

IVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV ORGANICKÉ CHEMIE A TECHNOLOGIE

**OXID KŘEMIČITÝ – VLASTNOSTI A POUŽITÍ TZV. „BÍLÝCH SAZÍ“ A
DALŠÍCH SLOUČENIN KŘEMÍKU**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Kateřina Nechvílová

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

2012

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

**SILICA – PROPERTIES AND USE SO – CALLED „WHITE SOOT“ AND
OTHER COMPOUNDS OF SILICA**

BACHELOR WOKR

AUTHOR: Kateřina Nechvílová

SUPERVISOR: prof. Ing. Andrėja Kalendová, Dr.

2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Nechvílová**
Osobní číslo: **C09250**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínské materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínské materiály**
Název tématu: **Oxid křemičitý - vlastnosti a použití tzv. "bíých sazí" a dalších sloučenin křemíku**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování:

1. Popište strukturu, krystalické modifikace a formy nejčastěji se vyskytující se u sloučenin SiO_2 , (oxid křemičitý, kyselina křemičitá, křemen, cristobalit, atd.). Uveďte a popište syntetické typy oxidů křemičitých. Zpracujte přehled významných sloučenin křemíku SiO_2 .
2. Charakterizujte vlastnosti, způsob získávání a využití sloučenin na bázi syntetického pyrogenního oxidu křemičitého (tzv. bíých sazí). Uveďte aplikace oxidu křemičitého.
3. Charakterizujte přírodní sloučeniny s obsahem oxidu křemičitého (křemelina, diatomit, atd.). Uveďte stručně důležité zástupce přírodních silikátových minerálů křemičitanů.
4. Připravte modelové filmy na bázi modifikované alkydové pryskyřice s obsahem vybraných sloučenin SiO_2 (SiO_2 pyrogenního a sráženého původu, diatomitu, popř. muskovitu).
5. U připravených polymerních filmů stanovte základní fyzikální vlastnosti filmů v závislosti na objemové koncentraci pigmentu.
6. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

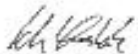
Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Andrea Kalendová, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

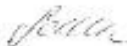
Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**


prof. Ing. Petr Laňák, DrSc.

děkan

L.S.


prof. Ing. Miloš Šesták, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 20.6.2012

.....
Kateřina Nechvílová

SOUHRN

Teoretická část bakalářské práce se zabývá základními informacemi o oxidu křemičitém a dalších sloučeninách křemíku jako jsou, křemen, cristobalit, diatomit, mastek, kaolín, zeolity a kyselina křemičitá. Uvádí nás do problematiky využití a použití těchto sloučenin v běžném každodenním životě.

Součástí práce je i experimentální část zaměřená na ukázky pigmentů, založených na bázi oxidu křemičitého, využitých jako nátěrové filmy, u kterých byly měřeny základní fyzikálně – chemické vlastnosti, a následně tloušťka nátěru, jeho lesk a relativní povrchová tvrdost v průběhu 43 dní po prvotní aplikaci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oxid křemičitý a křemičitany, pojiva, nátěrové hmoty

SUMMARY

The theoretical part deals with the basic information on silica and other compounds of silicon as quartz, cristobalite, diatomite, talc, china clay, zeolites and silicic acid. This work introduces us to the problems of use and application of these compounds in daily life.

The practical part deals with the examples of pigments that are based on silicon dioxide, utilized as a coatings films were measured primary physical – chemical properties, film thickness, his luster and the relative surface hardness during 43 days after application.

KEY WORDS

Silica and silicates, binders, caotings

Na tomto místě bych chtěla poděkovat paní prof. Ing. Andrée Kalendové za odborné vedení, cenné rady a pomoc při zpracování této bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat paní laborantce Miroslavě Přerovské za seznámení potřebných dovedností v laboratořích a své rodině za podporu při studiu.

Obsah

Obsah	9
Úvod	12
1. Křemík a jeho sloučeniny.....	13
1.1. Chemické vlastnosti křemíku	13
1.2. Výroba technického křemíku	13
1.2.1. Použití technického křemíku	14
2. Struktury křemičitých minerálů	14
3. Oxid křemičitý	14
3.1. Významné sloučeniny na bázi SiO ₂	15
3.2. Přehled a rozdělení sloučenin SiO ₂	16
3.2.1. Křemen	17
3.2.1.1. Křemen jako plnivo	17
3.2.2. Cristobalit.....	18
3.2.2.1. Cristobalit jako plnivo	19
3.2.3. Diatomit neboli kieselguhr	19
3.2.4. Křemičitany	20
3.2.4.1.1. Mastek jako plnivo	21
3.2.4.2.1. Kaolín jako plnivo	22
3.2.5. Zeolity.....	23
3.2.5.1. Zeolity jako plnivo.....	23
4. Kyselina křemičitá.....	24
4.1. Výroba kyseliny křemičité	24
4.1.1. Termicky vyrobené kyseliny křemičité:	24
4.1.1.1. Kyselina křemičitá vyrobená mokrou cestou:.....	24
4.1.1.2. Výroba gelovým způsobem	25
4.1.1.3. Výroba hydrotermálním postupem	25
4.2. Úprava kyseliny křemičité	25
4.3. Pyrogenní kyselina křemičitá	26
5. Plniva	28
5.1. Plniva na základě křemíku	28
5.2. Syntetická plniva.....	29
6. Plniva na bázi oxidu křemičitého	29
6.1. Skelný oxid křemičitý.....	30

6.2.	Mikroamorfni oxid kremicitý	30
6.2.1.	Mikrocasticovy oxid kremicitý	30
7.	Pyrogenni oxid kremicitý	31
7.1.	Výroba	31
7.2.	Připrava pyrogenniho oxidu kremicitého	33
7.3.	Vlastnosti pyrogenniho oxidu kremicitého.....	34
7.4.	CAB-O-SIL	35
7.4.1.	Výroba CAB-O-SILu	35
7.4.2.	Vlastnosti CAB-O-SILu	35
7.4.3.	Srovnání se sráženou kyselinou kremicitou.....	36
7.4.4.	Využití CAB-O-SILu	36
8.	Aplikace a využití pyrogenniho a sráženého SiO ₂	37
8.1.	Zemědělství.....	37
8.2.	Potravinářský průmysl.....	38
8.3.	Krmivářský průmysl	38
8.4.	Osobní péče.....	38
8.5.	„Odpěňovače“	39
8.6.	Nátěry.....	39
8.6.1.	Antikorozivní nátěry	39
8.6.2.	Elektroizolační povlaky	40
8.6.3.	Akryl-polyuretanové nátěry	40
8.7.	Papírenský průmysl	41
8.8.	Silikonové pryže	42
8.9.	Nenasycené polyesterové pryskyřice.....	42
8.10.	Tmely a lepidla	43
8.11.	Beton, malty a smalty	44
8.12.	Léková a prášková aplikace	45
9.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
10.	Charakteristika surovin.....	46
10.1.	Použité pigmenty	46
10.2.	Použité pojivo	49
10.3.	Pomocné látky a rozpouštědla	49
11.	Použité přístroje a zařízení	50
11.1.	Specifikace testovaných pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin.....	50

11.1.1.	Stanovení měrné hmotnosti pigmentů	50
11.1.2.	Stanovení spotřeby oleje	50
11.1.3.	Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu	51
11.1.4.	Stanovení morfologie částic pigmentů a plniv	51
11.2.	Příprava modelových nátěrových hmot	51
11.2.1.	Formulace nátěrových hmot	51
11.2.2.	Epoxyesterové pryskyřice	52
11.2.3.	Postup přípravy organických povlaků	53
11.3.	Příprava zkušebních vzorků pro mechanické zkoušky	54
11.3.1.	Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech	54
11.3.2.	Příprava zkušebních vzorků na skle	55
11.3.3.	Měření tloušťky nátěrů	55
11.3.4.	Měření povrchové tvrdosti nátěrů	55
11.3.5.	Stanovení změny lesku nátěru	55
12.	Výsledky a vyhodnocení	56
12.1.	Fyzikálně – chemické vlastnosti pigmentů	56
12.1.1.	Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů na skle	57
12.1.2.	Stanovení lesku nátěrových filmů na skle	57
12.2.	Diskuze vyhodnocení vlastností nátěrových hmot	58
12.2.1.	Diskuze výsledků měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů	58
12.2.2.	Diskuze měření výsledků lesku nátěrových filmů	61
12.2.2.	Diskuze k jednotlivým nátěrovým filmům	63
14.	Závěr	68
15.	Použitá literatura	69

Úvod

Křemík je po kyslíku nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře, kdy každé čtyři z pěti atomů přináležejí jednomu z těchto prvků. Ve vesmíru je křemík, v pořadí výskytu, až na sedmém místě, a to po H, He, C, N, O a Ne.

Křemík se nikdy nevyskytuje volný. Nachází se vždy v podobě sloučenin s kyslíkem, a většinou se vyskytuje s koordinačním číslem 4, alespoň v přírodě. Jednotka SiO_4 se může objevovat jako izolovaná skupina nebo může být zapojena do řetězců, zdvojených řetězců, cyklů, vrstev nebo i trojrozměrných struktur.¹

Zemská kůra je výhradně tvořena křemičitými minerály a oxidem křemičitým (asi 95%) přibližně ve formě 800 krystalických minerálů. V historických záznamech jsou četné náznaky všudypřítomnosti silikátů i v lidském přirozeném prostředí. Křemičité minerály byly buď používány ke zpracování přírodních křemičitých vkladů například hlína, porcelán, sklo či smalt, nebo se získávaly prostředky chemické přeměny (křemen, křemičitany, keramika).

Vlastnosti čistého prvku, křemíku, jsou nyní rozhodujícím významem pro výrobu integrovaných spínacích obvodů, a proto také tvoří základ pro elektronický věk. Křemík a křemičitany ve formě bílých amorfních prášků mohou být vyráběny také synteticky pomocí tepelného nebo pyrogenního procesu (pyrogenní oxid křemičitý) nebo mokrou cestou (srážený oxid křemičitý, silika - gely).

Amorfní křemík je používán v jednotlivých odvětvích jako, jsou: potravinářství, krmivářství, osobní péče, papírnictví, výroba pneumatik, v přípravcích na ochranu rostlin a mnoho dalších. Zjednodušeně je nedílnou součástí výrobků každodenní potřeby.²

1. Křemík a jeho sloučeniny

1.1. Chemické vlastnosti křemíku

V kompaktní krystalové formě vyjma vysokých teplot je křemík poměrně odolný. Malý účinek na něj mají i kyslík, voda a pára, jelikož si křemík na svém povrchu tvoří tenkou, ale ochrannou povrchovou vrstvu oxidu křemičitého s tloušťkou jen několika atomů. Oxidace na vzduchu pod 900°C je neměřitelná, měřitelnou se stává po překonání této hranice. V rozmezí teplot 950 – 1160°C se rychle tvoří sklovitý SiO₂. Při reakcích nad 1400°C reaguje křemík také s dusíkem ze vzduchu za tvorby nitritů. U teplot blízkých 600°C křemík také reaguje s párami síry a s fosforem až při 1000°C. Křemík je odolný i vůči vodným roztokům kyselin; směsí koncentrované HNO₃ a HF se však oxiduje a fluoruje. Také se snadno rozpouští v horkých vodných roztocích alkalických hydroxidů dle reakce: (rovnice 1)



Tenký film oxidu křemičitého dokáže chránit křemík před vlivy halogenů. Fluor reaguje i při normální teplotě bouřlivě, chlor při 300°C a brom s jodem až při 500°C.

Pevný křemík je relativně inertní vůči plynným i kapalným činidlům, to se ovšem nedá říct o roztaveném křemíku, který je mimořádně reaktivním materiálem. Tvoří slitiny nebo křemičitany s většinou kovů, a rychle redukuje většinu kovových oxidů, a to díky slučovacímu teplu oxidu křemičitého (asi 900kJ.mol⁻¹).¹

Rozeznáváme tři základní obchodní formy křemíku. A to, křemík jako slitinovou přísadu ve formě ferrosilicia, kde se obsah křemíku pohybuje od 9 až 13% (FeSi 10) do 87 až 95% (FeSi 90). Dále technický křemík o čistotě od 98,5% do 99,7%. Poslední, a zároveň nejčistší formou, je křemík polovodičový, který musí dosahovat čistoty vyšší než 99,999% křemíku. Měrný odpor polovodičového křemíku je až 150 000 Ωcm.

1.2. Výroba technického křemíku

Technický křemík i ferrosilicium se vyrábí redukcí krystalického křemene koksem v obloukových redukčních pecích. Při výrobě technického křemíku se musí použít křemen o vysoké čistotě. Na rozdíl od ferrosilicia, kde obsah oxidu křemičitého může být nižší. Nesmí se ovšem dostat pod hranici 96 %. Při jeho výrobě se přidávají soustružnické třísky nebo šrot. Pokud obsah křemíku překračuje 45%, používají se nízké elektrické šachtové pece, kde je dno vyloženo uhlíkovými cihlami.

Redukce probíhá podle reakcí: (rovnice 2 – 4)



1.2.1. Použití technického křemíku

Ferrosilicium se využívá při výrobě oceli jako dezoxidační prostředek. Železu propůjčuje magnetickou měkkost, díky obsahu legující složky, proto je součástí konstrukčních a pérových ocelí.

Jelikož křemík vytváří ochranné vrstvy oxidu křemičitého, v elektronice ho vystřídalo germanium. Ale i tak lze křemík využít, jelikož se jeho ochranná vrstva dá leptacími postupy odstranit.³

2. Struktury křemičitých minerálů

Křemičité minerály se mohou objevovat v různých strukturních i stechiometrických typech. Mohou být zařazeny za pomoci několika poměrně jednoduchých pravidel. Hlavní strukturní složkou většiny forem oxidu křemičitého a křemičitých minerálů je tetraedrální uspořádání čtyř atomů kyslíku v okolí a centrálním atomem křemíku (SiO_4). Jednotlivé jednotky SiO_4 mohou být buď samostatné, a tudíž izolované, nebo spojené navzájem přes společné hrany. Stechiometrie křemíku v SiO_2 vyžaduje, aby v průměru každý kyslík byl sdílen přes křemík ve dvou tetraedrech. Sdílené rohů je obyčejný způsob vazby v koordinaci polyedrů. Se sdílením hran se setkáváme jen zřídka, a k čelnímu sdílení nikdy nedochází, protože by se snížila stabilita, která by plynula z těsné vzdálenosti silikonových kationtů. Strukturálně křemík představuje omezený případ, ve kterém je v nekonečně trojrozměrné síti tvořen sdílením všech atomů kyslíku daných tetraedrem se sousedskými skupinami. Možnost propojení tetraedrů, tak aby rohy zůstaly nesdílené, vede k celé řadě strukturních možností, z nichž některé se vyskytují v křemičitých minerálech. Každý nesdílený atom kyslíku přispívá formálním záporným nábojem aniontovým skupinám, tak aby jejich forma byla co nejvíce stabilní v přítomnosti dalších kationtů v křemičité struktuře.²

S křemičitany se setkáváme v oblastech křemičitých výrobků, skla, alkalických křemičitanů, zeolitů, textilních skleněných vláknách, izolačních hmotách z minerálních vláken, cementu, výrobcích hrubé keramiky ve stavebnictví, pórovitých výrobcích a plniv.³

3. Oxid křemičitý

Druhá nejčastěji se vyskytující složka na Zemi je oxid křemičitý. Oxid křemičitý je po H_2O nejstudovanější chemickou sloučeninou. Vyskytuje se v mnoha formách, obvykle v krystalickém a občas i v amorfním stavu. Bylo popsáno více než 22 jeho fází a nejméně tucet polymorfních forem čistého SiO_2 , i když některé jsou závislé na přítomnosti nečistot a defektů.

Existuje devět samostatných krystalických forem; nejčastěji se setkáváme s křemenem a tridymitem. Ovšem nejběžnější formou SiO_2 je α -křemen, jenž je hlavní minerální součástí mnoha hornin, například žuly či pískovce. Vyskytuje se také samostatně jako křišťál a v nečistých formách jako růženín, kouřový křemen (červenohnědý), morion (tmavohnědý), ametyst (fialový) a citrín (žlutý).

Nedokonalými krystalickými formami křemene jsou chalcedony, a to různých barev, chrysopras (rezedová zeleň), karneol (tmavočervený), achát (pruhovaný), jaspis (různé barvy), heliotrop (zelený s červenými skvrnami) a pazourek (většinou černý).

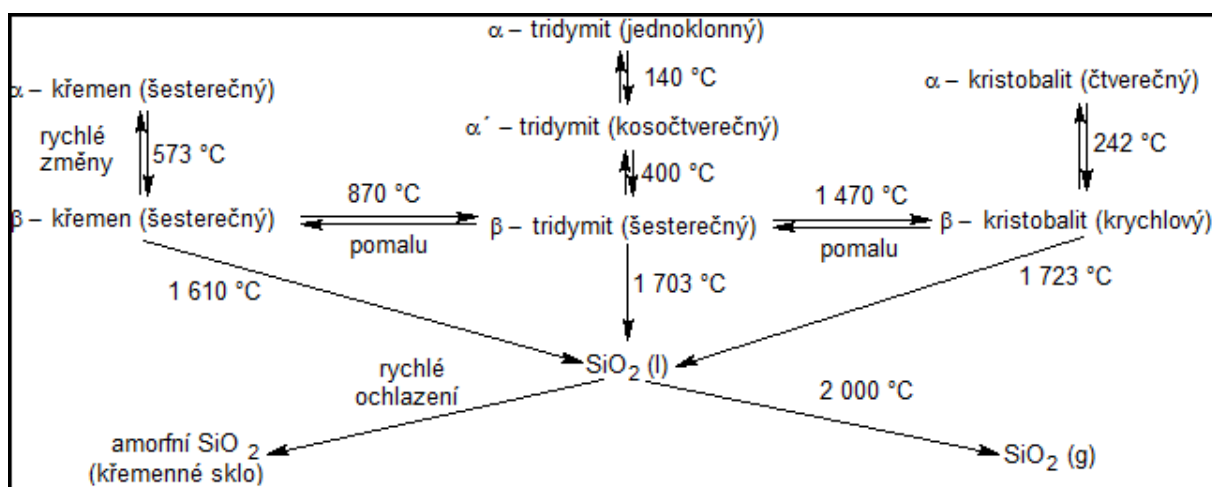
Tridymit, cristobalit a čisté minerály coesit a stišovit, jsou méně častými krystalovými modifikacemi SiO_2 .

Mezi zemitými formami převládají křemelina a diatomit. Další formou oxidu křemičitého jsou křemičité horniny. Ty, co čítají přes 50 % amorfních a krystalických opálů a variací křemene, například křemičitá zem, jsou průmyslově významné, ale záleží na jejich stupni stlačení. Diatomit, který je též známý jako kieselguhr je příkladem vysoce stlačené křemičité země, která má obvykle strukturu mikrokřemene.

3.1. Významné sloučeniny na bázi SiO₂

Hlavní krystalické modifikace SiO₂ se skládají z nekonečných seskupení tetraedrů {SiO₂}, které vždy sdílejí společný vrchol. α-křemen, který je termodynamicky nejstabilnější formou se při 573°C transformuje na β-křemen, který má méně deformovanou strukturu. Dojde pouze k malému posunu atomů, takže při ochlazení je proces vratný. Při teplotě 870°C dochází ke změně z β-křemene na β-tridymit, dochází k přerušování vazeb Si-O. Ochladí-li se β-tridymit asi na 120 - 160°C, podléhá rychlému, reverzibilnímu, nerekonstruktivnímu přechodu na metastabilní α-tridymit, který je spojen jen s malým posunem atomů. V opačném případě, když se β-tridymit zahřeje na teplotu 1470°C, podléhá pomalé nekonstruktivní přeměně na β-kristobalit a ten, je-li ochlazen pod teplotu přechodu, může naopak zachovat svou strukturu jako metastabilní fáze. Při teplotách 200 - 280°C rychle dochází k malému posunu atomů. Tyto procesy jsou vratné, a takto vznikají α-kristobalidy.

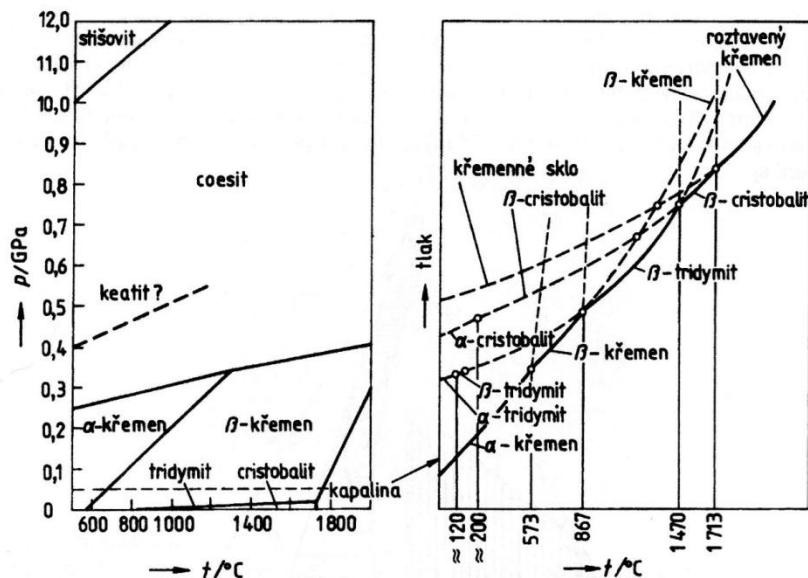
Příklady přechodů jsou znázorněny na obrázku 1 a 2:



Obrázek 1: Fázové přechody SiO₂

β -křemen	\Leftrightarrow	β -tridymit	\Leftrightarrow	β -cristobalit	\Leftrightarrow	$\text{SiO}_2(l)$
		867 °C pomalu		1470 °C pomalu		1713 °C zdlouhavě, sklon k zeskelnění
$\Downarrow \Uparrow$ 573 °C rychle		$\Downarrow \Uparrow$ 120-160 °C rychle		$\Downarrow \Uparrow$ rychle 200-280 °C		
α -křemen		α -tridymit		α -cristobalit		

a



b

Obrázek 2: Fázové přeměny SiO_2 (jednodušší znázornění) (a) První fázový diagram SiO_2 (b)

Forma α každého ze tří materiálů může excitovat za normální teploty a vzhledem k pomalosti nekonstruktivních transformací β forem je také možné roztavit β -křemen a β -tridymit, je-li zahřátí dostatečně rychlé. Teplota varu oxidu křemičitého není přesně známa, ale udává se hodnota 2800°C. První fázový diagram SiO_2 s vyznačením oblastí stálosti jednotlivých polymorfních forem. Druhý fázový diagram v oblasti nízkého tlaku (do 0,05GPa)

Při úderu bleskem, tudíž rychlým roztavením a následným zchlazením křemene, můžou vznikat lechatelierity a skelné nebo sklovité křemenné minerály.^{1,4}

3.2. Přehled a rozdělení sloučenin SiO_2

Postupně se v této části práce budu zabývat stručným rozdělením sloučenin, které mají ve své struktuře zabudovaný oxid křemičitý.

Těmito sloučeninami jsou: krystalický křemen a cristobalit; křemičitany v zastoupení masku a kaolínu; hydratované zeolity a amorfni diatomit, které se všechny vyskytují v přírodě.

Z těch syntetických se zaměřím na kyseliny křemičitou v pyrogenní i srážené formě, tak jako na její oxid.

3.2.1. Křemen

Jednou z nejdůležitějších modifikací oxidu křemičitého je určitě křemen. Nachází se v magmatických horninách bohatých na oxid křemičitý jako je granit, a metamorfní horniny jako jsou Weiss a křemenec. Ostatní ložiska existují jako sedimenty křemičité hlušiny: křemičité písky a pazourek. Z vizuálního hlediska je křemen obvykle bezbarvý nebo bílý od neprůhledných typů až po typy průhledné. Zbarvení do červena, žluta, hněda či ostatních barev naznačuje přítomnost nečistot stopových prvků. Jejich koncentrace je zpravidla menší než 100 ppm. Zahrnují i ostatní materiály jako, zlaté jehličky rutilu, turmalínu, goethitu či hematitu, ale nejčastější modifikací křemene je křišťál. Mléčný křišťál, růženín, aventurin, chalcedonit, achát, onyx, jaspis a opál, některé z nich jsou velmi dobře známé. Křemen je rozdělen podle čistoty do třídy A a B podle normy ISO 3262 část 13.

Krystalický křemen se vyskytuje ve dvou modifikacích, α -křemen s trigonálním krystalickým systémem, který asi nejvíce převládá. Zvýšením teploty nad 573 °C přechází na β -křemen. Po ochlazení je proces vratný. α -křemen je složen z SiO_4 do čtyřstěnu, který je propojen kyslíkovými můstky, které vedou ke vzniku pseudohexagonálních střídavých O-prstenců. (Pokud je obsah kaolínu vysoký, odpouští se od termínu křemelina a je používán výraz kaolín, který obsahuje křemen, z diatomitu a příbuzných sedimentů.)⁴

V průmyslovém odvětví se nejčastěji používají tyto formy. Křemenné sklo, α -křemen ve velmi čisté podobě a kouřový křemen.

