

UNIVERZITA PARDUBICE

**FAKULTA CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Robert Svoboda

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

High performance anorganické pigmenty

Bakalářská práce

2024 Robert Svoboda

Univerzita
Pardubice
Fakulta chemicko-
technologická
Akademický rok:
2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Robert Svoboda**
Osobní číslo: **C21080**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **High performance anorganické pigmenty**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na stručný historický přehled anorganických pigmentů zejména ve žlutých, oranžových a červených odstínech.
2. Soustřeďte se na současné anorganické pigmenty v uvedených odstínech.
3. Ve své práci se také zaměřte na nové výzvy v oblasti anorganických pigmentů i s ohledem na toxikologické, resp. environmentální aspekty.
4. Získané informace zpracujte a předložte formou bakalářské práce.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec,
Ph.D.
děkan

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlášení

Práci s názvem High performance anorganické pigmenty jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 28.6.2024

Robert Svoboda

Anotace

Cílem této práce je podat stručný přehled historie anorganických pigmentů od jejich prvního použití do nynější doby. Dále je zde věnována pozornost některým skupinám anorganických pigmentů označovaných jako „high performance“. U jednotlivých skupin je popsána jejich výroba, možnosti aplikací a fyzikální a chemické vlastnosti. Nakonec je u každé skupiny stručný přehled jejich toxikologických vlastností a vlivu na životní prostředí.

Klíčová slova

Anorganické pigmenty, high performance, sulfid kademnatý, vanadičnan bismutitý, sulfid ceritý, komplexní pigmenty

Title

High performance inorganic pigments

Annotation

The aim of this paper is to give a brief overview of the history of inorganic pigments from their first use to the present time. Furthermore, attention is given to some groups of inorganic pigments referred to as „high performance“. For each group, their production, possible applications and physical and chemical properties are described. Finally, for each group, a brief overview of their toxicological properties and environmental impact is given.

Keywords

Inorganic pigments, high performance, cadmium sulfide, bismuth vanadate, cerium sulfide, complex pigments

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK	10
ÚVOD	11
1. High performance anorganické pigmenty	12
2. Historie anorganických pigmentů	13
3. Vanadičnan bismutitý.....	16
3.1.1. Obecné informace o BiVO ₄	16
3.1.2. Výskyt BiVO ₄	16
3.1.3. Historie BiVO ₄	16
3.1.4. Výroba BiVO ₄	17
3.1.5. Fyzikální a chemické vlastnosti BiVO ₄	17
3.1.6. Aplikace BiVO ₄	18
3.1.7. Toxikologie BiVO ₄	18
3.1.8. Ekologie BiVO ₄	19
4. Kademnaté pigmenty.....	20
4.1.1. Obecné informace o kademnatých pigmentech	20
4.1.2. Historie kademnatých pigmentů	20
4.1.3. Výskyt kademnatých pigmentů	21
4.1.4. Výroba kademnatých pigmentů	21
4.1.5. Fyzikální a chemické vlastnosti kademnatých pigmentů	24
4.1.6. Toxikologie kademnatých pigmentů.....	25
4.1.7. Využití kademnatých pigmentů	26
5. Cerité pigmenty	28
5.1.1. Obecné informace ceritých pigmentech	28
5.1.2. Výroba ceritých pigmentů	29

5.1.3.	Fyzikální a chemické vlastnosti ceritých pigmentů	30
5.1.4.	Aplikace ceritých pigmentů v plastech	30
5.1.5.	Aplikace ceritých pigmentů v nátěrových hmotách	31
5.1.6.	Toxikologie ceritých pigmentů	32
6.	Komplexní anorganické pigmenty	33
6.1.1.	Obecné informace o komplexních pigmentech	33
6.1.2.	Vlastnosti komplexních pigmentů	35
6.1.3.	Struktura komplexních pigmentů	37
6.1.4.	Výroba komplexních pigmentů	38
6.1.5.	Titanátové pigmenty	39
6.1.6.	Rutilové titanáty	39
6.1.7.	Spinelové titanáty	40
7.	Závěr	41
8.	Literatura	42

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Vzorník kademnatých pigmentů společnosti Kremer Pigmente

.....
21

Obrázek 2: Vzorník žlutých barev společnosti Kremer Pigmente

.....
27

Obrázek 3: Rutilová krystalová struktura

.....
31

Obrázek 4: Spinelová krystalová struktura

.....
31

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Prvky obsažené v komplexních anorganických pigmentech, které působí jako vyrovnávač náboje a ovlivňují barevné odstíny	36
Tabulka 2: Prvky obsažené v komplexních anorganických pigmentech, které způsobují barevnost pigmentů.....	36

ÚVOD

V rozsáhlé lidské historii umění a materiálových věd stojí pigmenty jako způsob vyjádření lidských emocí a technologických inovací. Z plejády barev a odstínů jsou to právě barvy žluté, oranžové a červené, které vyvolávají pozitivní pocity tepla a energie, ale i ty negativní pocity a představy, krve a války. V umění se již od pradávných jeskynních maleb až po moderní exprese reality tyto barvy v mnoha jejich odstínech objevovaly vyjadřující tyto emoční, či realistické podněty. Tato práce přiblíží zejména pigmenty červených, žlutých a oranžových anorganických barev a problémů, s nimiž se v budoucích letech bude mnoho závodů vypořádávat, z důvodu environmentálního a toxikologického dopadu využívání a výroby anorganických pigmentů.

1. High performance anorganické pigmenty

Svět anorganických pigmentech je rozsáhlý a pouze malá část tohoto světa je schopna se postavit pod vlajku budoucnosti směřování těchto pigmentů, high performance pigmentů. Je zapotřebí definovat tyto pigmenty. První podmínkou pro to, aby pigment byl definován jako high performance pigment, je jeho efektivita. Krycí schopnost, barevnost, chemická odolnost a světlostálost, toto je jen pár kvítků v zahradách dnešních nároků, o než se výrobci musí starat. Nároky na čistotu a velikost částic se mezi sem také řadí, avšak se tyto pojmy zahrnují často pod barvu pigmentu, neboť s ním tak úzce souvisí. Další podmínkou je ekonomická dostupnost. Obecně platí, že čím náročnější je výroba pigmentu a příprava prekurzorů, tím vyšší je finální cena výrobku. Zde je již obtížné definovat cenový rozsah, v němž se bude jednat o high performance pigment, neboť se trh stále vyvíjí. To, co dnes bude pro zákazníka cenově přijatelné, ba dokonce výhodné se zítra může náhle změnit a vytlačit námi vybraný pigment z výsluní. [1]

Třetí podmínkou jsou ekologické a toxikologické vlastnosti pigmentu. Hledají se pigmenty ekologicky nezatěžující životní prostředí. Zároveň je nutné hledět i na možnost recyklace těchto pigmentů anebo na jejich odolnost vůči prostředí, kterému budou vystaveny. Je totiž mnohem přívětivější, když pigment si zachová své pigmentační vlastnosti po dlouho dobu a životnost výrobku byla dlouhá, než aby bylo nutné vynakládat prostředky pro jeho recyklaci. [1]

Obecně se u každého pigmentu musí tyto tři podmínky porovnávat. Ideálním případem je, když každá podmínka je splněna na výbornou, avšak to bychom pak s největší pravděpodobností za daný pigment nic neplatili, mohli bychom ho s čistou hlavou pojídat a jeho barva by se nikdy neměnila, což je jen utopický model. High performance pigmenty dneška staví standart kvality pro pigmenty zítřka.[1]

2. Historie anorganických pigmentů

Již od rané éry lidských dějin byly barvy způsobem komunikace mezi člověkem a přírodou kolem něj. Asociace barev s určitými přírodními poznatky nám zaručila schopnost přežít. Teplé barvy červené a oranžové byly zejména asociovány s teplem ohně, avšak také se jednalo o varovnou barvu spojenou s nebezpečím, jako například u krve nebo zbarvením některých hub. Prvními červenými a oranžovými anorganickými pigmenty používanými pro umění byly oxidy železa, které můžeme obdivovat v jeskynních malbách vytvořenými před 15000 až 30000 let našimi pravěkými předky. Tyto barvy byly produkovány pomocí drcení a mletí oxidických zemin železa a mísení jejich prášků s tukem nebo pryskyřicemi, přičemž následně byla tato hmota nanesena na stěny jeskyně. V České republice takové malby můžeme najít například v Kateřinské jeskyni v Moravském Krasu. [2]

