

## Príprava a charakterizácia organoílov na báze tiazolov

### Preparation and Characterization of Organoclays Based on Thiazole

prof. RNDr. Mariana Pajtášová, PhD.; Ing. Zuzana Mičicová, PhD.; prof. Ing. Darina Ondrušová, PhD.;  
Ing. Slavomíra Božeková, PhD.; Ing. Beáta Pecušová; Ing. Andrea Feriancová, PhD.; Ing. Lukáš Raník

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku  
491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Článok sa zaoberá prípravou organoílov z monoiónových ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) foriem dioktaédrického smektitu (montmorillonitu) a vybraných organických molekúl urýchľovačov sírnej vulkanizácie na báze tiazolov, konkrétne kvapalný benz-1,3-tiazol a tuhý 2-merkaptobenz-1,3-tiazol. Benz-1,3-tiazol bol sorbovaný do medzivrstvia monoiónových foriem montmorillonitu z plynnej fázy a 2-merkaptobenz-1,3-tiazol bol najskôr rozpustený v etanole, mierne zahrievaný a do medzivrstvia montmorillonitu bol sorbovaný z kvapalnej fázy. Pripravili sa 3 monoiónové formy montmorillonitu a 6 organoílov s interkalovanými urýchľovačmi na báze tiazolov. Interkalácia prebehla na základe iónovymenných reakcií medzi kationmi alkalických kovov ( $\text{Na}^+$ ), alkalických zemín ( $\text{Ca}^{2+}$ ) a prechodných kovov ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) vyskytujúcimi sa v medzivrství príslušného ílového materiálu a molekúl organickej látky prítomné v plynnej, resp. kvapalnej fáze. Pre charakterizáciu štruktúrnych a spektrálnych vlastností u pripravených organoílov bola použitá metóda RTG difrakčnej analýzy a infračervenej spektroskopie.

**KLúčové slová:** organoíl; tiazoly; FTIR; RTG difrakčná analýza; montmorillonit

Montmorillonite belongs to the most widely known clay minerals, and it is extensively investigated by various researchers around the world in adsorption applications because of its large surface area and relatively wide interlayer space, which is expandable in aqueous media. The most effective active sites in montmorillonite are placed between two silicate layers, where the naturally occurring cations can easily be replaced by heavy metals and organic groups. The given paper deals with preparation of organoclays with the intercalation of organic substances – accelerators of sulphur vulcanization based on thiazoles. Intercalation of benz-1,3-thiazole into the interlayer of montmorillonite was performed using the gas state at room temperature. 2-mercaptobenzic-1,3-thiazole was initially dissolved in ethanol and slightly heated and then intercalation of 2-mercaptobenzic-1,3-thiazole into the interlayer of montmorillonite was performed using the liquid state. The prepared organoclays were characterized by help of X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The X-ray diffraction analysis was used for determination of the changes relating to the interlayer distance of  $d(001)$  basal spacing in the reference to the prepared monoionic forms of MMT clay mineral and organoclays. The changes of the interplanar distance confirm that there is the intercalation of the organic molecules into the interlayer of the MMT monoionic forms. The detailed characteristics of organoclays was obtained by spectral analysis. The infrared spectra of investigated organoclays were recorded by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the middle region, which was  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The middle infrared region is most important for spectroscopic studies of organoclays because of the study adsorption properties and structural changes caused by chemical modifications. Using the IR spectra, there were the changes representing the increase in the number of the absorption bands standing for the stretching vibrations which can be attributed to C-H groups, N=C-S groups and C=C groups.

