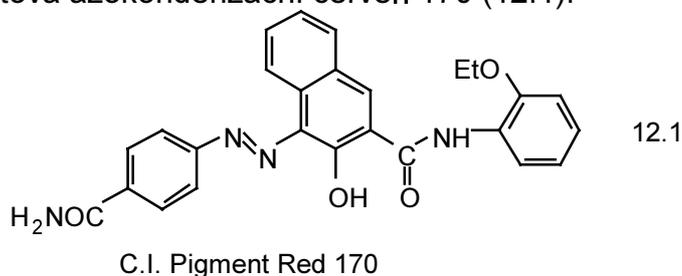


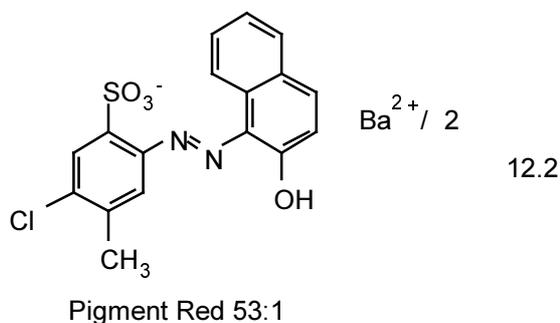
12 Pigmenty

Pigmenty jsou barviva, která jsou prakticky nerozpustná, a to jak ve vodě, tak i mnoha organických rozpouštědlech. Nerozpustnost se docílí následovně.

1) Molekula postrádá solubilizační skupiny (COOH, SO₃H, PO₃H₂,...), například pigmentová azokondenzační červeň 170 (12.1).



2) Vytvořením nerozpustné sole (laku) od COOH a zvláště pak SO₃H skupiny srážením kovem. Například pigmentová červeň 53 (12.2).



Pigmenty se používají k barvení plastických hmot a umělých chemických vláken ve hmotě, dále k výrobě tiskových a olejových barviv, laků a podobně.

Pigmenty jako barviva musí mít kromě určitého odstínu také další, neméně důležité aplikační vlastnosti - barvicí sílu, krycí schopnost, dispergační schopnost, migraci, termostabilitu, světlostabilitu, všeobecnou stabilitu vůči vlivům okolí. Všechny tyto pojmy budou vysvětleny později.

Nejprve se soustředíme na **rozpustnost pigmentu**. V zásadě je požadováno, aby pigment byl co nejméně rozpustný ve vybarvovaném médiu a to i za vyšších teplot, protože i částečná rozpustnost pigmentu v systému může způsobit následně rekrystalizaci pigmentu a tím změnu jeho fyzikálních vlastností. Např. monoazopigment Hansa žluť je prakticky nerozpustný v alkydových pryskyřicích, které se vytvrzují za normální teploty na vzduchu, a proto se zde široce používá. Za vyšší teploty je ale tato žluť dobře rozpustná a proto se nepoužívá do teplem vytvrzovaných pryskyřic či plastů, které se tvarují za tepla, protože po rekrystalizaci uvnitř polymeru získá silnou migrační schopnost (částice snadno difundují polymerem) a vybarvený výrobek „krvácí“.

Jenom ve velmi specifických případech je požadováno, aby pigment byl částečně rozpustný ve vybarvovaném systému. Např. amin diarylové žluté pigmenty na toluenové bázi mají asi 5% požadovanou rozpustnost v toluenu, čímž se zvýší jejich barvicí síla a zároveň sníží viskozita systému. Používají se pro ilustrační vysokotlaký tisk.

12.1 Pigmentové barvení plastických hmot ve hmotě

Světlo procházející materiálem (plastickou hmotou vybarvenou pigmentem) může procházet (**transparence**) a prochází-li světlo plně (to jest materiál jsme nevybarvili), hovoříme o materiálu transparentním. Na každém rozhraní mezi vzduchem a plastem mění světlo svou rychlost (pozorujeme jako index lomu světla) a díky tomu je malá část světla odražena (**reflexe**). Povrchový lesk je pozorován, když část (obvykle pár procent) dopadajícího světla je odražena zrcadlově (uhel dopadu je roven úhlu odrazu). Vysoce hladké materiály produkují jasný a ostrý odraz, zatímco mikroskopicky drsné materiály způsobují difuzi (rozptyl) odraženého světla.

Světlo může být také absorbováno (**absorbce**). Když materiál absorbuje jednu část světla (různě při různých vlnových délkách), zatímco zbývající část světla projde, výsledkem je **barva**. Absorbuje-li materiál všechno světlo, barva (materiál) je černá. Absorbce světla je popsána známým Lambert-Beerovým zákonem.

Díky tomu, že pigment je ve formě malých částíček rozptýlen v transparentní hmotě plastu, část světla může být rozptýlena (odraz na malých částíčkách). Zde mluvíme o **rozptylu** světla. Když pouze část světla je rozptýlena (zbytek projde skrz materiál) říkáme, že materiál je průsvitný. Je-li rozptyl světla tak velký, že žádné světlo neprojde, je materiál neprůsvitný. V obou případech barva materiálu závisí na druhu a množství absorbovaného světla. Není-li absorbce přítomna, rozptylující materiál vyhlídí bíle. Rozptyl je způsoben rozdílným indexem lomu pigmentu (**refrakce**) a okolního materiálu a množství rozptýleného světla závisí právě na tomto rozdílu. Jelikož rozdíl lomu světla pigmentu a plastu je velmi velký, pigmenty výborně rozptylují světlo. Dále množství rozptýleného světla závisí na velikosti částic. Rozptyl se zvyšuje s rostoucí velikostí částic, dokud je velikost částic přibližně stejně velká jako je vlnová délka světla. Potom se rozptyl s rostoucí velikostí částic zmenšuje.