S postupem času se produkce anorganických pigmentů začala rozrůstat a zdokonalovat. To lze vidět u historických nálezů a pozůstatků z éry starověkého Egypta a Babylonu, kde tyto pigmenty byly používány pro zdobení stěn chrámů, hrobek, kamenných budov, ale také dřeva a povrchu keramiky. Odstínů červené a oranžové bylo dosahováno oxidy železa a mědi v koloidní formě. Také se zde prvně objevily žluté pigmenty sulfidu arsenitého (As_2S_3), téže známého jako auripigmentu a neapolské žluté často využívané pro zdobení keramických výrobků. Bohužel se zdobnost auripigmentické žluti nezachovala moc dlouho, z důvodu náchylnosti k oxidaci sulfidu arsenitého na oxid arsenitý vlivem světla, vlhkosti a atmosférických podmínek. [2]

Oxidy olova se v lidských dějinách také zařadily jako velmi důležité pigmenty. I přes svou značně nízkou chemickou odolnost si zaslouží zmínku, neboť tvořily červené, žluté a oranžové barvy s vysokou kryvostí. Jednalo se také o velmi levné pigmenty z důvodu hojnosti olověných rud a velkého využití olova po značnou část historie lidstva. Chemicky mezi ně můžeme zařadit jak vysoko teplotní orthorombickou žlutou modifikaci oxidu olovnatého, tak nízkoteplotní tetragonální červenou modifikaci. Obě tyto modifikace nalezneme v přírodě ve formě minerálů lithargit a massicot.

Bohužel se z důvodu toxikologických efektů olova na lidský organismus od využití olovnatých pigmentů upouští anebo jsou na jejich využití kladené přísné regulace. V období starého Řecka a Říma se do palety lidstva dostává další červený pigment, sulfid rtuťnatý (HgS). Získával se z minerálu cinabaritu, jehož velká naleziště se nacházela u obce Almadén v provincii Citace Real dnešního Španělska. [2]

Díky obchodním stezkám s dálným východem se starověké Řecko a Řím zasloužily o významný rozvoj v technologiích výroby a aplikace velkého množství anorganických pigmentů. [2]

S pádem Západořímské říše byla prioritním využitím pigmentů knihomalba. Malba na plátno se začala rozvíjet až postupem času, což bylo způsobeno hojnými materiálními i kapitálními investicemi italské šlechty. V této době byly centrem výroby barev a pigmentů Benátky a celá řada významných umělců té doby pocházela z italských metropolí. Paleta barev se široce rozšířila od zemitých barev, jako je například okrová žlut', přes barvy minerální až po barvy syntetické, třeba často používaná olovnato-cínová žlut'. Produkce těchto barev byla držena v naprosté tajnosti a dědila se z generace na generaci, přičemž barviva a pojiva využívaná byla dále upravována pro specifické aplikace. Za zmínku stojí důležité anorganické žluté, oranžové a červené pigmenty používané malíři té doby, jako je neapolská žlut', olovnato-cínová žlut', pigmenty z realgaru a cinabaritu. [2]

S příchodem 18. století se s rozvojem znalostí v oblasti chemie rozvíjí i možnosti výroby anorganických pigmentů. Dochází k první syntéze až doposud hojně využívané Pruské modři, která nastartovala rapidní nárůst ve vývoji nových barviv a pojiv v 19. století. [2]

V dnešní době nám moderní chemické a fyzikálně-chemické druhy analýzy pomáhají s chemickým rozbořem historických děl pro lepší porozumění vývoje a chemické stálosti anorganických pigmentů. Instrumentálními metodami nejčastěji používanými na chemickou analýzu pro získání dat o chemickém složení pigmentů využitých jsou klasické chemické analýzy, Faradayovy elektrochemické metody, termoanalytické metody, spektroskopické metody. Mezi metody, které poskytují data o

krystalové a molekulové struktury, patří rentgenová difrakční analýza, spektroskopická analýza a hmotnostní spektroskopie. Informace o povrchu historických děl se získávají pak pomocí elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. [2]

3. Vanadičnan bismutitý

3.1.1. Obecké informace o BiVO_4

Pigmenty vanadičnanu bismutitého jsou relativně mladé pigmenty, jež se v posledních dvaceti letech postupně upevnily ve světě pigmentů. Co se barev týče, tak se pohybují od žluto-zelené po žluto-červenou. Z důvodu jejich tendence k fotochromii je nutné do barev přimíchávat až několik procent organických stabilizátorů. Ani při barvení polymerů neobstávají zrovna nejlépe. Jejich barevnost se může změnit zejména z důvodu redukce vanadičnanových iontů v tavenině polymeru. Z toho důvodu je nutné pro vysokoteplotní aplikace částice vanadičnanu bismutitého obalit do husté multivstvy tvořené zejména z oxidů hliníku, zinku, křemíku a bóru. I přes svou nižší tepelnou stabilitu si vanadičnan bismutitý našel své využití v lakýrnictví pro své skvělé zbarvení a krycí schopnosti. S postupným rozšířením jeho tepelně odolnějších variant si i při barvení polymerů postupně nachází své místo. [1,7]

3.1.2. Výskyt BiVO_4

Vanadičnan bismutitý se v přírodě vyskytuje jako tetragonální minerál, dreyerit. Jeho naleziště můžeme najít poblíž Hirschhornu v Hesensku (Německo). V Schneebergu, taktéž záznamem jako Vídeňský Sněžník, můžeme najít naleziště v podobě ortorombického pucheritu. Další naleziště už monoklinického clinobisvanitu se nachází na druhé straně zeměkoule u Yinnietharry (Austrálie). Nicméně žádné z uvedených nalezišť nenachází v pigmentovém průmyslu žádný význam. [1]

3.1.3. Historie BiVO_4

První patenty, v němž se o vanadičnanu bismutitém dočteme, pochází z roku 1924, zatímco první jeho syntéza jako pevné látky je popsána až v roce 1964. V roce 1976 americká společnost Du Pont, dnes už známá jako DowDuPont, popisuje přípravu a vlastnosti monoklinického vanadičnanu bismutitého, pigmentu primrose yellow. V následujících letech koncerny Bayer a Ciba zveřejňují metody pro výrobu pigmentů na bázi vanadičnanu

bismutitého. Dnes se roční produkce pohybuje kolem 900 tun ročně. I tak z důvodu vysokých cen surovin pro výrobu tohoto druhu pigmentů nejsou pigmenty na bázi vanadičnanu bismutitého levnou záležitostí. [1]

3.1.4. Výroba BiVO₄

Pigmenty na bázi vanadičnanu bismutitého jsou získávány pomocí precipitace. Jedná se o reakci alkalického roztoku hydroxidu sodného, v němž je rozpuštěn vanadičnan sodný, s kyselým roztokem kyseliny dusičné, který obsahuje dusičnan bismutitý. Pevné částice jsou následně promývány a z důvodu lepšího formování krystalů také temperovány na teploty pohybující se mezi 200 až 700°C. Tento krok pak určuje kvalitu pigmentových vlastností. V následujících krocích srážení jsou také na povrch krystalů nanášeny vrstvy stabilizátorů. V případě termostabilního jsou tyto vrstvy složeny převážně z křemičitanů. Následující kroky pak sestávají z dalšího promývání, sušení a mletí podle potřeb zákazníka. Odpadní vody obsahující těžké kovy a zbytky pigmentových částic je nutné pročistit. Z odpadních vod se vysráží rozpustné soli těžkých kovů a společně s částicemi pigmentu se nechají usadit. Ke snížení obsahu dusičnanů v roztoku se může použít denitrifikační proces. [1]

