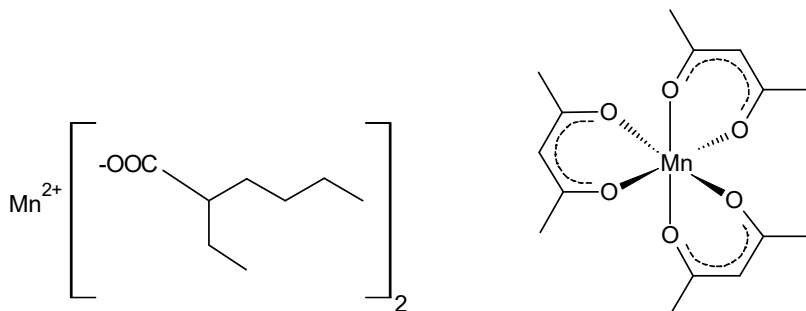


Obrázek 5: 2-ethylhexanoát kobaltnatý

Sikativy na bázi manganu

Sloučeniny manganu jsou další významnou skupinou primárních sikativů. Jsou v současné době rozšířenou alternativou kobaltnatých sikativů. Vykazují dobré sikativační účinky a tvoří homogenní tvrdé filmy. Často se používají v kombinaci se sikativem kobaltnatým pro zlepšení vlastností vytvrzeného nátěru. Karboxyláty manganu jsou tmavě hnědé sloučeniny, proto se dají použít pouze do pigmentovaných tmavých nátěrových hmot. Běžně používaný je 2-ethylhexanoát manganatý, jehož sikativační účinky jsou výrazně sníženy vzdušnou vlhkostí.

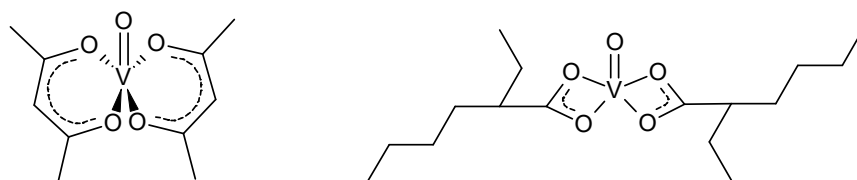
Zvýšení sikativační aktivity manganatých komplexů se dosahuje zakomponováním dusíkatých chelátujících ligandů. Jiný nově studovaný sikativ na bázi manganu je tris(acetylacetonáto)manganitý komplex, který vykazuje vysokou katalytickou aktivitu. Struktury 2-ethylhexanoátu manganatého a tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu jsou uvedeny na **Obrázku 6**.^{14,24,26,27}



Obrázek 6: Vzorce Mn sikativů

Sikativy na bázi vanadu

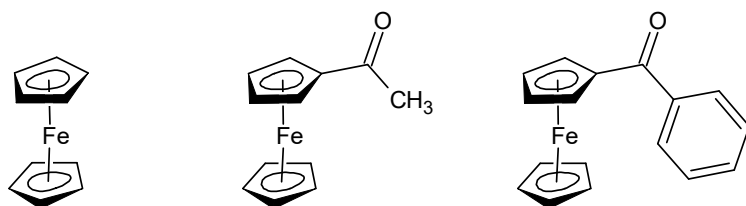
Dalšími zástupci primárních sikativů jsou komplexní sloučeniny na bázi vanadu. Obecně mají dobrý sikativační účinek. Zasychání probíhá homogenně v celém objemu nátěru, díky tomu se nevytváří škraloup jako u kobaltnatého sikativu. Výsledná tvrdost suchého nátěru je srovnatelná s kobaltem. Nevýhodou těchto komplexů je jejich barevnost, lze je tedy použít pouze do tmavě pigmentovaných nátěrových hmot. Druhou negativní vlastností je nízká rozpustnost ve vysokosušinných alkydových pryskyřicích, proto našly využití hlavně v rozpouštědlových alkydech. Mezi typické zástupce patří 2-ethylhexanoát vanadylu a bis(acetylacetonáto)oxovanadičtý komplex. **Obrázek 7**.^{4,8,14}



Obrázek 7: Sikativy vanadu

Sikativy na bázi železa

Komplexní sloučeniny na bázi železa se rovněž používají jako alternativa ke kobaltným sikativům. Karboxyláty železa vykazují dobrou sikativační aktivitu až za zvýšené teploty, proto jsou využívány pro vypalovací nátěrové hmoty. Nevýhodou je jejich tmavé zbarvení, z toho důvodu jsou přidávány pouze do pigmentovaných nátěrových hmot. Přidáním kyseliny askorbové případně askorbylpalmitátu ke karboxylátům železa vede k usnadnění redoxního děje a je dosaženo srovnatelné nebo mírně vyšší účinnosti než u karboxylátů kobaltu. Do této směsi však bylo nutné přidat antioxidant zabraňující tvorbě škraloupu na povrchu filmu.^{14,24} Další skupinou sloučenin železa jsou ferroceny. Ferrocen a od něj odvozené deriváty vykazují dobrou sikativační aktivitu už za nízké teploty, navíc je zaznamenán nárůst tvrdosti nátěru v porovnání se sikativem na bázi kobaltu. Jsou to termicky stabilní látky, mají nízkou toxicitu a dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech. Z derivátů ferrocenu vykázaly nejlepší vlastnosti acetyl substituované ferroceny, konkrétně acetylferrocen a benzoylferrocen. Byla zjištěna vyšší tvrdost výsledného nátěrového filmu a kratší indukční perioda zasychání. Struktury jsou uvedeny na **Obrázku 8**.^{18,28,29}

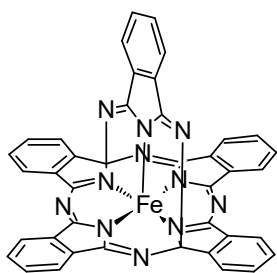


Obrázek 8: *Ferroceny*

V současnosti jsou předmětem zkoumání velmi účinné komplexy železa s bispidonovými ligandy. Bispidon je pentadentátní ligand obsahující ve své struktuře dusíky, které mění oxidačně-redukční vlastnosti železa. Bylo dokázáno, že tyto komplexy vykazují sikativační aktivitu už od velmi nízkých koncentrací. Vyšší koncentrace způsobují přesikativování nátěru, kdy dojde k velmi rychlému vytvoření škraloupu na povrchu filmu a tím k znesnadnění difuze vzdušného kyslíku do nitra nátěru, jenž zpomalí zesítní alkydového nátěru. Tyto komplexy mají žlutou barvu, ale vzhledem k jejich vysoké účinnosti jsou používány v malé koncentraci a výsledná barva filmu není zásadně ovlivněna.

Nově zkoumaným sikativem je železitý komplex strukturou na bázi ftalocyaninu, který obsahuje ve své struktuře pět isoindolinových fragmentů. Molekulová struktura (1,3-diimino-isoindolato)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc) je uvedena na **Obrázku 9**.^{30–32}

Tato sloučenina byla v minulosti použita jako katalyzátor oxidačních reakcí pro cykloalkany, primární a sekundární alkoholy. Reakce probíhaly s vysokou konverzí a selektivitou. Dále byla prokázána silná katalyzační aktivita při epoxidaci olefinů.^{33–35} Sloučenina byla také studována na modelovém systému methyl esterů slunečnicového oleje, kde vykazovala vynikající sikativační aktivitu. Oxidativní zasychání mělo kratší indukční periodu v porovnání s 2-ethylhexanoátem kobaltnatým.³⁶ Cílem této diplomové práce je ověřit sikativační účinnost Fe-diifc v pojivech na bázi alkydových pryskyřic.



Obrázek 9: *Struktura Fe-diifc komplexu*

1.4.3 Sekundární sikativy

Sekundární sikativy jsou často označovány jako sikativy hloubkové. Tyto sloučeniny samotné nejsou schopny oxidačně-redukčních procesů při autooxidaci, ale v kombinaci s primárními sikativy podporují síťování do hloubky nátěru. Předpokládá se tedy, že slouží jako kokatalyzátory. Při jejich přidavku dochází k rovnoměrnému prosychání v celé vrstvě nátěru bez vytvoření škraloupu na povrchu. Sekundární sikativy ovlivňují vlastnosti nátěrového filmu jako je tvrdost, houževnatost, odolnost vůči žloutnutí, lesk apod. Mezi sekundární sikativy se řadí karboxyláty zirkonia, hliníku, barya a bismutu.

