

Pigmenty a plniva očima chemika

Zdenka Pšeničková, Richard Milič

Pigmenty a plniva se vzhledem ke svému chování v nátěrových hmotách mohou jevit jako poměrně inertní materiály. Pravdou však zůstává, že i tyto složky formulace mají svou chemickou strukturu, která značně ovlivňuje užité vlastnosti nátěrů. Stejně jako pojivo musí kvalitní pigment odolávat vlivům povětrnosti a chemikálií.

Pigmenty a plniva lze dělit do několika skupin, a to z různých úhlů pohledu. První hledisko dělí tyto suroviny na sloučeniny přírodního původu (vápenec, těživec, talek, slída, křída, křemičité hlínky) a syntetického původu (titanová běloba, srážený uhličitán vápenatý, veškeré organické pigmenty). Některé chemicky identické látky mají své zastoupení v obou kategoriích. Příkladem je síran barnatý, který se doluje jako těživec (baryt), ale syntetizuje pod názvem blanc-fixe. Řada pigmentů se sice vyskytuje v přírodní formě, obvykle se však vyrábí průmyslově, což umožňuje dosažení většího objemu produkce a vyššího stupně čistoty. Takto se získávají všechny barevné varianty oxidů železa. Mnoho surovin přírodního původu se kromě drcení a mletí upravuje i přidávkem různých složek, které mají za úkol buď vylepšit vlastnosti samotného pigmentu, nebo usnadnit jeho zapracování do nátěrové hmoty, které bývá oříškem zejména u vodou ředitelných systémů.

Další dělení je možné provést na základě chemické struktury, tedy na anorganické a organické pigmenty. Zařazení do jedné z těchto skupin již velmi vypovídá o odolnosti daného materiálu. Anorganické pigmenty jsou převážnou většinou tvořeny oxidy kovů (titanová běloba, zinková běloba, železité pigmenty, oxid chromitý), které jsou chemicky velmi stabilní. Organické pigmenty naopak obsahují celou řadu choulostivých chemických vazeb, např. aromatická jádra, dvojnásobky, amidové skupiny apod. Jak jsme již zmínili v článku o formulacích nátěrových hmot, je v současné době problém formulovat jasně žluté, oranžové a červené odstíny, neboť staletými prověřené odolné sloučeniny chromu, kadmia a antimonu jsou pro použití ve formulacích zcela nevhodné z hygienických hledisek. Nízkou světlostalost organických pigmentů těchto odstínů zná jistě každý. Ponecháte-li běžný barevný časopis na slunci, po krátké době vymizí z obrázků červená a poté i žlutá. Výsledkem je modročernobílé torzo, z něhož můžeme usuzovat, že odolnost modrých pigmentů je oproti žlutým a červeným poměrně vysoká. Stejný problém se při použití organických pigmentů objevuje na karoseriích automobilů. Původně zelený odstín se časem může přesouvat do modré oblasti, pokud při výrobě nátěrové hmoty nebyl použit vysoce kvalitní žlutý pigment. Ovšem i zde znamená vyšší kvalita také vyšší cenu. Pokud se karoserie opravuje např. po dopravní nehodě, vyplatí se u dražších modelů proměřit barvu nátěru automobilu přenosným kolorimetrem a nátěrovou hmotu poté dotónovat přesně „na tělo“. Takto lze předejít pro oko často patrnému rozdílu v odstínu mírně degradovaného nátěru a nového filmu zhotoveného podle čísla v barevné vzorkovnici.

