

Organická barviva interkalovaná do montmorillonitu

Bc. Jan Blaha

Diplomová práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan BLAHA**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Organická barviva interkalovaná do montmorillonitu**

Zásady pro vypracování:

Rešerše a výběr organických molekul vhodných pro interkalaci do montmorillonitu

Příprava interkalovaných materiálů a základní charakterizace jejich struktury

Optické vlastnosti interkalovaných materiálů

Tepelná stabilita interkalovaných materiálů



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Tao Wan, Yi Yuan and Wenqiong He, Preparation of a cationic azobenzene dye-montmorillonite intercalation compound and its photochemical behavior, Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, Volume 13, Issue 3, June 2006, Pages 281-286.

G.G. Aloisi, U. Costantino, L. Latterini, M. Nocchetti, G. Camino and A. Frache, Preparation and spectroscopic characterisation of intercalation products of clay and of clay-polypropylene composites with rhodamine B, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 67, Issues 5-6, Proceedings of the 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France, 6-9 June, 2005, May-June 2006, Pages 909-914.

Dudkina, MM; Tenkovtsev, AV; Pospiech, D; Jehnichen, D; Haussler, L; Leuteritz, A: Nanocomposites of NLO chromophore-modified layered silicates and polypropylene. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 43 (18): 2493-2502 SEP 15 2005

a další dle doporučení vedoucího DP

Vedoucí diplomové práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce:

11. listopadu 2006

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan




prof. Ing. Milan Mládek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou interkalace organických barviv krystalové violeti a nilské modři do montmorillonitu. Úvodní teoretická část je zaměřena na objasnění základních pojmů. Praktická část pak navazuje na část teoretickou využitím poznatků pro přípravu interkalátů barviv. U interkalovaných barviv, která jsou připravená podle navrženého postupu, je pak provedena série zkoušek (RTG difrakce, luminiscence, TG, reflektance), která slouží k bližšímu popisu jejich struktury a vlastností.

Klíčová slova: Krystalová violet, nilská modř, montmorillonit, interkalace

ABSTRACT

Presented diploma thesis deals with intercalation of organic dyes - crystal violet and Nile blue – in montmorillonite. Introductory part covers basic theoretical framework and terms for intercalation. Experimental part uses theoretical knowledge for design of dye intercalates. An original procedure of preparation was developed. Synthesized materials were examined by XRD measurement, photoluminescence, reflectance in visible light region and thermogravimeter.

Keywords: Crystal violet, Nile blue, montmorillonite, intercalation

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. za důvěru při formulaci vědeckého úkolu, vedení a další neocenitelnou pomoc při zpracování práce.

Rád bych poděkoval Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za pomoc při zpracování rentgenových měření.

V neposlední řadě děkuji Ing. Dušanu Novotnému, zástupci fy PragoLab s.r.o. za zapůjčení reflexní sondy k optickým měřením.

Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým, za morální podporu a trpělivost.

Jan Blaha

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 MONTMORILLONIT	10
1.1 MORFOLOGIE	11
1.2 KRYSTALICKÁ STRUKTURA	11
1.3 MEZIVRSTVÍ MMT	13
1.4 VYUŽITÍ MMT	13
2 INTERKALACE	14
2.1 ZPŮSOBY INTERKALACE JÍLŮ	14
2.2 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE	15
2.2.1 Iontová interkalace	15
2.2.2 Ion-dipólová interkalace	16
2.2.3 Interkalace pomocí rozpouštědel a roztoků	16
2.2.4 Interkalace pomocí organických kationů	16
2.2.5 Interkalace pomocí organických kapalin	17
2.2.6 Interkalace pomocí anorganických interkalantů	17
3 ORGANICKÁ BARVIVA	18
3.1 AZOBARVIVA	19
3.2 KATIONICKÁ BARVIVA	19
3.2.1 Krystalová violet'	20
3.2.2 Nilská modř	22
4 BARVIVA DO MONTMORILONITU?	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	27
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
6.1 PŘÍPRAVA INTERKALÁTŮ	28
6.1.1 Výchozí suroviny	28
6.1.2 Použité přístroje	28
6.1.3 Postup přípravy interkalátů	29
6.1.3.1 Příprava interkalátů Krystalové violeti	30
6.1.3.2 Příprava interkalátů Nilské modři	31
7 VÝSLEDKY A DISKUSE	32
7.1 STRUKTURA MATERIÁLŮ	32
7.1.1 Výsledky RTG difrakční analýzy výchozích materiálů	32
7.1.2 Výsledky a diskuse RTG difrakční analýzy interkalátů s krystalovou violetí	35
7.1.3 Výsledky RTG difrakční analýzy interkalátů s nilskou modří	37

7.2	OPTICKÉ VLASNOSTI PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ	39
7.2.1	Výsledky a diskuse měření luminiscence	39
7.2.2	Výsledky a diskuse měření reflektance.....	40
7.3	TG ANALÝZA.....	43
7.3.1	Výsledky a diskuse termogravimetrické analýzy.....	43
ZÁVĚR.....		48
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		49
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		52
SEZNAM OBRÁZKŮ		53
SEZNAM TABULEK.....		54

ÚVOD

V plastikářském průmyslu jsou barviva používána k vybarvování plastických hmot a materiálů téměř od počátku, kdy plasty našly svoje uplatnění v běžném životě a plastikářské výrobky začaly být posuzovány nejen z funkční stránky ale též i estetické.

Při barvení plastů se nejčastěji setkáváme s použitím rozpustných barviv, která jsou schopna barvit plastické materiály jako např. polyamidy, polyestery, akryláty, PVC, PET, polystyren. Tato barviva jsou přidávána do polymerní směsi v různých fázích přípravy polymeru ať už při míchání složek, či v místě extruze. Relativně vysoký bod tání a teplotní rezistence do určité oblasti teplot proto umožňuje barvivům vybarvovat plasty v jasných odstínech a barvách, při běžných zpracovatelských podmínkách.

Použití barviv sebou však nese jisté problémy při použití, jako je stálost odstínu při použití ve venkovních aplikacích, při styku s různými látkami či v agresivním prostředí, jejich nasazení se také omezuje ohledem na konečnou aplikaci výrobku. Jako řešení byly předkládány nové barevné sloučeniny, které vykazují lepší stálost a chemickou odolnost a také propracované postupy přípravy barvení a chemické interakce mezi plastem a barvivem.

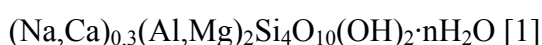
Jako další možnost se jeví použití barviv, která budou ať už fyzikálně či chemicky spjata s plnivem, která se do plastů přidávají, a tím se zachovají požadované barevné vlastnosti v daných aplikacích. V několika posledních letech je tato pozornost zaměřena na vrstevnatá plniva jílového typu jakými jsou např. bentonit, resp. jeho převažující minerální složka montmorillonit. A právě montmorillonit svou unikátní strukturou a vlastnostmi skýtá velké možnosti při přípravě interkalátů barviv s tímto jílovým minerálem, a tím získání požadovaných vlastností výsledných plastových výrobků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MONTMORILLONIT

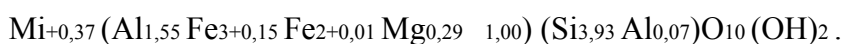
Montmorillonit (MMT) je jílový minerál patřící do skupiny smektitů. V čisté formě se však vyskytuje jen zřídka. V praxi je jeho zdrojem bentonit, což je jílová hornina s převládajícím obsahem smektitů a to převážně montmorillonitu. Nejčastěji se vyskytuje jako Ca^{2+} forma a Mg^{2+} forma. Méně častý je výskyt MMT jako Na^+ formy. Ve vodném prostředí montmorillonit expanduje vlivem mezivrstevní absorpce vody (12-ti násobné i vícenásobné zvětšení objemu).

Chemické složení MMT je reprezentováno následujícím krystalochemickým vzorcem:

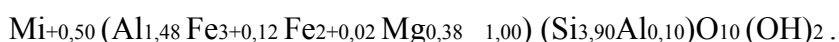


Proměnlivost v chemickém složení montmorillonitu vedla Grima a Kulbického (1961), stejně jako Schultze (1969) k rozdělení montmorillonitu na několik typu, někdy označených názvy lokalit. Mezi nejčastěji uváděné patří[1]:

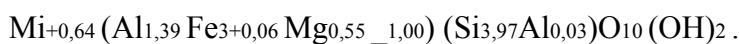
1. Typ Wyoming, s relativně nízkým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



2. Typ Chambers (někdy označovaný jako typ Cheto), se středním nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



3. Typ Otay, s vysokým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



4. Typ Fe-montmorillonitu s obsahem celkového Fe v oktaedrech, který přesahuje hodnotu 0,3.

1.1 Morfologie

Montmorillonit patří do třídy silikátu, podtřída fylosilikáty, skupina smektické jíly.

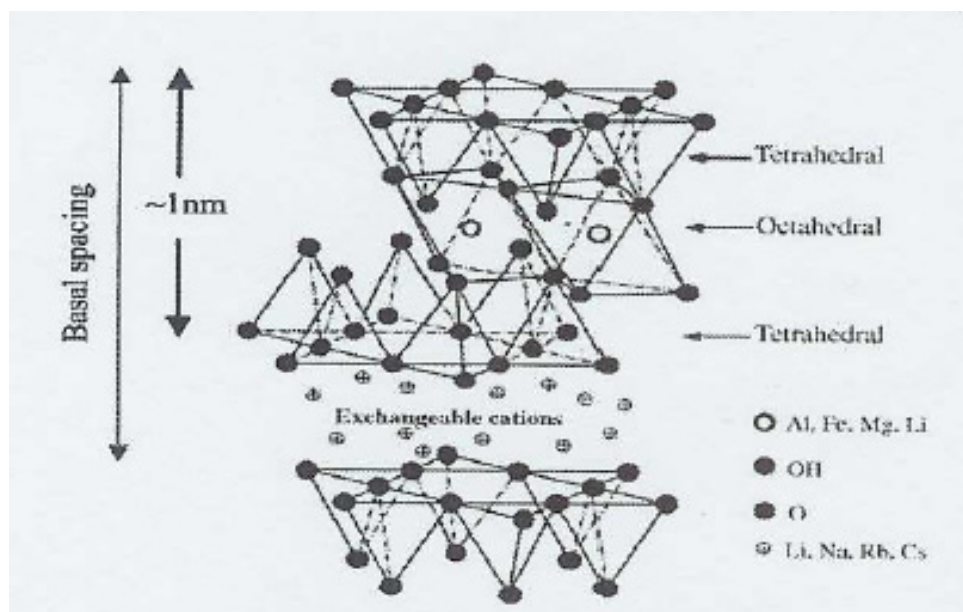
Fyzikální charakteristika

- Barva: bílá, šedá nebo růžová s nádechem žluté, zelené, modré.
- Lesk: matný.
- Transparentnost: krystaly jsou průsvitné a hmota neprůhledná.
- Krystalický systém: monoklinický.
- Růst krystalu: někdy velké individuální krystaly, obvykle se nachází v kompaktním stavu nebo jako vrstvená hmota.
- Tvrdost: je 1- 2 na Mohsově stupnici.
- Hustota: proměnná 2,3 - 3 g/cm³.
- Další charakteristiky: ve vodě krystaly několikrát expandují nad jejich původní objem.
- Místa výskytu: velká ložiska ve Francii, Itálii, USA a v dalších lokalitách po celém světě.

[2]

1.2 Krystalická struktura

Krystalografická struktura montmorillonitu je založena na pyrophylické struktuře (Obr. 1). Navržená struktura je idealizovaná a ve skutečnosti je mřížka deformovaná. Tato modelová struktura navržená Hoffmanem, Endellem a Wilmem se skládá ze dvou vzájemně pronikajících křemičitých tetraedrických sítí (čtyřstěňů), které se skládají do oktaedrických sítí (osmistěňů) hydroxidu hlinitého nebo křemičitého. [1] Může se také vyskytnout náhrada hlinitého kationu za hořečnatý. To dává vrstvené síti záporný charakter, který je vyrovnán hydratovanými jedno a dvojmocnými kationy nacházejícími se v prostoru mezi vrstvami. Tyto mezivrstvé kationy mohou být zaměněny za jiný kation. Pokud je tento kation větší, potom se může zvětšit také průměr mezivrstvy. Dochází pak snadněji k separaci vrstev, tj. exfoliaci. Tento proces se používá zejména s dlouhými alkylamoniovými řetězci kvartérních amoniových solí. [3] Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů (Obr. 1) mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů včetně montmorillonitu a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označených jako vrstvy:



Obr. 1 Idealizovaná struktura MMT, ukazující dva tetraedry spojující se do jednoho oktaedru. [4]

1) Vrstvy 1:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené atomy kyslíku v tetraedru vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíkatých atomů. V případě vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.

2) Vrstvy 2:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť společně dvě roviny atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou (obr 1). Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedru tudíž vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků. Substituce Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedru a Al^{3+} za Mg^{2+} v oktaedru způsobí zesílení negativních nábojů uvnitř vrstev montmorillonitu. Tyto negativní náboje jsou vyváženy kationty Ca^{2+} a Na^+ situovanými mezi těmito vrstvami. [1, 5]

1.3 Mezivrství MMT

Jak již bylo řečeno, v mezivrství smektitů mohou vystupovat, jak jednomocné (Na^+ , K^+), tak i dvojmocné (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationy. Se strukturou mezivrství souvisí uspořádání molekul vody, které vytváří hydratační obaly kationů. Lze tedy konstatovat, že uspořádání a množství molekul vody v mezivrství smektitů výrazně ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost, která se s větším počtem molekul vody výrazně zvyšuje. [1, 5]

1.4 Využití MMT

V chemickém průmyslu se montmorillonit používá jako nosič katalyzátorů, v ropném průmyslu například při výrobě benzínu či výrobě syntetického kaučuku. Významné místo zaujímá MMT také ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, kde lze využít jeho značný stupeň disperzity a hydrofilnost. Využívá se také jako lékotvorná látka a jako pomocná látka při výrobě léčiv. Velký význam má využití MMT při výrobě plastů, gumy, keramických materiálů. Montmorillonit se v omezené míře používá jako plnivo do polyuretanu a polyesterových vláken pro výrobu textilií a do močovinoformaldehydových pryskyřic. Polyamidové kompozity plněné povrchově upraveným MMT mají dobré mechanické vlastnosti i tepelnou odolnost. Příměs MMT k epoxidovým pryskyřicím zvyšuje jejich skladovací stabilitu. Byl také vyvinut postup výroby montmorillonitických jíelů s obsahem pyrolitického uhlíku nebo nitridu bóru, vhodných jako vyztužovací plnivo do plastů. Velmi jemně mletý MMT byl vyzkoušen jako plnivo do gumy pro výrobu automobilových pneumatik. Montmorillonit má příznivý vliv na viskozitu kaučuků a rychlost její vulkanizace [1-5]

2 INTERKALACE

Interkalací se rozumí modifikace struktury jílu, kdy se do mezivrstevního prostoru mezi dvě vrstvy jílu vsunou atomy, ionty, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky. Cílem je změna fyzikálních a chemických vlastností jílu a to:[6]

- rozšířit mezivrstevní prostor
- změnit interakce mezi vrstvami jílu
- zlepšit interakce mezi jílem a polymerní maticí
- modifikovat vlastnosti jílu s ohledem na další použití

2.1 Způsoby interkalace jílu

Modifikace jílu z hlediska interakce mezi jílem a modifikující látkou se dělí na fyzikální a chemické. S ohledem na cíle práce bude zaměřena pozornost na modifikace fyzikální a to iontovou a ion-dipólovou interakci.