1.4.4 Terciální sikativy

Terciální sikativy mají podobnou funkci jako sikativy sekundární. Zdokonalují vlastnosti primárních sikativů při zasychání. Zabraňují ztrátě aktivity primárních sikativů. Snižují adsorpci sikativu na pigment a plniva, napomáhají tedy k disperzi nátěru. Snižují náchylnost k povrchovým defektům jako je zvrásnění filmu a zároveň oddalují zasychání povrchu, čímž je usnadněno prostoupení kyslíku do celé tloušťky filmu. Mezi terciální sikativy řadíme karboxyláty vápníku, zinku, draslíku a lithia.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

1,3-diiminoisoindolin, M_r 145,16; $C_7H_8N_3$; TCI chemicals

2-ethylhexanoát kobaltnatý, 65 hm. % ve směsi uhlovodíků; Sigma-Aldrich

Diethylether p.a.; M_r 74,12; $(CH_3CH_2)_2O$; PENTA

Dichlormethan p.a.; M_r 84,94; CH_2Cl_2 ; PENTA

Dimethylsulfoxid p.a.; M_r 78,13; $(CH_3)_2SO$; Lach:ner

Dusičnan amonný, M_r 80,04; NH_4NO_3 ; ze zásob katedry

Chloroform p.a.; M_r 119,37; $CHCl_3$; PENTA

CHS-ALKYD S471 X 60, olejová délka 47 %, sušina 59 %; Spolchemie

CHS-ALKYD S622 N 60, olejová délka 62 %, sušina 59,4 %; Spolchemie

CHS-ALKYD TI870, olejová délka 87 %, sušina 98,7 %; Spolchemie

Methanol p.a.; M_r 32,04; CH_3OH ; Lach:ner

Methyletylketon p.a.; M_r 72,11; $CH_3C(O)CH_2CH_3$; Lach:ner

Močovina, M_r 60,06; $CO(NH_2)_2$; ze zásob katedry

NEBORES FP 07 90 D, olejová délka 68 %, sušina 89 %; Safic-Alcan

Nitrobenzen p.a.; M_r 123,11; $C_6H_5NO_2$; ACROS Organics

Oxid molybdenový, M_r 143,94; MoO_3 ; ze zásob katedry

Ředidlo S 6006 bez aromatic; Severochema

Silica gel 0,060-0,200 mm; ACROS Organics

Síran amonno-železitý dodekahydrát, M_r 482,20; $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; ze zásob katedry

Toluen p.a.; M_r 92,14; $C_6H_5CH_3$; Lach:ner

2.2 Použité zařízení

Analytické váhy KERN ABJ 220-4NM

Přístroj na měření doby zasychání B. K. Drying Time Recorder (BYK)

Cross-cut tester ZCC 2087 (ZEHNTNER)

FT-IR spektrometr Nicolet iS50 s Ramanovým modulem.

Kyvadlo Persoz (Elcometer)

Magnetické míchadlo s ohřevem Heidolph MR 3001 K

Nanášecí pravítka o šířce štěrbin 76, 90, 150 μm

Rotační odparka Heidolph Laborata 4000 efficient

Tloušťkoměr TQC-SP1156 (TQC)

Ultrazvukové čisticí zařízení ELMASONIC S30H (Elma Ultrasonic Technology)

Spektrometr UV-VIS Maya 2000 Pro (Ocean Optics)

2.3 Příprava (1,3-diiminoisindolinato)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc)

Do tříhrdlé 250 ml baňky opatřené magnetickým míchadlem bylo naváženo 1,66 g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3,44 mmol), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1,86 g (31 mmol), NH_4NO_3 0,276 g (3,44 mmol), MoO_3 0,05 g (0,34 mmol) a 70 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Tato směs byla míchána a postupně k ní bylo přidáno 5,00 g (34,4 mmol) 1,3-diiminoisindolinu. Baňka s reakční směsí byla opatřena kapilárou s přívodem vzduchu, chladičem a azeotropickým nástavcem pro zachycení odstupující H_2O . Tato růžovo-oranžová reakční směs byla probublávána vzduchem a za stálého míchání zahřívána na 160 °C. Reakce probíhala po dobu 10 hodin. Barva směsi postupně přešla přes hnědou až do hnědo-černé. Po vychladnutí baňky na laboratorní teplotu byla suspenze látky dekantována. Následně byl získaný roztok po částech převeden na skleněnou fritu hrubosti S4 s pěticentimetrovou vrstvou siliky a pomalu přefiltrován. Při filtrování se železitý komplex navázal na siliku. Zbylý nitrobenzen byl ze siliky odstraněn pomocí CH_2Cl_2 . Frita s navázaným komplexem byla promyta CH_3OH . Tím došlo k vymytí látky, protože CH_3OH tvoří s látkou rozpustný komplex. Z takto získaného roztoku bylo na vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo. Po odpaření byla látka rozpuštěna CH_2Cl_2 , vysrážena $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ a dekantována. Látka byla promyta $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ a dosušena pod vakuem. Takto připravený prášek Fe komplexu má hnědou barvu. Podle teorie by látka měla obsahovat 7,28 hm. % železa. Metodou ICP-MS byla naměřena koncentrace $3,05 \pm 0,04$ hm. % železa, což odpovídá čistotě 42 %. Bylo získáno 3,2 g produktu (1,75 mmol), což odpovídá 50,9 % teoretického výtěžku.

2.4 Příprava nátěrových hmot

Alkydové formulace byly připraveny v koncentrační řadě 0,1; 0,06; 0,03 a 0,01 hm. % kobaltnatého sikativu na sušinu alkydové pryskyřice. V případě železitého sikativu byly připraveny koncentrace 0,01; 0,006; 0,003 a 0,001 hm. % sikativu na sušinu alkydu. Množství použitého sikativu bylo vždy vypočtené na 5 g alkydu. Na analytických vahách bylo do lékovky naváženo vypočtené množství sikativu. Kobaltnatý sikativ byl následně rozpuštěn ve 100 μl toluenu. Jakmile byl sikativ rozpuštěn, bylo k němu přidáno 5 g alkydové pryskyřice a celá směs byla promíchána špachtlí. U železitého sikativu byl jako rozpouštědlo použit dimethylsulfoxid (DMSO). V případě vysokosušinových alkydových pryskyřic, jejichž obsah sušiny byl více než 90 %, bylo nutné směs naředit dearomatizovaným benzínem (DAB) na hodnotu 90 %. Takto připravené formulace byly po dobu 3 minut dispergovány a degasovány ultrazvukem.

2.5 Zkouška zasychání nátěrových filmů

Směs sikativu a alkydové pryskyřice byla připravena podle předchozí kapitoly 2.4 *Příprava nátěrových hmot*. Pro každou koncentraci byly připraveny minimálně dva vzorky. Nátěrové filmy byly nanесeny na skleněný substrát o rozměrech 305 x 25 x 2 mm. Tento substrát bylo nutné vždy před aplikací zbavit nečistot a odmastit chloroformem. Pro všechny stanovované druhy alkydových pryskyřic bylo použito nanášecí pravítko se šířkou štěrbin 76 μm .

Po nanесení připravené formulace na substrát byly vzorky vloženy do přístroje, který stanovuje dobu zasychání. Konkrétně to byl BYK Drying Time Recorder, který je vhodný pro vyhodnocení dle normy ASTM D5895.³⁷ Přístroj umožňuje stanovit dobu zasychání až šesti zkoumaných vzorků. Skleněné panely se vzorky byly umístěny do určených štěrbin přístroje. Na začátku každého vzorku byla v kolmém směru k podkladu přiložena jehla s hrotem. Následně byla provedena kontrola správnosti umístění jednotlivých skel do přístroje a kolmý směr jehel. Každá jehla byla zatížena 5 g závažím, aby bylo docíleno stejného odporu při tažení jehly po podkladu. Měření probíhalo po dobu 24 hodin. Pro sjednocení podmínek a přesnosti měření byly vždy měřeny oba sikativy se stejnou alkydovou pryskyřicí současně. Po skončení doby měření byly vzorky vyjmuty a vyhodnoceny podle stopy zanechané jehlou v podkladu.

Vyhodnocení probíhalo, podle již výše zmíněné normy, do čtyř stupňů. Ihned po nanесení nátěru na substrát jehla prochází nátěrem, který se okamžitě slévá zpět. V okamžiku, kdy se již nátěr za jehlou neslévá, je nátěr zaschlý do I. stupně (*tzv.* T_1 , Set-to-Touch Time). Jakmile jehla za sebou zanechává souvislou stopu, která odhaluje skleněný substrát, jedná se o II. stupeň (*tzv.* T_2 , Tack- Free Time). Pro dobu zasychání T_2 jsou charakteristické hladké hrany rýhy. Následně nátěr vykazuje známky strhávání nátěru jako důsledek sol-gel přechodu, který se projeví přerušovanou stopou. Poté je již nátěr zaschlý do III. stupně (*tzv.* T_3 , Dry-Hard Time). Jehla pak obvykle zanechává pouze tenkou stopu na neporušeném povrchu. V případě, že jehla za sebou nezanechává žádnou stopu, je docíleno vytvrzení filmu a odečtena celková doba zasychání. Jedná se o zaschnutí do IV. stupně (*tzv.* T_4 , Dry-Through Time).

2.6 Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů

Relativní tvrdost nátěrového filmu byla stanovována pro alkydové pryskyřice s kobaltnatým a železitým sikativem. Připravená formulace podle kapitoly 2.4 *Příprava nátěrových hmot* byla aplikována na skleněné panely o velikosti 200 x 100 x 4 mm. Skleněné panely byly před

aplikací očištěny a odmaštěny chloroformem. Alkydové pryskyřice byly nanесeny krabicovým pravítkem o šířce štěrbiny 150 μm pro rozpouštědlové a 90 μm pro vysokosušínové.

Po zaschnutí nátěru bylo provedeno měření tvrdosti na kyvadle Persoz podle normy ISO 1522:2006.³⁸ Metodou Persoz je měřena klesající intenzita amplitudy kyvadla, která se nachází v intervalu od 12° do 4°. Doba oscilace je $1 \pm 0,01$ s. Dochází tedy k útlumu pohybu kyvadla, které se prostřednictvím dvou kuliček dotýká zkoumaného filmu. Kuličky v průběhu měření postupně dosedají na skleněný substrát. Konkrétně při této metodě jsou použity kuličky o průměru 8 mm z karbidu wolframu.

Před vzorky bylo nutné změřit standardní skleněný panel, jenž by měl mít dobu útlumu pohybu v intervalu 430 ± 15 s. Pokud nebude dosaženo této hodnoty, je nutné nejdříve kyvadlo a standardní panel očistit a poté měření opakovat, dokud není docíleno požadované hodnoty. Po změření standartu na počátku je možné do přístroje vložit vzorek se zaschlým filmem. Vzorek byl vyvýšen do horní polohy, aby se kuličky kyvadla dotýkaly nátěru. Následně bylo kyvadlo vychýleno na úroveň 12° a zaaretováno. Po vynulování displeje bylo možné odaretovat kyvadlo a tím spustit samotné měření útlumu pohybu. Tvrdost každého skleněného panelu byla měřena na třech odlišných místech. V okamžiku, kdy hrot kyvadla dosáhl amplitudy 4°, bylo měření útlumu dokončeno. Nakonec byl opět vložen standardní skleněný panel a byla stanovena jeho konečná hodnota.