Křemen vykazuje piezoelektrické vlastnosti, kterých se využívá v krystalových oscilátorech a filtrech pro řízení frekvence a modulaci a v elektromechanických přístrojích, například v převodnicích a snímačích. Techniku, která se k těmto účelům využívá, poprvé použil G. R. Spezia v roce 1905. Využil toho, že přírodní křemen nedosahuje požadované čistoty, proto se syntetizuje hydrotermálním růstem zárodečného krystalu ve zředěném vodném roztoku hydroxidu sodného a křemenného skla při teplotě 400°C a tlaku 170 MPa.

Oxid křemičitý se dá využívat i jako křemenné sklo, které vykazuje řadu vynikajících vlastností. Díky tomu, že má křemenné sklo nízký koeficient tepelné roztažnosti a vysokou odolnost vůči tepelnému šoku a vysokou propustností pro UV záření, navíc vyniká svou žáruvzdornou povahou a chemickou netečností, je používán například jako velmi kvalitní laboratorní sklo. Hlavně pro experimenty s fotolýzou, dále je využit v květách při spektrofotometrických měřeních ve VIS i UV oblasti. Může se používat i jako ochranný povlak nebo jako tenký film nanesený z plynné fáze. S křemičitým sklem na rozdíl od skla běžného se hůře pracuje, jelikož má vysoký bod měknutí, velkou viskozitu, krátkou oblast kapalného stavu a vysokou těkavost při tvarovací teplotě.¹

3.2.1.1. Křemen jako plnivo

Použití křemene jako plnivo do barev a nátěrových hmot, je mezi výrobci široce rozšířené, a to i přes hrubší částice křemene. Používá se jako plnivo do plastů, kde zvyšuje tepelnou stabilitu a pevnost, zároveň zvyšuje odolnost proti mrazu a snižuje smršťovitost a výrobní náklady. Nejvýhodnější je typ A, který obsahuje nejméně 97 % oxidu křemičitého. Křemenných depozit je dostatek, například zásoby křemenného písku. I přes jeho dobrou dostupnost je křemen poměrně tvrdým minerálem, který lze brousit, případně mlít⁵, ale to je vysokoenergetický proces. To poněkud jeho nabídku

omezuje, ale trh se stačí uspokojit. Do nátěrových hmot jsou používány drcené písky, které obsahují nodulární částice s ostře lomenými hranami, které se podobají těm v mramoru. Proto je mletý křemen používán jako levné plnivo, zrovna tak jako pro silikonový kaučuk. Při výrobě gumy se stává vyztužujícím plnivem. Vzhledem k jeho tvrdosti je nejlepší používat částice s průměrem ne menším než 2 μm . Hrubší stupně jsou často prosévány proudem vzduchu jako ostatní minerální pojiva. Nodulární částice jsou odpovědné za nízkou absorpci oleje. Křemen nemá žádné výjimečné vlastnosti ani v barvách, ani v nátěrech a lze ho použít až na velmi vysoké úrovni plniva, proto se do nátěrových hmot používá v menší míře, a to spíše tam, kde je požadována mechanická odolnost ve zvýšené míře, dále na dřevo, silniční značení a u latexových nátěrů, kterým propůjčuje odolnost vůči atmosférickým podmínkám a otěruvzdornost. Ve srovnání s ostatními nodulárními plnivy jako je vápenec a mramor, křemen snižuje jas a má vysoký index žluti. Další nevýhodou, v mnoha dalších aplikacích, je jeho tvrdost, která na Morhově stupnici dosahuje hodnoty 7. Toto vše způsobuje abrazi, následné zašednutí povrchu a další zhoršení vzhledu nátěru. Uvedených vlastností se ale využívá při různých dekoracích, kde jsou křemenná pojiva voděodolná a jejich nízká absorpce oleje jim dodává možnost využití v dekorativních nátěrových systémech. Velikost částic je výhodná při formulování a vykreslování omítek. Hrubší částice mají relativně zaoblený tvar, takže dobře dotváří strukturu i texturu omítek. Oxid křemičitý se může začlenit do sítě křemičitanů a procesem silifikace se začne tvořit film. Křemen je tedy velmi pevně zakotven, čímž se stává ideálním pro nátěry odolávající povětrnostním vlivům. Je chemicky inertní, a proto nachází uplatnění i v antikorozivních systémech, hlavním příkladem jsou odolné epoxidové formulace používané v průmyslu jako podlahové nátěry. Velká tvrdost křemene se využívá i na silniční dopravní značení, zvyšuje odrazivost světla a zlepšuje viditelnost barev v noci. Při správném zpracování je křemen svému okolí i životnímu prostředí neškodný. Ačkoliv je nutné poznamenat, že částice krystalického oxidu křemičitého se dokáží dostat až do plic, protože je jeho prach je menší než 7 μm , tím bylo prokázáno, že způsobuje silikózu. IARC (Mezinárodní asociace pro výzkum rakoviny) ho označila za zdraví škodlivý a stanovila zákonem povolenou koncentraci krystalického oxidu křemičitého v minerálních pojivech. Přehled vlastností křemene je uveden v tabulce 3: ^{3,4,5}

Tabulka 3: Přehled vlastností křemene

Vzorec	SiO ₂
CAS no.	14808-60-7
EINECS no.	238-878-4
Index lomu	1,55
Tvrdost dle Mohra	7
Hustota	2,65 g.cm ⁻³
pH	7
Tvar částic	Nodulární

3.2.2. Cristobalit

Cristobalit je minerál, který obsahuje přírodní i vulkanické horniny a čedič. Cristobalit je kalný s mléčně bílým zabarvením a tetragonálním krystalickým systémem. Cristobalit se používá jako plnivo vyráběné syntetickou termální přeměnou křemene. Po přechodu z α na β -křemen, se dále přeměna vede na β -cristobalit zvýšením teploty na 1 027 °C. Přeměny na α -cristobalit se dosáhne sekundárním ochlazením na 180 – 270 °C. Výsledný oxid křemičitý má zpravidla čistotu nejméně 99 %, ačkoli to

také závisí na čistotě původního křemene. Již dříve zmíněná ISO norma 3268, ale část 14 definuje minimální možné množství cristobalitu na 60 % s 98 % oxidu křemičitého. Přesné třídění, které by rozdělovalo obvykle používaná minerální pojiva, neexistuje. ⁴

Největší výhodou oproti křemenu je jeho výraznější bělost. ³

3.2.2.1. Cristobalit jako plnivo

Cristobalit patří ke skupině pojiv oxidu křemičitého. Jen jediný druh se používá jako pojivo v barvách a nátěrových hmotách. Tím zástupcem je syntetický cristobalit připravený termální modifikací křemene. Požadavky na cristobalická pojiva jsou taková, že musí obsahovat nejméně 60 % cristobalitu s 98 % oxidu křemičitého. Částice cristobalitu mají kulatější tvar než částice křemene a nesou jistou podobnost s uhličitanovými pojivy. Velikost částic se odráží na absorpci oleje a specifickém povrchu. Cristobalit vykazuje na Mohrově stupnici tvrdosti stejnou tvrdost jako křemen, platí pro něj tudíž stejné podmínky jako v případě křemene. Akorát na rozdíl od křemene, cristobalit vykazuje větší jas a má nižší index žluti. To mu otvírá cestu k dekorativním emulzním nátěrům. Odolnost vůči povětrnostním podmínkám ho činí použitelným i v exteriérních prostorech. Objevuje se jako pojivo fasádových barev, především v křemičitých systémech. Tabulka 4 uvádí jeho typické vlastnosti: ⁴

Tabulka 4: Přehled vlastností cristobalitu

Vzorec	SiO ₂
CAS no.	14464-46-1
EINECS no.	238-455-4
Index lomu	1,48
Tvrdost dle Morha	6,5
Hustota	2,355 g.cm ⁻³
pH	8,5
Tvar částic	Nodulární

3.2.3. Diatomit neboli kieselguhr

Tento amorfní materiál se zformoval v triazu na mořském dně, kde sedimentovaly pozůstatky drobných řas a živočichů; mikroskopické formy života, které nebyly větší než 300 μm, měly ve velkém množství ve svém rámci zabudovanou kyselinu křemičitou, a to v podobě jakýchsi disků, cylindrů, hvězd s četnými prohlubeninami, kanálky a jemnými drážkami. To jim propůjčilo nízkou hustotu, jemnou zrnitost, kyprost a nadýchanost. Jeho vzhled je často objemný a porézní, který má také za následek vysoký specifický povrch, okolo 10 – 20 m².g⁻¹. Přírodní depozity diatomitu obsahují od 70 do 90 % amorfního opálu A, 3 – 12 % vody a organické přísady. Analýzy také prokázaly stopové množství železa, hliníku, vápníku, hořčíku, manganu, titanu, draslíku, fosforu a síry. Přírodní prášek je často naředlý. Byly také objeveny i nazelenalé a načervenalé odstíny. Z tohoto důvodu je diatomit často kalcinován, až do bílých produktů. ⁴

Diatomit je dalším pojivem na bázi oxidu křemičitého. Je to přírodní depozit, který se „těží“ v menší míře než křemen. Těžená křemelina se nejdříve drtí a předběžně suší. Poté se jemný pásek mele na částice o různé velikosti. Před tříděním se suší nebo žihá při teplotách okolo 600 – 1000°C,

kdy se spalují organické zbytky. Často je termálně upravován, aby se zvýšily jeho optické vlastnosti, které jsou průměrné. Křemelina kalcinovaných druhů může být růžově zbarvena, způsobeno zbytky Fe_2O_3 , kalcinované druhy jsou ale nejčastěji bílé a chemicky čisté. Na rozdíl od cristobalitu, je amorfní a po kalcinaci nabývá krystalických vlastností. Za vysoce kvalitní a čistý diatomit je považována taková forma, které obsahuje nejméně 85 % oxidu křemičitého. Kalcinovaný nebo žíhaný diatomit má speciální tvar částic. Ty vypadají jako krabičky, nebo jako kapilárky. To je důvod, proč je diatomit tak porézním materiálem navzdory jeho relativně nízkému specifickému povrchu. Velké množství prázdného prostoru v částicích zase způsobuje vysokou absorpci oleje. Specifický povrch diatomitu se značně snižuje jeho kalcinací. Bílé kalcinované druhy se využívají jako plniva do nátěrových hmot, které jsou ředitelné vodou, dále emulzních a klasických olejových nátěrových hmot. Diatomit zpevňuje nátěrový film, zvyšuje přilnavost, pružnost a působí jako antisedimentační přísada. Účinná koncentrace, která způsobuje matující vlastnosti barev i nátěrů, vyžaduje pouze přidání malého množství diatomitu. Poměr diatomitu k přidávané formulaci by nemělo být vyšší než 5 %, vyšší množství by způsobilo prudký nárůst viskozity vzhledem k vysoké absorpci oleje materiálu. Kalcinovaný diatomit výrazně zlepšuje jas a index žluti. Jako plnivo se používá při výrobě gumy, adheziv, nátěrových hmot, léčiv či leštících prostředků. Jako oxid křemičitý, je i diatomit inertní, a může se používat v antikorozivních systémech, může být tedy používán do barviv. Vlastnosti diatomitu jsou shrnuty v tabulce 5: ^{4,5}

Tabulka 5: Přehled vlastností diatomitu

Vzorec	SiO_2
CAS no.	68855-54-9
EINECS no.	272-489-0
Index lomu	1,45
Tvrdość dle Morha	6,5
Hustota	2,3 g.cm ⁻³
pH	10
Tvar částic	Skořápky

3.2.4. Křemičitany

Křemičitany jsou nejrozšířenější skupinou z minerálů vůbec, mají významný geologický a technický význam. Křemičitany tvoří přes ¼ zemské kůry. Dají se rozdělit podle jejich stupně disperze hrubé (minerály), koloidní (jíly) a molekulární (silné alkalické roztoky). V podstatě jsou všechny uspořádány jedním způsobem, a to okolo atomu křemíku jsou čtyři atomy kyslíku, podle spojení hran se dají křemičitany roztrždit do šesti skupin: (tabulka 6)

Tabulka 6: Přehled dělení křemičitanů

Nesosilicates	Olivín	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$
	Zircon	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
Sorosilicates	Hemimorfilit	$\text{Zn}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$
lnosilicates	Sodné vodní sklo	
Fytosilicates	Mastek	$\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
	Kaolín	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
	Muskovit	$\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
Tectosilicates	Albit	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

Křemičitany, které mají pásovou strukturu, mohou být vláknité jako amfibolit, nebo sloupcovité jako aktinolit. Podle struktury křemičitanových krystalů se navzájem ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti.

3.2.4.1. Mastek

Mastek se formoval po několik miliónů let hydrotermálními modifikacemi hornin bohatých na hořčík a křemík jako je například peridotit. Jsou to stejné metamorfózní přeměny, které přeformovaly dolomit či křemenec do mastku. Mastek je křemičitan hořečnatý, jehož vzorec se dá zapsat jako $Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$. Je neizometrický, v podobě jakých si šupinek. Podobně jako slídy či pyrofylity, je bílý nebo nazelenalý, lesk na plochách výtečné štěpnosti je perleťový. Složení mastku se mění v závislosti na obsažených depozitech. Jsou tu čtyři typické deriváty, které byly předchůdci mastku: uhličitan hořečnatý; serpentin; křemenec, břidlice či rula a usazené hořečnaté horniny. Podobně jako křemen, se i mastek dělí do tříd označených písmeny od A po D. Typický mastek může obsahovat 61 % oxidu křemičitého, 31 % oxidu hořečnatého, 5 % vody, 1,4 % oxidu hlinitého, 1,1 % oxidu železnatého se stopovým množstvím CaO, CO₂, Mn, Ti, Cr, Ni, Na, K. Mastky mohou být průhledné až neprůhledné, bezbarvé, ale i lehce zbarvené do béžova. Agregáty jsou makroskopicky citlivé, a jsou světlých barev. Když jsou v mastku přítomny železnaté nebo nikelnaté ionty, které obsadily v krystalické mřížce místo hořečnatých iontů, zhorší se tím jas plniv. V mastku jsou pouze slabé van der Waalovy síly, které umožňují snadné klouzaní jednotlivých vrstev po sobě. Mastek vykazuje tvrdost podle Mohrovy stupnice 1, odolává kyselinám, vysokým teplotám a šupinky jsou ohebné. Mastek se na rozdíl od slídy skládá z elektricky neutrálních vrstev bez vložených kationtů. Navíc se chovají značně hydrofobním způsobem. Těžba mastku se provádí povrchovým i hlubinovým způsobem. Surovina se upravuje drcením, mletím, tříděním, gravitační nebo magnetickou separací a flotací.^{4,5}

Co se týče vlastností mastku, mastek je velmi měkký, na dotek je mastný, hydrofobní a odolný vůči kyselinám. Dokáže ztratit svoji krystalickou vodu, a to při teplotách vyšších než 800 °C. Jeho částice jsou neizometrický, destičkovité, lístkovité nebo až mikrovláknité. Mastek má nízkou elektrickou vodivost a vysokou kryvost. Mastku se nejvíce využívá při výrobě keramiky a elektrokeramiky, dále se využívá jako plnivo. Výčet vlastností mastku v tabulce 7.⁵

Tabulka 7: Přehled vlastností mastku

Vzorec:	$H_2Mg_3O_{12}Si_4$
CAS no.	14807-96-6
Index lomu	1,54 – 1,59
Tvrdost dle Mohra	2,6 – 2,9
Hustota	2,6 – 2,9 g.cm ⁻³
pH	8,1 – 9,5
Spotřeba oleje [g/100g]	20 – 50

3.2.4.1.1. Mastek jako plnivo

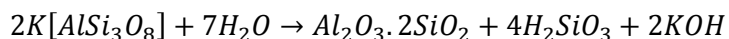
Mastek zvyšuje hustotu plastů, rozměrovou stabilitu, pevnost, tepelnou odolnost a barevnou stálost. Nejčastěji se mastek přidává v množství 1 – 60 % hmot. do polypropylenu, polyethylenu či polystyrenu. Také se používá do pryží jako neaktivní plnivo. Dále se dá využít v papírenském

průmyslu, a často se používá i jako plnivo v kosmetickém průmyslu, myšleno v kosmetických přípravcích jako jsou například mýdla nebo zubní pasty. V polypropylenových kompozitech mastek zvyšuje hustotu, rozměrovou stálost, pevnost v tahu a ohybu, tepelnou odolnost a barevnou stálost.

Mastek se také využívá při výrobě nátěrových hmot, kde zlepšuje přilnavost, pevnost v ohybu. Destičkovité druhy mastku se používají do základních nátěrů, které mají antikorozivní vlastnosti. Většina druhů mastku vykazuje vysokou spotřebu oleje a mají značný měrný povrch, to ale také trochu omezuje jejich použití právě v nátěrových hmotách. Přesto ale mastek podporuje dobré reologické vlastnosti, slévavost, roztíratelnost a snižuje sklon k usazování pigmentů a plniv. Nátěr, po přidání mastku, vykazuje vyšší pevnost a odolnost vůči vzniku trhlinek. Dále zlepšuje přilnavost i pevnost v ohybu nátěrového filmu. Tyto vlastnosti se týkají především vláknitých, ale i jehlicovitých typů částic mastku. Jemné druhy jsou snadno dispergovatelná, na rozdíl od hrubších frakcí, které jsou velmi špatně dispergovatelné. Mastek je hydrofobní, z tohoto důvodu se používá hlavně do rozpouštědlových nátěrových hmot. Ve vodě má tendenci flokulovat, a proto je nutné přidávat deflokulační činidlo, jestliže mastek aplikujeme do vodouředitelných nátěrových hmot. Výhodou je, že nátěrový film se neodbarvuje, ani netvoří skvrny při styku s vodou omývanými kovovými předměty (okapy, hřebíky apod.).⁵

3.2.4.2. Kaolín

Zde by se spíše hodil termín jíly či hlíny. Pojem kaolín je čínského původu, jinak se také označuje jako argila, bolus, čínské hlína nebo porcelánová zemina. Vznikl z vysoce živné horniny jako je granit, ryolit a arkos. Tyto horniny byly hydrotermálně přeměněny, zvětrávány, vystaveny kyselým deštěm a nejrůznějším klimatickým podmínkám. Rovnice (5) popisující proces kaolinizace zní:

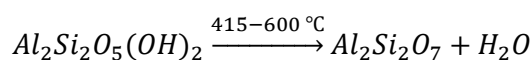


Rovnice 5

Přírodní horniny jsou stále dobře poznatelné. Depozity hrubých materiálů můžeme nalézt v Německu (Halle, Hirschau), ale například i v naší republice v okolí Plzně. Částice kaolínu mají tvar jakýchsi chodbiček či trubek ve tvaru tělíček, které zformovaly některé podloží například v anglickém Cornwallu. Drobné kuličkovité jíly často obsahují i nečistoty, slídu, illit, anatas, křemen nebo železné minerály.⁴

3.2.4.2.1. Kaolín jako plnivo

U kaolínu se využívá jeho bělosti, žáruvzdornosti, plasticity, chemické inertnosti, nízké abrazivity a nízké tepelné i elektrické vodivosti. Kalcinací ztrácí svou krystalickou vodu, a to již při 600°C, kdy se zároveň mění na metakaolín. Proces kalcinace je popsán rovnicí 6:



Rovnice 6

Pokud by teplota byla vyšší než 900°C, či dokonce dosahovala hodnot k 1400°C, konečnými produkty by se staly skelné fáze. Pokud bude kalcinace probíhat při nižší teplotě, změní se krystalická struktura kaolínu a zároveň i jeho spotřeba oleje. Kontrolovaná kalcinace vede k tvrdším produktům.

Kaolínu se využívá v papírenském průmyslu jako plniva do papíru, ale i jako nátěrových hmot na papír, kde se tím zvyšuje jeho jas a bělost, chemická inertnost, která dále dovoluje následné povrchové úpravy papíru, a tím snižuje celkovou cenovou nákladnost. Další jeho použití je při výrobě pryže, nátěrových hmot a plastů, kde je důležitá velikost a tvar částic, optimum je 0,2 – 1 μm destičkovitých částic. Pokud použijeme kaolín do pryží, rozeznáváme měkký kaolín, který je dobrým inertním plnivem, a na tvrdý kaolín, jenž je zčásti využíván i jako vyztužovací plnivo. Jako plnivo je kaolín vhodný k použití v kosmetice, ve farmaceutickém průmyslu, či při výrobě stavebního nehořlavého materiálu. V nátěrových se používá ve své normální, nebo kalcinované formě především do základních nátěrů na bázi alkydových pryskyřic, a ve vodouředitelných nátěrových hmotách. Dále se kaolín používá jako matovací a nadlehčovací činidlo. Kaolín se dá využít i například v dekorativních nátěrech ve vnitřních emulzích nátěrových hmot. Výsledné vlastnosti nátěru ovlivňuje velikost částic kaolínu. Ty s jemnější zrnitostí zvyšují opacitu, bělost, viskozitu, tixotropní vlastnosti, ale klesá otěruvzdornost nátěru. Lepší brusné vlastnosti a otěruvzdornost vykazují částice hrubší. Nepravidelný tvar částic kaolínu zvyšuje pevnost nátěru. Nedostatkem je snad vyšší spotřeba oleje a snížená odolnost vůči atmosférickým podmínkám. Výčet některých vlastností kaolínu ukazuje tabulka 8. ⁵

Tabulka 8: Přehled vlastností kaolínu

Vzorec:	$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$
CAS no.	1332-58-7
Index lomu	1,56
Tvrдость dle Mohra	2,5
Hustota	2,63 g.cm ⁻³
pH	4,5 – 5,5
Sorpce oleje [g/100g]	55

3.2.5. Zeolity

Zeolity jsou hydratované hlinito-křemičitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Vznikly přeměnou vulkanického skla ve vodném prostředí. Těží se povrchovým způsobem a upravují se rozpojováním či gravitační separací, někdy magnetickou separací, flotací, mletím, sušením, kalcinací především na monoionickou formu.

Jejich použití je velmi rozmanité. Dají se použít jako sorbenty a katalyzátory v energetice, jako přísady do krmiv a hnojiv, a také se dají použít jako plniva. Všechny zeolity se snadno taví a pění. Působením kyselin se porušuje jejich struktura a vzniká rosolovitá nebo práškovitá kyselina křemičitá. Navíc jsou čiré a lehké s přiměřenou tvrdostí.

Zeolity mají také vysoký měrný povrch. Mohou absorbovat malé molekuly jako je voda, a proto se používají jako velmi účinná sušidla k extrakci zbytkové vlhkosti. Také jsou používány jako přísady k detergentům, kde změkčují vodu, dispergují a zadržují nečistoty a jsou neškodné k životnímu prostředí, když dochází k jejich vypouštění. ⁶

3.2.5.1. Zeolity jako plnivo

Jako plnivo se využívají při výrobě plastů, pryže, papíru a nátěrových hmot. Vyznačují se vysokou sorpční kapacitou a schopností výměny iontů. Je známé jejich použití při plnění polypropylenových

plastů, polystyrenových a polyalkylamidových plastů, pryskyřic a polyuretanových tmelů. Dají se použít i k plnění pryží. ⁵

4. Kyselina křemičitá

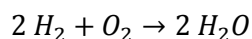
I kyselina křemičitá by šla zařadit do předchozí kapitoly, ale pro větší přehlednost jsem se rozhodla věnovat jí samostatnou kapitolu, aby bylo možné ji podrobněji popsat. Zaměřím se na její přípravu, vlastnosti a využití.

„Tato skupina zahrnuje pyrogeně, tj. termicky, nebo chemicky na mokré cestě vyrobené kyseliny křemičité, na mokré cestě připravené křemičitany, skla i cristobalit.“ ³

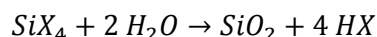
4.1. Výroba kyseliny křemičité

4.1.1. Termicky vyrobené kyseliny křemičité:

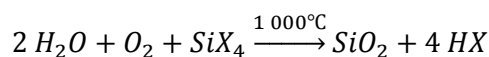
Nejpoužívanějším postupem pro výrobu pyrogeně vyrobených kyselin křemičitých je hydrolýza v plameni, při které se rozkládá tetrachlorsilan, nebo tetrafluorsilan v kyslíko-vodíkovém plameni podle rovnic (7 – 9):



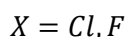
Rovnice 7



Rovnice 8



Rovnice 9



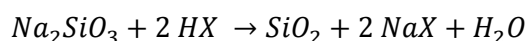
Vzniklá kyselina křemičitá je rentgenamorfní.