Snadno detekovatelný rozdíl mezi dvěma izolovanými barvami, zvláště pak když je tento rozdíl malý, nazýváme **odstín**. Celkový počet odstínů přesahuje číslo 500. Většina lidí ale rozeznává čtyři základní tzv. absolutní barvy (žlutá, červená, zelená a modrá) a ostatní pozorované odstíny jsou pak směsí dvou základních barev s omezením, že nemáme odstín jako směs modré a žluté a dále nemáme odstín jako směs červené a zelené. Další informace získá čtenář v kapitole pojednávající o lidském oku a kolorimetrii.

Fyzikální podpora probíraného textu

Je-li suspenze dostatečně zředěna, je úhrnná intenzita rozptýleného světla dána prostě součtem intenzit světla rozptýleného jednotlivými částicemi. Intenzita světla rozptýleného určitou částicí přitom závisí na velikosti plochy, kterou tato částice vystavuje dopadajícím paprskům, a tím na čtverci efektivního poloměru částice (a^2). Teorii rozptylu světla poprvé vytvořil Rayleigh a to pro případ částic, jejichž rozměry jsou malé ve srovnání s vlnovou délkou použitého světla. Hustota světelného toku Φ_β světla rozptýleného pod úhlem β závisí na hustotě světla dopadajícího (Φ_0), na vzdálenosti od částice vyvolávající rozptyl (r) a na polarizovatelnosti dané částice (α). Pro nepolarizované světlo platí vztah:

$$R_{\beta} = \varphi_{\beta} \cdot r^2 / \varphi_0 = \pi^2 \cdot \alpha \cdot (1 + \cos^2 \beta) / (2 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \lambda^4)$$

kde R_{β} se nazývá Rayleighův poměr. Zvláštního upozornění zasluhuje skutečnost, že hustota světelného toku rozptýleného světla je nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky. Výsledkem je, že modré světlo je daleko více rozptylováno než červené.

V případech, kdy rozměry částic již nejsou ve srovnání s vlnovou délkou dopadajícího světla dostatečně malé, nabývá teorie rozptylu na složitosti, protože se musí vzít v úvahu i interference mezi světelnými vlnami rozptýlenými různými částmi téže částice, dále se pak musí přihlídnout nejen k velikosti částice, ale i jejímu tvaru.

Mírou úhrnného množství světelné energie, která se při průchodu paprsku suspenzí rozptýlí na všechny strany od tohoto paprsku, je **turbidita** τ . Je to veličina vystupující ve vztahu, který vyjadřuje, na jakou hodnotu φ se sníží hustota světelného toku dopadajícího světla (φ_0) při průchodu vrstvou suspenze o tloušťce x :

$$\varphi / \varphi_0 = e^{-\tau x}$$

Tento vztah má podobný tvar jako Lambert-Beerův zákon pro absorpci světla.

12.2 Anorganické pigmenty

Můžou být buď přírodní nebo syntetické. Obvykle jsou to oxidy a sulfidy kovů, sole olova, sloučeniny cadmia a rtuti, a uhlíkové černě.

Jako skupina jsou nerozpustné v obvyklých rozpouštědlech a plastických materiálech. Všeobecně předstihují organické pigmenty v tepelné a světelné stabilitě. S výjimkou olovnatých solí, chromových žlutí a molybdénových oranžů jsou stabilní ve všech plastech při jejich tepelném zpracování.

Specifická (měrná) váha anorganických pigmentů je asi 3.5 - 5 (specifická váha vody je při 20°C rovna 1). Naopak organické pigmenty mají všeobecně menší specifickou váhu.

Všeobecně se dá říci, že anorganické pigmenty se relativně snadno dispergují v plastech. Ve vysoké koncentraci poskytují dosti brilantní odstíny, i když se tato vlastnost nedá srovnat s organickými pigmenty. Mají velmi dobrou krycí schopnost, mají dobré rheologické vlastnosti, ale v porovnání s organickými pigmenty jsou dosti chudé na odstíny, mají menší barvicí sílu a často jsou kalných odstínů. Používají se jak pro neprůsvitná tak i průsvitná barvení plastů.

12.3 Organické pigmenty

Všechny organické pigmenty jsou syntetické a v podstatě se dá říci bezoidního charakteru. V porovnání s anorganickými pigmenty mají menší hustotu, větší povrch, jsou transparentnější, mají větší barvicí sílu (mají vyšší absorpční koeficienty), čistší v odstínech (jsou brilantní) a také dražší (cena se ale u uživatele musí porovnávat na množství pigmentu potřebného k dosažení žádoucího vybarvení). Některé z organických pigmentů jsou ale (v porovnání s anorganickými) méně světlostálé, méně stálé vůči chemikáliím, méně termostabilní a často

vybarvený materiál „krvácí“ v organických rozpouštědlech. Je ale jasné, že organičtí chemici překonali tyto špatné vlastnosti syntézou „větších molekul“ či syntézou pigmentů na bázi nových struktur (v současnosti se jedná např. o tzv. DPP pigmenty), takže uživatel má dnes k dispozici organické pigmenty v podstatě všech odstínů s vynikajícími vlastnostmi.

Následující tabulka 12-1 nám ve zkrácené formě ukazuje hlavní třídy pigmentů používaných pro barvení plastů a jejich základní vlastnosti.