Výstup měření byly vždy tři hodnoty pro daný vzorek. Tyto hodnoty byly zprůměrovány, totožně jako standardní skleněný panel. Následně byla vypočtena relativní tvrdost H_{rel} [%] podle **Rovnice 1**.

$$H_{rel} = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \text{ [%]}$$

H_{rel} – relativní tvrdost [%]

t_1 – doba útlumu pohybu kyvadla pro vzorek [s]

t_2 – doba útlumu pohybu kyvadla pro standard [s]

Rovnice 1: *Vztah pro výpočet relativní tvrdosti*

Měření bylo prováděno po dobu 100 dní od nanесení nátěru na podklad. Vždy na začátku a na konci jednotlivých měření byla zaznamenána laboratorní teplota a relativní vlhkost.

2.7 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů

U nátěrů zaschlých 105 dní od aplikace byl vyhodnocen zákal, bubliny, částice a povrch. Byly použity stejné vzorky jako pro stanovení relativní tvrdosti v předchozí kapitole 2.6 *Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů*. Vizuální hodnocení bylo provedeno podle **Tabulky 2**.

Tabulka 2: *Hodnocení vzhledu nátěru*

Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
Z1 – bez zákalu	B1 – bez bublin	C1 – žádné částice	P1 – slitý, hladký
Z2 – mírný zákal	B2 – ojedinělé bubliny	C2 – do 3 částic na ploše 1 cm ²	P2 – stopy po štětcí
Z3 – silný zákal	B3 – bubliny v celé ploše	C3 – do 10 částic na ploše 1 cm ²	P3 – krátery, pomerančová kůra
Z4 – zbledení		C4 – více částic	

2.8 Stanovení chemické odolnosti

Test chemické odolnosti vůči methylethylketonu (MEK) byl proveden na skleněných panelech po 105 dnech od aplikace nátěru. Byly použity stejné vzorky jako pro stanovení relativní tvrdosti v předchozí kapitole 2.6 *Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů*. S použitím vatové tyčinky byl MEK postupně nanášen na studovaný nátěr v celé šířce panelu do doby, než došlo k odhalení podkladového substrátu. Nanášení bylo prováděno lineárním pohybem tak, aby doba provedení jednoho dvojtahu odpovídala přibližně 1 s. Vždy po deseti dvojtazích byla vatová tyčinka znovu namočená do MEK. Pokud při nanášení došlo k odkrytí skleněného substrátu, byl odečten čas v sekundách, který přibližně odpovídá počtu provedených dvojtahů. Vizuální hodnocení chemické odolnosti bylo podle **Tabulky 3**, která je v souladu s normou ASTM D4752.³⁹

Tabulka 3: Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti

Stupeň chemické odolnosti	Vliv na nátěr
5	Žádný vliv na povrch nátěru
4	Viditelné rozleštění povrchu nátěru
3	Mírná tvorba prohlubní a hrbolů nátěru
2	Zřetelné prohlubně a hrboly nátěru
1	Výrazná deformace filmu bez penetrace na skleněný substrát
0	Penetrace na skleněný substrát

2.9 Měření tloušťky nátěru

Tloušťka nátěrového filmu byla měřena po 105 dnech od nanesení na substrát. Byly použity stejné vzorky jako pro stanovení relativní tvrdosti v kapitole 2.6 *Stanovení relativní tvrdosti nátěrových filmů*. Měření bylo provedeno v souladu s normou ČSN ISO 2808 pomocí tloušťkoměru TQC.⁴⁰ Princip měření spočívá v přiložení dvou kolíků přístroje k podkladu. Mezi kolíky se nachází píst, který je přiložen nad předem připravený otvor v nátěru. Otvor byl před měřením vytvořen pomocí skalpelu, až na skleněný substrát. Poté bylo možné stanovit tloušťku nátěru z rozdílu polohy kolíků a pístu. Měření bylo provedeno na dvou otvorech a v každém z nich byly stanoveny tři hodnoty tloušťky nátěru. Mezi každým měřením bylo s přístrojem pootočeno v otvoru. Výsledné hodnoty byly nakonec aritmeticky zprůměrovány.

2.10 Měření barevnosti nátěru

Vzorky alkydové pryskyřice S471 se sikativy byly připraveny podle kapitoly 2.4 *Příprava nátěrových hmot* a nanoseny na mikroskopická skla o rozměrech 76 x 26 x 1 mm pravítkem se štěrbinou 200 μm. Takto připravená skla se nechala zasychat po dobu tří dnů v laboratoři za standardních podmínek (teplota 23 °C, relativní vlhkost 50 %, rozptýlené denní světlo). Měření UV-Vis spekter průhledných vzorků probíhalo na spektrometru UV-VIS Maya2000 Pro. Jako zdroj záření byly použity halogenová a deuteriová lampa. Nejprve bylo změřeno spektrum standartu (čisté mikroskopické sklo), které tvořilo background transmisního spektra a poté jednotlivé vzorky. Následně byla transmisní spektra zpracována v softwaru OceanView a byly získány parametry v barevném prostoru CIELAB se standardním osvětlením (D65) a pozorovatelem na dvou stupních. Parametr *L – světlost měřené tenké vrstvy, a* – barevná

škála od červené v záporných hodnotách po zelenou v kladných a b* – barevná škála od žluté v záporných hodnotách po modrou v kladných.⁴¹ Každý vzorek byl měřen na šesti místech a získané hodnoty byly zprůměrovány.

2.11 Měření IČ a Ramanových spekter nátěrových filmů

Nejprve byly připraveny vzorky alkydových pryskyřic podle kapitoly 2.4 *Příprava nátěrových hmot*. Pojiva byla nanášena na očištěné a odmaštěné skleněné panely o rozměrech 200 x 100 x 4 mm pomocí krabicového pravítka o šířce štěrbin 150 μm . Poté se ze vzorků nechala odpařovat asi 30 min rozpouštědla při laboratorní teplotě, aby nedošlo k ovlivnění spekter pryskyřic. Následně byl vzorek odebrán ze skleněného panelu a změřen. Zaschlé pryskyřice byly odebrány z panelů použitých pro měření tvrdosti, tedy asi 105 dnů od aplikace. Měření vibračních spekter bylo provedeno na přístroji Nicolet iS50 FTIR vybaveným Ramanovým modulem. IČ spektra byla měřena pomocí ATR krystalu v rozmezí vlnočtu 4000–400 cm^{-1} (64 skenů na spektrum, rozlišení 0,5 cm^{-1}) za standardních laboratorních podmínek (teplota 23 °C, relativní vlhkost 50 %). Ramanova spektra byla měřena v oblasti 3500–200 cm^{-1} pomocí excitačního laseru Nd:YAG s vlnovou délkou 1064 nm a výkonem 0,5 W (256 skenů na spektrum, rozlišení 1 cm^{-1}).

Příprava vzorků pro měření kinetiky reakcí probíhala následovně: nejprve byla připravena formulace alkydové pryskyřice a sikativu. Po důkladném promíchání špachtlí a degasování byla formulace nanášena pravítkem o šířce štěrbin 25 μm nad ATR krystal. Mokrý tloušťka nanášeného filmu nad vrcholem krystalu byla přibližně 5 μm . Infračervená spektra s časovým rozlišením, použitá pro kinetiku reakcí, byla zaznamenávána každých 5 min po dobu 20 hodin. Spektra byla integrována v oblasti 3025–2990 cm^{-1} . Rychlostní koeficienty (k_{max}) byly odečteny z grafu s logaritmickou závislostí jako směrnice přímky v lineární oblasti. Dalším odečteným parametrem byla hodnota indukční periody (t_{ind}). Poločas autooxidační reakce ($t_{1/2}$) byl odečten jako polovina intenzity pásu v grafu s lineární osou.^{42,43}

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Příprava (1,3-diiminoisoindolino)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc)

Syntéza (1,3-diiminoisoindolino)ftalocyanato železitého komplexu (Fe-diifc) byla provedena podle modifikovaného postupu z literatury.³⁶ Jednalo se o jednokrokovou kondenzační reakci železité soli s 1,3-diiminoisoindolinem katalyzovanou oxidem molybdenovým. Zdrojem železitého iontu byla $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ sůl a reakce probíhala v prostředí močoviny a dusičnanu amonného. Syntéza probíhala za zvýšené teploty a jako rozpouštědlo byl použit nitrobenzen. Po dokončení reakce bylo nutné oddělit nitrobenzen, který má však vysoký bod varu a při vakuové destilaci by mohlo dojít k znehodnocení produktu, proto byla použita chromatografická metoda separování popsaná v literatuře.⁴⁴ Fe-diifc komplex se dokáže navázat na siliku a poté je možné siliku promýt organickým rozpouštědlem a původní rozpouštědlo oddělit. Nitrobenzen byl ze siliky odstraněn dichlormethanem. Po odstranění zbytku nitrobenzenu je možné Fe-diifc komplex vymýt methanolem, protože se předpokládá možnost slabého navázání methanolu do volné koordinační polohy a vytvoření nestechiometrické rozpustné sloučeniny. Surový produkt byl rekrystalizován ze směsi dichlormethan/diethylether a dosušen pod vakuem. Příprava Fe-diifc komplexu je uvedena ve **Schématu 11**.

