



Диоксид титана **Chemours™ Ti-Pure™** и **Ti-Select™**

Типы и применение



Chemours™

ТИТАН
ГРУППА КОМПАНИЙ ТИТАН

Октябрь 2021



Компания Кемурс вышла на рынок 1 июля 2015 года в результате выделения структуры Высокоэффективные Химикаты из компании DuPont.

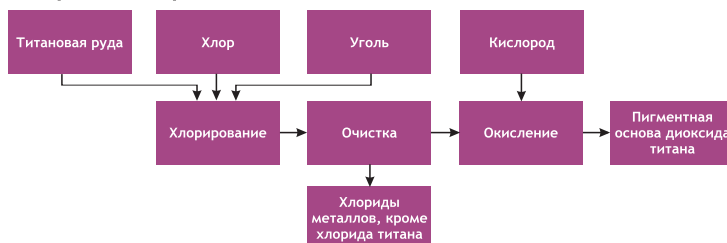
Компания Кемурс с помощью химии как науки, и химии человеческих отношений помогает создать яркий, талантливый и более чистый мир. Кемурс — мировой лидер в производстве двуокиси титана (с мощностями производства более 1 миллиона тонн в год), фторпродуктов и в разработке и применении химических решений, которые клиенты Кемурс используют во множестве отраслей. Кемурс создает продукты, формирующие будущее индустрии, обладая опытом в применении этих продуктов, предлагает инновации, основанные на глубоком знании химии. Компоненты, произведенные Кемурс, можно встретить в пластиках и ЛКМ, холодильных установках и кондиционерах воздуха, в горнодобывающей промышленности, перегонке нефти и других отраслях. Ведущие бренды Кемурс: Teflon™, Ti-Pure™, Krytox™, Viton™, Opteon™ и Nafion™.

В компании на 36 производственных площадках работает порядка 8000 сотрудников. Кемурс обслуживает около 5000 клиентов в Северной и Латинской Америке, Азиатско-Тихоокеанском регионе и Европе. Штаб-квартира компании Кемурс находится в г. Уилмингтон, штат Делавэр (США), акции котируются на Нью-Йоркской Бирже. С дополнительной информацией можно ознакомиться на сайте chemours.com, либо в твиттере (@chemours).

Настоящий каталог представляет всю палитру марок диоксида титана Кемурс Ti-Pure™ и Ti-Select™, их технические характеристики, рекомендации по применению в той или иной области, а также ряд статей технических экспертов компании Кемурс о преимуществах продуманного выбора марки диоксида титана для конкретной области применения и другую полезную информацию.

Вы всегда можете обратиться к Вашему поставщику, компании «Титан», для получения более подробной технической консультации.

Хлоридный процесс

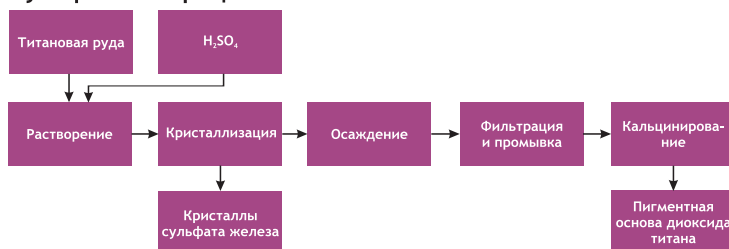


Компания Кемурс производит диоксид титана только хлоридным способом и только рутильной модификации.

Но существует также и другой способ производства - сульфатный. Данная технология является устаревшей и не позволяет получить такое высокое качество, которое дает хлоридный метод производства.

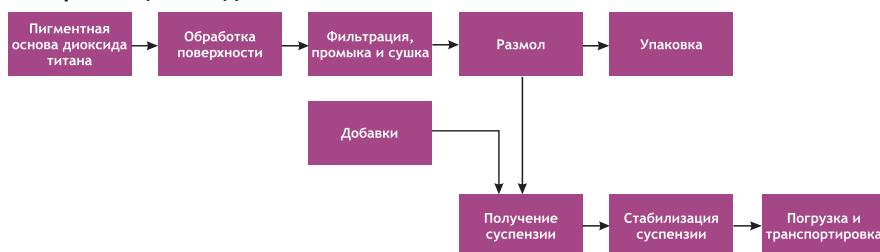
Схема сульфатного производства представлена ниже.

Сульфатный процесс



Завершающая стадия производства диоксида титана аналогична для обоих процессов.

Завершающая стадия



Пигментные характеристики диоксида титана зависят от размера частиц и химического состава поверхности. Большинство марок диоксида титана имеют неорганическую и органическую модификацию поверхности. Обработка оксидом алюминия Al₂O₃ (оптимально кристаллической модификации) улучшает диспергируемость диоксида титана в органических и водных средах. Модификация оксидом кремния SiO₂, а у некоторых производителей схождение оксида кремния и оксида циркония, позволяет получить сплошную оболочку, препятствующую проявлению фотохимической активности диоксида титана, и, в результате этого, выпускать атмосферостойкие и долговечные материалы.

Органическая обработка поверхности (марки для лакокрасочного производства — в основном полиспирты) улучшает диспергируемость в средах и совместимость с различными типами пленкообразователей.