Dnes již nepoužívanou metodou, která je ale nejstarší při výrobě kyseliny křemičité, je oxidace plynného oxidu křemnatého vzduchem nebo vodní parou. Jako výchozí suroviny se používaly křemenný písek a mletý koks, které spolu reagovaly v elektrickém oblouku.

4.1.1.1. Kyselina křemičitá vyrobená mokrou cestou:

Při mokrých výrobních procesech se rozeznávají tyto postupy: srážecí, gelovací, hydrotermální, kde největší význam má srážení.

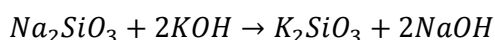
Této technologii se využívá při přípravě kyseliny křemičité. Proces probíhá v reaktoru, kde se mísí roztok alkalických křemičitanů (vodního skla) s kyselenou podle rovnice 10:



Rovnice 10

Vytvářejí se primární koloidní částičky, které se shlukují do agregátů. Postupně se shlukování zpomaluje, a tak se do směsi přidávají kovové ionty vápníku či hořčíku. Ty se na konci procesu vyextrahují i s kyselinou. Tento proces se dá bezpečně a extrakčně řídit opět dle požadovaných vlastností, které jsou na látku kladené. Možnosti, kterými se dají ovlivnit její vlastnosti, jsou například, filtrace, sušení či mletí.

Pokud použijeme při výrobě roztok vodního skla se solemi alkalických kovů či alkalických zemin dostaneme namísto kyseliny alkalické křemičitany. Rovnice 11 popisující reakci:



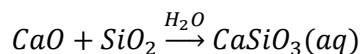
Rovnice 11

4.1.1.2. Výroba gelovým způsobem

Gelový postup se od srážecího liší tvarem vzniklé sraženiny. U gelového postupu se tvoří vločková sraženina, které se musí zamezit. Toho docílíme opačným přidáváním surovin. Prvně se předkládá kyselina a až poté se přidává roztok vodního skla, pH se udržuje v kyselé oblasti. Nejprve vzniká hydrosol, který záhy přechází na hydrogel, ten se upravuje promýváním, sušením a nakonec mletím. Pokud se při sušení použije postup za nadkritických podmínek, dostaneme aerosoly.

4.1.1.3. Výroba hydrotermálním postupem

U hydrotermálních postupů se zahřívá vodná suspenze křemičitého písku a oxidu vápenatého pod určitým tlakem. Schéma je popsáno rovnicí 12:



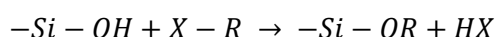
Rovnice 12

Tento postup ale není moc obvyklý.

4.2. Úprava kyseliny křemičité

O úpravě kyseliny křemičité má smysl uvažovat v případě silikagelů, kde se proces úpravy nazývá aktivace, kdy se jedná o úpravu fyzikální.

Chemické úpravy se dosahuje pomocí chlorsilanů, aminosilanů, silikonů, alkoholů, aminů a kvartérních sloučenin izokyanátů, vosků a dalších sloučenin. Požadovaným cílem je upravit hydrofilní kyselinu křemičitou na organotrofní, nebo i hydrofobní formu. Proto se přednostně nechávají reagovat pyrogenní kyseliny křemičité, ale i srážecí s organickými sloučeninami, jenž vytvoří se silanolovými skupinami pevné chemické vazby, anebo i adsorbují na svém povrchu, jak je znázorněno schématem (rovnice 13):



Rovnice 13

Největší průmyslový význam má přitom rozklad chloristanů, např. methyltrichlorsilan nebo dimethyldichlarsilan.^{3,5}

4.3. Pyrogenní kyselina křemičitá

Pyrogenní kyselina křemičitá je trochu odlišnou podtřídou pojiv. Ačkoliv je totožná s ostatními pojivy na bázi oxidu křemičitého v termálních, chemických strukturách, její vlastnosti se výrazně liší od přírodních pojiv. Pyrogenní kyselina křemičitá je vyráběna synteticky plamennou hydrolyzou, kde se amorfni částice tvoří až sekundárním zchlazením. Výsledný produkt vykazuje vysokou čistotu okolo 99,8 %. Jsou produkovány velice jemné malé částice v rozmezí 7 – 40 µm. S takovými částicemi se velmi špatně manipuluje a nejsou příliš stabilní. Tvoří agregáty a aglomeráty. Vzhledem k tomu, že povrch roste exponenciálním způsobem, tak se zároveň snižuje velikost částic, proto je možné, aby částice dosahovaly takovýchto velikostí. Pyrogenní kyselina křemičitá se dávkuje do barev a nátěrů ve srovnatelném stupni jako u ostatních aditiv. Zároveň hodně záleží na specifickém povrchu kyseliny, který musí být velký, aby se dosáhlo jeho odpovídající hodnoty a mohlo být spotřebováno více plniva. Vlastní výhody spočívají v reologických vlastnostech. Pyrogenní kyselina křemičitá je velice odolná vůči kyselému prostředí, to ale neplatí u prostředí alkalického. Hydrofobní pyrogenní kyselina křemičitá též vykazuje antikorozivní vlastnosti, také je relativně snadno dispergovatelná, zatímco hydrofilní kyselina vyžaduje podstatně silnější smykové síly. Využívá se jejího pozměněného reologického chování v nátěrech a barvách. Přidání tohoto materiálu zvyšuje viskozitu a někdy výslednou tixotropii. Existuje tvrzení, že molekuly pojiva jsou silně absorbovány na povrch pyrogenní kyseliny křemičité, která zase omezuje pohyblivost polymerního řetězce. Reologické modifikace pyrogenní kyseliny křemičité mohou rozhodovat o vlastnostech jako: odolnost proti svislosti, stabilitě ostatních pevných částic jako pigmentů a pojiv, oproti sedimentaci v kapalných systémech posilují barvu pigmentu a zlepšují adhezi a korozivní ochranu. Hydrofilní typy dokáží existovat až do teploty 850 °C. Na rozdíl od výroby krystalického křemičitanu je pyrogenní kyselina křemičitá naprosto zdravotně nezávadná.

Tabulka 9: Vlastnosti hydrofilní a hydrofobní pyrogenní kyseliny křemičité

Vzorec	SiO ₂	SiO ₂
CAS no.	112945-52-5	60842-32-2
EINECS no.	231-545-4	271-893-4
Index lomu	1,46	1,46
Hustota	2,2 g.cm ⁻³	2,2 g.cm ⁻³
pH	4	4
Tvar částic	Nodulární (hydrofilní)	Nodulární (hydrofobní)

5.2. Srážená kyselina křemičitá

Tato kyselina je výsledkem mokrého procesu, její vlastnosti leží někde mezi pyrogenní kyselinou křemičitou a přírodním oxidem křemičitým. Srážením se nedosahuje tak vysoké čistoty jako u pyrogenní kyseliny křemičité, produkují daleko více nečistot jako, jsou sulfidy a ionty alkalických zemin. Srážená kyselina křemičitá obsahuje okolo 98 % oxidu křemičitého, i když za standard se považuje kyselina již s obsahem 95 % oxidu křemičitého. Srážené částice mají střední rozměry v intervalu od 5 – 100 nm, což znamená, že mohou být sušeny konvenčními prostředky. Výsledné aglomeráty mohou být velké i 100 μm , následně je velikost snižována až na 1 – 40 μm . Způsob, jakým získáme přímo jemnou kyselinu křemičitou je sušení rozprašováním po srážecím procesu. Jak pyrogenní, tak srážená kyselina křemičitá má velmi vysoký specifický povrch v závislosti na jeho jemnosti.

Srážená kyselina křemičitá má stejné funkční vlastnosti jako její pyrogenní protějšek. Vysoké plnicí schopnosti, velmi jemné částice s vysokým specifickým povrchem způsobují zvýšení viskozity barev a nátěrů. To znamená, že srážené kyselina křemičité se přidává stejné množství. Srážené kyseliny křemičité jsou často přidávány k organickým nátěrům, čímž zlepšují jejich suspenzní chování. Také se zvyšuje jejich dispergovatelnost jako u pyrogenních kyselin. Trvají zde větší smykové síly, které rozdělují agregáty a aglomeráty v nenatíratelné, hydrofilní materiály. Srážené kyseliny se používají hlavně v zmatňujících nátěrech. Náležitě zdrsňuje povrch, který může dosáhnout téměř jakéhokoliv stupně matu. Je chemicky inertní a povrch jejich nátěrů je méně citlivý k mechanickému a chemickému poškození. Jejich vyšší spotřeba plniva vede ke zvýšení viskozity, stupeň barvy i nátěru závisí na kvalitě výsledného matu. Tak jako pyrogenní kyselina křemičitá, je i srážená kyselina křemičitá zdravotně nezávadná.

Tabulka 10: Vlastnosti srážené kyseliny křemičité ⁴

Vzorec	SiO ₂
CAS no.	112926-00-8
EINECS no.	231-545-4
Index lomu	1,46
Tvrlost	6
pH	6
Hustota	2,0 g.cm ⁻³
Tvar částic	Nodulární

5. Plniva

Obecně jsou anorganická plniva tuhé hmoty v jemně disperzní formě. Od pigmentů se liší indexem lomu. U plniv je index lomu menší než 1,7, pigmenty ho mají větší. Jak název napovídá, pigmenty slouží k plnění, tudíž musí ve směsi tvořit značný podíl. Pigmenty se používají v menších množstvích. I přes tato kritéria je hranice mezi plnivem a pigmentem neostrá. Při indexu lomu, který je menší jak 1,7 může mít ve vhodně zvoleném materiálu určitou míru kryvosti, což je typická vlastnost pigmentů. Není ale také výjimkou, že i plniva se používají v malých kvantech.

Dle klasické definice mají plniva za úkol zlevňovat výrobek. Pokaždé srovnáme výrobek plněný a neplněný, plněný výrobek vykazuje lepší vlastnosti, anebo může vytvářet i vlastnosti nové, tyto dva aspekty však nelze splnit najednou.

Anorganická plniva se dají rozdělit na přírodní a syntetická. Přírodní plniva se získávají mechanickou nebo chemickou úpravou nerostů, které se vyskytují v přírodě. Syntetická plniva se připravují synteticky chemickými reakcemi, kde se nemusí používat jen anorganických, ale i organických látek.³

Pojiva jsou jemně oddělitelné tuhé materiály přidávané do kapalin, polotuhé nebo tuhé směsi upravující vlastnosti výsledného komponentu. Pojiva se dají dělit podle svého původu, funkce, kompozitů nebo morfologie. Navzájem se tyto skupiny překrývají, proto nejsou tak uniformně striktní. Obecně, hodnota pojiva je komplexní funkcí vnitřních vlastností materiálu jako, je hustota, chemické složení, faktory závislé na procesu výroby, tj. distribuce částic, pojivová struktura, specifický objem a pórovitost. Nejdůležitějšími pojivy jsou oxidy křemičité, které tvoří základ pro aplikaci pryží, plastového průmyslu, průmyslu s nátěrovými hmotami, slouží jako nosiče vodných substancí, zkapalňovače, matující činidla, antikorozivní pigmenty a mnoho dalších.⁶

5.1. Plniva na základě křemíku

V anglické, ale i jiné cizojazyčné literatuře, se často setkáváme s dělením přírodních plniv na: kyselinu křemičitou, oxid křemičitý čili silicas, silicates. Hranice mezi tímto dělením není ostrá, jelikož se kyselina křemičitá nemusí vyskytovat v čisté formě. Navíc se v čisté formě ani nepoužívá, protože se mísí se silikáty.

Oxid křemičitý je v přírodě přítomen formou křemene, cristobalitu, tripoli, novaculitu nebo křemeliny. Druhý jmenovaný zástupce, cristobalit, se získává synteticky. Tripoli má pouze nepatrný význam, je to specifický druh křemene, který vzniká zvětráváním pískovce. Novaculit je lamelovitý, mikrokrytalický křemen, jenž byl nalezen v Arkansasu. Používá se jako aktivní plnivo, jelikož má na povrchu silanolové skupiny. Dalším přírodním zástupcem jsou křemeliny, které obsahují kolem 70 – 90 hm. % SiO₂. Jsou též označovány jako diatomity či infuzoriové hlinky. Diatomity vznikly z těl a schránek mořských, ale i sladkovodních řas, kdy jejich kostra obsahovala kyselinu křemičitou. Tento typ diatomitů, německy Kieselgur, by se neměl zaměňovat s termínem Kieselerde, což je specifický materiál, obsahující 70 -75 % křemene na 25 – 30 hm. % kaolinu. Zatímco první typ, Kieselgur, se nachází po celém světě s nerovnoměrným rozložením, Kieselerde se nachází pouze v okolí Neuburgu na Dunaji, kde jsou šupinky homogenně rozptýleny, což bylo způsobeno jejich společným vznikem.

Mezi zástupce silikátových plniv vyskytujících se v přírodě patří mastek, pyrofilit, kaolín, slída, muskovit, flogopit, vermikulit, wollastonit a perlit.

Asi nejvšestrannějším plnivem, z výše uvedených zástupců, je mastek, což je křemičitan hořečnatý s lístkovou strukturou, kdy má v čisté formě složení $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zástupcem vrstveného silikátu s hliníkem jako kationtem je pyrofilit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jehož vlastnosti jsou podobné mastku. Kaolín rovněž obsahuje ve své šupinkovité struktuře hliník, a to v podobě $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ používaný k výrobě porcelánu. Kaolín vznikl především zvětráváním, ale i hydrotermálním rozkladem žilců.

Slídy, a to především muskovit (obsahující draslík), flogopit (obsahující jak draslík, ale i hořčík) a vermikulit (s obsahem hořčíku) se též používají jako přírodní plniva s vrstvenou strukturou. Vedle nich se dá zmínit i wollastonit, CaSiO_3 , který má strukturu pásovou. Perlit, jako poslední zástupce našeho výčtu, se vyrábí termickou expanzí z horniny, která je podobná sklu a používá se jak v mleté, tak i v nemleté formě.

5.2. Syntetická plniva

I přestože se některá plniva vyskytují v přírodě, připravujeme je synteticky. A to například kvůli jejich čistotě pro požadované vlastnosti daného materiálu.³

6. Plniva na bázi oxidu křemičitého

Plniva na bázi oxidu křemičitého jsou často používány pro své vlastnosti a požadavky na ně kladené, jsou odlišné od požadavků, které jsou kladeny například na uhličitany. Typickou vlastností je chemická inertnost, tvrdost a odolnost proti oděru. Velmi jemné částice oxidu křemičitého často projevují své reologické vlastnosti.⁴

Reakce probíhají buď ve vodném prostředí, například produkty sráženého oxidu křemičitého, křemičitanů, zeolitů či silika gelu, nebo v plynné fázi za vysokých teplot se vyprodukuje pyrogenní oxid křemičitý z chloridu křemičitého. Většina produktů vyrobených z vodného prostředí začíná svou cestu jako vodné sklo sodné. Veškerá výroba syntetických oxidů křemičitých je rozdělena podle rozsahu, který je založen na jejich vlastních solích.⁶

Je důležité rozlišovat chemickou vazbu, která je v amorfním oxidu křemičitém přítomna. Může se jednat o vazbu: siloxanovou (-Si-O-Si-), silanolovou (-Si-O-H-), nebo na povrchu silanová, nebo silikonová (-Si-O-R-, nebo -Si-C-R-).

Pokud bychom chtěli rozdělit amorfní oxid křemičitý podle toho, kde se v průmyslovém odvětví silikátové chemie nachází, narazili bychom asi na tři možné kategorie.

Tou první je skelní oxid křemičitý jako sklo vyráběné tavením křemene; druhou oxid křemičitý vyráběný ozářením amorfního či krystalického oxidu křemičitého neutrony vysoké rychlosti a poslední možností je mikroamorfní oxid křemičitý.

6.1. Skelný oxid křemičitý

Skelný oxid křemičitý se v přírodě vyskytuje v podobě tektitů, obsidiánu či minerálu zvaného lechatelierit. Jako syntetické sklo můžeme jmenovat keatit a w-křemen.⁵

Vodní sodné sklo se používá zejména v průmyslu detergentů, kde se spotřebovávají právě roztoky alkalických křemičitanů, popřípadě zeolitů.⁷ Skla, v podobě oxidu křemičitého, jsou zastoupena ve formě plných, nebo dutých kuliček, které mají menší poměr povrchu k objemu. Neexistují u nich žádné ostré hrany a navíc mají i malou hustotu. Tyto kuličky dokáží vytvořit silně izotropní profil vlastností daného předmětu.³

6.2. Mikroamorfní oxid křemičitý

Do této skupiny patří: koloidní roztoky, gely, prášky, porézní skla. Všechny tyto typy mají jedno společné. Vyžadují složení z elementárních částic či strukturních jednotek o průměru menšího než 1 μm . Mikroamorfní oxidy křemičité mají velký povrch, udává se okolo 3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Mikroamorfní oxid křemičitý může být dále dělen na mikročásticový oxid křemičitý, který zahrnuje pyrogenní oxid křemičitý, ale i oxidy vyráběné srážecími procesy z vodných roztoků křemičitanů alkalických kovů; mikroskopické sklo a vlákna, která se využívají k izolaci⁷, a na hydratovaný oxid křemičitý.

Další využitelnou amorfní formou oxidu křemičitého je silikagel, který má velmi porézní strukturu a vzniká okyselením vodných roztoků křemičitanu sodného. Je to gelová sraženina, kterou je potřeba zbavit volných elektrolytů, a následně se dehydratuje pražením nebo rozprašováním. Silikagely se používají jako sušidla, selektivní sorbenty, chromatografické nosiče, substráty katalyzátorů nebo jako tepelné i zvukové izolační materiály. Jako chemicky inertní, nejedovaté, rozměrově stálé se nacházejí převážně v potravinářském průmyslu jako prostředek proti spékání kaka, prášků ovocných šťáv, jedlé sody, moučkového cukru i koření. Dále se používá jako matující prostředek v matové úpravě laků a nátěrů i povrchu vinylových plastů a syntetických materiálů.^{1,3}

6.2.1. Mikročásticový oxid křemičitý

Mikročásticový oxid křemičitý je komerčně nejvýznamnější skupinou.

Pyrogenní oxid křemičitý je tvořen při vysokých teplotách kondenzací oxidu křemičitého z plynné fáze, nebo při nižších teplotách chemickou reakcí v plynné fázi a následnou kondenzací. Pyrogennímu oxidu křemičitému bude věnována pozornost v kapitole 8.

Vlákna amorfního oxidu křemičitého se připravují sušením tenkých filmů koloidních roztoků, nebo oxidací oxidu křemičitého.

Hydratovaný amorfní oxid křemičitý se připravuje polymerací kyselina ortokřemičité ve vodě, za nízkých teplot, ve slabě okyseleném roztoku. Obsah vody výsledného pevného oxidu může dosahovat až 14 %, což je 1 mol vody na 2 moly oxidu křemičitého. Tato voda je stabilní do 60°C.

Oxid křemičitý ve formě gelu se připravuje okyselením sodného vodního skla minerální kyselinou.

Vlastnosti již dříve vyjmenovaných, koloidních roztoků, gelů, vysrážených oxidů, jsou uvedeny v tabulce 11: ⁵

Tabulka 11: Přehled vlastností různých forem amorfního oxidu křemičitého

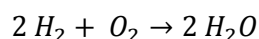
Vlastnost	[jednotka]	Sol SiO ₂	Gel SiO ₂	Srážený SiO ₂	Pyrogenní SiO ₂
Obsah SiO ₂	%	10 – 50	96,5	99,6	99,7 – 99,9
Obsah CaO	%	-	-	0,1 – 4	-
Obsah Na ₂ O	%	0,1 – 8	0 – 1	0 – 1,5	-
Obsah H ₂ O (při 105°C)	%	50 – 80	-	5 – 7	0,5 – 2,5
Obsah H ₂ O (při 1200°C)	%	50 – 90	2 – 17,5	10 – 14	0,5 – 2,5
Velikost základní částice	nm	5 – 100	1 – 100	10 – 25	1 – 100
Velikost agregované částice	μm	-	3 – 25	1 – 10	2 – 3
Měrný povrch	m ² .g ⁻¹	50 – 700	200 – 700	45 – 700	15 – 400
pH vodné suspenze	-	3,5, 8 – 11	2,3 – 7,4	4 – 9	3,5 – 8
Sypká hmotnost	g.cm ⁻³	1,2 – 1,4	0,1 – 0,8	0,03 – 0,3	0,03 – 0,12
Skutečná měrná hmotnost	g.cm ⁻³	2,2 – 2,3	1,35 – 1,45	2,0 – 2,1	2,16
Index lomu		1,35 – 1,45	1,35 – 1,45	1,45	1,45
Sorpce oleje	g/100g	-	0,90 – 3,15	1 – 3	0,50 – 2,80

7. Pyrogenní oxid křemičitý

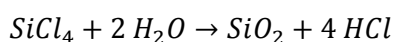
Pyrogenní oxid křemičitý je synteticky připravený oxid křemíku. Vyrábí se především proto, že zlepšuje vlastnosti, které přináší přírodním plnivům. ⁵

7.1. Výroba

Technická syntéza nebo výroba pyrogenního SiO₂ můžeme v podstatě popsat jako nepřetržitou plamennou hydrolýzu chloridu křemičitého. Tímto se SiCl₄ převede do plynné fáze, odpařením, a pak reaguje s vodíkem a kyslíkem, což se dá nazvat jako uhlovodíkový plamen. Voda, která se zde vyskytuje jako intermediát, spontánně reaguje s SiCl₄ a kvantitativně vzniká oxid křemičitý, dle reakcí (14-16):

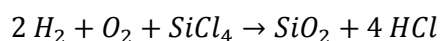


Rovnice 14



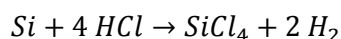
Rovnice 15

nebo



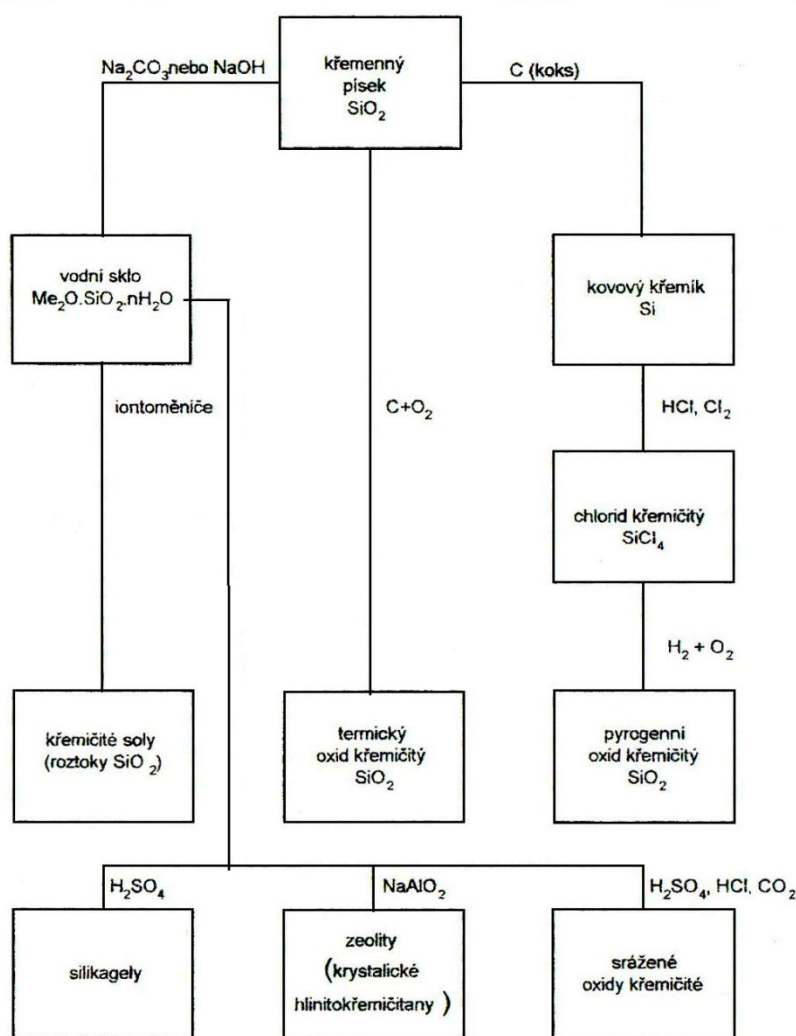
Rovnice 16

Protože je popsána reakce exotermní, a vytváří velké množství tepla, je nutné zajistit dostatečné chlazení během reakce. Z reakce můžeme opětovně využít HCl, která je separovaná z pyrogenního prášku, a je použita k recyklaci SiCl_4 podle rovnice 17:



Rovnice 17

Obvyklým zdrojem křemíku je ferosilicium, které je široce používáno ve výrobním procesu oceli. Generovaný vodík je recyklován a použit v hořáku k opětovnému vytvoření plamene, tak aby celý proces byl šetrný k životnímu prostředí.