3.1.5. Fyzikální a chemické vlastnosti BiVO₄

Pigmenty na bázi vanadičnanu bismutitého jsou nerozpustné a stabilní s neutrálním a zásaditým prostředím. Pouze v silně zásaditých prostředích, jako je například cement, může dojít ke změně odstínu, z důvodu změny stability. Značná solubilizace nastává v prostředích s pH nižším než 2, avšak její míra je závislá na tom, jak dobře byl pigment při výrobě stabilizován. Na rozdíl od organických pigmentů mají pigmenty vanadičnanu bismutitého vysokou hustotu a velikost částic ku nízkému měrnému povrchu. Tato souhra vlastností pak udává možnost vytváření barev s vysokým množstvím pigmentu na jednotku objemu. Následkem je, že barvy s vyšším obsahem pigmentu jsou zářivější a intenzivnější. V systémech s nižší viskozitou je však nutné přijmout opatření, aby nedocházelo k sedimentaci snadno usazujících se částic, z důvodu jejich vysoké hustoty. Pigmentové vlastnosti vanadičnanu bismutitého jsou v porovnání s jinými anorganickými pigmenty žlutých barev až překvapivé. Jeho koloristické

vlastnosti se podobají kadmiové žluti a chromanu olovnatému a značně vyčnívají svou barevností nad žlutí oxidu železitého a titaničitanu nikelnatého. Tyto pigmenty jeví vysokou odolnost, ba dokonce nejvyšší mezi anorganickými pigmenty, vůči povětrnostním vlivům, a to jak v plných, tak ředěných tónech. U nestabilizovaných typů pigmentů však dochází k výrazných reverzibilním změnám barvy na světle, které lze snadno omezit stabilizací, a to až na těžce postřehnutelnou míru. [1,8]

3.1.6. Aplikace BiVO₄

Aplikace pigmentů vanadičnanu bismutitého jsou převážně barvírenské. Ty čítí až 95% využití jeho roční spotřeby. Zbývajících 5% se využívá k barvení plastových hmot, ale s rozvojem výrobních procesů termostabilních variant se v blízké budoucnosti bude toto číslo jenom zvyšovat. [1]

Pigmenty vanadičnanu bismutitého se používají k získání zářivě barevných bezolovnatých standardních automobilových laků, laků pro opravy automobilů a vysoce kvalitních průmyslových barev. Jsou také vhodné pro pigmentaci nátěrů na bázi rozpouštědel i těch bezrozpouštědlových. Jsou také využívány jako základ pro zářivé odstíny červené, zelené a oranžové s vysokou kryvostí, a to v kombinaci s organickými barvivy. Práškové povlakování a povlakování svítek je nutné testovat na materiálech zákazníka, neboť na rozdíl od kapalinových nátěrů, závisí vhodnost na aplikaci zákazníka. [1]

Termostabilní pigmenty vanadičnanu bismutitého dnes dostupné představují stabilitu do 260 až 280°C. Mají velmi dobrou světelnou stabilitu i stabilitu proti povětrnostním vlivům. V povětrnostních testech pigmentovaných plastů se sulfidem kademnatým dokonce sulfid kademnatý překonaly, a to jak v testech uměle simulovaných (Xenotest, 4000 h), ale i venkovních (5 let). Z důvodu jejich nízké rozpustnosti, mají velmi nízkou migrační schopnost, a tudíž jsou zahrnuty jako vhodné pro potravinové obaly v Německu, Belgii, Rakousku, Nizozemsku, Švýcarsku, Itálii a Španělsku, avšak ve Francii jsou pro toto použití považovány za nevyhovující a doposud jim nebyla udělena výjimka. [1]

3.1.7. Toxikologie BiVO₄

Během testů na zvířatech nebyly pozorovány při orálním a inhalačním podání žádné nepříznivé toxikologické účinky. [6] I přesto dodavatelé dbají na zvýšenou bezpečnost a své produkty distribuují v granulátu s nízkou prášivostí, omezujících jejich nebezpečnost při vdechnutí. Dále je jejich bezpečnost zvýšena jejich vysokou hustotou, která zapříčiňuje rychlou sedimentaci prachových částic. Dále se ve výrobních závodech dbá na zvýšené hygienické standardy. [1]

3.1.8. Ekologie BiVO₄

Částice pigmentů vanadičnanu bismutitého jsou velmi málo rozpustné ve vodě, a tudíž je z odpadních vod lze odstranit pomocí mechanických metod čištění. Problém nastává v případě, že voda má pH nižší jak 2. V tu chvíli se rozpustnost vanadičnanu bismutitého zvyšuje. Je prakticky netoxický pro vodní organismy jako ryby, hrotnatky a bakterie. [1]

4. Kademnaté pigmenty

4.1.1. Obecné informace o kademnatých pigmentech

Ze všech anorganických pigmentů jsou kademnaté pigmenty jedny s nejrozsáhlejší škálou odstínů zahrnující žluté a červené. Ze žlutých barev sahajících od světle primulové přes sytě zlatavé barvy sahá tato škála k světle a sytě oranžovým, karmínovým až kaštanovým barvám. Kadmiové žlutě jsou tvořeny čistým sulfidem kademnatým nebo směsí sulfidu kademnatého se sulfidem zinečnatým, kde zvyšováním poměru sulfidu zinečnatého ku sulfidu kademnatému se docílí zvýšení světlosti žluté. Červené barvy kademnatých barev jsou pak směsí sulfidu kademnatého a selenidu kademnatého, či sulfoselenidu kademnatého, kde se odstín rudé s přidavkem selenidu nebo sulfoselenidu tmavne. [4]

4.1.2. Historie kademnatých pigmentů

Historie využívání kademnatých pigmentů začíná objevem chemického prvku, kadmia, roku 1817 německým metalurgem Friedrichem Stromeyerem. Ten doporučil využití jasně žlutě zbarveného sulfidu kademnatého do malířských barev. V tomtéž roce byl objeven také chemický prvek, selen, švédským chemikem Jönsem Jacobem Berzeliem, který je důležitý pro kadmiové červené. [1]

Zprvu však byla kadmiová žlut' pro malířské potřeby nedostatečná, a to zejména z důvodu vzácnosti kadmia v zemské kůře. Toto se změnilo až v třicátých letech devatenáctého století, kdy započala komerční produkce kadmia v Horním Slezsku (dnešní Polsko). Tehdy byly kadmiové pigmenty drahé, ale umělci velmi vážené z důvodu jejich lesku, kryvosti, schopnosti se mísit s jinými barvami a zejména jejich stálosti. Poslední zmíněná schopnost byla v devatenáctém století důležitá, neboť z důvodu znečištění ovzduší průmyslovou revolucí jiné barvy tmavly z důvodu reakcí se sirovodíkem. Kademnatá žlut' nenašla své uplatnění jen v umění, ale i v barvení textilních vláken, zejména hedvábí, které se barvilo reakcí dusičnanu kademnatého a thiosíranu sodného ve vodní páře. [1]

Kadmiové červeně se na plátnech nezačaly hojněji zjevovat až do roku

1919, kdy se objevil německý patent pro přípravu kadmiových červení a oranží. Do té doby se totiž kadmiová červeň připravovala pomocí zahřívání kademnaté žlutě se selenem. Vzniklé červení se přezdívalo ohnivá rudá. [1]

Ve dvacátém století zaznamenalo využití kademnatých pigmentů rapidní rozvoj nejen v keramice, z důvodu tepelné stability, ale také v prudce se rozvíjejícím průmyslu plastů. Tyto události zvýšily poptávku po kadmiu. Výhody oproti organickým barvivům zde byly znatelné. Kademnaté pigmenty nabízely nejen širokou škálu jasných, mísitelných a dispergovatelných barev, světlostálé odstíny, ale také byly schopny vydržet vysoké výrobní teploty vyžadované v produkci polymerů. [1]

4.1.3. Výskyt kademnatých pigmentů

Výroba kademnatých pigmentů je náročná z důvodu vzácnosti kadmia a selenu v zemské kůře. Obsah kadmia v zemské kůře je přibližně 150 ppb, zatímco selen je v zemské kůře zastoupen ještě méně a to přibližně 50 ppb. Jediný minerál obsahující kadmium ve vyšším množství je greenockit, avšak doposud nebylo objeveno žádné komerčně dostupné naleziště. Kadmium se získává jako odpadní produkt z rafinace zinečnatých rud, a to destilací díky své vyšší těkavosti. Dalšími zdroji čistého kadmia jsou dále produkce mědi a olova, avšak zde z důvodu jeho doprovodu zinkových rud už jen v menší míře. Většina selenu se v dnešní době získává z anodového kalu produkovaného při rafinaci niklu a mědi. [1]

4.1.4. Výroba kademnatých pigmentů

Obecná produkce „high-performance“ pigmentů je velmi náročná. Kladou se nároky nejen na stálost barev nejen v při jejich využití, ale i při jejich výrobě, neboť se musí docílit jednotných odstínů pro každou šarži vycházející z výroby, Z toho důvodu musí být vstupní materiály prvotřídní čistoty a výrobní proces musí být řádně kontrolován. Dřívější metody produkce kademnatých pigmentů se oproti těm moderním se mohou zdát hrubé a neotesané, tudíž by se tyto metody nemohly vyrovnat nárokům dnešního trhu. [1]