МАРКИ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Диоксид титана Chemours™ для лакокрасочных материалов	TiO ₂ , масс. % (мин.)	Поверхностная обработка		Наличие органической обработки
		Оксид алюминия, масс.%,	Оксид кремния, масс.%,	
Ti-Pure™ R-706	93,0	2,4	3,0	Да
Ti-Pure™ R-900	94,0	4,3	-	Нет
Ti-Pure™ R-902+	93,0	4,3	1,4	Да
Ti-Pure™ R-960	89,0	3,3	5,5	Нет
Ti-Select™ TS-6200	90,0	3,6	3,3	Да

	Белизна пигмента L*	Средний размер частиц, мкм	Маслоёмкость пигмента, г/100 г	pH водной суспензии
Ti-Pure™ R-706	99,4	0,36	13,9	8,2
Ti-Pure™ R-900	99,8	0,41	15,2	8,1
Ti-Pure™ R-902+	99,6	0,41	16,2	7,9
Ti-Pure™ R-960	99,9	0,50	18,7	7,2
Ti-Select™ TS-6200	99,4	0,39	16,0	8,0

	Насыпная плотность, л/кг	Оттенок в сером
Ti-Pure™ R-706	0.250	14.5
Ti-Pure™ R-900	0.250	12.4
Ti-Pure™ R-902+	0.250	11.7
Ti-Pure™ R-960	0.255	11.6
Ti-Select™ TS-6200	0.250	13.0

- “Оттенок в сером” определяется в соответствии со внутренней методикой Кемурс Т4400.010.05, основанной на измерении колориметрических характеристик покрытия серого цвета, полученного на основе смеси испытуемого образца диоксида титана и стандартной масляной пасты серого цвета (посредством стандартизованного процесса диспергирования) относительно утверждённых стандартов диоксида титана.

- Основным фактором, влияющим на изменение оттенка покрытия, содержащего цветной пигмент (в данном случае - углерод), является средний размер частиц испытуемого образца диоксида титана, при этом большим значениям параметра “Оттенок в сером” соответствует более голубой оттенок, а меньшим – более желтоватый оттенок.

Ti-Pure™ R-706

Универсальный пигмент, обладающий превосходной диспергируемостью как в водных, так и в органо-разбавляемых системах, придающий превосходные свойства наружным и внутренним покрытиям, а также покрытиям промышленного назначения. Уникальная комбинация свойств этой марки обеспечивает высокую укрывистость, долговечное сохранение блеска и цвета покрытия, предотвращает меление. Chemours™ Ti-Pure™ R-706 позволяет получать покрытия любой степени глянца, а также яркие и чистые цвета с голубым оттенком при создании цветных эмалей.

Chemours™ Ti-Pure™ R-706 представляет собой рутильную форму диоксида титана, получаемую в промышленности хлоридным методом и поставляемую покупателю в виде мелкодисперсного порошка.

Области применения, где R-706 представляет особую ценность:

- Фасадные покрытия с высоким глянцем и максимальным сроком службы
- Водно-дисперсионные краски с любым уровнем блеска
- Автоэмали и автомобильные грунты
- Высокодолговечные покрытия промышленного назначения (металлопрокат, сельхозтехника и т.п.)
- Покрытия для аэрокосмической промышленности.

Ti-Pure™ R-900

Ti-Pure™ R-900 — пигмент для областей применения, когда покрытие не подвергается воздействию ультрафиолета. Применяется в алкидных и водно-дисперсионных красках различной степени блеска для внутренних работ. Этот пигмент легко диспергируется, придает превосходный глянец и обеспечивает максимально возможную кроющую способность в широких областях применения.

Ti-Pure™ R-900 представляет собой рутильную форму диоксида титана. В промышленности её получают хлоридным методом и поставляют в виде мелкодисперсного порошка.

Области применения, где использование марки R-900 оптимально:

- Глянцевые краски для внутренних работ, полуматовые строительные краски, порозаполняющие грунтовки
- Промышленные краски для применения внутри помещений
- Автомобильные грунты
- Материалы для покрытия консервной тары
- Электроосаждаемые грунты
- ЛКМ для получения покрытий для оборудования, покрытий по металлической мебели, фурнитуре, а также покрытий по металлопрокату, обладающих высоким глянцем
- Покрытия по пластику
- Дорожная разметка (самоочищающаяся).
- Материалы для наружных работ, со средней стойкостью к мелению или самоочищающиеся фасадные покрытия (под воздействием ультрафиолета происходит частичное разрушение верхних слоев эмали, и поверхностные загрязнения под действием погодных условий удаляются вместе с верхним слоем), за счет большой толщины данные покрытия могут служить более 10 лет

Ti-Pure™ R-902+

Марка Ti-Pure™ R-902+ появилась на рынке около 3-х лет назад и представляет собой усовершенствованную модификацию марки Ti-Pure™ R-902. Главное отличие между ними — наличие у новой марки органической обработки, что значительно повышает диспергируемость, особенно в органорастворяемых (в частности, в алкидных) материалах.

Пигмент также является универсальным, обладает высокой белизной, придает покрытию высокий уровень блеска, в колерованных системах обладает нейтральным оттенком.

Может применяться в тех же системах, что и Ti-Pure™ R-706.

Ti-Pure™ R-960

Chemours™ Ti-Pure™ R-960 — одна из наиболее долговечных марок, представленных в семействе Ti-Pure™, рекомендованная для использования в покрытиях с высокой долговечностью.

Марка Chemours™ Ti-Pure™ R-960 представляет собой рутильную форму диоксида титана. В промышленности её получают хлоридным методом и поставляют покупателю в виде мелкодисперсного порошка.

Эта марка специально создана для придания лакокрасочному покрытию следующих свойств:

- Превосходная устойчивость к мелению и устойчивость к атмосферным условиям
- Прекрасная устойчивость к пожелтению
- Сохранение блеска и цветового оттенка.