Obrázek 3: Souhrn výrobních postupů pro různé formy oxidu křemičitého ⁷

7.2. Příprava pyrogenního oxidu křemičitého

Pyrogenní SiO_2 může být připraven několika způsoby a to včetně vypařování oxidu křemičitého a oxidujících organických nebo i anorganických sloučenin křemíku. Vypařování oxidu křemičitého probíhá při teplotách vyšších jak 2000°C z anhydridové formy se stávají amorfní částice oxidu křemičitého až při chlazení. V přítomnosti redukcujícího činidla jako je například koks, oxid křemičitý sublimuje okolo 1500°C při produkci těkavých monoxidů křemíku, SiO , které mohou být dále oxidovány až k získání částic pyrogenního oxidu křemičitého, SiO_2 . Oxidací par, poskytnutých z SiCl_4 , při vysokých teplotách se získává pyrogenní SiO_2 a Cl_2 . Alternativní cestou je spalování SiCl_4 v přítomnosti methanu nebo vodíku, za použití těchto plynů vzniká pyrogenní SiO_2 , voda a kyselina chlorovodíková. Konečnou metodou je zmýdelnění. Páry esteru oxidu křemičitého mohou být oxidovány a hydrolyzovány k získání částic SiO_2 o vysoké čistotě, tento proces je ovšem velmi nákladný. Fluorid křemičitý je určen k produkci fosfátových průmyslových hnojiv, ale také může být použit k produkci pyrogenního oxidu křemičitého hydrolýzou par při teplotě v intervalu $1600 - 2200^\circ\text{C}$. Při výrobním procesu se využívá reakce kyseliny fluorovodíkové s pískem pro větší zisk SiF_4 .²

Účinky pyrogenního oxidu křemičitého v nátěrech jsou obecně známy. Částice pyrogenního oxidu křemičitého normálně vykazují aglomeráty a agregáty. Nový postup, v německém Hanau, umožňuje odstranit aglomeráty a dokonce i aglomeráty pyrogenního oxidu křemičitého. Experiment se týkal změn reologických vlastností, odolnosti vůči kažení po UV – vytvrzování a nátěrů na bázi rozpouštědel. To ukazuje, že některé modifikované oxidy křemičité mají překvapivě nízký vliv na reologické vlastnosti kapalných nátěrů. Je možné, aby nátěry obsahovaly až 15 % pyrogenního oxidu křemičitého; strukturální změna v UV-pojivech bez pseudoplastického chování výsledné kapaliny. Dokonce i viskozita se zvyšuje o takové množství pyrogenního oxidu křemičitého, které je přijatelné. Mimoto, začlenění 5 – 15 % křemičitanových úletů vede ke zlepšení odolnosti vůči kažení až o 10 – 35%.

Pro vybudování reologických účinků pseudoplasticity v nátěrových hmotách musí být tyto struktury aglomerátů zničeny. Obvykle je tato destrukce prováděna do doby, než jsou částice natolik malé, aby vykazovaly reologické vlastnosti bez dopadu na optické vlastnosti vytvrzených nátěrů. Co se stane, když se tyto aglomeráty a agregáty zničí? Jaký pozitivní vliv mají částice oxidu křemičitého na mechanické nebo reologické vlastnosti nátěru? Některé položky zvyšují odolnost proti poškrábání nátěru v kombinaci s oxidem křemičitým. Použití například AEROSILu R 972 vedlo ke zvýšení odolnosti vůči kažení, a byla zaznamenána asi 10 % ztráta lesku, ve srovnání se vzniklou odolností. Pro tento pokus bylo použito 10 % pyrogenního oxidu křemičitého založeného na bázi polyolu tuhé pryskyřice, která se začlenila do nátěrové hmoty bez nepříznivých vlivů na reologii tekutého bezbarvého laku, a bez zastínění optických vlastností zesíťovaných filmů. Tato cesta vyžaduje použití speciálních vysokoúčinných disperzních technologií vyvinutých a patentovaných firmou Bayer, a navíc použití vysokotlakého rozprašovače paprsku. Odolnost proti poškození nátěru se zvýšila kombinací pyrogenního oxidu křemičitého s akrylátovými oligomery a metakryloxypropyltrimethoxysilanem, (MEMO) jenž prošly radiačním-vytvrzením.⁸

7.3. Vlastnosti pyrogenního oxidu křemičitého

Fyzikálně-chemické vlastnosti, pyrogenního nebo tepelně upraveného SiO_2 , jako jsou plocha, povrch, zrnitost, struktura se dají korigovat úpravou koncentrace v reakci a teplotou použitého plamene, a také reakční dobou. Na místo chloridu křemičitého lze použít i tyto sloučeniny, například methyltrichlorsilan nebo trichlorsilan, i tak vznikne pyrogenní oxid křemičitý. Aby bylo možné použít již zmíněné silany, musí se upravit procesní podmínky.²

Získaný SiO_2 je hydrofilního charakteru, což znamená, že je mísitelný s vodou, díky tomu se u nich vyskytuje přítomnost silanolových skupin. Tyto skupiny jsou velmi slabými kyselinami a jen velmi obtížně reagují, to ale neznamená, že nemůže dojít k chemické přeměně například úpravou s chlorsilany, alkoxyxilany či siloxany, tyto kombinace se již v minulosti osvědčily. V mnoha případech tyto upravené pyrogenní oxidy křemičité jsou hydrofilní. Během reakce silanolových skupin, se vytvářejí produkty, které již nejsou ve vodě rozpustné. Hydrofilní pyrogenní oxid křemičitý je daleko efektivnější v xylenu, zatímco modifikované stupně ukazují lepší reologické vlastnosti v butanolu a acetonu, byť na výrazně nižší úrovni.^{2,9}

Cílem bylo dosáhnout alternativní pryžové výplně k uhlíku. Výsledek se začal nazývat pyrogenní oxid křemičitý. V anglicky mluvících zemích je nazýván i jako bílý uhlík a v některých zemích je označován jako bílé saze. Tato skupina výrobků se později souhrnně začala nazývat jako AEROSIL. Vysoká teplota hydrolytického procesu dovolila oxidům produkovat suché částice o velikosti nanometrů. Do této doby to bylo pouze možné ve vodní fázi ve formě solí. To povolil až speciální průměr primárních částic, které měly být kontrolovány v přibližném rozmezí o hodnotách 7 – 40 nm. To odpovídá specifickému povrchu okolo $300 - 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Na rozdíl od sráženého oxidu křemičitého, jehož primární částice tvoří čisté aglomeráty. Skutečná velikost částic v kapalném systému je závislá na číselném rozměru, mnohdy mohou dosahovat až hodnoty okolo 100 nm.⁹

Amorfní, pyrogenní oxid křemičitý je nadýchaný bílý prášek, který má obvykle menší hustotu a je čistší než srážený oxid křemičitý ve formě roztoku. Pyrogenní oxid křemičitý má mnohem menší hydratovanou plochu, která se pohybuje okolo $2 - 4 \text{ nm}^2$ z celkové plochy. Velikost částic je podmíněna podmínkami při spalování během plamenové hydrolýzy. Povrch pyrogenních oxidů křemičitých je menší než $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a jsou v podstatě neporézní, zatímco ty, které mají vyšší povrchovou plochu, mohou obsahovat určité množství pórů. Obvykle mohou obsahovat několik stovek základních částic sloučených do větvených tří-dimenzionálních agregátů. Obvyklý rozsah velikosti pyrogenních částic je 100 nm až 2 μm .² Syntetický amorfní oxid křemičitý se liší podle způsobu jeho použití. Odlišují se hrubší disperzí částic. Hlavním cílem je dosáhnout hydrofobního povrchu částic. Pyrogenní oxid křemičitý zpravidla obsahuje 2-3 silanolové skupiny (Si-OH) na nm^2 , u sráženého oxidu křemičitého je to okolo 5 skupin na nm^2 .⁶

Pyrogenní oxid křemičitý je úspěšně používán již po několik desetiletí ke kontrole reologických vlastností organických povlaků, tím že poskytuje silné tixotropní účinky a mez kluzu. Povrchovou úpravou se speciálními silany a pyrogenním oxidem křemičitým mohou být dále optimalizovány. Především pro moderní nátěrové hmoty. Reologické vlastnosti jsou připisovány výrobkům na bázi rozpouštědel a vodních povrchů, stejně jako začlenění adhezivní pevnosti.

Aerosil R 972 byl prvním modifikovaným výrobkem, a světu byl představen v roce 1962. Brzy poté se povšimlo, že pyrogenní oxid křemičitý má výraznější zhušťovací a především tixotropní účinky

v nepolárních kapalinách. Tento účinek byl především spojen s rozvojem kluzu, a to učinilo pyrogenní oxid křemičitý výjimečným ve svém oboru.⁹

7.4. CAB-O-SIL

Jako konkrétní příklad pyrogenního oxidu křemičitého zde uvádím CAB-O-SIL, který je produkován firmou Cabot Corporation, jenž patří americkému chemickému podniku, který se zabývá výrobou pyrogenního oxidu křemičitého pod obchodním názvem CAB-O-SIL, který se k jednotlivému rozlišení značí navíc číselným označením.

CAB-O-SIL je vysoce disperzní oxid křemičitý, který je vyráběn v Rheinfeldenu (Německo), Barry (Velká Británie), Tuscole (USA) a Metturu (Indie).

7.4.1. Výroba CAB-O-SILu

Výroba CAB-O-SILu je založená na stejném principu jako výroba pyrogenního oxidu křemičitého, která byla zmíněná již dříve.

Jeho výroba spočívá v plamenohydrolyze disperzní kyseliny křemičité, což jest hrubý technický spalovací proces, načeš z chloridu křemičitého a vodíku vznikají extrémně malé kulovité částice o průměru 10 – 20 nm. Jeden gram kyseliny má objem 15 ml a povrch v intervalu mezi 100 – 400 m². Aglomeráty vznikají ve fázi chlazení pod bod tání oxidu křemičitého, přibližně 1 700°C, jsou to v podstatě reversibilní sloučeniny. Při procesu odlučování poté dochází k další aglomeraci. CAB-O-SIL má amfoterní strukturu, která je zřejmě výsledkem rychlého ochlazení čerstvě vytvořených agregátů kyseliny křemičité při výrobním procesu. Celé zchlazení probíhá řádově v tisícinách vteřiny.

7.4.2. Vlastnosti CAB-O-SILu

CAB-O-SIL vykazuje čistotu s obsahem vyšším než 99,8 % oxidu křemičitého, což mu propůjčuje vynikající dielektrické vlastnosti, jelikož neobsahuje skoro žádné množství iontových nečistot. Z tohoto důvodu se tento materiál využívá k zesilování polymerů pro elektrické izolační materiály.

Hustota neupravené kyseliny křemičité, CAB-O-SILu nabývá hodnoty 2,2 g.cm⁻³. Ovšem hustota nezahuštěného materiálu, který se prodává, je výrazně nižší. Dosahuje hodnot okolo 50 g.l⁻¹. U zahuštěného materiálu se hustota zvýší na hodnotu plížící se 100 g.l⁻¹. Zahušťování CAB-O-SILu vede k mechanickému spojování a slučování agregátů do ještě větších agregátů. Pro zajištění optimálních vlastností zahuštěného materiálu, se musí aglomeráty opět rozdělit za použití vhodných dispergačních přístrojů.

Index lomu neupravené kyseliny křemičité CAB-O-SIL obnáší 1,46. Tato hodnota se blíží indexu lomu některým organickým ředidlům. Z tohoto poznatku je možné zahušťovat například glycerín, trietylenglykol či určité oleje, aniž by tím utrpěly jejich zřejmé vlastnosti. Část atomů křemíku na povrchu CAB-O-SILu v tekutých systémech na sebe váže izolované hydroxylové skupiny, které tvoří vodíkové můstky mezi jednotlivými agregáty CAB-O-SILu. Tím dochází k tvorbě trojrozměrných řetězových a síťových struktur z kyseliny křemičité, což podporuje následující vlastnosti CAB-O-SILu: vyšší viskozitu, lepší stabilitu proti usazováním a tixotropní vlastnosti. Koncentrace CAB-O-SILu je rozhodujícím faktorem v nepolárních systémech, které mají pouze malý sklon k tvorbě sloučenin

s vodíkem. V nepolárních systémech je účinný především jako zhušťovadlo a tixotropický prostředek. Rozsah této tvorby závisí i na těchto faktorech: charakter kapaliny, koncentrace a typ CAB-O-SILu, stupeň disperze, hodnota pH, teplota systému, způsob skladování, druh a koncentrace aditiv. U tixotropických systémů klesá viskozita pod vlivem stříhové síly v závislosti na čase. Když ale účinek stříhové síly pomine, viskozita se vrátí na svoji původní klidovou polohu.

7.4.3. Srovnání se sráženou kyselinou křemičitou

Syntetická kyselina křemičitá se získává z písku, a to především alkalickým srážením, spolu s minerálními kyselinami, z vodného roztoku křemičitanu. Při čemž dochází k tvorbě primárních koloidních částic, které následně aglomerují. Tyto částice v práškovém stavu vykazují póry o velikosti 2,5 – 15 ml.g⁻¹ a měrný povrch 30 – 800 m².g⁻¹.

Pyrogenní kyselina křemičitá, na rozdíl od syntetické kyseliny křemičité, má kulovitý povrch téměř bez pórů, pouze přibližně 2,5 – 3,5 silanolových skupin na nm², tj. asi polovina než u kyseliny křemičité získané srážením. Toto malé množství ukazuje na větší počet izolovaných hydroxylových skupin, které jsou odpovědné za zhušťovací vlastnosti.

7.4.4. Využití CAB-O-SILu

CAB-O-SIL se využívá jak v tekutých, tak i v suchých systémech. Použití a vlastnosti se vzájemně liší.

CAB-O-SIL v **suchých systémech** se používá jako přísada práškových výrobků. Pyrogenní kyselina křemičitá zlepšuje jejich sypkost i schopnost rozprašování. Využívá se ve filmech, fóliích a povrchových vrstvách ovlivňujících třecí vlastnosti. Aby se dosáhlo zlepšení sypkosti a zabránilo lepivosti a náklonnosti k tvorbě hrudek, přidává se CAB-O-SIL k práškovým a granulovaným materiálům ve formě jemných kuliček. Díky své submikroskopické velikosti se agregáty kyseliny křemičité vmísí mezi větší částice suchých materiálů, tudíž dojde k pokrytí povrchu částic CAB-O-SILu.

K typickým účinkům patří především zlepšení reologických vlastností, jako jsou, již dříve zmiňované, zhušťování a tixotropie, zesilování, antisedimentace, přeměna tekutin na prášek a výrazné zlepšení sypkosti prášků.

CAB-O-SIL se používá v **epoxidových systémech**, nátěrových hmotách napodobující tepaný kov, v nenasycených polyesterech, akrylových barvách a v mnoho dalších. Při povrchových úpravách se využívá tixotropních vlastností pro aplikaci i silnějších vrstev, aniž by docházelo ke stékání či skapávání na vertikálních plochách. Také je důležitá možnost fixace laků a strukturních nátěrů. Dále se dá CAB-O-SIL využít v lepidlech a umělých hmotách jako ochranné nátěry podvozků z PVC, těsnících hmot, silikonových kaučuků RTV a HTV a jiných.

Nedílnou součástí jsou i **farmaceutické** a **kosmetické výrobky** jakou jsou například, různá dražé, tablety, kapsle, čípky, krémy, masti, pleťové vody, zubní pasty, pudry, prášky i aerosoly.

Pro dosažení lepší sypkosti spojené s lepšími prosévacími vlastnostmi v tabletách, se přidáním CAB-O-SILu přeruší neslučitelnost jednotlivých komponent. Přidávané množství sepohybuje okolo 0,5 – 4 % CAB-O-SILu, dle potřeby. Kyseliny křemičitá přidávaná do mastí, usnadňuje jejich nanášení a působí proti tvorbě kapek a separaci jednotlivých složek. Přidává se stejné množství jako

v případě tablet. Rozdílné přidávané množství CAB-O-SILu, a to 0,01 – 2%, se vyskytuje u prášků, u kterých je zapotřebí, aby lépe přilnuly k pokožce, a také se usnadnilo jejich sypaní, spojené s lepší disperzací a možností nanášení silnějších vrstev.¹⁰

8. Aplikace a využití pyrogenního a sráženého SiO₂

Oxid křemičitý, srážený oxid křemičitý a silika gel, všechny mají velmi jemné částice a velmi vysoké rozmezí měrného povrchu, od 100 do 300 m².g⁻¹ pro pyrogenní oxid křemičitý a pro srážený oxid křemičitý v rozsahu od 50 – 650 m².g⁻¹. Je to proto, aby byly schopny koloidního chování radikální přeměny reologických vlastností kapalin všech druhů, ale především nepolárních kapalin.

Oxid křemičitý je široce využívaným produktem každodenního života, jako jsou: potraviny, krmivo, přípravky na ochranu rostlin, nátěry, zubní pasty, pneumatiky, gumové zboží, nenasyčené polyesterové pryskyřice a mnoho dalších, jako jsou průmyslová rozpouštědla.

Tekuté barvy, zubní pasty a polymery mohou být modifikovány. Pyrogenní SiO₂ se používá v mnoha variacích, a tím získávají zvláštní tixotropní vlastnosti například v polyesterových pryskyřicích; v gelových nátěrech; jako tmely a lepidla; v kosmetických krémech a pleťových vodách; zubních pastách; nátěrech; tiskařských barvách; volném toku antistatických činidel v krmivech a v hydroskopických práškách; nosičích jako aktivní přísady například farmaceutické, katalyzátory a tekuté výtažky v koření; používá se při kontrole lesku činidel v nátěrech a foliích; v nátěrových povlacích ke zlepšení mechanické spolehlivosti optických vláken ze sráženého oxidu křemičitého; a k proti pěnicím i pěnicím činidlům při výrobě papíru, bezkofeinové kávy a čaje, ke zpracování drůbeže, mořských plodů; ale také ke zpracování oleje a ropy. Alkalické křemičitaný se používají do odmašťovacích, pracích, dezinfekčních prostředků, dále jako složka protipožárních nátěrů a nehořlavých stavebních materiálů, jako pojivo se používá v různých lepidlech a tmelech. Koloidní roztoky oxidu křemičitého se dají využít jako pojivo při výrobě žáruvzdorných keramických materiálů, povrchové úpravy textilních vláken, papíru i lepenky, za účelem zvýšení koeficientu tření. Také jsou významnou složkou asanačních prostředků použitých k vodorovným izolacím ve zdivu proti vztláající vlhkosti. V neposlední řadě také slouží jako odstraňovače zákalů vín a ovocných šťáv. Nesmíme opomenout ani využití ve veterinárních a humánních léčivech, či i v instantních potravinách. Povrch amorfního oxidu křemičitého je v závislosti na povrchové úpravě.

U těchto oxidů lze zvýšit jejich stabilitu, a to vytlačení činidel z pevných suspenzí v nátěrových barvách, zubních pastách a v polymerech. Jemný oxid křemičitý může být použit i jako přísada v prášcích, který jim propůjčuje vlastnost proti slepování, tj. zlepšuje jejich tok a sypkost během jejich zpracování. Také jsou používány jako zmatňující prostředky k úpravě vzhledu barev a nátěrových hmot. Blokují, či zabraňují slepování polymerních filmů přidávkem malého množství oxidu křemičitého nebo křemičitanů do polymerních směsí. Pyrogenní oxid křemičitý se používá v gumových aplikacích, které vyžadují nízkou úroveň povrchové vody na jednotku plochy v SiO₂, především jako výtuž v lepidlech, tmelech a elastomerových směsích na základě silikonových polymerů.^{1,2,6,7}

8.1. Zemědělství

Většina světové produkce, konkrétně 97% potravinářských výrobků pochází ze zemědělského původu. Pouhá 2% přináší rybolov a 1% z farmářství. Světové dodávky závisí na výnosu plodin. Víc než

třetina potencionálního výnosu plodin na celém světě je ztracena v důsledku poškození rostlin různými škůdci a chorobami. Proto je třeba ochranu proti škůdcům správně vyvážit v zájmu ochrany přírody a jejího životního cyklu. Syntetický oxid křemičitý skvěle přispívá k maximálnímu využití formulací na ochranu rostlin proti škůdcům. Pyrogenní i srážený oxid křemičitý jsou z tohoto hlediska široce využívány v rozdílných formulačních typech. Jsou používány buď jako prášky, nebo jako granuláty či jako tekuté prostředky. Oxid křemičitý, hlavně srážený, v práškové podobě reguluje a udržuje volné vlastnosti během skladování. Je používán jako rozmělněná přísada nebo nosič k absorpci, či jako účinná složka přípravku. Pyrogenní oxid křemičitý je používán v kapalné formě ke stabilizaci suspenzí obsahující různé kapaliny a pevné složky. Díky unikátní struktuře pyrogenního oxidu křemičitého a jeho trojrozměrné sítě, která suspenduje v kapalném systému, čímž se zablokuje všechny pevné složky. Pevné látky mohou být uloženy v této trojrozměrné síti, a tím se výrazně zvýší trvanlivost a kvalita.²

8.2. Potravinářský průmysl

Práškové ingredience hrají stále více a více důležitější roli v potravinářském průmyslu díky zákaznické potřebě, kterou v dnešní době především určuje praktičnost, snadná manipulace výrobků s pevnou kvalitou. Ovocné prášky, mořská sůl, mléčkárenské produkty nebo i zeleninové prášky jakou jsou různé „podravky,“ stejně jako mletá koření či kořeněné směsi. Mnoho z těchto ingrediencí mají tendenci zadržovat vlhkost, tím se časem stávají mazlavé a začínají cukernatět, proto se musí zachovat jejich volné proudění či snadná sypkost prášků. Přízpusobení výroby křemičitých výrobků musí mít vysokou absorpční kapacitu vody nebo oleje. Jsou tedy schopny vysušování povrchu potravinářských ingrediencí, také jim brání, aby se slepovaly k sobě, a pomáhají udržet jejich vláčnost a sypkost.²

8.3. Krmivářský průmysl

Zvířecí krmiva a směsi obsahují mnoho ingrediencí potřebných k udržení zdravé výživy. Zpravidla zahrnují: obilniny, tuky, bílkoviny, cukry, aminokyseliny, vitamíny a minerály. Mnohé z těchto ingrediencí je špatně sypká či špatně proudí, nebo cukernatí a slepují se během skladování. Některé jsou v kapalné formě, proto je těžké přidávat je do suché směsi. Díky jeho unikátní absorpční kapacitě se oxid křemičitý používá, jako nosič pro vitamín E. Oxid křemičitý pomáhá zformovat kapaliny do sypkého prášku, a tím usnadňuje dávkování přísad krmiva pro hospodářská zvířata. Některý oxid křemičitý absorbuje kapalinu až na trojnásobek své vlastní váhy a zachovává sypkost prášků. Mnoho krmivářských ingrediencí je hydroskopických, takže mají vysokou afinitu absorbovat vlhkost ze vzduchu. To způsobuje, že se mění chemický stav během zpracování nebo skladování. Ingredience, které jsou ve výchozím stavu, jako sypké prášky mohou rychle cukernatět v závislosti na okolní teplotě a vlhkosti a také kvalitě obalu. Použití oxidu křemičitého je velmi efektivní řešení těchto problémů a zajišťuje práškovým ingrediencím zůstat po prodloužené dobu v sypkém stavu.²

8.4. Osobní péče

V péči o chrup a ústní hygienu je důležité získávat stále nové poznatky. Tento fakt je připisován výzkumům, zlepšování technologií a rostoucí povědomosti veřejnosti o významu dobré ústní hygieny. Syntetický oxid křemičitý jako hlavní složkou zubních past, který významně přispěl k pokroku v osobní ústní hygieně. Oxid křemičitý v zubních pastách slouží jedné ze dvou funkcí. Poskytují drsnost, tím splňují čistící funkci. Chovají se jako reologický modifikátor nebo zahušťující složka. Drsné křemičité

stupně v zubních pastách poskytují efektivní čištění zubů pro čištění bez poškození povrchu zubů. Bylo dosaženo rozdílného stupně drsnosti, a tím mohla být vyvinuta široká škála zubních past od drsných až po měkké dětské pasty. Zubní pasty se středním obsahem drsných částic pro každodenní použití u dospělých a zubní pasty s velmi silnými částicemi, proto jsou využívány k bělení zubů u kuřáků. Reologie hraje důležitou roli při formulaci zubních past. To je kontrolováno vhodným poměrem zahušťovadla oxid křemičitý : pojídlo. Oxid křemičitý slouží následující funkci. Udává strukturu zubní pasty či gelu a její stabilizaci. Také se používá jako šampóny, tělové sprchové gely, krémy, mléka a opalovací krémy. Oxid křemičitý v těchto produktech pomáhá ke kontrole viskozity a tixotropie, a také ke stabilizaci a zlepšení stability při skladování i ke zvýšení trvanlivosti. ²

8.5. „Odpěňovače“

Pěna se vyskytuje v mnoha přírodních a výrobních procesech, stejně jako v každodenním životě. Potravinářské výrobky jako, zmrzlina, pěna kapucína to jsou jen některé příklady. Na druhé straně, vznik stabilní pěny může způsobit velké problémy ve výrobních procesech jako, jsou výroba barev a nátěrů, textilní průmysl, papírnictví, čistících prostředky a také procesy v chemickém průmyslu. Zde pěny mohou buď vliv kvality finálního produktu, nebo brání výrobnímu procesu ke snížení kapacity nádrží nebo kontejnerů, nebo tím že působí problémy s čerpáním. Z tohoto důvodu byl vyvinut proces pro řízení tvorby pěny. Tento proces s žádným negativním dopadem při výrobním procesu nebo finální úpravě produktu je disperze z olejů a hydrofobních činidel, které jsou přečištěny, proto se používá oxid křemičitý s širokou škálou využití. Kromě jejich použití jako účinné aktivní složky v systémech pěnového řízení, také najde uplatnění jako proti usazovací složka při výrobě odpěňovačů, tedy ke stabilizaci odpěňovacích systémů za předpokladu dlouhé trvanlivosti a konzistentní kvality. ²

8.6. Nátěry

Rostoucí poptávka po matových nátěrových hmotách buď jako módní trend, nebo jako prostředek pro zvýšení bezpečnosti provozu tím, že zabraňují oslnění nebo obecně ke zlepšení výrobku. To vedlo ke zvýšené poptávce po oxidu křemičitém. Změna trendů v oblasti nátěrových hmot, nutí mnoho vývojářů k přezkoumání jejich požadavků v produkci matujících činidel. Průmysl spěje od klasických rozpouštědel založených na bázi vysoce pevné a vodné báze, k technologii založené na matujících činidlech, proto se do popředí dostává oxid křemičitý. Pyrogenní, srážený oxid křemičitý a silikagel se liší v průměrné velikosti částic, zrnitosti, pórovitosti, absorpci oleje, obsahem vlhkosti a ve své povrchové úpravě. Všechny tyto vlastnosti a charakteristika hrají důležitou roli v tom, jak budou fungovat v daném matujícím systému. Formulace nátěrových filmů povrchů s definovanou drsností, a tím ovlivňují stupeň matnosti.

