

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE**

**CÍNIČITÉ PIGMENTY PRO FARMAKOCHEMII  
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

AUTOR PRÁCE: Lucie Karolová

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc.

**2012**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY AND  
TECHNOLOGY**

**STANNIC PIGMENTS FOR PHARMACOCHEMISTRY  
THESIS**

AUTHOR: Lucie Karolová

SUPERVISOR: prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc.

**2012**

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lucie Karolová**  
Osobní číslo: **C09237**  
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**  
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**  
Název tématu: **Cíničitě pigmenty pro farmakochemii**  
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

### Zásady pro vypracování:

Ve farmakochemii se při výrobě léčiv využívají v nemalé míře také anorganické sloučeniny. Je tomu při výrobě tablet, buď do jejich potahové vrstvy, či přímo do hmoty těchto tablet. Přitom působí jako bílé nebo barevné pigmenty či plniva. Vykazují tak především estetický a plnicí efekt. K řadě takto používaných látek patří i oxid cíničitý.

1. Ověřte podmínky syntézy cíničitých kasiteritových pigmentů z oxidu cíničitého. Využijte přitom jako barvicích příměsí oxidů některých dvojmocných a trojmocných prvků. Zároveň použijte jako zdroj tzv. nábojově kompenzujících iontů některé sloučeniny výšemocných prvků.
2. Proveďte termickou syntézu zvolených cíničitých pigmentů. Posuďte a použijte různé teploty syntézy v intervalu 1200 - 1500°C.
3. Zhodnoťte připravované pigmenty z hlediska velikosti jejich částic, dále posuďte jejich pigmentově-aplikační vlastnosti a stanovte jejich barevnost objektivní měřicí metodou.
4. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

Vedoucí bakalářské práce:

**prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce:

**24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**22. června 2012**

  
prof. Ing. Petr Ložák, DrSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

**Prohlašuji:**

Tuto bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny, které byly použity, jsou uvedeny v seznamu literatury.

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 5. 2012

Lucie Karolová

Děkuji prof. Ing. Miroslavu Trojanovi, DrSc. za zadání zajímavého tématu bakalářské práce, odborné rady a vedení během mé práce. Zároveň také děkuji Ing. Jakobovi Trojanovi za pomoc v průběhu mého působení v laboratořích. Děkuji také svým rodičům za podporu a umožnění studia.

# OBSAH

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

## ABSTRAKT

## ABSTRACT

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>14</b>
2.1	Pigmenty	14
2.2	Speciální anorganické pigmenty	15
2.2.1	Cíničité pigmenty	17
2.3	Barevnost pigmentů	18
2.4	Rentgenová difrakční analýza	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>21</b>
3.1	Použité chemikálie a zařízení	21
3.1.1	Použité chemikálie na syntézu pigmentů	21
3.1.2	Použité materiály na aplikace pigmentů	21
3.1.3	Použitá zařízení	21
3.2	Syntéza pigmentů	22
3.2.1	Jednotlivé pigmenty připravené v práci	22
3.3	Měření velikosti částic pigmentů	23
3.4	Měření rentgenové difrakční analýzy	23
3.5	Aplikace pigmentů do pojiv	24
3.5.1	Aplikace pigmentů do organického pojivového systému	24
3.5.2	Aplikace pigmentů do keramické glazury	24
3.6	Měření barevnosti aplikovaných pigmentů	25
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>26</b>
4.1	Velikost částic připravených pigmentů	26
4.2	Rentgenová difrakční analýza připravených vzorků pigmentů	28
4.3	Barevnosti syntetizovaných pigmentů	29
4.3.1	Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury	29

4.3.2	Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury	31
4.3.3	Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury	31
4.3.4	Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury	34
4.3.5	Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury	34
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>38</b>
	<b>PŘÍLOHA</b>	<b>39</b>



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- $a^*$  - barevná souřadnice (zelená-červená)
- $b^*$  - barevná souřadnice (žlutá-modrá)
- CIE - mezinárodní komise pro osvětlení (Commission International de l'Eclairage)
- $d$  - velikost částic
- DCMA - Dry Color Manufacturers Association
- $d_{10}$  - mezní velikost částic pro 10 obj. % nejmenších částic
- $d_{50}$  - mezní velikost částic pro 50 obj. % nejmenších částic
- $d_{90}$  - mezní velikost částic pro 90 obj. % nejmenších částic
- $L^*$  - souřadnice jasu
- $K_{\alpha 1}$  - vlnová délka použitého záření při rentgenové difrakční analýze
- $K_{\alpha 2}$  - vlnová délka použitého záření při rentgenové difrakční analýze
- $R(\lambda)$  - odrazivost zakalené a zbarvené vrstvy (remise)
- $S(\lambda)$  - spektrální složení dopadajícího světla
- X, Y, Z - trichromatické složky
- $\beta_{\lambda}$  - spektrální součinitel odrazu
- $\Theta$  - Braggův difrakční úhel

## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá možností přípravy cíničitých pigmentů, které by mohly být vhodné pro použití ve farmakochemii jako barvicí příměsi do medikamentů. Cílem práce bylo ověřit a rozpracovat podmínky syntézy sloučenin typu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{M}_{0,1}^{\text{V}}\text{O}_2$  a  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{M}_{0,05}^{\text{VI}}\text{O}_2$ . Jako  $\text{M}^{\text{V}}$  a  $\text{M}^{\text{VI}}$  byly zvoleny jednotlivé výšemocné elementy – niob, tantal, fosfor, molybden a wolfram. Pigmenty byly v práci připravovány reakcí za vysokých teplot (1200 až 1500°C) a jako výchozí směsi byly použity oxidy v práškové formě. Cílem bylo zkoumat možnosti ovlivnění barevnosti cíničitých pigmentů s ohledem na přítomnost výšemocného (kompenzujícího) prvku a také s teplotou výpalu. Vybrané připravené práškové pigmenty byly zhodnoceny z hlediska distribuce velikosti částic, dále byly zkoumány rentgenovou difrakční analýzou a všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a také do keramické glazury. Barevnost pigmentových aplikací byla objektivně hodnocena.

**Klíčová slova:** cíničité pigmenty, žluté pigmenty, oxidy železa.

## ABSTRACT

This thesis deals with the possibility of preparation of stannic pigments. These pigments can be used as colouring excipients in pharmaceuticals. The aim of this thesis was to verify and to work up conditions for synthesis of compounds of the type  $\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{M}_{0.1}^{\text{V}}\text{O}_2$  and  $\text{Sn}_{0.85}\text{Fe}_{0.1}\text{M}_{0.05}^{\text{VI}}\text{O}_2$ . The elements such as niobium, tantalum, phosphorus, molybdenum and tungsten were chosen as  $\text{M}^{\text{V}}$  or  $\text{M}^{\text{VI}}$ . Pigments were synthesized by using high-temperature procedure (1200 - 1500°C). Oxides of Tin(IV), Iron(III) and other admixtures (as oxides) in a powdered form were used as a starting mixture. The main objective was to examine the effects of both a particular element use and the firing temperature on the final colour properties of the Stannic pigments. Some of prepared powdered pigments were assessed in terms of a particle size distribution. They were examined using X-ray diffraction analysis as well. All prepared pigments were applied into both organic matrix and the ceramic glaze. Colour properties of the pigment applications were objectively evaluated.

**Keywords:** Stannic pigments, Yellow pigments, Iron oxides.

# 1 ÚVOD

Bakalářská práce byla vypracována na fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, na pracovišti katedry anorganické technologie. Toto pracoviště se již téměř půl století věnuje výzkumu a vývoji speciálních anorganických pigmentů. V posledních desetiletích je tento výzkum zaměřen především na nové, hygienicky a ekologicky bezproblémové pigmenty. Navíc je u nich očekávána i vysoká chemická a termická stabilita.

Ve farmakochemii se dnes používají některé anorganické pigmenty a plniva. Slouží jako excipienty především k vybarvování či kalení, event. plnění léků v podobě tablet či tobolek, ale také mastí a krémů. K nejčastěji takto používaným anorganickým excipientům patří oxidy kovů, event. i uhličitany či fosforečnany. Jedná se především o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dále pak např. o železité oxidy, koloidní bezvodý  $\text{SiO}_2$  a některé fosforečnany alkalických prvků. Do této škály patří i  $\text{SnO}_2$ , který má funkci plniva a kaliva (zneprůhledňování povlaku tablet – povrchové filmy na principu glukózy, sacharózy, mikrocelulózy a škrobů).

Oxid cíničitý se strukturou minerálu kasiteritu vykazuje schopnost přijímat za speciálních podmínek (nejčastěji za vysokých teplot) do svojí krystalové struktury tzv. barvicí příměsí. Takovouto příměsí může být např. oxid železitý. Výsledkem pak je barevný pigment. Právě na přípravu barevného oxidu cíničitého s příměsí oxidu železa byla zaměřena pozornost v této bakalářské práci. Oxidy železa jsou pro tento účel vhodné ze dvou důvodů. Prvním jsou jejich hygienická a ekologická neškodnost. Druhým důvodem pak je možnost očekávat v případě jejich použití zisk vhodného výsledného barevného odstínu cíničitého pigmentu. Tento odstín lze očekávat v barvě žluté až okrové, které jsou pro barevnost tablet a dalších medikamentů ve farmaceutickém průmyslu poměrně žádané.

Cílem práce tedy bylo pokusit se syntetizovat cíničitý pigment ve žluto – okrovém barevném odstínu s tím, že jako barvicí příměs je použit oxid železitý. Jako zdroj nábojově kompenzujících iontů byly využity oxidy některých výšemocných prvků – niobu, tantalu, wolframu, molybdenu a v případě fosforu pak dihydrogenfosforečnan amonný, který se při vysokoteplotní syntéze rozloží a uvolní pro vznik pigmentu potřebný oxid fosforu.

K syntéze cíničitých pigmentů byla pro potřeby této bakalářské práce zvolena klasická vysokoteplotní metoda. Ta spočívá v kalcinaci vhodné výchozí směsi (nejčastěji směsi oxidů). Teplotní rozsah pro syntézu pigmentů byl zvolen 1200 až 1500°C. Pigmenty mají obecný vzorec  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{M}_{0,1}^{\text{V}}\text{O}_2$  a  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{M}_{0,05}^{\text{VI}}\text{O}_2$ . Přitom  $\text{M}^{\text{V}}$  představují P, Nb, Ta a  $\text{M}^{\text{VI}}$  pak Mo a W.

V rámci práce připravené pigmenty byly testovány z několika hledisek, přičemž zejména z hlediska barevnosti. Pro tyto testy byly připravené pigmenty vždy aplikovány do organického pojivového systému (vodou ředitelný akrylátový lak). Dále byly pigmenty pro zhodnocení svojí chemické a termické stability také aplikovány do středněteplotní křemičitanové glazury. Objektívním měřením pak byla zhodnocena barevnost pigmentů v nátěrovém filmu a v keramické glazuře. U práškových pigmentů byla také stanovována velikost jejich částic. Vybrané vzorky pigmentů byly také podrobeny rentgenové difrakční analýze k posouzení jejich krystalové struktury.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Pigmenty<sup>[1]</sup>

Pigmenty jsou práškové látky, jež po rozptýlení do vhodného prostředí toto prostředí zakalují (mají tzv. kryvost) nebo vybarvují (mají tzv. barevnost). Pigmenty se v pojivu nerozpouštějí, ale jemně se rozptylují – dispergují. Výsledkem je tedy heterogenní směs, která se však pouhým okem jeví jako homogenní. Pojivem jsou nejčastěji organické látky – v nátěrových hmotách, tmelech, plastech, pryži, papírenských hmotách a také v případě farmaceutických výrobků (např. v povrchových filmech potahovaných tablet). Obecně mohou být pro aplikace pigmentů použity jako pojiva i anorganické látky – např. v glazurách, smaltech, keramických hmotách, stavebních hmotách.