Tabulka 12-1. Přehled organických pigmentů

Chemická třída	Odstín	Vlastnosti
Ftalocyaniny	modře zeleně	Prakticky nerozpustné, vynikající termostabilita, světlostálé, odolné vůči chemikáliím i rozpouštědlům, vysoké absorpční koeficienty, poměrně levné. Špatně se dispergují a proto uživatel často musí použít předdispergované finální formy nebo redukované formy (viz finální formy).
Kypové anthrachinonové	všechny odstíny	Kypové pigmenty jsou silné, transparentní, brilantní a světlostálé. Jsou náchylné k redukcii a im mají tendenci krvácet a migrovat. Tepelná stabilita žlutí a červení je nižší, čímž se nehodí pro plasty zpracovávané při 250-280°C. Termostabilita violetí a modří je uspokojivá.
Kypové thioidigoidní		Nízká termostabilita zamezuje jejich použití u plastů zpracovávaných za vysokých teplot. Mají tendenci krvácet a migrovat jako anthrachinony. Mají střední světlostabilitu takže je-li požadována vysoká světlostabilita, musí se použít vysoká koncentrace pigmentu.
Kypové perylenové a perynonové		Vynikající tepelná stabilita a dobrá světlostabilita je činí vhodnými pro barvení termoplastů typu nylon a polypropylen.
Azové	žlutě až červeně	Nejširší skupina. Monoazové pigmenty vykazují krvácivost a nízkou termostabilitu, což omezuje jejich použití u plastů. Polyazové naopak mají vysokou odolnost vůči chemikáliím a činí je vhodnými pro elastomerní a termosetové systémy. Nízké světlostability zamezují jejich použití pro dlouhodobé venkovní výrobky. Metalizované azopigmenty jsou obecně dobré, i když občas mají tendenci se demetalizovat, což tyto vlastnosti degraduje. Kondenzační azopigmenty mají lepší světlostálost, jakož termostability v porovnání s azopigmenty. Proto se používají u plastů zpracovávaných při středních teplotách. Pro zvýšení světlostability se používají ve vyšších koncentracích.

Dioxazinové	violetě	Malá třída, vynikajících světlostalostí s trochu nižší termostabilitou. Použití pro nízkomolekulární polyethyleny a akryláty.
Chinakridonové	oranže až violetě	Vlastnosti podobné ftalocyaninům. Bohužel trochu drahé. Pro částečnou rozpustnost v nylonu se nedoporučují pro barvení těchto plastů.
Isoindolinové	žlutě až červeně	Platí pro ně totéž co u chinakridonů.
Diketopyrolpyrolové	červeně	Nová třída pigmentů neobvyklých stálostí a velmi čistých odstínů. Komerčně zatím nepříliš používané pro jejich novost.

12.4 Finální formy pigmentů

V podstatě existují následující finální formy (komerční) pigmentů.

1. **Suchá barviva** (namletá na požadovanou velikost částic), kde se jedná o

- pigment jako chemický jedinec,
- pigmentovou směs.

2. **Upravená suchá barviva** - pigment jako chemický jedinec
- pigmentová směs

3. **Pigmentové disperze** - pryskyřičnaté disperze
- rozpuštědlové disperze
- vodné disperze
- plastifikované disperze nebo pasty

4. **Barvivové koncentráty** - pigmenty jako chemický jedinec a barviva
- pigmentové směsi
- zákaznické koncentráty

5. **Zákaznické obarvené formovací prášky (nebo v perlové formě)**

Základním krokem v použití pigmentů je jejich dispergace v médiu. Pro získání kvalitnějších disperzí se používá řada povrchových úprav pigmentových částic pomocí povrchově aktivních látek. Takto upravené pigmenty nazýváme **upravené** (angl. treated nebo flushed). Pojem povrchová úprava znamená přidání malého množství (obvykle 0.5-2%) povrchově aktivního materiálu. Termín flushed pigment spočívá také v tom, že jelikož při sušení dochází k aglomeraci částic (má za následek další velmi obtížné rozemílání pigmentu na požadovanou velikost částic), byl vyvinut způsob, kdy filtrační koláč (z výroby pigmentu) se rozemílá s organickým rozpuštědlem, vhodným pro příslušnou aplikaci, čímž se pigment převede vlastně z vodné suspenze do suspenze v organickém rozpuštědle. Vyhneme se tím sušení a aglomeraci.

V případě, že je přidáno větší množství látky (5-80%), tzv. inertního pigmentu mluvíme o **redukovaném pigmentu** (neplést s chemickou redukcí), kde inertní

pigment obvykle proporcionálně snižuje barvicí sílu redukovaného pigmentu jako finální formy. Jedním typem redukovaného pigmentu je **lak**, což následně způsobuje pojmový zmatek. Klasická definice laku, tak jak jsme si ji uvedli v úvodu této kapitoly je, že se jedná o vodorozpustná barviva vysrážená kovem za vzniku pigmentu. Jelikož ale často smísením pigmentu s inertním pigmentem vznikne směs svými vlastnostmi podobná laku, někteří výrobci tento pojem pak nesprávně používají pro označení takovýchto redukovaných pigmentů.

Pigmentové disperze jsou intimní směsi jemně dispergovaného pigmentu a vhodného nosiče. Nosič je obecně pryskyřice, např. nízkomolekulární polyethylen, vosky, ethylénové nebo vinylacetátové kolpolymery, atd.. Může to být také rozpouštědlo, včetně vody (při barvení polyuretanových pěn nebo pro barvení viskóзовého hedvábí). Pigmentové pasty a plastifikované disperze se používají hlavně ve vinylovém průmyslu. V případě problémů s disperzací se zákazníkům prodávají preddispergované koncentráty všech odstínů pro všechny aplikace, samozřejmě také dražší, ale s výhodou, že zákazník se nemusí tolik soustředit na výstupní kontrolu kvality obarvení. Nejdražší jsou pak obarvené formovací prášky, kde zákazník kupuje nejen pigment a doprovodné látky, ale i polymer.

12.5 Speciální efekty

Kaliva (způsobují zneprůhlednění materiálu) jsou látky, které rozptylují světlo nezávisle na vlnové délce a tím pádem takto zkalený materiál je bílý a neprůhledný (bílý pigment). Samozřejmě se také kombinují s barevnými pigmenty pro zvýšení neprůhlednosti obarveného materiálu. Jak jsme si již řekli, efektivnost rozptylu závisí na indexu lomu pigmentu. Následující tabulka 12-2 ukazuje jednak používaná kaliva a jejich index lomu, přičemž jsou seřazena podle rostoucí účinnosti.

