

NOVÉ SMĚRY V UV STABILIZACI OCHRANNÝCH POVLAKŮ A SUBSTRÁTŮ

JIŘÍ HORÁLEK^a, MARTIN SCHOVANEC^b,
LUBOMÍR KUBÁČ^c a JIŘÍ AKRMAN^c

^a SYNPO, a. s., S. K. Neumanna 1316, 530 02 Pardubice,

^b Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav polymerních materiálů, náměstí Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, ^c VÚOS, a. s., Rybitví 296, 532 18 Pardubice 20

Jiri.Horalek@SYNPO.CZ

Došlo 18.5.06, přijato 27.9.06.

Klíčová slova: UV stabilizátory, polymerizovatelné UV absorbéry, benzotriazoly, reakční kinetika, ochranné povlaky, optické vlastnosti

Úvod

Ultrafialová složka sluneční radiace je jedním z nejrizikovějších faktorů životního prostředí, neboť poškozují látky přírodního i syntetického původu. Absorpci světelné energie dochází u ochranných povlaků k hluboké fotooxidační destrukci, což se projeví zejména zhoršením mechanicko-fyzikálních vlastností polymerů spolu s degradací podkladového materiálu^{1–4}. Orientace na výzkum systémů chránících ochranné nátěry i podklady před škodlivým účinkem slunečního záření se v současné době jeví jako vysoce aktuální.

Součástí moderních nátěrových hmot bývají i UV absorbéry, které absorbují UV záření a přeměňují je v neškodné záření o nižší hladině energie. Pro čiré a bezbarvé materiály se převážně používají organické absorbéry, které absorbují záření v oblasti vlnových délek 290 až 400 nm. Jejich funkce spočívá v dočasné tautomerní změně, event. ve vyzáření přebytku energie ve formě tepla či viditelného záření. Stabilizační účinek je založen na různých mechanismech působení, jako jsou likvidace volných radikálů, zhášení excitovaných stavů molekul, rozklad hydroperoxidů apod.^{5–6} V praxi se osvědčily zejména deriváty benzofenonu, s výhodou *o*-hydroxybenzofenony s různými substituenty, benzotriazoly, 2-hydroxyfenylobenzotriazoly či stéricky bráněné aminové stabilizátory (HALS)^{7–22}. Stabilizace polymerů se provádí převážně fyzikálním přimícháním UV stabilizátoru jako aditiva k základnímu polymeru. Nízkomolekulární světelné stabilizátory nejsou ve filmotvorném polymeru pevně poutány, samovolně migrují na povrch lakového filmu a jsou z polymerní matrice snadno extrahovatelné. Jejich obsah

se postupem času snižuje prakticky až na třetinu původní koncentrace, čímž klesá ochranný účinek a v konečné fázi dochází až ke ztrátě funkčnosti celého nátěru. Bylo navrženo vázat světelné stabilizátory na hlavní polymerní řetězec. Studovány a syntetizovány jsou nové chemické sloučeniny schopné chemického zakotvení ve struktuře polymerů^{23–30}. Perspektivním UV stabilizátorem se v této oblasti ukazuje radikálově polymerizovatelný benzotriazolový typ UV stabilizátoru ve formě esteru kyseliny methakrylové³¹.

Struktura molekuly UV stabilizátoru může ovlivnit jak průběh syntézy pryskyřice, tak i reakční mechanismus jejího vytvrzování. Ochota polymerizovatelných UV stabilizátorů ke kopolymeraci není doposud zcela uspokojivě prostudována^{32–34}.

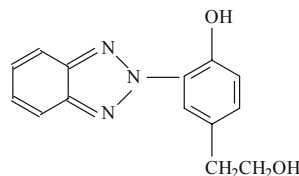
Ověření vlivu reaktivních UV stabilizátorů benzotriazolového typu na průběh vytvrzování základních typů reaktivních syntetických pryskyřic a na základní lakařské vlastnosti transparentních nátěrových hmot s chemicky vázaným UV stabilizátorem v polymerním řetězci jsou předmětem této studie.

Experimentální část

Základní formy reaktivních UV stabilizátorů benzotriazolového typu

Výchozí formou reaktivního UV stabilizátoru benzotriazolového typu je alkohol, 2-(2-*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(2-hydroxyethyl)fenol. Jeho strukturální vzorec je uveden na obr. 1.

Od benzotriazolového alkoholu byly odvozeny další tři reaktivní formy. První z nich byla připravena esterifikací benzotriazolového alkoholu kyselinou methakrylovou (ester má CAS [96478-09-0], relativní molekulovou hmotnost 323,35, bod tání 96–98 °C), druhá esterifikací téhož alkoholu kyselinou linolenovou (ester má relativní molekulovou hmotnost 449,7, bod tání 45–47 °C, číslo kyselosti 2,72 mg KOH/g), a třetí adicí téhož alkoholu na anhydrid kyseliny jantarové (ester má relativní molekulovou hmotnost 339,35, bod tání 116–118 °C, číslo kyselosti 165,3 mg KOH/g).