Velmi zajímavým pigmentem z hlediska odolnosti je bezesporu titanová běloba (oxid titaničitý). V praxi se oxid titaničitý vyskytuje ve dvou typech krystalické mřížky, jako anatas nebo rutil. Titanová běloba anatasového typu má vysokou bělost, ale nízkou odolnost na povětrnosti. Proto se používá výhradně u nátěrů pro interiéry. Rutilový typ je sám o sobě velmi odolný. Ale ani zde není situace jednoduchá. Titanová běloba, což je jistá zvláštnost, na povětrnosti urychluje degradaci pojiv. Pro většinu z nás představuje opět známý jev,

zejména na oknech opatřených syntetickými nátěry v odstínu bílá či slonová kost. Běžně se projevuje jako tzv. křídování. Jde o odbourání pojiva, které spojuje vrchní vrstvičku pigmentu. Nejprve klesá lesk nátěru a později se pigment uvolňuje do okolí a celý proces degradace může opět pokračovat na obnoveném povrchu. Výrobci titanových bělob se proto snaží vylepšit vlastnosti svých produktů přidávkem sloučenin hliníku, křemíku nebo zirkonu řádově v desetinách procent. Podle typu použité sloučeniny doporučují různé typy pro různé aplikace. Určitého zlepšení odolnosti celého systému se dá ve formulaci dosáhnout kombinací titanové běloby se zinkovou bělobou (oxid zinečnatý), která však při poloviční ceně má pětkrát menší kryvost. Za pozornost stojí skutečnost, že vlastnosti titanové běloby jsou určeny i způsobem výroby. Pigmenty ze sulfátového procesu mají nažloutlý podtón a snadno se dispergují. Produkty chloridového procesu mají modrý podtón, ale jejich dispergace je obtížnější. Vzhledem k tomu, že dnes již existuje celá řada dispergačních aditiv, hrají důležitější roli optické vlastnosti, tj. výsledná bělost nátěru, která je žlutou barvou pro lidské oko snižena. Proto řada formulátorů dává přednost chloridovému typu, jehož modrý podtón prospívá barevnému vjemu v oblasti bělosti.

Příznivě na odolnost některých pojiv působí železité pigmenty. Nejvýrazněji se tento účinek projevuje u transparentních nátěrů na dřevo. Pokud je povrch dřeva chráněn lazurovacím lakem v jakémkoliv barevném odstínu žluté a hnědé, odolává výrazně déle než povrch opatřený pouze bezbarvým lakem. Červená forma oxidů železa v řadě případů zvyšuje působení antikoročních pigmentů.

Chemická odolnost může být problematická i v případě anorganických pigmentů, zvláště jedná-li se o soli (uhličitanu). Tyto sloučeniny snadno podléhají působení kyselin a zásad nebo i plynů přítomných v atmosféře. Reakce s oxidy síry například vylučuje použití křídly (uhličitanu vápenatého) v nátěrech pro venkovní použití. Samostatnou kapitolou je odolnost vodě. Řada „nerozpustných“ sloučenin má poměrně velké procento podílů vyluhovatelných vodou. Pokud některé pigmenty obsahují těžké kovy, je jejich aplikace omezena právě tímto faktorem. Proto se v České republice nepoužívají vysoce účinné antikoroční pigmenty na bázi metaborátu bária a také zinková žluť, která obsahuje nebezpečné chromany.

Takto se plynule dostáváme k oblasti antikoročních pigmentů. Existuje několik variant mechanismu jejich působení. U moderních typů nahrazujících toxické sloučeniny olova je účinek vysvětlován právě existencí rozpustného podílu, který váže ionty železa do nerozpustných komplexů. Jestliže jsou v tomto oboru vyloučeny již předem sloučeniny těžkých kovů, mají výrobci antikoročních pigmentů značně ztížené podmínky. V současné době přicházejí v úvahu coby účinné kovové prvky pouze zinek, molybden, vápíček a hliník ve formě fosforečnanů, boritanů nebo křemičitanů. Ovšem i nad těmito relativně neškodnými prvky se již začínají stahovat mračna ekologických omezení.