Tabulka 12-2. Přehled používaných kaliv

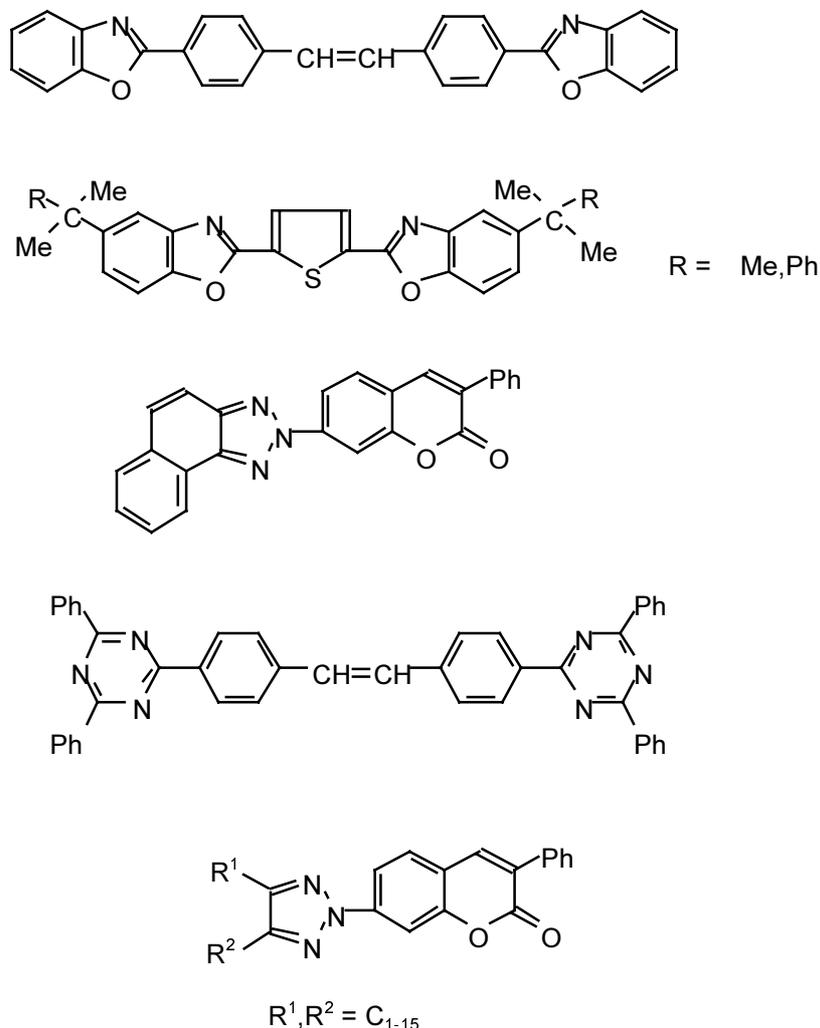
Kaliva seřazená podle rostoucí schopnosti zakalovat	index lomu
křída	1.45
uhličitan vápenatý	1.57
síran vápenatý	1.59
oxid zinečnatý	2.00
sulfid zinečnatý	2.37
oxid titaničitý	2.55
rutil (oxid titaničitý)	2.70

Nejpoužívanějším bílým pigmentem je TiO_2 . ZnO se také hodně používá, protože navíc je výborným UV filtrem, zabraňujícím žloutnutí bílých plastů. Tato jejich vlastnost zabrání ovšem možnost použití OZP pro zvýšení bělosti vybarveného materiálu.

Stran velikosti částic, nejlépe rozptylují světlo takové, jejichž velikost je přibližně poloviční vlnové délky dopadajícího světla. Z toho vyplývá optimální velikost částic 0.2 - 0.35 μm (tzv. optimální distribuce částic). Celkový stupeň odrazu samozřejmě závisí na počtu částic vztažených na 1 Kg plastu.

12.6 Opticky zjasňující prostředky

Přidávají se do plastů pro zvýšení jejich bělosti a jasů jejich barvy. V plastech se používají OZP, která jsou rozpustná v organických rozpouštědlech. Některá z těchto OZP jsou dostatečně termostabilní a můžou se proto použít v podstatě u všech typů termoplastů. Příklady těchto některých OZP ukazuje následující obrázek 12-1.



Obrázek 12-1. Některá OZP používaná v plastech

Účinnost OZP závisí jednak na vlastní látce (viz kap. pojednávající o OZP obecně) a kvalitě dispergace roztoku OZP v polymeru. Cílem je docílit molekulární dispergaci a nebo kompletní rozpuštění OZP v polymeru.

Koncentrace OZP, která by měla být v polymeru závisí jednak na chemické struktuře OZP, dále na stupni dispergace a také na vlastnostech aditiv či plastifikátorů použitých při formulaci plastu. Normální koncentrace OZP je 0.02 - 0.2%.

Jelikož OZP k tomu, aby "fungovalo", potřebuje UV světlo, velmi záleží na tom, zda-li jsou v polymeru přítomny UV stabilizátory (či filtry) a nebo u bílých polymerů, zda-li nebyl použit bílý pigment (ZnO), který absorbuje UV světlo.

12.7 Fluorescenční pigmenty (FP)

Fluorescenční pigment (obecně luminiscenční) nejenom odráží (reflexe) světlo určitých vlnových délek (jiné absorbuje), ale navíc světlo, které absorboval, zčásti (u některých se kvantový výtěžek luminiscence blíží jedné) emituje. Výsledkem je, že barvy (odstíny) se jeví výjimečně brilantními.

S několika málo výjimkami je termín fluorescenční pigment nesprávný, protože většina těchto látek není pravým pigmentem, ale tuhým roztokem fluorescenčního barviva v transparentní syntetické pryskyřici, kdy finálně velikost částic je v rozmezí od 2 do 5 μm .