Nanášení pigmentů a pojiv (a dalších přísad) se provádí vždy na určité podklady. Těmi bývají nejčastěji kovy, keramika, stavební hmoty, dřevo, papír a také tablety léků (léčiva a excipienty). Na povrchu těchto podložek vytvářejí po zatuhnutí (zaschnutí, vytvrzení atd.) pevné, pružné a vybarvené vrstvičky (v případě léků v podobě tablet to jsou “potahované vrstvy“)<sup>[3]</sup>.

Pigmenty se obecně člení na organické a anorganické. Obojí se v určitém sortimentu vyrábějí v České republice. Organické pigmenty se vyrábějí v Synthesii Pardubice (pod obchodním označením Versanyl). V případě anorganických pigmentů je dominantním výrobcem v ČR Precheza a.s Přerov. Vyrábí několik druhů titanové běloby (pod obchodním označením Pretiox) a také železité pigmenty (Fepren). Oba tyto druhy anorganických pigmentů (avšak od zahraničních výrobců) se mj. používají při výrobě léků (zejména jako excipienty k zabarvování či bělení potahovaných vrstev u tablet). Dalším významným pigmentem je oxid zinečnatý, který není v ČR vyráběn, ale je rovněž při výrobě léků užíván.

Mezi anorganickými pigmenty je celá řada dalších pigmentů. U některých z nich však narostla v posledních 30 – 40 letech snaha o omezení jejich výroby a spotřeby<sup>[1]</sup>. Způsobil to tlak hygieniků a ekologů, který se promítl až do zpřísnění příslušné legislativy. V dnešní době jsou již prakticky nepoužitelné pigmenty založené na obsahu olova, šestimocného chromu, kadmia, rtuti, arsenu, antimonu a selenu. Přitom stále narůstají tlaky na vyřazení i dalších pigmentů z použití – v současné době to jsou např. pigmenty s obsahem niklu a kobaltu. Mezi pigmenty, které lze z dnešního pohledu považovat za

bezproblémové patří ty, jež jsou založeny na následujících prvcích: Ti, Sn, Zr, Fe, Bi, Nb, Mo, W, Mg, Ca, Ce, Pr, Ag, Au.

Z uvedeného základního hygienicko – ekologického rozdělení vhodnosti jednotlivých prvků<sup>[1]</sup> jako složek pigmentů bylo vycházeno i při zpracování této práce. Pro vlastní použití vyvíjených cínčitých pigmentů jako excipientů pro léky je třeba počítat ještě s jejich dalším speciálním testováním. To však již přesahuje možnosti této bakalářské práce. Bude proto vhodné navázat na dosažené výsledky dalšími experimentálními pracemi.

## 2.2 Speciální anorganické pigmenty<sup>[1]</sup>

Mezi speciální anorganické pigmenty se řadí pigmenty vysokoteplotní, antikorozi, lesklé a perleťové a luminiscenční.<sup>[1]</sup> Tyto pigmenty mají kromě svých základních pigmentových (tj. vybarvovacích, zakalujících) vlastností, eventuálně plnicích vlastností, ještě nějakou schopnost speciální. Pro účely této práce jsou ze speciálních pigmentů významné zejména vysokoteplotní. Ty jsou v anglosaské odborné literatuře označovány jako směsné oxidy kovů. Původně byly tyto pigmenty využívány jen pro vysokoteplotní účely. Jsou totiž chemicky i barevně stabilní i při vysokých teplotách. To jsou např. podmínky keramických výrob, glazování keramiky a aplikace smaltů. Vysoká stabilita těchto pigmentů je však v současné době předurčuje i pro použití do speciálních nátěrových hmot, plastů, do stavebních hmot a tmelů. Tyto pigmenty lze také považovat díky své chemické stabilitě za možné vhodné excipienty, zejména pro vybarvování a plnění povrchových filmů tablet ve farmakochemii. Přitom je samozřejmě třeba zohlednit druhy prvků (z hlediska jejich možné hygienické závadnosti), které v těchto směsných oxidech budou obsaženy. A to i přesto, že zmíněné pigmenty jsou v trávicím traktu živočichů zcela nerozpustné. Předurčuje je k tomu právě jejich vysoká chemická i termická stabilita, která je dána krystalovými strukturami směsných oxidů. Tyto struktury jsou odvozeny od některého ze stabilních přírodních minerálů. Dle toho se dělí do jednotlivých skupin. Podle asociace DCMA<sup>[2]</sup> existuje celkem čtrnáct skupin těchto pigmentů typu směsných oxidů (viz. Tabulka I.) Minerály vznikaly v přírodě při horotvorných procesech za vysokých teplot a tlaků při utváření zemské kůry. V čisté podobě jsou většinou bezbarvé. Mohou však do jejich mřížky v průběhu syntézy vstupovat příměsi (tzv. chromofory – nositelé barevnosti, ionty s nezaplňenými *d* nebo *f* orbitaly) a výsledkem jsou pak barevné produkty.

Tabulka I.: *Klasifikace vysokoteplotních pigmentů podle DCMA*<sup>[2]</sup>

Třída DCMA		Použití	Třída DCMA		Použití
I.	Baddeleyit	A	VIII.	Fosforečnany	B, C
II.	Boritany	B	IX.	Priderit	A, B, C
III.	Korund, Hematit	A, B	X.	Pyrochlor	A
IV.	Granáty	A	XI.	Rutil, Kasiterit	A, B, C
V.	Olivín	A	XII.	Sfén	A
VI.	Periklas	A	XIII.	Spinely	A, B, C
VII.	Fenakit	A	XIV.	Zirkon	A

V praxi se pigmenty typu směsných oxidů připravují výpalem výchozích směsí<sup>[3]</sup>. Ty obsahují v různém poměru vhodné výchozí složky. Vypalují se při různě vysokých teplotách v elektrických pecích v laboratořích a poloprovozech či plynových pecích v průmyslové praxi. Někdy se při výpalu reguluje i atmosféra v pecích (oxidická, inertní, slabě redukční). Výchozí suroviny se nejčastěji používají v podobě oxidů či sloučenin, které na oxidy během výpalu snadno přecházejí – hydroxidy, hydroxid – uhličitany, uhličitany, šťavelany, octany atd.. Během syntézy pigmentů je třeba dosáhnout toho, aby došlo k vytvoření mikročástic příslušných minerálů. Přitom je třeba docílit toho, aby se do krystalové struktury včlenila vhodná příměs jako chromofor. Vzniká tak produkt s částečně deformovanou mřížkou, ale stále odpovídající příslušnému minerálu, který je pak většinou výrazně barevný.

Klasifikace pigmentů typu směsných oxidů dle DCMA (Dry Colour Manufactures Association)<sup>[2]</sup> je členění do čtrnácti tříd podle jejich struktury (viz. Tabulka I.). Tento systém také dává pigmentům číselné označení pomocí třech čísel. První číslo označuje třídu podle struktury pigmentu (tzn., kterému minerálu struktura pigmentu odpovídá), druhé dvojčíslí pořadové číslo pigmentu a třetí číslo značí odstín barvy. Tabulka I. také uvádí oblasti použití z hlediska možných teplot jejich aplikací. Označení písmenem A udává možnosti vysokoteplotního použití pigmentů (1000 - 1400°C, použití pro glazury, smalty, keramické hmoty), písmeno B pak středněteplotní použití (400 - 600°C, použití pro plasty a polymery) a písmeno C pak použití především pro nátěrové hmoty (max. 200°C). Pro užití ve farmakochemii lze uvažovat prakticky všechny skupiny - A, B, C.



## 2.2.1 Cíničité pigmenty

Cíničité pigmenty jsou založeny na oxidu cíničitém, respektive jsou to směsné oxidy, kde oxid cíničitý představuje dominantní roli. Jsou to pigmenty celkem pěti následujících skupin: pigmenty typu kasiteritu, sfěnu, perovskitu, malayiatu a také spinelu.

Kasiteritové pigmenty (XI. třída DCMA), do jejichž skupiny patří i pigmenty studované v této práci jsou odvozeny od minerálu kasiteritu s tetragonální strukturou, jehož český název je cínovec. Tento minerál se nachází v hojné míře v severozápadních Čechách, kde byl ještě v minulém století těžen a zpracováván v okolí města Cínovec. V nomenklatuře DCMA jsou uvedeny celkem tři typy kasiteritových pigmentů (viz. Tabulka II.)<sup>[2,3]</sup>

Tabulka II.: Kasiteritové pigmenty podle klasifikace DCMA<sup>[2]</sup>

Anglický oficiální název	Český název pigmentu	Číslo dle DCMA	Základní chem. složení
Tin Vanadium Yellow Cassiterite	Kasiteritová žluť	11 - 22 - 4	(Sn,V) O <sub>2</sub>
Chrome Tin Orchid Cassiterite	Kasiteritová orchidej	11 - 23 - 5	(Sn,Cr) O <sub>2</sub>
Tin Antimony Grey Cassiterite	Kasiteritová šed'	11 - 24 - 8	(Sn,Sb) O <sub>2</sub>

Další skupinou založenou na oxidu cíničitém představují tzv. sfěny (XII. třída DCMA)<sup>[2]</sup>. Jsou to pigmenty se strukturou odpovídající minerálu sfěnu. Vedle SnO<sub>2</sub> obsahují ještě CaO a SiO<sub>2</sub>, event. také Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

V nomenklatuře DCMA jsou uvedeny ještě další dva pigmenty s obsahem oxidu cíničitého. Je to ve XIII. třídě DCMA<sup>[2]</sup> a jsou oba spinelového typu.

Na pracovišti katedry anorganické technologie (FChT UPa) jsou v současnosti zkoumány další dva typy pigmentů typu směsných oxidů s obsahem SnO<sub>2</sub>. Ani jeden z nich není zatím uvedený v nomenklatuře DCMA<sup>[2]</sup>. První je typu perovskitu – CaSnO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>, SrSnO<sub>3</sub><sup>[5]</sup> a BaSnO<sub>3</sub><sup>[6]</sup>. Druhá skupina je typu malayiatu – M<sup>II</sup>SnSiO<sub>5</sub>.

Cílem předložené bakalářské práce je posoudit možnosti syntézy cíničitých pigmentů, zejména kasiteritového typu v žlutých až okrových barevných odstínech. Přitom by chemické složení (tj. obsah použitých prvků) mělo být takové, aby umožňovalo

případné využití těchto pigmentů i ve farmakochemii. Měly by být používány jako excipienty k plnění a zabarvování povrchových filmů na potahovaných tabletách. Vzhledem k výše uvedenému byla pozornost soustředěna na oxid železitý jako barvicí příměs ve studovaných cínčitých pigmentech. Jako tzv. nábojově kompenzující ionty byly dodávány do reakčních směsí v podobě oxidů výšemocných prvků  $P_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  a  $MoO_3$ .

