

SYNTÉZA KASITERITOVÝCH PIGMENTŮ S VYUŽITÍM MINERALIZÁTORŮ

Lucie KAROLOVÁ, Žaneta DOHNALOVÁ, Jana LUXOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR,
E-mail: lucie.karolova@student.upce.cz*

ÚVOD

Kasiteritové pigmenty jsou vysoce chemicky a termicky stabilní keramické pigmenty odvozené od tetragonálního minerálu kasiteritu (SnO_2), využívané především k zakalování glazur a smaltů [1]. Díky relativně vysokému indexu lomu ($n_D = 2,01$) nacházejí také své uplatnění v nátěrových hmotách či při barvení textilu [2, 3]. Tento výzkum se zabývá kasiteritovými pigmenty, ve kterých byly jako barvicí příměsi použity ionty kobaltu a terbia a jako nábojově kompenzující ionty byly do reakčních směsí dodávány ionty P^{5+} . Samotná syntéza kasiteritových pigmentů probíhá neefektivněji při vysokých teplotách kalcinace ($1350 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$) a proto jejich výroba může být energeticky a ekonomicky náročná [4]. Za účelem snížení teploty syntézy a podpory reakce v tuhé fázi byly v rámci výzkumu do reakční směsi přidávány látky s mineralizačním účinkem, tzv. mineralizátory. Mineralizátory jsou chemické látky, nejčastěji soli, hydroxidy, karbonáty a soli halogenidů, které tají při teplotě nižší než je teplota syntézy pigmentu. Tyto látky tak poskytují kapalnou médium, které zvyšuje rychlost difúze mezi reaktanty, jež má za následek zvýšení rychlosti reakce [5].

Pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$ byly připraveny klasickým keramickým způsobem. Při přípravě pigmentů bylo využito vybraných mineralizátorů ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ (v poměru 1:1), LiF , Li_2CO_3 , CaCl_2) v množství 5 hm. %. Reakční směsi byly kalcinovány v elektrické peci při teplotách $1200 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Po kalcinaci byly připravené pigmenty mlety ve vibračním mlýnu po dobu 30 sekund. V rámci tohoto výzkumu byl zkoumán vliv jednotlivých mineralizátorů a teploty syntézy na pigmentově – aplikační vlastnosti finálních sloučenin. Syntetizované pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a byly hodnoceny z hlediska barevných vlastností s využitím barevných souřadnic L^* , a^* , b^* a rovněž s využitím cylindrických souřadnic pro určení jejich sytosti S a barevného tónu H° . Získané produkty byly také hodnoceny z hlediska distribuce velikosti částic.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly připraveny kasiteritové sloučeniny typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$. Tyto pigmenty byly připraveny nejprve klasickou keramickou metodou, založenou na reakci v tuhé fázi. Navážky výchozích reakčních komponent – SnO_2 (99,9% Alfa Aesar, SRN), Co(OH)_2 (98%, Shepherd Color Company, USA), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99,5% Lachema a.s., ČR), Tb_4O_7 (>99 %, Indian Rare Earths Ltd., Indie) byly vypočteny ze stechiometrie vzorců. Ty byly poté spolu s 5 hm. % mineralizátorů - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ (v poměru 1:1), LiF , Li_2CO_3 či CaCl_2 vneseny do porcelánové třecí misky, kde byly homogenizovány po dobu 15 minut. Výchozí směsi byly převedeny do korundových kelímků, ve kterých byly kalcinovány v elektrické laboratorní peci při teplotách 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ s řízenou rychlostí ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a výdrží 3 hodiny na finální teplotě.

Po vychladnutí byly kalcináty následně mlety ve vibračním mlýnu po dobu 30 sekund a dále pak podrobeny aplikačním zkouškám.

