

**CHEMICKY MODIFIKOVANÁ SLÍDA****VÁCLAV ŠTENGL, JAN ŠUBRT  
a SNEJANA BAKARDJIEVA***Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky,  
250 68 Řež u Prahy  
e-mail: stengl@iic.cas.cz*

Došlo dne 18.III.2002

Klíčová slova: slída, muskovit, pigment, delaminace, bariérový efekt

**Obsah**

1. Úvod
2. Postup syntézy
3. Charakterizace slídových pigmentů pomocí elektronové mikroskopie
4. Aplikace slídových pigmentů
5. Závěr

**1. Úvod**

Slída se jako přírodní minerál vyskytuje v mnoha modifikacích. Její základní složení lze popsat sumárním vzorcem  $AB_{2-3}(X, Si)_4O_{10}(O, F, OH)_2$ , kde A je nejčastěji draslík, ale může být zastoupen také sodíkem, vápníkem, baryem, cesiem, případně amonným iontem. Ion B může být hliník, lithium, železo, zinek, chrom, vanad, titan, mangan nebo hořčík. Ion X je nejčastěji hliník, případně může být zastoupen berylliem, borem nebo železem. Je známo více než 30 druhů jednotlivých slídových minerálů; mezi nejznámější patří světlý muskovit  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$ , tmavý biotit  $K(Fe, Mg)_3AlSi_3O_{10}(F, OH)_2$ , růžový lepidolit  $KLi_2Al(Al, Si)_3O_{10}(F, OH)_2$  a také železem tmavě zabarvený flogopit  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  a cinvaldit  $KLiFeAl(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$ .

Slída má jako materiál velmi široké uplatnění vzhledem ke svým vynikajícím vlastnostem, jako jsou např. stabilita a inertnost k vodě, olejům, ředidlům, kyselinám i jiným chemickým činidlům, pružnost, dokonalá štípatelnost (schopnost rozlískovat se – delaminovat), vysoká dielektrická pevnost a vynikající elektroizolační vlastnosti, dále je netavitelná, nezápalná s nízkou tepelnou vodivostí, dobrý tepelný izolant s vynikající tepelnou stabilitou (zachovává si své vlastnosti až do teploty 1200 °C). V tenkých šupinkách je transparentní a má vysoký lesk. Jednou z nejčastějších aplikací slídy (mimo použití v elektrotechnice) je použití muskovitu jako pigmentu, zejména v průmyslu nátěrových hmot a v plastikařském průmyslu.

Průmyslově vyráběny jsou pigmenty na bázi slídy o průměru lístečků řádově desítek  $\mu m$  a tloušťce okolo 1  $\mu m$ , pokryté vrstvičkou oxidu titaničitého – anatasu nebo rutilu. Tato vrstva se tvoří na povrchu slídy řízenou hydrolyzou chloridu titaničitého roztoky alkálií. Barevný odstín vzniká

interferencí světla na vyloučené vrstvě<sup>1</sup>. Na základě tohoto jevu se tyto pigmenty označují jako „interferenční pigmenty“ nebo častěji jako „pigmenty perleťové“. Podle tloušťky vrstvičky oxidu titaničitého mají tyto pigmenty zabarvení stříbrné, zlaté, světle modré až načervenalé. Tyto barevné odstíny jsou slabé a zesilují se přidáním další vrstvičky z oxidů kovů, hlavně železa, chromu a kobaltu. Tímto postupem však nelze připravit lístečkové pigmenty s větší velikostí částic (nad 80  $\mu m$ ) a s intenzivnějším zabarvením. Perleťové pigmenty jsou nejčastěji používány v kosmetice (šampony), v plastikařském průmyslu (obaly) a v metalických lacích v automobilovém průmyslu. V této práci je popsán postup syntézy intenzivně zabarvených lístečkových pigmentů na bázi slídy pokryté oxidy kovů s širokým rozmezím velikosti částic.