Obr. 1. 2-(2-*H*-benzotriazol-2-yl)-4-(2-hydroxyethyl)fenol; CAS [96549-95-0], relativní molekulová hmotnost 255,28, bod tání 125–126 °C

Použité filmotvorné látky

Standardní akrylátové disperze byly připraveny emulzní polymerizací s využitím povrchově aktivních látek řady Disponil FES, resp. Disponil A (Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, SRN), a oxidačně-redukčního iniciačního systému složeného z peroxidisíranu amonného a disiřičitanu sodného $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Sigma-Aldrich, USA].

Standardní roztokové akrylátové pryskyřice byly připraveny radikálovou polymerizací s použitím iniciátoru VAZO 67 [2,2'-azobis(2-methylbutyronitril), DuPont, USA].

Byly použity tyto standardní syntetické pryskyřice: epoxidová pryskyřice CHS EPOXY 520 (epoxidová ekvivalentová hmotnost 185 g/ekvivalent, Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., Ústí nad Labem), alkydová pryskyřice BALKYD L-701 (číslo kyselosti 9,8 mg KOH/g, viskozita 7 Pa s, sušina 97 hm.%, Barvy a laky Hostivař, a.s., Praha), nenasyčená polyesterová pryskyřice VEROPAL 141 (sušina 64,3 hm.%, číslo kyselosti 16,11 mg KOH/g, číslo hydroxylové 22,83 mg KOH/g, SYNPO, a.s., Pardubice).

Použité chemikálie

DESMODUR N 3600 (100% isokyanurátový triisokyanát, obsah NCO skupin 22,74 hm.%, viskozita 1200 mPa s, BAYER AG, SRN), Nuodex Combi HS (směsné sikačivační činidlo, obsah kovů 10,2 hm.%, sušina 60–66 hm.%, Condea Servo BV, Holandsko), AKRYL-METAL – plnič LV PL 310 (2K-PUR) bílý, tužidlo LV BU 15 P (SYNPO, a.s., Pardubice), Solvent Violet 11 (Violet ER, C.I. 61 100, Epochem Co. Ltd., Čína), dibutylcindiacetát, diethylenetriamin, 2-butanonperoxid, 2-ethylhexanoát kobaltnatý, aceton, toluen (Sigma-Aldrich, USA).

Měření FTIR spekter

FTIR spektra byla měřena na FTIR spektrometru Impact 400d (NICOLET, USA).

Hodnocení extrahovatelnosti UV stabilizátoru

Filmy síťovatelných akrylátových disperzí obsahující 0, resp. 7,5 hm.% chemicky vázaného methakrylátového typu UV stabilizátoru, vztaženo na sušinu, byly po zesítnění (30 minut při 130 °C) podrobeny extrakci acetonem v Soxhletově extraktoru při bodu varu po dobu 6 h. Test extrahovatelnosti byl proveden kapalinovou chromatografií v systému obrácených fází na kapalinovém chromatografu Waters. (Podmínky: kolona NovaPak s gradientovou elucí methanol – tetrahydrofuran – voda, UV detekce při 296 nm).

Hodnocení účinnosti UV stabilizovaných ochranných povlaků změnou barevného odstínu

Na standardní ocelové plechy byl nejprve nanesen bílý polyuretanový film. Střední vrstvu tvořil akrylátový lak s obsahem 0,5 hm.% světlocitlivého barviva SOLVENT VIOLET 11. Krycí film tvořil polymer s chemicky zabudovaným UV stabilizátorem. Srovnávací vzorky byly opatřeny krycí nestabilizovanou lakovou vrstvou. Tloušťka krycí vrstvy se pohybovala kolem 80–120 μm .

Hodnocení odolnosti lakových filmů a emailů proti UV záření urychlenou povětrnostní zkouškou a zkouškou na venkovní povětrnosti

Zkušební nátěry a volné filmy byly připraveny dle ČSN 67 3049, ČSN 67 3050 a ČSN 64 9001. Stanovení lesku nátěru a hodnocení barevného odstínu bylo provedeno v souladu s ČSN 67 3063 ISO 2813 a ČSN 67 3067. Parametry lakových filmů byly hodnoceny pomocí trichromatického kolorimetru Color-Gloss, model 4411 (BYK/Gardner GmbH, SRN). Urychlená povětrnostní zkouška byla prováděna dle ASTM D 4587-91. Expozice filmů UV zářením byla prováděna na zařízení QUV solar/eye Weathering Tester (Q-Panel lab products, Inc., USA).