Jednotlivé vzorky byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu za vzniku husté pasty schopné tečení. Ta byla nanášena na bílý lesklý neabsorbující papír pomocí Birdova aplikátoru (s šířkou štěrby 100 μm). Tím byla vytvořena rovná hladká vrstva nátěrového filmu. Po vyschnutí za laboratorní teploty na vzduchu byl takto připravený nátěr připraven k měření barevných vlastností.

K měření barevných vlastností aplikovaných pigmentů byl použit spektrofotometr ColorQuest XE (HunterLab Inc., USA). Měřené vzorky byly osvětlovány difúzně a pozorovány pod úhlem 8° od kolmice. Jako bílé smluvní světlo bylo použito mezinárodně doporučené normalizované světlo s označením D 65. Využit byl 10° doplňkový pozorovatel. K objektivnímu hodnocení barevnosti byl využit tzv. prostor stejných barevných diferencí CIE $L^*a^*b^*$ (1976), který k popisu barvy využívá tří barevných souřadnic. Souřadnice L^* vyjadřuje jasovou složku barvy ($L^* = 0 \rightarrow$ černá, $L^* = 100 \rightarrow$ bílá), a^* vyjadřuje barevný tón v rozmezí červená ($+a^*$) až zelená ($-a^*$), souřadnice b^* pak v rozmezí žlutá ($+b^*$) až modrá ($-b^*$). Barevné vlastnosti byly rovněž vyjádřeny pomocí souřadnice S , která je mírou sytosti, H° pak vyjadřuje barevný odstín. Souřadnice H° značí úhel, jež svírá přímka procházející místem v $a^* b^*$ diagramu a bodem 0 s kladnou souřadnicí a^* . Charakterizuje míru barevného tónu, kdy jednotlivé barevné tóny leží pod úhly H° : $35^\circ - 35^\circ$ červeně, $35^\circ - 70^\circ$ oranž, $70^\circ - 105^\circ$ žlutě, $105^\circ - 195^\circ$ zeleň, $195^\circ - 285^\circ$ modř, $285^\circ - 350^\circ$ violeť. Sytost (čistota) barvy S a barevný odstín H° byly vypočteny z následujících vztahů:

$$S = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$
$$H^\circ = \arctg b^*/a^* [^\circ]$$

Distribuce velikosti částic byla měřena na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB), jenž využívá rozptylu event. ohybu světla, dopadajícího záření na pigmentovou částici dispergovanou v daném prostředí. Měřený signál je poté vyhodnocován pomocí Mieho teorie rozptylu či Fraunhoferovy teorie difrakce. Vzorek byl nejprve dispergován v ultrazvukové lázni po dobu 2 minut v roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Po dispergaci byl vzorek vnášen do měřící cely, kde probíhalo vlastní měření ve třech cyklech [6, 7].

VÝSLEDKY A DISKUZE

Barevné souřadnice dosažené u pigmentů syntetizovaných s využitím mineralizátorů LiF, Li_2CO_3 a boraxu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1). Při použití LiF jako mineralizační přísady, byly získány modré odstíny, které vykazovaly vyšší sytost při nižších teplotách kalcinace ($1200 - 1300^\circ\text{C}$). Na nárůstu sytosti má značný podíl vyšší hodnota barevné souřadnice $+b^*$ a jen nepatrně se zde projevuje i příspěvek červené složky $+a^*$. Jasová složka L^* má nepravidelný trend a od teploty syntézy 1300°C klesá, pigmenty se tedy jeví tmavší. Z hodnot H° je patrné, že přidavkem Li_2CO_3 byly získány modrofialové až fialové odstíny ($H = 280 - 310^\circ$). Jako barevně nejzajímavější, lze vyhodnotit pigment připravený při teplotě syntézy 1200°C . Tento pigment poskytuje modrofialové odstíny a je výrazně sytější než pigmenty připravené při vyšších teplotách syntézy. S využitím $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ jako mineralizátoru byly získány šedofialové odstíny při kalcinačních teplotách $1200 - 1350^\circ\text{C}$ a modrošedé odstíny při nejvyšších

teplotách syntézy. Ty se rovněž vyznačovaly nízkou sytostí, kdy její velikost nepřekročila hodnotu 11.