**Key words:** organoclays; thiazoles; FTIR; X-ray diffraction analysis; montmorillonite

Benzotiazóliové zlúčeniny sú biologicky aktívne zlúčeniny, ktoré sa používajú na výrobu herbicídov a pesticídov. Pôsobia tiež ako stimulátory rastu rastlín. V týchto súvislostiach prichádzajú do kontaktu s pôdou a povrchovými vodami, ktoré môžu kontaminovať. Jednou z možností ich dekontaminácie je väzba na ílové minerály za vzniku stabilných organokomplexov, ktorých usporiadanie závisí od rozsahu interkalácie a prítomnosti zvyškovej vody v medzivrstvovom priestore. Významný je aj vplyv atómu síry z tiazolového kruhu benzotiazóliových zlúčenín, ktorý sa prejavuje odpudzujúcim účinkom k povrchovým

kyslíkom štruktúry montmorillonitu (MMT) [1, 2]. Montmorillonit patrí do skupiny ílových minerálov s expandujúcou vrstevnatou štruktúrou, známou pod názvom smektity. Základnou štruktúrnou jednotkou montmorillonitu je trojsieťová vrstva typu 2:1, ktorá je tvorená dvomi nepretržitými sieťami tetraédrov, medzi ktorými je uložená jedna oktaédrická sieť. Tetraédrické a oktaédrické siete sú navzájom viazané cez spoločné atómy kyslíka a vytvárajú základnú štruktúrnú jednotku – vrstvu. Vrstvy sú spolu spojené slabými väzbami (van der Waalsove sily, elektrostatické sily a vodíkové väzby). Jednotlivé vrstvy v montmorillonite sú oddelené medzi-

vrstvom priestorom, ktorého hlavnú časť tvoria molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  a vymeniteľné hydratované jednomocné (napr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) a dvojmocné kationy (napr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), ktoré svojím kladným nábojom kompenzujú záporný náboj vrstvy vzniknutý nestechiometrickými substitúciami centrálnych atómov v tetraédroch a oktaédroch [3, 4].

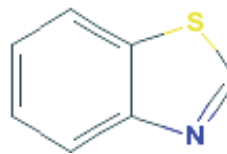
Interakcie medzi organickými látkami a ílovými minerálmi patria medzi najrozšírenejšie deje v prírode a venovala sa im už značná pozornosť od samých začiatkov výskumu ílov. Pri interakcii kationov organickej látky s ílovými minerálmi prebieha iónová výmena, pri ktorej dochádza k vytesneniu anorganických kationov z ílu. Pôvodné kationy v medzivrstvi smektitu čiastočne zostávajú. Organické molekuly môžu byť adsorbované z plynnej alebo z kvapalnej fázy, z vodných roztokov alebo z iných rozpúšťadiel. Najčastejšie sa adsorbujú z vodných roztokov organických báz alebo voľných báz s upravenou hodnotou pH. Interakciu organických kationov s povrchom ílových minerálov ovplyvňujú viaceré činitele, ako napr. van der Waalove sily, veľkosť ílových častíc, typ vymeniteľných kationov, ión-dipólové interakcie a celkový náboj vrstvy [5 – 8].

## Experiment

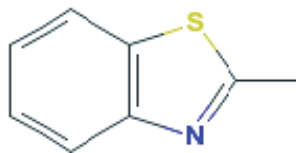
### Príprava organoílov na báze tiazolov