Výsledky a diskuse

Vliv UV stabilizátoru na reakční mechanismus a reaktivitu syntetických pryskyřic

Ke sledování kinetik reakcí vytvrzování syntetických pryskyřic byly použity absorbance absorpčních pásů reaktivních funkčních skupin systému (A), které byly vztaženy k absorbanci zvoleného absorpčního pásu vnitřního standardu (A^{ST}). Časová konverze (v %) reaktivních funkčních skupin v průběhu síťující reakce byla počítána podle obecného vztahu (I):

$$K = \{[(A/A^{\text{ST}})_0 - (A/A^{\text{ST}})_t] / (A/A^{\text{ST}})_0\} \cdot 100 \quad (I)$$

ve kterém $(A/A^{\text{ST}})_0$ je relativní absorbance absorpčního pásu reaktivních funkčních skupin na počátku reakce v čase $t=0$, $(A/A^{\text{ST}})_t$ je relativní absorbance téhož absorpčního pásu ve zvoleném časovém intervalu t od začátku reakce a K je časová konverze reaktivních funkčních skupin. Absorpční pásy, zvolené ke sledování kinetik vytvrzování epoxidových, akrylurethanových, alkydových, a nenasyčených polyesterových pryskyřic^{35,36}, jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Absorpční pásy reaktivních funkčních skupin v infračervené oblasti spektra

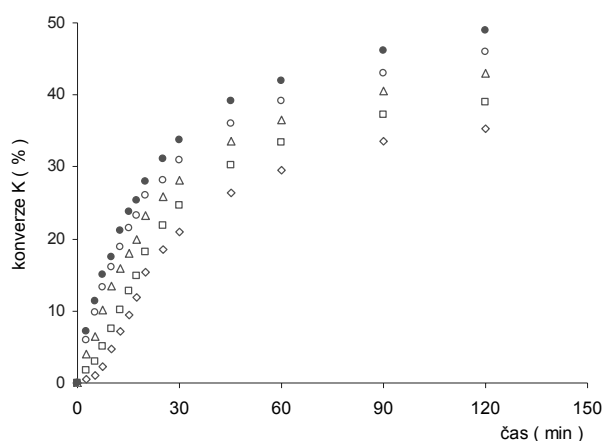
Kinetika pro	Funkční skupina	Vlnočet absorpčního pásu [cm^{-1}]	Typ vibrace
akrylurethany	N=C=O (isokyanát)	2240	valenční vibrace
	aromatická vazba jádra styrenu ^a	700	mimorovinná deformační vibrace
epoxidy	epoxidová skupina	918	skeletální vibrace
	aromatická vazba bisfenolu A ^a	820	mimorovinná deformační vibrace
polyestery	-CH=CH ₂ styrenu	910	mimorovinná deformační vibrace
	aromatická vazba jádra styrenu ^a	700	mimorovinná deformační vibrace
alkydy	vazby H-C=C-H v esterech kyseliny olejové	3080	valenční vibrace vazby vodíku na C=C uhlicích
	aromatická vazba jádra ftalátu ^a	760	mimorovinná deformační vibrace

^a Absorpční pás použitý jako vnitřní standard

Kinetika vytvrzování UV-stabilizované epoxidové pryskyřice

UV-stabilizovaná epoxidová pryskyřice byla připravena adicí kyselé formy UV stabilizátoru na epoxidovou pryskyřici CHS EPOXY 520. K vytvrzování bylo použito polyaminové tvrdidlo diethylentriamin. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Časový průběh konverze epoxidových skupin je uveden na obr. 2.

Z průběhu konverzních křivek vytvrzování epoxidové pryskyřice je zřejmý pozitivní vliv přítomnosti UV stabilizátoru. S rostoucí koncentrací roste i konverze epoxidových skupin, což je způsobeno katalytickým efektem kyselých vodíků fenolických OH skupin na otevírání ethylenoxidového kruhu. Ovlivnění vlastností UV-stabilizované

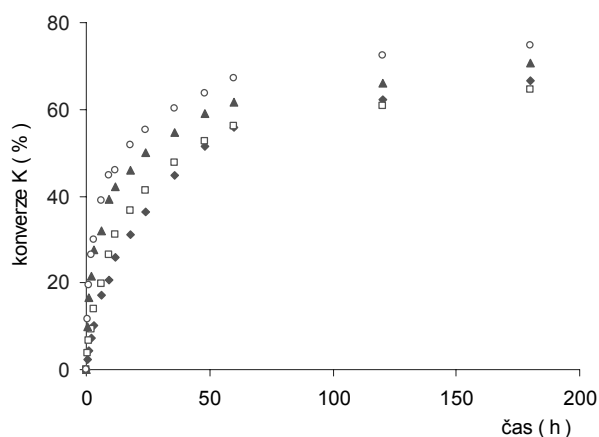


Obr. 2. Časová konverze epoxidových skupin při vytvrzování UV-stabilizované epoxidové pryskyřice dianového typu; (%UV – obsah UV stabilizátoru v hm.%); \diamond 0% UV, \square 1% UV, Δ 2% UV, \circ 3% UV, \bullet 4% UV

epoxidové pryskyřice, zejména zvýšení hustoty polymerní sítě, lze dále dosáhnout např. použitím UV stabilizátoru na bázi benzotriazolového alkoholu a maleinanhydridu.