8.6.1. Antikorozivní nátěry

Jedním z nejvýznamnějších způsobů ochrany proti atmosférické korozi je aplikace organických povlaků, ve kterých je zvýšený podíl antikorozivních pigmentů. Vývoj, používání a zlepšování nových systémů ovlivňuje řada faktorů, a to zejména ekonomické, ale i samozřejmě ekologické. Upouští se od anorganických pigmentů, které obsahují olovo, kadmium či chromanové ionty, ale také se snižuje obsah těžkých organických složek, jenž plní funkci rozpouštědel. Nízkosušinné nátěrové hmoty se proto nahrazují vysokosušinnými hmotami, nebo nátěrovými hmotami, které jsou práškové či vodouředitelné. Organické povlaky s protikorozní funkcí by měly

splňovat tyto požadavky: při výrobě, aplikaci i spotřebě musí být splněny hygienické i toxikologické normy nezávadnosti; maximální obsah organických rozpouštědel by neměl překročit 5 obj. %; aplikovatelnost v nezávislosti na okolních podmínkách; rychlá aplikace a poaplikační zatížení materiálu; ekonomické náklady na údržbu a nulový obsah toxických pigmentů.

Nátěry na bázi oxidu křemičitého zvýšily svou přitažlivost v oblasti ochranných nátěrů pro vysokoteplotní aplikace. Další oxidy mají výtečné protikorozivní účinky. S výhodou se jako pigmentu využívá oxidu křemičitého, který je nerozpustnou, inertní, netoxickou látkou. Antikorozivní pigmenty, které ho obsahují, nebo jeho sloučeniny, se dají dělit na, fosfokřemičitany, borokřemičitany, křemičitany s iontoměničovými vlastnostmi, bariérově působící křemičitany, modifikované jádrové křemičitany s aktivním působením a modifikované polyfosfokřemičitany. Pigmenty na bázi oxidu křemičitého se používají při hledání kvalitní náhrady za toxické antikorozivní pigmenty.^{11,12}

8.6.2. Elektroizolační povlaky

Oxid křemičitý je důležitou komponentou orientovaných transformátorových ocelí (OTN) pro elektrotechniku v jejich konečném stavu. Jelikož se jedná o magneticky měkké materiály s orientovanou magnetickou strukturou, využívají se ke stavbě elektrických netočivých strojů, hlavně transformátorů. Aby materiál splňoval požadované vlastnosti, je nutné, aby jeho tloušťka byla v rozmezí 0,35 – 0,18 mm. Dále povrch plechu musí splňovat vysoké nároky na elektroizolační odpor a chemickou inertnost odporové izolační vrstvy v širokém rozsahu teplot. I elektrotechnická izolace musí být velmi tenká, homogenní, neporézní, nenavlhavá, a také by neměla snižovat razitelnou.

OTN plechy zmiňují, protože obsahují, kromě oceli, 3 a více procent křemíku. Ten totiž v oceli stabilizuje feritickou fázi, a tím se můžou OTN plechy využít jako magneticky měkký materiál. S přidavkem MgO se během vysokoteplotního žhánání se povrch zformuje. Hlavní složkou stále zůstává SiO₂, ve vhodné kombinaci se přidává MgO s vodou, pro podporu tloušťky této vrstvy. Koloidní SiO₂ se výborně hodí pro tvorbu OTN materiálů, hlavně v oblasti elektroizolačních povlaků.¹³

8.6.3. Akryl-polyuretanové nátěry

Dva rozdílné typy nano-oxidu křemičitého (například hydrofilní Aerosil 200 a hydrofobní Aerosil R 805) byly použity v případě dvou balení akryl-polyuretanových nano-nátěrů, aby mohly být zkoumány elektrochemické vlastnosti výsledných nátěrů. Elektrochemická impedanční spektroskopie byla použita k vyhodnocení korozivních účinků, na takovýchto nano-nátěrech byl aplikován na slabý ocelový podklad, který byl ponořen do 3,5 % (w/w) roztoku NaCl. Byly pozorovány nátěry, které obsahovaly nano-oxid křemičitý, se zvýšily bariérové vlastnosti pojiva, stejně jako elektrochemická odolnost nátěrových hmot se začleněním polyuretanového nátěru. Povrchové napětí čistého polyuretanu bylo měřeno tensiometrem. Reologické vlastnosti byly také stanovovány a to v různých smykových stupních. Výsledky ukázaly, že povrchové napětí hydrofobního nano-oxidu křemičitého mají velmi blízko k čisté polyuretanové matici, která oběma dává lepší slučitelnost. To bylo dále potvrzeno transmisí elektronovou mikroskopií tím, že hydrofobní plné nano-oxidové nátěry vykazují zředěné chování v tekutém stavu. Také byly pozorovány lepší korozivní vlastnosti u výsledného hydrofobního nano-nátěru ve srovnání s vestavěnou vrstvou hydrofilního nano-oxidu křemičitého.

Za posledních několik let, nátěry založené na pryskyřicích a nano-částicích, přilákaly velký zájem díky svým pozoruhodným vlastnostem. Použití nano-materiálů, které výrazně posilují mnohé vlastnosti nátěru bez nepříznivých účinků, jehož vzhled přinesl obrovské nové příležitosti v průmyslu nátěrových hmot. Díky jejich malým částicím, nano-materiály mají rozdílné vlastnosti, proto jejich včlenění do konvenčních nátěrů nejen zlepšují vlastnosti nátěrů, ale může i vytvářet sérii nových multifunkčních nátěrů. Nátěry obsahující částice o velikosti nanometrů také splňují současně požadavky na ochranu životního prostředí, díky jejich výbornému zdobení, odolávají znečištění, antimikrobiálním vlivům či povětrnostním podmínkám. Jsou používány jako speciální nátěry, které získávají stále větší význam v mnoha aplikacích. Začlenění nano-částic jako jsou nejen SiO_2 , ale i například TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 ale i CaCO_3 do nátěru, zvyšuje mechanické, reologické, antikorozivní a světlu odolné vlastnosti. Hlavní problém širokým používáním nano-nátěrů je jejich nedostatek disperzní stability, která je důsledkem vysoké povrchové aktivity nano-částic. To však bylo do jisté míry překonáno tím, že se použilo chemické nebo elektrochemické ošetření povrchu nano-částic. Povrch nano-oxidu křemičitého, například vlastní hydroxylové skupiny, které způsobují vnitřní hydrofobicitu. Proto začlenění nano-oxidů do nepolárních a semipolárních matric, se doporučuje povrchová úprava nano-oxidu křemičitého s organosilany, což vede k jejich lepší kompatibilitě. Navíc, prostřednictvím navrženého řetězce organosilanu, lze zvýšit mísitelnost nano-oxidu křemičitého s organickou maticí.

Organické povlaky mohou chránit kovové podklady před korozí čtyřmi mechanismy: bariérovým, inhibičním, adhezivním a elektrochemickým účinkem. Bariérová ochrana je druh povrchové úpravy kovů, u které nátěry hrají pouze roli fyzikální ochrany. Nátěry tvořící inertní film dostatečné tloušťky, které jen obtížně proniknou do okolního prostředí. Kromě pryskyřice, pigmentů a plniv silně přispívají k bariérovému mechanismu. Nano-částice, které obsahují oxid křemičitý vykazují pozoruhodné bariérové vlastnosti před plyny a vlhkostí, stejně jako výbornou odolnost proti barvení.¹⁴

8.7. Papírenský průmysl

Tiskařský svět se dramaticky mění a je stále více digitalizován. V posledním desetiletí došlo k obrovskému technologickému zálohození, zejména v bezjehličkovém tisku. Současně se zálohozením dat jde dopředu i vývoj nových tiskařských barev ke zpracování kvalitního obrazu. Vysoká rychlost a cenová dostupnost jsou nyní řídicím faktorem při rozhodování. Rozeznáváme tyto typy: SOHO (small office home office) malá domácí kancelář, zatímco profesionálové se naučili používat inkoust pro rozmanité aplikace.

Většina inkoustů je používána v inkoustových tiskárnách obsahující voděrozpustná organická barviva a rozptýlené pigmenty s naprostou většinou typických inkoustů obsahujících vodu. Jakmile se usadí na podkladu, inkoust musí rychle zaschnout a vyhnout se šíření barev papírovým vláknem přiléhajícím k tiskařské hlavě. Tyto problémy se při výskytu řeší pohonem, který urychluje tisk, snížením velikosti kapky a zvýšením rychlosti sušení. Klíčem k tomuto řešení je povlak na povrchu substrátu na bázi oxidu křemičitého. Tento nátěr umožní rychlejší absorpci inkoustu. Tím podporuje ostře definovaný kulový tvar inkoustové kapky. Inkoust splňuje dojem plnosti, nevytváří dojem šrafování a je bez přímého lesku.²

Papírenský průmysl využívá i vodní sklo sodné, a to při peroxidovém bělení suroviny, a také při flotaci v procesu odstraňování tiskařských barev ze starého papíru. Koloidní roztoky oxidu křemičitého slouží ke zvýšení kvality finálního produktu při výrobě papíru, také se používá při výrobě

obalů, a to zejména kartonů a pytlů, u kterých je zapotřebí zvýšené drsnosti povrchu a vyššího výkazu tření.⁷

8.8. Silikonové pryže

Silikonové díly jsou typicky používány v automobilovém průmyslu. Zapalovací kabely, svíčky, membrány a měchy. V elektrických a elektronických aplikacích. Silikonové pryže se používají v podložkách, bytovém těsnění, izolačních hadicích a vysokonapěťových izolátorů. Déle plavecké brýle, šnorchly, hlavně ústní nástavce. I nemocniční a farmaceutické těsnění pro medicínální aplikace, dětské dudlíky, katétrů a nafukovací měchy jsou také vyráběny ze silikonové pryže.

V silikonovém průmyslu, syntetický oxid křemičitý je používán převážně jako zpevňující látka v jiných aplikacích, aby silikonové pryže měly dostatečnou mechanickou pevnost. V principu, oba oxidy, jak srážený, tak i pyrogenní oxid křemičitý může být takto využíván. Srážený oxid křemičitý poskytuje u silikonových pryží některé výhody, kterých nelze docílit u pyrogenního oxidu křemičitého a naopak. Charakteristickým rysem je vulkanizační teplota. Rozlišují se HTV (vulkanizuje při vysoké teplotě) a LSR (kapalné) silikonové pryže, které vulkanizují při teplotě přesahující 100°C. V případě RTV silikonové pryže, vulkanizuje při pokojové teplotě. Srážený oxid křemičitý poskytuje výhody v HTV systémech jako jsou snadné míchání, dobré dynamické vlastnosti (zahušťovací soda), která je potřebná v HTV. Pyrogenní oxid křemičitý je obvykle upřednostňován v RTV a LSR silikonových pryžových systémech.²

8.9. Nenasycené polyesterové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou typickými představiteli zesíťovaných polymerů, jenž se vyznačují trojrozměrnou strukturou. U systému epoxidová pryskyřice – anorganické plnivo, může plnivo ovlivňovat i nemolekulární strukturu polymeru, ale i molekulární strukturu. Proces ztužení polymerního systému závisí na vztahu polymeru a plnidla; jsou to nejen chemické podobnosti mezi nimi, ale i tvar částic a schopnost vytvářet povrchové struktury. Mechanické a fyzikální vlastnosti plněných systémů ovlivňuje stupeň nehomogenity a řada vnitřních defektů jako, póry, trhliny, nerovnoměrně zajištěná koncentrace plniva v daném objemu. Tyto všechny aspekty musíme brát v potaz při technických přípravách.¹⁵

Hlavní oblastí aplikací nenasycených polyesterových pryskyřic a vinylesterových pryskyřic (70%) jsou vyztužené plasty používané v konstrukčním průmyslu (nádrže, kontejnery, trubky), ve stavebnictví, přepravě, elektrickém inženýrství a automobilovém průmyslu. Zbývající část je využita v nevyztužené aplikaci jako, jsou lisovací díly (tlačítka), lepidla a povrchové úpravy (tmely, lité povrchy). Ve srovnání sráženého oxidu křemičitého a silikagelů, pyrogenní oxid křemičitý je zdaleka nejrozšířenějším produktem, na trhu nenasycených polyesterových pryskyřic, mají následující výhody: velmi efektivní viskozitu, efektivnost v přidání tixotropu a lepší čirost při formulaci. Pyrogenní oxid křemičitý významně přispívá ke stabilitě formulací a preventivním oddělením.

Hamburská univerzita provedla experimentální program orientovaný na výrobu a charakterizaci nanokompozitů na bázi epoxidových pryskyřic upravených pyrogenním oxidem křemičitý, jehož částice mají rozdílnou povrchovou úpravu, při velikosti primárních částic okolo 10 – 30 nm, které vytváří agregáty s rozměry 200 – 300nm. Byl zkoumán rozdílný stupeň disperze a mezifázová přilnavost.

Přidání nanočástic ukázalo vyšší potenciál a výrazné zvýšení mechanických vlastností polymerů. Jejich chování odůvodňuje jak velký zájem z řad vědních oborů, tak průmyslu.

Srážený oxid křemičitý našel místo v gelových nátěrech. Gelové vrstvy jsou výkonné nenasyčené polyesterové pryskyřice, které se aplikují mimo kompozitní části pro estetický účinek a poskytují účinek povětrnostním vlivům. Ostatní výhody sráženého oxidu křemičitého jsou rychlé rozptýlení, nižší vrstvy, lepší vytvarování nátěrů nebo odlévání, v některých případech, nižší viskozitní proudění, změna formulace viskozity v průběhu času.^{2,14,16}

Když zůstaneme v polymerní oblasti, můžeme ještě jmenovat poly-kyselinu mléčnou (PLA) a poly-ε-kaprolakton (PCL) připravené na základě tří rozdílných typů pyrogenních oxidů křemičitých, u kterých byla pozorována dobrá distribuce pyrogenního oxidu křemičitého v obou polymerních materiálech. Vyššího termo-mechanického zlepšení bylo dosaženo přidáním pyrogenního oxidu křemičitého s vyšším měrným povrchem. PLA a její nanokompozity byly rozkládány v kompostu při 58°C, tato teplota prezentuje všechny vzorky významným stupněm polymerní degradace, ale některá ochranná opatření oxidu křemičitého ve směru PLA. Vzhledem k tomuto přidání pyrogenního oxidu křemičitého se neprokázal významný vliv na degradační trend PCL.

Využívá se hlavně v oblasti obalového průmyslu, dnes asi 40 % veškeré plastové výroby. Pyrogenní oxid křemičitý má široké využití jako plnivo ke zlepšení vlastností polymeru, například popisuje UV odolnost nebo kontroluje reologické vlastnosti. Docela nedávno, byly rovněž považovány za manometrické výplně se zajímavými posilujícími schopnosti na bázi polymerů.¹⁷

8.10. Tmely a lepidla

Chemické závody Sokolov provedly následující srovnání sráženého oxidu křemičitého (Siloxidu a Zeolitu) a křemičitých úletů (Komsilu a Microsilu). Komsil a Microsilica jsou téměř shodné materiály, které se nepatrně liší v texturních vlastnostech. Materiál je polydisperzní a každá částice je tvořena souborem drobných shluků. Nebyla zde prokázána mikropórovitost. Zeosil má odlišné vlastnosti. Jeho nosný povrch se skládá ze sintrovaných shluků zrn, kde byly prokázány makropóry. U Zeosilu se na rozdíl od Microsilicy setkáváme s nerovnoměrnou homogenitou částic v celé hmotě. Uspořádání napovrch se odlišuje od uspořádání vně částice. U Zeolitu se vyskytují mikropóry (tj. póry s poloměrem menším než 1,6 nm). Chemické závody zjistily, že obsah těchto mikropórů je 0,063 cm³.g⁻¹ a povrch je 225 m².g⁻¹ pro srovnání objem makropórů je 0,975 cm³.g⁻¹ a jejich povrch je 114 m².g⁻¹. U Microsilicy a Komsilu je zastoupení mikropórů téměř nulový a povrch makropórů nepřesahuje 20 m².g⁻¹. Přítomnost mikropórů u srážených oxidů křemičitých je zásadní odlišností mezi těmito materiály.

Tmely a lepidla vyrobené z Komsilu a Microsilicy vykazovaly výbornou zpracovatelnost, skladovací stabilitu i velmi dobré tahové vlastnosti, proto jsou vhodným zahušťovacím plnivem do vodouředitelných systémů právě tyto křemičité úlety, jako amorfní oxid křemičitý odpadávající při výrobě křemíku. Chemické závody Sokolov se potýkaly s nepravidelnou a kolísavou dodávkou křemičitých úletů, tudíž receptura jednotlivých tmelů musela být neustále korigována. Mezi další nevýhodu aplikace Microsilicy patří její zbarvení uhlíkem do šedého až černého odstínu, což vedlo k šedému až černému zbarvení vyrobených tmelů. Výrazným problémem nastával s vytvrzováním spárů obvodových plášťů budov v letních měsících na jejich jižních stranách, čímž docházelo k tvorbě prasklin, v důsledku odpařování vody za extrémního zahřátí. Tento problém se vyřešil náhradou

křemičitých úletů za srážený oxid křemičitý Siloxid, kde mohlo dojít i k snížení koncentrace z 8,5 % Komsilu na 5 % Siloxidu, kde se obě varianty nelišily v aplikačních vlastnostech. Ale u spárovacích a těsnících tmelů byla aplikace Siloxidu daleko obtížnější, a to již v etapě jeho výroby, kde po míchání tmelové hmoty docházelo ke koagulaci disperze. Tento nežádoucí jev se závodům Sokolov podařilo odstranit alkalizací disperze na pH 8 – 8,5, kde v této oblasti pH je disperze stabilnější vůči mechanickému namáhání. Současně ale nastává problém s praktickou nemožností snížit viskozitu vyrobeného tmelu, ve srovnání s Komsilem. Problémy se opět projevily ve spárách obvodových plášťů budov, kde se vytvořily kohezní trhliny v délce od několika cm až metrů. Tento stav chemické závody Sokolov vysvětlují výraznější tvrdostí tmelu, kdy má menší schopnost překonávat objemové smrštění, dále mohlo dojít k částečné koagulaci disperze. Takovýto tmel by měl výrazně menší schopnost objemového smrštění překonat. Proto se z těchto důvodů Siloxid do tmelů pro svatební účely nepoužívá. Lze jej však použít pro tmely s méně náročnými požadavky na aplikaci, a to například v různých domácích pracích, kde je tmel brzo po aplikaci vystaven zvýšeným teplotám.¹⁸

8.11. Beton, malty a smalty

Písek má mnohostranné použití při přípravě malty a betonu, při výrobě skla a žáruvzdorných křemenných cihel. Tak jako se křemičité úlety používají v tmelech a lepidlech, jsou i důležitou součástí malt a betonů. Jsou to „odpadní“ látky při výrobě elementárního křemíku, které obsahují až 96 % amorfního oxidu křemičitého. Částice s průměrem pod 1 μm a měrným povrchem okolo 20 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, při čemž vykazují pucolánovou aktivitu. Materiály, malty a betony, se vyznačují velmi nízkou pórovitostí. Jemné částice křemených úletů snadno vyplní mezery mezi až o dva řády většími zrny cementu, tím poté plní funkci reaktivního mikrokameniva. Jejich hutná struktura dodává materiálu vyšší pevnost, vodonepropustitelnost a odolnost vůči chemické korozi.

Stejného efektu bylo možno dojít použitím i amorfní mikrosiliky, Aerosilu či Siloxidu, připravených chemickou cestou buď srážením z roztoků vodního skla, nebo hydrolyzou chloridu křemičitého. Tyto cesty jsou však finančně velmi nákladné.^{3,19}

Granulometrickou laserovou metodou lze bez problému měřit materiál typu SiO_2 , protože jsou materiály kulovité, tudíž mají z optického hlediska optimální tvar. Dr. Ursula Stark prováděla analýzu křemeného prachu, který vznikl jako produkt při výrobě čistého křemíku a jeho slitin. Křemený prach je používán ve stavebnictví, jelikož vykazuje puzzolanické účinky. Takto jsou analyzovány i Siloxid a Mikrosil, kdy je toto sledováno pro účely kontroly kvality. Pro vlastní měření byl použit přístroj Coulter LS 230. Index lomu, pro SiO_2 , se pohyboval mezi 1,41 – 1,5 a imaginární složka v rozmezí 0 – 0,1 pro jeho různé druhy. Velikost měřeného materiálu ležela v rozmezí < 0,1 – 1 μm . Tato metoda se používá hlavně k účelům kontroly kvality.²⁰

8.12. Léková a prášková aplikace

Věk populace se zvyšuje, s tím souvisí i užívání léků nejen seniory, ale i mladšími ročníky. Některým pacientům léky, ve formě tablet, dělají problém spolknout. Tento problém řešili na Shownské univerzitě v Tokyu, kde popsali metodu, která umožní tabletám a kapslím se rozpustit v ústní dutině, při perorálním podání, do 60 s po podání přípravku, bez ohledu na použité obalu. K rychlejšímu rozpuštění dojde v malém množství vody a slin.²¹

Zlepšení toku a hustoty, což jsou dvě nejdůležitější vlastnosti, které ovlivňují používání farmaceutických prášků, jejich snadnou manipulaci i použitelnost, se dá ovlivnit pomocí modifikace povrchu. Limitujícím ukazatelem je zvýšená stabilita a nižší schopnost odírání povrchu. Magnetické vklínění nátěru bylo považováno za model suchých nátěrů pro farmaceutické prášky; ibuprofen, acetaminofen, kyselinu salicylovou. Suché nátěry léčivých přípravků byly charakterizovány AOR analýzou (analýza úhlového klidu), která byla ovlivňována velikostí částic tak jako funkcí rozptylování tlaku, stabilizací objemové hmotnosti či koeficientem toku. Takovýto materiál má zajímavé vlastnosti jako soudržnost, která je vykreslena jako funkce velikosti částic.

Výroba pevných farmaceutických látek zahrnuje proces především toku přes různé násypky, prosévání, nalévání, míchání, plnění a zahušťování. Tyto procesy jsou vysoce citlivé na tekutost či objemovou hmotnost prášku, které jsou značně provázané a určují výslednou kvalitu výrobku. Soudržnost způsobuje nerovnoměrné rozložení farmaceuticky účinné látky (API) v produktu. Objemová velikost prášků dokáže hmotu zkompaktnit a API rovnoměrně rozmístit. Špatné proudění často způsobuje nežádoucí proces rozdělení, a tím dopadá na jemnost celkového produktu. Mnoho API obsahuje jemné prášky o velikosti 100 μm a méně, čímž mají široké pole působnosti. Dále se používají i částice menší než 30 μm , u kterých je manipulace poněkud rozdílná, ale výrobci se tomuto problému věnují. A to hlavně kvůli přítomnosti silné mezičásticovým interakcím jako jsou van der Waalovy, kapilární a elektrostatické síly. V jemných suchých jsou van der Waalovy síly nejvíce odpovědné za soudržnost prášků. Úprava povrchu je technikou, která podstatně redukuje soudržnost jemných částic při tvorbě filmů nebo tenkých vrstev v nano částicích povrchu. Toho je dosaženo přes mokrou či suchou metodu. Proces na mokré cestě je úhlednější k životnímu prostředí. Výrobci ale preferují proces na suché cestě, protože lépe kryje i rozdílné typy kohézních prášků a zlepšuje jejich tok. Volné práškové vlastnosti soudržnosti prášků mohou být zlepšeny disperzací velmi malých prachových částic jako je oxid křemičitý, který se váže na povrch API.