**2. Postup syntézy**

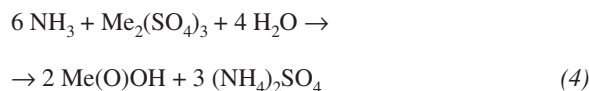
Vodný roztok močoviny v kyselém i zásaditém prostředí podléhá hydrolyze, kterou je možno popsat souhrnnou rovnicí



Přehled mechanismů hydrolyzy močoviny je publikován v práci<sup>2</sup>. Z hlediska průmyslové praxe je nejdůležitější mechanismus<sup>3</sup>



Uvolněný amoniak reaguje se sírany přechodných kovů za vzniku hydrolytických produktů, které se usazují na povrchu slídy a následnou tepelnou úpravou přejdou na oxidy:

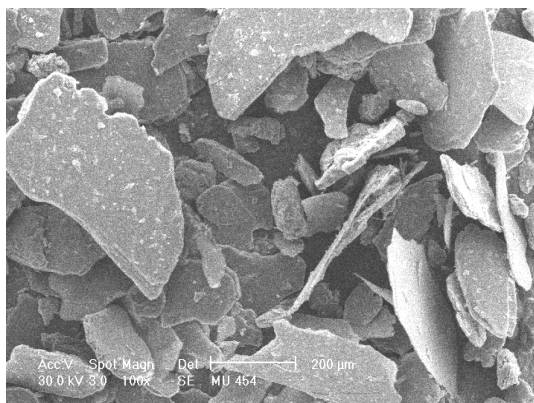


V procesu barvení slídy (resp. lístečkových nosičů) je využíváno schopnosti primárních produktů vzniklých při hydrolyze síranů kovů močovinou navzájem se shlukovat, resp. ulpívat na povrchu jiných částic.

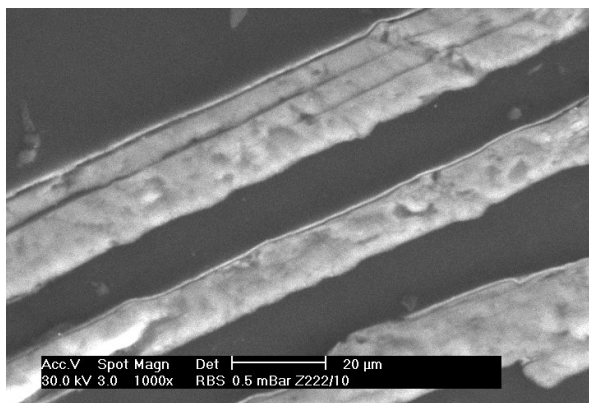
Byl vypracován obecný postup vylučování vrstviček oxidů kovů na lístečkových (destičkových) materiálech, a tento postup byl patentován<sup>4-6</sup>. Reakcí síranů některých kovů (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Al a Sb) s močovinou ve vodném prostředí za zvýšené teploty je možné na povrchu slídy vyloučit vrstvičku hydroxidů kovů, která tepelnou úpravou přejde na vrstvu oxidů s pevnou chemickou vazbou se skupinami OH na povrchu slídy. Při žhání nedochází ke změně tvaru, destrukci částic nebo jejich spékání, ale dochází pouze ke změně jejich barvy, takže lze volbou vhodné teploty a doby žhání ovlivnit konečné zabarvení produktu. Vlastnosti a zabarvení takto získaného pigmentu jsou závislé pouze na zrnitosti a stupni delaminace (rozlískování) použité slídy, dále na síle (tloušťce) vyloučené vrstvy a typu oxidu kovu použitého pro modifikaci.

Takto připravené lístečkové pigmenty mají vlastnosti přírod-

ní slídy, tj. laminární profil, a navíc zvýšenou nepropustnost UV záření, zvýšenou odolnost vůči kyselinám a zásadám, oproti přírodní slídě jsou hydrofilní a mají větší smáčivost. Jestliže se použije tzv. mikromletá, resp. mikronizovaná slída, tj. slída do velikosti 20  $\mu\text{m}$ , je vzhled slídového pigmentu obdobný klasickým sráženým pigmentům. Při velikosti slídových částic nad 40  $\mu\text{m}$  dostává pigment vzhled charakteristický pro slídu, tj. lesk a šupinatost. Tyto pigmenty se vyznačují sytým barevným odstínem, kterého nelze u klasických interferenčních pigmentů dosáhnout. Pigmenty připrave-