Barviva používaná jako fluorescenční pigmenty jsou nejčastěji deriváty 4-aminonaftylimidu (žlutě) nebo rhodaminy (červeně-modře) a používají se nejen jako chemičtí jedinci, ale i ve směsích. Pro dosažení správného efektu, to jest maximální fluorescence, koncentrace fluorescenčního pigmentu musí být optimální. Neplatí totiž, že se stále rostoucí koncentrací FP roste intenzita fluorescence. Tento jev způsobuje tzv. reabsorpce emitovaného záření vlastním fluorescenčním pigmentem. Maximální koncentrace FP je okolo 5%.

Na rozdíl od normálních pigmentů (samozřejmě používaných), světlostabilita FP je pouze střední. V současnosti se na vývoji luminiscenčních pigmentů velmi světlostálých usilovně pracuje, protože budou patrně použity pro obnovitelné záznamy informací (viz. kapitola pojednávající o netextilních aplikacích barviv).

12.8 Kovové vločkové pigmenty

O těchto pigmentech pojednáme pouze krátce, protože se jedná o anorganické pigmenty. Jedná se buď o hliník, měď a nebo jejich slitin ve formě střípků a nebo tenkých vloček. Jejich přednost spočívá v tom, že částice totálně odráží světlo ze svého povrchu. Tímto pigmentem vybarvený plast má kovový vzhled.

Hliníkové pigmenty odráží viditelné spektrum včetně modré. Výsledkem je velmi brilantní modro-bílý lesk.

Pigmenty na bázi mědi (nazývané zlaté bronzy) jsou červené a srostoucím obsahem zinku se odstín posouvá více do žluta.

Je jasné, že tyto pigmenty musí mít všechny vlastnosti pigmentů, včetně termostability, což dříve byl hlavně problém u bronzů.

Abychom docílili toho nejlepšího odrazu světla, je potřeba částice (vločky) správně prostorově orientovat. Toho se docíluje při výrobě plastů různými způsoby a zde čtenáře odkazujeme na literaturu pojednávající o výrobě a barvení plastických hmot.

12.9 Perleťové pigmenty

Perleťové pigmenty způsobují perlový třpyt. Jedná se opět o částice ve formě tenkých destiček, které jsou uspořádány na sobě do vrstev. Tyto jsou transparentní a s vysokým indexem lomu. Na každém rozhraní dochází k reflexi a tím i interferenci jednotlivých světelných vln. Barva je tak vytvářena interferencí, takže sice není intenzivní, ale je velmi brilantní.

Nejznámější syntetické perleťové pigmenty jsou oxychlorid vizmutu nebo hydrogenarzenát či hydrogenfosfát olova.

Další informace získá čtenář v literatuře.

12.10 Vlastnosti pigmentu

Použití pigmentu závisí nejen od konstituce, ale také na jeho fyzikálních vlastnostech.

Postupně se budeme zabývat základními vlastnostmi pigmentů a jak tyto vlastnosti závisí na jejich struktuře. Sem patří vedle struktury elementární buňky také stérické uspořádání molekul v krystalu pigmentu (krystalová modifikace), dále specifický povrch, krystalinita, velikost a rozdělení velikosti částic, povrchové vlastnosti.

Co se týče velikosti **primárních částic**, z energetického hlediska platí, že čím menší jsou, tím se více uspořádávají do krystalových uskupení. Proto rozlišujeme primární částice, agregáty a aglomeráty.

Agregáty jsou primární částice pospojované svými plochami, takže povrch agregátu je menší než součet povrchů jednotlivých částic. Problém je to, že se při dispergaci v médiu nerozdělí zpět na primární částice.

Agglomeráty jsou útvary, kde částice jsou pospojovány svými rohy a hranami a výhoda je ta, že nejsou pevné a při dispergaci se rozdělí zpět na primární částice.

Z různých důvodů se částice, které jsou rozdispergovány v médiu, mohou zpátky pospojovat. Nejznámější uskupení jsou flokuláty (hlavně se tvoří v nízko viskozních médiích). Flokuláty uvnitř dutiny jsou vyplněny médiem, takže jsou mechanicky velmi labilní a snadno se zpátky dispergují (např. zamícháním).

12.10.1 Barevné vlastnosti

Zde se soustředíme na dvě vlastnosti a to barvicí sílu a krycí schopnost.

Barvicí síla pigmentu je definována jako stupeň na který barvicí pigment dá barvu standardnímu bílému pigmentu. Tento stupeň odpovídá barevnému výtěžku pigmentu. Výrobci udávají barvicí sílu svých pigmentů ve vlastních jednotkách. Někteří např. postupují tak, že umístí pigment do lithografického laku na určitou dobu a porovnávají s bílým standardem. Problém je ale v tom, že jak už jsme si řekli, barvicí schopnost závisí na stupni dispergace v barveném médiu, takže tyto informace obvykle nejsou relevantní, pokud výrobce neuvede barvicí sílu v materiálu, který chceme vybarvovat.

Tak jako tak, barvicí síla je samozřejmě dána absorpčními koeficienty pigmentu, kde lze nalézt přímo úměrný vztah mezi hodnotou absorpčního koeficientu (např. v maximu absorpce) pigmentu (naměřeno ve vhodném rozpouštědle) a jeho barvicí silou. Vztah mezi strukturou a absorpcí světla barvivem (pigmentem) je podán v příslušné kapitole.

S barvicí silou také blízce souvisí transparentnost pigmentu (nebo opačně jeho zakrývací schopnost). Anorganické pigmenty jakož většina organických pigmentů nejsou transparentní, takže materiál obarví a zneprůhlední (třeba částečně v závislosti na koncentraci pigmentu). Existuje ale řada organických pigmentů a pár anorganických, které jsou transparentní, takže lze docílit barevného transparentního vybarvení.