Interkalace je většinou dosaženo pomocí interkalačních technik, které je založeno na použití interkalačních činidel. Z hlediska použitých interkalačních činidel dělíme interkalace na následující metody:

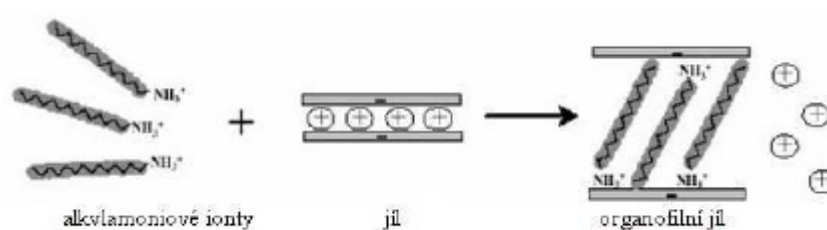
- Interkalace pomocí rozpouštědel a roztoků
- Interkalace pomocí organických kationů
- Interkalace pomocí organických kapalin
- Interkalace pomocí anorganických kationů

2.2 Fyzikální modifikace

2.2.1 Iontová interkalace

Tato metoda se zakládá na výměně mezivrstevních kationů plniva s kationy modifikující látky [7], jak ukazuje obrázek 2.

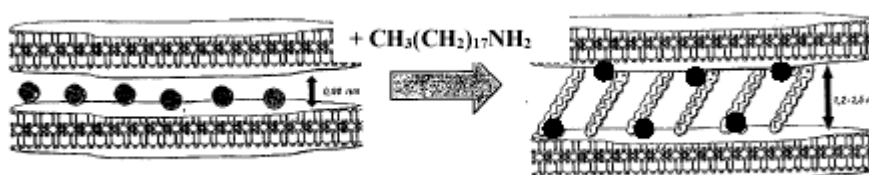
První proces, provedený za účelem úpravy jílu pro přípravu nanokompozitu, byla kationová výměna Na^+ iontů nacházejících se v mezivrstvách montmotillonitu za kvartérní amoniové soli. Metoda iontové interkalace je tedy založena na vlastnosti jílu sorbovat určité kationy a ponechat si je na výměnu. To znamená, že tyto kationy mohou být ve vodném roztoku vyměněny za jiné. Mezi nejobvyklejší interkalované kationy patří Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ a NH_4^+ [8]. Tato metoda se nejčastěji provádí ve vodném popř. alkoholovém prostředí.



Obr. 2 Proces kationové výměny mezi alkyl-amoniovými ionty a kationy umístěnými v mezivrstvi jílu [8]

2.2.2 Ion-dipólová interkalace

Ion-dipólová interkalace je založena na interakci mezi nabitým iontem a molekulou, která má dipólový moment a parciální lokalizovaný negativní náboj. Takovou molekulou je oktadecylamin, který se při interkalaci vsunuje mezi vrstvy plniva (Obr. 3)[9]. Entropicky řízené nahrazení těchto malých molekul je pak cestou k zavedení molekul polymeru mezi vrstvy minerálu. Na rozdíl od iontové interkalace je tato metoda prováděna za sucha, a ne ve vodném prostředí. Takto modifikovaný jííl ve svém mezivrství stále obsahuje své původní kationy.



Obr. 3 Interkalace oktadecylaminu s využitím ion-dipólové interakce

2.2.3 Interkalace pomocí rozpouštědel a roztoků

Při této interkalaci se používá roztoků glykolů nebo glycerolu. Základní rozměr prostoru mezi dvěma vrstvami montmorillonitu je 0,96 nm. Ve vlhkém prostředí se tento rozměr zvětší na 1,25 nm a při přidavku ethylenglykolu a. na 1,7 nm. [6]

2.2.4 Interkalace pomocí organických kationů

Využívá se reakce ve vodě, která je rychlejší než ve vodných roztocích organických kapalin, zvláště při vyšší teplotě (60 až 80°C). Rychlost reakce závisí na tlaku. Jíly ochotně reagují s málo mobilními organickými kationy a vážou je ve svém mezivrstevním prostoru. Kontrolovaná difúze organických kationů začíná na okrajích a s časem postupuje dále ke středu vrstvy.

2.2.5 Interkalace pomocí organických kapalin

Tato metoda je v podstatě vylepšenou metodou předešlé (interkalace pomocí organických kationů). Přídavek organosilanu nebo polární organické kapaliny má zlepšující efekt na disperzi částic jílu a jejich chování při různých aplikacích. Interkalanty pro tuto metodu musí být rozpustné ve vodě a musí mít funkční skupinu (např. hydroxylovou, karboxylovou, aminovou, amidovou, fosfátovou, sulfonovou, atd.) nebo aromatický kruh, které dodají komplexy kovových kationů na povrch vrstev jílu.[6]

2.2.6 Interkalace pomocí anorganických interkalantů

Během interkalace s anorganickými interkalanty se formuje pilířová struktura mezi vrstvičkami jílu. Kationy Al, Zr, Be, Cr, Fe, Ni, Nb, Ta, Ho a další se používají buď samostatně nebo ve směsích. Jíly interkalované touto metodou mají o mnoho lepší tepelnou stálost než systémy interkalované alkyl-amoniovými ionty. Po interkalaci se jíly kalcinují při teplotě asi 600 °C a jsou převážně používány při katalýze, nejdůležitější je jejich stabilita při vysokých teplotách. [6]

3 ORGANICKÁ BARVIVA

Barviva jsou organické sloučeniny, které mají schopnost absorbovat a přetvářet světelnou energii (energii elektronového záření) do viditelné, blízké ultrafialové a blízké infračervené oblasti spektra. Tuto schopnost si zachovávají i při nanesení na různé materiály. Tím, že pohlcují část světelných paprsků určité vlnové délky ve viditelné oblasti spektra, stávají se barevnými.

Využití různých látek k vybarvování rozličných předmětů, včetně vláken a tkanin, je známé již od dávných dob. Barviva získávaná z přírodních zdrojů však nebyla dostatečně stálá, jejich příprava byla také často finančně náročná. Bouřlivý vývoj textilního průmyslu v 18. století a přechod k průmyslové výrobě textilních výrobků prudce zvýšil poptávku po levných barvivech, schopných vybarvovat vlákna podstatně rychleji než dřívějším domácíým způsobem.

Výzkum látek obsažených v černouhelném dehtu přinesl objev benzenu, toluenu, naftalenu a dalších aromatických uhlovodíků. Studium jejich vlastností a zejména příprava jejich derivátů vedly k objevu obecné přípravy aromatických aminů. Vypracování technologických postupů výroby anilinu, toluidinů, naftylaminu, benzidinu a dalších aromatických aminů bylo východiskem pro přípravu prvních syntetických barviv.

V roce 1858 objevil R. Griess diazotační reakci, která zahájila éru syntézy azobarviv, nejpočetnější skupiny barviv s nejrůznějšími chemickými i aplikačními vlastnostmi. Všechna první syntetická barviva byla objevena v podstatě náhodou. Teorie o struktuře organických sloučenin, kterou vypracoval, položila základ organické chemie, včetně chemie organických barviv. Výsledkem výzkumných prací byla syntéza alizarinu (1863) a indiga (1870) a objevení barviv nových tříd – sirných, antrachinonových, polycyklických aj. V krátké době byly připraveny stovky syntetických barviv nejrůznějších odstínů, mnohé jasnějších, levnějších a s lepšími stálostmi, než měla dosavadní málo početná barviva přírodní. Do roku 1900 bylo syntetizováno 1230 individuálních barviv, která postupně zcela vyřadila z praxe barviva přírodní.

Hlavními spotřebiteli organických barviv jsou především průmysl textilní (barvení všech typů vláken), průmysl barev, laků a plastů, průmysl kožedělný, gumárenský, papírenský, polygrafický a další průmyslová odvětví. [10,11]

3.1 Azobarviva

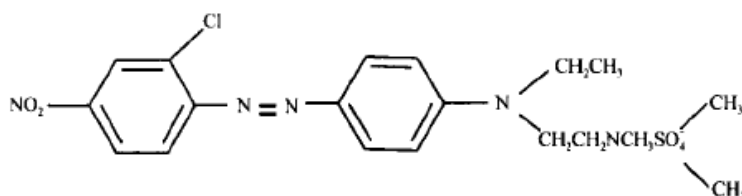
Azobarviva jsou nejpočetnější a nejdůležitější skupinou organických barviv, zahrnují všechny odstíny od žluté do černé. Tvoří téměř jednu třetinu veškeré výroby syntetických barviv, a co do počtu stojí na prvním místě vůbec. Například více než 50% barviv, které jsou zahrnuta v Colour Indexu [12], připadá na azobarviva.

Azobarviva vynikají nad ostatními typy barviv jednoduchostí aplikace a různorodostí vlastností a odstínů. Hlavními spotřebiteli azobarviv jsou všechna nejvýznamnější průmyslová odvětví, jako průmysl textilní, průmysl nátěrových hmot, plastů polygrafie a řada dalších odvětví. Azobarvivy je možno barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže a dalších.

Azobarviva se dělí na tři základní podskupiny dané chemickým charakterem molekuly barviva a to kyselá barviva, disperzní barviva a kationická barviva. S ohledem na cíle diplomové práce mají největší význam kationická barviva. [11]

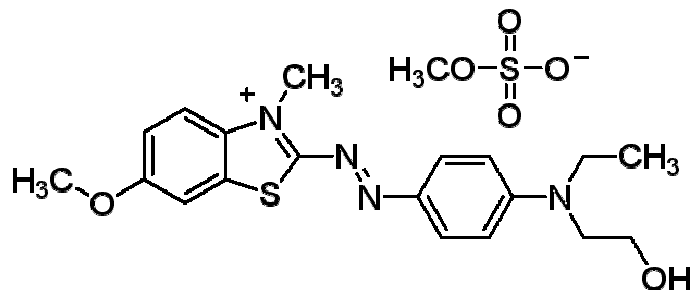
3.2 Kationická barviva

Disperzní barviva používaná pro barvení hydrofilních vláken, např. polyesteru, nevybarvují polyakrilonitrilová vlákna (PAN). PAN má kyselý charakter a barví se bazickými kationickými barvivy. Kationická barviva obsahují seskupení schopná tvorby kvarterních solí. Barviva tak získávají bazický charakter a rozpustnost. Např. barvivo C. I. Basic red (obr. 4) se připravuje ve formě podvojně soli s chloridem zinečnatým a vybarvuje PAN vlákno v hnědočerveném odstínu.



Obr. 4 molekulová struktura barviva C.I. Basic red 18[13]

Pro přípravu některých kationických barviv se používají heterocyklické aminy. Kvarterní atom dusíku je v těchto barvivech v heterocyklu, jako je tomu např. u následujícího barviva C. I. Basic Blue 41 (obr. 5).[14]

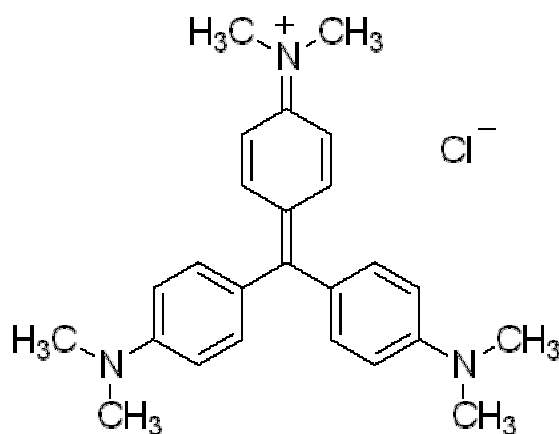


Obr. 5 molekulová struktura barviva C. I. Basic blue 41

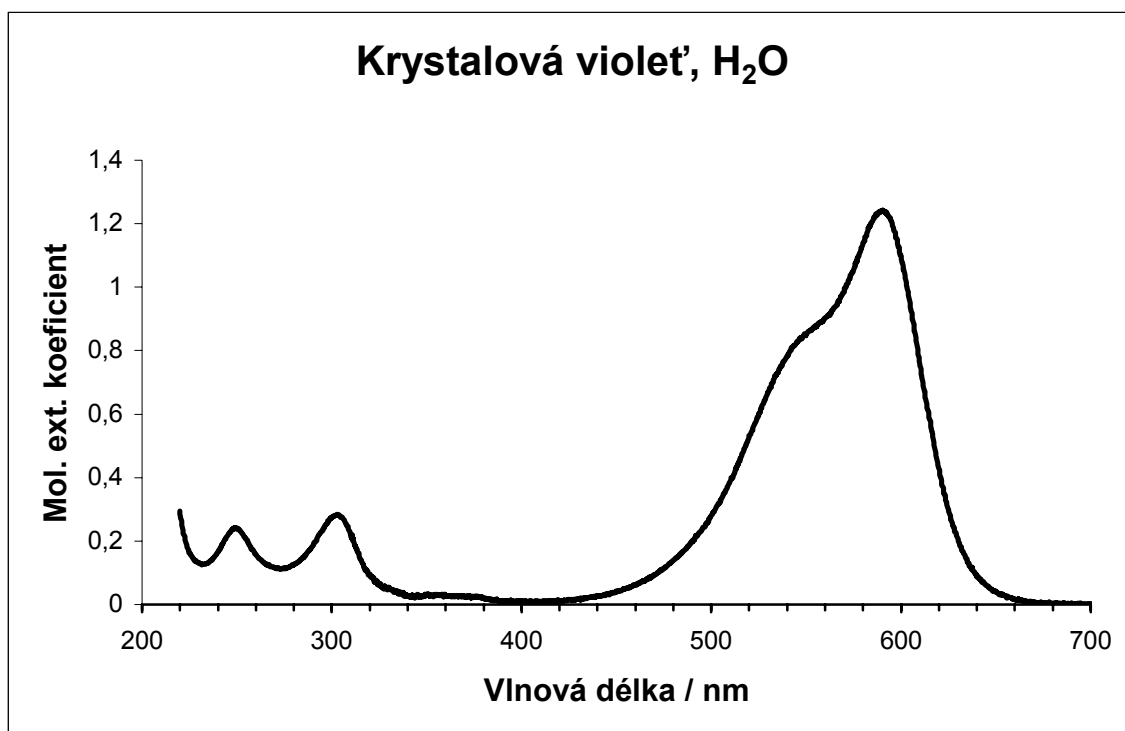
3.2.1 Krystalová violet'

Krystalová violet' (KV) je také známa jako „genciánová violet“ nebo genciánová krystalová violet'. Pro barviva této skupiny (Obr. 6) platí též označení methylové violeti, které poukazuje na jejich chemické složení. Krystalová violet', je používána v mnoha aplikacích jako např. pH indikátor (reakce ze žlutého zbarvení do fialového s přechodem na pH = 1,6). V lékařských kruzích je známa jako aktivní složka pro tzv. „Gram's Stain“, což je technika pro identifikaci bakterií, kterou v roce 1882 zavedl dánský bakteriolog Hans Christian Gram [15]. Krystalová violet' má také antibakteriální a antifungální vlastnosti.