## 2.3 Barevnost pigmentů

Barevnost pigmentů<sup>[8]</sup> se posuzuje buď přímo v jejich práškové podobě nebo v povrchových vrstvách organických či anorganických pojiv. Povrchovou vrstvu pigmenty zakalují a pozorovatel vnímá odražené světlo. To je dáno spektrálním složením dopadajícího světla  $S(\lambda)$  a odrazivostí vybarvené vrstvy  $R(\lambda)$ . Měřítkem odrazu (remise) je tzv. spektrální koeficient odrazu  $\beta(\lambda)$ . Vynesením hodnot  $\beta(\lambda)$  v závislosti na vlnové délce  $\lambda$  se získají tzv. remisní křivky. Ty již charakterizují barevnost a kryvost pigmentů.

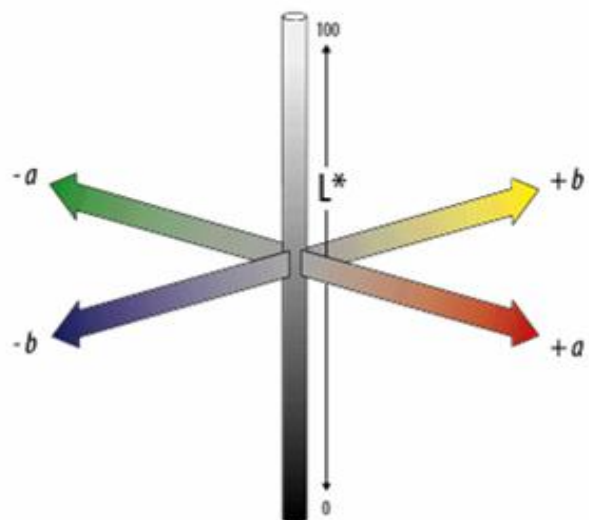
Hodnocení barevnosti lze provádět subjektivně a objektivně. Subjektivní hodnocení spočívá v porovnávání vzorku s barevnými standardy (atlasy). Daleko významnější je objektivní hodnocení barevnosti, které umožňuje vyjádřit barevnost nezávisle na individuální schopnosti hodnotitele. Je založeno na systému *CIE L\* a\* b\**. Barevnost se v prostoru *CIE L\* a\* b\** popisuje pomocí barevných souřadnic *L\* a\* b\**. *L\** je souřadnice jasů – vyjadřuje jas od černé až po čistě bílou nejčastěji v %, tj. od 0 do 100 (čistě bílá je 100). Souřadnice *a\** vyjadřuje barevný tón od červené (+ *a\**) až po zelenou (- *a\**). Souřadnice *b\** vyjadřuje barevný tón od žluté (+ *b\**) až po modrou (- *b\**). Tyto tři souřadnice představují barevný prostor, ve kterém lze jakýkoliv barevný odstín popsat (viz. Obr.1). Moderní přístroje (viz. Obr.2) měří hodnoty  $\beta(\lambda)$  a z nich pak přímo vypočítávají souřadnice *L\* a\* b\**.

## 2.4 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza patří k optickým metodám instrumentální analýzy<sup>[9]</sup>. Vzorky jsou pro měření nejčastěji v práškové mikrokystalické podobě. Rentgenové záření dopadá na mikrokystalický práškový vzorek a dochází k rozptylu a interferenci záření. Dle Braggovy rovnice<sup>[9]</sup> vznikají interferenční maxima. Výsledkem je tzv. difraktogram, který je pro každou krystalickou látku charakteristický. Je tvořen souborem difrakčních čar o různé intenzitě, při různých hodnotách Braggova difrakčního úhlu  $\theta$ .

## 2.5 Měření velikosti částic pigmentů

Velikost částic pigmentů je důležitý parametr pro jejich aplikaci. Má vliv na povrchové vrstvy do nichž jsou pigmenty aplikovány. Vedle mechanických vlastností to jsou pak především vlastnosti optické. V případě této bakalářské práce se jednalo o velikost částic pigmentů v rozsahu 0,1 až 100  $\mu\text{m}$ . Klasickými metodami pro stanovení velikosti částic jsou síťová analýza, sedimentační metody, propustnostní metody a mikroskopické metody. Mezi nejnovější metody pak patří sedimentační metody s využitím fotodetektorů nebo rtg. detektorů. Nejmodernější přístroje pro měření velikosti částic pigmentů využívají rozptylu monochromatického světla na částici pigmentu. Podle vztahu mezi velikostí částic  $d$  a vlnovou délkou použitého laserového záření  $\lambda$  je velikost částic vyhodnocena na základě tzv. teorie Fraunhoferovy difrakce ( $d \gg \lambda$ ) nebo podle teorie Mieho rozptylu ( $d \approx \lambda$ ). Tyto metody se vzájemně mohou kombinovat a umožňují tak měření v rozsahu velikosti částic 0,02 až 2000  $\mu\text{m}$ . Na tomto principu pracuje i přístroj Mastersizer 2000/MU, který byl využit v této bakalářské práci a poskytuje přímo výsledky v podobě distribučních křivek a hodnot  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$ .



Obrázek 1.: Barevnostní kříž souřadnic  $L^* a^* b^*$



Obrázek 2.: Příklad přístroje ColourQuest XE pro měření barevnosti



Obrázek 3.: Příklad přístroje MasterSizer 2000/MU pro měření velikosti částic

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 3.1.1 Použité chemikálie na syntézu pigmentů

Oxid cíničitý	SnO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich, s.r.o. ČR
Oxid železitý	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Heubach GmbH, SRN
Oxid niobičný	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bochemie Bohumín s.r.o. ČR
Oxid tantalický	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bochemie Bohumín s.r.o. ČR
Oxid wolframový	WO <sub>3</sub>	Bochemie Bohumín s.r.o. ČR
Oxid molybdenový	MoO <sub>3</sub>	Bochemie Bohumín s.r.o. ČR
Dihydrogenfosforečnan amonný	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfa Břeclav a.s. ČR

#### 3.1.2 Použité materiály na aplikace pigmentů

Akrylátový disperzní lak	Balacom a.s. ČR
Lesklý bílý neabsorbující papír	Silueta s.r.o. ČR
Glazura transparentní G07091	Glazura a.s. ČR
Neglazované kachle	Glazura a.s. ČR
Běžné laboratorní vybavení	

#### 3.1.3 Použitá zařízení

Spektrokolorimetr ColourQuest XE	Hunter Lab, USA
Granulometr MasterSizer 2000/MU	Malvern Instruments, Ltd, VB
Elektrická pec 05175	Clasic CZ, s.r.o. ČR
Laboratorní váhy KERN EG 420	KERN & Sohn, GmbH, SRN
Birdův aplikátor (100 μm)	Cerdec Corp., USA
Vertikální difraktometr D8 Advance	Bruker AXS, VB

## 3.2 Syntéza pigmentů

Pigmenty syntetizované v této bakalářské práci byly připravovány klasickým suchým způsobem<sup>[3]</sup>. Navážky výchozích surovin - jednotlivých výchozích oxidů (resp. dihydrogenfosforečnanu amonného) byly vypočítány ze stechiometrie vzorců, které byly zvoleny pro zpracování práce. Suroviny byly použity ve formě jemných prášků a naváženy s přesností na tři desetinná místa. Navážky byly vždy vneseny do achátové třecí misky. V ní byly homogenizovány po dobu 15 - 20 minut. Výchozí směsi byly pak převedeny do korundových kelímků a vypalovány v elektrické laboratorní peci. Bylo tomu při sedmi různých teplotách: 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 a 1500°C. Nárůst teploty v peci byl vždy zvolen 10°C/min a výdrž na uvedených teplotách byla po dobu 3 h. Poté byla pec se vzorky vypnuta a po jejím samovolném zchladnutí z ní byly kelímky se vzorky pigmentů vyjmuty k dalšímu zpracování.

### 3.2.1 Jednotlivé pigmenty připravené v práci

V práci byly připravovány pigmenty, odpovídající vzorcům:

	Schématické značení vzorků v práci
$\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Sn}(\text{Fe},\text{P})\text{O}_2$ (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C)
$\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Sn}(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_2$ (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C)
$\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$	$\text{Sn}(\text{Fe},\text{Ta})\text{O}_2$ (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C)
$\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{Sn}(\text{Fe},\text{W})\text{O}_2$ (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C)
$\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{Sn}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_2$ (1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C)

Po výpalu byly všechny pigmenty stále v práškovém stavu (nebyly spečené). Bylo proto možné je bez problémů vysypat a rozetřít v třecí achátové misce.

Orientační výluhy pigmentů v destilované vodě za varu potvrdily očekávání, že pigmenty neobsahují žádné vodorozpustné složky. Proto s nimi bylo dále pracováno bez dalších fyzikálních či chemických úprav.

### 3.3 Měření velikosti částic pigmentů

Částice cínčitých pigmentů připravených v bakalářské práci byly z hlediska velikosti zhodnoceny na přístroji MasterSizer 2000/MU (Obr. 3). Pro měření velikosti částic pigmentů se zde využívá laseru a rozptylu event. ohybu dopadajícího záření na částice. Na základě Mieho rozptylu nebo Freunhoferova ohybu je vyhodnocován získaný signál. Přístroj umožňuje měřit částice o velikosti v rozsahu 0,02 až 2000  $\mu\text{m}$ . Částice měřeného pigmentu jsou rozptýleny v destilované vodě za přídavku dispergačního činidla. Měření se provádí v průtočném systému a k důkladné dispergaci částic pigmentu v kapalině se používá ultrazvuku.

K jednotlivým měřením bylo naváženo vždy 0,2 – 0,5 g vzorku pigmentu. Ten byl převeden do kapalně disperze rozptýlením vzorku v 40 ml difosforečnanu tetrasodného o koncentraci  $0,15\text{g.l}^{-1}$ . K tomu byl použit ultrazvukový homogenizátor. Disperze byla potom dávkována do roztoku 800 ml destilované vody, v němž bylo 4,8 ml difosforečnanu tetrasodného o koncentraci  $3\text{g.l}^{-1}$  (přístroj automaticky vyhodnocuje vhodnou koncentraci vzorku pigmentu v dispergační kapalině). Disperze kapaliny se vzorkem je přiváděna do měřicí cely, kde dochází k vlastnímu měření. To probíhá ve třech cyklech po dobu zhruba jedné minuty. Přístroj poskytuje ihned výsledkové informace. Buď v podobě hodnot  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  nebo jako frekvenční či kumulativní funkce (na výsledném výstupu z přístroje jsou pak uvedeny všechny tyto hodnoty).

### 3.4 Měření rentgenové difrakční analýzy

V práci připravené pigmenty (některé z nich vybrané) byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Měření bylo prováděno jako servisní měření doc. Ing. L. Benešem, CSc. ve Společné laboratoři chemie pevných látek při Univerzitě Pardubice. Vzorky pigmentů byly měřeny pomocí difraktometru D8 Advance s poloměrem goniometru 17 cm. Bylo použito rentgenové záření mědi a sekundárního monochromátoru. Vlnová délka použitého záření  $K_{\alpha 1} = 0,15418\text{ nm}$  pro úhly  $2\theta < 35^\circ$  a vlnová délka  $K_{\alpha 2} = 0,15405\text{ nm}$  pro úhly  $2\theta > 35^\circ$ . Rozsah měření byl od  $10^\circ$  do  $80^\circ$  (pro úhel  $2\theta$ ) při nulovém pohybu vzorku. K detekci použitého záření byl využit scintilační detektor a jako vnější standard byl použit polykrystalický křemen.