Tabulka 1:
Barevné souřadnice a distribuce velikosti částic pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$
syntetizovaných s využitím mineralizátorů LiF, Li_2CO_3 a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d_{50} [μm]	span
LiF	1200	48,70	2,22	-27,54	27,63	274,61	1,6	2,9
	1250	47,18	4,89	-31,63	32,00	278,79	1,7	2,8
	1300	50,29	5,52	-30,70	31,19	280,19	2,5	2,8
	1350	48,36	4,39	-26,41	26,77	279,44	1,3	2,2
	1400	47,98	2,66	-16,83	17,04	278,98	1,3	2,5
	1450	47,79	4,15	-20,13	20,55	281,65	1,4	2,4
Li_2CO_3	1200	56,45	10,65	-30,00	31,83	289,54	1,7	3,6
	1250	52,79	3,11	-17,38	17,65	280,14	1,8	2,4
	1300	60,95	9,58	-11,68	15,10	309,36	3,4	2,8
	1350	60,41	8,90	-10,52	13,78	310,23	2,7	4,5
	1400	56,34	5,56	-10,24	11,65	298,50	1,4	2,4
	1450	54,78	9,57	-13,06	16,19	306,23	1,4	2,6
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1200	55,23	7,13	-22,53	23,63	287,56	1,5	4,5
	1250	54,55	5,77	-18,59	19,46	287,24	1,7	2,6
	1300	53,42	4,10	-12,12	12,79	288,69	1,3	2,2
	1350	51,58	4,45	-14,83	15,48	286,70	2,7	3,5
	1400	52,77	2,41	-11,46	11,71	281,87	1,4	2,4
	1450	52,01	2,81	-11,21	11,56	284,07	1,3	2,5

Výrazně odlišných barevných odstínů bylo dosaženo při využití mineralizátorů $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ a CaCl_2 (Tab. 2). Prvně zmiňovaný poskytuje v aplikaci do organického pojiva modrozelené odstíny. Příspěvek zeleného odstínu ($-a^*$) však s rostoucí teplotou klesá. S výjimkou pigmentu syntetizovaného při teplotě 1400 °C, který vykazuje nízké hodnoty obou barevných souřadnic, lze říci, že s rostoucí teplotou kalcinace se výsledná barva pigmentu posouvá více do modré oblasti. S nárůstem kalcinační teploty dochází rovněž k pozvolnému poklesu jasů pigmentů. V případě využití CaCl_2 jako mineralizátoru, byly získány fialové odstíny. S rostoucí teplotou syntézy docházelo k poklesu modré složky až do teploty 1400 °C. Barva pigmentů se v tomto případě posouvala až do červenofialové oblasti. Nicméně pokles na barevné souřadnici ($-b^*$) zapříčinil výraznou ztrátu sytosti pigmentu. Proto za barevně nejzajímavější můžeme označit pigment připravený při teplotě syntézy 1200 °C, který se vyznačuje fialovým odstínem s rovnoměrným zastoupením červené i modré složky a rovněž disponuje nejvyšší sytostí ($S = 23,15$).

Střední velikost částic d_{50} připravených pigmentů (Tab. 1 a Tab. 2) se pohybovala v rozmezí 1,1 – 3,4 μm. Z hlediska distribuce velikosti částic lze tedy usoudit, že připravené pigmenty je možné aplikovat do organického pojivového systému. Nejužší distribuci velikosti částic poskytují pigmenty s mineralizačními přísadami LiF a CaCl_2 . V porovnání s předchozím výzkumem, kde byly pigmenty připravovány klasickou keramickou metodou bez využití mineralizátorů, je možné konstatovat, že z hlediska distribuce velikosti částic se mineralizátory projeví příznivě [8]. Došlo ke zmenšení střední velikosti částic a zúžení její distribuce za současného získání barevně zajímavých odstínů při nižších teplotách syntézy.