Dále se KV používá pro barvení textilií jako jsou bavlna a hedvábí, kde poskytuje široké rozmezí odstínů fialových barev.[16]

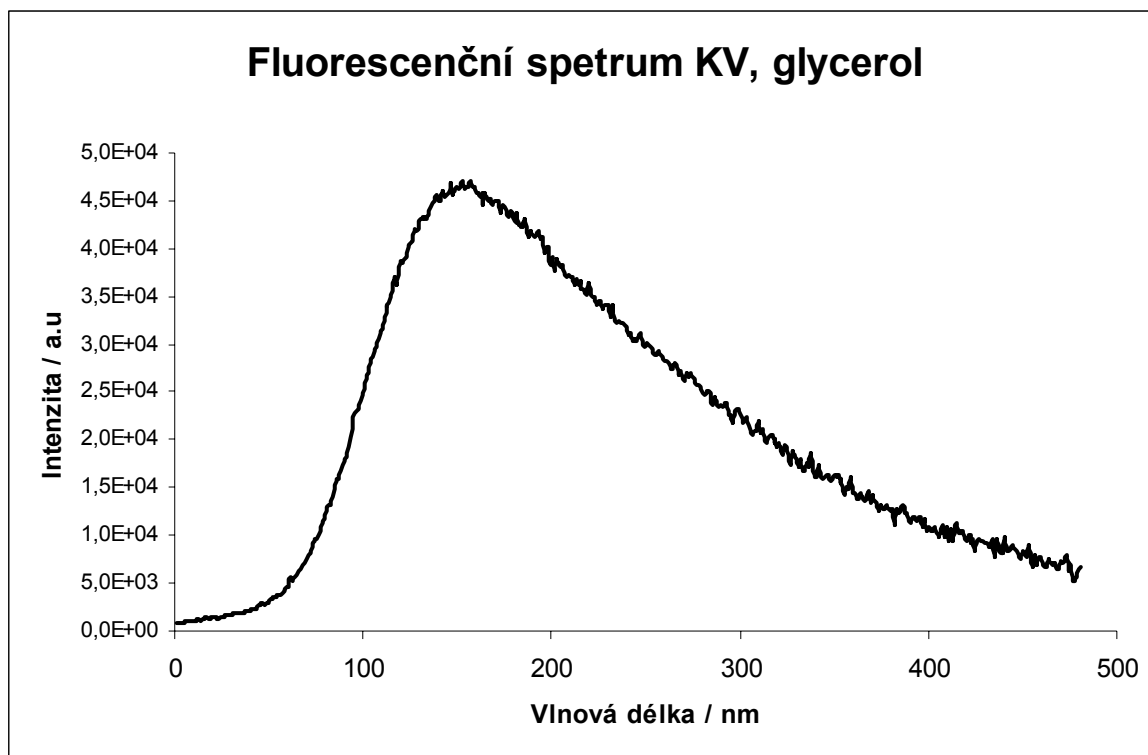


Obr. 6 Molekulová struktura krystalové violeti [14]



Obr. 7 UV – VIS absorpční spektrum krystalové violeti

Absorpční spektrum KV je v grafu na Obr. 7. Fluorescenční spektrum KV ve vodě nebylo udáno, neboť barvivo má malou emisi v nízkoviskozních rozpouštědlech. Fluorescence závisí na viskozitě rozpouštědla [17]. Jak ukazuje (Obr. 8) v prostředí glycerolu je fluorescence velmi dobře patrná. [18].

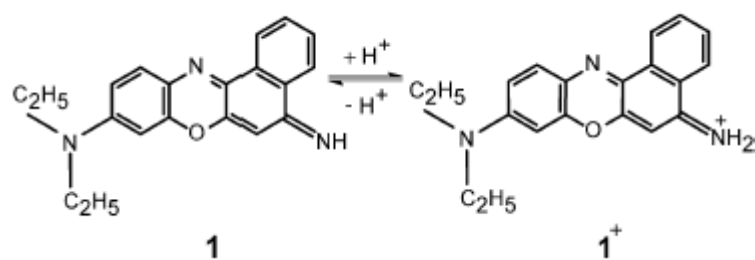


Obr. 8 Fluorescenční spektrum krystalové violeti (excitace při 550)[18,19]

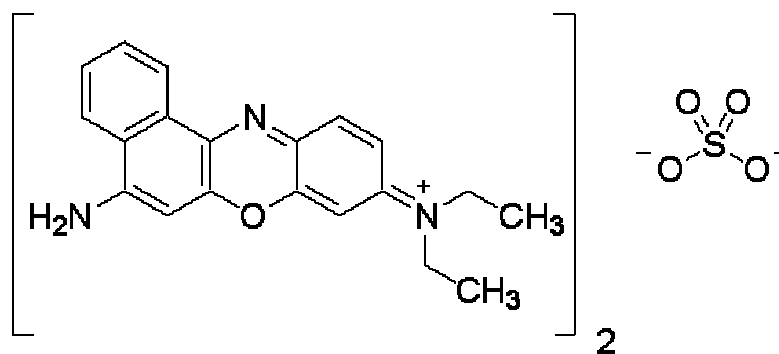
3.2.2 Nilská modř

Nilská modř (NB) je univerzální oxazinové barvivo uplatňující se v aplikacích analytické chemie, fotochemie, materiálového výzkumu a molekulární biologie. Tvoří tři formy, neutrální bázi, kationickou bázi a oxazonovou sloučeninu [20]. Proces protonizace a její vratné reakce byl studován v různých typech rozpouštědel za použití spektroskopických měření. Charakteristika $S_0 \rightarrow S_1$ přenosu a následná deaktivace kationu 1^+ v polárních rozpouštědlech, jsou známy z časově rozlišených spektroskopických měření (Obr. 9). [21]

Oxazinová barviva jsou důležitou skupinou chromoforických sloučenin, používaných jako biologické „značky“ stejně tak i fluorescenční standardy. Tato barviva se také používají jako tzv. „Laser dyes“ v laditelných laserech v rozmezí vlnových délek 600 – 900 nm [22]. Tyto molekuly mohou existovat, jako neutrální molekuly, monokationty, dikationty a dokonce trikationty – v závislosti na prostředí [23]. Typickým příkladem oxazinových barviv je Nilská modř (Obr. 10).

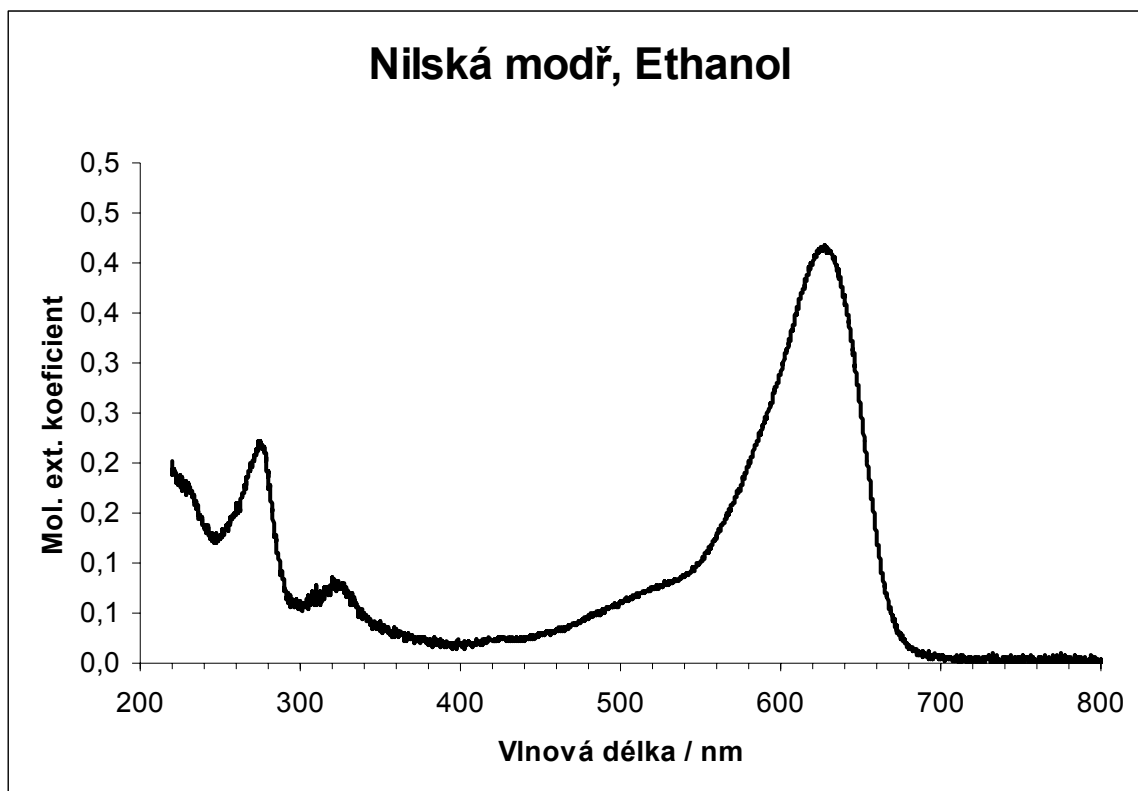


Obr. 9 Bazická a protonovaná forma NB [21]

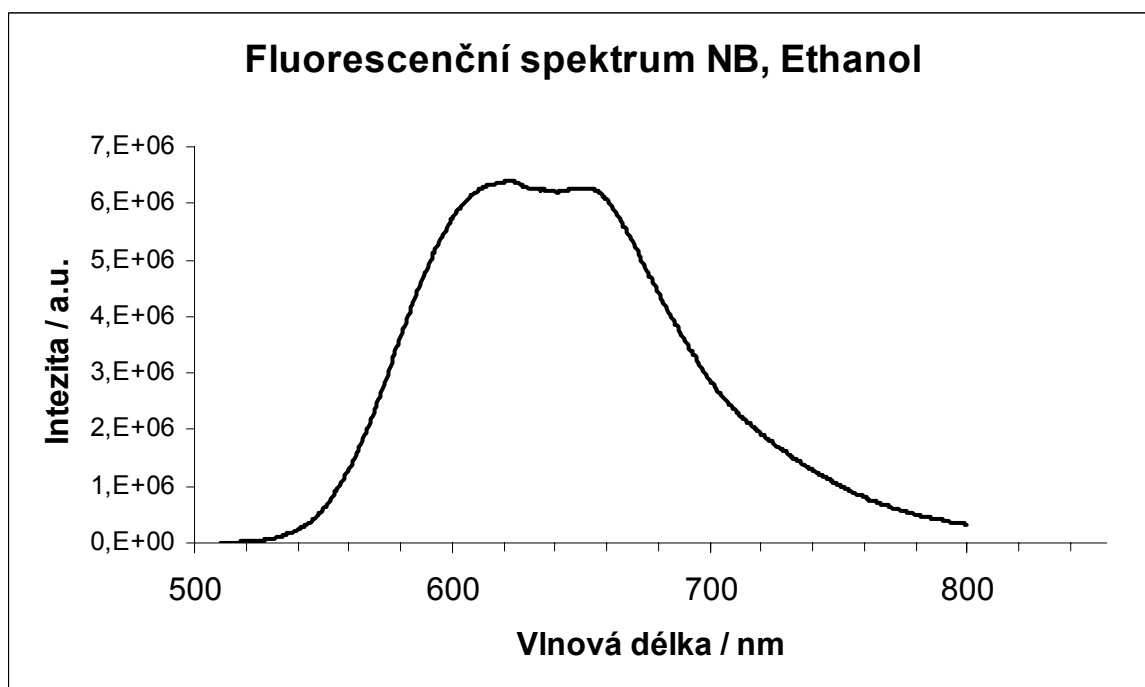


Obr. 10 Molekulová struktura Nilské modři - sulfát [14]

UV-VIS absorpční spektrum a fotoluminiscenční spektrum jsou na Obr. 11 a 12. Vlastnosti fotosensitivních barviv v různých aplikacích jsou intenzivně studována. Nilská modř, jako fluorescentní barvivo bylo použito například jako molekulární sonda k monitorování mikrostruktury organo-modifikovaného montmorillonitového jílu, interkalovaného nylonem 11.[24]



Obr. 11 UV – VIS absorpční spektrum nilské modři [19]



Obr. 12 Fluorescenční spektrum nilské modři (excitace při 500nm) [19]

4 BARVIVA DO MONTMORILONITU?

Vlastnosti a struktura vrstevnatého jílového minerálu montmorillonitu jsou známy již řadu let a také jeho použití pro přípravu tzv. nanokompozitů je velmi intenzivně studováno. Samotná modifikace tohoto plniva je dalším důležitým bodem výzkumu mnoha týmů [13, 18, 21, 25].

Spojení barviv a vrstevnatých plniv sebou nese řadu přínosů pro různé aplikace. Montmorillonit se tak stává nosičem pro látky, které jsou schopné interkalovat se mezi jeho vrstvy či pouze adsorbovat na povrch. Barviva pak mohou v této interakci zlepšit své fyzikální a chemické vlastnosti jako jsou stálost barevného odstínu, chemická stálost a tepelná odolnost.

Použití interkalátů barviv do MMT také vychází z vlastností barviv samotných. U barviv se přirozeně využívá jejich barevnosti a možnost vizualizace. Této vlastnosti se využívá pro přípravu tzv. Tracer agents, čili látek obsahujících indikátory, které lze po aktivaci světlem o určité vlnové délce vizualizovat díky jejich schopnosti luminiscence. Montmorillonit by v tomto případě mohl sloužit jako nosič a stabilizátor barviv. V případě dobré interkalace barviva mezi vrstvy MMT by mohlo dojít k získání luminiscence barviva, u kterého by za normálního stavu k luminiscenci nedošlo, nebo opačně. Takto upravený MMT by pak našel řadu aplikací při výrobě plastů, jako je např. výroba reflexních folií.