### **3.5 Aplikace pigmentů do pojiv**

Pigmenty připravené v rámci bakalářské práce, byly všechny testovány vnášením jednak do organického pojivového systému (vodou ředitelného akrylátového disperzního laku) a jednak do anorganického systému (středněteplotní křemičitanové glazury).

#### **3.5.1 Aplikace pigmentů do organického pojivového systému**

Připravené pigmenty byly pro posouzení jejich aplikačních vlastností - krycích schopností a barevnosti - dispergovány do akrylátového laku. Poté byla provedena tzv. stahovací zkouška. Pomocí ní lze jednoduchou metodou a s jednoduchými nástroji získat dostatečné výsledky o vybarvovacích a krycích schopnostech pigmentů.

Pigmenty byly naváženy vždy v množstvích okolo 1g a byly důkladně rozetřeny v achátové misce. Do misky se pak přidalo 1,5 ml akrylátového disperzního laku, který je ředitelný vodou. Tento systém byl potom pomocí tloučku dostatečně zhomogenizován až vytvořil optimální pastu.

Pasta byla poté převedena pomocí ocelové špachtle na lesklý bílý neabsorbující papír (rozměry 7 x 8,5 cm) tak, aby vytvořila tenkou linii na okraji tohoto papíru. Pomocí Birdova aplikátoru (s šířkou štěrbin 100  $\mu\text{m}$ ) pak byla pasta rozetřena po celé ploše papíru. Tím se vytvořila rovná hladká vrstva nátěrového filmu a po usušení vznikl nátěr v tzv. plném tónu. Takto byl připraven k měření barevnosti.

#### **3.5.2 Aplikace pigmentů do keramické glazury**

K posouzení termické i chemické stability pigmentů připravených v práci a k posouzení jejich barevnosti a krycích schopností, se využívá jejich aplikace do vhodné keramické glazury. Bylo vždy navažováno 0,2 g pigmentu a 1,8 g glazury G 07091. Pigment byl nejprve homogenizován tloučkem v achátové třecí misce a poté k němu bylo přidáno 2,5 ml destilované vody a vše bylo důkladně promíseno. Vzniklá suspenze byla nanášena štětcem (příčnými a podélnými tahy) na keramické neglazované kachličky o



rozměrech 25 x 25 mm. Kachličky natřené suspenzí byly po vysušení na vzduchu za laboratorní teploty poté vypáleny v elektrické peci za teploty 1000°C. Náběh teploty v peci byl 10°C/min, výdrž na teplotě glazování 15 min. Po zchladnutí byly připraveny k měření barevnosti.

### **3.6 Měření barevnosti aplikovaných pigmentů**

Vzorky nátěrů a glazur s aplikovanými jednotlivými pigmenty připravovanými v práci, byly hodnoceny z hlediska jejich barevnosti a krycí schopnosti. To bylo prováděno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (Obr. 2). Měřicí otvor je 9 mm, geometrie měření je  $d/8^\circ$ , což znamená že měřený vzorek byl osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím  $8^\circ$  od kolmice. Jako bílé smluvní světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované denní světlo s označením D65. ColorQuest XE má k dispozici 4 kolorimetrické prostory. Pro tato měření byl zvolen kolorimetrický prostor  $CIE L^* a^* b^*$ . Před každým měřením bylo třeba přístroj kalibrovat, za použití bílého standardu (popis kalibrace přístroje byl uveden v uživatelské příručce). Při měření bylo nutné se vždy přesvědčit, že záběrová plocha spektrofotometru ColorQuest XE je rovnoběžná s plochou vzorku (tj. s natřeným lesklým papírem, či s glazovanou kachličkou).

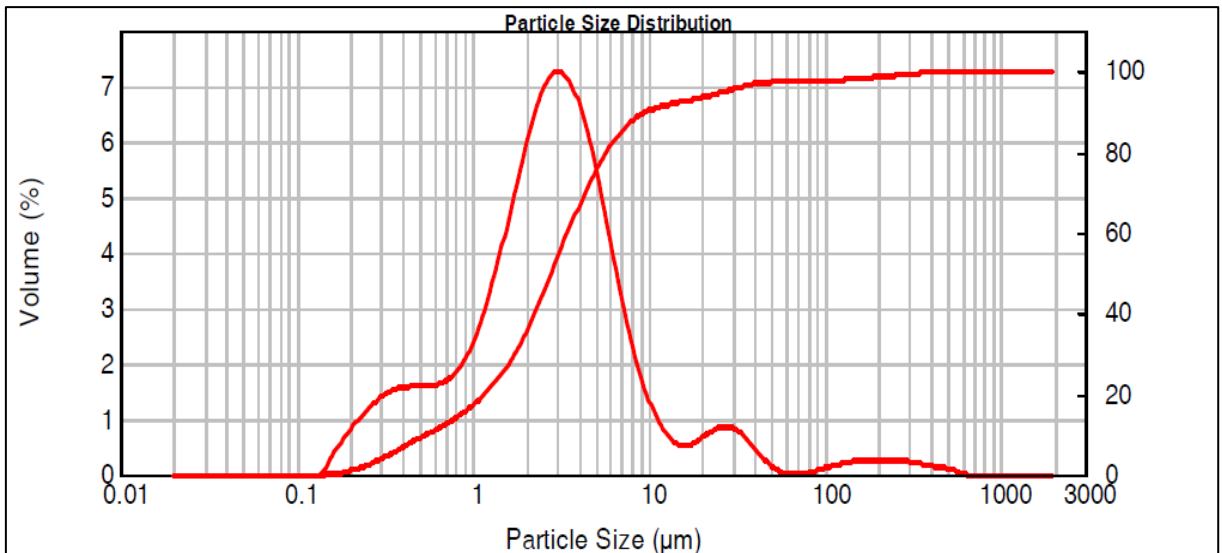
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Zde jsou uvedeny výsledky hodnocení jednotlivých pigmentů syntetizovaných v této bakalářské práci. Ve všech případech jsou sledovány jejich aplikace do organického pojivového systému a do anorganické keramické glazury. Tyto aplikace potom byly všechny zhodnoceny z hlediska barevnosti. Některé vybrané pigmenty byly také posouzeny z hlediska jejich velikosti částic a z hlediska jejich krystalové struktury.

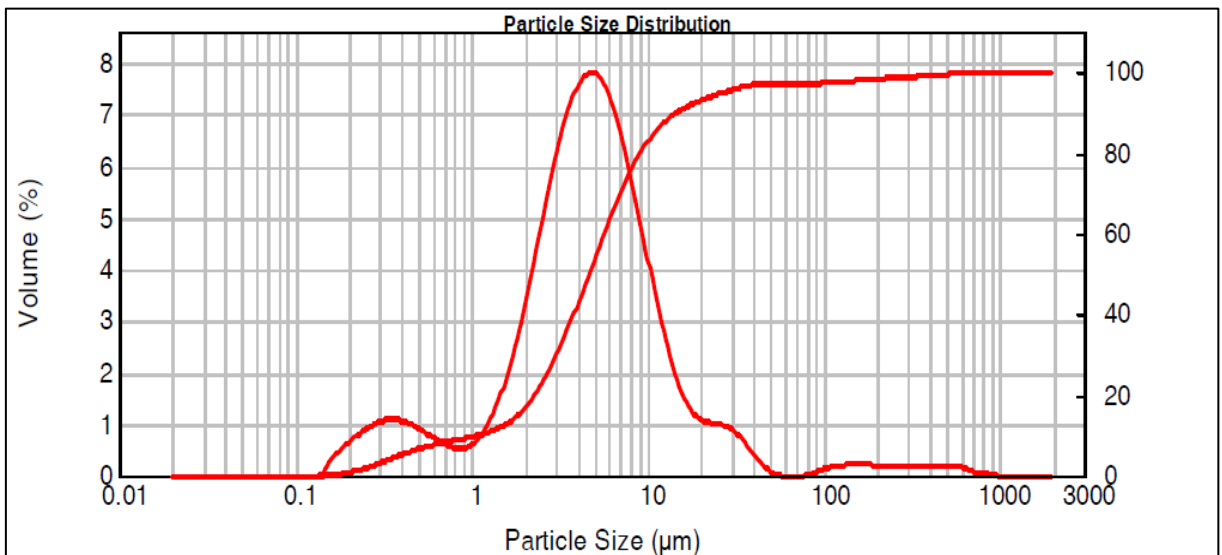
Všech pět sérií pigmentů:  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  (vždy po sedmi vzorcích – dle teplot jejich syntézy – 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C) byly už na první pohled v dobré kvalitě. Vzorky byly dobře proreagované, jemně práškové a sypké (nespečené). Výluhy vybraných vzorků v destilované vodě za varu ukázaly, že neobsahují žádné vodorozpustné složky.

### 4.1 Velikost částic připravených pigmentů

Střední velikost částic ( $d_{50}$ ) všech cíničitých pigmentů připravených v práci se pohybovala v rozmezí 2 - 10 $\mu\text{m}$ . To je pro uvažované použití těchto pigmentů velmi příznivá velikost. Také distribuční křivky velikosti částic byly poměrně příznivé (relativně úzké – viz. příklady změřených vzorků uvedených na obrázcích 4 a 5). Ukázalo se, že druh kompenzujícího prvku nemá výraznější vliv na velikost částic pigmentu. Velikost částic pigmentů nebyla výrazněji ovlivněna ani teplotou syntézy pigmentu (hodnoty  $d_{50}$  mírně narůstaly od 1200 do 1500°C).



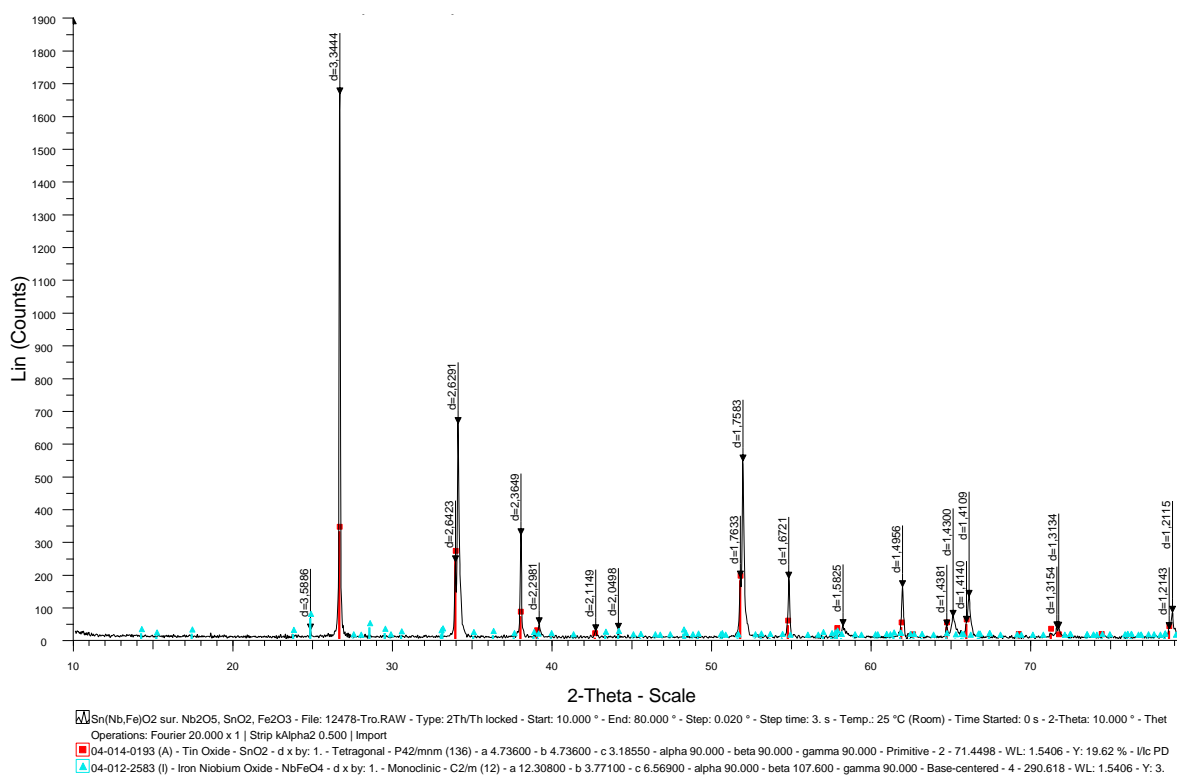
Obrázek 4: Distribuční křivky velikosti částic vzorku  $\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$  připraveného při teplotě  $1300^\circ\text{C}$  ( $d_{10} = 0,54 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 2,80 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 9,75 \mu\text{m}$ )