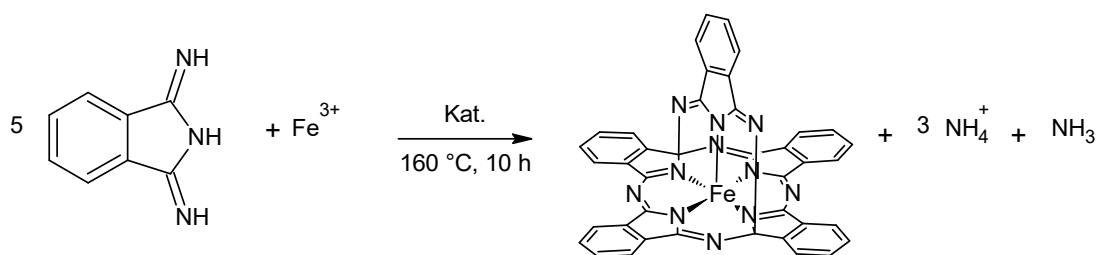


Schéma 11: Příprava Fe-diifc

Takto připravený prášek Fe-diifc komplexu má hnědou barvu. Podle teorie by látka měla obsahovat 7,28 hm. % železa. Metodou ICP-MS byla naměřena koncentrace $3,05 \pm 0,04$ hm. % železa, což odpovídá čistotě 42 %. Výtěžek reakce byl 50,9 %. Látka je dobře rozpustná v dimethylsulfoxidu a dichlormethanu, částečně rozpustná v acetonu a methanolu, málo rozpustná v toluenu a xylenu a nerozpustná v hexanu a diethyletheru. Pro testování byl použit dimethylsulfoxid, protože se jedná o polární, netoxické rozpouštědlo, dobře mísitelné s nátěrovými pojivy.

3.2 Stanovení doby zasychání a měření relativní tvrdosti

Pro zhotovení nátěrových filmů byly použity modifikované alkydové pryskyřice s různou hodnotou olejové délky. Jednalo se o alkydy rozpouštědlového typu modifikované sójovým olejem (S471 a S622) a vysokosušinnové alkydové pryskyřice modifikované rostlinnými oleji (FP07) případně talovým olejem (TI870). Sikativační aktivita komplexu Fe-diifc byla studována v koncentrační řadě 0,001 – 0,01 hm. %. Pro porovnání byl zvolen komerčně používaný 2-ethylhexanoát kobaltnatý (Co-2eh) v koncentrační řadě 0,01 – 0,1 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. Zkouška zasychání nátěru byla stanovena v souladu s normou ASTM D5895 na přístroji pro měření doby zasychání BYK. Byly odečteny časy T₁ (Set-to-Touch Time), T₂ (Tack-Free Time), T₃ (Dry-Hard Time) a celkový čas T₄ (Dry-Through Time). Vyhodnocení vzhledu probíhalo podle **Tabulky 2** (kapitola 2.7 *vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů*) u nátěrů 105 dní od aplikace. Obecně je možné říci, že všechny nátěry byly bez bublin, povrch nátěrů byl až na výjimky hladký a bez výraznějších defektů. U obou druhů sikativů se v některých formulacích objevovaly nerozpuštěné částice. V případě Fe-diifc formulací zákal vzrůstal se zvyšující se koncentrací sikativu. Kompletní vyhodnocení vzhledu nátěrů je uvedeno v příloze.

Tabulka 4: Doby zasychání pro rozpouštědlové alkydové pryskyřice

Pojivo	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	H _{rel;10d} [%]	H _{rel;100d} [%]
S471	Fe-diifc	0,01	–	0,3	5,2	7,5	19,3	36,6
		0,006	–	0,5	4,2	5,8	18,6	35,1
		0,003	–	1,1	2,7	4,3	16,0	31,7
		0,001	–	8,0	15,5	15,5	23,5	39,9
	Co-2eh	0,1	–	0,9	6,5	12,5	11,1	41,1
		0,06	–	2,5	7,0	>24	18,4	46,5
		0,03	–	9,8	11,3	>24	27,2	47,6
		0,01	–	>24	>24	>24	14,7	38,9
S622	Fe-diifc	0,01	–	0,9	2,6	3,8	9,4	16,9
		0,006	–	2,0	4,3	6,8	10,8	18,7
		0,003	–	4,7	8,2	8,2	11,2	18,6
		0,001	–	9,7	21,7	21,7	9,8	17,0
	Co-2eh	0,1	–	1,7	7,0	14,7	18,8	39,9
		0,06	–	2,8	9,0	12,3	17,4	39,0
		0,03	–	6,6	10,5	12,7	16,8	35,7
		0,01	–	16,2	19,9	>24	14,0	30,6

Zasychání alkydových pryskyřic rozpouštědlového typu bylo stanovováno na pryskyřici S471, která má střední olejovou délku a na pryskyřici S622, jenž má dlouhou olejovou délku. U obou alkydových pryskyřic bylo pozorováno zasychání přímo do T₂ z důvodu rychlého odpaření

organických rozpouštědel (**Tabulka 4**). Jehla zanechávala rýhu s hladkým okrajem od počátku měření, bez ohledu na použitý sikativ. Obecně pro sikativ Fe-diifc v rozpouštědlových alkydových pryskyřicích byla dosažena kratší celková doba zasychání T_4 . V případě alkydové pryskyřice se střední olejovou délkou S471 byly naměřeny krátké časy T_4 pro formulace o koncentraci 0,003 – 0,01 hm. % kovu na sušinu pryskyřice. V tomto rozmezí koncentrací pro formulace Fe-diifc/S471 se čas T_2 snižuje se zvyšující se koncentrací. Opačná závislost byla pozorována pro čas T_4 , což je způsobeno přesikativováním nátěru, tedy vznikem škraloupu na povrchu nátěru a tím znesnadnění difúze vzdušného kyslíku do celého objemu nátěru. Pro systém Fe-diifc/S471 se jeví jako optimální koncentrace 0,003 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. Pro komerčně používaný Co-2eh je optimální koncentrace výrazně vyšší – 0,1 hm. %. Při této koncentraci je čas T_2 srovnatelný s Fe-diifc o koncentraci 0,003 hm. %. Doba celkového zaschnutí T_4 je však u Co-2eh výrazně delší.

Pro formulace alkydové pryskyřice s dlouhou olejovou délkou S622 a sikativem Fe-diifc bylo dosaženo nejkratší doby zasychání při koncentraci 0,01 hm. %, jak je patrné z času $T_2 = 0,9$ h a celkové zaschnutí $T_4 = 3,8$ h. Snížení koncentrace vedlo k prodloužení časů zasychání. Avšak i při koncentraci 0,003 hm. % je sikativační aktivita stále přijatelná, protože čas celkového zaschnutí T_4 je kratší než v případě koncentrace 0,1 hm. % Co-2eh sikativu.

Zasychání vysokosušinových alkydových pryskyřic FP07 a TI870 je uvedeno v **Tabulce 5**. Fe-diifc komplex vykazoval dobrou sikativační aktivitu s pojivem FP07 při koncentraci 0,01 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. Při této koncentraci byl čas T_2 3,9 hodiny a čas T_3 pouze 8,3 hodiny. Jako optimální koncentrace se jeví 0,01 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. Snížení koncentrace vedlo k prodloužení doby zasychání, avšak koncentrace 0,006 hm. % je stále akceptovatelná. U vysokosušinových alkydových pryskyřic je celková doba zaschnutí méně důležitá, kvůli jejich obecně pomalejšímu prosychání a nižší relativní tvrdosti. Celkový čas zasychání je proto obvykle delší než 24 hodin. Důraz je zde kladen spíše na proschnutí povrchu filmu, čemuž odpovídá čas T_3 . Pro formulaci FP07/Co-2eh je optimální koncentrace 0,06 hm. % kovu na sušinu alkydu. V této formulaci je doba T_3 12 hodin a zároveň jsou doby T_1 a T_2 velmi krátké. Kobaltnaté formulace obecně vykazují inverzní závislost času T_3 na koncentraci danou horším prosycháním při vyšších koncentracích sikativu. V případě Fe-diifc formulací dochází k lepšímu proschnutí nátěrového filmu i za vyšších koncentrací.

Tabulka 5: Doby zasychání pro vysokosušinnové alkydové pryskyřice

Pojivo	Sikativ	C [%]	T ₁ [h]	T ₂ [h]	T ₃ [h]	T ₄ [h]	H _{rel;10d} [%]	H _{rel;100d} [%]
FP07	Fe-diifc	0,01	1,5	3,9	8,3	8,3	6,6	7,6
		0,006	2,3	5,5	11,4	>24	6,5	7,1
		0,003	5,2	14,5	>24	>24	6,9	7,8
		0,001	13,0	>24	>24	>24	–	–
	Co-2eh	0,1	0,8	2,5	20,6	>24	8,8	16,4
		0,06	0,8	3,0	12,0	>24	7,4	13,5
		0,03	1,6	4,7	11,7	>24	6,5	11,9
		0,01	2,7	4,9	11,3	14,7	5,9	9,1
TI870	Fe-diifc	0,01	2,7	8,2	11,9	>24	6,4	6,9
		0,006	5,1	8,0	18,0	>24	6,2	6,7
		0,003	12,9	>24	>24	>24	6,8	7,2
		0,001	>24	>24	>24	>24	–	–
	Co-2eh	0,1	0,5	3,3	>24	>24	10,7	25,4
		0,06	0,7	2,6	15,3	>24	9,1	21,8
		0,03	1,2	4,3	12,6	>24	6,9	17,9
		0,01	2,7	4,0	7,8	>24	6,5	13,0

Formulace Fe-diifc/TI870 zasychaly pomaleji než systémy Fe-diifc/FP07 při stejných koncentracích. Optimální koncentrace se proto jeví 0,01 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. Z výsledků měření pro systémy TI870/Co-2eh je zřejmé, že při vyšších koncentracích dochází k přesikatívování nátěrového filmu. Přesikatívování je pozorovatelné z časů T₂ a T₃.