Na prípravu organoílov bol ako základ použitý komerčný montmorillonit z lokality Jelšovský potok. Chemické zloženie montmorillonitu v hmotnostných percentách:  $\text{SiO}_2$  59 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 %,  $\text{FeO}$  0,3 %,  $\text{TiO}_2$  0,2 %,  $\text{CaO}$  2,2 %,  $\text{MgO}$  4 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0,7 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,4 %; pH 7; obsah montmorillonitu 80 %. Montmorillonit bol drvením a presitovaním upravený na jemnú frakciu so zrnitosťou pod 0,07 mm, ktorá bola procesom saturácie roztokom  $\text{CaCl}_2$  s koncentráciou  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  upravená na vápenatú formu montmorillonitu, pri stálom miešaní po dobu 24 hodín. Prebytočné množstvo vápenatej soli bolo viacnásobne premývané destilovanou vodou až dovtedy, kým reakcia s 2% roztokom  $\text{AgNO}_3$  na chloridové ióny nebola negatívna. Výsledný produkt bol najskôr sušený pri laboratórnej teplote počas 48 hodín a potom dosušený v sušarni pri teplote  $60^\circ\text{C}$ . Pripravená vápenatá forma bola upravená drvením a následným sitovaním na frakciu s veľkosťou častíc 0,07 mm. Vápenatá forma montmorillonitu bola následne použitá na prípravu ďalších monoiónových foriem  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  saturáciou roztokov príslušných chloridov prechodných kovov s koncentráciou  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pri stálom miešaní, po dobu 24 hodín. Taktiež boli upravené drvením a presitovaním na požadovanú veľkosť 0,07 mm. Pri takto pripravených monoiónových formách montmorillonitu sa použili dva urýchľovače sirnej vulkanizácie na báze tiazolov: kvapalný benz-1,3-tiazol (obr. 1) a tuhý 2-merkaptobenz-1,3-tiazol (obr. 2), pričom benz-1,3-tiazol bol sorbovaný do medzivrstvia monoiónových foriem MMT z plynnej fázy a 2-merkaptobenz-1,3-tiazol bol najskôr rozpustený

v etanole, mierne zahrievaný a do medzivrstvia smektitov bol sorbovaný z kvapalnej fázy.



Obr. 1 Štruktúra benz-1,3-tiazolu  
Fig. 1 Structure of benz-1,3-thiazole



Obr. 2 Štruktúra 2-merkaptobenz-1,3-tiazolu  
Fig. 2 Structure of 2-merkaptobenz-1,3-thiazole

### RTG difrakčná analýza

Difrakčné záznamy boli merané na difraktometri Bruker D8 DISCOVER, so žiarením Cu K-alfa, príkonom 12 kW, v rozsahu merania  $3\text{--}35^\circ 2\Theta$ , krokom  $0,05$  stupňa a časom merania v jednej polohe 1 s.

### Infračervená spektroskopia

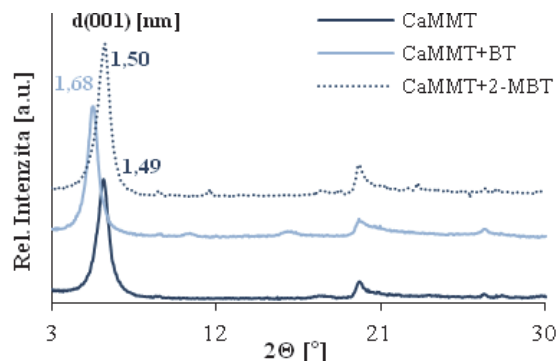
IČ spektrá boli merané na FTIR spektrometri Thermo Scientific iS50 Nicolet, v KBr tabletách, v strednej oblasti  $4\,000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ .

## Výsledky a diskusia

### RTG difrakčná analýza

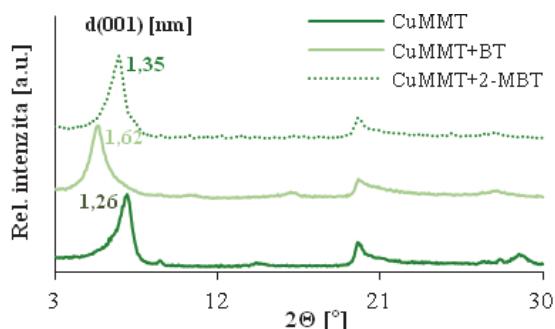
Difrakčné záznamy organomodifikovaných ílových produktov sú znázornené na obr. 3 – 5.

Prítomnosť organických molekúl, ktoré boli interkalované do medzivrstvia ílového minerálu z plynnej alebo kvapalnej fázy, spôsobuje zmeny medziurovinnej vzdialenosti v porovnaní s monoiónovými formami ílového minerálu.