Obrázek 5: Distribuční křivky velikosti částic vzorku  $\text{Sn}_{0.85}\text{Fe}_{0.1}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$  připraveného při teplotě  $1350^\circ\text{C}$  ( $d_{10} = 1,08 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 4,63 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 14,42 \mu\text{m}$ )

## 4.2 Rentgenová difrakční analýza připravených vzorků pigmentů

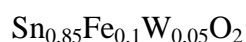
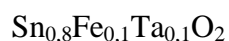
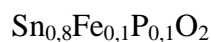
Vybrané vzorky připravených pigmentů byly podrobeny rentgenové difrakční analýze. Z výsledků vyplývá, že produkt je kasiteritové tetragonální struktury. V některých případech vzorků je na difraktometrech patrný i vznik malého množství další fáze. Např. v případě produktu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (Obr. 6) je to niobičnan železitý respektive směsný oxid niobično - železitý ( $\text{NbFeO}_4$ ). Ten je v monoklinické symetrii. Nepatrné množství této fáze se však nemůže na výsledné kvalitě (barevnosti) pigmentu projevit.



Obrázek 6: Difraktogram vzorku pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (teplota syntézy 1400°C)

### 4.3 Barevnosti syntetizovaných pigmentů

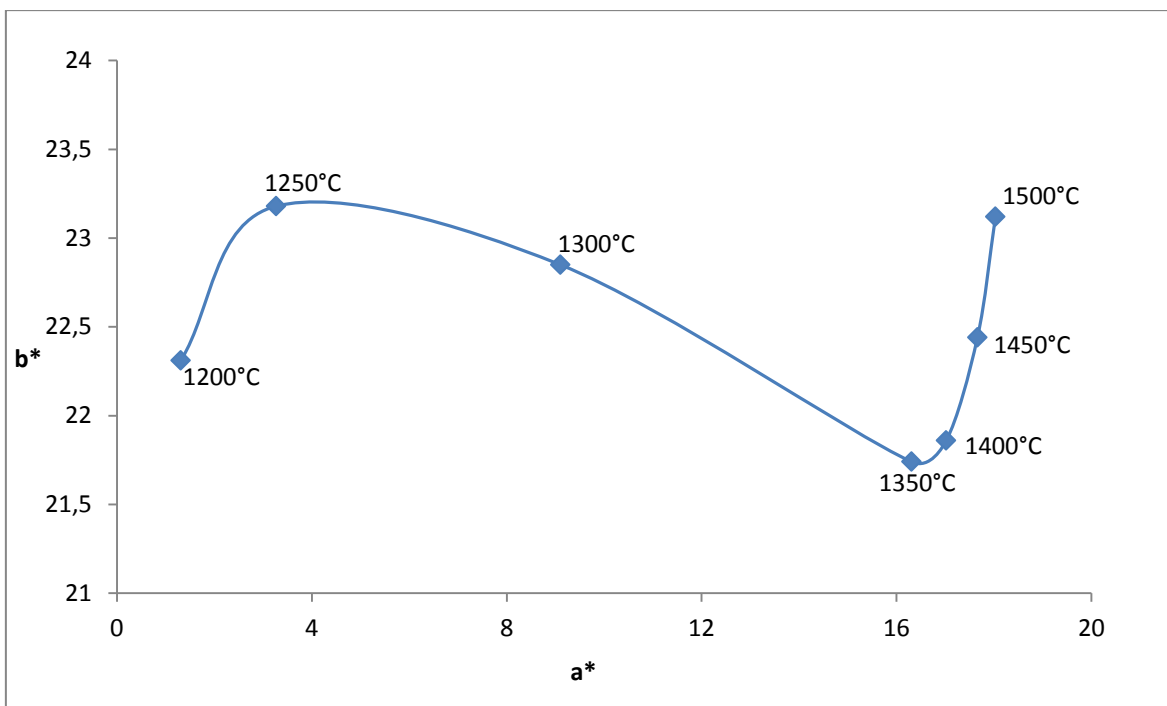
Jak dokumentuje kapitola 3, byla měřena a hodnocena barevnost pěti typů řad syntetizovaných pigmentů a to vždy za teplot 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 a 1500°C. Jsou to:



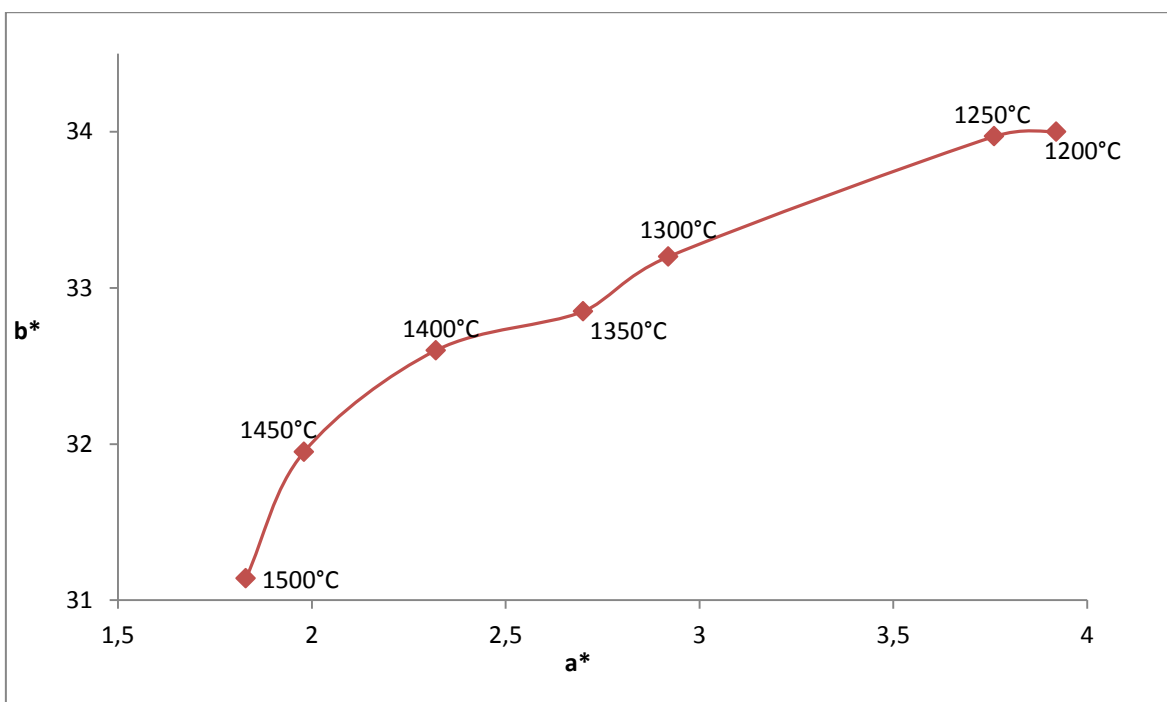
Barevnosti byly hodnoceny jednak po aplikaci pigmentů do organického pojiva a jednak po aplikaci do keramické glazury.

#### 4.3.1 Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury

Barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C jsou shrnuty v tabulkách III a IV (viz. příloha) a graficky znázorněny na obrázcích 7 (pigmenty v org. pojivu) a 8 (pigmenty v keramické glazuře). Hodnoty barevnosti vyjádřené v souřadnicích  $a^*$  a  $b^*$  ukazují, že pigment  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  poskytuje zajímavé žluté odstíny (hodnota souřadnice  $b^*$ ). Je tomu poněkud více po jeho aplikaci do keramické glazury než do organického pojiva. V pojivu má pigment poměrně výraznou červenou složku barevnosti (hodnota souřadnice  $a^*$ ). V glazuře je pak červená složka barevnosti pigmentu výrazně menší než v pojivu – pigment je více žlutý. Zajímavý je posun barevného odstínu s rostoucí teplotou jeho syntézy. U pigmentu v organickém pojivu narůstá s rostoucí teplotou červená složka barevnosti (žlutá se téměř nemění). U pigmentu v glazuře je barevnostní posun (po ose  $a^*$ ) spíše opačným směrem i když je oproti aplikaci do organického pojiva výrazně menší.



Obrázek 7: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojivového systému



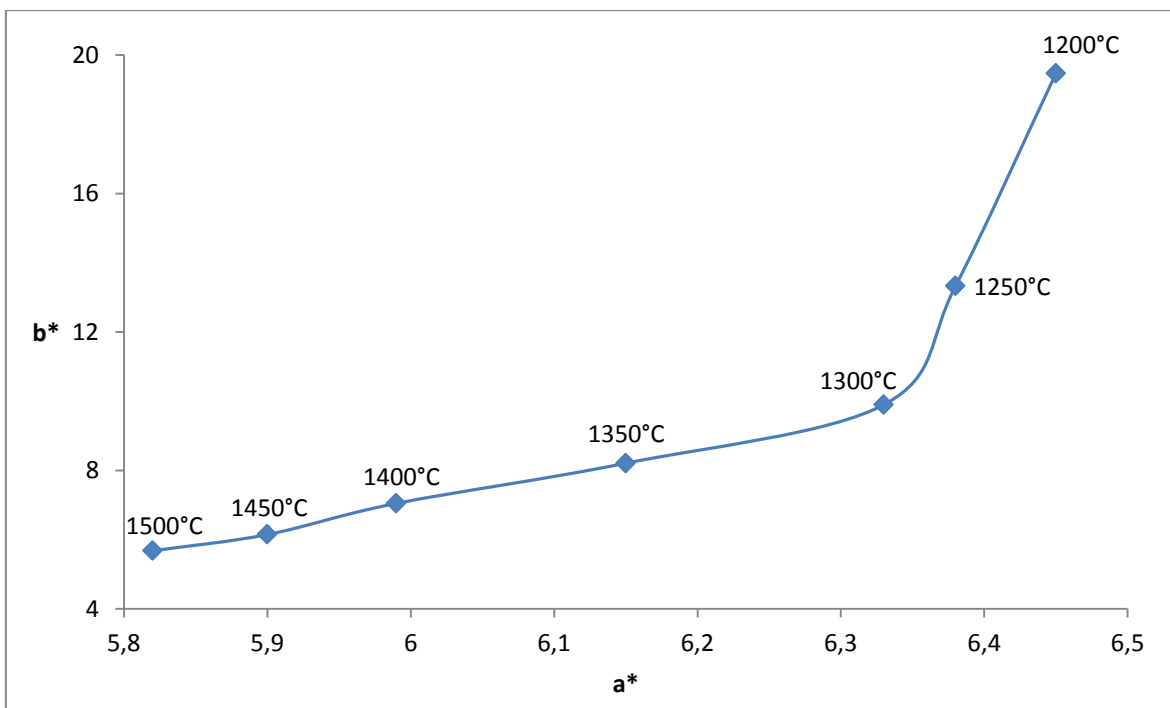
Obrázek 8: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