V minulosti byly suché práškové nátěry používány v mechanických procesech jako: účinné míchačky typu hybridizer, vysoko-smykové potahy, které využívaly vysokorychlostní rotory nebo jako magnetické částice v elektrickém poli, k vyvolávání smyku a disperzi hostující částice. Tyto kroky jsou požadovány k disperzi hostujících nano-částic, během procesu, při kterém se nenápadně drží hostitelské částice.^{22,23}

9. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Účelem tvorby experimentální části v této bakalářské práci bylo základní seznámení s daným prostředím, surovinami, laboratorními technikami a metodami, se kterými se posluchač běžného bakalářského studia v oboru, farmakochemie a medicíně nemá možnost seznámit jinak, než tvorbou závěrečné práce.

Experimentální část je zaměřená na ukázkou křemičitých pigmentů, konkrétně diatomitu, mastku, aerosilu, siloxidu a následně wollastonitu, který jsme zvolili dodatečně namísto použitého filemonu a mica. Jako pojivo byla použita epoxidová pryskyřice. Prvotním cílem bakalářské práce bylo seznámení s danou problematikou. Dalším cílem této práce bylo vyzkoušet si pracovat například s autopyknometrem, kyvadlovým přístrojem, tloušťkoměrem, leskoměrem a zformulovat potřebné nátěry, se kterými se dále pracovalo. Naměřené hodnoty byly zpracovány v experimentální části bakalářské práce.

10. Charakteristika surovin

10.1. Použité pigmenty

Diatomit

Hustota: 2,325 g/cm³

Spotřeba oleje: 120,90 g/100g plniva

Spotřeba vody: 165,57 g/100g plniva

Spotřeba dibutylftalátu: 150,624 g/100g plniva

KOKP: 24,86 %

pH: 9,98

Obsah vodorozpustných látek za horka: 0,62 %

Obsah vodorozpustných látek za studena: 0,72 %

Tvar částic: válcovitý, diskovitý

Obchodní název: Clarcel DIF/D

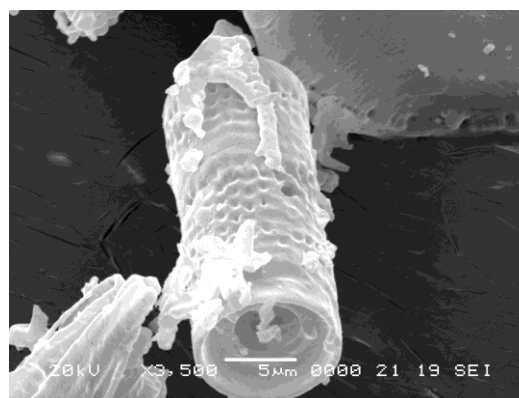
Výrobce: Cecaarkemagroup, Francie

Srážený oxid křemičitý SiO₂

Hustota: 2,2 – 2,8 g/cm³

Vlhkost: 5%

Spotřeba oleje: 225 – 255%



Obrázek 4: částice diatomitu

Siloxid

Spotřeba oleje: 230 – 260%

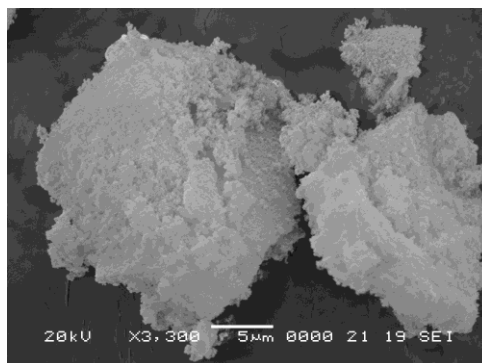
pH: 6,5 – 7,0

Obsah vodorozpustných látek: 240 – 270%

Měrný povrch: BET – 100 – 115 m²/gm

Velikost částic: 14 – 16 μm

Výrobce: SilChem



Obrázek 5: částice siloxidu

Mastek Mg₃(OH)₂(Si₄O₁₀)

Talc ST -30

Hustota: 2,78 g/cm³

spotřeba oleje: 40,22 g /100 g

KOKP: 45,41

pH vodného výluhu: 8,68

obsah vodorozpustných látek: 0,53 %

obsah kyselinorozpustných látek: 7,06 %

měrný povrch: BET – izoterma 6,5475 m²/g

medián distribuce 1,694μm



Obrázek 6: částice mastku

Distribuce velikosti částic:

% <	10	25	50	75	90
Velikost [μm]	0,443	0,575	1,694	2,233	2,634

Muskovit KAl₂(OH)₂(AlSi₃O₁₀)

Mica W1

Hustota: 2,77 g/cm³

Spotřeba oleje: 50,46 g /100 g

KOKP: 39,99

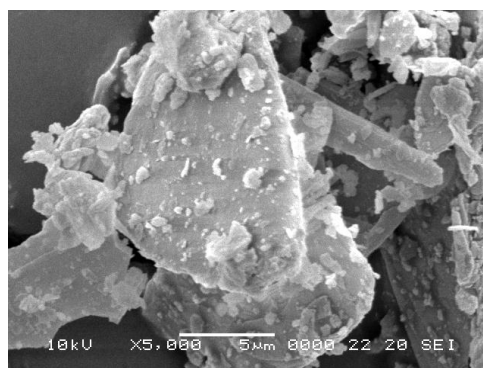
pH vodného výluhu: 8,34

Obsah vodorozpustných látek: 0,43 %

Obsah kyselinorozpustných látek: 8,07 %

Měrný povrch: BET – izoterma 7,1012 m²/g

medián distribuce 9,31μm



Obrázek 7: částice muskovitu

distribuce velikosti částic:

%<	10	25	50	75	90
velikost [μm]	2,159	4,892	9,31	14,86	19,52

Kalcinovaný kaolín

Filemon W05

Složení: křemen (SiO_2), mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), cristobalit (SiO_2), korund (Al_2O_3)

Výrobce: bene_fit GmbH

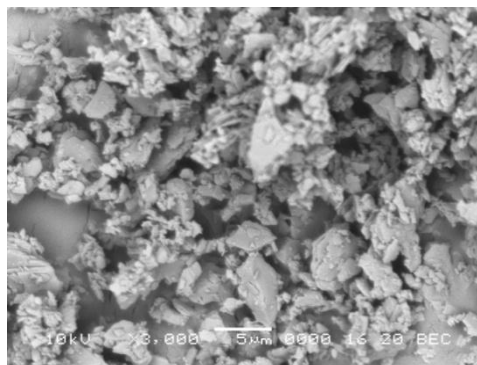
Hustota: 2,77 g/cm^3

Spotřeba oleje: 34,53 g / 100g pigmentu

KOKP: 49,30

Měrný povrch: BET-izoterma 12 m^2/g

Distribuce a velikost částic:



Obrázek 8: částice filemonu

%<	10	25	50	75	90
velikost [μm]	1,192	2,453	4,452	7,090	10,660

Pyrogenní oxid křemičitý SiO_2

Aerosil 200

Hustota: 2,2 g/cm^3

pH: 3,7 – 4,7 (40g/L ve vodě při 20°C – suspenze)

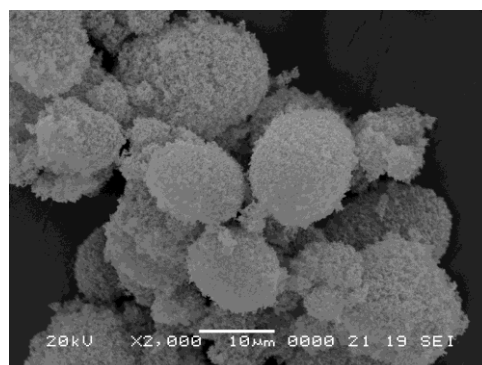
Měrný povrch: BET – 120 m^2/mg

Termický rozklad: > 2000°C

Rozpustnost ve vodě: těžce rozpustný

Bod tání: 1700°C

Výrobce: Degussa



Obrázek 9: částice aerosilu

Metakřemičitan vápenatý CaSiO_3

Wollastonit 325

Hustota: 2,66 g/cm^3

Spotřeba oleje: 21,9 g / 100 g

pH vodného výluhu: 8,28

KOKP: 61,45

Obsah vodorozpustných látek: 1,49 %

Obsah kyselinorozpustných látek: 97,51 %

Měrný povrch: BET – izoterma 0,8536 m²/g

medián distribuce: 31,19μm



Distribuce velikosti částic:

Obrázek 10: částice wollastonitu

%<	10	25	50	75	90
velikost [μm]	2,926	11,56	31,19	56,37	72,72

10.2. Použité pojivo

CHS EPOXY 101 X 50

Výrobce: Spolchemie

Složení: 50% roztok epoxidové pryskyřice připravené esterifikací výšemolekulární epoxidové pryskyřice směsi mastných kyselin dehydratovaného ricinového a sojového oleje v poměru 2:1

Funkce: epoxyesterové pojivo

Číslo kyselosti: max. 3 mg KOH /g

Sušina: 60%

Rozpouštědlo: xylén

10.3. Pomocné látky a rozpouštědla

XYLEN

Sumární vzorec: C₈H₁₀

Složení: směs o-, m-, p-xylenu

Hustota: 0,88 g/cm³

Funkce: ředidlo

NUODEX COMBI HS

Výrobce: ServoDezden BV, Německo

Hustota: 930 kg/m³

Funkce: univerzální sušidlo

Chloroform

Sumární vzorec: CHCl_3

Hustota: $1,48 \text{ g.cm}^{-3}$

Funkce: odmašťovadlo

11. Použité přístroje a zařízení

Seznam použitých přístrojů a laboratorního zařízení k charakterizaci pigmentů a provedení jednotlivých testů.

Pro specifikace testovaných pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin: Autopyknometr Micrometrics AutoPyknometr 1320, Analytické váhy, firma OHAUS, Švýcarsko; Rastrovací elektronový mikroskop SEM Jeol 5600 LV, Japonsko; Diffractometer D8 Advance, firma Bruker AXS.

Pro přípravu nátěrových povlaků: DisolverDispermatDonventa AG, Švýcarsko; nanášecí pravítka se štěrbinou od $100 - 250 \mu\text{m}$.

Pro stanovení mechanické odolnosti nátěrových filmů: Tloušťkoměr MINITEST 1100, firma Elektro – Fysik, Německo; Kyvadlový přístroj Automatic 500, kyvadlo typu Person;; Leskoměr, firma PauschMesstechnik GmbH, Německo.

11.1. Specifikace testovaných pigmentů na základě fyzikálně – chemických veličin

11.1.1. Stanovení měrné hmotnosti pigmentů

Měrná hmotnost (hustota) patří mezi základní specifické vlastnosti práškových materiálů a je důležitým ukazatelem jejich použitelnosti v nátěrových hmotách. Na rozdíl hustoty pigmentu a pojiva závisí stabilita suspenze.

Ke stanovení hustoty byl použit autopyknometr Micrometrics AutoPyknometr 1320. Plynový pyknometr měří objem vzorku na základě měření objemu plynu (helium) vytěsněného měřeným vzorkem. Na základě tohoto měření autopyknometr vypočte měrnou hmotnost předloženého vzorku s přesností na $1 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ za pomoci zadané navážené hmotnosti tohoto vzorku.

11.1.2. Stanovení spotřeby oleje

Spotřeba oleje je množství lněného oleje v gramech, které ze 100 g pigmentu utvoří pastu definovaných vlastností. Stanovení bylo provedeno dle ČSN 67 0351 metodou tlouček – miska.

Do třecí misky bylo naváženo asi 1,5 g pigmentu. Z byrety byl postupně přikapáván do misky lněný olej současného tření pigmentu tloučkem. Stanovení bylo ukončeno ve chvíli, kdy byl veškerý pigment nabalen na tlouček a třecí miska zůstala čistá. Na stupnici byrety se odečetla hodnota objemu spotřebovaného lněného oleje, pomocí které se vypočte spotřeba oleje pro příslušný pigment: (vzorec 1)

$$\text{Spotřeba oleje} = \frac{V \cdot \rho_1 \cdot 100}{b} \quad [\text{g}/100 \text{ g pigmentu}]$$

Vzorec 1

kde: V...objem spotřebovaného oleje [ml]

b...hmotnost navážky pigmentu [g]

ρ_1 ...hustota lněného oleje [g/cm^3]

11.1.3. Stanovení kritické objemové koncentrace pigmentu

Hodnota KOKP ovlivňuje chování celého systému, funkční vlastnosti i vzhled výsledného filmu. KOKP je takové OKP, při kterém se prudce mění vlastnosti nátěrového filmu. Mezi tyto vlastnosti patří tvrdost, lesk, tvorba puchýřků a propustnost pro vodní páru. Při OKP = KOKP jsou prostory mezi částicemi pigmentu a plniv právě vyplněny pojivem.

Hodnota KOKP byla vypočtena za pomoci stanovených hustot a olejového čísla dle vzorce 2:

$$KOKP = \frac{10000}{\rho_{\text{pigmentu}} \left(\frac{100}{\rho_{\text{pigmentu}}} + \frac{o.č.}{\rho_{l.oleje}} \right)}$$

Vzorec 2

KOKP – kritická objemová koncentrace pigmentu

o.č. – olejové číslo [g / 100g pigmentu]

$\rho_{l.oleje}$ – hustota lněného oleje: 0,91 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

ρ_{pigmentu} – hustota pigmentu [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

3.4.4. Stanovení obsahu vodorozpustných látek.
Stanovení obsahu vodorozpustných látek bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 787-3. Obsah vodorozpustných látek je ukazatelem aplikovatelnosti pigmentů do různých typů pojiv především vodou ředitelného typu.

11.1.4. Stanovení morfologie částic pigmentů a plniv

Povrch a tvar jednotlivých pigmentů byl zkoumán pomocí elektronového mikroskopu JEOL – JSM 5600 LV. Obrázky jsou přiřazeny odpovídajícímu pigmentu v kapitole 13.2.3.

11.2. Příprava modelových nátěrových hmot

11.2.1. Formulace nátěrových hmot

Formulování modelových nátěrových hmot bylo provedeno v programu „Formulace nátěrových hmot“. Jako pojivo pro jednotlivé modelové nátěrové hmoty byl zvolen epoxyester. Při

přípravě jednotlivých modelových nátěrových hmot byl do tohoto pojiva přidáván, při OKP^{těchto pigmentů} = 1; 5; 10 %. Nakonec pro porovnání výsledků byla jako slepý pokus připravena nepigmentovaná modelová nátěrová hmota na bázi epoxyesteru.

11.2.2. Epoxyesterové pryskyřice

Nátěrové filmy těchto esterů vynikají vysokou adhezí k podkladu, vláčností a chemickou rezistencí. Díky svým vynikajícím vlastnostem se velmi často využívají pro výrobu základních nátěrových hmot.

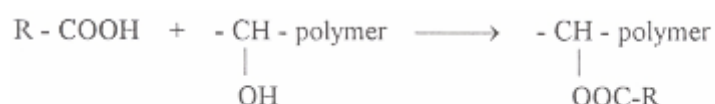
Pryskyřice se připravují esterifikací epoxidových pryskyřic s mastnými kyselinami nevysýchavých, polovysýchavých a vysýchavých rostlinných olejů. Používají se epoxidové pryskyřice s molekulovou hmotností od 1000 až do 4000 podle požadovaných vlastností. Při esterifikaci dochází k reakci jak epoxidových, tak i hydroxylových skupin (rovnice 18 – 19).

V rozmezí teplot 80 – 150°C:



Rovnice 18

Za teplot vyšších než 150°C:



Rovnice 19

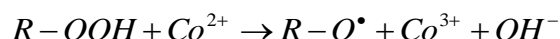
Za vyšších teplot může docházet i k vnitřní etherifikaci epoxidové pryskyřice. Ta je zaviněna reakcí mezi hydroxylovými skupinami jedné molekuly a oxiranovým kruhem druhé molekuly pryskyřice.

Pro nátěry které zasychají na vzduchu, se používají nenasycené kyseliny vysýchavých olejů (např: lněný, sojový, talový). Dobré adheze k podkladu je dosahováno vedením esterifikace tak, aby zůstalo kolem 50% volných hydroxylových skupin.

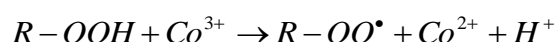
Epoxyesterové filmy zasychají na vzduchu. Zasychání epoxyesterů lze urychlit sikativy. Sikativa jsou látky, které urychlují autooxidaci olejů nebo jiných derivátů. Látky, které urychlují příjem kyslíku, se také velmi často nazývají prooxidanty. Existují jak přírodní, tak i syntetické prooxidanty.

Významnou skupinou syntetických prooxidantů tvoří peroxidy a hydroperoxidy. Tyto látky urychlují autooxidaci, pokud jsou v olejových nebo organických rozpouštědlech rozpustné nebo jemně rozptýlené. Další podmínkou je jejich nízká stabilita, již za nízkých teplot se musí rozpadat na radikály. Rozpad může být určitými kovovými mýdly urychlen nebo ovlivněn.

Při katalýze rozpadu jsou možné dvě reakce, při kterých se mění mocenství kovu, popsané rovnicemi 20 a 21:



Rovnice 20



Rovnice 21

Další skupinou syntetických prooxidantů tvoří radikály, organická mýdla vícemocných kovů a oxidy nebo hydroxidy vícemocných kovů.

11.2.3. Postup přípravy organických povlaků

Dispergace nátěrových hmot byla prováděna na zařízení typu Disolver. Nejprve bylo do míchadlem míchané nádoby naváženo příslušné množství epoxysteru. Otáčky Disolveru byly nastaveny na 2000 ot.min⁻¹. Při těchto otáčkách docházelo k dávkování příslušných pigmentů. Dávkování bylo prováděno tak, aby byl práškový podíl míchadlem plynule odebrán. Po přidání odpovídajících množství příslušných pigmentů byly zvýšeny otáčky na hodnotu 5000 ot.min⁻¹. Při této rychlosti byl vzorek míchán po dobu 30 minut. V průběhu dispergace byla podle potřeby upravována viskozita připravované nátěrové hmoty přidávkem rozpouštědla xylen. Takto připravené nátěrové hmoty byly do nanášení uchovávány v chladničce při teplotě 1 – 3°C. Těsně před nanášením bylo do nátěrových hmot přidáno sikativum NUOREX Co.

Tabulky 12 – 17 popisující formulace u jednotlivých pigmentů:

Tabulka 12: Formulace nepigmentované epoxidové pryskyřice

Systém nepigmentované EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE	
[% hmot.]	100

Tabulka 13: Formulace systému diatomit : epoxidová pryskyřice

Systém DIATOMIT : EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE na 100 g		
Koncentrace [%]	Diatomit [% hmot.]	Epoxidová pryskyřice[% hmot.]
1	1,20	98,80
5	5,94	94,06
10	1,76	88,24
20	23,08	76,92

Tabulka 14: Formulace systému aerosil 200 : epoxidová pryskyřice

Systém AEROSIL 200 : EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE na 100 g		
Koncentrace [%]	AEROSIL 200[% hmot.]	Epoxidová pryskyřice[% hmot.]
1	1,09	98,91
5	5,4	94,6
10	10,76	89,24
20	21,34	78,66

Tabulka 15: Formulace systému siloxid : epoxidová pryskyřice

Systém SILOXID : EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE na 100 g		
Koncentrace [%]	SILOXID [% hmot.]	Epoxidová pryskyřice[% hmot.]
1	1,26	98,74
5	6,24	93,76
10	12,53	87,67
20	24,03	75,97

Tabulka 16: Formulace systému mastek : epoxidová pryskyřice

Systém MASTEK : EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE na 100 g		
Koncentrace [%]	MASTEK [% hmot.]	Epoxidová pryskyřice[% hmot.]
1	1,44	98,56
5	7,07	92,93
10	13,84	86,16
20	26,54	73,46

Tabulka 17: Formulace systému wollastonit : epoxidová pryskyřice

Systém WOLLASTONIT 325 : EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE na 100 g		
Koncentrace [%]	WOLLASTONIT 325 [% hmot.]	Epoxidová pryskyřice[% hmot.]
1	1,44	98,56
5	7,07	92,93
10	13,84	86,16
20	26,55	73,45

11.3. Příprava zkušebních vzorků pro mechanické zkoušky

11.3.1. Příprava zkušebních vzorků na ocelových panelech

Nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové panely třídy 11 o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm a vybrané nátěrové hmoty na hliníkové panely o rozměrech 150 x 100 x 0,9 mm pro korozní zkoušky. Pro mechanické zkoušky byly použity ocelové panely třídy 11 o rozměrech 200 x 60 x 0,9 mm. Před nanášením nátěrových hmot byl povrch panelů řádně odmaštěn chloroformem. Na takto připravené panely byly krabicovým nanášecím pravítkem se štěrbinou 200 µm nanášeny připravené nátěrové hmoty.

11.3.2. Příprava zkušebních vzorků na skle

Zkušební nátěry pro stanovení tvrdosti, lesku a přilnavosti nátěrového filmu, byly zhotoveny na skle o rozměrech 200 x 100 x 5mm. Tyto skleněné podložky byly před nanesením nátěrových hmot řádně odmaštěny chloroformem. Nátěrové filmy jednotlivých nátěrových hmot byly připraveny krabicovým nanášecím pravítkem se štěrbinou 200 µm. Nátěrové hmoty s obsahem pigmentu: diatomitu, siloxidu, aerosolu 200, mastku a wollastonitu doplněné sikativem NUODEXem Co. U filmů na těchto podložkách byla měřena doba zasychání do stupně jedna.

11.3.3. Měření tloušťky nátěrů

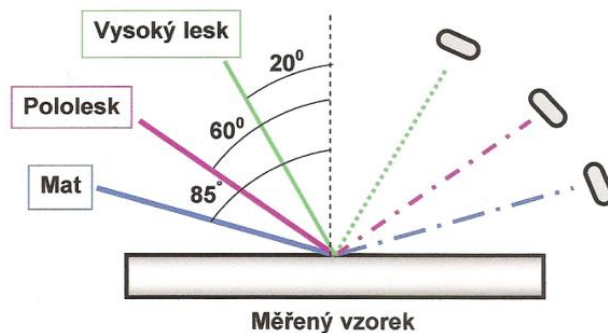
Životnost nátěru a s tím související ochranná schopnost nátěru je přímo úměrná tloušťce nátěrového filmu. Tloušťka nátěru má vliv na chemické i antikorozi odolnosti a také na výsledky mechanických zkoušek. Nátěry vystavené vnějšímu ovzduší by měly mít tloušťku vyšší než 100 µm. U příliš tlustých nátěrů (nad 250 µm) se začíná uplatňovat vnitřní pnutí, což vede k narušení celistvosti povlaku. Měření tloušťky filmů na skle bylo provedeno tříbodovým tloušťkoměrem podle ČSN 67 3061. Tloušťka nátěru na kovovém podkladu byla měřena magnetickým tloušťkoměrem byko – test 4500 dle ISO 2808. Před vlastním měřením byla provedena kalibrace na kovovém podkladu, který odpovídal podkladu zkoumaného vzorku. Na pěti různých místech bylo provedeno měření a jako výsledná tloušťka nátěru byl brán aritmetický průměr naměřených hodnot.

11.3.4. Měření povrchové tvrdosti nátěrů

Stanovení tvrdosti nátěrového filmu bylo provedeno pomocí kyvadlového přístroje Automatic 500 (kyvadlo Persoz typ B) dle normy ČSN 67 3076. Podstatou zkoušky je měření doby útlumu kyvadla vychýleného při startu o 12° na hodnotu 6°. Kyvadlo dosedá na nátěrový film dvěma ocelovými kuličkami. Počet kmitů je závislý na tvrdosti nátěru. Na začátku a konci měření je proměřen skleněný standard, jehož tvrdost je rovna hodnotě 100%. Získané hodnoty musí být stejné. Jako výsledná jednotka tvrdosti zkoumaných nátěrových filmů jsou procenta vztažena ke tvrdosti skleněného standardu.

11.3.5. Stanovení změny lesku nátěru

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálu, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Lesk je funkcí struktury povrchu, typem povrchu a také velikostí úhlu, pod kterým dopadá záření na měřený povrch. Záření spektrofotometru dopadá pod předepsaným úhlem (20°, 60°, 85°) a pod stejným úhlem je hodnota lesku měřena. Změny lesku v nátěrových filmech indikují destruktivní pochody v nátěrovém povlaku.