Další možné aplikace sebou přináší vrstevnatá struktura montmorillonitu, který je využíván pro přípravu nanokompozitů. Takové materiály se pak používají v nejrůznějších průmyslových odvětvích, jako jsou automobilový, letecký, kosmetický, aj. Konkrétní příklady použití interkalovaných barviv v jednotlivých aplikacích jsou předmětem výzkumu a vývoje.

V současné době se věnuje velká pozornost biodegradabilním polymerům používaným jako nosiče látek a léků tzv. „drug delivers“. Použitím barviv vykazujících luminiscenci lze sledovat a hodnotit jejich účinky což umožňuje zlepšit jejich nastavení v konkrétních aplikacích.

Další možností pro lékařské aplikace vyvstává z použití některých barviv (popř. jejich funkčních supin) přímo jako léčebných prostředků. Je známo, že krystalová violet má antibakteriální a antifungální účinky [14, 15, 16, 24, 26].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je:

- Rešerše a výběr organických molekul vhodných pro interkalaci MMT
- Příprava interkalovaných materiálů a základní charakterizace jejich struktury
- Charakterizace optických vlastností interkalovaných materiálů
- Charakterizace tepelné stability interkalovaných materiálů

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této práce byly připraveny interkaláty organických barviv do montmorillonitu. Pro interkalaci byla použita kationtová barviva a to krystalová violeť a nilská modř, jejichž chemická struktura odpovídala teoretickým požadavkům pro interkalaci.

6.1 Příprava interkalátů

Interkaláty MMT byly připraveny v roztoku ethanol-voda, ve kterém byla barviva bezzbytku rozpuštěna.

6.1.1 Výchozí suroviny

Pro Interkalaci byl použit bentonit Bentonite P140 slovenské firmy Envigeo a.s. Výměnná kapacita kationtů byla CEC = 75 mmol/100 g jílu.

Tab. 1 Vlastnosti bentonitu P140 udávané výrobcem

Název výrobku	Deklarované vlastnosti				
	Zbytek na síť > 0,015 mm	Sypná hustota	Vlhkost	pH	Obsah MMT
BENTONIT P 140	max. 5 %	450 kg/m ³	max. 12 %	9 až 11	min. 75 %

Interkalovanými barvivy byla krystalová violeť a nilská modř. Krystalová violeť firmy Lachema, Brno (závod Neratovice), CAS číslo 548-62-9. Molekulový vzorec $C_{25}H_{30}N_3Cl$, molární hmotnost 407,98. Udávaná čistota barviva okolo 90%.

Nilská modř je od rakouské firmy Loba-chemie, Wien (Austria), CAS číslo 3625-57-8. Molekulový vzorec $2 C_{20}H_{20}N_3O \cdot SO_4$, molární hmotnost 732.85. Čistota barviva okolo 80%.

6.1.2 Použité přístroje

Pro přípravu interkalátů (zlepšení disperze MMT v EtOH/H₂O prostředí a tím usnadnění interkalace) byl použit ultrazvuk: Lázeň ultrazvuková RK 106 bez víka.

Pro přípravu interkalátu vz. B a C byla použita centrifuga MLW – B54, firmy VE B Mlw Medizintechnik Leipzig . Otáčky byly nastaveny na 4000 ot/min.

Rentgenová difrakce byla provedena na přístroji Goniometr HZG4 (Freiberg Präzisionsmechanik-Německo). Difraktometr používá monochromatické Cu K α záření ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), měření bylo provedeno pro úhly od 2 do 14, 2 θ – na odraz a to při laboratorní teplotě.

Měření optických vlastností bylo provedeno

- Luminiscence na fluorimetru FSL 920, firmy Edinburgh Instruments.
- Reflektance byla měřena na přístroji AvaSpec 2048-2 od firmy Avantes

Termogravimetrická měření byla provedena na přístroji Setsys 1200 Evolution, firmy Setaram.

6.1.3 Postup přípravy interkalátů

Byl stanoven optimální postup přípravy interkalátů, který pak s menšími obměnami byl použit u všech připravovaných vzorků.

- 1) 2,50g Na-montmorillonitu bylo naváženo a mícháno v Erlenmayerově baňce ve směsi 100,00g H₂O a 47,36g Ethanolu (EtOH) při pokojové teplotě po dobu 1 hodiny.
- 2) Po uplynutí 1 hodiny byla celá směs vystavena působení ultrazvuku na dobu 20 minut.
- 3) Do této disperze bylo poté po kapkách přidáno požadované množství barviva (Tab.1-4), které bylo rozpuštěno v 31,57g Ethanolu.
- 4) Celá směs pak byla míchána při pokojové teplotě po dobu 24 hodin.
- 5) Po uplynutí stanovené doby byla směs odsávána přes filtrační papír o hustotě 80 g/cm³ za pomoci vodní vývěvy. Celá směs byla poté promývána do čirého filtrátu směsí EtOH/H₂O v poměru 1:2.
- 6) Následovalo volné sušení zbytku na filtračním papíru na při laboratorní teplotě.
- 7) Takto vysušený interkalát byl v třecí misce rozmělněn na jemný prášek.

6.1.3.1 Příprava interkalátů Krystalové violeti

S přihlédnutím k výměnné kapacitě iontů MMT (CEC = 75 mmol/100 g jílu) byla hmotnost barviva rozpuštěného v 31,57g EtOH stanovena výpočtem pro jednotlivé koncentrace. viz. (Tab. 1). Postup přípravy vzorků A, B, C odpovídal odst. 6.1.3 pro postup přípravy interkalátů. V (Tab. 2) jsou uvedeny navážky jednotlivých vzorků KV (A, B, C)

Tabulka 2 Navážky KV pro různé koncentrace roztoků

Označení vzorku	Množství barviva, rel. k CEC	Hmotnost na 100g MMT	Hmotnost na 2,5g MMT
-	[CEC]	[g]	[g]
A	0,5	15,299	0,382
B	1	30,599	0,765
C	1,5	45,898	1,147

Tabulka 3 Skutečné navážky MMT a KV

Označení vzorku	m KV	m MMT
-	[g]	[g]
A	0,382	2,501
B	0,766	2,502
C	1,147	2,500

Pro přípravu vzorku B a C interkalátu KV, však bylo pro špatnou schopnost interkalátu filtrovat se, použita centrifugace (4000 ot/min) po dobu 20minut s následnou filtrací přes vodní vývěvu

6.1.3.2 Příprava interkalátů Nílské modři

Postup přípravy interkalátů NB odpovídal postupu viz. odst. 6.1.3 s těmito navážkami barviva (Tab. 3). Tab. 4 pak udává navážky jednotlivých vzorků NB (D, E, F).

Tabulka 4 Navážky NB pro různé koncentrace roztoků

Označení vzorku	Množství barviva, rel. k CEC	Hmotnost na 100g MMT	Hmotnost na 2,5g MMT
-	[CEC]	[g]	[g]
D	0,5	13,741	0,172
E	1	27,482	0,344
F	1,5	41,223	0,525

Tabulka 5 Skutečné navážky MMT a NB

Označení vzorku	m NB	m MMT
-	[g]	[g]
D	0,172	2,501
E	0,344	2,501
F	0,526	2,504

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

Byly připraveny interkaláty barviv krystalické violeti a nilské modři do montmorillonitu. Pro charakterizaci jejich struktury bylo použito měření RTG difrakce. Dále bylo provedeno měření fluorescence, reflektance a tepelné stability daného interkalátu pomocí TG analýzy.

7.1 Struktura materiálů

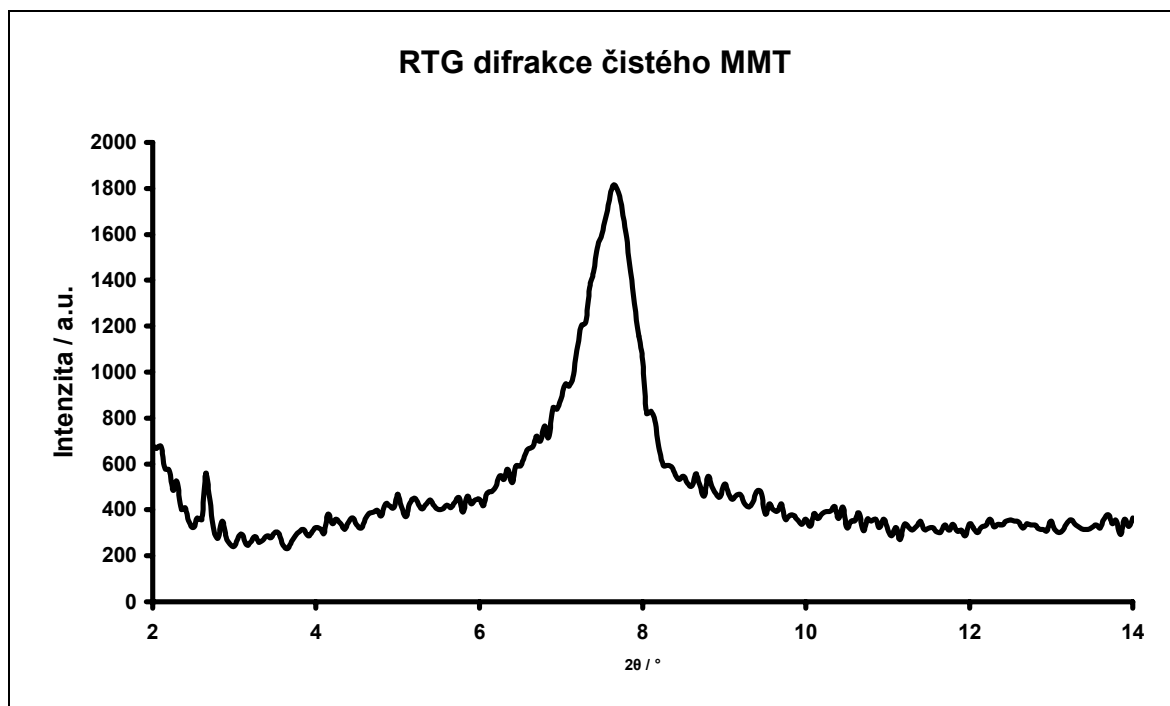
Struktura výchozích a připravených materiálů byla zkoumána metodou RTG difrakce na difraktometru HZG4 na odraz. Další odstavce se zabývají jednotlivými výsledky RTG měření a jejich diskusí.

7.1.1 Výsledky RTG difrakční analýzy výchozích materiálů

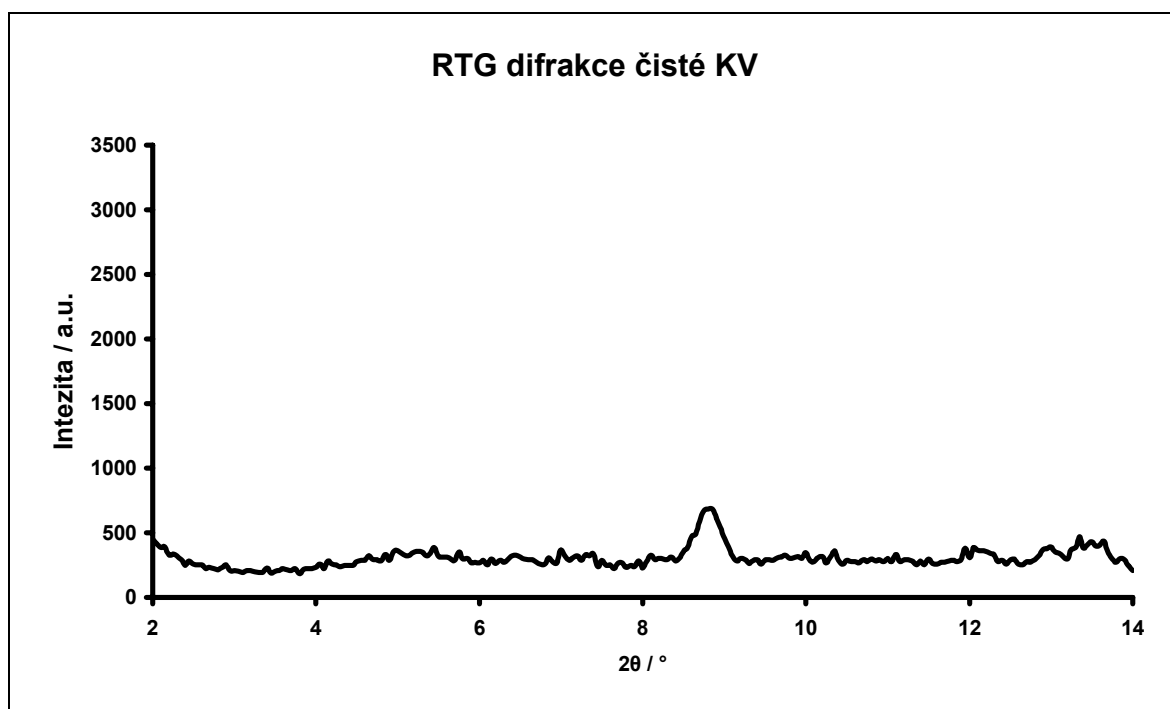
Nejprve byla změřena RTG difrakce výchozích látek a to bentonitu, krystalové violeti a nilské modři. Na Obr. 13 je RTG difrakční spektrum výchozího bentonitu. Poloha a dobře definovaný tvar jediného píku ve spektru svědčí pro prakticky výhradní složení krystalického podílu materiálu z montmorillonitu. Pro srovnání se standardem viz [27] a z místních měření [22].

Výchozí materiál byl ověřen jako vhodný zdroj montmorillonitu pro experimentální práci. Podíl nečistot v tomto průmyslově dodávaném přečištěném materiálu lze odhadnout jako velmi malý, podíl jiných krystalických materiálů je na základě výsledků analýzy RTG zanedbatelný.