### 4.3.2 Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury

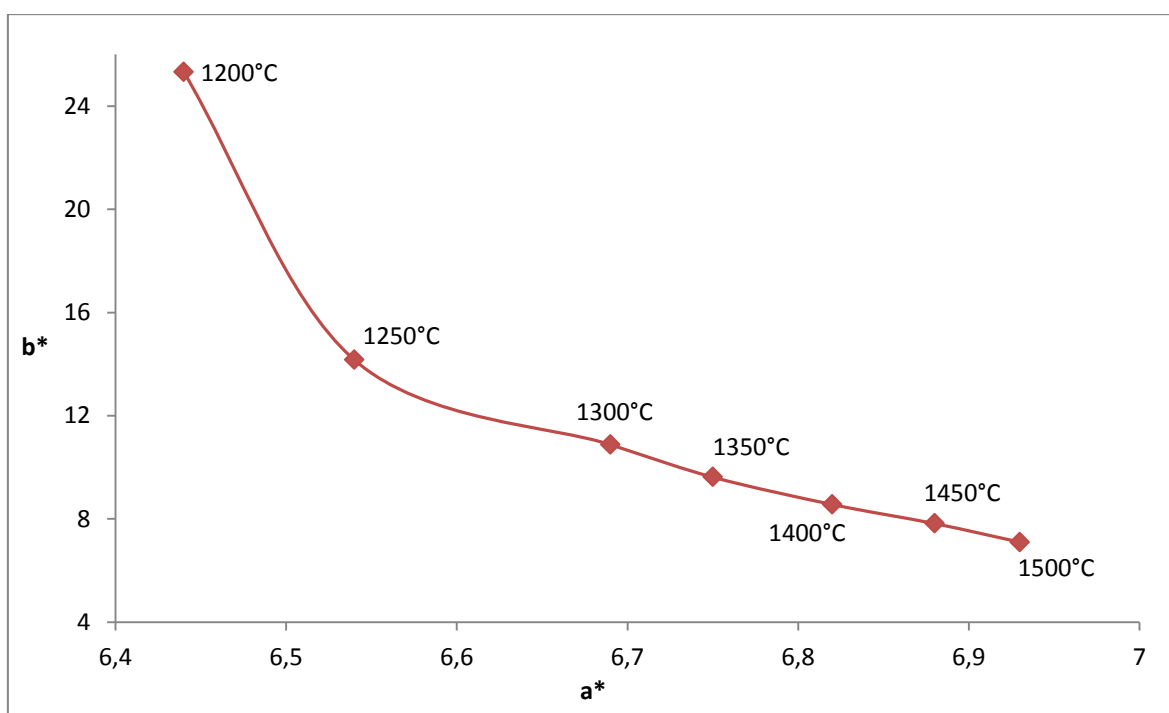
Barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C jsou shrnuty v tabulkách V a VI (viz. příloha) a graficky znázorněny na obrázcích 9 (pigmenty v org. pojivu) a 10 (pigmenty v keramické glazuře). Hodnoty barevnosti vyjádřené v souřadnicích  $a^*$  a  $b^*$  ukazují, že pigmenty  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  jsou tmavší (nižší hodnoty  $L^*$ ) než u předchozích pigmentů -  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ . Jsou sice žluté, avšak znatelně méně (nižší hodnoty  $b^*$ ). Také hodnoty  $a^*$  (červená složka barevnosti) jsou méně výrazné. Zajímavý je posun barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  s teplotou syntézy – v případě aplikace pigmentů do organického pojiva i do keramické glazury klesají žluté složky barevnosti (zhruba na jednu čtvrtinu oproti hodnotě pro teplotu syntézy 1200°C). Barevné odstíny pigmentů se v případě aplikací do keramické glazury pohybují od okrové do čokoládově hnědé. V případě organického pojiva, je to od okrové do khaki.

### 4.3.3 Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury

Barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C jsou shrnuty v tabulkách VII a VIII (viz. příloha) a graficky znázorněny na obrázcích 11 (pigmenty v org. pojivu) a 12 (pigmenty v keramické glazuře). Pigmenty s obsahem tantalu vykazují poměrně intenzivní žluté barevné odstíny (vysoká hodnota souřadnice  $b^*$ ) zejména při vyšších teplotách syntézy. Je tomu tak hlavně v keramické glazuře. Červený barevný odstín se více projevuje při nižších teplotách syntézy zejména v organickém pojivu. Hodnoty jasu (souřadnice  $L^*$  - viz. tabulky VII a VIII) jsou méně výrazné, takže pigmenty se v obou aplikacích jeví mírně tmavší.

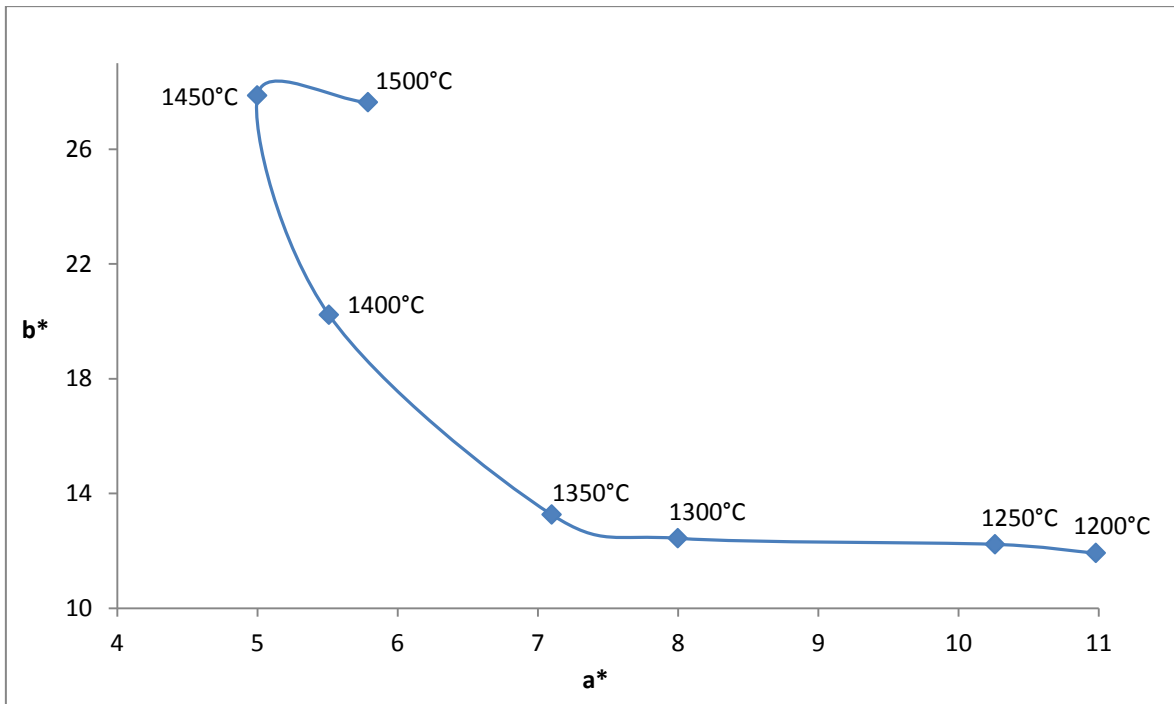


Obrázek 9: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojivového systému

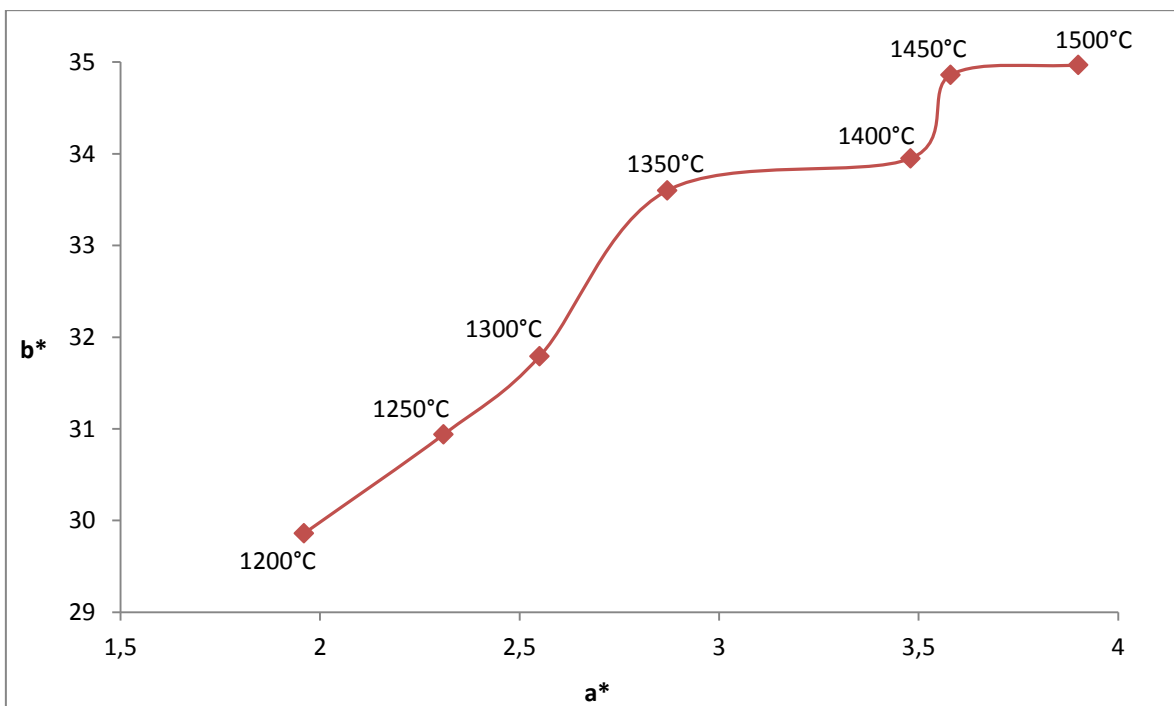


Obrázek 10: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury





Obrázek 11: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojivového systému