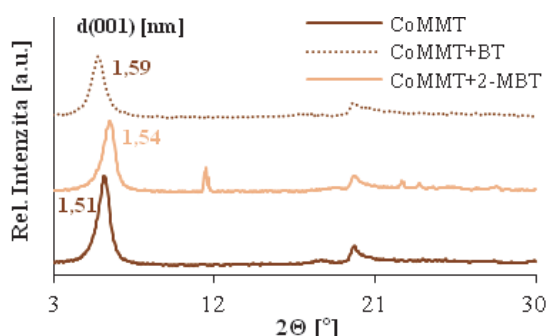
Obr. 3 RTG difrakčný záznam CaMMT, CaMMT+BT a CaMMT+2-MBT

Fig. 3 X-ray diffraction record of CaMMT, CaMMT+BT and CaMMT+2-MBT



Obr. 4 RTG difrakčný záznam CuMMT, CuMMT+BT a CuMMT+2-MBT

Fig. 4 X-ray diffraction record of CuMMT, CuMMT+BT and CuMMT+2-MBT



Obr. 5 RTG difrakčný záznam CoMMT, CoMMT+BT a CoMMT+2-MBT

Fig. 5 X-ray diffraction record of CoMMT, CoMMT+BT and CoMMT+2-MBT

Zaznamenaný nárast hodnôt medzirovínnej vzdialenosti  $d(001)$  pri organoíloch potvrdzuje úspešnosť sorpcie organických molekúl urýchľovačov benz-1,3-tiazol (BT), 2-merkaptobenz-1,3-tiazol (2-MBT) do medzivrstvia monoiónových foriem montmorillonitu. S ohľadom na veľkosť a geometriu molekuly benzénu z molekuly BT alebo 2-MBT sa predpokladá, že organické adsorbáty v medzivrství sú orientované paralelne s bazálnym povrchom a usporiadané do bimolekulových vrstiev.

### Infračervená spektroskopia

Na štúdium interkalačných procesov molekúl BT a 2-MBT do medzivrstvových priestorov monoiónových foriem ílového minerálu bola použitá infračervená spektroskopia, ktorá na meranie využíva strednú IČ oblasť v rozsahu vlnočtov 4 000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . V infračervenej oblasti sa charakterizovali okrem absorpčných pásov valenčných a deformačných vibrácií monoiónových foriem ílového minerálu aj absorpčné pásy valenčných a deformačných vibrácií, ktoré sú typické pre tiazoly. Na IČ spektrách boli sledované zmeny, ktoré vznikli po interkalácii tiazolových urýchľovačov BT a 2-MBT do medzivrstvia monoiónových foriem ílového minerálu pribudnutím absorpčných pásov vibrácií, charakteristických pre dané typy urýchľovačov.

Z IČ spektier organomodifikovaných ílových produktov na báze tiazolov (BT, 2-MBT) sa študovali predovšetkým valenčné vibrácie funkčných skupín N=C-S, C=N C=C skupiny, ako aj valenčné C-H vibrácie aromatického systému. Tvar a intenzita absorpčných pásov sa menili podľa typu použitého tiazolového urýchľovača. V IČ spektrách organoíloch s obsahom BT a 2-MBT boli sledované najintenzívnejšie pásy pri vlnočtoch 1 582 – 492  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám benzénového jadra C=C skupiny a pri vlnočtoch 1 428 – 1415  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám N=C-S skupiny [9, 10]. Ďalej bolo možné v IČ spektrách u študovaných organoílov pozorovať prítomnosť absorpčných pásov pri vlnočtoch 2 977 – 3 098  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré prislúchajú valenčným vibráciám C-H skupín aromatického kruhu [11].

V tab. 1 sú uvedené vybrané valenčné a deformačné vibrácie monoiónových foriem MMT a pripravených organoílov z nameraných IČ spektier.