Kinetika vytvrzování hydroxyfunkčních akrylátových pryskyřic jako prekurzorů polyuretanových sítí

Na obr. 3 je uveden průběh časové konverze isokyanátových funkčních skupin v procesu vytvrzování UV-stabilizovaných hydroxyfunkčních akrylátových polymerů. Ke stabilizaci byl použit polymerizovatelný methakryláto-



Obr. 3. Časová konverze isokyanátových funkčních skupin v procesu vytvrzování hydroxyfunkčních akrylátových polymerů; hydroxyfunkční akrylátový polymer: 2,6 % OH skupin, číslo hydroxylové 86,2 mg KOH/g, číslo kyselosti 15,6 mg KOH/g. Tužidlo DESMODUR N 3600, katalýza 250 ppm Sn⁴⁺, vztaženo na celý systém (%KA, %UV – obsah kyseliny akrylové a UV stabilizátoru v hm.%); \blacklozenge 0% KA ~ 2% UV, \square 0% KA ~ 0% UV, \blacktriangle 0,5% KA ~ 2% UV, \diamond 0,5% KA ~ 0% UV

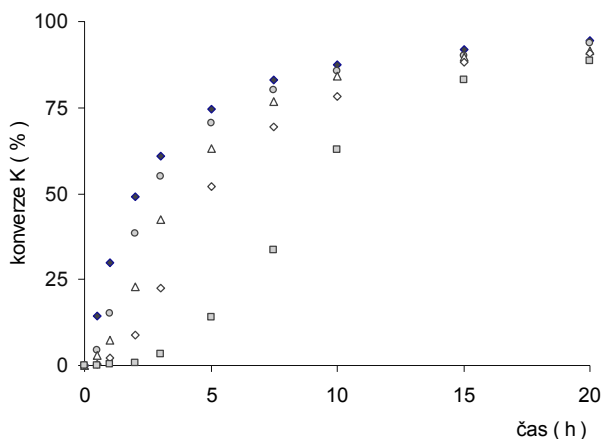
vý UV stabilizátor, který byl do struktury polymerního řetězce chemicky zabudován již v průběhu vlastní syntézy. Pryskyřice byla síťována polyisokyanátem za katalýzy dibutylcindiacetátu. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Hydroxyfunkční akrylátový polymer obsahoval 2,6 % OH skupin, číslo hydroxylové 86,2 mg KOH/g, číslo kyselosti 15,6 mg KOH/g. Tužidlem byl DESMODUR N 3600, za katalýzy 250 ppm Sn^{4+} , vztaženo na celý systém.

Z kinetických studií vyplývá, že bez přítomnosti kyseliny akrylové (KA) jako interního katalyzátoru je reaktivita polymeru s UV stabilizátorem nepatrně ovlivněna pouze v první fázi síťující reakce, kdy lze pozorovat poněkud nižší konverzi NCO skupin (srov. křivky KA = 0 % ~ UV = 2 % a KA = 0 % ~ UV = 0 %). V postgelačním stadiu, kdy je síťující reakce řízena pouze difúzí, je reaktivita polymeru s UV stabilizátorem a bez něj prakticky srovnatelná. Za přítomnosti obou typů katalyzátorů (externí Sn^{4+} , interní KA) je konverze NCO skupin v případě polymeru s UV stabilizátorem nižší o cca 5–6 % v celém sledovaném časovém rozmezí (srov. křivky KA = 0,5 % ~ UV = 2 % a KA = 0,5 % ~ UV = 0 %).

UV stabilizátor, chemicky zabudovaný do struktury polymeru, reaktivitu systému výrazně neovlivňuje. Tu lze standardně upravit koncentrační hladinou a poměrem obou typů katalyzátorů.

Kinetika oxypolymerace alkydových pryskyřic

K ověření vlivu struktury UV stabilizátoru na průběh oxypolymerační reakce alkydových pryskyřic byl použit UV stabilizátor ve formě esteru kyseliny linolenové. Ten byl nejprve rozpuštěn v toluenu a poté dávkován v předem zvolených hmotnostních poměrech k nosné alkydové pryskyřici. Sušina celého systému byla nastavena na 80 hm.%. Pro urychlení oxypolymerační reakce byl použit směsný sikativ Nuodex Combi HS v množství 4 hm.%, vztaženo



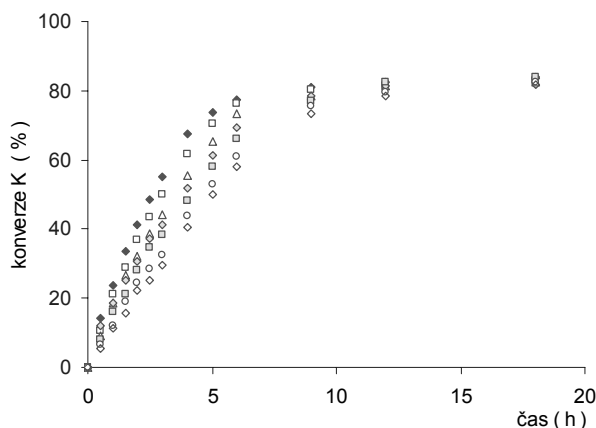
Obr. 4. Časová konverze dvojných vazeb v průběhu oxypolymerační reakce UV-stabilizované alkydové pryskyřice; Sikativ Nuodex Combi HS, koncentrace 4 hm.%, vztaženo na celý systém; ● 0% UV, ● 2,5% UV, Δ 5% UV, ◇ 7,5% UV, ■ 10% UV

na celý systém. Kinetika byla měřena za přístupu vzduchu ve formě filmu na KBr. Úbytek C=C vazeb v průběhu oxypolymerace UV-stabilizované alkydové pryskyřice je znázorněn na obr. 4.