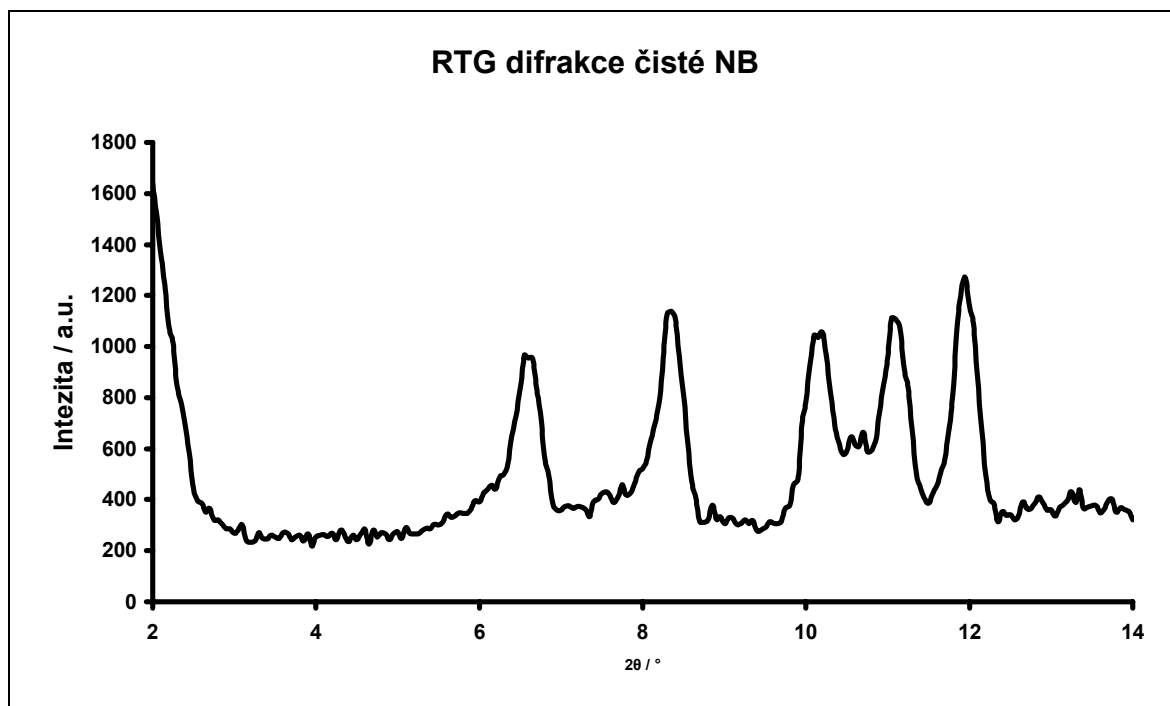
Na Obr. 14 je pak RTG difrakční spektrum krystalové violeti. Obr. 15 znázorňuje difrakční spektrum nilské modři.



Obr. 13 RTG difrakce čistého bentonitu



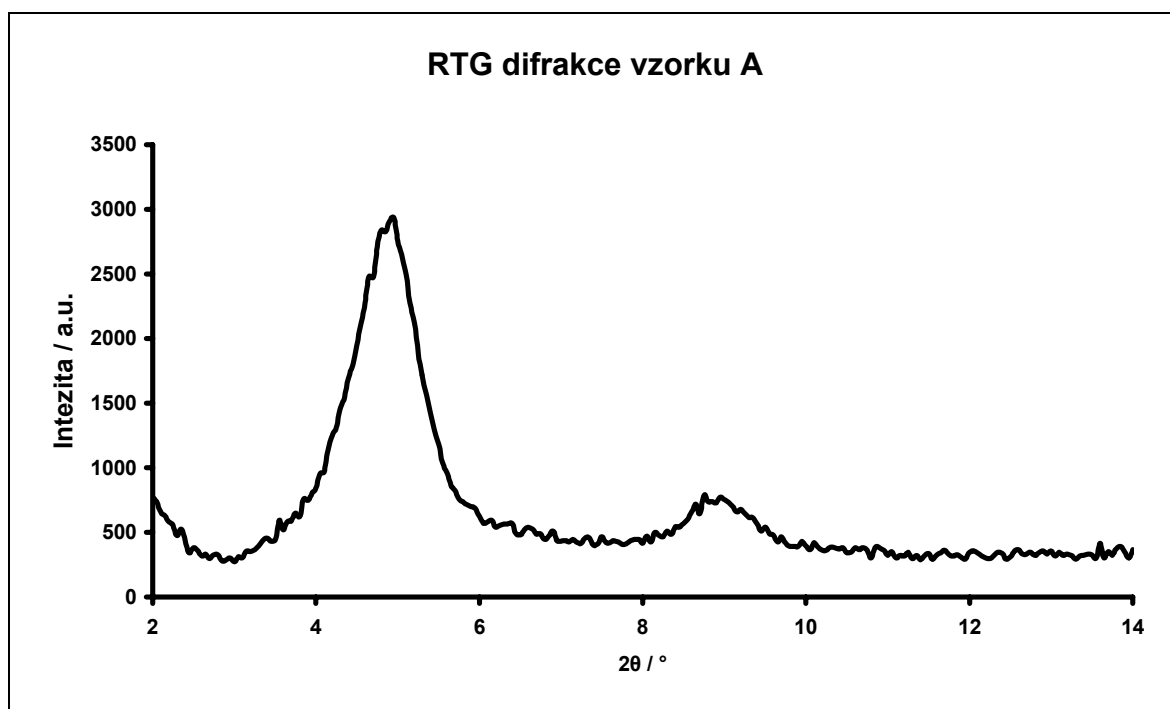
Obr. 14 RTG difrakce čistého KV



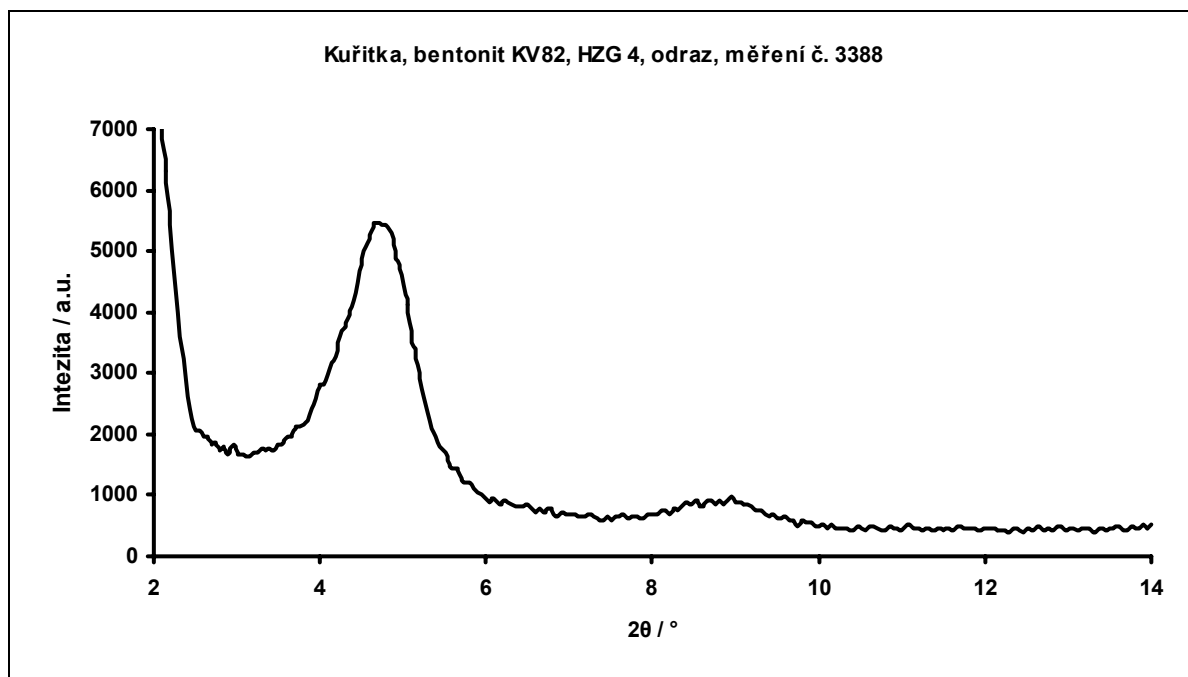
Obr. 15 RTG difrakce čisté nilské modři

7.1.2 Výsledky a diskuse RTG difrakční analýzy interkalátů s krystalovou violetí

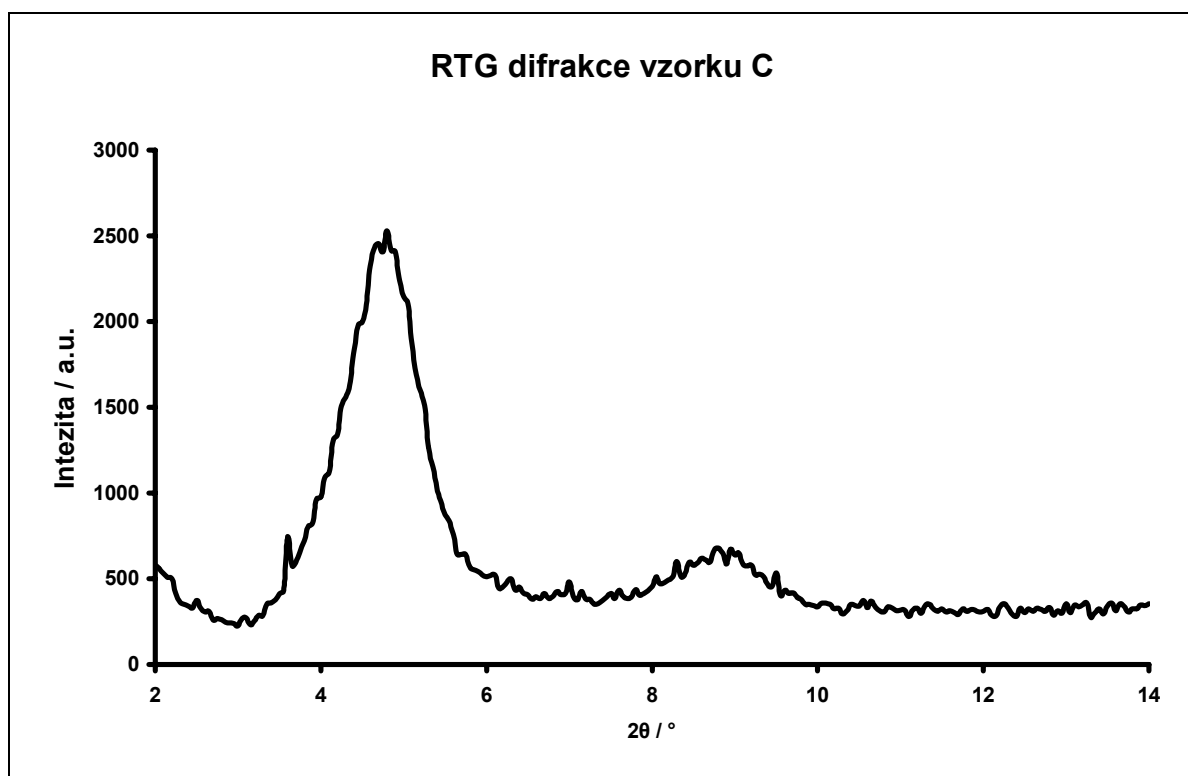
Byly připraveny vzorky krystalové violeti A, B a C, které odpovídají vypočteným navázkám (Tab. 1,2). U jednotlivých vzorků byla měřena rentgenová difrakce (Obr. 16, 17, 18). Výsledky pak byly porovnány s RTG měřeními výchozích látek bentonitu (Obr. 13) a krystalové violeti (Obr. 14).



Obr. 16 RTG difrakce vzorku Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek A



Obr. 17 RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek B



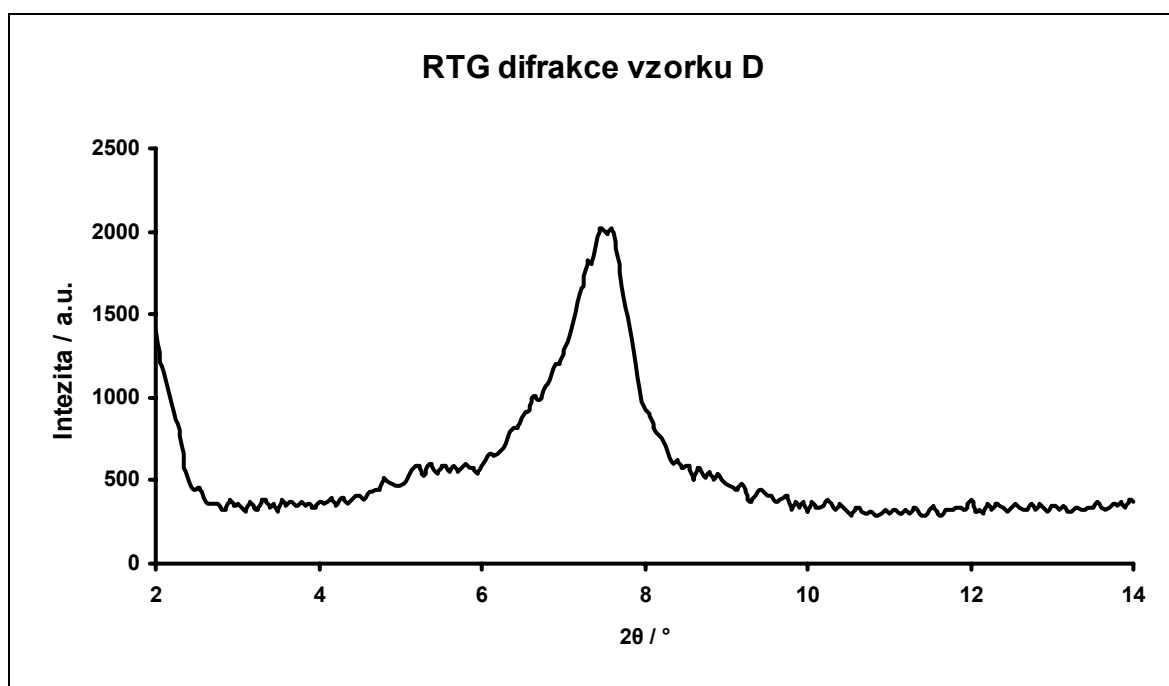
Obr. 18 RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek C

Jak je patrné z Obr.13 charakteristický pík odpovídající difrakčnímu obrazu montmorillonitu posunul svou maximální hodnotu z úhlu 7,65 (montmorillonit) na hodnotu 4,95 u vz.A (Obr 16), resp. 4,65 pro vzorek B (Obr. 17) a 4,8 pro vz.C (Obr.18), Tím lze potvrdit interkalaci čili změnu uspořádání MMT vrstev vlivem interkalace barviva mezi jeho vrstvy.