Obr. 1. Mikroskopický snímek muskovitu s označením MU-454



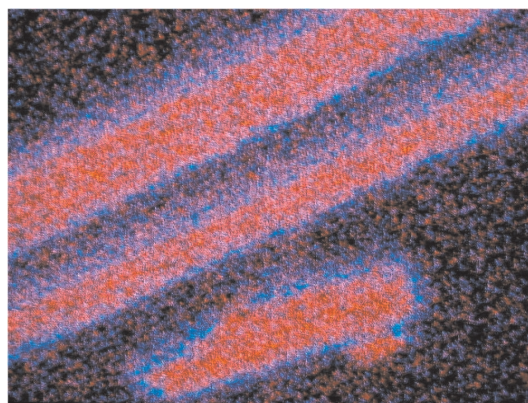
Obr. 2. Mikroskopický snímek řezu muskovitu

né z takto modifikovaných slíd jsou podle síly vyloučené vrstvy a tepelné úpravy lesklé nebo matné. Podle druhu použitého kovu pro modifikaci slídy je možno získat bílou, žlutou, modrou, zelenou, červenou a černou barvu a dále celou škálu zlatých a bronzových odstínů. Většina takto připravených pigmentů má tepelnou stálost do 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

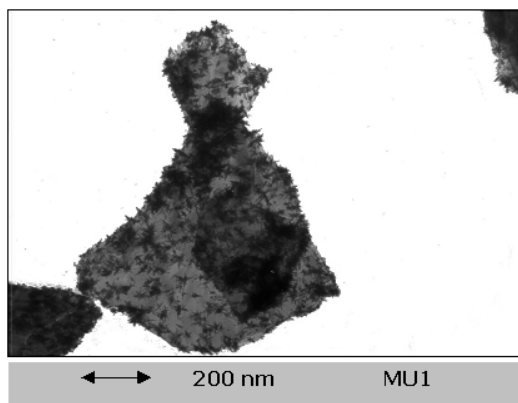
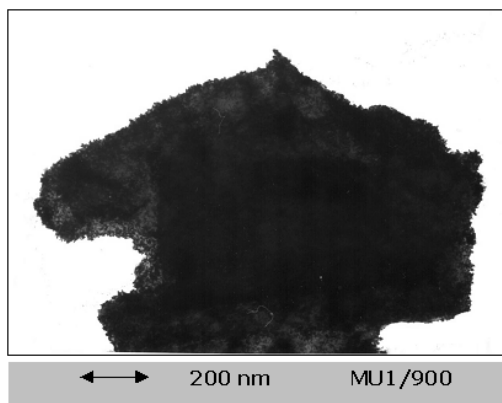
### 3. Charakterizace slídových pigmentů pomocí elektronové mikroskopie

Vrstvu vyloučeného oxidu na povrchu modifikované slídy lze velmi dobře zobrazit a identifikovat skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Na obr. 1 je mikroskopický snímek muskovitu. Řezy slídou jsou uvedeny na obr. 2. Na takto připraveném vzorku lze metodou mapování prvků pozorovat vrstvu oxidu na povrchu slídy. Na obr. 3 je slída modifikovaná oxidem železitým. Jak je z obrázku zřejmé, pokrytí slídy vrstvou oxidu železitého je rovnoměrné a vrstvička oxidu je od slídového nosiče zřetelně oddělena. Tloušťka vrstvy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na slídovém nosiči je přibližně 1  $\mu\text{m}$ .