Z naměřených konverzních křivek je jednoznačně zřejmý inhibiční účinek fenolické OH skupiny na průběh oxypolymerační reakce. Po 20 hodinách je však konverze C=C vazeb UV-stabilizované pryskyřice zcela shodná s konverzí C=C vazeb pryskyřice bez použití UV stabilizátoru. Pro praktické použití se však nepředpokládá použití koncentračních hladin UV stabilizátoru vyšších než 5 hm.%, vztaženo na sušinu. Lze tedy předpokládat, že formulace s vhodně zvoleným množstvím stabilizátoru do jisté míry pozitivně ovlivní životnost (pot-life) vlastního nátěrového systému.

Kinetika vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Důležitou skupinu syntetických pryskyřic tvoří nenasycené polyesterové pryskyřice, zejména pak ty, které mají aplikační zaměření na tzv. gel-coaty nebo top-coaty. K hodnocení reakčního mechanismu byla použita UV-stabilizovaná nenasycená polyesterová pryskyřice polykondenzačního typu. Ke stabilizaci byl použit methakrylátový typ stabilizátoru, který byl k pryskyřici dávkován ve formě roztoků ve styrenu v předem zvolených hmotnostních poměrech. Sušina finálního systému byla upravena styrenem na 50 hm.%. Kinetika vytvrzování byla pro zjednodušení měřena ve formě filmu mezi destičkami, čímž bylo zamezeno odpařování styrenu jako reaktivního rozpouštědla na straně jedné a ovlivnění reakčního mechanismu vzdušnou inhibicí na straně druhé. Průběh konverzní křivky je uveden na obr. 5.



Obr. 5. Časový průběh konverze styrenových C=C vazeb v procesu vytvrzování nenasycené polyesterové pryskyřice VEROPAL 141; iniciační systém: 0,25 hm.% 2-ethylhexanoát kobaltnatý (4% roztok v toluenu), 1,25 hm.% 2-butanonperoxidu (45% roztok v dibutylftalátu, 9,2% aktivního kyslíku); ● 0% UV, □ 1% UV, Δ 2% UV, ◆ 3% UV, ■ 4% UV, ○ 5% UV, ◇ 6% UV

Z naměřených konverzních křivek a jejich porovnání vyplývají prakticky shodné závěry jako pro případ pryskyřice alkydové. Fenolický hydroxyl UV stabilizátoru má výrazný retardující vliv na reaktivitu sledovaných dvojných vazeb systému, zde vazeb styrenových. Současně lze pozorovat i negativní vliv na reaktivitu C=C vazeb, vyjádřenou jako směrnice konverzní křivky. Je zřejmé, že nenasycené polyesterové pryskyřice jsou velice citlivé již na nízké koncentrační hladiny použitého UV stabilizátoru.

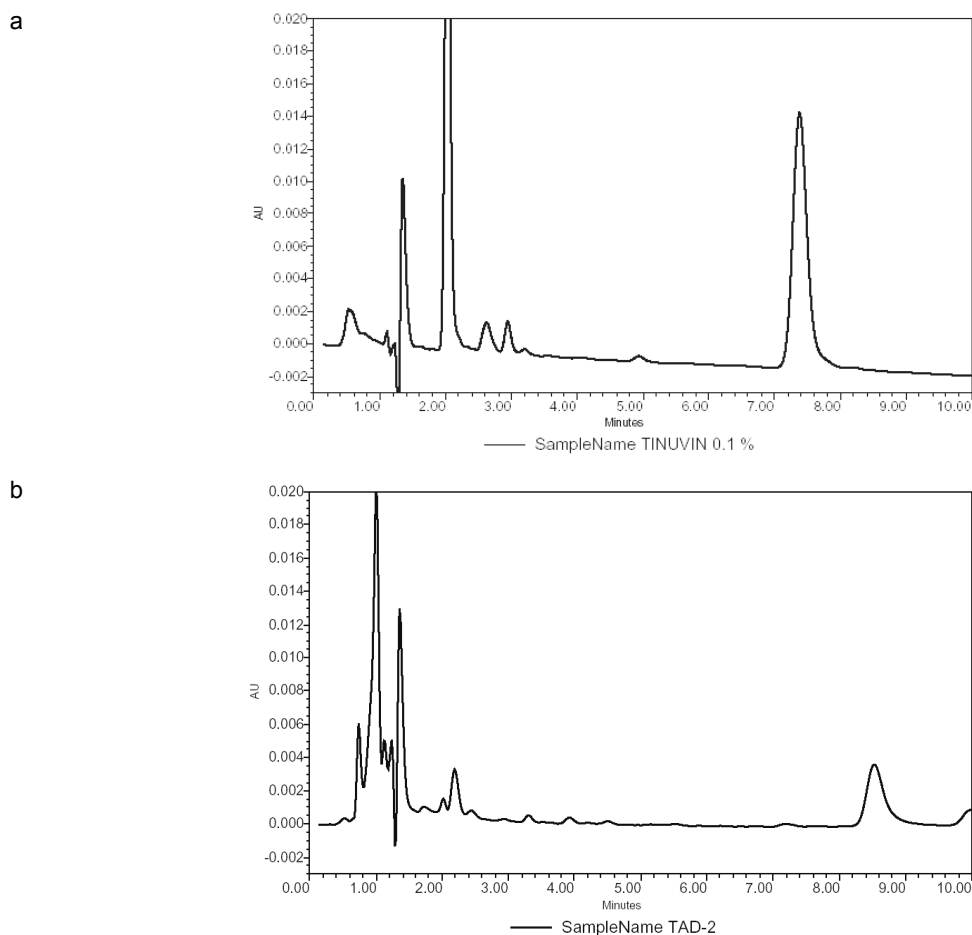
Stupeň chemického zabudování UV stabilizátoru do struktury polymerního řetězce