Měření tvrdosti nátěrů probíhalo, v průběhu 100 dní od aplikace, na kyvadle Persoz. V tabulkách 4 a 5 jsou uvedeny pouze hodnoty desátý a stý den od aplikace. Z **Tabulky 4** je patrné, že systém Fe-diifc/S471 má po deseti dnech po aplikaci srovnatelnou tvrdost H_{rel;10d} se systémem Co-2eh/S471. Nižší výsledná tvrdost H_{rel;100d} ve formulaci se sikativem Fe-diifc, měřená sto dní od aplikace, je zřejmě dána nižší hustotou zesíťování. S rostoucí olejovou délkou obecně klesá tvrdost nátěrového filmu. Data naměřená v systému Fe-diifc/S622 vykazují nižší hodnoty tvrdosti než tvrdosti ve formulaci s Co-2eh. Rozdíl je patrný již po deseti dnech od aplikace H_{rel;10d}, pomalejší vytvrzování nátěrového filmu je zřejmě dáno nižší hodnotou zesíťování pryskyřice.

Vysokosušinnové alkydové pryskyřice FP07 a TI870, uvedené v **Tabulce 5**, sikativované Fe-diifc vykazují výrazně nižší finální tvrdost nátěru H_{rel;100d} než formulace s Co-2eh. Z tabulky je patrné, že hodnoty tvrdosti deset dnů od aplikace H_{rel;10d} jsou u obou druhů použitých sikativů

srovnatelné. Avšak u systému s Fe-diifc komplexem dochází ke stagnaci a nátěr se dál vytvrzuje velmi pomalu. To dokazuje nižší dlouhodobou aktivitu Fe-diifc.

3.3 Test chemické odolnosti a měření suché tloušťky

Test chemické odolnosti, neboli MEK test, poskytl informace o odolnosti vytvrzených filmů alkydových pryskyřic. Nanášení MEK probíhalo až do úplné penetrace na skleněný podklad, tedy do stupně 0 podle stupnice v kapitole 2.8 *Stanovení chemické odolnosti*. Přičemž mokrá tloušťka rozpouštědlových alkydových pryskyřic byla 150 μm a v případě vysokosušinných alkydů 90 μm . Test byl prováděn na skleněných panelech 105 dní od aplikace nátěru. Z výsledků uvedených v **Tabulce 6** vyplývá, že chemická odolnost všech formulací se pohybovala mezi 40–60 sekundami. U alkydové pryskyřice střední olejové délky (S471) byly hodnoty naměřené v systémech s Fe-diifc nižší než v systémech, ve kterých byl použit sikativ Co-2eh. V případě alkydu s dlouhou olejovou délkou (S622) jsou chemické odolnosti srovnatelné pro oba použité sikativy.

Vysokosušinné alkydové pryskyřice FP07 a TI870 sikativované Fe-diifc dosahovaly chemické odolnosti srovnatelné se systémy, kde byl použit kobaltnatý sikativ, a to ve všech zkoumaných koncentracích. Z výsledků bylo patrné, že se nejedná o chemicky nejodolnější nátěry. Tyto nátěry je možné zařadit mezi středně odolné.

Tabulka 6: *Chemická odolnost*

Pojivo		S471	S622	FP07	TI870
Sikativ	C [%]	[s]	[s]	[s]	[s]
Fe-diifc	0,01	42	39	43	40
	0,006	39	50	58	49
	0,003	50	51	38	46
	0,001	37	58	–	–
Co-2eh	0,1	50	42	39	47
	0,06	53	57	40	52
	0,03	46	46	47	51
	0,01	59	48	45	48

Suchá tloušťka nátěru byla měřena rovněž na skleněných panelech 105 dní od aplikace nátěru. Výsledky měření jsou uvedeny v **Tabulce 7**. Nátěry rozpouštědlových alkydových pryskyřic S471 a S622, které byly aplikovány pravítkem se šířkou štěrbinou 150 μm , dosahovaly suché tloušťky od 40 do 60 μm v případě obou sikativů. Nátěry vysokosušinných alkydů FP07 a TI870 byly nanášeny pravítkem se šířkou štěrbinou 90 μm a jejich suchá tloušťka byla mezi 25

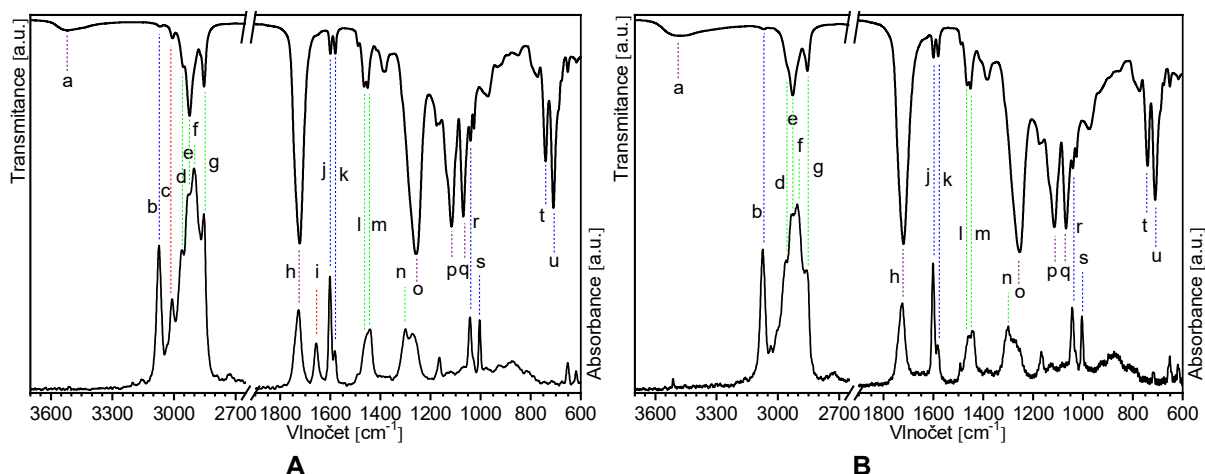
až 40 μm u obou použitých sikařivů. Suchá tloušťka přímo souvisí s chemickou odolností. Například formulace S471 s Co-2eh měly větší suchou tloušťku nátěru a zároveň lepší chemickou odolnost, než tomu bylo v případě formulací S471/Fe-diifc. Chemická odolnost však nesouvisí s tvrdostí nátěrů.

Tabulka 7: Suchá tloušťka nátěru

Pojivo		S471	S622	FP07	TI870
Sikařiv	C [%]	$[\mu\text{m}]$	$[\mu\text{m}]$	$[\mu\text{m}]$	$[\mu\text{m}]$
Fe-diifc	0,01	44	50	29	26
	0,006	49	38	31	32
	0,003	61	37	25	27
	0,001	33	51	–	–
Co-2eh	0,1	64	40	33	32
	0,06	46	38	30	30
	0,03	45	38	39	36
	0,01	62	41	38	23

3.4 Infračervená a Ramanova spektra nátěrových filmů

Pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie byly studovány chemické děje při zasychání a vytvrzování alkydové pryskyřice. Získaná spektra čerstvé alkydové pryskyřice S471 bez přídavku sikařivu byla porovnána se spektry nátěrového filmu alkydu s přídavkem Fe-diifc komplexu zaschlé 100 dní za laboratorní teploty (**Obrázek 10**). Koncentrace sikařivu měla minimální vliv na výsledná spektra.



Obrázek 10: Infračervená spektra (nahore) a Ramanova spektra (dole) čerstvého pojiva S471 (A) a zaschlého nátěru s Fe-diifc (B), barevně rozlišené změny: červená – vazby, které zmizí po vytvrzení, zelená – alifatické řetězce, modrá – aromatické kruhy, fialová – OH a esterové funkční skupiny.

Tabulka 8: Parametry IČ a Ramanových spekter pro pojivo S471 ^a

Označení	IČ [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]	IČ [cm ⁻¹]	Raman [cm ⁻¹]	Typ vibrace
	Čerstvá pryskyřice		Vytvrzená pryskyřice		
a	3520 m-br	–	3490 m-br	–	v(O–H)
b	3068 vw	3073 s	3071 vw	3074 s	v(C–H, arom.)
c	3008 w	3010 w	–	–	v _a (<i>cis</i> -C=C–H)
d	2954 vw	2961 vw	2958 sh	2958 vw	v _a (C–H, CH ₃)
e	2924 s	2930 vw	2927 m	2934 vw	v _a (C–H, CH ₂)
f	–	2901 vs	–	2904 vs	v _s (C–H, CH ₃)
g	2854 m	2854 w	2855 w	2858 vw	v _s (C–H, CH ₂)
h	1723 vs	1727 m	1720 vs	1725 m	v(C=O)
i	–	1657 m	–	–	v(<i>cis</i> -C=C–H)
j	1600 w	1602 s	1600 w	1602 s	v(C=C, arom.)
k	1580 w	1582 w	1581 w	1583 w	v(C=C, arom.)
l	1466 m	1455 sh	1465 m	1454 vw	δ(C–H, CH ₃ /CH ₂)
m	1451 m	1442 m	1451 m	1444 m	δ(C–H, CH ₃ /CH ₂)
n	–	1301 m	–	1300 m	δ(C–H, CH ₂)
o	1258 vs	–	1254 vs	–	v(C–O, ester)
p	1116 s	–	1115 s	–	v(C–O, ester)
q	1070 s	–	1068 s	–	v(C–O, ester)
r	1040 w	1042 m	1041 w	1043 m	v _s (C=C, arom., 1,2-disubst.)
s	–	1004 m	–	1005 m	v _s (C=C, arom., 1,3-disubst.)
t	741 s	–	741 s	–	δ(C–H, arom.)
u	710 s	–	711 s	–	δ(C=C, arom.)/δ(<i>cis</i> -C=C–H)