Výchozí suroviny pro kademnaté pigmenty jsou vysoké čistoty, neboť mnoho sulfidů běžných kovů jako je železo, nikl, olovo a měď jsou tmavšího

zbarvení, což by inhibovalo jasnost pigmentu. [1]

Prvním krokem výroby kademnatých pigmentů bývá tvorba oxidu kademnatého. Tento krok není obvyklý u všech výrobců, neboť někteří upřednostňují přímé rozpouštění kadmia v kyselině. Oxid kademnatý není pouze důležitým prekurzorem pro výrobu kademnatých pigmentů, ale zároveň nahází své využití při výrobě kadmium-lithiových baterií nebo jako stabilizátor polymerů. [1]

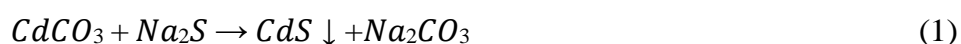
Oxid kademnatý je vyráběn roztavením kadmia do kelímku z grafitu nebo karbidu křemíku. Zde je následně za teploty 800°C převáděn do plynné fáze. Páry kovu reagují s okolním vzduchem za vzniku oxidu kademnatého, jehož částice jsou unášeny proudem vzduchu do filtrační komory. Filtrační komora je tvořena vaky v zákrytu, jimiž částice oxidu kademnatého neprojdou, ale nosné médium, proud vzduchu, jimi prochází. Vzduch takto procházející je pak odváděn do komory pro odpadní plyny, aby se zajistilo, že vzduch vypouštěný z výroby bude splňovat emisní limity kadmia. Oxid lapený na stěnách vaku je pomocí rázu zpětného proudu vzduchu z vaků shozen a odpadává do zásobníků na dně filtrační komory. Oxid je následně buď balen jako sypký nebo dávkován do vody za vzniku kaše vhodné pro rozpouštění v kyselině. Využívá se kyselina sírová (50%), neboť teplotní výkyv není příliš prudký. Tímto způsobem lze získat silný zásobní roztok kademnatých iontů o koncentraci okolo 300 g/l, který se dále upravuje pomocí filtrace a před srážením se zředí na požadovanou koncentraci. [1]

Dalším způsobem výroby vhodných prekurzorů pro kademnaté pigmenty je rozpouštění kovového kadmia v kyselině. Přestože se kovové kadmium rozpouští v kyselině sírové, dusičné i chlorovodíkové, v průmyslu se využívá kombinace kyseliny sírové a dusičné, kde sírová je ve větším množství, z důvodu lepší kontrolovatelnosti reakčního stupně k zamezení tvorby jedovatých plynů. Další důvod je ten, že samotná kyselina sírová nerozpouští kadmium tak dobře. Vodíkové bubliny, které se při reakci tvoří, se zachycují na povrchu kovového kadmia a zamezují dalšímu napadání kyseliny. Tento způsob výroby upřednostňuje zejména houbovitě kovové kadmium, neboť kadmiové ingoty a tyče mají nízký poměr povrchu ku objemu, a tudíž jejich doba rozpouštění je zásadně vyšší. Typicky je kadmiová houba dána do věže, skrz kterou je recirkulována směs kyseliny

sírové a dusičné. Tento proces je opět zakončen filtrací a ředěním na požadovanou koncentraci roztoku. [1]

Dalšími procesy jsou přípravy ostatních roztoků jako roztoku sulfidu sodného a sulfidu barnatého. Roztok sulfidu sodného se připravuje z pilin sulfidu sodného rozpuštěním ve vodě. Oba roztoky se udržují za tepla, neboť hlavně sulfid barnatý má špatnou rozpustnost za chladna. [1]

Dalším krokem výroby je precipitace. Během tohoto kroku jsou veškeré doposud zmíněné roztoky smíchány tak, aby vznikla stechiometricky vyvážená směs sulfidů, které po kalcinaci vytvoří požadovaný pigment. Produkt precipitace však stále nemá konečné pigmentové vlastnosti. Přerušovaná precipitace je převážně používána, avšak někteří výrobci volí precipitaci kontinuální, která je časově lepší variantou, ale mohou vznikat neshody mezi šaržemi. Každý výrobce má své metody výroby, neboť je důležité mít na paměti, že i změna teploty, pH, pořadí zavádění roztoků, koncentrace roztoků, rychlost míchání, ba dokonce tvar reaktoru mají vliv na výsledný tvar a velikost částic, tudíž i na vlastnosti pigmentu. Za zmínku stojí to, že sulfid kademnatý je možné tvořit jak v kyselém, tak v zásaditém prostředí. Sulfid kademnatý je méně rozpustný jak jiné kademnaté soli, a tak může být tvořen reakcí alkalických sulfidů s fosforečnanem, uhličitany nebo hydroxidy kadmia, jak následující rovnice ukazuje: [1]



Pro přípravu kademnatých červení není selenid kademnatý srážen, ale selen je rozpouštěn do roztoku sulfidu sodného, který se precipitací spotřebuje a výroba selenidu kademnatého je následně provedena během kalcinace. [1]

Po srážení následuje filtrace a promývání. Pevnějším se pro separaci pevných částic využívá kaoliin nebo pásový filtr, avšak pro promývání lze také využít dekantaci, neboť částice se dobře usazují. Promývání je zapotřebí pro odstranění nežádoucích rozpustných síranových nebo dusičnanových solí, které by mohly mít drastický efekt na finální produkt. [1]

Sušení filtračního koláče se může realizovat několika způsoby. Sušení v peci je pro následné zpracování náročnější, neboť se musí drtit velké kusy sulfidu kademnatého. Proto je častěji filtrační koláč vytlačován do nudlí, které

se suší na pásové sušičce. Proud horkého vzduchu takto vysuší sulfid kademnatý na malé pelety. [1]

Tím asi nejdůležitějším krokem výroby kademnatých pigmentů je kalcinace, neboť podmínky kalcinace značně ovlivňují pigmentové vlastnosti finálního produktu. Využívají rotační, tunelové, ale i statické pece. Značně důležitá je kontrola a odvádění emisních plynů, neboť se při kalcinaci kademnatých žlutí uvolňuje jedovatý oxid siřičitý a při kalcinaci kademnatých červení selen nebo také oxid seleničitý. Důležitými parametry kalcinace jsou teplota, doba kalcinace a dále kalcinační atmosféra. Teplota kalcinace má asi největší dopad na pigmentové vlastnosti. Mezitím co vyšší teploty zapříčiňují zvýšenou světlost a jasnost odstínů, teploty nižší mají efekt opačný. Kalcinační parametry se tudíž musí upravovat tak, aby produkt byl podle představ zákazníka. Obecně se uvádí, že kalcinace probíhá v rozmezí 500-650°C. Během kalcinace sulfidy kadmia a zinku konvertují z kubické formy na formu hexagonální a u produkce kademnatých červení také vzniká selenid kademnatý. Ten následně reaguje za vzniku pevné sloučeniny se sulfidem kademnatým podle rovnice: [1]



V dalším kroku se kalcinované kademnaté pigmenty přivádí na kolíkový nebo kladivový mlýn, který rozbije značné množství aglomerátů. Tohoto lze docílit díky měkkosti a kašovitosti kalcinovaných kademnatých pigmentů. Tato kaše se pak pasíruje pře síto dostatečně jemné, aby aglomeráty vyšší, než požadované velikosti byly vráceny do výroby a zákazník tak dostal požadovaný pigment. [1]

Během kalcinace došlo k oxidaci části produktu na síran kademnatý, který je rozpustný ve vodě a nesplňoval by tak enviromentální normy na těžké kovy. Rozpustné sloučeniny kadmia se tak musí odstranit rozpouštěním v minerálních kyselinách, dekantací či filtrací a konečným promýváním. Teď již kalcinovaný a promytý pigment je nutné opět vysušit a mlít, avšak během mletí je nutno dávat zvýšenou opatrnost na kontaminace produktu. Takto umletý produkt je připraven na mísení s jinými pigmenty, dle nároků zákazníka. [1]

4.1.5. Fyzikální a chemické vlastnosti kademnatých pigmentů

Kademnaté pigmenty se mohou pyšnit řadou fyzikálních vlastností, které u jejich organických protějšků těžko dosáhneme. Tyto pigmenty jsou teplotně stabilní, odolně vůči světelným a povětrnostním vlivům, nerozpustné v organických rozpouštědlech, chemicky odolné, dobře dispergovatelné, mají vysoký lesk a nízkou schopnost migrovat. Polymery barvené kademnatými pigmenty mají nižší sklon k deformaci a zároveň jsou tyto pigmenty z polymerů recyklovatelné. [1]