Jestliže máme dostatečně delaminovanou slídu s tloušťkou pod 0,1  $\mu\text{m}$ , je možné pozorovat vrstvičku oxidu transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Na obr. 4 a 5 je mikroskopický obrázek vrstvičky  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na obr. 6 a 7 je mikroskopický snímek vrstvičky  $\text{TiO}_2$  na muskovitu po modifikaci a poté po vyžhání při teplotě 900  $^{\circ}\text{C}$ . Jak je patrné z těchto



Obr. 3. Slída modifikovaná oxidem železitým; atomy Si jsou zobrazeny červeně, atomy Fe modře

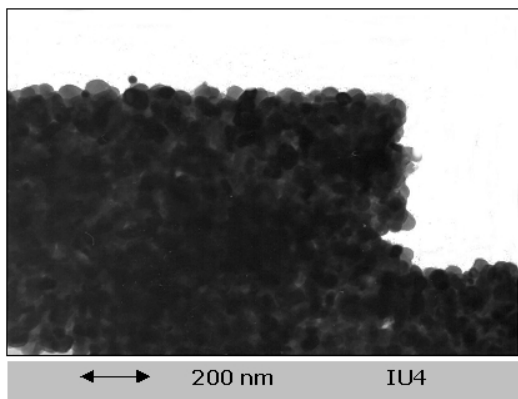
Obr. 4. Mikroskopický snímek vrstvičky  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na slíděObr. 5. Mikroskopický snímek vrstvičky  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  po vyžhání na 900  $^{\circ}\text{C}$

mikroskopických snímků, tvoří vrstvička oxidů po vyžhání na povrchu slídy souvislou vrstvu.

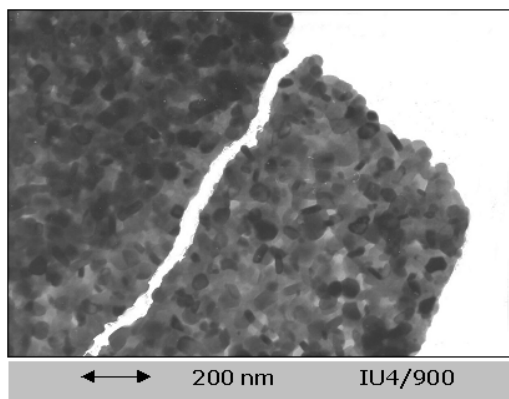
#### 4. Aplikace slídových pigmentů

Použitelnost slídového pigmentu závisí na velikosti částic slídy. Mikronizované modifikované slídy se dají použít jako

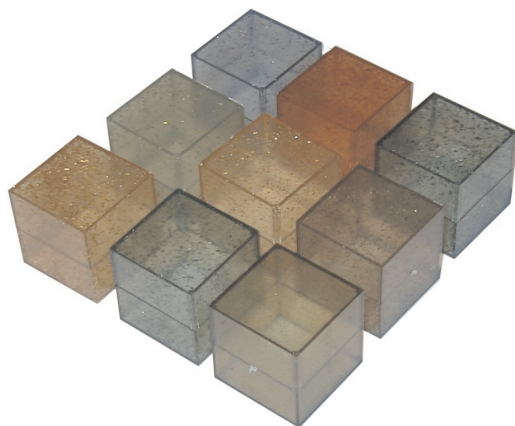
náhrada klasických pigmentů do nátěrových hmot. Pigment se zrnitostí nad 40  $\mu\text{m}$  lze použít v plastech jako dekorativní pigment nebo jako náhrada tzv. blistrů, což jsou stříhané lesklé hliníkové plíšky, barvené organickými pigmenty. Obr. 8 a 9 představuje použití slídového pigmentu v polystyrenu. Dále je možno slídový pigment použít s výhodou pro jeho tepelnou stabilitu také v keramických fritách a jako dekorativní pigment ve skle (obr. 10 a 11) a v keramice.



Obr. 6. Mikroskopický snímek vrstvičky  $\text{TiO}_2$  na slídě



Obr. 7. Mikroskopický snímek vrstvičky  $\text{TiO}_2$  po vyžhání na 900 °C



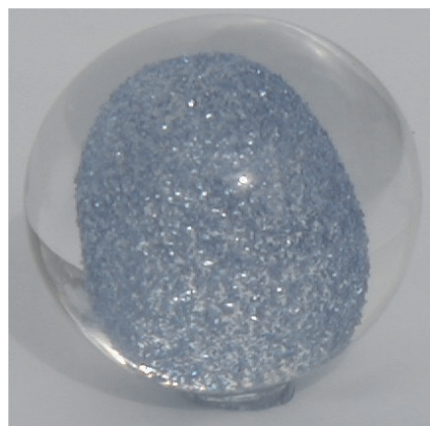
Obr. 8. Aplikace slídového pigmentu v transparentním Krastenu