Марка Ti-Pure™ R-960 рекомендуется для материалов с повышенным сроком службы:

- Автомобильная промышленность (в качестве отделочного покрытия и авторемонтных эмалей)
- Покрытия для аэрокосмической промышленности
- Покрытия премиум-класса по металлопрокату, эксплуатируемые вне помещения
- Порошковые краски
- Краски общепромышленного применения
- Специальные покрытия, обладающие высочайшей устойчивостью к мелению и сохраняющие оттенок длительное время.

Ti-Select™ TS-6200

Chemours™ Ti-Select™ TS-6200 — первый продукт из серии Ti-Select™. Марка представляет собой супер-долговечный пигмент, который, кроме того, имеет превосходную диспергируемость, придает покрытиям высокий блеск, сохраняющийся в течение долгого времени. Chemours™ Ti-Select™ TS-6200 может применяться в большинстве лакокрасочных рецептур для наружных работ, включая автоэмали, порошковые краски, составы для окрашивания металлопроката и краски промышленного назначения:

- Автоиндустрия (в качестве отделочного покрытия и авторемонтных эмалей)
- Покрытия для аэрокосмической промышленности
- Покрытия премиум-класса по металлопрокату, эксплуатируемые вне помещения
- Порошковые краски
- Краски для промышленного применения
- Специальные покрытия с высоким глянцем, сохраняемым длительное время.

Основное преимущество Ti-Select™ TS-6200 над R-960 — наиболее высокая диспергируемость, что естественным образом улучшает и оптические свойства покрытия (белизна, укрывистость, блеск).

Также TS-6200 имеет меньший размер частиц и, как следствие, в определённых случаях может восприниматься как более яркий пигмент с голубоватым оттенком.

Марки диоксида титана для ЛКМ (по классификации ASTM)

	Тип I	Тип II	Тип III	Тип IV	Тип V	Тип VI	Тип VII	Стандарты ASTM
Типичные области применения	Белая строительная краска для наружных и внутренних работ	ЛКМ со средне-низким показателем ОКП	ЛКМ с высоким показателем ОКП	ЛКМ для наружных покрытий, где требуется высокая долговечность	ЛКМ для наружных покрытий, где требуется высокая долговечность и высокий блеск	ЛКМ для внутренних/ наружных работ со средним-высоким показателем ОКП	ЛКМ для внутренних/ наружных работ с низким-высоким показателем ОКП	
	Анатаз* – свободное меление	Рутил – с низкой-средней устойчивостью к мелению	Рутил – со средней устойчивостью к мелению	Рутил – с высокой устойчивостью к мелению	Рутил – с высокой устойчивостью к мелению	Рутил – со средней-высокой устойчивостью к мелению	Рутил – со средней-высокой устойчивостью к мелению	D 3720
Мин. содержание диоксида титана (TiO ₂), %	94	92	80	80	90	90	92	D 1394
Мин. удельное сопротивление, Ом	5000	5000	3000	3000	3000	5000	5000	D 2448
Мин. влагосодержание в упакованном виде, %	0,7	0,7	1,5	1,5	1	0,7	0,7	D 280
Плотность	3,8-4,0	4,0-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	3,6-4,3	4,0-4,3	D 153
Макс. остаток на сетчатом фильтре, 45 мкм, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	D 185

Тип I Анатаз

Тип II ЛКМ – низкая-средняя устойчивость к мелению – рутил – R-706, R-900, R-902+

Тип III ЛКМ – средняя устойчивость к мелению – рутил – R-706, R-902+

Тип IV ЛКМ – высокая устойчивость к мелению – рутил – R-706, R-960, TS-6200

Тип V ЛКМ – для наружных покрытий с высокой интенсивностью блеска – рутил – R-706, TS-6200

Тип VI ЛКМ – для внутренних/наружных покрытий со средним-высоким показателем ОКП – рутил – R-706, R-902+

Тип VII ЛКМ – для внутренних/наружных покрытий с низким-высоким показателем ОКП – рутил – R-706, R-902+

* Содержание анатаза, рутила или их смеси определяется с помощью рентгеноскопического анализа (метод тестирования D 3720).

** Предпочтительная марка Chemours™ Ti-Pure™ для матовых покрытий с высоким ОКП.

Настоящая информация предоставляется бесплатно и основана на технических данных, которые, по мнению фирмы Кемурс, являются надежными и предназначены для использования лицами, имеющими технические навыки, на их собственный страх и риск. Поскольку фирма Кемурс не может контролировать условия применения материала, мы не даем никаких прямых или косвенных гарантий и не берем на себя ответственности в связи с любым использованием этой информации. Ничто в настоящем материале не может рассматриваться как лицензия на эксплуатацию или рекомендация нарушить любые патентные права.

Области применения:

Строительные ЛКМ

Для наружных работ: лакокрасочные материалы данной группы должны соответствовать следующим основным требованиям: высокая свето- и атмосферостойкость, устойчивость к мелению, высокая укрывистость, паропроницаемость, и ряду других.

В глянцевых строительных красках, с максимальной атмосферостойкостью, рекомендуется использовать марку Chemours™ Ti-Pure™ R-706.

Для матовых ЛКМ с высокой долговечностью рекомендована марка Ti-Pure™ R-902+.

Для самоочищающихся материалов наружного применения (у самоочищающихся фасадных покрытий под воздействием ультрафиолета происходит частичное разрушение верхних слоев лакокрасочного покрытия, и поверхностные загрязнения под действием погодных условий удаляются вместе с верхним слоем. За счет большой толщины данные покрытия могут служить более 10 лет) рекомендована марка Chemours™ Ti-Pure™ R-900, обладающая средней устойчивостью к мелению.