Stupeň extrahovatelnosti chemicky zabudovaného polymerizovatelného UV stabilizátoru byl testován na vzorcích samosíťovatelných akrylátových disperzí na bázi styren, butylakrylát, butoxymethylmethakrylamid, kyselina akrylová, UV stabilizátor. Na obrázcích 6a, resp. 6b je

uveden chromatogram odpovídající 0,1% hmotnostní koncentraci samotného UV stabilizátoru, resp. chromatogram extraktu ze vzorku polymeru se 7,5 hm.% chemicky zabudovaného UV stabilizátoru. Z porovnání chromatogramů je zřejmé, že polymerizovatelný UV stabilizátor je ve struktuře pryskyřice v procesu její syntézy zcela chemicky vázán a nepodléhá extrakci (mez detekce 0,005 %).

Optické vlastnosti UV-stabilizovaných ochranných povlaků

Vedle míry, do jaké UV stabilizátor ovlivňuje reakční mechanismus, a stupně jeho chemického zabudování do polymerního řetězce, je důležitá i jeho stabilizační účinnost. Tu lze vyjádřit např. jako minimální množství postačující k ochraně vlastní filmotvorné látky substrátu (a chráněného podkladu) v jednotkách hmotnost/plocha. Určení stabilizační účinnosti bylo provedeno hodnocením rozdílu změny barevného odstínu UV-stabilizovaného a nestabilizovaného lakového filmu urychlenou povětr-



Obr. 6. a) Chromatogram vzorku UV stabilizátoru Tinuvin R 796; koncentrace 0,1 hm.%. b) Chromatogram extraktu ze vzorku akrylátové disperze; koncentrace 7,5 hm.% UV stabilizátoru v polymeru

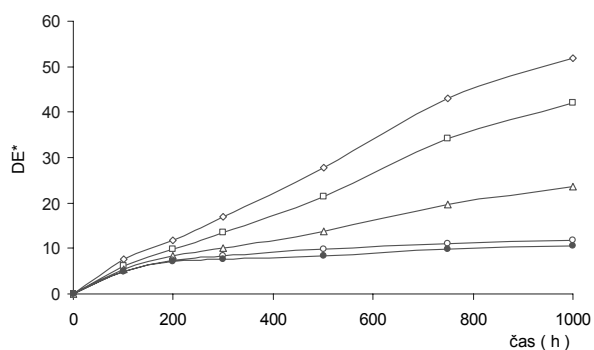
nostní zkouškou expozicí UV zářením v QUV panelu. Nátěrový systém obsahoval v základní lakové vrstvě světlocitlivé trifenylmethanové barvivo Solvent Violet 11, horní laková vrstva obsahovala chemicky zabudovaný UV absorbér o různé hmotnostní koncentraci. Pro srovnání byl současně formulován nátěrový systém s nestabilizovanou horní lakovou vrstvou. Hodnocena byla časová změna barevného odstínu, jejíž mírou je tzv. barevná odchylka DE^* , definovaná v koloristice jako vzdálenost dvou bodů v prostorových souřadnicích.

Z časového průběhu změny barevného odstínu na obr. 7 je zřejmé, že během expozice UV zářením došlo postupně k výrazné destrukci organického barviva u standardu bez UV stabilizátoru. S rostoucí koncentrací UV stabilizátoru pak dochází k postupnému poklesu změny barevného odstínu. Měření ukázala, že koncentrace 2 hm.% chemicky zabudovaného UV stabilizátoru v ochranném nátěru je při tloušťce ochranné vrstvy v rozmezí 80 až 120 μm zcela postačující. Střední hodnota uvedeného rozmezí reprezentuje typický nános ochranného filmu cca 160 g m^{-2} , čemuž odpovídá koncentrace UV stabilizátoru 3,2 g m^{-2} . Vyšší koncentrace UV stabilizátoru se již dalším ochranným účinkem výrazně neprojeví.