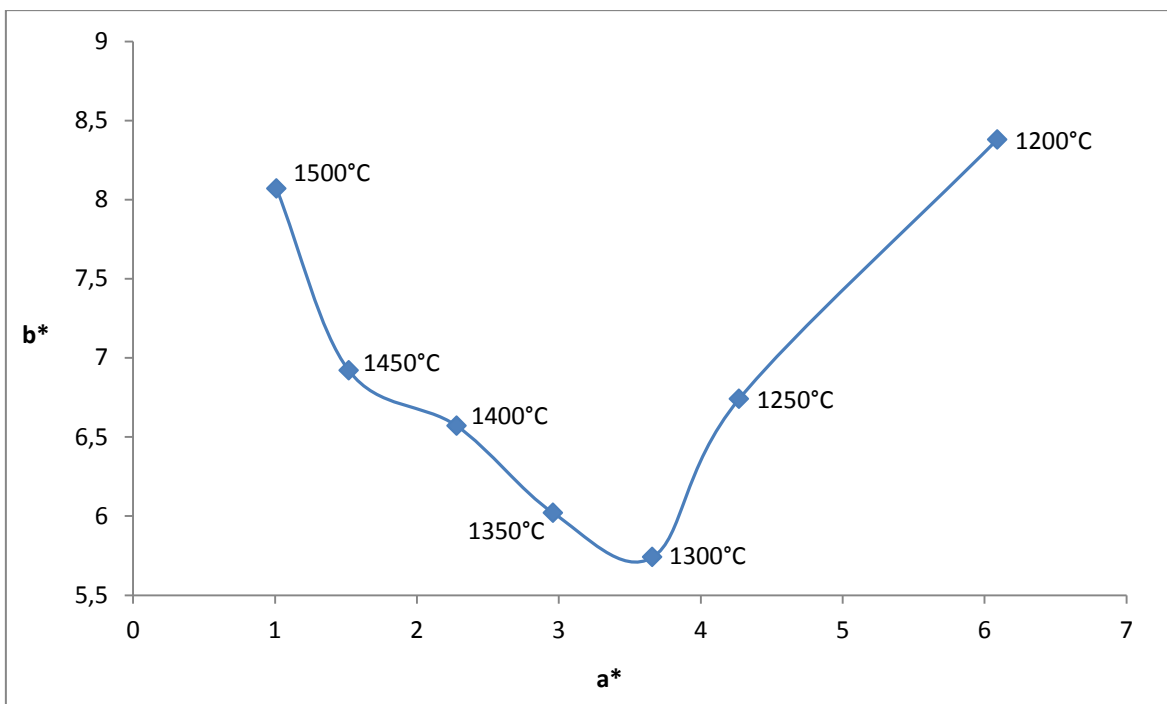
Obrázek 12: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

#### 4.3.4 Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury

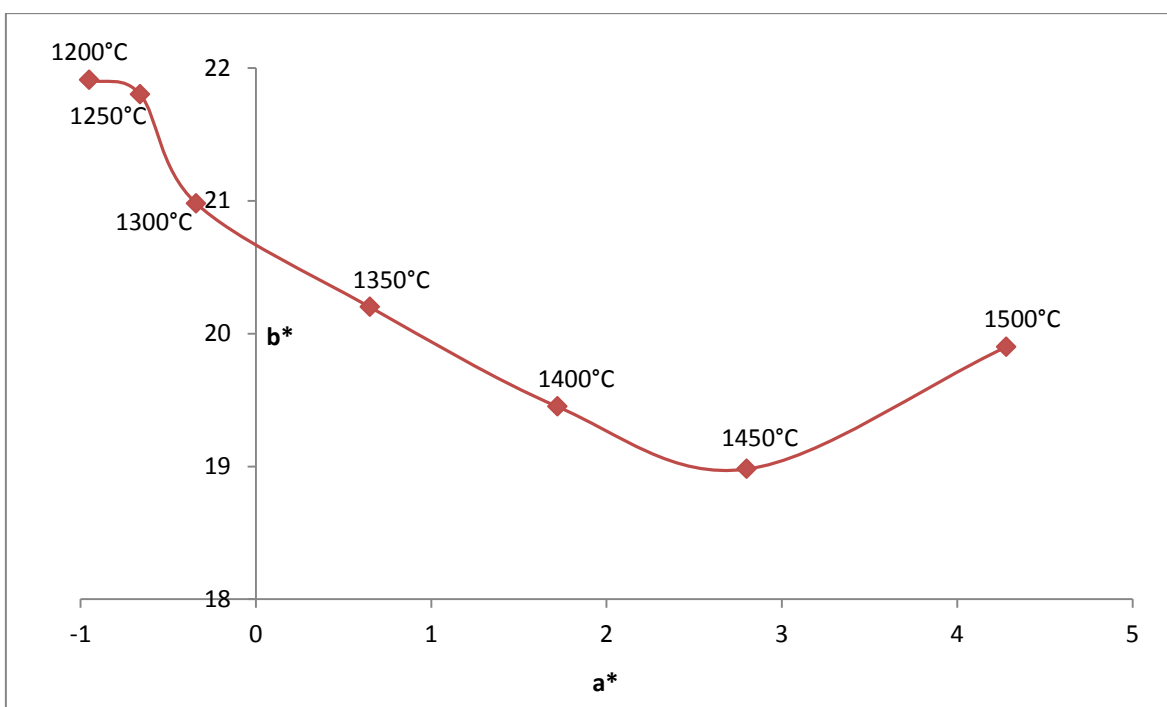
Barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C jsou shrnuty v tabulkách IX a X (viz. příloha) a graficky znázorněny na obrázcích 13 (pigmenty v org. pojivu) a 14 (pigmenty v keramické glazuře). Pigmenty jsou znatelně tmavší (nízké hodnoty jasové složky  $L^*$  zejména v organickém pojivu a při vyšších teplotách syntézy). Z hlediska žlutého odstínu (souřadnice  $b^*$ ) se jako výraznější ukazují aplikace pigmentů v keramické glazuře. Pigmenty v organickém pojivu pak na pohled nejsou žluté téměř vůbec (viz. příložený vzorník). V případě červené složky barevnosti (souřadnice  $a^*$ ) poté při nižších teplotách leží barevnost pigmentů (v keramické glazuře) dokonce nepatrně v zelené oblasti (mírně záporné hodnoty souřadnice  $a^*$ ).

#### 4.3.5 Barevnosti pigmentů $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$ po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury

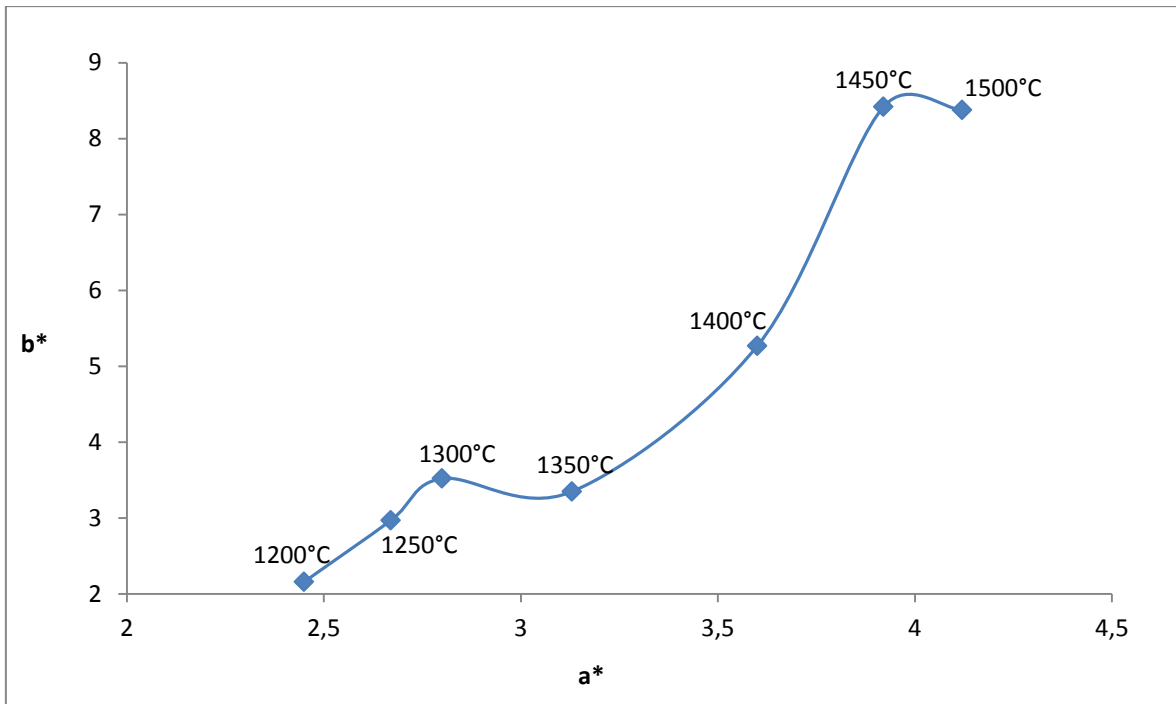
Barevnosti pigmentů  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C jsou shrnuty v tabulkách XI a XII (viz. příloha) a graficky znázorněny na obrázcích 15 (pigmenty v org. pojivu) a 16 (pigmenty v keramické glazuře). Pigmenty v organickém pojivu jsou tmavší (mají nižší hodnoty složky jasu  $L^*$ ). Žlutá složka barevnosti pigmentů (souřadnice  $b^*$ ) je výrazná při jejich aplikaci do keramické glazury (v organickém pojivu je méně výrazná, což je na pohled zřejmé z příloženého vzorníku, kde pigmenty v org. pojivu se nejeví takřka vůbec žluté). V obou případech žlutá složka barevnosti s teplotou syntézy vzrůstá. Červená složka barevnosti (souřadnice  $a^*$ ) je nevýrazná a v případě pigmentu aplikovaného do keramické glazury s rostoucí teplotou syntézy ještě klesá.



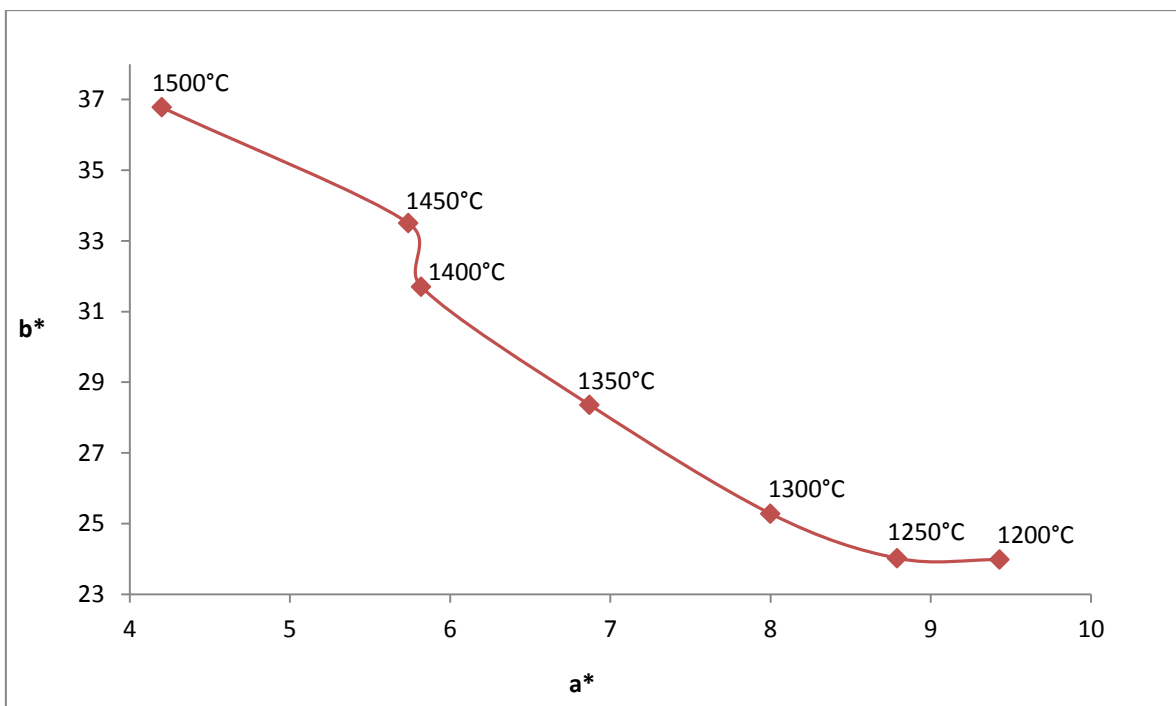
Obrázek 13: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojivového systému



Obrázek 14: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury



Obrázek 15: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojivového systému



Obrázek 16: Barevnosti pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

## 5 ZÁVĚR

V práci byly studovány možnosti přípravy cíničitých pigmentů typu kasiteritové žlutě s příměsí oxidu železitého a pěti různých oxidů výšemocných prvků. Tyto výšemocné prvky slouží jako takzvané nábojově kompenzující příměsi. Hlavním cílem práce bylo především zkoumat barevné možnosti připravených řad pigmentů. U vybraných vzorků pigmentů byly stanoveny velikosti jejich částic a byla posouzena jejich struktura pomocí rentgenové difrakční analýzy. Všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a do keramické glazury a následně byla změřena jejich barevnost.