Kademnaté pigmenty jsou teplotně stabilní do 400°C s velmi nízkou degradací, což se zejména využívá u většiny polymerů až na výjimky jako jsou silikonové formovací směsi a akrylátové formovací směsi. [5]

Velikost částic měřených pomocí elektronové mikroskopie se pohybuje kolem 0,2-5 μm a u jiných metod jako například sedimentačních byla velikost částic o něco větší, avšak toto může být vysvětleno schopností pigmentu sedimentovat. [1]

Chemicky odolné jsou kademnaté pigmenty zejména v zásaditém, redukčním a slabě kyselém prostředí. Problém nastává u silných minerálních kyselin, jejichž napadení pigment podléhá. [5]

Světlostálost je také velmi dobrá. Obvykle se pohybuje na 7 na Blue Wool Scale. Co se týče vlivů počasí, tak se vlastnosti kademnatých pigmentů projevily jako excelentní. Zhoršení výkonnosti pigmentu může nastat, pokud nosná pryskyřice bude schopna vést vlhkost, budou přítomna oxidační činidla, nebo oxid titaničitý s jinými látkami. [1]

4.1.6. Toxikologie kademnatých pigmentů

Migrační schopnost kadmia v kademnatých pigmentech je nízká, ale i přesto muselo být provedeno mnoho rozsáhlých výzkumů určujících množství kadmia uvolněného. Zejména je tato informace důležitá pro kontakt výrobků barvených kademnatými pigmenty s potravinami a následně skládkování. [4]

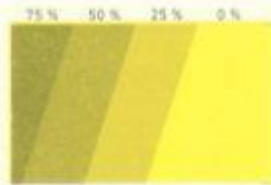
Kademnaté pigmenty se ve světě setkávají s mnoha opatřeními týkajícími se jejich využití, z důvodu jejich uvolňování do životního prostředí. Výrobci i uživatelé vždy obhajovali fakt, že by se ke kademnatým pigmentům mělo přistupovat jinak než k jiným výrobkům obsahujícím kadmium, jako například pokovované povrchy kadmiem, kademnaté stabilizátory pro

polymery a jiné kadmennaté soli, z důvodu jejich nerozpustnosti, inertnosti a nízké schopnosti migrovat. Nicméně několik opatření bylo zavedeno. V roce 1882 Švédsko a Dánsko zavedly opatření pro užívání kadmennatých pigmentů v některých odvětvích. Následovala Evropská Unie v roce 1992 zákazem využívání kadmennatých pigmentů v některých polymerech, který v roce 1995 dále rozšířila. I přes nesouhlas odborníků a značný nedostatek vědeckých důkazů jsou nadále kadmennaté pigmenty restrikcemi omezující jejich využití. [1]

4.1.7. Využití kadmennatých pigmentů

Využití kadmennatých pigmentů je hojné, avšak 90% světové produkce je spotřebována na barvení polymerů, neboť zde jsou tyto pigmenty naprosto univerzální. Mezi hlavní používané polymery patří HDPE, polystyren, polypropylen, nylon a ABS. V západní Evropě jsou kadmennaté pigmenty povoleny v polymerech pro bezpečnostní aplikace a dále u polymerů vyžadujících vyšší teploty zpracování. Dále se na evropském kontinentě můžeme setkat s dětskými hračkami barvenými právě kadmennatými barvivou, ale pouze tehdy, když tyto výrobky splňují rozpustné extrakční normy EN71: Část 3. V USA se opatření značně liší. Aplikace kadmennatých pigmentů je regulována zkušebními limity TCLP (toxic characteristic leaching procedure). Tyto limity stanovují nebezpečnost odpadu. Kadmennaté pigmenty se dále využívají i pro keramické aplikace, kde nabízejí širokou škálu oranžových, žlutých a červených odstínů. Je to jedna z aplikací, v které se jejich organické protějšky nemohou vyrovnat, neboť aplikační teploty zde přesahují 1000°C. U kadmennatých pigmentů však při těchto teplotách dochází v oxidické atmosféře k oxidaci sulfidu kadmennatého na oxid kadmennatý, a proto jeho aplikace při těchto teplotách musí být v atmosféře neoxidické. [1]

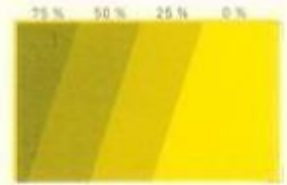
CADMIUM-PIGMENTE ///
CADMIUM PIGMENTS ///



21010
Cadmiumgelb Nr. 1 zitron
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow Lemon No. 1
 very lightfast, opaque



21020
Cadmiumgelb Nr. 2 hellst
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow No. 2, very light
 very lightfast, opaque



21030
Cadmiumgelb Nr. 4 hell
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow No. 4, light
 very lightfast, opaque



21040
Cadmiumgelb Nr. 6 mittel
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow No. 6, medium
 very lightfast, opaque



21050
Cadmiumgelb Nr. 8 mittel-dunkel
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow No. 8, medium dark
 very lightfast, opaque



21060
Cadmiumgelb Nr. 9 dunkel
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Yellow No. 9, dark
 very lightfast, opaque



21080
Cadmiumorange Nr. 0 hellst
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Orange No. 0, very light
 very lightfast, opaque



21090
Cadmiumorange Nr. 0.5 hell
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Orange No. 0.5, light
 very lightfast, opaque



21100
Cadmiumorange Nr. 1 mittel
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Orange No. 1, medium
 very lightfast, opaque



21110
Cadmiumorange Nr. 2 zinnberrot
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Orange No. 2, vermilion
 very lightfast, opaque



21120
Cadmiumrot Nr. 1 hell
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Red No. 1, light
 very lightfast, opaque



21130
Cadmiumrot Nr. 2 mittel
 höchst lichtecht, deckend
 Cadmium Red No. 2, medium
 very lightfast, opaque

Obrázek 1: Vzorník kadmennatých pigmentů společnosti Kremer Pigmente

5. Cerité pigmenty

5.1.1. Obecné informace ceritých pigmentech

Z důvodu legislativních omezení, toxicitě a nebezpečí jejich kontaminace životního prostředí se musel průmysl anorganických pigmentů ubrat směrem vzácných zemin. Sulfidy ceru jsou toho příkladem. Svou termální stabilitou, opacitou, světlostálostí a dispergovatelností se jedná o slibné kandidáty schopné nahradit problematictější zástupce pigmentů těžkých kovů. Svými odstíny od světle oranžové, oranžové, přes červenou, až po burgundy jsou tyto sulfidy dalším krokem k budoucnosti anorganických pigmentů. [1]

Sulfid ceritý se vyskytuje ve třech modifikacích α , β a γ , kde každá má jinou barvu. α - Ce_2S_3 , nízkoteplotní modifikace sulfidu ceritého, má temně hnědé zbarvení a je stabilní do teploty 900°C . Tato modifikace je produkována, ale její využití jako pigmentu se potýká s úskalím jeho hnědočerného odstínu. Další modifikací β - Ce_2S_3 je oxysulfid, protože obsahuje malé množství kyslíku ve své struktuře, tudíž jeho vzorec lze napsat jako β - $\text{Ce}_{10}\text{S}_{14}\text{O}_x\text{S}_{1-x}$. Jeho barevný odstín je burgundy, avšak je ho možné zesvětlovat a ztmavovat úpravou množství kyslíku v molekule. Poslední modifikací je γ - Ce_2S_3 . Tato modifikace má tmavě červenou barvu, ale jelikož se jedná o vysokoteplotní modifikaci tvořenou za teploty 1100°C je jeho průmyslová výroba náročná. Tato modifikace je izomorfní s Ce_3S_4 a schopná do svých vakancí zakomponovat jiné kationty, například kationty alkalických zemin a dalších lanthanoidů s výjimkou ceru. Pro pigmentové aplikace se dají využít pouze β a γ modifikace, které však mají úzkou škálu barev. Výzkum však pro toto našel teoretické řešení. Bylo zjištěno, že tmavě červená barva γ - Ce_2S_3 je způsobena elektronovými přechody z hladiny $\text{Ce}4f$ do vodivostního pásu $\text{Ce}5d$. Rozdíl jejich energetických hodnot, 1,9 eV, koresponduje s iontovostí vazby Ce-S , tudíž změnou iontovosti vazby Ce-S je možné rozšířit paletu barev sulfidu ceritého o světlejší odstíny. Toto bylo prokázáno dopováním kationty alkalických zemin, které mají nižší elektronegativitu proti ceritým iontům a zvyšují iontovost vazby Ce-S . Z důvodu omezeného množství vakancí, které je možné dopovat, je nejsvětlejší

barva získatelná pouze oranžová, ale tu je možné stále zesvětlit substitucí kationtů lanthanu za kationty ceru. Nejenže tato metoda zaručila větší škálu barev v paletě pigmentů ceru, ale zároveň snížila stabilizační teplotu γ -Ce₂S₃ na 800°C, což je teplotou průmyslově přijatelnou. [1,9]