12.10.2 Tepelná stabilita

Tepelná stabilita pigmentu je definována jako jeho schopnost zůstat nezměněn v průběhu tepelného zpracování polymerů. Případné změny jsou výsledkem chemického rozkladu pigmentu, krystalovou změnou a nebo interakcí pigmentu s aditivem přítomným v polymeru. Tepelná stabilita v průběhu let nabyla na důležitosti, protože v počátcích výroby umělých hmot teploty nad 200°C byly vzácné, zatímco dnes teploty nad 300°C nejsou neobvyklé. Např. tvarování polypropylenu do vláken či filmů vyžaduje tavnou teplotu 300°C.

Stran vlastních polymerů a jejich možné interakce s pigmentem uvádíme, že např. kyselé vlastnosti má PVC, alkalické vlastnosti polyuretany, oxidativní polyestery a polystyreny, redukční polyamidy.

Jiný problém může nastat tehdy, když teplota zpracování polymeru je tak vysoká, že sice chemicky nerozloží pigment, ale způsobí jeho totální rozpuštění v plastu. To způsobí nejenom hypsochromní posun odstínu, ale navíc pigment krvácí z plastu během skladování a také ztratí resistenci vůči světlu.

U organických pigmentů, vzhledem k tomu, že existují ftalocyaniny, nejsou při teplotách okolo 300°C problémy u hlubokých odstínů. Violetě jsou také pokryty, určitý deficit byl v dostatečně termostabilních žlutých a červených. Zde je potřeba říci, že v současnosti přichází na trh DPP pigmenty, které jsou velmi termostabilní a pokrývají červenou oblast spektra.

12.10.3 Rheologické vlastnosti

Tokové vlastnosti polymerních tavenin jsou občas hluboce ovlivněny přítomností jistého pigmentu ve zpracovávané formulaci. Tato změna může mít obvykle dvě základní příčiny. Tou první příčinou může být katalytická dekompozice polymeru vlivem přítomného pigmentu v součinnosti s vysokou teplotou zpracování. Druhou příčinou mohou být interakce pigment - stabilizátor. Např. u polypropylénových filmů přídavek pigmentu může vyvolat fluktuace tloušťky filmu vlivem právě fluktuace rheologických vlastností, které jsou pravděpodobně vyvolány lokálními degradacemi polymeru a vznikem micro-heterogenit ve viskozitě taveniny. Např. je známo, že ftalocyaninové pigmenty mají tyto efekty u polyolefinů.

12.10.4 Morfologické efekty

Některé pigmenty, díky své schopnosti působit jako krystalizační zárodky, mohou ovlivnit morfologickou strukturu polymeru tvorbou malých krystalinit polymerů během ochlazování polymerů, které následuje po jejich tepelném formování. Opět ftalocyaniny mají tyto vlastnosti na polyolefiny a způsobují svraskání filmů či vláken.

12.10.5 Vliv pigmentů na mechanické vlastnosti

Pigmenty všeobecně nemají vliv na mechanické vlastnosti polymerů, které jsou ve velkých blocích. Vliv mají pouze na tenká vlákna a filmy. Díky tomu, že pigment tvoří agregáty a aglomeráty, stává se nejslabším bodem v polymerním kontinuu a může tak snížit pevnost v tahu. Mikro-dekompozice polymeru v okolí částice pigmentu a rovněž vznik krystalinit také sníží pevnostní charakteristiky polymeru.

12.10.6 Migrace

Migrace pigmentu nastává tehdy, je-li pigment zčásti rozpustný buď ve vlastním polymeru a nebo použitým plastifikátorem.

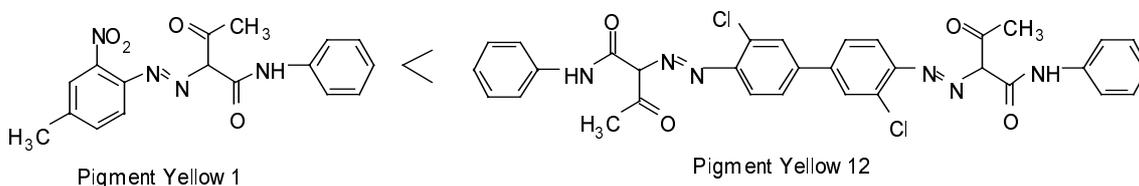
Migrace pigmentu je spojena se dvěma pojmy : **krvácením** (nebo-li difuzí pigmentu ze vnitřku polymerní hmoty směrem k povrchu a uvolněním pigmentu do rozpouštědla či do jiné polymerní vrstvy, kde hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient) a **vykvétáním** (opět difuze pigmentu na povrch polymeru, kde tzv. vykvétá, nebo-li se usazuje). Hnací síla u vykvétání je méně jasná, patrně se jedná o jev přesycení, kdy pigment při tepelném zpracování se rozpustí v tavenině polymeru (třeba zčásti) a při normální teplotě po ochlazení vytvoří v polymeru tzv. tuhý přesycený roztok. Výsledkem krvácení je špatná stálost vybarvených výrobků v rozpouštědle, výsledkem vykvétání je pak hlavně špatná stálost v otěru.

Migrace je způsobena tím, že fixační síly mezi polymerem a pigmentem jsou nízké. Ví se, že limitujícím faktorem migrace je rigidita a kompaktnost molekulární struktury polymeru. Polární skupiny mají tentýž efekt. Samozřejmě použití velkého množství plastifikátoru způsobí otevřenější molekulární strukturu polymeru a tím pádem větší možnost migrace částic pigmentu.

Z hlediska organického pigmentu se proto žádá, aby měl co nejvyšší teploty tání a aby byl co nejméně rozpustný. Odtud je zřetelně vidět výhoda ftalocyaninů oproti ostatním organickým pigmentům.