Bylo připraveno pět druhů cíničitých pigmentů za sedmi různých teplot syntézy v rozsahu 1200 až 1500°C. Jednalo se o pigmenty  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  a  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$ .

Připravené pigmenty byly všechny v práškové podobě (připravené pigmenty nebyly “spečené“). Střední velikost částic mikrokystalů pigmentů je vhodná pro uvažované použití do organických pojiv (včetně vybarvování organických povlaků tablet ve farmaceutickém průmyslu). Hodnoty  $d_{50}$  se pohybovaly nejčastěji v rozsahu 2 – 10  $\mu\text{m}$ . Krystalová struktura pigmentů odpovídala tetragonální kasiteritové struktuře.

Zajímavé výsledky přineslo hodnocení barevnosti pigmentů po jejich aplikaci do organického pojivového systému a do keramické glazury. Žluté až okrové barevné odstíny se vyskytovaly prakticky ve všech řadách připravených pigmentů, tj. se všemi nábojově kompenzujícími elementy (P, Nb, Ta, W, Mo). Nejvýraznější žluté (až okrové) barevné odstíny poskytovaly pigmenty s obsahem fosforu, tantalu a molybdenu (u molybdenu však pouze při aplikaci do keramické glazury). Výsledky barevností pigmentů ukázaly rozdíly při jejich aplikaci do organického pojiva a při aplikaci do keramické glazury. Tyto rozdíly bude třeba vysvětlit v některé z dalších prací, které by navázaly na tuto bakalářskou práci. Celkově lze jako nejlepší v připravené řadě pigmentů označit pigment  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  syntetizovaný při 1350°C a pigment  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  syntetizovaný při 1400 – 1500°C.

## 6 LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: Pigments, Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: Wiley; 1996. p. 1-40.
2. DCMA - Classification and Chemical Description of the Mixed Oxide Inorganic Colorad Pigments, Metal Oxides and Ceramic Colour Subcommite DCMA (1992).
3. Trojan J.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice (2011).
4. Dohnalová Ž., Šulcová P., Trojan M., J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 973-978.
5. Mesíková Ž., Šulcová P., Trojan M. J., Therm. Anal. Calorim. 91 (2008) 163-166
6. Mesíková Ž., Šulcová P., Trojan M., J. Therm. Anal. Calorim. 93 (2008) 857-861
7. Kuchař M.: Výzkum a vývoj léčiv, Nakladatelství VŠCHT Praha, 2007
8. Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Univerzita Pardubice (2008).
9. Šulcová P., Beneš L.: Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice (2002).
10. Černohorský T., Jandera P.: Atomová spektroskopie, Univerzita Pardubice (1997).

## PŘÍLOHA

V příloze bakalářské práce jsou uvedeny tabulky III - XIII.

Obsahují údaje z měření barevnosti cíničitých pigmentů (syntetizovaných při teplotách 1200 – 1500°C) po jejich aplikaci do organického pojiva a do keramické glazury a hodnoty velikosti částic ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) jednotlivých pigmentů.

Dále je v příloze uveden vzorník v práci připravených pigmentů.

Tabulka III: *Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojiva*

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	81,44	1,31	22,31
1250	78,82	3,27	23,18
1300	74,47	9,10	22,85
1350	68,60	16,31	21,74
1400	65,13	17,02	21,86
1450	62,74	17,66	22,44
1500	61,13	18,03	23,12

Tabulka IV: *Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{P}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury*

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	81,45	3,92	34,00
1250	80,91	3,76	33,97
1300	80,20	2,92	33,20
1350	79,51	2,70	32,85
1400	78,70	2,32	32,60
1450	76,91	1,98	31,95
1500	75,19	1,83	31,14

Tabulka V: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojiva

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	56,66	6,45	19,47
1250	50,95	6,38	13,33
1300	41,12	6,33	9,90
1350	39,56	6,15	8,21
1400	37,32	5,99	7,05
1450	35,14	5,90	6,15
1500	34,02	5,82	5,68

Tabulka VI: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	66,62	6,44	25,32
1250	52,49	6,54	14,16
1300	48,36	6,69	10,88
1350	46,14	6,75	9,62
1400	44,32	6,82	8,56
1450	42,56	6,88	7,82
1500	40,83	6,93	7,10

Tabulka VII: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojiva

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	50,72	10,98	11,92
1250	49,48	10,26	12,23
1300	47,45	8,00	12,44
1350	48,06	7,10	13,26
1400	51,29	5,51	20,23
1450	55,32	5,00	27,87
1500	60,75	5,79	27,63



Tabulka VIII: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	63,25	3,90	34,97
1250	63,89	3,58	34,86
1300	63,97	3,48	33,95
1350	65,37	2,87	33,60
1400	66,61	2,55	31,79
1450	69,78	2,31	30,94
1500	71,97	1,96	29,86

Tabulka IX: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojiva

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	46,69	6,09	8,38
1250	43,93	4,27	6,74
1300	41,74	3,66	5,74
1350	40,92	2,96	6,02
1400	39,88	2,28	6,57
1450	38,12	1,52	6,92
1500	37,92	1,01	8,07

Tabulka X: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{W}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	70,79	-0,95	21,91
1250	67,35	-0,66	21,80
1300	65,86	-0,34	20,98
1350	62,32	0,65	20,20
1400	59,48	1,72	19,45
1450	55,14	2,80	18,98
1500	52,11	4,28	19,90

Tabulka XI: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do organického pojiva

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	51,58	2,45	2,16
1250	51,17	2,67	2,97
1300	49,30	2,80	3,52
1350	46,52	3,13	3,35
1400	48,82	3,60	5,27
1450	51,47	3,92	8,42
1500	53,82	4,12	8,38

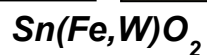
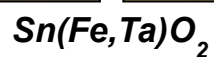
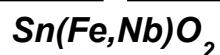
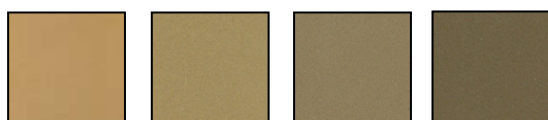
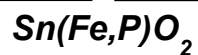
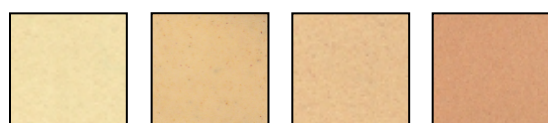
Tabulka XII: Barevné vlastnosti (souřadnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) pigmentu  $\text{Sn}_{0,85}\text{Fe}_{0,1}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_2$  (teploty syntézy 1200 – 1500°C) po aplikaci do keramické glazury

T syntézy [°C]	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1200	78,01	9,43	23,98
1250	77,69	8,79	24,02
1300	77,02	8,00	25,28
1350	76,63	6,87	28,36
1400	75,12	5,82	31,70
1450	74,31	5,74	33,50
1500	73,14	4,20	36,78

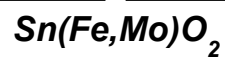
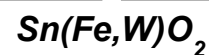
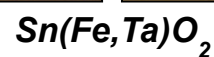
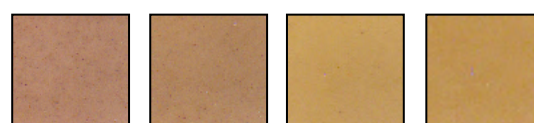
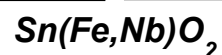
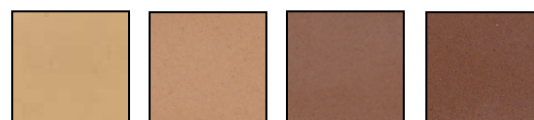
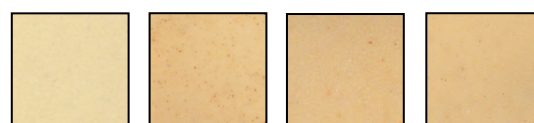
Tabulka XIII: Hodnoty velikosti částic ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) jednotlivých pigmentů syntetizovaných při různých teplotách v intervalu 1200 – 1500°C

pigment	T syntézy [°C]	$d_{10}$ [μm]	$d_{50}$ [μm]	$d_{90}$ [μm]
<b>Sn(Fe,P)O<sub>2</sub></b>	1200	0,46	2,04	8,93
	1250	0,51	2,17	9,14
	1300	0,54	2,80	9,75
	1350	0,68	4,78	11,36
	1400	0,75	5,15	12,78
	1450	0,88	6,32	16,13
	1500	0,96	6,72	18,56
<b>Sn(Fe,Nb)O<sub>2</sub></b>	1200	0,42	1,79	10,19
	1250	0,43	1,85	11,21
	1300	0,51	2,91	13,48
	1350	0,66	3,78	14,46
	1400	0,78	4,56	15,23
	1450	0,83	5,53	16,11
	1500	0,98	6,48	18,94
<b>Sn(Fe,Ta)O<sub>2</sub></b>	1200	0,48	2,72	9,46
	1250	0,55	3,45	10,08
	1300	0,62	3,98	11,53
	1350	0,69	4,55	13,72
	1400	0,75	5,11	16,40
	1450	0,87	5,72	17,52
	1500	0,97	6,42	19,07
<b>Sn(Fe,W)O<sub>2</sub></b>	1200	0,56	3,05	10,12
	1250	0,83	3,53	12,65
	1300	0,96	3,98	13,78
	1350	1,08	4,63	14,42
	1400	1,62	6,15	19,13
	1450	1,83	8,48	20,08
	1500	1,98	10,05	21,32
<b>Sn(Fe,Mo)O<sub>2</sub></b>	1200	0,91	3,51	10,74
	1250	1,17	4,63	11,93
	1300	1,80	5,82	13,07
	1350	2,55	8,31	14,31
	1400	3,16	9,45	15,63
	1450	3,95	10,02	16,71
	1500	4,42	11,17	17,85

### Organické pojivo



### Keramická glazura



1200°C 1300°C 1400°C 1500°C

1200°C 1300°C 1400°C 1500°C

## VZORNÍK

V příloženém vzorníku jsou znázorněny snímky vzorků připravených pigmentů aplikovaných do organického pojiva a do keramické glazury.