5.1.2. Výroba ceritých pigmentů

Většina chemických procesů pro výrobu trisulfidů vzácných zemin vysoké čistoty spoléhá na reakce typu pevná látka / plyn. Tyto metody syntézy zahrnují reakci mezi sulfánem či sirouhlíkem v plynném stavu a prekurzory lanthanoidů za vysokých teplot a tlaků. Jako prekurzory lanthanoidů se naskýtá velká řada chemických sloučenin, například: oxidy, soli, alkoxidy, uhličitany, oxaláty, vinany a malonany. Také reakce v pevném stavu jsou možné, kde spolu reagují elementární síra s prekurzory lanthanoidů nebo kovovými lanthanoidy. I přes široké zastoupení reakcí, které mohou být provedeny, tak se velká část prekurzorů nevyužívá. Důvodů je několik. Buď na danou reakci je nutná velmi vysoká teplota či tlak, anebo danou reakcí nelze připravit sulfidy s dobrými koloristickými vlastnostmi. [1]

Se speciálním procesem pro komerční produkci lanthanoidových, zejména pak ceritých, pigmentů přišla firma Rhodia schopná vyrábět pigmenty vysoké čistoty a kvality. Tento proces se skládá ze tří základních kroků. Prvním krokem je precipitace prekurzorů kovů vzácných zemin, v němž je kyselý roztok solí ceru transformován reakcemi v kapalně fázi na jeho reaktivnější prekurzor. V této fázi dochází také k mísení s roztoky alkalických solí nebo solí alkalických zemin v závislosti na barvě pigmentu chtěné zákazníkem. Z prvního kroku tak získáváme bezbarvý precipitát, v němž jsme doposud ovlivnili jen velikost částic a složení. V druhém kroku již připravujeme požadovaný trisulfid pomocí zahřátí prekurzoru ceru na teploty mezi 700 až 1100°C v sulfurační atmosféře sulfánu. Zde je nutná kontrola čistoty, pro zajištění dokonalé barvy. V posledním kroku je nutně vzniklý sulfid podrtit, aby došlo k rozdrčení veškerých aglomerátů, které během druhého kroku mohly vzniknout. Povrch částic je pak stabilizován ochranným povlakem, který zajišťuje vyšší stabilitu pigmentu a jeho kompatibilitu s finální maticí. Tento povlak v závislosti na pigmentové aplikaci může být organického složení či složení anorganického. Na konec je

pigment promýván, sušen a zabalen předáván zákazníkovi.

5.1.3. Fyzikální a chemické vlastnosti ceritých pigmentů

Z důvodu vysoké afinity kovů vzácných zemin k síře mají cerité pigmenty vysokou žáruvzdornost a jsou inertní ve většině materiálů. Na vzduchu jsou schopny zůstat chemicky stabilní v teplotním rozmezí od 350 do 400°C. Tato vlastnost je dělá skvělými kandidáty pro pigmentaci polymerů. Vyšší teplotní stability lze docílit obalením částice pigmentu do SiO₂ slupky, která je průhledná a zvýší teplotní stabilitu na 450°C. [10] Kvůli orbitálním přechodům jsou pigmenty na bázi sulfidu ceritého schopny dobré absorpce ultrafialového záření, avšak doposud nebyly pozorovány žádné fotokatalyzované jevy, které by mohly ovlivňovat jejich pigmentační vlastnosti.

5.1.4. Aplikace ceritých pigmentů v plastech

Pigmenty na bázi sulfidu ceritého jsou primárně vyráběny pro pigmentaci plastových hmot. Jejich vysoká termostabilita se k této aplikaci výslovně vybízí. Je dokonce možné tyto pigmenty recyklovat z polymerních hmot bez změny jejich koloristických vlastností.

Cerité pigmenty jsou méně chromatické než kadmennaté pigmenty, avšak mají stále lepší pigmentační vlastnosti než oxid železitý. Odstínů, které můžou poskytovat, je také mnoho. V závislosti na množství použitého pigmentu na kilogram plastové hmoty je možné obdivovat odstíny žluté až burgundy, kde pro získání světlejších odstínů je zapotřebí většího množství pigmentu. V kombinaci s bílými pigmenty se také setkáme s barvou lososovou nebo světle růžovou. Cerité pigmenty také nabízí dobrou neprůhlednost a krycí schopnost stejně jako pigmenty kadmennaté. Mohou být využity samostatně nebo s jinými pigmenty. Úspěšně byly využity i jako stínící pigmenty pro pastelové a béžové tóny. Cerité pigmenty se velmi dobře dispergují v široké řadě polymerních pryskyřic za použití konvenčních produkčních metod. Jako anorganický pigment nemá tendenci migrovat v matrici polymerů a je nerozpustný v termoplastech. Během zpracování nedochází k pruhování, výkvětům nebo krvácení. Dodávají výliskům rozměrovou stabilitu, neboť nepodléhají smršťování či deformaci, což je

důležité zejména u krystalických a semikrystalických polymerů. Při použití s jinými pigmenty mohou dodat polymerům rozměrovou stabilitu, jako například u polyethylenu a polypropylenu. Mohou dokonce usnadnit zpracování a zkrátit dobu cyklu ve vstřikovací strojích v porovnání s jeho organickými protějšky. Také má zanedbatelný vliv na mechanické vlastnosti, jako například rázovou pevnost. [1]

Schopnost pohlcovat ultrafialové záření lze využít jako ochrana média, ve které je pigment zabudován, a tak prodloužit i dobu životnosti celého výrobku. Zároveň díky své světlostálosti neztrácí daný výrobek svou barvu. Tyto vlastnosti lze využít například v automobilovém průmyslu.

Odolnost vůči povětrnostním vlivům je u ceritých pigmentů také vysoká, obzvláště pokud jsou zabudovány v matrici z termoplastů. Jediným problémem je tvrzený polyvinylchlorid, v němž pravděpodobně dochází dehydrochloraci vyvíjející chlorovodík, který napadá sulfid ceritý a způsobuje odbarvování celého výrobku. [1]

Zatímco prokazuje samotný sulfid ceritý v kyselém prostředí nižší chemickou stabilitu, jeho protějšek opatřený ochranou vrstvou má chemickou stabilitu o něco vyšší. Stále se však vyvíjí technologie, které problémy s chemickou stabilitou zlepšují a je jen otázkou času, kdy se objeví metoda, schopná opatřit částice pigmentu ještě vhodnější ochranou vrstvou. [1]

5.1.5. Aplikace ceritých pigmentů v nátěrových hmotách

Pigmenty na bázi sulfidu ceritého byly testovány u nátěrových hmot pro automobilový průmysl, kde byly využity akrylovo-izokyanátová pojiva, pro obecné průmyslové systémy na bázi rozpouštědel (polyester-melaminová pojiva), ale i olejové architektonické nátěry a nátěry na vodní bázi, kde pro zvýšení výkonnosti může být pigment ošetřen organickými látkami. [1]

Pigmenty sulfidu ceru pro malířské aplikace mají velmi dobrý bod vlhnutí a toku, a to díky výrazně nízké spotřebě oleje na rozdíl od organických pigmentů. To také umožňuje nižší náklady na mletí a poskytuje možnost pracovat s vyšším obsahem pevných látek za nízké úrovně viskozity. [1]

Testy odolnosti proti povětrnostním vlivům dopadly výborně, a to jak testy venkovní, tak xenonové. Taktéž u testů chemické odolnosti v nátěru obstály nátěry se sulfidem ceritým bez problémů až test kyselinou octovou.