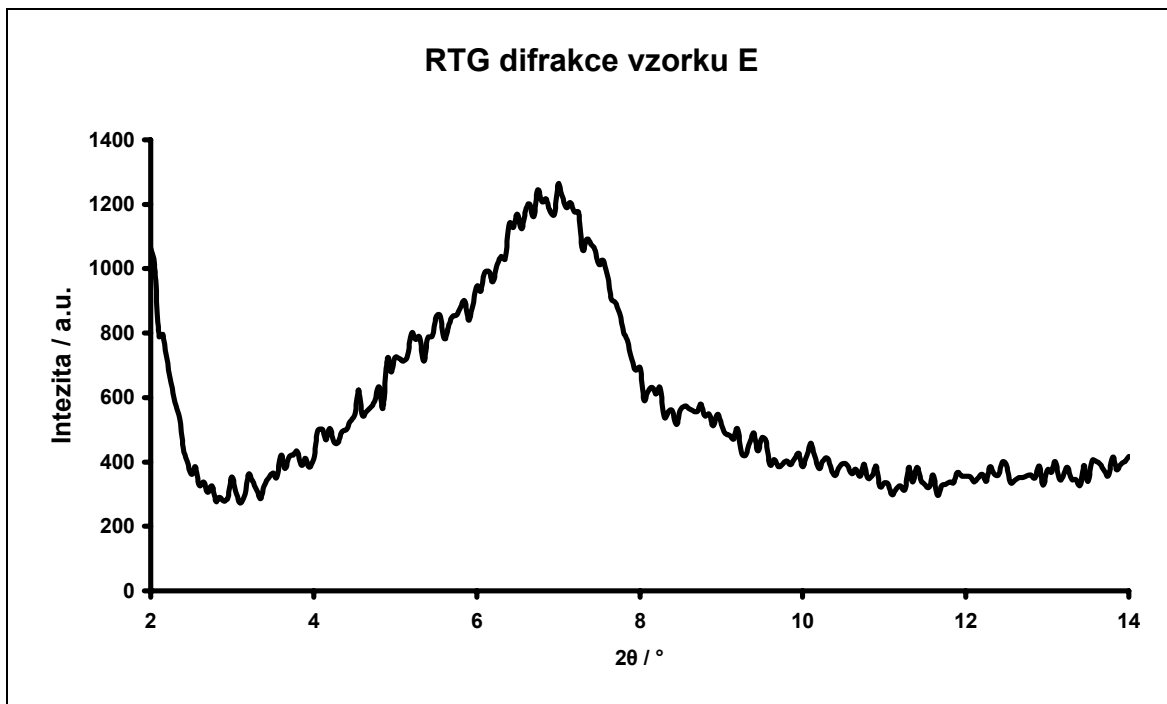
Další pík objevující se okolo úhlu 8,95 2θ odpovídá svou polohou i intenzitou difrakčnímu obrazu pro čistou krystalickou violeť, tento pík je patrný u všech tří interkalátů a je tak důkazem přítomnosti krystalové violeti adsorbované na povrchu montmorillonitu. Vzhledem k tomu, že tuto povrchově adsorbovanou krystalovou violeť nelze vymýt z materiálu použitým rozpouštědlem, je pravděpodobné, že povrchový adsorbát má uspořádání velmi podobné čistému barvivu, avšak nevyskytuje se ve rozpustné formě chloridu.

7.1.3 Výsledky RTG difrakční analýzy interkalátů s nilskou modří

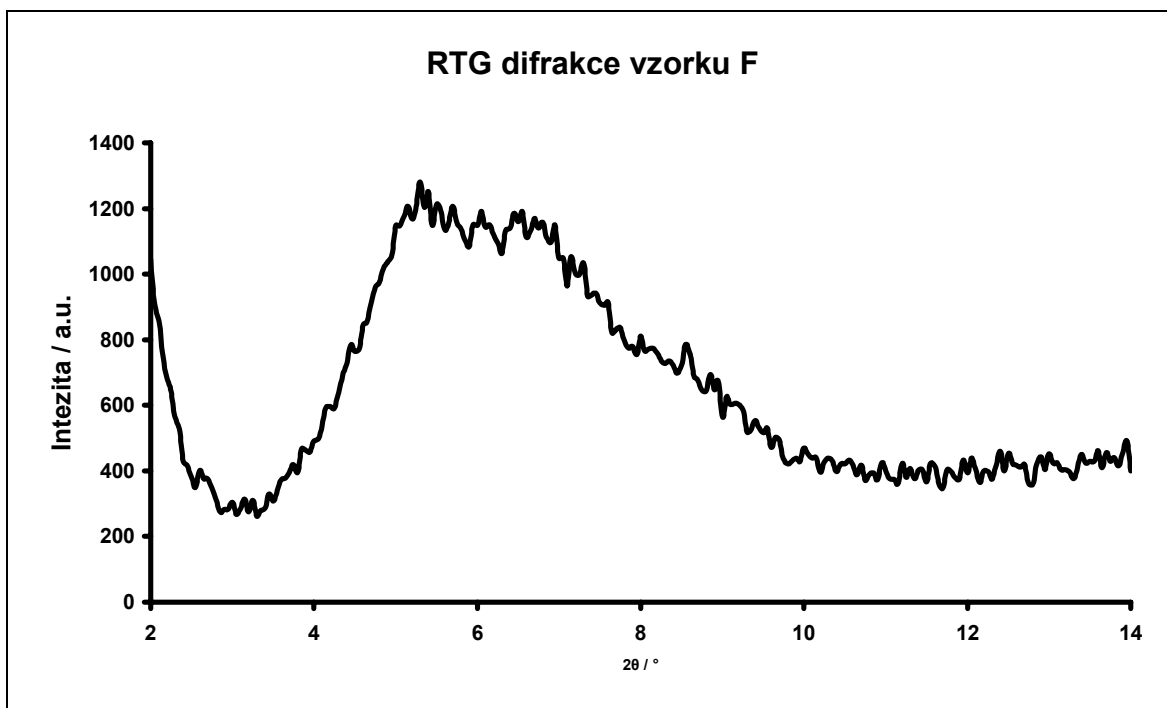
Byly připraveny interkaláty nilské modří D, E a F (Obr. 19, 20, 21) dle vypočtených navážek (Tab. 3, 4) tak, aby odpovídaly požadovaným koncentracím.



Obr. 19 RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek D



Obr. 20 RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek E



Obr. 21 RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek F

Z výsledků RTG difrakční analýzy je patrné, že interkalace proběhla ve větší míře jen u vzorku E a F. Vzorek D vykazuje jen malou přeměnu hlavního MMT píku (obr. 19), tak že je zřejmé, že nedošlo ke zvětšení mezivrstev a tím interkalaci montmorillonitu v takovém rozsahu jako u vzorku E a F. U vzorku D je však patrný náznak růstu píku mezi úhly $5 - 6 \cdot 2\theta$, což značí na začínající interkalaci NB do MMT.

U vzorku E a F (obr. 20,21) je patrná interkalace. Mezivrstev se rozšiřuje (což dokazuje posun vrcholu píku z hodnot okolo $7,5 (2\theta)$ na hodnoty $5 (2\theta)$). Pík, který se na tomto úhlu nachází, však nemá ideální tvar dobře vyvinutého montmorillonitového píku, jako je tomu na obr. 12, ale je roztažen více do šíře. Je pravděpodobné, se zde nachází jistý podíl nilské modři ve formě báze nebo oxazonu. Vzhledem k tomu že nilská modř je sulfát mohl zde vzniknout i síran vápenatý.

7.2 Optické vlastnosti připravených materiálů

Charakterizace optických vlastností interkalovaných materiálů byla provedena měřeními luminiscence a reflektance.

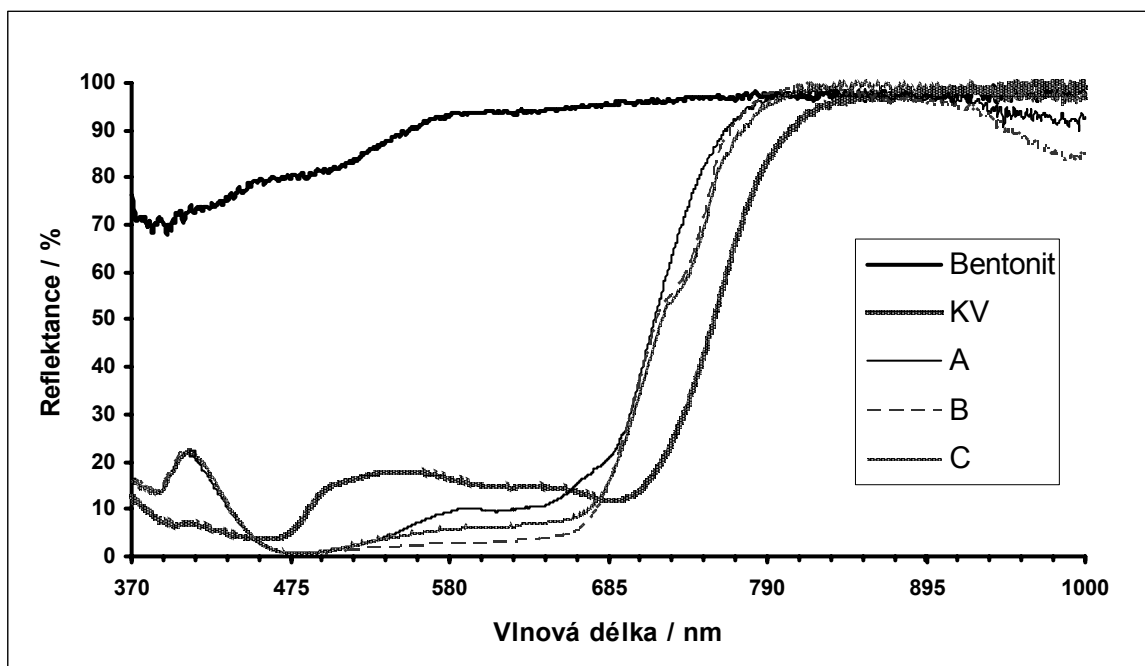
7.2.1 Výsledky a diskuse měření luminiscence

Byla měřena emisní spektra pro vzorky A až E, a také pro výchozí látky NB, KV a montmorillonit, excitována při vlnových délkách 410, 520 a 610 nm. Dále bylo provedeno měření excitačních spekter při emisní vlnové délce 620 nm.

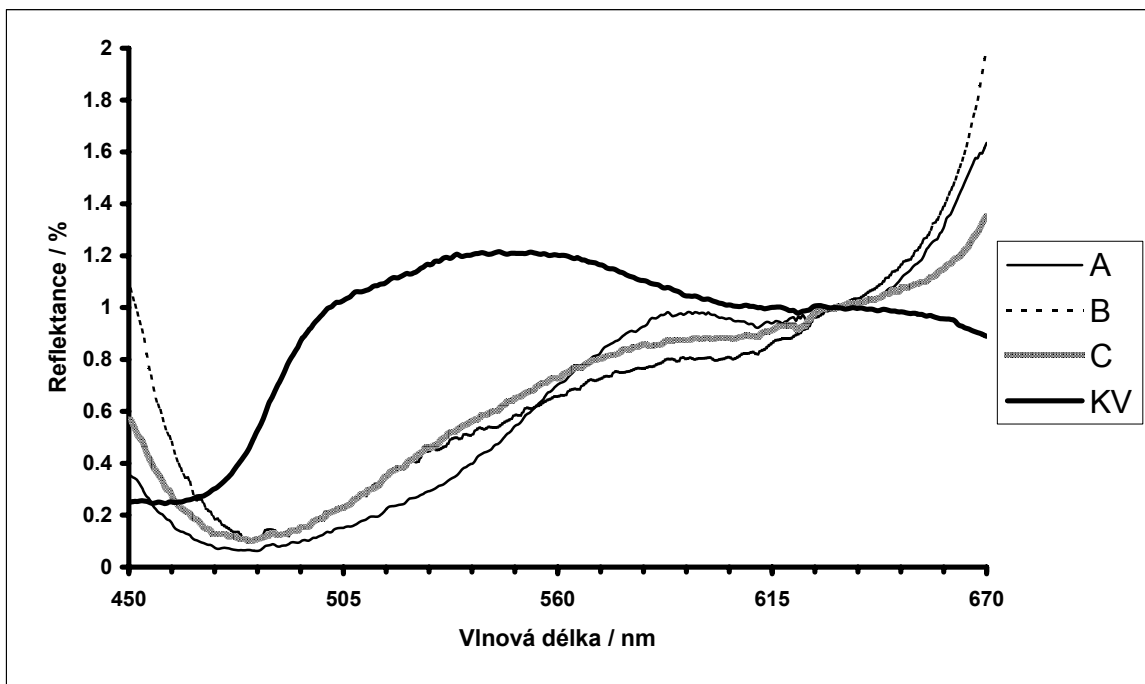
Emisní ani excitační spektra nevykazovala u žádného z měřených vzorků luminiscenci. Potvrdila se tak teorie, že luminiscence závisí na viskozitě rozpouštědla, resp. látky (prostředí), ve kterém se dané barvivo nachází, a také na koncentraci.

7.2.2 Výsledky a diskuse měření reflektance

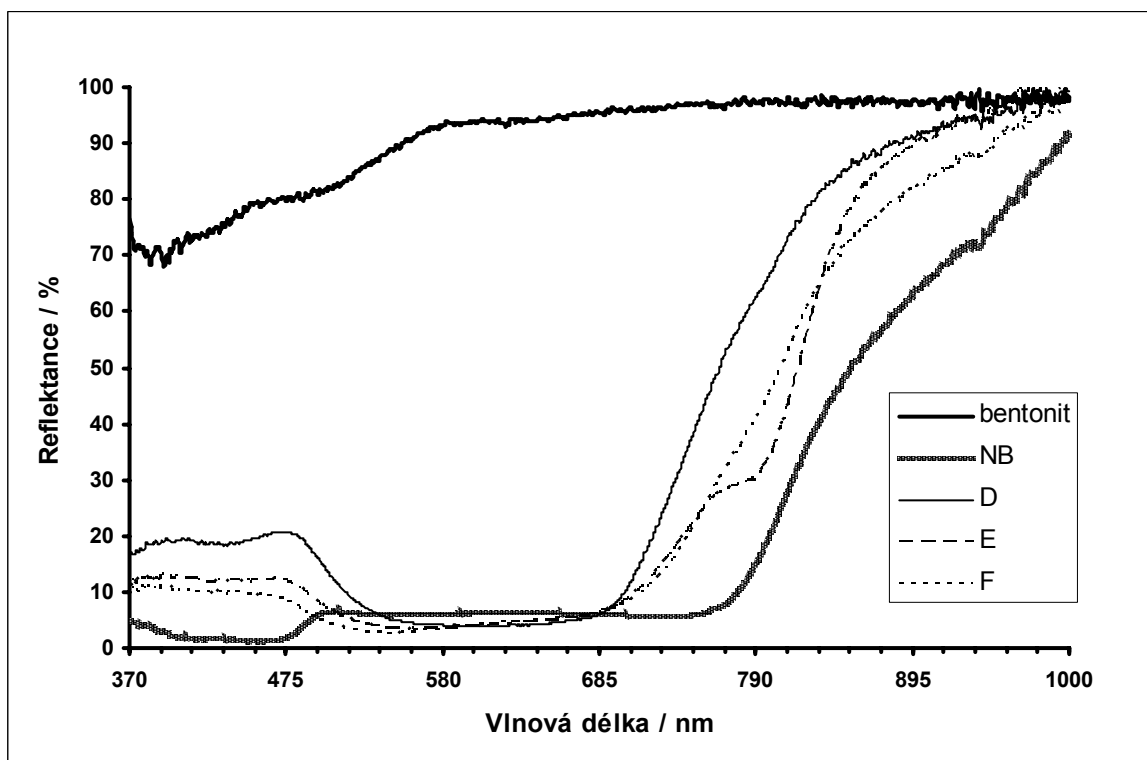
Reflektance byla měřena pro všechny interkaláty tedy A až F a taktéž pro výchozí látka-čistý bentonit, KV a NB jejichž spektra pak sloužila pro porovnání naměřených výsledků v rozsahu 370 až 1000nm. Bylo však velmi těžké porovnat měření reflektance pro jednotlivé vzorky, neboť vzorky vykazovaly různou reflektanci. I přesto lze z těchto měření vyvodit určité závěry.