Все марки, R-706, R-902+, R-900 придают яркие, чистые оттенки цветным краскам. При этом марка R-706 придаёт голубоватый оттенок, марки R-902+ и R-900 придают нейтральный оттенок.

Для внутренних работ — глянцевые и полуглянцевые: в органо- и водоосновных материалах с высокой и средней степенью блеска рекомендуется использовать марку Ti-Pure™ R-900. Этот пигмент специально разработан для применения в материалах, где требуется максимальная укрывистость, разбеливающая способность и яркость цвета (имеет максимальное содержание диоксида титана из всех марок для лакокрасочной промышленности), он хорошо диспергируется и совмещается с различными пленкообразователями. Однако из-за того, что у него отсутствует поверхностная обработка оксидом кремния, покрытия на его основе не обладают высокой атмосферостойкостью.

Если для производителя предпочтительно использовать одну и ту же марку как для материалов наружного так и внутреннего применения, рекомендуется использовать марки Chemours™ Ti-Pure™ R-706 и Ti-Pure™ R-902+. Применение обеих этих марок позволяет получать покрытия с высоким и средним уровнем блеска и гарантирует результат ярких и чистых оттенков в колерованных ЛКМ. Марка DuPont™ Ti-Pure™ R-706 идеально подходит для получения покрытий с высокой устойчивостью к мелению. При колеровке марка Ti-Pure™ R-706 придает холодные, голубоватые оттенки, а марка Ti-Pure® R-902+ — нейтральные, теплые оттенки.

Введение

Для усиления своей конкурентоспособности многие производители ЛКМ пересматривают рецептуры своих красок с целью оптимизации эффективности использования TiO_2 и/или же используют нетиповые решения для увеличения укрывистости и, соответственно, расхода. Применив оптическую теорию к производству красок, мы пришли к следующим выводам, которые мы более подробно осветим в данной работе.

1. Воздушные включения, вводимые в покрытие либо за счет создания рецептур с превышением критической объемной концентрации пигмента (КОКП) или же за счет использования укрывающих полимеров в форме замкнутых полых микросфер, обеспечивают неплохие оптические характеристики сухой пленки при сниженном содержании TiO_2 . Однако использование воздушных включений ограничивается другими ключевыми параметрами лакокрасочного покрытия.
2. Замена крупных частиц, на малые частицы наполнителя, может повысить эффективность светового рассеяния TiO_2 , что позволит несколько сократить содержание TiO_2 . Однако это не значит, что наполнитель с меньшим размером частиц предпочтителен для разделения частиц TiO_2 .
3. Такие технологии, как использование пигментного TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой, могут повысить его эффективность, что позволит снизить содержание TiO_2 в соответствующих рецептурах ЛКМ.

Освещение проблемы

Укрывистость или кроющая способность - это основное свойство, которое TiO_2 придает покрытию. Укрывистость описывает способность покрытия скрывать подложку контрастной расцветки. Скрытие происходит тогда, когда проникание падающего света сквозь пленку снижается либо за счет рассеяния света, либо за счет его поглощения. TiO_2 повышает укрывистость благодаря исключительно рассеянию света. Окрашенные материалы, будь то окрашенные примеси в покрытии или специально добавленные цветные пигменты, повышают укрывистость благодаря поглощению света.

Способность TiO_2 рассеивать свет в покрытии зависит от:

- Размера частицы
- Разницы в коэффициенте преломления частицы TiO_2 и окружающей ее среды, а также близости частиц TiO_2 к друг другу.

В данной работе мы предположим, что коммерческие марки TiO_2 , производимые для использования при создании покрытий, более или менее оптимизированы по размеру, и не будем в дальнейшем возвращаться к обсуждению этого параметра.

Потенциал светового рассеяния частицы TiO_2 пропорционален квадрату разности коэффициента преломления TiO_2 и среднего коэффициента преломления среды, в которой находится частица TiO_2 . [1] В то время как коэффициент преломления частицы TiO_2 остается постоянным (коэффициент преломления рутильной формы $\text{TiO}_2 = 2.73$), средний коэффициент преломления окружающей ее среды изменяется в зависимости от состава покрытия. У обычных пленкообразователей и частиц наполнителя (например, глина и карбонат кальция) коэффициент преломления приблизительно одинаков (коэффициент преломления = 1.5 - 1.6). Таким образом, наполнители практически не влияют на рассеяние света и укрывистость, а изменение их относительного состава слабо влияет на средний коэффициент преломления покрытия. Тем не менее, изменение объемной концентрации TiO_2 в покрытии влияет на средний коэффициент преломления покрытия благодаря воздействию на разницу в коэффициенте преломления между частицей TiO_2 и окружающей ее средой, и тем самым влияя на эффективность светового рассеяния TiO_2 в расчете на одну частицу.

Этот эффект поясняется на Графике 1, где демонстрируется изменение эффективности светорассеивания на частицу TiO_2 и укрывистости от объемной концентрации TiO_2 для модельной рецептуры, где пигмент диспергирован в пленкообразователе. Ось абсцисс показывает воздействие увеличения объемной

Оптимизация светового рассеяния TiO_2 и нетиповые решения проблемы укрывистости

концентрации TiO_2 на средний коэффициент преломления покрытия. Например, увеличение объемной концентрации TiO_2 с 10% до 30% повышает средний коэффициент преломления покрытия с 1.71 до 1.93. Сплошная линия синего цвета на фигуре показывает уменьшение эффективности светового рассеяния TiO_2 в расчете на одну частицу по мере увеличения содержания TiO_2 и, как следствие, увеличение среднего коэффициента преломления покрытия, что было предсказано в теории Ми. [2] Такое воздействие зачастую называют «краудинг-эффектом» или эффектом сгущения.