Sulfid ceritý může být také použit pro práškové povlakování zejména díky své výborné odolnosti proti povětrnostním podmínkám. [1]

5.1.6. Toxikologie ceritých pigmentů

Pigmenty sulfid ceritého jsou prakticky nerozpustné ve vodě. Taktéž cerité ionty neprokazují žádné chronicky nebo akutně toxické efekty. Testy potvrdily, že cerité pigmenty neskýtají žádné nebezpečí pro člověka ani životní prostředí. Neprojevují žádné mutagenní ani karcinogenní schopnosti. Taktéž pro vodní organismy nepřestávají žádné nebezpečí. [1]

Jediným problémem ceritých pigmentů pro životní prostředí je skryt v jejich výrobě. Z důvodu možného úniku sulfanu je nutné instalovat vzduchové odsávání. Avšak i přes vcelku bezpečnou výrobu je nutné dbát na regionální a státní regulace a opatření. [1]

6. Komplexní anorganické pigmenty

6.1.1. Obecné informace o komplexních pigmentech

Důležitou součástí skupiny high performance pigmentů jsou pigmenty označované jako komplexní anorganické pigmenty. Jedná se o syntetické pigmenty oxidů kovů se strukturou stejnou, jako můžeme najít v přírodě. Název komplexní zde označuje přítomnost dvou a více kovů ve struktuře. Tato komplexnost udává také velkou škálu možností barev, jichž lze docílit úpravou struktury a chemického složení. [1] Tato kapitola však bude zaměřena zejména na pigmenty žlutých, oranžových a červených barev.



Obrázek 2: Vzorník žlutých barev společnosti Kremer Pigmente

6.1.2. Vlastnosti komplexních pigmentů

Obecně se komplexní anorganické pigmenty využívají zejména pro aplikace s vysokými nároky na stabilitu barvy. Jejich odolnost vůči chemikáliím a světlostálost toto zaručuje. Tyto pigmenty nemigrují a nerozpouští se. Jejich vysoká tepelná odolnost, která je o stovky stupňů Celsia vyšší než u jejich organických protějšků. Dále jsou schopny absorpce ultrafialového záření bez rozkladu struktury. Ve zkratce se jedná o ty nejstabilnější a nejodolnější pigmenty v tuto chvíli dostupných na trhu. [1]

V komplexních anorganických pigmentech nalezneme velké množství prvků zmíněných v tabulce 2 a 3, ale pouze sedm z nich patří mezi přechodné kovy, které tomuto druhu pigmentů uděluje jejich barvu. Zbylé prvky se přidávají pro vyrovnávání náboje krystalové struktury a zároveň jsou schopny jemně měnit barevný odstín finálního pigmentu. [1]

Tabulka 1: Prvky obsažené v komplexních anorganických pigmentech, které působí jako vyrovnávač náboje a ovlivňují barevné odstíny

Li	Lithium
Mg	Hořčík
Ca	Vápník
Ba	Baryum
O	Kyslík
Al	Hliník
Si	Křemík
Sb	Antimon
Ti	Titan
Nb	Niob
W	Wolfram
Mo	Molybden

Tabulka 2: Prvky obsažené v komplexních anorganických pigmentech, které způsobují barevnost pigmentů

V	Vanad
Cr	Chrom
Mn	Mangan
Fe	Železo
Co	Kobalt
Ni	Nikl
Cu	Měď

Přechodné kovy vynikají mezi ostatními prvky svou barevností, a tudíž komplexní anorganické pigmenty je obsahující nejsou žádnou výjimkou. Z důvodu d-d elektronového přechodu na iontech kovů v krystalové mřížce nebo přechodů mezi valenčním a vodivostním pásem v pevných látkách jsou schopny přechodné kovy hrát takovou paletou barev. Přechody mezi valenčním a vodivostním pásem jsou během absorpce světla nepříznivé, a tudíž mají komplexní anorganické pigmenty nižší barvicí schopnost v porovnání s jinými pigmenty. I přesto výhody jejich chemické stability a schopnosti si zachovat svůj barevný odstín dlouhodobě tento fakt značně převažují. [1]

6.1.3. Struktura komplexních pigmentů

Strukturálně můžeme dělit komplexní anorganické pigmenty do tří skupin. [1]

První z nich je skupina rutilová. Rutilová struktura, nazvaná podle jedné z krystalových fází oxidu titaničitého, má obecný chemický vzorec MeO_2 , kde Me označuje kov. V této struktuře je poměr kyslíku ku kovu roven dvěma. Syntetické rutilové pigmenty mají mnoho vlastností společných s oxidem titaničitým v rutilové struktuře, jako například osmistěnnou koordinaci, kde je atom kovu obklopen šesti kyslíky a dvěma atomy kovu. [1]

Další strukturou je struktura spinelová. Spinelovou konfiguraci lze obecně popsat chemickým vzorcem jako Me_3O_4 , kde poměr atomů kovů ku kyslíku je roven 1,33. Vysokou stabilitu této struktury také dokazuje to, že i látky s rozdílným poměrem atomů kovu ku atomům kyslíku si tuto strukturu zachovávají pouze s tím rozdílem, že se obvykle v jejich struktuře nachází vakance po iontech kovů. Spinelová struktura obsahuje atomy kovů v různých oxidačních čísle, zejména +II a +III. Ve spinelových strukturách se můžeme setkat se dvěma způsoby prostorové koordinace. Běžně se dvoumocné ionty kovů nacházejí v tetraedrických pozicích a trojmocné v oktaedrických pozicích, avšak inverzní spinely také nejsou výjimkou. [1]

Poslední strukturou s obecnou stechiometrií Me_2O_3 , kde poměr atomů kovů ku kyslíku je roven třem polovinám, je struktura hematitová a korundová. První struktura je pojmenována po minerálu hematit (Fe_2O_3), zatímco struktura druhá dostala své jméno po α -modifikaci oxidu hlinitého. Obě tyto

struktury jsou si navzájem velmi podobné v prostorovém uspořádání, avšak se zde stále nachází menší rozdíly. Ionty kovů jsou zde trojmočné a oktaedricky uspořádané. [1]

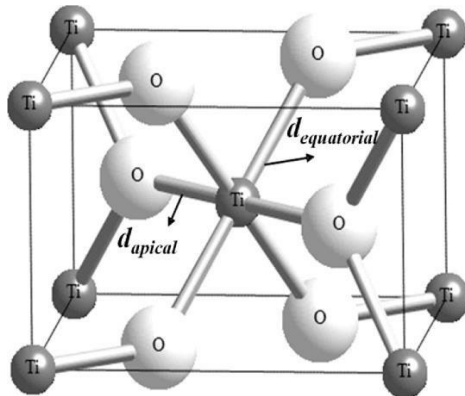
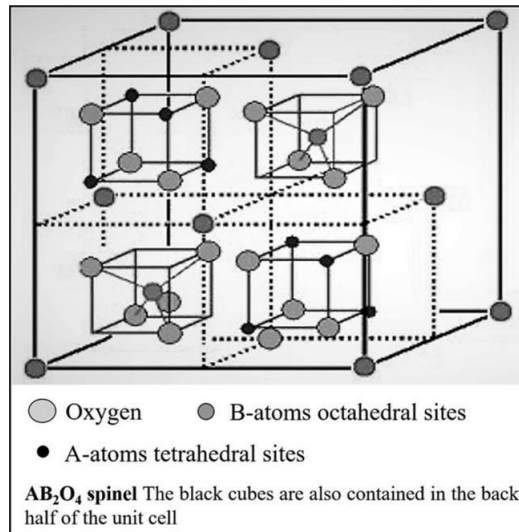


Fig. 1. Crystal structure of TiO₂ showing d_{apical} and d_{equatorial}.