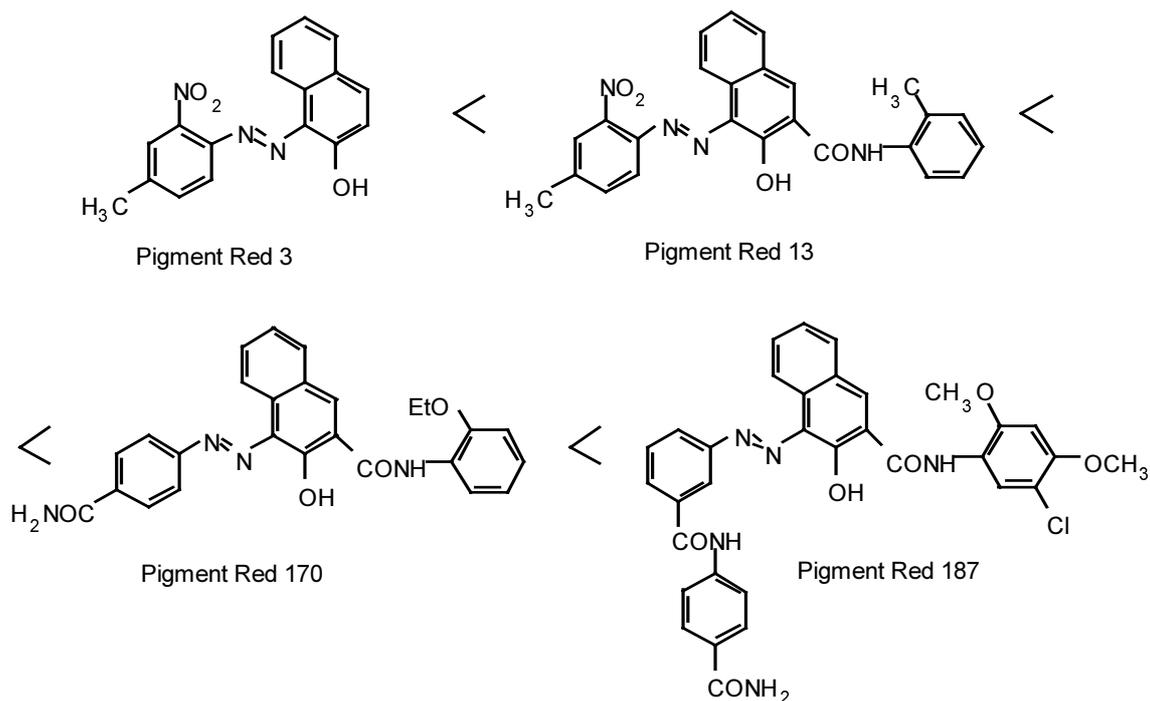
Migrační vlastnosti pigmentu lze zlepšit (čili potlačit) následovně.

1/ Zvětšením molekulární hmotnosti pigmentu (obrázek 12-2).



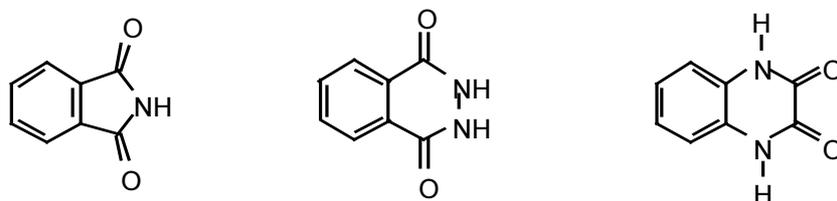
Obrázek 12-2. Zlepšení migrace zvětšením molekulové hmotnosti

2/ Vyloučením skupin zvětšujících rozpustnost, kde jako příklad si ukážeme řadu červení, u nichž stojí také za povšimnutí stoupající počet amidických skupin (obrázek 12-3).



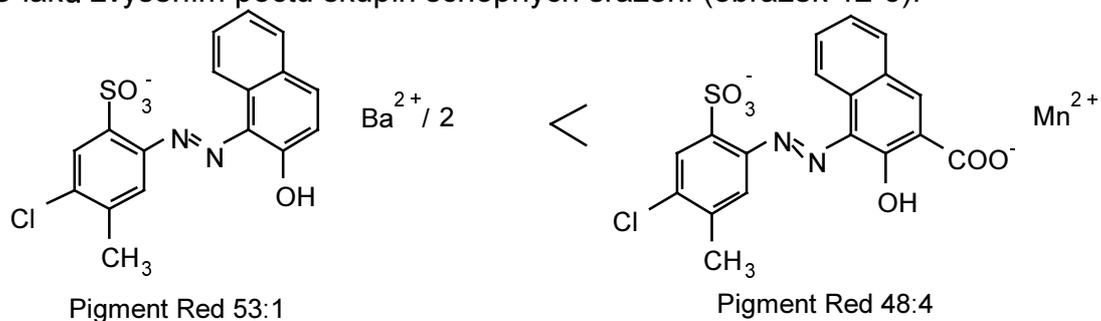
Obrázek 12-3. Zlepšení migrace zvětšením molekulové hmotnosti a vyšším počtem amidických skupin

3/ Tvorbou intramolekulárních H-můsteků, např. zavedením následujících struktur do molekuly pigmentu (obrázek 12-4).



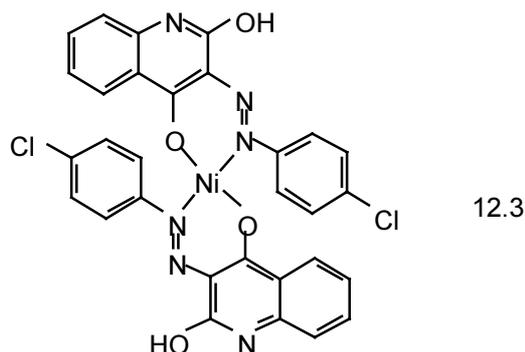
Obrázek 12-4. Zlepšení migrace zavedením do molekuly pigmentu struktur schopných tvorby H-vazeb

4/ U laků zvýšením počtu skupin schopných srážení (obrázek 12-5).



Obrázek 12-5. Zlepšení migrace u laků zavedením většího počtu skupin schopných srážení

5/ Komplexací kovem, kde jako příklad uvádíme následující pigmentovou zeleň (12.3).