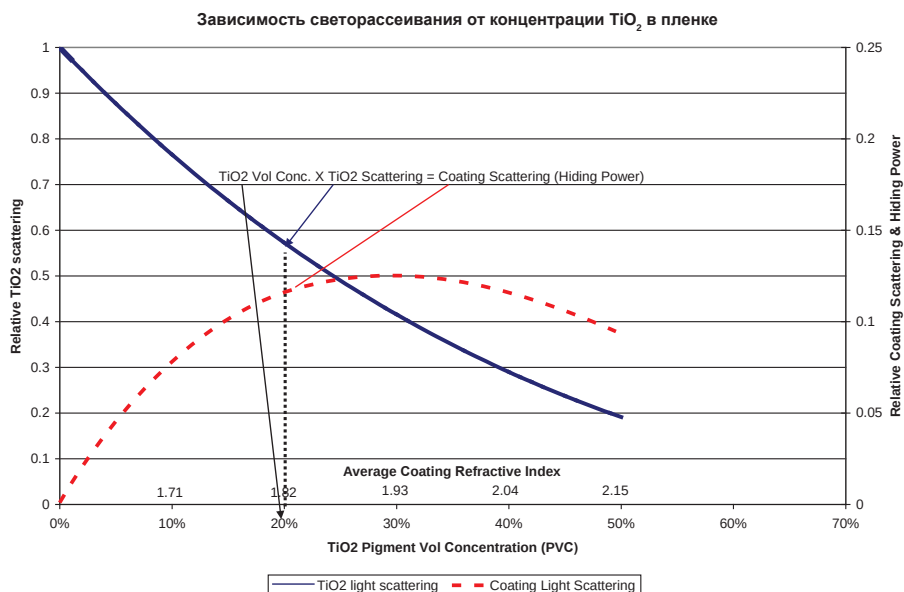


График 1 - Light Scattering vs TiO_2 Concentration in Resin - Зависимость светорассеивания от концентрации TiO_2 в пленке
 Relative TiO_2 scattering - Относительное световое рассеяние TiO_2
 TiO_2 Vol Conc. X TiO_2 Scattering = Coating Scattering (Hiding Power) - Объемная концентрация TiO_2 X световое рассеяние TiO_2 = световое рассеяние покрытия (Укрывистость)
 Relative Coating Scattering and Hiding Power - Относительное световое рассеяние покрытия и укрывистость
 Average Coating Refractive Index - Средний коэффициент преломления покрытия
 TiO_2 Pigment Vol Concentration (PVC) - Объемная концентрация пигмента TiO_2 (ОКП)
 — TiO_2 light scattering - Световое рассеяние TiO_2
 - - - Coating Light Scattering - Световое рассеяние покрытия

Световое рассеяние или укрывистость, которые TiO_2 привносит в покрытие, - это произведение эффективности светового рассеяния TiO_2 при определенном среднем коэффициенте преломления покрытия (или объемная концентрация TiO_2 в этом простом примере) и объемной концентрации TiO_2 . Общее световое рассеяние диоксида титана представлено на Графике 1 в виде прерывистой линии красного цвета. При низкой концентрации TiO_2 , скажем менее 15% TiO_2 от объема, световое рассеяние / укрывистость покрытия увеличивается почти линейно вместе с увеличением концентрации TiO_2 . По мере дальнейшего увеличения концентрации TiO_2 последовательное увеличение светового рассеяния / укрывистости покрытия на шаг объемной концентрации TiO_2 уменьшается. В конечном счете, достигается точка, в которой дальнейшее увеличение содержания TiO_2 фактически снижает общее световое рассеяние / укрывистость покрытия. Очевидно, что это очень неэффективно для создания рецептур ЛКМ.

Создание рецептур красок с превышением критической объемной концентрации пигмента (КОКП)

Критическая объемная концентрация пигмента (КОКП) – это такая точка при разработке рецептуры, в которой количество добавленного связующего точно соответствует для полного заполнения всех пустот между частицами твердых компонентов рецептуры (таких как TiO_2 , глина, карбонат кальция или иные наполнители, меняющие свойства краски). Когда объемная концентрация пигмента выше КОКП, количество связующего недостаточно для полного смачивания всей поверхности твердых компонентов рецептуры, в результате чего в матрице покрытия создаются воздушные включения или пузырьки воздуха. Дальнейшее увеличение ОКП покрытия увеличивает суммарный объем пузырьков воздуха.

Поскольку коэффициент преломления у воздуха составляет 1.0, то включая воздух в пленку покрытия, мы оказываем существенное воздействие на световое рассеяние / укрывистость покрытия. Во-первых, эффект проявляется в том, что присутствие воздуха в пленке покрытия снижает средний коэффициент преломления покрытия. Это увеличивает разницу в коэффициенте преломления между частицами TiO_2 и окружающей их средой, тем самым повышая эффективность светового рассеяния TiO_2 . Так как TiO_2 более эффективен, то его содержание можно снизить для достижения целевых показателей укрывистости пленки.

Пример этого эффекта показан на Графике 2. Так, введение в пленку 10% объемных долей воздуха в покрытия при 20% объемной концентрации TiO_2 снижает средний коэффициент преломления покрытия с 1.82 до 1.76. В результате эффективность светового рассеяния TiO_2 увеличивается на 18%, т.е. концентрацию TiO_2 можно снизить на 18% для сохранения достигнутых показателей светового рассеяния и укрывистости покрытия.