Obrázek 11: Geometrie uložení refraktometrů (20°, 60°, 85°).

K vlastnímu měření lesku na zaschlých filmech byl použit leskoměr typu Q – gloss 3, který byl před měřením kalibrován na výrobcem dodaný standard. Standard je černé sklo s definovaným indexem refrakce 1,567. Po kalibraci byl lesk každého nátěru změřen třikrát a výsledná hodnota lesku je udávána v procentech lesku vztažená ke standardu.

12. Výsledky a vyhodnocení

V této kapitole jsou uvedeny výsledky v tabulkách, které jsou přiřazeny metodě, kterou byly získány.

12.1. Fyzikálně – chemické vlastnosti pigmentů

Byly zkoumány ty vlastnosti pigmentů, které zásadně ovlivňují jejich aplikovatelnost do nátěrových hmot. Fyzikálně-chemické vlastnosti pigmentů byly zjišťovány dle metod uvedených v kapitole 12.1.

V tabulkách 18 a 19 jsou uvedeny výsledky stanovení charakteristických vlastností všech použitých pigmentů a snímky pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem (obrázek 6 až 21).

Tabulka 18: Vlastnosti jednotlivých pigmentů:

Pigment	Olejové č. [g/100g]	Hustota [g.cm ⁻³]	KOKP
DIATOMIT	74,4	2,208	36,15
SILOXID	204,6	2,317	16,40
MASTEK	24,18	2,653	59,21
ASPANGER	27,9	2,723	55,04
FILEMON	18,6	2,616	65,65
AEROSIL 200	18,6	1,994	71,49

Tabulka 18: Vlastnosti použitých pigmentů

Tabulka 19: Naměřená tloušťka filmů, údaje udávané v nm

Film:	1 % koncentrace	5 % koncentrace	10 % koncentrace
DIATOMIT	68	64	68
SILOXID	66	58	66
AEROSIL 200	66	66	54
MASTEK	67	62	62
WOLLASTONIT 325	68	66	67
EPOX. PRYSKYŘICE 0 % koncentrace (pro srovnání) 73			

12.1.1. Relativní povrchová tvrdost nátěrových filmů na skle

Výsledky měření relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů s testovanými pigmenty (diatomit, siloxidu, mastek, aerosil a wollastonit) jsou procentuelně uvedeny v tabulce 20.

Tabulka 20: Relativní povrchová tvrdost s procentuálním provedení

d e n	2. den			7. den			10. den			17. den			23. den			43. den		
	1 %	5 %	10 %	1 %	5 %	10 %	1 %	5 %	10 %	1 %	5 %	10 %	1 %	5 %	10 %	1 %	5 %	10 %
D	6	6	7	7	7	9	8	8	11	12	12	15	12	1	17	26	24	29
S	5	7	8	6	10	12	7	13	12	9	19	17	11	21	17	23	32	21
A	6	7	9	8	10	14	9	11	17	14	19	24	14	19	27	30	33	31
M	6	6	7	8	8	10	10	8	11	15	14	18	17	13	20	28	26	32
W	6	6	7	9	8	10	11	9	12	17	16	20	20	16	24	32	29	35
E	2			3			3			4			4			27		

D = diatomit; S = siloxidu; A = aerosil 200; M = mastek; W = wollastonit; E = epoxidová pryskyřice

12.1.2. Stanovení lesku nátěrových filmů na skle

Tabulky 21 - 24 zaznamenávají vývoj lesku v čase, v závislosti na koncentraci pigmentů, který je v systému obsažen.

Tabulka 21: Vývoj lesku po 2 dnech

Film:	1 % koncentrace			5 % koncentrace			10 % koncentrace		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Diatom.	132	132	102	72,7	98,0	96,1	6,8	35,7	40,1
Siloxid	110	120	95,8	33,5	72,8	71,9	1,3	7,1	5,1
Aerosil	159	151	108	80,1	112	89,2	4,1	15,4	15
Mastek	152	150	104	123	127	101	106	116	100
Wollast.	150	145	107	94,9	110	99,7	70,3	98,7	93,0
Epox.p.	0 % koncentrace (pro srovnání)						179	159	116

Tabulka 22: Vývoj lesku po 14 dnech

Film:	1 % koncentrace			5 % koncentrace			10 % koncentrace		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Diatom.	128	130	100	52,9	88,7	91,9	5,6	31,6	35,7
Siloxid	102	117	93,3	25,9	64,8	64,6	1,2	6,8	4,6
Aerosil	152	148	104	76,4	109	87,2	4,1	15,6	15,2
Mastek	149	149	102	117	126	98,8	97,1	114	97,2
Wollast.	149	144	105	89,4	109	97	64,4	96,8	90,5
Epox.p.	0 % koncentrace (pro srovnání)						171	157	115

Tabulka 23: Vývoj lesku po 23 dnech

Film:	1 % koncentrace			5 % koncentrace			10 % koncentrace		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Diatom.	131	130	100	53,7	89,1	91,7	5,5	31,2	35,6
Siloxid	103	118	92	27,5	68	67,4	1,4	7,5	5
Aerosil	153	148	105	75,6	108	86,7	4,1	15,7	15,1
Mastek	140	148	101	118	126	98,7	96,8	114	97,2
Wollast.	151	144	104	95	110	96,6	63,6	96,6	90,8
Epox.p.	0 % koncentrace (pro srovnání)						168	155	113

Tabulka 24: Vývoj lesku po 43 dnech

Film:	1 % koncentrace			5 % koncentrace			10 % koncentrace		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
Diatom.	128	129	98	46,2	84,8	89,8	4,8	35,7	40,1
Siloxid	100	116	91,8	26,3	67,5	67,5	1,3	7,1	5,1
Aerosil	150	147	103	74,1	107	85,7	4,0	15,6	15,1
Mastek	145	149	103	114	126	98,9	92,1	113	96,7
Wollast.	150	144	105	92,5	111	99,3	60,2	95,8	90,3
Epox.p.	0 % koncentrace (pro srovnání)						168	156	110

12.2. Diskuze vyhodnocení vlastností nátěrových hmot

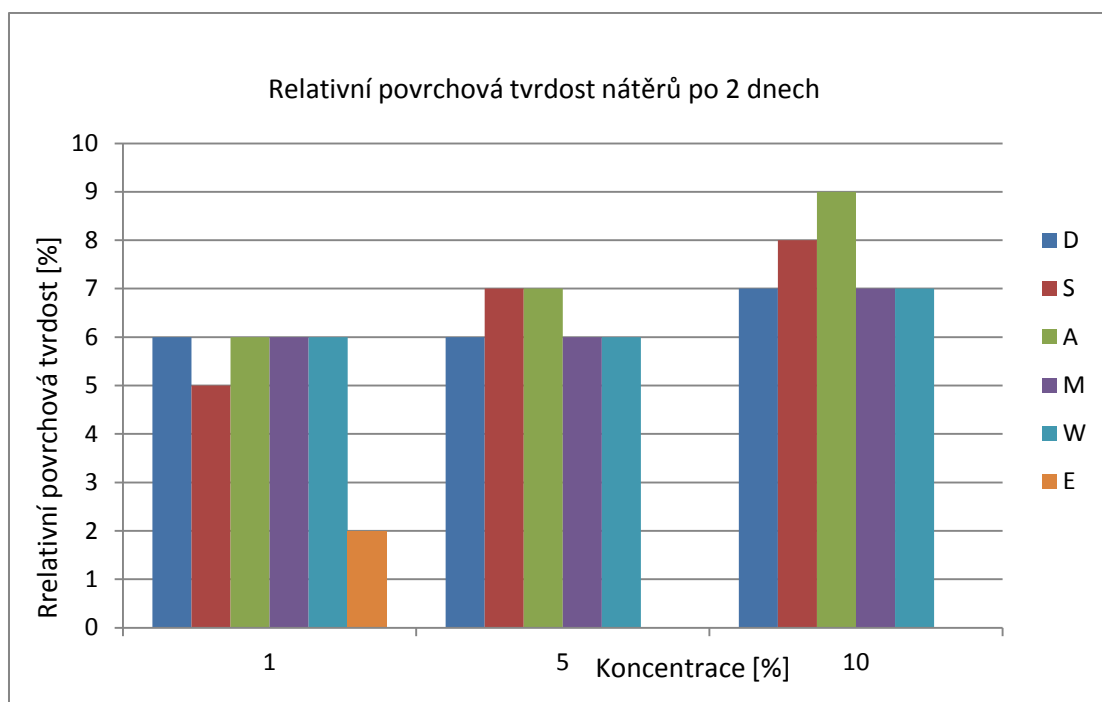
12.2.1. Diskuze výsledků měření povrchové tvrdosti nátěrových filmů

U všech nátěrových filmů, nanesených na skleněných panelech, byla měřena povrchová tvrdost. Měření bylo zahájeno 2. den po aplikaci nátěru na panely, což znamená, že se nechal 24 hodinový prostor, pro počáteční zaschnutí filmu. Měření bylo ukončeno po 43 dnech. Vytvrzování nátěru bylo zaznamenáváno zhruba v týdenním intervalu, poslední interval byl 20 denní.

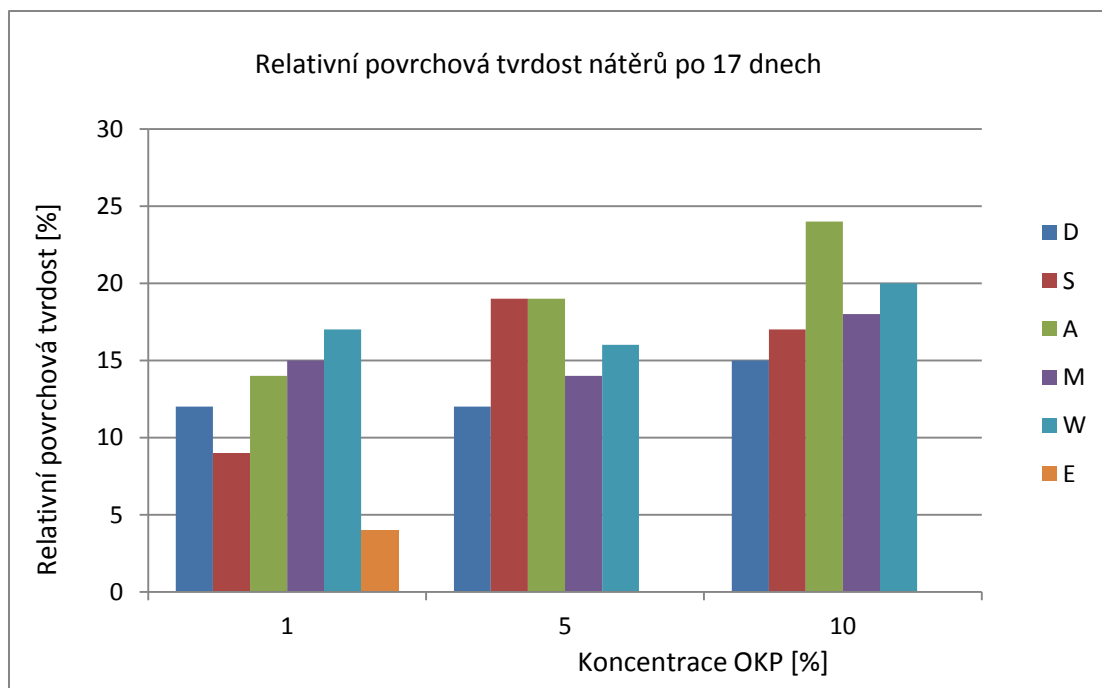
V první části diskuze jsou uvedeny závislosti vytvrzování nátěru v čase, konkrétně po 2; 17 a 43 dnech. Nátěrové hmoty s obsahem testovaného pigmentu při různých hodnotách OKP (1; 5; 10%) jsou srovnávány a nepigmentovaným nátěrem epoxidové pryskyřice.

V druhé části diskuze jsou pozorovány jednotlivé pigmenty mezi sebou podle maximálních hodnot tvrdosti jejich nátěrů. Srovnání je ukázáno na obrázcích 12 – 16:

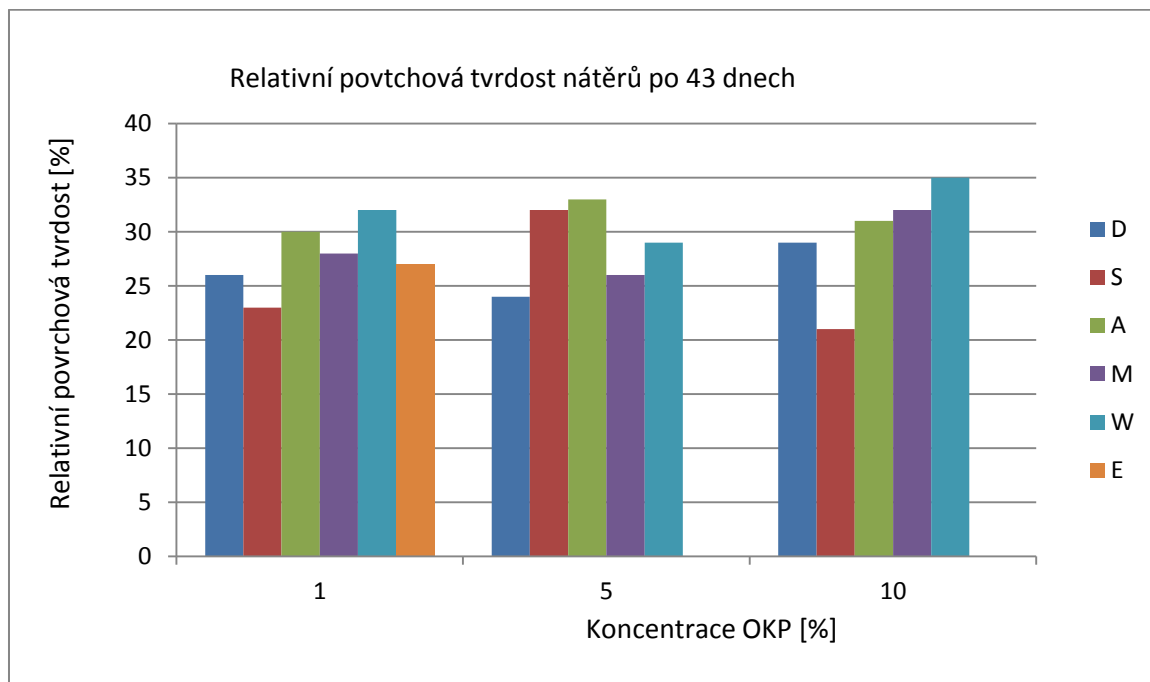
Obrázek 12: Relativní povrchová tvrdost nátěrů po 2 dnech



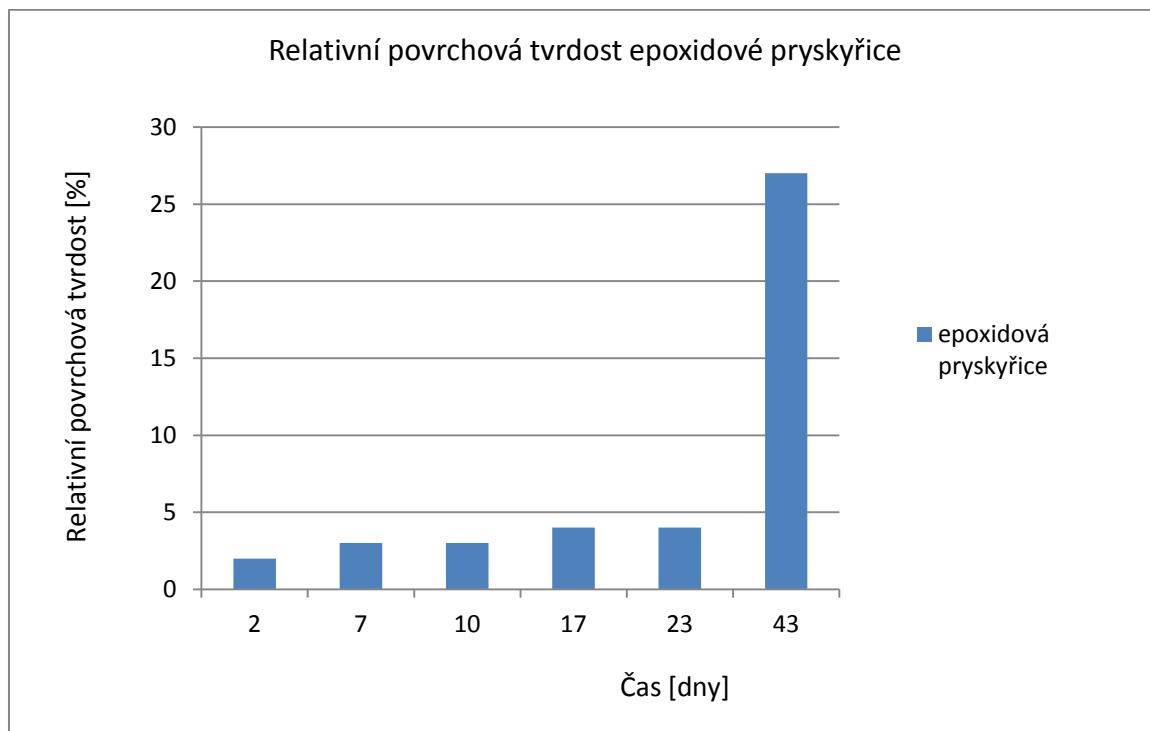
Obrázek 13: Relativní povrchová tvrdost nátěrů po 17 dnech



Obrázek 14: Relativní povrchová tvrdost nátěrů po 43 dnech



Obrázek 15: Relativní povrchová tvrdost epoxidové pryskyřice po dobu 43 dnů

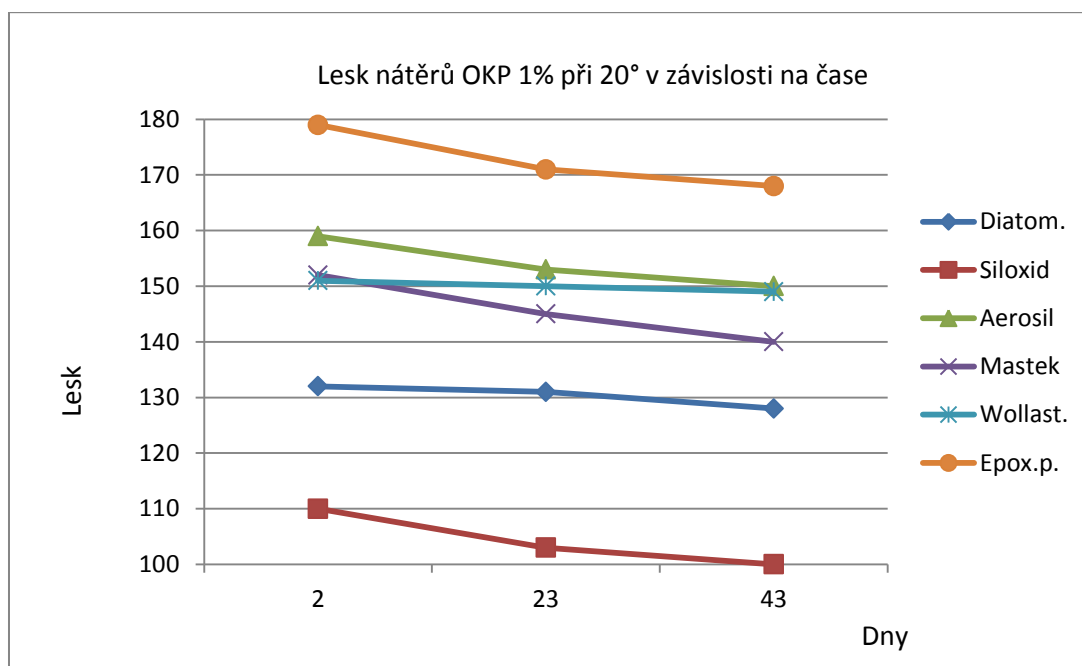


Jak je vidět již z obrázku 12, nepigmentovaná epoxidová pryskyřice je téměř 4x měkčí než systémy s testovanými pigmenty. Až po 20 dni měření se epoxidová pryskyřice vytvrdí do svých optimálních vlastností, ale přidávání pigmentů, zejména aerosolu, mastku a wollastonitu, je výhodnější, i při OKP 1%, nátěr se stává tvrdším. S narůstajícím OKP se objevuje zvyšovací tendence relativní tvrdosti pigmentů, výjimkou je siloxidový nátěr o vyšším OKP 10%, který s postupem času praská, a tím se snižuje jeho relativní tvrdost. Relativní povrchová tvrdost u všech nátěrů, vyjímaje nepigmentovaného epoxidového nátěru, se mezi počátkem a koncem měření zvýšila téměř 5x, a u nepigmentovaného nátěru až 13x.

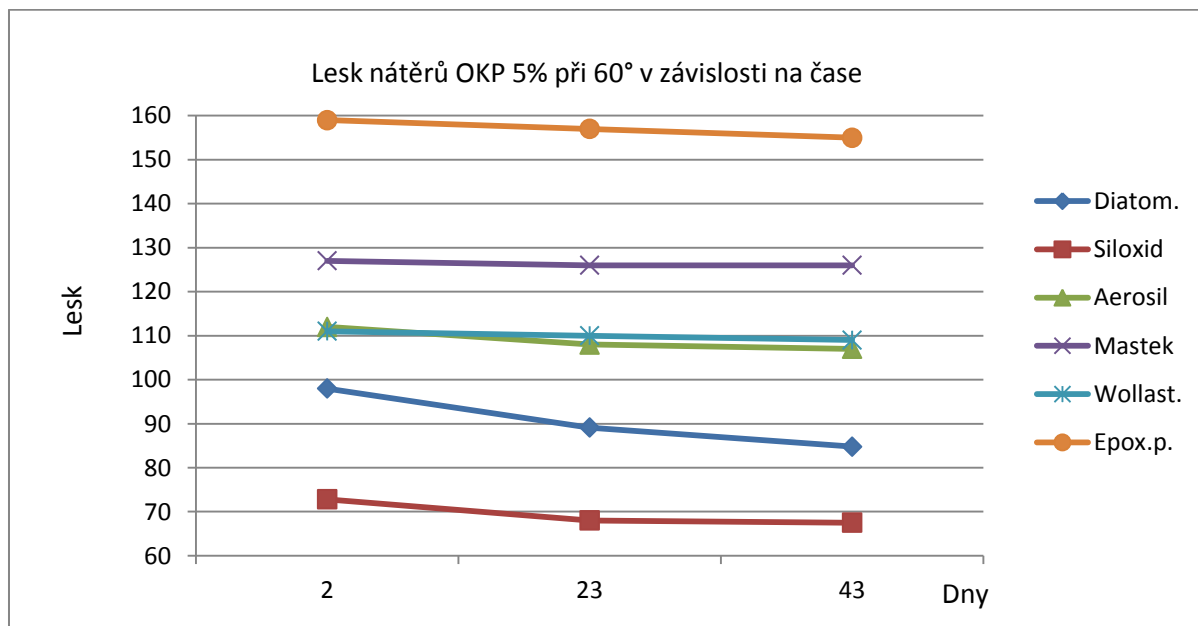
1.1.1. Diskuze měření výsledků lesku nátěrových filmů

Z tabulek 21 až 24 je zřejmé, že časem se nátěry stávají matnějšími. Matnější jsou nátěry s vyšším obsahem pigmentu. Největší matující účinky má siloxid, následován je aerosilem doprovázeným diatomitem a nejméně matný je wollastonit. Obrázky 16 až 18 znázorňují vývoj lesku jednotlivých pigmentů v závislosti na jejich OKP a měřeném úhlu.