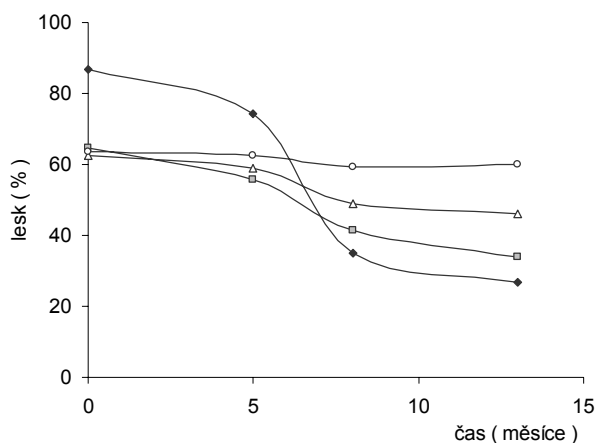
Měřítkem odolnosti ochranného nátěru proti UV záření je i ztráta lesku. K hodnocení tohoto parametru byly použity lakové filmy UV-stabilizované a nestabilizované lakařské akrylátové disperze. Hodnocení bylo provedeno na venkovní povětrnosti.

Časová závislost odolnosti ochranných nátěrů proti UV záření, vyjádřeno jako ztráta lesku lakového filmu, je uvedena na obr. 8.

Z hodnocení odolnosti laků na bázi UV-stabilizované akrylátové disperze na venkovní povětrnosti vyplývá, že chemicky zabudovaný UV stabilizátor snižuje počáteční lesk laku o cca 20 až 30 % (parametr lesk při hodnotě 0). U vzorku laku bez UV stabilizátoru dochází k výraznější ztrátě lesku ve srovnání se vzorky laků s UV stabilizátorem a to počínaje 8. měsícem expozice. Po 13 měsících



Obr. 7. Časový průběh změny barevného odstínu; DE^* – odchylka od barevného odstínu bez UV expozice; ◆ 0% UV, □ 0,5% UV, △ 1% UV, ○ 2% UV, ● 4% UV



Obr. 8. Ztráta lesku UV-stabilizovaného laku působením venkovní povětrnosti; ◆ 0% UV, □ 0,5% UV, △ 1% UV, ○ 2% UV

pak činí hodnota rozdílu téměř 30 %. Další expozicí zůstává hodnota lesku laku s obsahem UV stabilizátoru 2 hm.% téměř beze změny.

Závěr

Byl navržen a experimentálně ověřen nový způsob ochrany filmotvorných látek proti negativním vlivům UV záření.

UV stabilizátor je ve struktuře polymerního řetězce chemicky vázán kovalentní vazbou buď v procesu syntézy nebo při vytvrzování pryskyřice radikálovým mechanismem, kdy se do polymerní sítě zabudovává ve formě reaktivního aditiva. Z polymerní matrice je neextrahovatelný.

U termoplastických polymerů nečiní chemické zabudování stabilizátoru do struktury polymerního řetězce v průběhu syntézy vážnější problémy. Reaktivitu systému lze regulovat a optimalizovat pomocí teploty, koncentrace iniciátoru, použitím katalyzátoru apod. U termosetických systémů je třeba mít na zřeteli ovlivnění reakčního mechanismu fenolickou skupinou, která je obsažena ve struktuře molekuly UV stabilizátoru.

Laky na bázi UV-stabilizovaných polymerů sice vykazují nižší počáteční hodnoty optických lakových vlastností, zejména lesku, avšak vystaveny UV záření podléhají samy výrazně méně degradačním procesům. UV stabilizátor zabudovaný do struktury polymerního řetězce rovněž chrání použitý substrát před působením UV záření a zpomaluje, popř. zabraňuje jeho degradaci. Koncentrace UV stabilizátoru v ochranné vrstvě kolem 3 g m^{-2} je zcela postačující. Životnost ochranných povlaků a jimi ošetřených substrátů jak přírodního, tak i syntetického původu je tak výrazně prodloužena.

Řešení uvedeného projektu je podporováno grantem Ministerstva průmyslu a obchodu číslo FT-TA/035.