^a intenzity absorpčních pásů uvedeny zkratkami: vs – velmi intenzivní, s – intenzivní, m – středně intenzivní, w – slabě intenzivní, vw – velmi slabě intenzivní, br – široký pás, sh – ramínko

Pro alkydovou pryskyřici S471 lze identifikovat a přiřadit 21 charakteristických absorpčních pásů. Jejich polohy korespondují s hodnotami vlnočtů uvedených v literatuře.⁴³ Jejich přehled je uveden v **Tabulce 8**. Absorpční pás **a** pozorovatelný pouze v infračerveném spektru odpovídá vibraci O–H karboxylových a hydroxylových skupin čerstvého pojiva. Jedná se o široký pás při vlnočtu 3520 cm⁻¹. Tento pás se po vytvrzení posouvá na nižší hodnoty vlnočtů v důsledku tvorby hydroperoxidů v průběhu autooxidace řetězců nenasycených mastných kyselin a vedlejších produktů autooxidace obsahujících OH skupinu. Alkydové pryskyřice obecně charakterizuje míra nenasycenosti, která se projevuje poklesem intenzity pásu **c** a **i**. Při vlnočtu 3008 cm⁻¹ v IČ spektru a 3010 cm⁻¹ v Ramanově spektru je možné pozorovat valenční vibrace C–H skupin (pás **c**), které ve vytvrzené pryskyřici téměř vymizí. V Ramanově spektru v oblasti 1658 cm⁻¹ (**i**) v nevytvrzené pryskyřici pozorujeme středně intenzivní pás, odpovídající vibracím C=C skupin u řetězců nenasycených mastných kyselin. Intenzita tohoto pásu ve vytvrzené pryskyřici opět velice poklesne. Oba tyto pásy je možné použít pro sledování stupně nenasycenosti v průběhu procesu vytvrzování, protože intenzita těchto pásů se v průběhu

vytvrzování snižuje v důsledku tvorby hydroperoxidů při autooxidaci. Absorpční pásy související s aromatickými kruhy (**b**, **j**, **k**, **r**, **s** a **t**), ty zůstaly po vytvrzení téměř beze změny. V Ramanově spektru je možné také rozlišit ftalátový pás **r** (1042 cm^{-1}) a isoftalátový pás **s** (1004 cm^{-1}), které jsou v pojivu přítomny. Pásy **b**, **j** a **k** jsou typické pro pojiva obsahující aromatické kruhy.

Nasyčené části uhlovodíkových řetězců vykazují charakteristické vibrace fragmentů C-H skupin odpovídající pásům **d-g**, které byly přiřazeny methylovým a methylenovým skupinám. Pokles jejich intenzity je zřejmě dán oxidační degradací pojiva. Degradace způsobuje emise těkavých vedlejších produktů. Intenzita pásů může také záviset na pohyblivosti řetězců mastných kyselin a jejich flexibilitě, proto po vytvrzení dochází k poklesu intenzit. Esterové funkční skupiny obsažené na polyesterovém řetězci poskytují charakteristické pásy **h**, **o** a **q**. Pás **h**, přiřazený k valenční vibraci C=O, má velmi silnou intenzitu v IČ spektru. V průběhu vytvrzování dochází k jeho rozšíření, zřejmě kvůli tvorbě aldehydů a ketonů v průběhu degradačních reakcí.

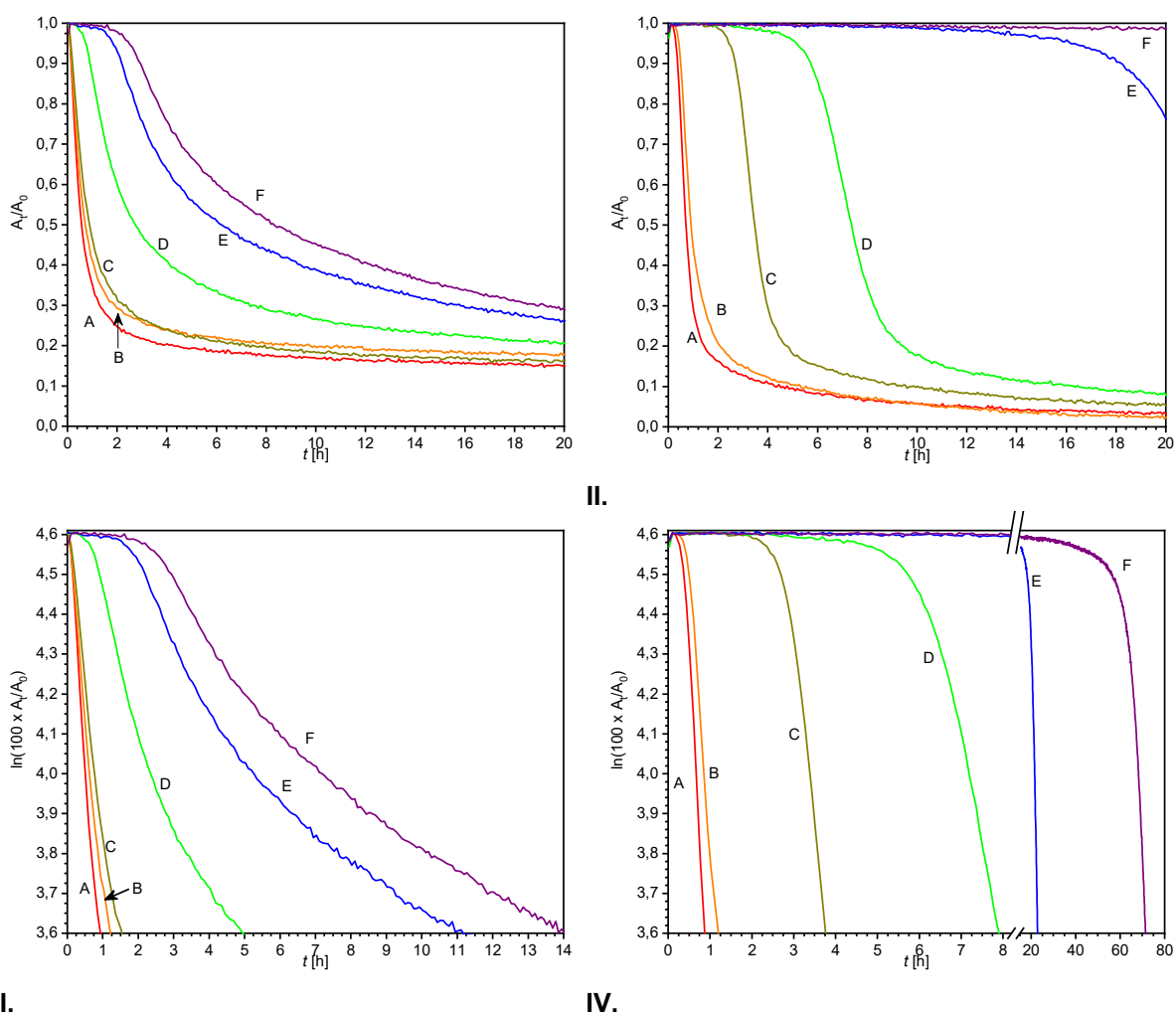
3.5 Studium kinetiky autooxidace

K podrobnému zkoumání kinetiky zasychání a vytvrzovacích reakcí byla použita infračervená spektroskopie s časovým rozlišením. Měření bylo provedeno na alkydovém pojivu S471 se sikativem Fe-diifc. Získaná kinetická data byla porovnáována s daty naměřenými pro systém alkydové pryskyřice S471 a sikativu Co-2eh. Měření probíhalo na tenkých vrstvách nátěru pomocí ATR techniky. Tenká vrstva zabraňuje tvorbě nehomogenit v důsledku nerovnoměrné difúze vzdušného kyslíku do celého objemu nátěrové vrstvy. Při studování kinetiky zasychání nátěru byla sledována intenzita absorpčního pásu při vlnočetě 3008 cm^{-1} , který odpovídá valenční vibraci C-H fragmentu C=C-H v nenasycených řetězcích mastných kyselin s izolovanými dvojnými vazbami. Intenzita tohoto absorpčního pásu v průběhu zasychání nátěru klesá z důvodu vzniku hydroperoxidů v procesu autooxidace.

V souladu s předchozími studiemi kinetika autooxidace odpovídá reakci pseudoprvního řádu, protože koncentrace molekulárního kyslíku je v procesu vytvrzování nátěru konstantní.⁴⁵ Stanovené číselné hodnoty maximální rychlosti reakce (k_{max}), indukční časy (t_{ind}) a poločasy reakce ($t_{1/2}$) pro formulace Fe-diifc/S471 a Co-2eh/S471 jsou uvedeny v **Tabulce 9**.

Tabulka 9: Kinetické parametry pro formulace alkydu S471

Sikativ	Průběh	C [hm. %]	t_{ind} [h]	k_{max} [h ⁻¹]	$t_{1/2}$ [h]
Fe-diifc	A	0,01	< 0,1	1,43	0,6
	B	0,006	< 0,1	1,12	0,7
	C	0,003	0,1	0,94	0,9
	D	0,001	0,6	0,40	2,7
	E	0,0006	1,7	0,22	6,2
	F	0,0003	2,3	0,17	8,4
Co-2eh	A	0,1	0.4	2,12	0,7
	B	0,06	0.5	1,55	0,9
	C	0,03	2.8	1,08	3,4
	D	0,01	6.1	0,57	7,4
	E	0,006	19.7	0,32	21,9
	F	0,003	64.2	0,15	69,0



Obrázek 11: Intenzity pásů s časovou závislostí pro vibraci $\nu_a(\text{cis-C}=\text{C-H})$ v alkydové pryskyřici S471 a sikativu: I.) Fe-diifc v lineární závislosti, II.) Co-2eh v lineární závislosti, III.) Fe-diifc v logaritmické závislosti, IV.) Co-2eh v logaritmické závislosti. Koncentrace sikativů v jednotlivých formulacích jsou uvedeny v **Tabulce 9**.