Obrázek 3: Rutilová krystalová struktura



Obrázek 4: Spinelová krystalová struktura

6.1.4. Výroba komplexních pigmentů

Komplexní anorganické pigmenty jsou vyráběny zahříváním za přístupu vzduchu, kalcinací prekurzorů. Prekurzory pro výrobu komplexních anorganických pigmentů mohou být oxidy kovů, nebo také uhličitany, hydroxidy a soli kovů. Kalcinace probíhá v teplotním intervalu od 650°C do 1300°C, kde za nižších teplot dochází k rozkladu prekurzorů na stabilní oxidy a při vyšších teplotách se tyto oxidy stávají reaktivními. Ionty kovů a kyslíku následně difundují v struktuře a vzniká tak homogenní pevná látka. Na konci se ionty předkládají do stabilní krystalové struktury. Stabilita této struktury je

závislá na mnoha faktorech. Těmi nejdůležitějšími jsou teplota kalcinace, poměr iontů kovu a kyslíku, a nakonec jaké ionty kovů byly použity. Takto vznikají barevné komplexní anorganické pigmenty. Po kalcinaci jsou produkty mlety pro zajištění požadované velikosti částic a také často promývány, což zvyšuje finální čistotu. [1]

6.1.5. Titanátové pigmenty

Titanátové pigmenty obsahují oxid titaničitý jako základní složku. Mají rutilovou nebo spinelovou krystalovou strukturu. Patří mezi nejvíce komerčně významné kompletní anorganické pigmenty a zároveň mezi ty nejvíce využívané, přičemž se většinou využívá právě rutilová struktura. [1]

6.1.6. Rutilové titanáty

Historicky se setkáváme s prvními patenty na využití rutilových pigmentů již v roce 1934 a to zejména pro keramické aplikace. V USA se s vývojem vinylových obkladů začalo rozvíjet i využití rutilových pigmentů. Díky své silné absorpci ultrafialového záření a reflektanci v blízké infračervené oblasti mají tyto pigmenty výbornou schopnost odolávat venkovním podmínkám. [1]

Z hlediska využití jsou na špici tabulky chrom antimon titanátové žlutě označovány jako C.I. Pigment Brown 24. Hned následující jsou nikl antimon titanátové žlutě s označením C.I. Pigment Yellow 53 a mangan antimon titanátové hnědi označovány jako C.I. Pigment Yellow 164. Tyto tři typy titanátových pigmentů rutilové struktury jsou komerčně nejvyužívanější a zbylé druhy již zabírají jen nepatrný zlomek. [1]

Rutilové komplexní anorganické pigmenty obsahují vysoké množství oxidu titaničitého jako základního oxidu přibližně 70 až 90% hmotnosti pigmentu. Kationty přechodných kovů, které tyto pigmenty obsahují, Ni(II), Cr(III) a Mn(III) zbarvují pigment, zatímco bezbarvé kationty Ti(IV), Sb(V), Nb(V) a W(VI) jsou přítomny pro udržení stechiometrie MeO_2 . Co se barev týče, tak rutilové titanáty mohou hrát paletou barev od žluté přes oranžovou do hnědé. [1]

Je známo, že oxid titaničitý v rutilové struktuře je fotoaktivní. Při ozáření ultrafialovým zářením vnikají na jeho povrchu oxo radikály, které

mohou zapříčinit postupnou degradaci organického pojiva. Tento jev se označuje jako křídování a je při aplikacích nechtěný. Tudíž pro omezení tohoto efektu je povrch oxidu titaničitého pasivován vrstvou oxidů jiného kovu, jako například hliníku či zirkonia. [1]

Titanáty rutilové struktury tento jev nevykazují. Dopováním rutilové struktury jinými přechodnými kovy anebo ionty zabraňuje vzniku radikálů na povrchu oxidu titaničitého ultrafialovým zářením. Tudíž komerčně využívané rutilové titanáty není potřebné povlakovat. [1]

6.1.7. Spinelové titanáty

Spinelové titanáty jsou již méně komerčně využívanou skupinou komplexních anorganických pigmentů. Vznik spinelů je zapříčiněn reakcí oxidů dvoumocných kovů, jako je Ni(II), Zn(II), Co(II) a Fe(II) a oxidu titaničitého v poměru 2:1 pro získání stechiometrie Me_2O_3 . [1]

Titanáty železa vznikají kombinací oxidu titaničitého a oxidu železnatého. Tato směs je obvykle modifikována příměsí oxidu železitého, oxidu zinečnatého anebo oxidu hlinitého. Jedná se o inverzní spinelovou strukturu. Pigmenty titanátu železa mohou vytvářet od žlutohnědých barev až po červeno hnědé, jsou více tepelně stabilní jak hnědé pigmenty oxidů železa, což určuje také jejich využití. [1] Pracuje se také na využití spinelových pigmentů, jako absorbérů nebo reflektantů záření, kde by mohly snížit náklady na vytápění nebo chlazení domů. [11]

7. Závěr

V této práci jsme se seznámili s mnohými high performance pigmenty, které určují standart kvality pro budoucí roky. Je jen otázkou času, kdy se vyřeší jejich některé nedostatky jako barevné odstíny, kryvost, odolnost vůči světelným a povětrnostním vlivům a podobně. S rapidně se měnícím světovým trhem, nároky na ochranu životního prostředí, poznatky o chemii, fyzice, biologii a geologii se svět high performance anorganických pigmentů bude muset rychle přizpůsobovat, aby nedošlo k jeho úpadku. Hlavními problémy, se kterými se bude střetávat je zejména vliv na životní prostředí, kde se v dnešní době děje největší množství změn. S občas zbytečnými nebo přehnanými opatřeními se v budoucnu můžeme setkat se vzestupem a náhlým pádem některých skupin high performance pigmentů, a tudíž musíme být připraveni dané skupiny nahrazovat pigmenty podobné kvality. S pomalu se vyčerpávajícími nerostnými zdroji, je také otázkou, jak budeme získávat materiály pro výrobu dalších pigmentů a jestli raději nepřejeme na recyklaci pigmentů starých, pokud bude možná. Pro odpovědi na mnohé otázky budoucnosti směřování vývoje high performance anorganických pigmentů je nutný další výzkum.

8. Literatura

- [1] Faulkner, E.B. and Schwartz, R.J. *High Performance Pigments: Second Edition*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**. ISBN: 978-3-527-31405-8.
- [2] Pfaff, G. The world of inorganic pigments. *ChemTexts* [online]. 2022, **8**(15). [cit. 2024-06-26]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00166-1>. ISSN: 2199-3793
- [3] Coccato, A., Moens, L., Vandenabeele, P. On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments. *Herit Sci* [online]. **2017**, **5**(12). [cit. 2024-06-26]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0125-6>. ISSN: 2050-7445
- [4] Turner, A. Cadmium pigments in consumer products and their health risks. *Science of The Total Environment*. **2019**, **657**, 1409-1418. ISSN 0048-9697
- [5] Paulus, J., Knuutinen, U. Cadmium colours: composition and properties. *Appl. Phys. A* [online]. **2004**, **79**, 397–400. [cit. 2024-06-26]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2646-6>. ISSN: 1432-0630
- [6] Nayak, R. Suryanarayana, A. Rao, S.B. Synthesis, Characterisation and Testing of Bismuth Vanadate—An Eco-friendly Yellow Pigment. *JSIR* [online]. **2000**, **59**(10), 833-837 [cit. 2024-06-26]. Dostupné z: <https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/26621>. ISSN: 0975-1084
- [7] DOLIĆ, Slobodan, D., JOVANOVIĆ, Dragana J., ŠTRBAC, Dragana, FAR, Ljubica, Đačanin, DRAMIĆANIN, Miroslav D. Improved coloristic properties and high NIR reflectance of environment-friendly yellow pigments based on bismuth vanadate. *Ceramics International*. **2018**. **44** (18), 22731-22737. ISSN: 0272-8842
- [8] PFAFF, G. Bismuth vanadate pigments. *Physical Sciences Reviews*. **2022**. **7**(3), 127-131. DOI: 10.1515/psr-2020-0150
- [9] ZHANG, Hongbin, ZHANG, Jiasong, YE, Renguang, XUA Shiqing, BAI, Gongxun. Color modulation of cerium sulfide colorant powders through chemical doping engineering. *Journal of Materials Chemistry C*. **2023**. **11**, 9215-9222. DOI: 10.1039/D3TC00839H
- [10] CHEN, Guan hong, ZHU, Zhenfeng, LIU, Hui, WU, Yingfeng, ZHU, Chunkui. Preparation of SiO₂ coated Ce₂S₃ red pigment with improved thermal stability. *Journal of Rare Earths*. **2013**. **31** (9). 891-896. ISSN 1002-0721
- [11] ZUBIELEWICZ, Małgorzata, KAMIŃSKA-TARNAWSKA, Elżbieta, ŚLUSARCZYK, Anna, LANGER, Ewa. Prediction of heat build-up of solar reflecting coatings based on

physico-chemical properties of complex inorganic colour pigments (CICPs). *Progress in Organic Coatings*. **2011**. 72 (1-2). 65-72. ISSN 0300-9440