Obr. 22 Měření reflektance vzorků: Bentonitu, KV, A, B, C



Obr. 23 Reflektance vzorků : Bentonitu, KV, A, B, C normalizováná pro pík 631nm



Obr. 24 Měření reflektance vzorků: Bentonitu, NB, D, E, F

Z Obr. 22 a 23 je patrné že reflektanční spektra připravených materiálů nejsou prostým součtem spekter výchozích materiálů, tzn. mezi hostem (organickým barvivem) a hostitelem MMT dochází k interakci.

Jak je patrné z Obr. 22, u vzorků A, B, C dochází k poklesu absorbance v oblasti okolo 400nm, naopak v oblasti 460 až 670nm dochází k nárustu absorpčních spekter vzorků A, B, C. Od hodnoty 670nm absorpce roste až do 90% reflektance (při 810nm).

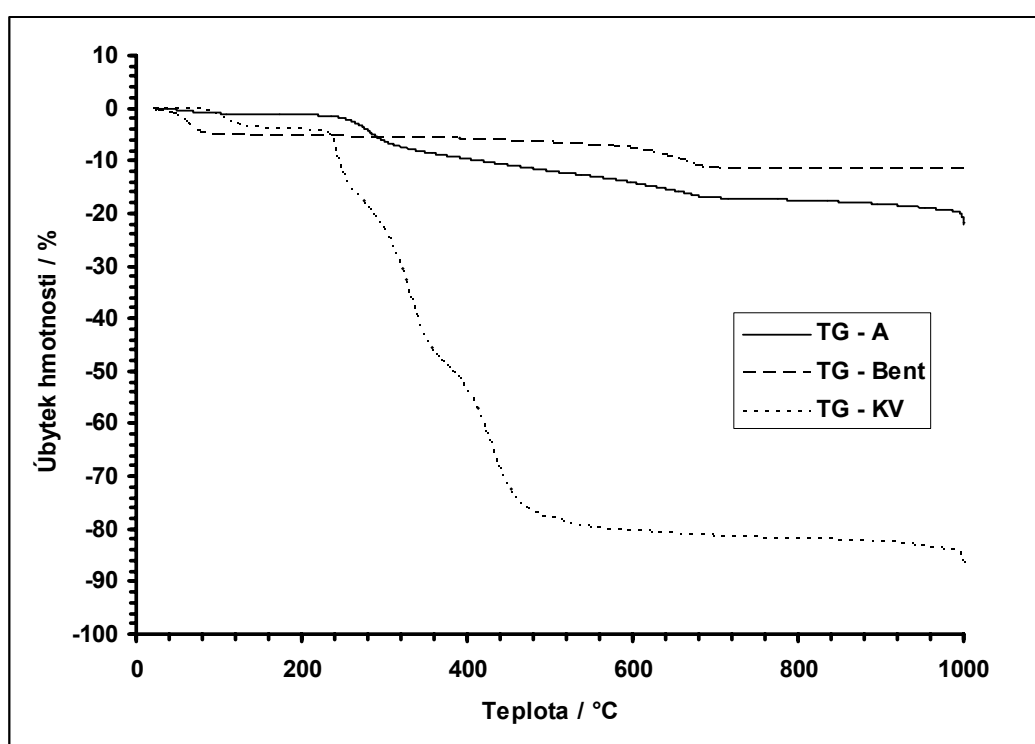
Obr. 23 představuje normalizované hodnoty reflektance na hodnotu 631nm. Z tohoto grafu je patrné, že křivky reflektance vzorků A, B, C mají v tomto intervalu (450 – 670nm) velmi podobný průběh, odlišný od tvaru křivky čisté KV.

Z Obr. 24 u vzorků D, E, F dochází k poklesu absorpce oproti absorpční křivce čisté nilské modři a to v oblasti 370 až 480nm. Poté se absorbance příliš nemění až do hodnoty okolo 685nm, kdy dochází k poklesu absorbance na 10% při 980nm.

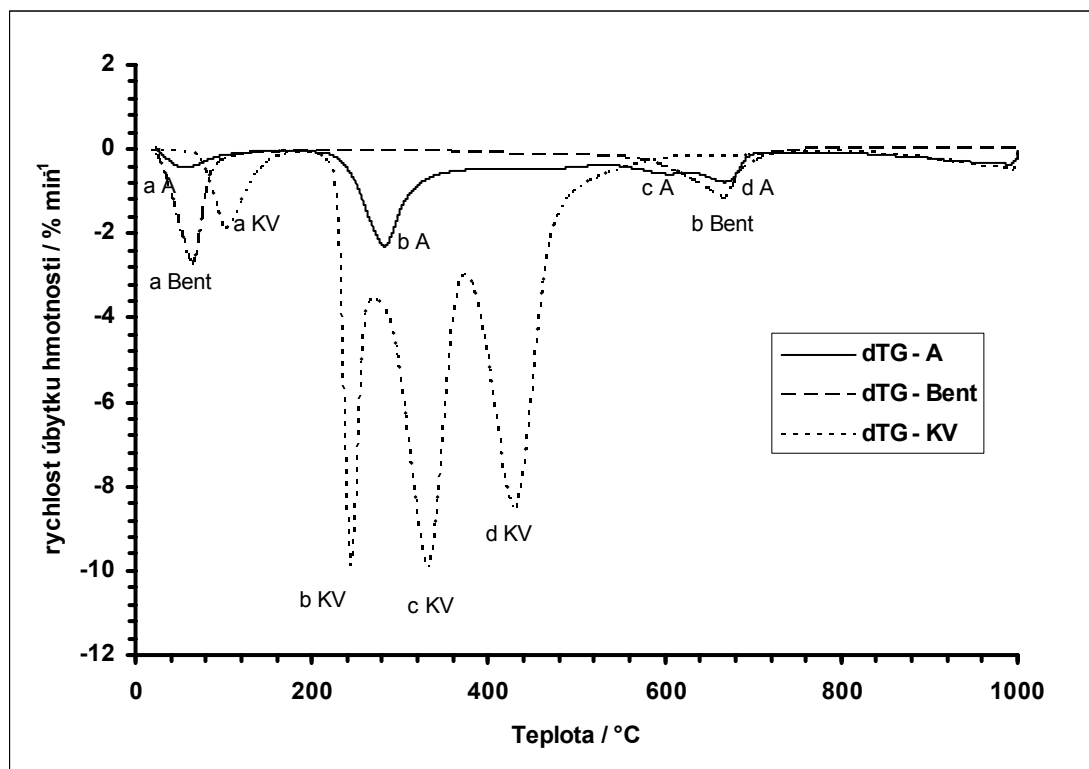
7.3 TG Analýza

Byla zkoumána tepelná stabilita vybraných vzorků A a E, které představovaly reprezentativní vzorky dané sady. Lze předpokládat, že podobné výsledky by byly naměřeny i pro zbylé vzorky. Dále byla měření provedena pro výchozí látky, se kterými byly TG výsledky vzorků A, E porovnávány. Měření bylo prováděno pro teploty do 1000 °C (z výchozí laboratorní teploty).

7.3.1 Výsledky a diskuse termogravimetrické analýzy



Obr. 25 Závislost úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek A v porovnání s výchozími látkami bentonitem a krystalovou violetí



Obr. 26 Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek A, v porovnání s výchozími látkami bentonitem a krystalovou violetí

Tab. 6 Teploty maxim piků odpovídající Obr. 26

Označení bodu	a Bent	b Bent	a A	b A	c A	d A	a KV	b KV	c KV	d KV
Teplota / °C	69,2	673,5	62,1	287,5	610,8	678,1	109,6	245,7	334,9	433,9

Na Obr. 25 je znázorněna závislost úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek A a výchozí látky, bentonit a krystalovou violet'. Lépe čitelný obraz o změnách vzorků během zahřívání nám podává Obr. 26, na kterém je znázorněna rychlost úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě. Inflexním bodům na termogravimetrické křivce zde odpovídají minima diferenciálních (dTG) křivek. Lze zde pozorovat odchod fyzikálně vázané vody ze vzorku A (aA) a bentonitu (aBent) s maximem na 62,1 resp. 69,2 °C. Snížení teploty pro tuto dehydrataci pozorovanou v případě interkalátu ve srovnání s výchozím bentonitem lze připsat na vrub snadnějšímu odchodu vody z širších mezivrstev a také menší očekávané hydrataci velkých kationtů KV ve srovnání s kationty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Dále můžeme pozorovat tři výrazné změny hmotnosti u KV při teplotách okolo 109,6; 334,9 a 433,9 °C (píky bKV, cKV, dKV).

Nelze s jistotou tvrdit, že nízkoteplotní pík odpovídající degradaci vzorku A (bA) nacházející se na 287,5 °C odpovídá posunu prvního píku KV (aKV) 109,6 °C, nebo odpovídá degradaci interkalovaného barviva KV v MMT, která odpovídá píku b KV při 245,7 °C. Pokud připustíme, že proces, jež byl podkladem píku aKV v materiálu A není přítomen, jak by bylo lze očekávat v případě krystalové vody nebo inkluzí či nečistot v KV, můžeme konstatovat že pík bA odpovídá degradacím KV při bKV 245,7 °C. Posun píku bA interkalátu KV o 43 °C tedy odpovídá velkému zvýšení teplotní odolnosti barviva v interkalovaného v KV. Posun maximální rychlosti procesu aKV k teplotě bA, tj. o cca 178 °C by byl známkou ještě větší stabilizace. Také je patrné, že v interkalátu (vz. A) neprobíhají změny, které sou v Obr. 26 charakteristické pro KV (píky cKV, dKV). Toto chování lze v interkalátech očekávat s postupným zhroucením mezivrstev a tedy s postupným uzavíráním hosta ve struktuře hostitele.

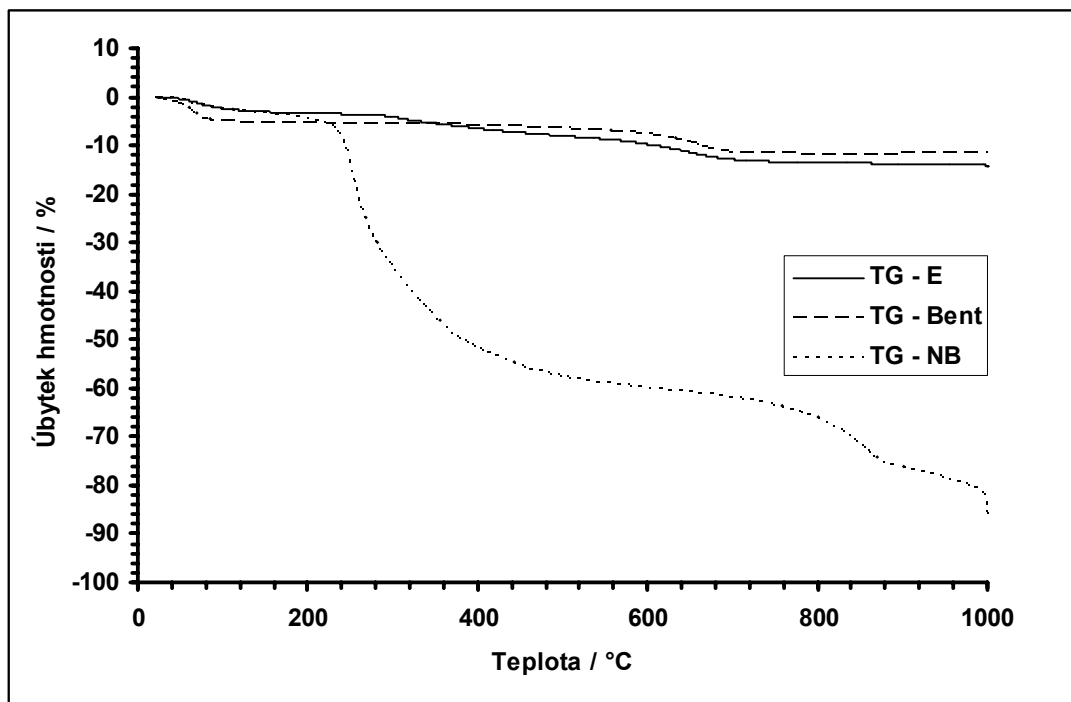
Okolo teploty 610,8 °C se objevuje malý pík, který může odpovídat změně hmotnosti KV v interkalátu. Tato změna je však nepatrná při porovnání se změnou hmotnosti čistého KV a mohla by indikovat konec pozorovatelných změn KV ve struktuře vz A.

Při teplotách 678,1 (dA) resp. 673,5 (b Bent) jsou patrné píky charakterizující odchod chemicky vázané vody ze vzorku A, resp. bentonitu.