Pigment Green 10

12.10.7 Světlostálost pigmentů

Po pravdě řečeno, vzdor masivnímu zkoumání, stále málo víme o vztahu mezi konstitucí pigmentu (barviva) a jeho světlostabilitou ve vybarveném systému. Primárně odolnost vůči světlu je dána konstitucí barviva. Je jasné, že nosné medium rovněž hraje velkou roli, protože molekuly pigmentu v excitovaném stavu mohou reagovat s molekulami média a to různě, podle druhu polymeru a nakonec i podle druhu dalších aditivních látek (např. mohou reagovat se změkčovadly).

Přesto existují jistá empirická pravidla o vztahu mezi konstitucí a světlostabilitou.

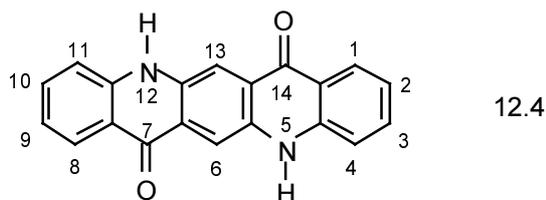
U **azopigmentů** platí (není to samozřejmě žádné dogma), že zavedením elektron-akceptorních skupin do diazoniové komponenty (NO_2 , CN, Halogen, atd.) a zavedením methoxy a methylskupiny do fenylového zbytku pasivní komponenty dojde ke zvýšení světlostability v porovnání s nesubstituovanými či jinak substituovanými barvivy. Rovněž platí, že poloha substituentů u diazoniové komponenty je důležitá, kdy světlostabilita se zvyšuje v řadě meta \rightarrow para \rightarrow ortho. To souvisí s možností tvorby intermolekulárních a ještě lépe intramolekulárních vodíkových můstků.

Rovněž bylo zjištěno, že zvýšení počtu -CONH- skupin má příznivý vliv na světlostabilitu. Samozřejmě, že tato skutečnost nemá žádnou spojitost s tím, že zvýšení počtu amidických skupin vede ke zlepšení migračních vlastností pigmentu (čili nemigruje). Důkazem je například to, že ačkoli žluté monoazopigmenty mají horší migrační vlastnosti než žluté diarylové pigmenty, jejich světlostabilita je lepší.

Zřetelné zvýšení světlostability nastává u barviv komplexovaných kovem (o,o'-dihydroxyazo sloučeniny, o,o'-dihydroxyazomethiny). Zde se toto zlepšení přičítá faktu, že komplexací kovem dojde ke vzniku kalných odstínů.

U srážených pigmentů (laků) závisí světlostabilita na použitém kovu. Nejlepší světlostability mají manganaté sole.

U **chinakridonových pigmentů** klesá světlostabilita se substitucí v pozicích 2,9 \rightarrow 3,10 \rightarrow 4,11 (12.4).



12.4

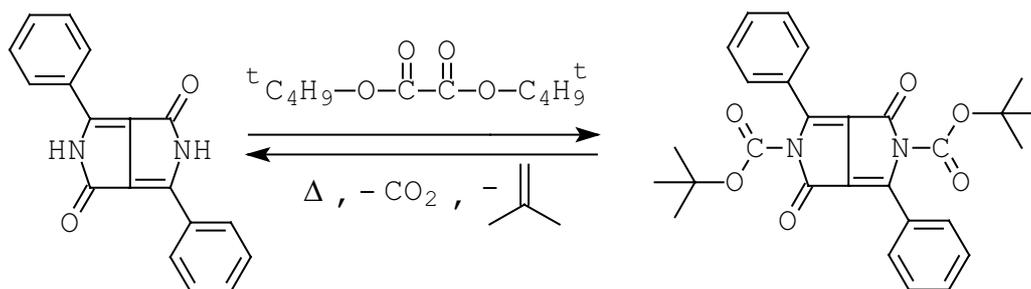
Opět příčinou je to, že substituenty v pozicích 4,11 jsou příliš blízko NH skupin a mají rušivý vliv na tvorbu H-můstků. Tato skutečnost je potvrzena tím, že 5,12 substituované chinakridony (např. N,N'-dimethyl) mají ještě horší světlostability (a navíc jsou rozpustné v ethanolu).

Co se týče syntézy pigmentů, syntézy polotovarů a jejich chemických a fyzikálních vlastnostech, detailně se o každé třídě čtenář dozví v příslušné kapitole pojednávající o dané (chemické) třídě barviv obecně (např. azopigmenty jsou v kapitole Azobarviva, kypové pigmenty v kapitole Karbonylová barviva, atd.).

12.11 Latentní pigmenty

Švýcarská firma Ciba rozvíjí (A. Iqbal) nový směr v oblasti pigmentů, který v mnoha případech může změnit tuto oblast barvářské chemie. Spočívá na poměrně jednoduché myšlence, že se převede nerozpustný pigment pomocí vhodné chemické skupiny na sloučeninu rozpustnou či velmi snadno dispergovatelnou (precursor, čili latentní pigment) v aplikačním mediu, kde se (in situ) teplem (při vytvrzování), fotochemicky či chemicky kvantitativně převede zpátky na původní pigment.

Příkladem je transformace červeného DPP pigmentu pomocí di-tert.butyl dikarbonátu v přítomnosti N,N-dialkylovaného aminu jako katalyzátoru na latentní formu, která zahřátím (termická eliminace) přejde zpátky na původní pigment, přičemž se současně uvolní CO₂ a isobutylene (obrázek 12-6).



Obrázek 12-6. Princip funkce latentního DPP pigmentu

Tímto způsobem se docílí velmi rovnoměrného vybarvení aplikační matrice částicemi pigmentu menšími než 20 nm. Na druhou stranu tím výrazně stoupá požadavek syntézy velmi světlostálých chromoforů, protože vlastnosti takto připravených (a aplikovaných) pigmentů se blíží vlastnostem jednotlivých izolovaných molekul.