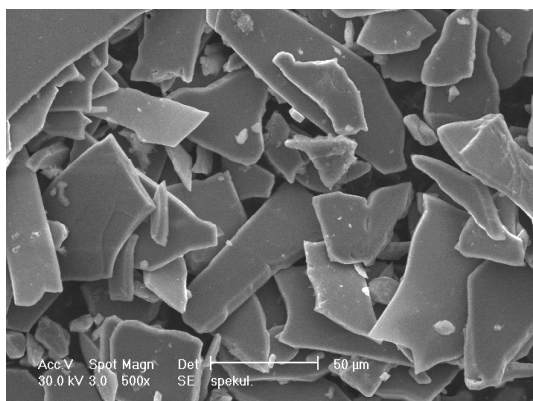
Obr. 9. Aplikace slídového pigmentu v bílém Krastenu



Obr. 10. Použití barevné slídy jako dekorativního pigmentu ve skle



Obr. 11. Použití barevné slídy jako dekorativního pigmentu ve skle



Obr. 12. Mikroskopický snímek přírodního pigmentu spekularitu

Další možnou aplikací je použití slídy modifikované oxidem železitým ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) jako bariérového pigmentu v průmyslu nátěrových hmot. Pro těžkou korozní ochranu se v nátěrových hmotách používá přírodní pigment spekularit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), který také bývá nazýván „železitou slídou“ (viz obr. 12). Lístekové částice se uspořádají v nátěru paralelně s povrchem podkladu, nátěr mechanicky zpevňují a s ohledem na nepropustnost oxidu železitého vůči ultrafialovému záření zabraňují i foto-degradaci nátěru.

## 5. Závěr

Byl nalezen obecný postup syntézy barevných vrstviček nerozpustných hydroxidů a oxidů kovů na povrchu částic slídy hydrolyzou vodných roztoků jejich síranů s močovinou. Při žhání do  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  nedochází ke změně tvaru, destrukci částic nebo jejich spékání. Takto připravené pigmenty se ukázaly vhodné pro aplikace v plastech, keramice, nátěrových hmotách a skle i jako náhrada spekularitu jakožto bariérového

pigmentu. Výroba slídového pigmentu je zajištěna ve firmě Silchem s.r.o. Ústí nad Labem<sup>7</sup>. Další informace o chemicky modifikované slídě a jejích aplikacích jsou uvedeny na internetu<sup>8,9</sup>.

*Práce vznikla v rámci řešení projektů MPO ČR PZ-CH/06 (1997-2001) a FD-K/005.*

## LITERATURA

1. Lewis P. A.: *Pigment Handbook*, sv. 1. Wiley, New York 1988.
2. Lee I., Kim K. C., Lee B. C.: *J. Phys. Org. Chem.* 2, 281 (1989).
3. *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, sv. 23. Wiley, New York 1983.
4. Šubrt J., Boháček J., Štengl V., Grygar T., Bezdička P.: *Mater. Res. Bull.* 34, 905 (1999).
5. Štengl V., Šubrt J.: PV 3458-96.
6. Štengl V., Šubrt J.: PV 2000-2813.
7. e-mail: silchem@mbox.vol.cz.
8. www.iic.cas.cz (1998).
9. www.triboson.com (1999).

**V. Štengl, J. Šubrt, and S. Bakardjieva** (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*): **Chemically Modified Mica**

The surface-colored mica pigment is mica chemically modified by controlled homogeneous hydrolysis of sulfates mainly of transition metals, such as Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Al, and Cu, in the presence of urea, with possible thermal after-treatment. Properties of the resulting pigment depend on granularity of mica, its degree of delamination, and on the thickness of the deposited metal oxide used after delamination. Flakes of colored mica were coated with metal oxide layers by homogeneous precipitation of metal sulfates with urea in aqueous medium at  $95\text{--}98\text{ }^\circ\text{C}$ .