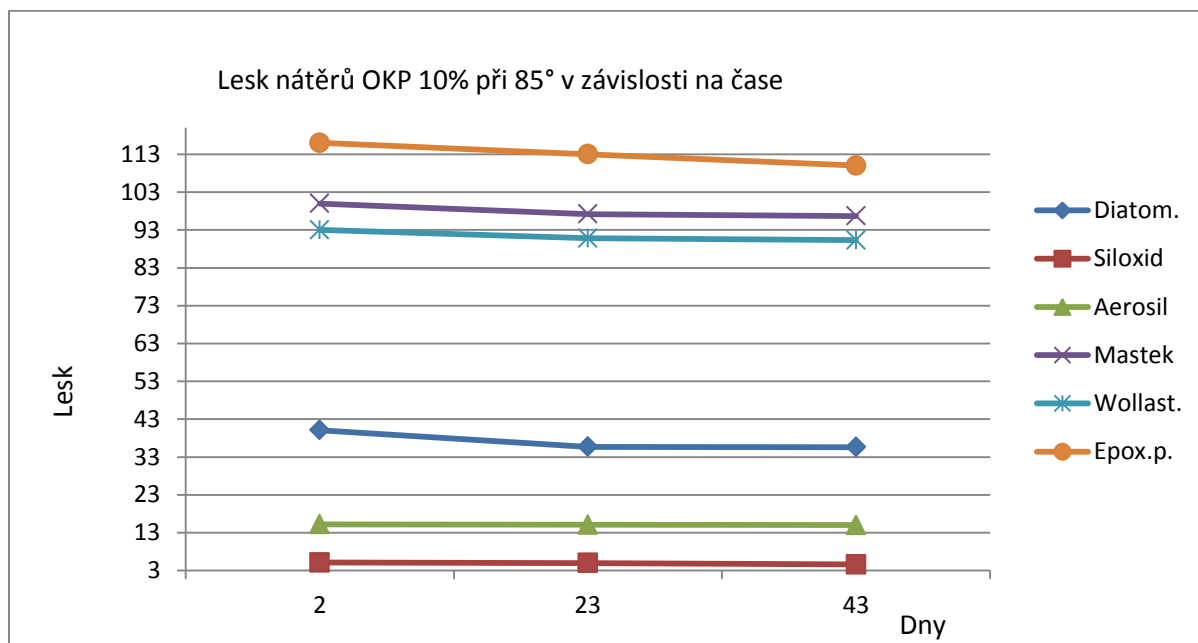
Obrázek 16: Měřený lesk nátěrů OKP 1 % při úhlu 20°



Obrázek 17: Měřený lesk nátěrů OKP 5 % při úhlu 60°



Obrázek 18: Měřený lesk nátěrů OKP 10 % při úhlu 85°



12.2.3. Diskuze k jednotlivým nátěrovým filmům

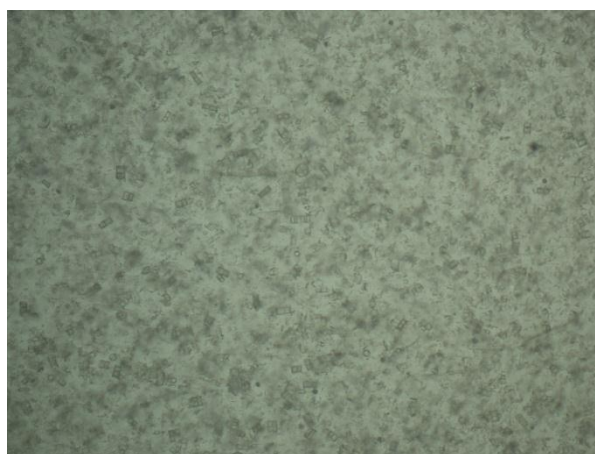
V této části diskuze bych chtěla popsat vybrané nátěry s příslušným OKP, buď 1; 5 nebo 10%, a doplnit je o obrázky z elektronového mikroskopu.

Diatomit:

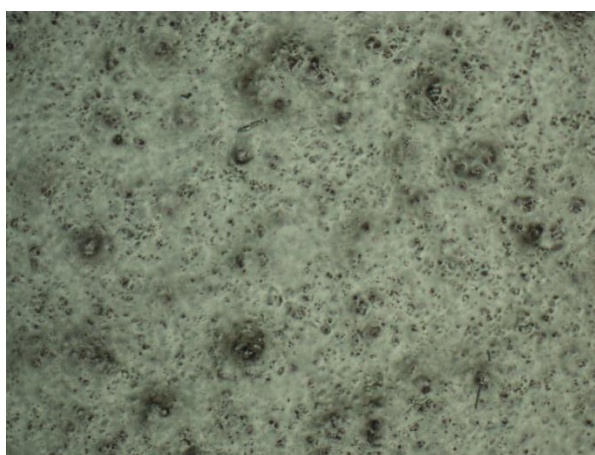
Nátěr byl na omak hladký. V elektronovém mikroskopu byly nafoceny následující snímky (obrázek 19 - 21) při desetinásobném zvětšení. Se zvyšujícím OKP na 10 %, se zvyšuje i počet částic pigmentu ve tvaru drobných šupinek.



Obrázek 19: Povrch diatomitu, OKP 1%, zvětšeno 10x



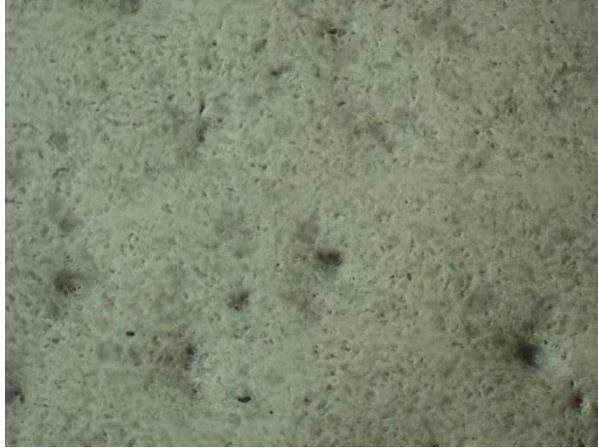
Obrázek 20: Povrch diatomitu, OKP 5%, zvětšeno 10x



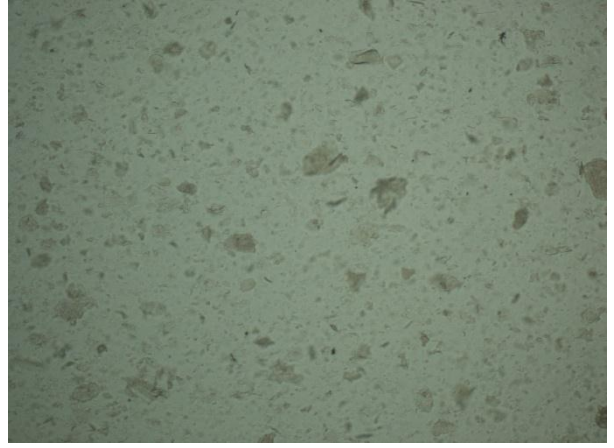
Obrázek 21: Povrch diatomitu, OKP 10%, zvětšeno 10x

Siloxid:

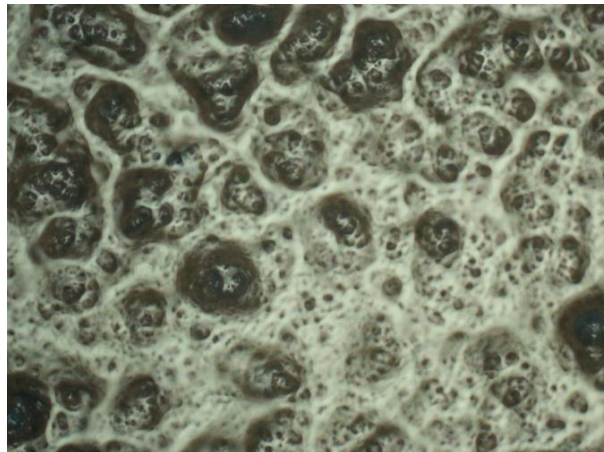
Nátěr siloxidu byl, ze zde uváděných, nejhrubší. Již při aplikaci byl výrazně zakalený a špatně se s ním potahoval skleněný podklad. Obrázky 22 – 24 zobrazují jeho vzhled. Siloxid má tendenci „hrudkovatět“.



Obrázek 22: Povrch siloxidu, OKP 1%, zvětšeno 10x



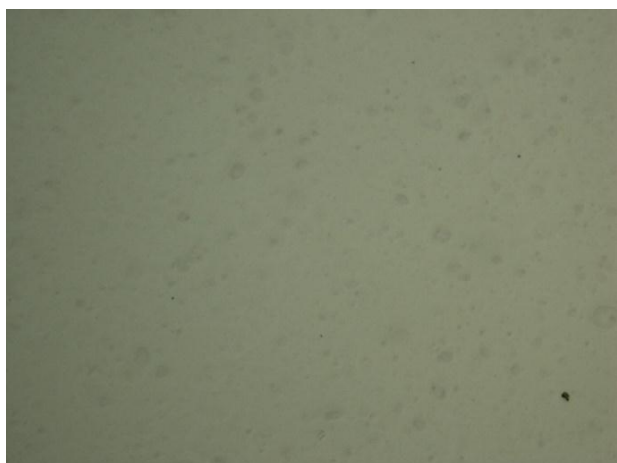
Obrázek 23: Povrch siloxidu, OKP 5%, zvětšeno 10x



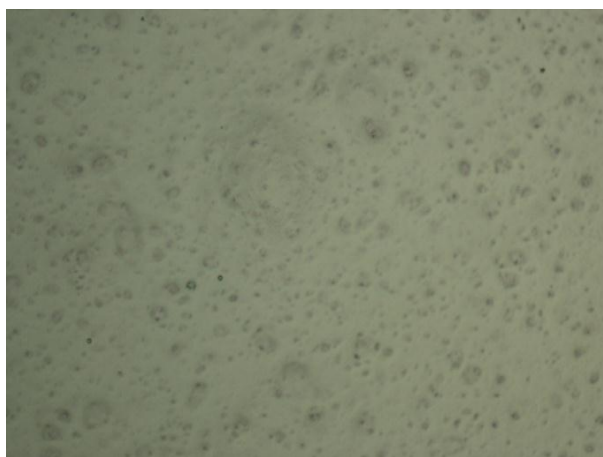
Obrázek 24: Povrch siloxidu, OKP 10%, zvětšeno 10x

Aerosil 200:

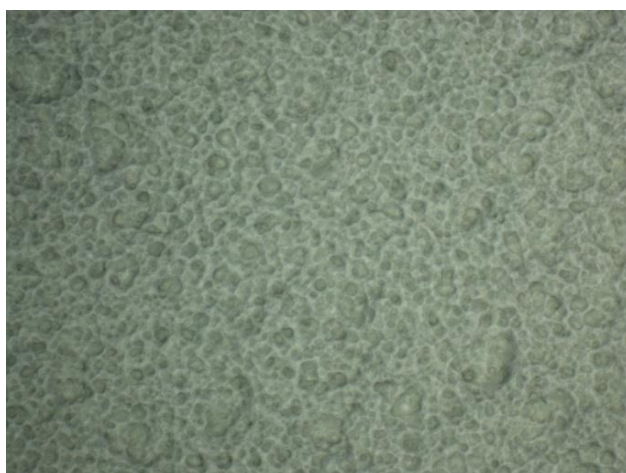
Aerosil jako pigment se velice špatně formuloval pro jeho velice jemné až prachové částice, kdy manipulace s ním byla velmi obtížná. Z tohoto důvodu jsme u formulování zůstali pouze u OKP 10%, ačkoli formulace byla stanovena i pro hodnotu OKP 20%. Nátěrový film aerosolu 200 se celkem dobře nanášel na sklo, kde po zaschnutí, byl na omak příjemně hladký. Obrázky 25 – 27 ukazují jeho deset i dvacetkrát zvětšený povrch. Při desetinásobném zvětšení (obrázek 27) je viditelné sourodé a stejnoměrné rozložení pigmentu. I z tohoto důvodu nachází aerosil své uplatnění například v lécích.



Obrázek 25: Povrch aerosilu, OKP 1% zvětšeno 20x



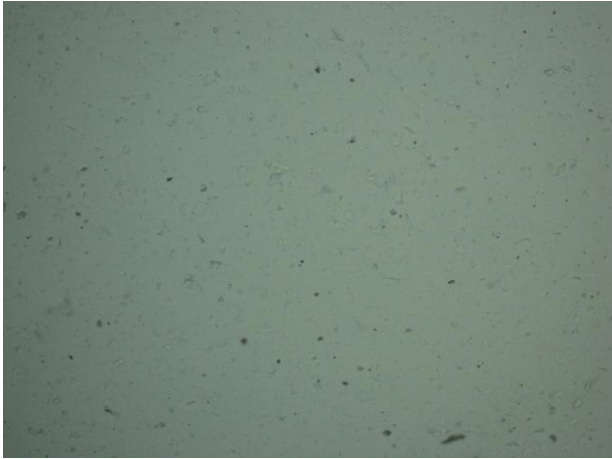
Obrázek 26: Povrch aerosilu, OKP 5% zvětšeno 20x



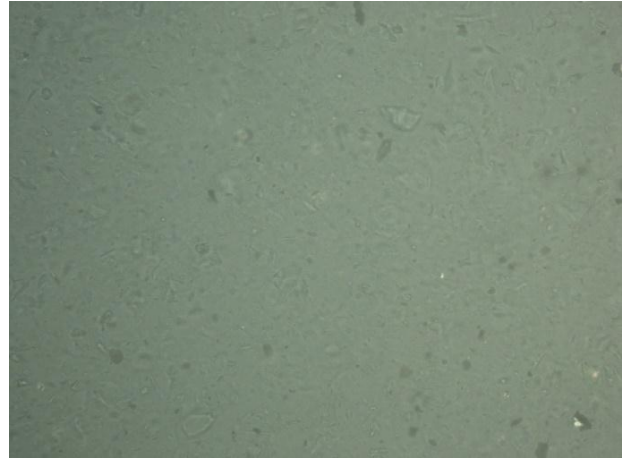
Obrázek 27: Povrch aerosilu, OKP 10% zvětšeno 10x

Mastek:

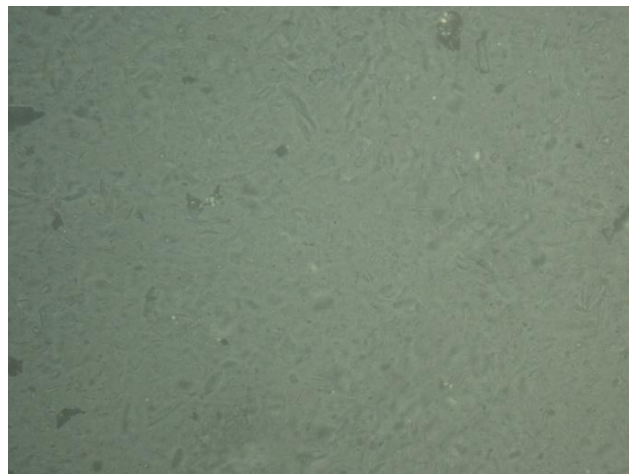
S mastkem se již od začátku dobře pracovalo. Jeho nátěr byl velmi hladný a poněkud trochu mastný. Vzhled zobrazují obrázky 28 – 30.



Obrázek 28: Povrch mastku, OKP 1%, zvětšeno 10x



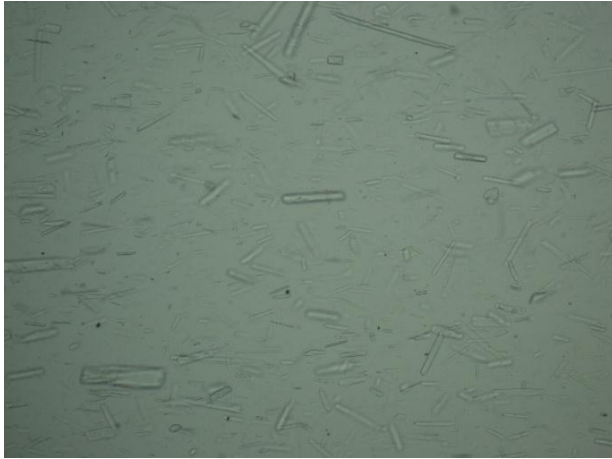
Obrázek 29: Povrch mastku, OKP 5%, zvětšeno 20x



Obrázek 30: Povrch mastku, OKP 10%, zvětšeno 10x

Wollastonit:

Wollastonit byl zvolen až dodatečně namísto Filemonu W05, pro jeho o trochu přijatelnější hodnotu OKP, a pro jehličkovitý tvar částic. S přibývajícím OKP se povrch nátěru stával drsnějším, zobrazeno na obrázku 31 – 33.



Obrázek 31: Povrch wollastonitu, OKP 1%, zvětšeno 10x



Obrázek 32: Povrch wollastonitu, OKP 5%, zvětšeno 20x



Obrázek 33: Povrch wollastonitu, OKP 10%, zvětšeno 20x

2. Závěr

V této práci byl popsán samostatný oxid křemičitý, ale i jeho různé modifikace, se kterými se může, a setkává, každý z nás. Například jen tím, že ráno vstane, vyčistí si zuby a použije zubní pastu, do které se přidává syntetický oxid křemičitý, nebo už jen tím, že si člověk vezme prášek proti bolesti jako je ibuprofen, kde i v něm je obsažen pyrogenní oxid křemičitý. To nejsou jediné oblasti, kde se s ním potkáme. Je to například v potravinářství, kde zachovává sypkost a hladký tok některým potravinám, taktéž i v krmivářském průmyslu či v zemědělství, kde napomáhá chránit rostliny proti napadení škůdci, ale i ve věcech, při kterých, když je používáme, si neuvědomíme, co vlastně obsahují. Mezi takové například patří různé stavební materiály, jako jsou betony, malty, různá lepidla, ale také veškeré nátěrové hmoty, povlaky či pojiva, která také obsahují určitou modifikaci, nebo samotný oxid křemičitý. Ten je používán proto, že výrobkům, které ho obsahují, propůjčuje něčím zvláštní vlastnosti. Například zlepšuje reologické či tixotropní vlastnosti původního materiálu, jako je odolnost vůči atmosférickému prostředí, nebo zajištění homogenního rozložení API v celém objemu léčiva.

Experimentální část bakalářské práce je zaměřena na nátěrové hmoty. Byly použity tyto pigmenty: diatomit, aerosil, mastek, siloxid a wollastonit. Jak experimentální část popisuje, byly použity různé metody a techniky pro zjištění, který z výše jmenovaných pigmentů, a při jaké OKP má ty nejideálnější vlastnosti, které by se v nátěrových hmotách daly využít.

Největší relativní povrchovou tvrdost po 43 dnech vykazoval wollastonit, po stejném časovém období byl téměř o 19 % více vytvrzený než nepigmentovaný epoxidový nátěr. Až na nátěr siloxidu, který při OKP 10 %, po 43 dnech nedosahoval hodnot srovnávacího nátěru, a ztrácel na ně téměř 33%; všechny ostatní pigmenty, v rozmezí od 7 – 30 %, zvýšily tvrdost v poskytovaném nátěru. Co se týče lesku, nejmatnější je siloxid, ovšem na úkor své povrchové tvrdosti, kde se vzrůstajícím OKP, nátěr praská. Jako optimální pigment, s požadavky na pevnost a matnost nátěru, je aerosil, který má dostatečně jemné prachové částice, které se velmi dobře dispergují, a tím zajišťují i své rovnoměrné rozptýlení v celém objemu nátěru. Samotná nepigmentovaná pryskyřice velkou matnost nevykazuje, aerosil ji dokáže zmatnit v rozsahu 11 – 97% v závislosti na použitém OKP při úhlu 20°; v rozmezí 6 – 90 % se pohybujeme u úhlu 60°; a pro úhel 85° je to až o 7 – 86 %. Pokud bych měla volit mezi následujícími pigmenty, volila bych aerosil a wollastonit, popřípadě mastek.

3. Použitá literatura

- 1: Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemie prvků*, Informatorium: Praha, **1993**; 402 – 420
- 2: Uhrlandt, S.; Kikr-Othmer Encyclopedia of Chem. Tech., Wiley: New Jersey, **2006**, 22 (5); 365 – 375
- 3: Buchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Buchel, K.H.; *Průmyslová anorganická chemie*, SNTL: Weinheim, **1986**; 259 – 470
- 4: Gysau, D.; *Fillers for Paints*, Vincentz: Hanover, **2011**, 2; 25 – 32 a 117 – 129
- 5: Kalendová, A., prof.; *Technologie nátěrových hmot I.: Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*; UPa: Pardubice, **2003**, 1; 359 – 386
- 6: Antoš, P. *Oxid křemičitý a křemičitany*, In: Antoš, P. Aplikace oxidu křemičitého, křemičitanů, sráženého uhličitanu vápenatého a antikorozičních pigmentů. Ústí nad Labem: Silchem, **1998**; 6 – 11
- 7: Abe, I., Sato, K., Abe, H., Naito, M.; Formation of Porous Fumed Silica Coating on the Surface of Glass Fibers by Dry Mechanical Processing Technique, *Advanc. Powder Technol.*, **2008**, 19; 311 – 320
- 8: Leder, G., Ladwing, T., Valter, V., Frahn, S., Meyer, J., New effect of fumed silica in modern coatings; *Prog. in Org. Coat.*, **2002**, 45; 139 – 144
- 9: Ettliger, M., Ladwing, T., Weise, A., Surface modified fumed silicas for modern coatings, *Prog. in Org. Coat.*, **2000**, 40; 31 – 34
- 10: Antoš, P.; Aplikace oxidu křemičitého, křemičitanů, sráženého uhličitanu vápenatého a antikorozičních pigmentů; *Pyrogenní oxid křemičitý – CAB-O-SIL, Výroba, vlastnosti, použití*. Ústí nad Labem: Silchem, **1998**; 12 – 16
- 11: Kalendová, A.; Antoš, P.; *Antikoroziční pigmenty na bázi sloučenin oxidu křemičitého*. In: Antoš, P. Aplikace SiO₂ a příbuzných materiálů. Ústí nad Labem, **1997**; 52 – 55
- 12: Kirubakaran, A.M.K., Selvaraj, M., Maruthan, K., Jeyakumar; Synthesis and characterization of nanosized titanium dioxide and silicon dioxide for corrosion resistance applications; *J. Coat. Technol. Res.*, **2012**, 9 (2); 163 – 170
- 13: Řeha, B.; Židek, A.; Mec, K.; *Možnost využití koloidního SiO₂ pro modifikaci elektroizolačních povlaků OTN pásů*. In: Antoš, P. Aplikace SiO₂ a příbuzných materiálů. Ústí nad Labem, **1997**; 94 – 96
- 14: Dastmalchian, H., Moradian, S., Jalili, M.M., Mirabedini, S.M.; Investigating ganges in electrochemical properties hen nano-silica is incorporated into an acrylic-based polyurethane clearcoat; *J. Coat. Technol. Res.*, **2012**, 9 (2); 195 – 201
- 15: kroisová, D.; *Oxid křemičitý v polymerech: Systém epoxidová pryskyřice – SiO₂*. In: Antoš, P. Anorganické pigmenty a pojiva. Ústí nad Labem: Silchem, **2001**; 164 – 165
- 16: Battistella, M., Cascione, M., Fiedler, B., Wichmann, M.H.G., Quaresimin, M., Schulte, K.; Fracture behavior of fumed silica/epoxy nanocomposites; *Composit. Part A*, **2008**, 39; 1851 – 1858

- 17: Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P.; Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica; *Europ. Polymer J.*, **2011**, 47; 139 – 152
- 18: Zieglerová, J.; Berka, Z.; *Aplikace oxidu křemičitého ve vodouředitelných akrylátových tmelech a lepidlech*. In: Antoš, P. Aplikace SiO₂ a příbuzných materiálů. Ústí nad Labem, Silchem, **1997**; 69 – 70
- 19: Branštetr, J.; *Amorfní oxid křemičitý v maltách a betonech*. In: Antoš, P. Aplikace SiO₂ a příbuzných materiálů. Ústí nad Labem: Silchem, **1997**; 79 – 80
- 20: Fošenbauer, T.; Laserová difrakce a její použití pro měření oxidu křemičitého. In: Antoš, P. Aplikace SiO₂ a příbuzných materiálů. Ústí nad Labem: Silchem, **1997**; 86 – 87
- 21: Yamamoto, Y., Fujii, M., Watanabe, K., Tsukamoto, M., Shibata, Y., Kondoh, M., Watanabe, Y., Effect of powder characteristics on oral tablet disintegration; *Inter. J. of Pharm.*, **2009**, 365; 116 – 120
- 22: Jallo, L.-J., Ghoroi, Ch., Gurumurthy, L., Patel, U., Davé, R.- N., Improvent of flow and bulk density of pharm. Powders using surface modification; *Inter. J. of Pharm.*, **2012**, 423; 213 – 225
- 23: Mullarney, M.-P., Beach, L.-E., Davé, R.-N., Langdon, B.-A., Polizzi, M., Blackwood, D.-O., Applying dry powder rating to pharm. powders using a comil for improving powred flow and bulk density; *Powder Techn.*, **2011**, 212; 397 – 402

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI:

Název práce:	Oxid křemičitý – vlastnost a použití tzv. „bílých sazí“ a dalších sloučenin křemíku
Autor práce:	Kateřina Nechvílová
Obor:	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby:	2012
Vedoucí práce:	prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.
Anotace:	<p>Cílem této práce bylo popsat oxid křemičitý a další sloučeniny křemíku jako jsou, diatomit, mastek, zeolity či kyselina křemičitá.</p> <p>Dále byl zpracován souhrn použití těchto materiálů v běžném životě i v průmyslu.</p> <p>Byly připraveny nátěrové hmoty epoxidové pryskyřice, které se lišily objemovou koncentrací jednotlivých plniv.</p> <p>Na základě fyzikálně – mechanických vlastností byly diskutovány vlastnosti nátěrových filmů.</p>
Klíčová slova:	<ul style="list-style-type: none">- Oxid křemičitý a křemičitany- Pojiva- Nátěrové hmoty