Эффективность светового рассеяния

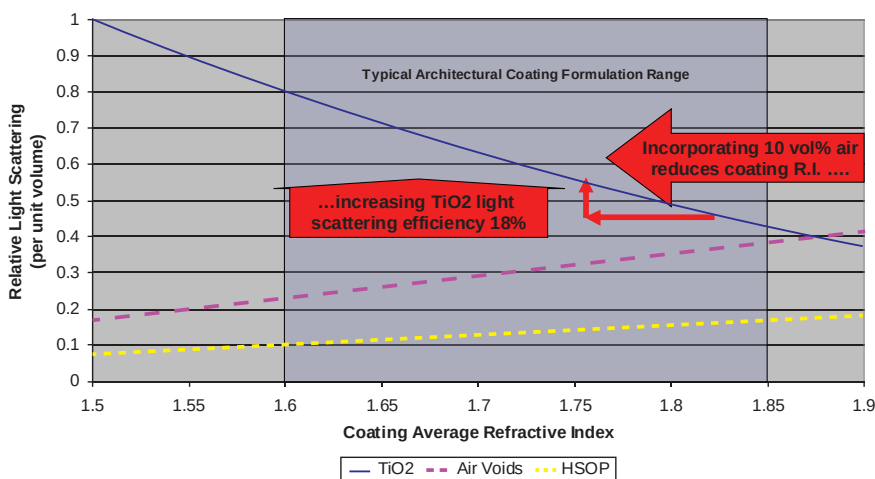


График 2 - Эффективность светового рассеяния

Relative Light Scattering (per unit volume) - Относительное световое рассеяние (на единицу объема)

Typical Architectural Coating Formulation Range - Типичная область рецептур архитектурных ЛКМ

Incorporating 10 vol% air reduces coating R.I. - Включение 10 объемных долей воздуха снижает коэффициент преломления покрытия...

... increasing TiO_2 light scattering efficiency 18% - ...увеличена эффективность светового рассеяния TiO_2 на 18%

Coating Average Refractive Index - Средний коэффициент преломления покрытия

— TiO_2

--- Air Voids - --- Пустоты воздуха

HSOP - укрывающие полимеры в форме полых микросфер

Если пустоты воздуха в высушенном покрытии имеют правильный размер, они увеличивают рассеяние света и укрывистость и потенциально позволяют снизить содержание TiO_2 . Так как коэффициент преломления у воздуха составляет 1.0, а средний коэффициент преломления в матрице покрытия равен 1.6 - 1.7, то воздушные пузырьки могут сами по себе действовать как светорассеивающие «частицы». [3] Оптимальный размер воздушного пузырька для рассеяния света составляет примерно 0.23 микрона, т.е. равен примерно тому же оптимальному размеру частиц TiO_2 . Выбор наполнителей для использования в покрытиях с превышением КОКП может оказать существенное воздействие на размер воздушных пузырьков, сформированных в высушенном покрытии, и, следовательно, на эффективность светового рассеяния этих объектов. Относительная эффективность светового рассеяния пузырьков воздуха оптимального размера представлена на Графике 2 в виде прерывистой линии розового цвета.

Само собой разумеется, ограничения использования пустот воздуха при разработке рецептур краски для покрытий с превышением КОКП широко известны. [4] Основной недостаток заключается в том, что воздушные поры не могут существовать в пленке, содержащей какие-либо растворители, и, следовательно, они не дают в нем никакого рассеяния света, т.е. наблюдается потеря «влажной укрывистости». Когда покрытие высыхает, пустоты воздуха, которые обеспечивают ему преимущество в виде рассеяния света, снижают структурную целостность покрытия и увеличивают его пористость. В целом, это отрицательным образом сказывается на таких важных свойствах покрытия, как стойкость к мытью и истиранию, грязеотталкиванию и долговечности.

Укрывающие полимеры в форме полых микросфер

Воздушные включения также можно создавать в покрытиях без превышения КОКП с помощью укрывающих полимеров в форме полых микросфер (УППМ). [5] УППМ - это синтетические пигменты, не образующие пленок, которые поставляются в виде эмульсий и добавляются в жидкие краски. В жидком состоянии каждая частица УППМ состоит из сферического стирольного/акрилового шарика, в центре которого пустота, заполненная водой. По мере высыхания красок вода диффундирует из центра шариков, а ее место занимает воздух, что приводит к образованию инкапсулированных воздушных включений, равномерно распределенных по всей сухой пленке краски. Этот механизм необратим.

Включение пигментов в виде полых микросфер в покрытие оказывает примерно то же воздействие на эффективность светового рассеивания, что и TiO_2 , что и создание пустот воздуха при разработке рецептур с превышением КОКП. Инкапсулированные воздушные включения, созданные УППМ, увеличивают эффективность светового рассеяния TiO_2 за счет снижения среднего коэффициента преломления пленки краски и увеличения разницы в коэффициенте преломления между частицей TiO_2 и окружающей ее средой.

Размеры инкапсулированных воздушных включений, созданных УППМ, почти полностью оптимизированы под рассеяние света, и, следовательно, могут сами по себе выступать в качестве светорассеивающих объектов. Относительная эффективность светового рассеяния УППМ по сравнению с TiO_2 представлена на Графике 2 в виде пунктирной линии желтого цвета. Эффективность светового рассеяния УППМ ниже эффективности светового рассеяния воздушных пустот, потому что нам необходимо учитывать объем оболочки УППМ. Считается, что оболочка составляет 56% от общего объема УППМ, таким образом, эффективность светового рассеяния УППМ равна 44% эффективности светового рассеяния чистого воздушного включения.