Tabulka 2:
Barevné souřadnice a distribuce velikosti částic pigmentů $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$
syntetizovaných s využitím mineralizátorů $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ (1:1) a CaCl_2

Mineralizátor	T [°C]	L*	a*	b*	S	H°	d ₅₀ [µm]	span
MgCl₂-MgO	1200	60,09	-11,09	-18,30	21,30	239,22	1,1	4,2
	1250	58,18	-11,00	-21,52	24,17	242,92	1,5	2,0
	1300	55,72	-8,58	-19,73	21,51	246,50	1,4	2,1
	1350	53,05	-8,28	-20,50	22,11	248,01	1,6	2,5
	1400	51,92	-6,86	-10,02	12,14	235,60	1,6	2,6
	1450	48,24	-6,55	-20,43	21,45	252,22	1,9	3,6
CaCl₂	1200	61,27	16,67	-16,06	23,15	316,07	2,1	2,3
	1250	60,59	10,85	-6,91	12,86	327,51	1,1	2,0
	1300	59,92	9,57	-6,52	11,58	325,73	1,2	2,5
	1350	59,83	11,62	-7,41	13,78	327,47	1,3	2,7
	1400	60,57	11,48	-4,99	12,52	336,51	1,1	2,3
	1450	55,81	14,41	-10,53	17,85	323,84	1,2	2,1

ZÁVĚR

S využitím mineralizátorů byly klasickou keramickou metodou připraveny pigmenty typu $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Tb}_{0,008}\text{O}_2$. V porovnání s pigmenty připravenými bez mineralizátoru lze konstatovat, že přídavek mineralizační přísady více ($\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ a CaCl_2 - modrozelené, event. červenofialové odstíny) či méně (Li_2CO_3 - modrofialové až fialové odstíny) ovlivnil barevnost pigmentu. Pozitivně se mineralizátory projeví převážně při nejnižší teplotě syntézy. S výjimkou mineralizátoru $\text{MgCl}_2\text{-MgO}$ byly při teplotě kalcinace 1200 °C získány nejsytější odstíny. To lze hodnotit kladně především z ekonomického hlediska. Jako barevně nejzajímavější lze označit pigmenty připravené při této teplotě s využitím mineralizátoru Li_2CO_3 , který v aplikaci poskytuje modrofialové levandulové odstíny a mineralizátor CaCl_2 , jenž v aplikaci nabízí odstín nazývaný jako červený-lila. Pigmenty s využitím mineralizačních přísad poskytují nižší střední velikosti částic, rovněž dochází k zúžení distribuce velikosti pigmentových částic. Hodnoty středních velikostí částic se ve většině případů pohybovaly do 2 µm a lze konstatovat, že připravené pigmenty jsou vhodné pro aplikace do organického pojivového systému.

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice SGS_2016_014.

LITERATURA

- [1] Buxbaum G., Pfaff G.: Industrial Inorganic Pigments, 1. vydání, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [2] Patnaik P.: Handbook of Inorganic Chemicals, 1. vydání, McGraw-Hill, New York, 2013.
- [3] CPMA. Classification and Chemical Description of the Complex Inorganic Color Pigments. Fourth Ed. Alexandria, Virginia: Color Pigments Manufacturers Association, 2010.
- [4] Šolc Z., Trojan M.: Speciální anorganické pigmenty I, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Pardubice, 1987.
- [5] Cordoncillo E., del Río F., Carda J., Llusar M., Escribano P.: Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 1115 – 1120.

- [6] Šulcová P., Dohnalová Ž.: Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2015.
- [7] Völz H.G.: Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques, 2. vydání, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [8] Karolová L., Dohnalová Ž., Luxová J.: 4. Mezinárodní chemicko – technologická konference ICCT 2016, Mikulov (25. – 27. 4. 2016).