Tab. 1 Vybrané valenčné a deformačné vibrácie organoílov

Tab. 1 Selected stretching and bending vibrations of organoclays

| Vibrácia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | CaMMT | CaMMT+BT | CaMMT+2MBT |
|-------------------------------|-------|----------|------------|
| $\nu$ (Al-OH)                 | 3 621 | 3 626    | 3 631      |
| $\nu$ (H-O-H)                 | 3 393 | 3 444    | 3 426      |
| $\nu$ (CH)                    | -     | 3 098    | 2 978      |
| $\delta$ (C-H)                | -     | 1 464    | 1 453      |
| $\nu$ (Si-O)                  | 1 040 | 1 035    | 1 046      |
| $\nu$ (C=C)                   | -     | 1 561    | 1 492      |
| $\nu$ (N=C-S)                 | -     | 1 419    | 1 423      |
| Vibrácia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | CuMMT | CuMMT+BT | CuMMT+2MBT |
| $\nu$ (Al-OH)                 | 3 626 | 3 626    | 3 625      |
| $\nu$ (H-O-H)                 | 3 441 | 3 455    | 3 442      |
| $\nu$ (CH)                    | -     | 3 089    | 2 977      |
| $\delta$ (C-H)                | -     | 1 457    | 1 463      |
| $\nu$ (Si-O)                  | 1 025 | 1 036    | 1 044      |
| $\nu$ (C=C)                   | -     | 1 565    | 1 582      |
| $\nu$ (N=C-S)                 | -     | 1 416    | 1 428      |
| Vibrácia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | CoMMT | CoMMT+BT | CoMMT+2MBT |
| $\nu$ (Al-OH)                 | 3 625 | 3 626    | 3 626      |
| $\nu$ (H-O-H)                 | 3 432 | 3 444    | 3 429      |
| $\nu$ (CH)                    | -     | -        | 2 978      |
| $\delta$ (C-H)                | -     | 1 458    | 1 454      |
| $\nu$ (Si-O)                  | 1 023 | 1 035    | 1 036      |
| $\nu$ (C=C)                   | -     | 1 565    | 1 494      |
| $\nu$ (N=C-S)                 | -     | 1 415    | 1 426      |

Z výsledkov IČ spektier vyplýva, že po sorpcii urýchľovačov (BT, 2-MBT) nastali viditeľné zmeny v polohe absorpčných maxím charakteristických pre valenčné

vibrácie Si-O skupín v štruktúre mono-iónových foriem ílového minerálu. Možno predpokladať, že napr. O-H skupiny, štandardne prítomné v štruktúre východiskového ílového minerálu, vzájomne pôsobia s objemnými organickými molekulami BT a 2-MBT. Organickou úpravou východiskového ílového minerálu nadobúda povrch takto modifikovaného ílového minerálu hydrofóbny charakter. Hydrofobizácia povrchu organoílov vedie k zníženiu množstva molekúl vody, čo sa prejaví v znížení intenzity absorpčných pásov valenčných a deformačných vibrácií molekúl H<sub>2</sub>O [12, 13].

## Záver

Práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou organoílov na báze tiazolov. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že u organoílov sa potvrdila interkalácia a že prítomnosť organických molekúl použitých urýchľovačov sírnej vulkanizácie tiazolového typu spôsobila zmenu medziovínnej vzdialenosti v porovnaní s mono-iónovými formami montmorillonitu. Možno predpokladať, že organické molekuly na báze benz-1,3-tiazolu a 2-merkaptobenz-1,3-tiazolu sú v medzivrstvovom priestore orientované paralelne s bazálnou plochou vrstvy a sú uložené do bi-molekulových vrstiev. Z výsledkov IČ spektroskopie vyplýva, že došlo k zmenám v polohe vibračných pásov O-H a Si-O skupín typických pre modifikované formy ílového minerálu. Ďalšie zmeny boli pozorované pri niektorých väzbových vibráciách adsorbovaných organických molekúl, napr. valenčné vibrácie C-H skupín aromatického kruhu, valenčné vibrácie C=C a N=C-S skupín.