Эффективность светового рассеяния УППМ растет по мере увеличения среднего коэффициента преломления покрытия (т.е. при увеличении содержания TiO_2), так как увеличивается разница коэффициента преломления воздушного включения и окружающей его среды. Эффективность светорассеивания TiO_2 в 3-5 раз выше, чем УППМ при равном объеме пигментов в типичном диапазоне значений среднего коэффициента преломления покрытия красок, содержащих в себе TiO_2 и УППМ. УППМ отличаются самой высокой эффективностью светового рассеяния и обеспечивают высочайший потенциал для снижения содержания TiO_2 в покрытиях, с высоким содержанием TiO_2 (и, следовательно, с высоким средним коэффициентом преломления покрытия).

Пример эффективности использования УППМ в качестве альтернативы TiO_2 в полуматовой краске с высоким содержанием TiO_2 изображен на Графике 3. На Графике 3 показано влияние эквивалентной (по объему) замены рутильной формы TiO_2 на серийный УППМ, CaCO_3 с большим размером частиц и «сверхтонкий» CaCO_3 на укрывистость покрытия. С точки зрения укрывистости УППМ не являются эквивалентной заменой

TiO_2 , несмотря на его большую эффективность нежели чем при замене TiO_2 карбонатом кальция. На основе данных по относительной эффективности светового рассеяния, показанных на Графике 2, для замены TiO_2 УППМ придется увеличить объем УППМ до 3-5 объемных долей к 1 объемной доле диоксида титана, чтобы сохранить показатели укрывистости в сухом состоянии. Это согласуется с тем фактом, что один поставщик УППМ рекомендует производить замену именно в таком соотношении. Различия между эффективностью укрывистости двух различных видов CaCO_3 будут подробнее рассмотрены в следующем разделе.

Эффективность замены TiO_2 в полуматовой краске

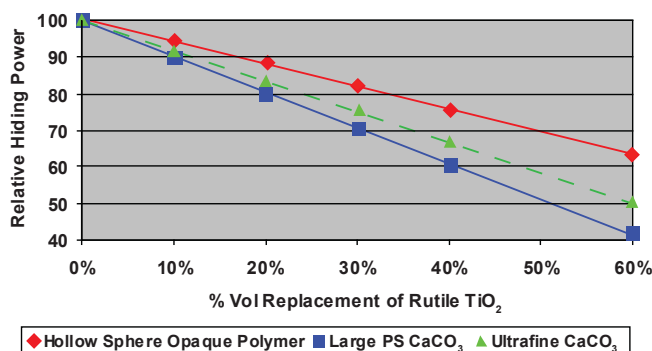


График 3 - TiO_2 Replacement Efficiency in Semi-Gloss Paint - Эффективность замены TiO_2 в полуматовой краске
Relative Hiding Power - Относительная укрывистость
% Vol Replacement of Rutile TiO_2 - % об. замены рутильной формы TiO_2

Существуют определенные ограничения при разработке рецептур с использованием УППМ. Во-первых, так как УППМ заполнены водой, когда покрытие влажное, то они, по большому счету, имеют прозрачный вид, и, следовательно, не способствуют укрывистости во влажном состоянии. Укрывистость пленки во влажном состоянии полностью зависит от содержания TiO_2 , так что любая замена TiO_2 на УППМ снизит такую укрывистость. УППМ также отличаются высоким удельным объемом в сухом состоянии, и, следовательно, оказывают существенное влияние на ОКП покрытия.

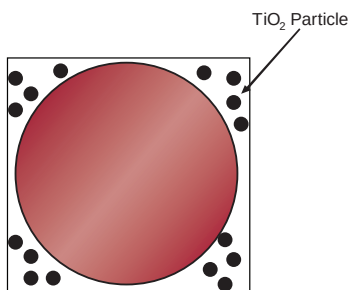
Необходимо с осторожностью подходить к разработке рецептур с использованием УППМ, чтобы удерживать ОКП покрытия ниже КОКП и сохранить стойкость к истиранию. УППМ также снижают сопротивление покрытий к полировке. Кроме того, необходимо с осторожностью подходить к приданию покрытиям глянца и блеска с помощью наполнителей, меняющих свойства. В двух словах, использование УППМ для снижения содержания TiO_2 в покрытии должно быть сбалансировано на предмет сохранения других важных свойств покрытий.

Минеральные наполнители

Далее мы переходим от частиц УППМ к рассмотрению частиц минеральных наполнителей (которые также называют наполнители). Эти материалы встречаются в производстве покрытий повсеместно. [4] Предлагаемые ими преимущества заключаются в том, что они по своему объему дешевле связующих материалов, и обеспечивают определенную экономию за счет их частичной замены. Кроме того, некоторые наполнители привносят в краски такие свойства, как снижение блеска в сухих красках или изменение реологических свойств жидких красок. Минеральные наполнители обычно являются белыми порошками в сухом виде, но, как уже отмечалось выше, небольшие отличия в коэффициенте преломления между органическим связующим и большинством этих частиц наполнителя приводят к тому, что в сухой краске они дают незначительное рассеяние света. С другой стороны, они могут повлиять на разбеливающую способность краски путем изменения эффективности рассеяния пигмента TiO_2 . В некоторых случаях это воздействие носит положительный характер, а в других - отрицательный.

Среди всех отрицательных эффектов, оказываемых наполнителями на рассеяние света TiO_2 , следует выделить «крудинг-эффект» или эффект сгущения, связанный с частицами наполнителя, которые по размеру превышают частицы TiO_2 . [6] У большинства наполнителей частицы существенно крупнее частиц пигмента TiO_2 , так что когда они присутствуют в пленке краски, они ограничивают место расположения частиц пигмента областями между большими частицами (Рисунок 4а). Вследствие этого возникает эффект сгущения частиц TiO_2 , что снижает эффективность светового рассеяния пигмента. [7] В то же время, если большие частицы отсутствуют (Рисунок 4б), имеющийся объем пространства для пигментных частиц гораздо больше, и они менее склонны к чрезмерной концентрации. Большие частицы могут оказывать существенное отрицательное воздействие на укрывистость, снижая в некоторых случаях эффективность светового рассеяния пигмента на 10 или более процентов.