Formulace s Fe-diifc vykazují velmi krátké indukční periody a vysoké rychlostní konstanty v rozmezí koncentrací 0,01 – 0,003 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice (průběh A-C), což je v souladu s krátkými dobami zasychání (T_2) vycházejících z mechanických zkoušek uvedených v kapitole 2.5 *Zkouška zasychání nátěrových filmů*. V případě systému s Co-2eh byly získány podobné hodnoty indukčních period a rychlostních konstant při použití koncentrací přibližně o jeden řád vyšší než u Fe sikativu. Viz průběhy A-C v **Tabulce 9**.

Dalším jevem, který můžeme z grafu (**Obrázek 11 I. a II.**) pozorovat je prodlužování indukční periody s klesající koncentrací sikativu. V případě Fe-diifc sikativu se indukční perioda prodlužuje mnohem pomaleji s klesající koncentrací sikativu, než je tomu v případě formulací Co-2eh. I ve formulaci s koncentrací 0,0003 hm. % (průběh F) není indukční doba příliš dlouhá,

na rozdíl od formulace s Co-2eh. U nižších koncentrací systémů Co-2eh/S471 (průběhy E a F) indukční periody dosahovaly více než 20 hodin. V grafech s logaritmickou křivkou (**Obrázek 11 III., IV.**) formulace Fe-diifc/S471 a Co-2eh/S471 znázorňují nejen vliv indukční periody na čase, ale také odchylku od linearity. Alkydové nátěry obsahující Fe-diifc jako sikativ mají odchylku od linearity větší než formulace s kobaltnatým sikativem. Tento jev zřejmě souvisí s odchylkou od kinetiky pseudoprvního řádu, která se projevuje při nižších koncentracích než v případě Co-2eh.

3.6 Měření barevnosti nátěrového filmu

Fe-diifc komplex je v pevné formě hnědý prášek a v roztoku podle koncentrace nabývá různých odstínů hnědé. Proto byla vyhodnocena barevnost zaschlých formulací Fe-diifc s pryskyřicí S471 a zároveň formulace Co-2eh/S471 pro porovnání. Byly použity stejné koncentrace sikativů jako pro výše zmíněné mechanické zkoušky, tedy podle kapitoly 2.4 *Příprava nátěrových hmot*. Měření byla prováděna v transmisním režimu na zaschlých povlacích aplikovaných na mikroskopická skla pravítkem se šířkou štěrbiny 200 μm . Všechny studované vzorky vykazovaly zbarvení do zeleno-žluté barvy, jak je patrné z **Tabulky 10**. Tmavší zbarvení nátěrů s Fe-diifc sikativem lze částečně kompenzovat použitím nižších koncentrací sikativu. Pro srovnatelné zbarvení by však bylo nutné použít asi šedesátkrát nižší koncentraci Fe-diifc než v případě Co-2eh sikativu, protože systém Fe-diifc/S471 při koncentraci 0,001 hm. % vykazuje srovnatelné zbarvení jako systém Co-2eh/S471 při koncentraci 0,06 hm. %. V případě takového snížení koncentrace Fe-diifc sikativu se prodlouží doba zasychání nátěrového filmu asi třikrát, proto sikativ Fe-diifc není příliš vhodný do světlých nátěrových povlaků.

Tabulka 10: *Hodnocení barevnosti nátěrů*

Sikativ	C [hm. %]	*L	*a	*b
Fe-diifc	0,01	96,2	-0,81	5,65
	0,006	97,5	-0,40	2,97
	0,003	98,0	-0,18	1,64
	0,001	99,1	-0,08	0,64
Co-2eh	0,1	99,0	-0,17	1,06
	0,06	98,9	-0,11	0,70
	0,03	99,7	-0,09	0,52
	0,01	99,7	-0,11	0,46

4. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byl připraven a charakterizován železitý komplex Fe-diifc, jako možná náhrada komerčně používaného kobaltnatého sikativu. U připraveného komplexu byla studována jeho sikativační aktivita v nátěrech rozpouštědlového typu s různou olejovou délkou a také ve vysokosušivých nátěrech. Na nátěrech těchto alkydových pryskyřic s Fe-diifc sikativem byla provedena řada mechanických zkoušek. Výsledné hodnoty byly vždy porovnávány s komerčně používaným kobaltnatým sikativem.

Testované nátěry s komplexem Fe-diifc zasychaly již při výrazně nižších koncentracích než v případě nátěrů s kobaltnatým sikativem. Většina studovaných nátěrů alkydových pryskyřic zasychala nejlépe v rozmezí koncentrací 0,003 až 0,006 hm. % kovu na sušinu alkydové pryskyřice. V případě rozpouštědlových alkydů bylo dosaženo vysoké sikativační aktivity již při koncentraci 0,003 hm. %. Relativní tvrdost nátěrů s Fe-diifc sikativem byla obecně nižší než u nátěrů s kobaltnatým sikativem, pravděpodobně z důvodu nižší dlouhodobé sikativační aktivity. Nižší relativní tvrdost nátěrů však neměla zásadní vliv na chemickou odolnost nátěrů. Určitým úskalím pro praktické využití nátěrů s Fe-diifc je zbarvení komplexu, které se projeví zejména při použití vyšších koncentrací. Při použití koncentrace 0,003 hm. % na sušinu alkydové pryskyřice však vykazuje dostatečnou sikativační aktivitu a výsledný nátěr je jen mírně zbarvený.

Při zasychání alkydové pryskyřice byly studovány chemické děje pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie. Nejvýraznější změny intenzity byly pozorovány při autooxidaci pojiva v absorpčních pásech při vlnočtu 3008 cm^{-1} a 1658 cm^{-1} odpovídající vibracím fragmentů C=C-H na řetězcích nenasycených mastných kyselin. Ve vytvrzené pryskyřici tyto absorpční pásy již zcela vymizely. Dále byla studována kinetika reakcí pomocí infračervené spektroskopie. Získaná data ukázala, že systém S471 s Fe-diifc sikativem dosahuje při stejné koncentraci jako kobaltnatý sikativ mnohem větších rychlostních konstant a kratších indukčních period. Tento trend odpovídá i výsledkům mechanických zkoušek.

Hlavní výhodou Fe-diifc komplexu je jeho snadná příprava ze snadno dostupných výchozích látek bez nutnosti izolace produktu. Pro praktické využití by byly vhodné nižší koncentrace (0,001 – 0,003 hm. %) z důvodu zbarvení.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **73**(4), 274-282 [cit. 2021-04-08]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2011.01.014
- [2] ELLIOTT, W. T. Alkyd Resins. *Surface Coatings* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, 1993, s. 76-109 [cit. 2021-04-08]. ISBN 978-94-010-4534-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-1220-8_5
- [3] JONES, Frank N. Alkyd resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2021-04-01]. ISBN 3527306730. DOI 10.1002/14356007.a01_409
- [4] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-7194-169-7.
- [5] LA NASA, Jacopo, Ilaria DEGANO, Francesca MODUGNO a Maria Perla COLOMBINI. Alkyd paints in art: Characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2013, **797**, 64-80 [cit. 2021-04-08]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2013.08.021
- [6] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymerý – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [7] MURILLO, Edwin A., Pedro P. VALLEJO a Betty L. LÓPEZ. Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2011, **120**(6), 3151-3158 [cit. 2021-04-08]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.33502
- [8] KALENDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.

- [9] SANCHETI, Sonam V., Rajeev K. JAIN, Sana JINDANI, Bishwajit GANGULY, Ganapati D. YADAV a Pushpito K. GHOSH. Synthesis of Unsaturated Drying Oils from Saturated Fatty Oils Derived from Renewable Feedstocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2020, **59**(19), 8911-8920 [cit. 2021-04-08]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.0c00605
- [10] ISLAM, Muhammad Remanul, Mohammad Dalour Hossen BEG a Saidatul Shima JAMARI. Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, **131**(18) [cit. 2021-04-08]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.40787
- [11] VANGORKUM, R a E BOUWMAN. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2005, **249**(17-18), 1709-1728 [cit. 2021-04-08]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2005.02.002
- [12] WICKS, Zeno W. Alkyd Resins. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2000 [cit. 2021-04-09]. ISBN 0471238961. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.01121125120914.a01.pub2
- [13] DUBRULLE, L., R. LEBEUF, L. THOMAS, M. FRESSANCOURT-COLLINET a V. NARDELLO-RATAJ. Catalytic activity of primary and secondary driers towards the oxidation and hydroperoxide decomposition steps for the chemical drying of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **104**, 141-151 [cit. 2021-04-08]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2016.12.018
- [14] DE BOER, Johannes W., Philana V. WESENHAGEN, Erica C. M. WENKER, Karin MAAIJEN, Franjo GOL, Hugh GIBBS a Ronald HAGE. The Quest for Cobalt-Free Alkyd Paint Driers. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2013, **2013**(21), 3581-3591 [cit. 2021-04-15]. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201300205
- [15] OYMAN, Z.O., W. MING a R. van der LINDE. Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2005, **54**(3), 198-204 [cit. 2021-04-15]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2005.06.004