Podle teorií objasňujících vznik koroze se tvoří v jakékoliv soustavě kov-nátěr za přítomnosti vody soustava mikroskopických elektrochemických článků. Výsledek dlouhodobého působení elektrochemických procesů závisí pouze na tom, zda se přítomný pigment zúčastní reakcí jako inhibitor nebo katalyzátor nežádoucích reakcí. Případně se může zachovat i neutrálně. Pigmenty, které svou přítomností ovlivňují činnost těchto článků v pozitivním smyslu, jsou např. sloučeniny olova (suřík). Vysokého účinku suříku proto nemůže být nikdy dosaženo pomocí jeho náhrad na bázi výše uvedených sloučenin. Zvláště na mírně zkorodovaném kovu moderní pigmenty zpravidla selhávají. Nepřekonatelné zůstávají i jedovaté chromany nebo dusitany. Díky své rozpustnosti uvolňují pasivující ionty, které se zapojují do procesů ve prospěch ochrany podkladu. Dalším mechanismem antikoročního působení je přímá účast kovového pigmentu v článku v pozici jedné z elektrod. Podkladu tak poskytuje katodickou ochranu. Tento jev vysvětluje vysokou účinnost zinkem plněných základních nátěrů. Zde je

ovšem nezbytný natolik vysoký obsah zinku, aby se zrna vzájemně dotýkala a zajistila přiměřenou elektrickou vodivost filmu.

Vzhledem k vysokým cenám některých antikoročních pigmentů, kde se díky stále exotičtějšímu složení zvyšují výrobní náklady, byly vyvinuty tzv. jádrové pigmenty. Skládají se z levného neaktivního jádra, které je obaleno účinným pigmentem. Přes možné úspory v oblasti materiálových nákladů se na trhu objevilo pouze několik zástupců této kategorie, zejména v provedení červený oxid železa obalený zinkfosfátem (fosforečnan zinečnatý).

Některé pigmenty jsou citlivé i vůči mechanickému namáhání. Příkladem je železitá slída, která je speciálním případem krystalizace oxidů železa ve stříbřité lístkové formě. Pokud je vystavena velkým sřížným silám, například v perlovém mlýnu, mění se její unikátní struktura na běžný červený oxid železa. Očekávané umocnění bariérového efektu naskládáním lístků na sebe se pak zákonitě nedostaví.

Krystalická forma minerálu často určuje možnosti jeho aplikace v nátěrových hmotách. Oxid křemičitý coby křemen lze použít v oblasti polymerů pouze ve formě písku k plnění, zatímco amorfni oxid křemičitý vyráběný spalováním sloučenin křemíku („bílé saze“) se s úspěchem používá jako matovadlo a prostředek pro úpravu viskozity.

Chemické reakce, které mohou díky přítomnosti pigmentů a plniv v nátěrových hmotách nastat, jsou někdy zcela nežádoucí. Typickým příkladem je zapojení sloučenin obsahujících kov do síťování alkydových pryskyřic pomocí kyslíku. V nátěru samotném tento jev nemusí být na škodu, ale při skladování zvyšuje náchylnost barvy k tvorbě škráloupů. Katalytické působení kovů při reakci alkydových pryskyřic s kyslíkem nekončí zesíťováním a tvorbou filmu, ale pokračuje dále a vede k destrukci nátěru. Dalším problémovým bodem je obsah vody, který způsobuje potíže v dvousložkových polyuretanových rozpouštědlových systémech, protože podporuje vznik bublin v nátěru. Nejde jen o vlhkost adsorbovanou na povrchu zrn, ale i o vodu krystalickou, tj. vázanou přímo do struktury některých pigmentů. Zejména zinkfosfát, který se vyskytuje ve formě di- až tetrahydrátu, může znamenat u antikoročních nátěrů nanášených ve větších tloušťkách vážnou komplikaci.

Doufáme, že náš článek rozšíří čtenářům spektrum pohledů na nesmírně širokou problematiku nátěrových hmot a umožní předejít některým nemilým překvapením, s nimiž se všichni můžeme v praktickém životě setkat. I v tak zdánlivě jednoduché oblasti, jakou je barevný odstín, platí modifikované okřídlené úsloví „za vším hledej chemii“.