LITERATURA

- Koller L. R.: *Ultraviolet Radiation*. 2. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1965.
- Usilton J. J., Patel A. R., v knize: *Stabilization and Degradation of Polymers* (Allara D., Hawkins W., ed.), str. 116–132. American Chemical Society, Washington 1978.
- Scott G. (ed.): *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2. vyd. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003.
- Hamid S. H., Amin M. B., Maadhah A. G. (ed.): *Handbook of Polymer Degradation*. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
- Gerlock J. L., Tang W., Dearth M. A., Korniski T. J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 48, 111 (1995).
- Pickett J. E., v knize: *Handbook of Polymer Degradation* (Hamid S. H., Amin M. B., Maadhah A. G., ed.), str. 163–190. Marcel Dekker, New York 1992.
- Dexter M., v knize: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. vyd. (Kirk, R. E., Othmer, D. F., ed.), sv. 23, str. 615–627. J. Wiley & Sons, New York 1983.
- Wypych G. (ed.): *Handbook of Material Weathering*. 2. vyd. Chem. Trade Publishing, Toronto 1995.
- Gächter R., Müller H., v knize: *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. 3. vyd. (Klemchuk P. P., Gächter R., Andreas H., Müller H., ed.), str. 176–192. J. Wiley & Sons, New York 1990.
- Calbo L. J. (ed.): *Handbook of Coatings Additives*. Marcel Dekker, New York 1987.
- Gugumus F., v knize: *Plastics Additive Handbook*. 5. vyd., (Zweifel H., ed.). Hanser Publisher, München 2001.
- Sassi T. P. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 537 670 (B32B 027/36).
- Pastor S. D., Naughton A. B., Detlefsen R., Wood M. G., Suhadolnik J., DeBellis A., DeHessa D. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 774 238 (C07D 249/20).
- Rody J., Slongo M. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 853 471 (C07D 249/20).
- Winter R. A. E., Stegmann W., Luisoli R., Leppard D., Detlefsen R. E. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 973 701 (C07D 249/16).
- Gupta R. B., Singh H., Cappadona R. C. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 855 269 (C09K 003//00).
- Migdal C. A., Hines J. B., Kluger E. W. (Milliken Research Corporation): US Pat. 4 962 142 (C08K 005/349.2; C08F 008/00; C08G 018/32).
- Wood M. G., Smith A. R., Galbo J. P. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 875 870 (C07D 211//06; C10L 005//00; C10L 007//00; C11C 005//00).
- Zedda A., Ferri G., Sala M. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 677 451 (C08K 005/35; C08L 005/51; C07D 251/00; C07D 403/00; C07D 211/36).
- Gupta R. B., Jakiela D. J. (Cytec Technology Corp.): US Pat. 6 509 399 (C08K 005/345.5; C08K 005/34; C09K 015/32).
- Wood M. G., Lau J., Ravichandran R., Smith A. R., Suhadolnik J., Solera P., Puglisi J. S., Hendricks-Guy C., Pastor S. D., Hall L. A. R. (Ciba Specialty Chemicals Corporation): US Pat. 6 846 929 (C07D 401/12).
- Stegmann W., Luisoli R. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 4 921 966 (C07D 249/20).
- Johnson M. R. (The Dow Chemical Company): US Pat. 4 504 628 (C07C 125/04; C07D 253/08; C08F 279/02; C08F 246/00; C08F 236/06; C08F 226/06; C08F 222/22; C08K 005/16; C08K 005/21; C08K 005/34).
- Razavi H. A. (Monsanto Company): US Pat. 5 629 365 (C08L 001/10).
- Vogt K. W., Li S. (Milliken & Company): US Pat. 6 194 330 (C08L 001/10).
- Tirrell D. A.: *Polymer News* 7, 104 (1981).
- Bailey D., Vogl O.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* C14(2), 267 (1976).
- Siol W., Felger E., Arnold W. (Rohm GmbH): US Pat. 4 814 207 (B05D 003/02).
- Birbaum J.-L., Rody J., Slongo M., Valet A. (Ciba-Geigy Corporation): US Pat. 5 189 084 (C08K 005/34; C08C 019/22; C08G 012/30).
- Head F. S. H.: *J. Chem. Soc. C* 5, 871 (1971).
- Gomez P. M., Neidlinger H. H. (The United States of America as represented by the United States): US Pat. 5 032 657 (C08F 026/06; C07D 249/20; C08J 003/28).
- Aultz D. E.: *Spec. Chem.* 16(2), 73 (1996).
- Brandrup J., Immergut E. H. (ed.): *Polymer Handbook*. 3. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1989.
- Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R. (ed.): *Polymer Handbook*. 4. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1999.
- Socrates G.: *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2. vyd. J. Wiley & Sons, New York 1994.
- Fawcett A. H. (ed.): *Polymer Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, New York 1996.

J. Horálek^a, M. Schovanec^b, L. Kubáč^c, and J. Akerman^c (^aSYNPO, Pardubice; ^bInstitute of Polymer Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice; ^cVÚOS, Pardubice): **New Directives in UV Stabilization of Protective Paints and Substrates**

The paper is focused on the improvement of the paint and substrate protection against UV radiation using new types of UV stabilizers. The UV absorbers are chemically built in the polymer chain by covalent bonds either in the polymer synthesis (thermoplastics) or in polymer

crosslinking (thermosets). In comparison with conventional low-molecular-weight UV stabilizers used as additives, the built-in stabilizers cannot be extracted from the polymer matrix. A concentration of ca. 3.2 g m^{-2} of stabilizer is sufficient to protect both paints and substrates. The

paints and coatings based on synthetic polymers with a built-in UV stabilizer have lower gloss loss and color changes in comparison with the unstabilized ones. The lifetime of both paints and substrates thus markedly increased.