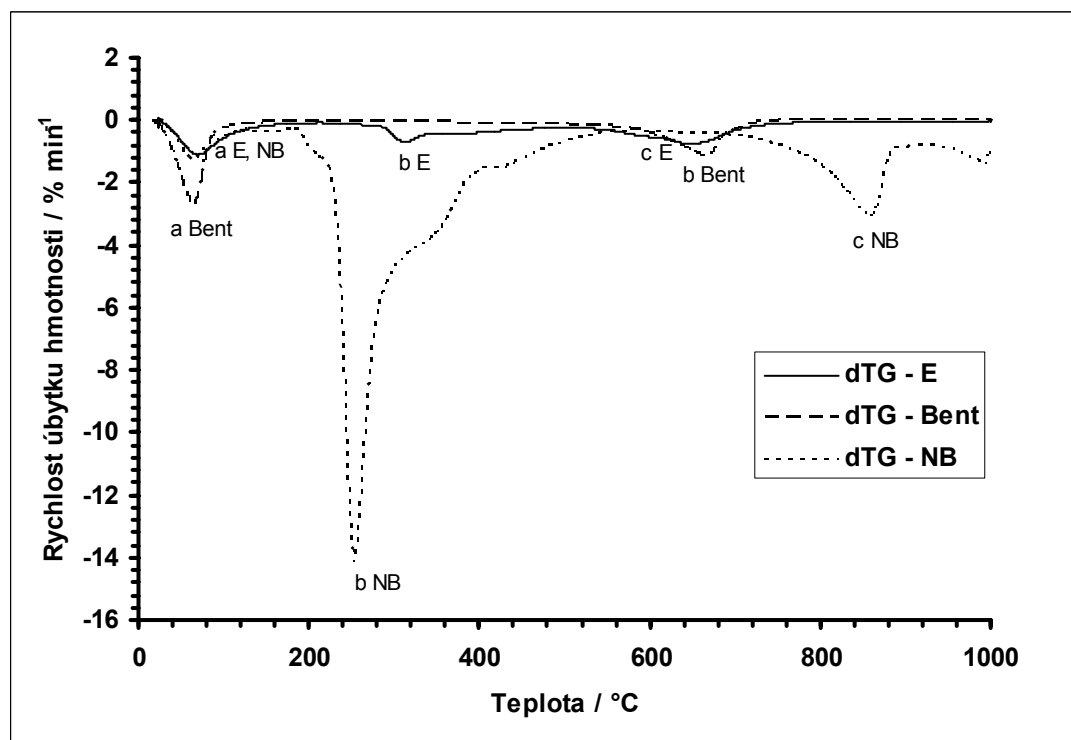
Tab. 7 Teploty maxim píků odpovídající Obr. 28

Označení bodu	<i>a Bent</i>	<i>b Bent</i>	<i>a E</i>	<i>b E</i>	<i>c E</i>	<i>a NB</i>	<i>b NB</i>	<i>c NB</i>
Teplota / °C	69,2	673,5	71,2	319,6	650,8	75,7	255,5	865,3

Obr. 27 znázorňuje grafickou závislost úbytku hmotnosti na teplotě u vzorku E (interkalát NB), čistého bentonitu a nilské modři. Zde je patrný velmi podobný průběh vzorku E a bentonitu a také výrazná hmotnostní změna barviva nilské modři.



Obr. 27 Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek E v porovnání výchozími látkami bentonitem a nilskou modří



Obr. 28 Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek E v porovnání s výchozími látkami bentonitem a nilskou modří

Na Obr. 28 je patrný odchod fyzikálně vázané vody okolo 70 °C u všech vzorků (aE, aNB, aBent). Vzorek interkalátu má tento pík při teplotě mezi hodnotami pro čisté výchozí materiály. To by může být výsledkem jeho nedostatečně vyvinuté struktury (jak bylo ukázáno v kapitole 7.1.3), kdy jen menší část NB je ve struktuře hosta a kdy je výrazný podíl barviva patrně adsorbován na povrchu montmorilonitu. Dobře patrný pík bNB (255,5 °C) představuje výraznou změnu hmotnosti při tepelné degradaci čisté NB. Tomuto píku odpovídá pík na křivce interkalátu (vzorek E) s maximem na 319,6°C (bE). Zde je patrné zvětšení tepelné odolnosti NB v interkalátu, nebo i na povrchu minerálního nosiče, neboť tento pík (bE) je posunut o 64 °C v kladném směru teplotní osy.

Teploty 673,5 °C (bBent) a 650,8 °C (cE) lze charakterizovat jako odchod chemicky vázané vody z MMT. Pík cNB (865,3 °C) pak není vyvinut – struktura odpovídá za tento proces úbytku hmotnosti buď v interkalátu není přítomna, nebo ve vzorku probíhá jiný proces, např. produkty degradace reagují s MMT, nebo se pouze neuvolňují jsouce vázány ve zhroucené struktuře vrstev.

ZÁVĚR

Byly připraveny interkaláty montmorillonitu s organickými barvivy krystalovou violetí a nilskou modří. Byla též zavedena metoda této přípravy. U získaných vzorků byla provedena měření rentgenové difrakce. Na základě těchto výsledků (Obr. 12, 13, 14), lze konstatovat velmi dobrou interkalaci krystalové violeti mezi vrstvy MMT pro všechny měřené koncentrace barviva. U vzorků nilské modří se interkalace zdařila částečně, z RTG difrakce je patrné, že nedošlo k tak dobré interkalaci jako u vzorku KV, navíc je zde patrný podíl fáze, která může odpovídat některé z dalších možných forem NB. Problém mohl taktéž nastat možným vznikem síranu vápenatého při interkalaci.

U jednotlivých vzorků byla dále měřena luminiscence. I když nilská modř v čisté formě (v roztoku ethanol-voda), resp. krystalová violet (v glycerolu), vykazují luminiscenci v intervalu viditelného světla, nebyla fotoluminiscence přítomna u interkalovaných vzorků, což je výhodné pro budoucí zaměření této práce v oblasti polymerních aplikací, neboť lze předpokládat, že luminiscence barviv se obnoví v intenzitě odpovídající závislosti na viskozitě a charakteru prostředí po exfoliaci MMT v nanokompozitech, což by umožnilo v podstatě on-line detekci procesu tvorby nanokompozitu během jeho přípravy, jak potvrzují některé výše uvedené studie.

Měření reflektance přineslo důkaz o vzájemné interakci, jak mezi bentonitem a interkalovanou krystalovou violetí u vzorků A, B a C tak i mezi bentonitem a nilskou modří pro vzorky D, E, F.

U interkalátů byla též měřena teplotní odolnost pomocí termogravimetrie. Bylo zjištěno zvýšení teplotní odolnosti u reprezentativních vzorků A a E (Obr. 25-28) v porovnání s výchozími látkami, bentonitem a čistými barvivy.

Postup přípravy, který zavádí tato práce, a získané poznatky o vlastnostech organických barviv krystalové violeti a nilské modří interkalovaných do montmorillonitu, budou v budoucnosti využity jako podklad pro další experimentální práci, která směřuje ke konkrétním aplikacím, zejména v oblasti technologie nanokompozitů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Weiss, Zdeněk. *Jilové minerály. Jejich struktura a využití*. Praha 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [2] <http://mineral.galleries.com> cit. [2005-04-17]
- [3] Rothon, R. N.: *Particulate fillers for polymers*. Shewsbury: Rapra Technology. Volume 12, number 9 – 2001. 154s. ISBN 1-85957-310-X
- [4] Okamoto M., Sinha Ray S.: *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to procesing*. Progress in polymer science 28 (2003) 1539-1641.
- [5] National research Council Canada, Industrial Material Institute; <http://www.imi.nrc.ca/english/scripts/recherche.idq?Restriction=nanocomposites>
- [6] Utracki, L.A.: *Clay-containing polymeric nanocomposites* Volume 1. [s.l.]: Rapra Technology Limited, 2004.
- [7] Čapková, P., Pospíšil, M.: *Intercalation of organic molecules into phyllosilicates and TaS₂*. Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology. 2001, vol. 8, no. 1a, special issue.
- [8] Kormann, X. *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites*. Luleå : [s.n.], 2004. 29 s.
- [9] Beall G.W., Kamena K. Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. 1999, vol. 3, s.3973-3974
- [10] V. F. Borodkin; *Chemie organických barviv*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987
- [11] <http://www.organicdye.com/> ;[cit 11.,3.2007]
- [12] <http://www.sdc.org.uk/publications/ci4intro.htm>; [cit. 5.3.2007]“
- [13] Tao Wan, Yi Yuan, and Wenqiong He; *Preparation of a cationic azobenzene dye-montmorillonite intercalation compound and its photochemical behavior*; Journal of University of Science and Technology Beijing; Volume 13, Number 3, June 2006, Page 281
- [14] http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Europe_Home/Czech_Republic.html; [cit. 11.3.2007]

- [15] http://www.uphs.upenn.edu/bugdrug/antibiotic_manual/gram.htm [cit. 14.2.2007]
- [16] <http://www.abbeycolor.com/plastic.php>; [cit. 14.2.2007]
- [17] D. A. Cremers and M. W. Windsor, "A study of the viscosity-dependent electronic relaxation of some triphenylmethane dyes using picosecond flash photolysis," *Chem. Phys. Lett.*, 71, 27-32, 1980
- [18] L. A. Brey, G. B. Schuster, and H. G. Drickamer, "High pressure studies of the effect of viscosity on fluorescence efficiency in crystal violet and auramine O," *J. Chem. Phys.*, 67, 2648-2650, 1977
- [19] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, "PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry," *Photochemistry and Photobiology*, 68, 141-142, 1998
- [20] A. Douhal: *Photophysics of Nile Blue A in Proton-Accepting and Elektron-Donating Solvents*; *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 13131
- [21] Miklós Kubinyi, János Brátán, András Grofcsik, László Biczók, Benedek Poór, István Bitter, Alajos Grün, Botond Bogáti and Klára Tóth: *Proton transfer and supramolecular complex formation between Nile Blue and tetraundecylcalix [4]resorcinarene-a fluorescence spectroscopic study*; [cit. 25.2.2007]
http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=b202
- [22] F. P. Schäfer (Ed.), *Dye Laser* Springer, Berlin 1990
- [23] R. Gvishi, R. Reisfeld, M Esien,, *Chem Phys. Lett.* 161(1989) 455
- [24] Anthony J. Bur, Steven C. Roth and Paul R. Start, Paul H. Maupin; *Fluorescent probes for monitoring microstructure of polymer/clay nanocomposites*; 1315-1318 / *ANTEC 2004*
- [25] G.G. Aloisi, U. Costantino, L. Latterini, M. Nocchetti, G. Camino and A. Frache, *Preparation and spectroscopic characterisation of intercalation products of clay and of clay-polypropylene composites with rhodamine B*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 67, Issues 5-6, Proceedings of the 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France, 6-9 June, 2005, May-June 2006, Pages 909-914.

- [26] <http://www.nanovic.com.au/?a=investments.nanopigments&p=215>[cit. 14.2.2007]
- [27] Giulio Malucelli, Silvia Ronchetti, Nahal Lak, Aldo Priola, Nadka Tzankova Dintcheva and Francesco Paolo La Mantia, *Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites*, European Polymer Journal, Volume 43, Issue 2, February 2007, Pages 328-335.
- [28] T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard and J. Simonik; *Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 91, Issue 8, August 2006, Pages 1855-1860.
- [29] Dudkina, MM; Tenkovtsev, AV; Pospiech, D; Jehnichen, D; Haussler, L; Leuteritz, A: *Nanocomposites of NLO chromophore-modified layered silicates and polypropylene*. *Journal of polymer science part-B*, 43 (18): 2493-2502 SEP 15 2005. *Phys.*, 67, 2648-2650, 1977

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>A</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu krystalovou violetí o koncentraci A</i>
<i>B</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu krystalovou violetí o koncentraci B</i>
<i>C</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu krystalovou violetí o koncentraci C</i>
<i>D</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu nilskou mocří o koncentraci D</i>
<i>E</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu nilskou mocří o koncentraci E</i>
<i>F</i>	<i>interkalovaný vzorek montmorillonitu nilskou mocří o koncentraci F</i>
<i>RTG</i>	<i>rentgen / rentgenografická analýza</i>
<i>XRD</i>	<i>x-ray diffraction / rentgenová difrakce</i>
<i>TG</i>	<i>termogravimetrická analýza</i>
<i>PVC</i>	<i>polyvinylchlorid</i>
<i>PET</i>	<i>polyethylen tereftalát</i>
<i>MMT</i>	<i>montmorillonit</i>
<i>PAN</i>	<i>polyakrylonitril</i>
<i>C. I.</i>	<i>colour index</i>
<i>KV</i>	<i>krystalová violet'</i>
<i>NB</i>	<i>nilská modř</i>
<i>CEC</i>	<i>výměnná kapacita iontů</i>
<i>CAS</i>	<i>jednoznačný numerický identifikátor, používaný pro chemické látky</i>
<i>EtOH</i>	<i>ethanol</i>
<i>d001</i>	<i>mřížková konstanta – mezirovinná vzdálenost</i>
<i>2θ</i>	<i>difrakční úhel</i>

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Idealizovaná struktura MMT, ukazující dva tetraedry spojující se do.....	12
<i>Obr. 2</i> Proces kationové výměny mezi alkyl-amoniiovými ionty a kationy	15
<i>Obr. 3</i> Interkalace oktadecylaminu s využitím ion-dipólové interakce	16
<i>Obr. 4</i> molekulová struktura barviva C.I. Basic red 18[13]	19
<i>Obr. 5</i> molekulová struktura barviva C. I. Basic blue 41	20
<i>Obr. 6</i> Molekulová struktura krystalové violeti [14]	20
<i>Obr. 7</i> UV – VIS absorpční spektrum krystalové violeti.....	21
<i>Obr. 8</i> Fluorescenční spektrum krystalové violeti (excitace při 550)[18,19]	22
<i>Obr. 9</i> Bazická a protonovaná forma NB [21]	23
<i>Obr. 10</i> Molekulová struktura Nilské modři - sulfát [14]	23
<i>Obr. 11</i> UV – VIS absorpční spektrum nilské modři [19]	24
<i>Obr. 12</i> Fluorescenční spektrum nilské modři (excitace při 500nm) [19]	24
<i>Obr. 13</i> RTG difrakce čistého bentonitu.....	33
<i>Obr. 14</i> RTG difrakce čisté KV	33
<i>Obr. 15</i> RTG difrakce čisté nilské modři	34
<i>Obr. 16</i> RTG difrakce vzorku Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek A	35
<i>Obr. 17</i> RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek B	36
<i>Obr. 18</i> RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného KV – Vzorek C	36
<i>Obr. 19</i> RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek D	37
<i>Obr. 20</i> RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek E.....	38
<i>Obr. 21</i> RTG difrakce vz. Bentonitu interkalovaného NB – Vzorek F.....	38
<i>Obr. 22</i> Měření reflektance vzorků: Bentonitu, KV, A, B, C	40
<i>Obr. 23</i> Reflektance vzorků : Bentonitu, KV, A, B, C normalizovaná pro pík 631nm.....	41
<i>Obr. 24</i> Měření reflektance vzorků: Bentonitu, NB, D, E, F	41
<i>Obr. 25</i> Závislost úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek A v porovnání s výchozími látkami bentonitem a krystalovou violetí	43
<i>Obr. 26</i> Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek A, v porovnání s výchozími látkami bentonitem a krystalovou violetí.....	44
<i>Obr. 27</i> Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek E v porovnání výchozími látkami bentonitem a nilskou modří	46
<i>Obr. 28</i> Závislost rychlosti úbytku hmotnosti na teplotě pro vzorek E v porovnání s výchozími látkami bentonitem a nilskou modří	46

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 2 Vlastnosti bentonitu P140 udávané výrobcem</i>	<i>28</i>
<i>Tab. 2 Navážky KV pro různé koncentrace roztoků</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 3 Skutečné navážky MMT a KV</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 4 Navážky NB pro různé koncentrace roztoků</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 5 Skutečné navážky MMT a NB</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 6 Teploty maxim píků odpovídající Obr. 26</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 7 Teploty maxim píků odpovídající Obr. 28</i>	<i>45</i>