- [16] VAN DE VOORT, F. R., A. A. ISMAIL, J. SEDMAN a G. EMO. Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 1994, **71**(3), 243-253 [cit. 2021-04-15]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02638049
- [17] SOUCEK, M.D., T. KHATTAB a J. WU. Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **73**(4), 435-454 [cit. 2021-04-0]. DOI:10.1016/j.porgcoat.2011.08.021.
- [18] HONZÍČEK, Jan. Curing of Air-Drying Paints: A Critical Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2019, **58**(28), 12485-12505 [cit. 2021-04-17]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.9b02567
- [19] DUBRULLE, L., R. LEBEUF, M. FRESSANCOURT-COLLINET a V. NARDELLO-RATAJ. Optimization of the vegetable oil composition in alkyd resins: A kinetic approach based on FAMES autoxidation. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, **112**, 288-294 [cit. 2021-04-19]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2017.06.021
- [20] PORTER, Ned A. a Dennis G. WUJEK. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids, an expanded mechanistic study. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1984, **106**(9), 2626-2629 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00321a022
- [21] PRATT, Derek A., Keri A. TALLMAN a Ned A. PORTER. Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2011, **44**(6), 458-467 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar200024c
- [22] WEXLER, Herman. Polymerization of Drying Oils. *Chemical Reviews* [online]. 1964, **64**(6), 591-611 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr60232a001
- [23] LAZZARI, Massimo a Oscar CHIANTORE. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1999, **65**(2), 303-313 [cit. 2021-04-19]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(99)00020-8

- [24] HAGE, Ronald, Johannes DE BOER a Karin MAAIJEN. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics* [online]. 2016, **4**(2) [cit. 2021-04-19]. ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics4020011
- [25] OAKLEY, Lindsay H., Francesca CASADIO, Kenneth R. SHULL a Linda J. BROADBELT. Examination of Mechanisms for Formation of Volatile Aldehydes from Oxidation of Oil-Based Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2017, **57**(1), 139-149 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.7b04168
- [26] GEZICI-KOÇ, Özlem, Charlotte A.A.M. THOMAS, Marc-Edouard B. MICHEL, et al. In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe- based catalysts as cobalt alternatives. *Materials Today Communications* [online]. 2016, **7**, 22-31 [cit. 2021-04-21]. ISSN 23524928. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2016.03.001
- [27] LIMA, Gilvan, Everton NUNES, Roberta DANTAS, Carlos DE SIMONE, Mario MENEGHETTI a Simoni MENEGHETTI. Catalytic Behaviors of Co^{II} and Mn^{II} Compounds Bearing α -Diimine Ligands for Oxidative Polymerization or Drying Oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2017 [cit. 2021-04-21]. ISSN 01035053. Dostupné z: doi:10.21577/0103-5053.20170155
- [28] STAVA, Vit, Milan ERBEN, David VESELY a Petr KALENDA. Properties of metallocene complexes during the oxidative crosslinking of air drying coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2007, **68**(5-6), 799-802 [cit. 2021-04-21]. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpcs.2006.11.019
- [29] HONZÍČEK, Jan a Jaromír VINKLÁREK. Chemical curing of alkyd resin catalyzed by benzoylferrocene: Performance, kinetics, and thickness effects. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2018, **135**(16) [cit. 2021-04-21]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.46184
- [30] PIRŠ, Barbara, Bogdan ZNOJ, Saša SKALE, Jožefa ZABRET, Jerneja GODNJAVEC a Peter VENTURINI. Iron as an alternative drier for curing of high-solid alkyd coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2015, **12**(6), 965-974 [cit. 2021-04-21]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-015-9724-x

- [31] HONZÍČEK, Jan, Tatiana FEDOROVA, Jaromír VINKLÁREK, Tomáš MIKYSEK a Ivana CÍSAŘOVÁ. Modified Ferrocenes as Primary Driers for Formulations of Alkyd Paints. *Coatings* [online]. 2020, **10**(9) [cit. 2021-04-21]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings10090873
- [32] HONZÍČEK, Jan, Eliška MATUŠKOVÁ, Štěpán VONEŠ a Jaromír VINKLÁREK. Helmet Phthalocyaninato Iron Complex as a Primary Drier for Alkyd Paints. *Materials* [online]. 2021, **14**(5) [cit. 2021-04-21]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14051220
- [33] BROWN, Elizabeth S., Jerome R. ROBINSON, Aaron M. MCCOY a Robert W. MCGAFF. Efficient catalytic cycloalkane oxidation employing a “helmet” phthalocyaninato iron(iii) complex. *Dalton Transactions* [online]. 2011, **40**(22) [cit. 2021-04-23]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c1dt10147a
- [34] SKOBELEV, Igor Y., Evgeny V. KUDRIK, Olga V. ZALOMAEVA, Florian ALBRIEUX, Pavel AFANASIEV, Oxana A. KHOLDEEVA a Alexander B. SOROKIN. Efficient epoxidation of olefins by H₂O₂ catalyzed by iron “helmet” phthalocyanines. *Chemical Communications* [online]. 2013, **49**(49) [cit. 2021-04-23]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/c3cc42301h
- [35] NEVE, Rachel L., Matthew C. EIDENSCHINK, Ilia A. GUZEI, Brian M. PETERSON, Gary M. VANG a Robert W. MCGAFF. Homogeneous Catalytic Oxidation of Unactivated Primary and Secondary Alcohols Employing a Versatile “Helmet” Phthalocyaninato Iron Complex Catalyst Without Added Organic Solvent. *ChemistrySelect* [online]. 2016, **1**(16), 5182-5186 [cit. 2021-04-23]. ISSN 23656549. Dostupné z: doi:10.1002/slct.201601331
- [36] DUBRULLE, L., R. LEBEUF a V. NARDELLO-RATAJ. Oxidative drying properties of a helmet pentadentate phthalocyanine-derived iron(III) complex. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2019, **131**, 364-370 [cit. 2021-04-23]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2019.03.007
- [37] ASTM D5895-03. *Standard Test Methods for Evaluating Drying or Curing During Film Formation of Organic Coatings Using Mechanical Recorders*. West Conshohocken: ASTM International, 2008, 4 s. Třídící znak D5895-03.

- [38] ČSN EN ISO 1522:2006. *Nátěrové hmoty – Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Česká republika: Český normalizační institut, 2006, 15 s. Třídící znak 1522:2006.
- [39] ASTM D4752-10. *Standard Practice for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub*. West Conshohocken: ASTM International, 2015, 8 s. Třídící znak D4752-10.
- [40] ČSN EN ISO 2808. *Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru*. Česká republika: Český normalizační institut, 2007, 38 s. Třídící znak 67 3061.
- [41] DE ALMEIDA, Tiago H., Diego H. DE ALMEIDA, Débora GONÇALVES a Francisco A.R. LAHR. Color variations in CIELAB coordinates for softwoods and hardwoods under the influence of artificial and natural weathering. *Journal of Building Engineering* [online]. 2021, **35** [cit. 2021-6-15]. ISSN 23527102. Dostupné z: doi:10.1016/j.jobbe.2020.101965
- [42] ELLIS, G., M. CLAYBOURN a S.E. RICHARDS. The application of fourier transform raman spectroscopy to the study of paint systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* [online]. 1990, **46**(2), 227-241 [cit. 2021-04-23]. ISSN 05848539. Dostupné z: doi:10.1016/0584-8539(90)80092-D
- [43] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; JWS: Chichester, West Sussex, UK, 2001.
- [44] KIELER, Heidi M., Matthew J. BIERMAN, Ilia A. GUZEI, Peter J. LISKA a Robert W. MCGAFF. Racemic iron(III) and cobalt(III) complexes containing a new pentadentate “helmet” phthalocyaninato ligand. *Chemical Communications* [online]. 2006, (31), 3326-3328 [cit. 2021-5-4]. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/B606537F
- [45] CHARAMZOVÁ, Iva, Jaromír VINKLÁREK a Jan HONZÍČEK. Effect of primary driers on oxidative drying of high-solid alkyd binder: Investigation of thickness effects by mechanical tests and infrared spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2018, **125**, 177-185 [cit. 2021-6-9]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2018.09.001

PŘÍLOHA

Nátěr	C [hm. %]	Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
S471/Fe-diifc	0,01	Z3	B1	C4	P1
	0,006	Z2	B1	C4	P1
	0,003	Z2	B1	C3	P1
	0,001	Z1	B1	C3	P1
S471/Co-2eh	0,1	Z2	B1	C1	P1
	0,06	Z1	B1	C1	P1
	0,03	Z1	B1	C2	P1
	0,01	Z1	B1	C2	P1
S622/Fe-diifc	0,01	Z3	B1	C1	P2
	0,006	Z2	B1	C1	P2
	0,003	Z2	B1	C2	P2
	0,001	Z1	B1	C1	P2
S622/Co-2eh	0,1	Z2	B1	C2	P2
	0,06	Z2	B1	C3	P2
	0,03	Z1	B1	C3	P3
	0,01	Z1	B1	C2	P2
FP07/Fe-diifc	0,01	Z3	B1	C2	P2
	0,006	Z2	B1	C4	P2
	0,003	Z1	B1	C4	P2
FP07/Co-2eh	0,1	Z2	B1	C3	P2
	0,06	Z2	B1	C3	P2
	0,03	Z1	B1	C2	P3
	0,01	Z1	B1	C2	P3
TI870/Fe-diifc	0,01	Z3	B1	C4	P1
	0,006	Z2	B1	C3	P1
	0,003	Z1	B1	C3	P1
TI870/Co-2eh	0,1	Z2	B1	C3	P1
	0,06	Z1	B1	C2	P1
	0,03	Z1	B1	C2	P1
	0,01	Z1	B1	C2	P1