## Pod'akovanie

Autori ďakujú Slovenskej grantovej agentúre za finančnú podporu projektov KEGA 006TnUAD-4/2014, VEGA 1/0385/14 a projektu „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## Literatúra

- [1] CHEN, G.F. et al. A simple and eco-friendly process catalyzed by montmorillonite K-10, with air as oxidant, for synthesis of 2-substituted benzothiazoles. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 8, 5159–5166.
- [2] GILL, R.K. Recent Advances in the Chemistry and Biology of Benzothiazoles. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 348 (2015) 3, 155–178.
- [3] ŠUCHA, V. *Íly v geologických procesoch*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2001, 159 s., ISBN 80-223-1547-8.
- [4] SCHÜTZ, T. et al. Characterization of Bentonite Modified by Manganese Oxide. *Universal Journal of Geoscience*, 1 (2013) 2, 114–119.
- [5] PALIESKOVA, J. et al. Thermal properties of fillers based on organoclays in the polymeric materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2011) 2, 939–943.
- [6] PAJTÁŠOVÁ, M. et al. Sorption of Benzothiazole and 2-Methylbenzothiazole on Ca and Co-Monoionic Forms of Montmorillonite. *Hutnické listy*, 64 (2011) 7, 145–147. ISSN 0019-8069
- [7] PAJTÁŠOVÁ, M. et al. Spectral and thermal Characteristics of Copper(II) carboxylates with fatty Acid chains and their benzothiazole Adducts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2010) 3, 769–777.
- [8] LODUHOVÁ, M. et al. Thermal, spectral and diffraction properties of Hg(II)-exchanged montmorillonite with alkylamines. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2015) 2, 879–884.
- [9] ELSHERBINY, A.S., FAYED, T.A. Adsorption study of dimethylaminostyryl benzazoles onto Na-montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2009) 7, 952–957.
- [10] ENNAJIH, H. et al. Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 65–66 (2012), 139–142.
- [11] RAMEZANZADEH, B. Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: Solution phase and coating phase studies. *Dyes and Pigments*, 122 (2015), 331–345.
- [12] JANÍK, R. et al. Thermal, spectral, and diffraction properties of Co-exchanged montmorillonite with 2-, 3-, and 4-hydroxyphenol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108 (2012) 3, 915–919.
- [13] JANÍK, R. et al. Interactions of 2,5- and 3,5-dimethylphenols with co-exchanged montmorillonite: Thermal, IR-spectral and X-ray studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112 (2012) 2, 1083–1087.

## Německý trh s jemným plechem: výrobci oceli vystupují sebevědomě

Stahl Aktuell

12.09.2016

Kupředu, zpátky ni krok: výrobci oceli, především ArcelorMittal, uzavřeli letní sezonu s malým úderem do tympanů. Největší světový ocelářský koncern chce pro čtvrté čtvrtletí zvýšit ceny ve střední dvouciferé oblasti. U ročních smluv by mělo platit dokonce zvýšení cen v rozsahu 100 € na tunu. Zdůvodněno je to stoupajícími předmateriálovými náklady, jakož i dobrou poptávkou. Mnozí z nákupčích říkají, že tyto cenové požadavky mají určitou sílu se prosadit. Evropskou unií vyhlášená antidumpingová opatření působí. Do země přichází méně importované oceli. Kromě toho došlo ke zvýšení cen i na čínském trhu a dovozy se tak zdražily. Zda se zvýšení cen v požadované výši dají skutečně prosadit, není z hlediska nákupčích ještě hotová věc. Mnoho závisí na tom, jak bude v příštích týdnech vypadat příchod nových zakázek. Skutečností ale je, že se poněkud prodloužily dodací lhůty. Pozorně je také sledován závazek zemí G20 o omezení množství vyráběné oceli. S rychlými výsledky ale nikdo nepočítá.