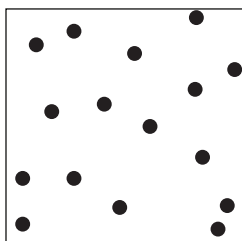
Рисунок 4а



A

TiO_2 Particle - Частица TiO_2

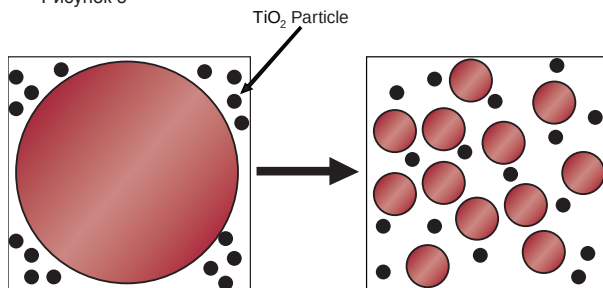
Рисунок 4б



B

Снижение укрывистости вследствие чрезмерной концентрации больших частиц наполнителя можно частично компенсировать за счет замены наполнителя с большим размером частиц на равнозначный объем наполнителя малым размером частиц (т.е. размер наполнителя варьируется в тех же пределах четверти микрона, что и для частиц TiO_2). При использовании малых частиц наполнителя объем свободного пространства для частиц TiO_2 существенно менее ограничен, и, как показано на Рисунке 5, пигментные частицы внутри пленки краски могут лучше распределиться.

Рисунок 5



TiO_2 Particle - Частица TiO_2

С помощью этого механизма малые частицы наполнителя возвращают эффективность светового рассеяния TiO_2 к состоянию, в котором покрытие находилось бы, если бы связующее не было заменено на частицы наполнителя, но не более того, что можно было бы увидеть в отсутствие наполнителя. Эффект от замены наполнителя с большими частицами на наполнитель с малыми частицами можно рассмотреть, вернувшись к Графику 3. На нем приводятся показатели укрывистости пленок покрытия с аналогичной ОКП покрытия, но с увеличивающейся эквивалентной по объему заменой TiO_2 частицами наполнителя разных размеров и непрозрачными полимерами в форме полых микросфер. Отчетливо видно, что замена наполнителя с большими частицами на наполнитель с малыми частицами повышает укрывистость, но даже наполнитель с малыми частицами менее эффективен, чем УППМ, который, в свою очередь, не настолько эффективен, как TiO_2 в одинаковых объемных долях.

Помимо увеличения эффективности TiO_2 , фиксируемого при замене наполнителя с большими частицами на наполнитель с малыми частицами, существует второй часто упоминаемый механизм, с помощью которого частицы наполнителя меньшего размера, чем частицы TiO_2 , могут увеличивать укрывистость. Он подразумевает хаотичное распределение наночастиц наполнителя между частицами TiO_2 , что увеличивает расстояние частиц друг от друга и, тем самым, усиливает их возможность рассеивать свет.

На интуитивном уровне это представляется резонным, поэтому этот механизм широко известен в лакокрасочной индустрии.[8-17] Тем не менее, существует определенное противоречие,[18-20] т.к. исследователи, придерживающиеся обеих точек зрения, приводят экспериментальные данные в пользу своих позиций. Один из наших коллег указал на теоретически возможное разрешение этого спора, когда применил моделирование методом Монте-Карло для определения степени улучшения распределения частиц TiO_2 благодаря присутствию малых наночастиц наполнителя.[21] Результаты этого исследования опровергают утверждение, что такие хаотично распределяемые наночастицы могут оказывать положительное воздействие на распределение TiO_2 . Напротив, результаты показали, что расположение TiO_2 внутри пленки краски абсолютно не зависит от присутствия или отсутствия наночастиц.

Целенаправленно размещаемые наночастицы улучшают распределение TiO_2 , в то время как *хаотично* размещаемые наночастицы - нет. Под *целенаправленным* размещением мы подразумеваем то, что наночастицы напрямую присоединяются к поверхности пигментных частиц TiO_2 . Таким образом, мы существенно увеличиваем вероятность того, что одна или несколько наночастиц займут пространство между пигментными частицами TiO_2 , способствуя увеличению расстояния между ними. Целенаправленно размещенные промежуточные частицы могут быть неорганическими [22] или органическими [23] - их эффективность определяется не по составу, а скорее по физическому размеру и способности прикрепляться к частицам TiO_2 , нежели чем оставаться незакрепленными в матрице пленки.

Марки TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой

Существует, однако, и второй способ повысить эффективность светового рассеяния TiO_2 , который тесно связан с целенаправленным распространением частиц, а именно - инкапсуляция частиц TiO_2 пористым материалом значительной толщины. Материал покрытия, которым на практике являются различные алумосиликаты, должен быть с одной стороны достаточно толстым, чтобы эффективно препятствовать соприкосновению непосредственно пигментного TiO_2 различных частиц, а с другой стороны - высокопористым, так как сплошное покрытие могло бы привести к неоправданному уменьшению содержания TiO_2 в пигменте. Даже при высокой пористости эти покрытия уменьшают весовое процентное содержание TiO_2 в пигменте до ориентировочно 80%, уменьшая количество частиц TiO_2 на единицу массы пигмента.

TiO_2 с целенаправленно распределенными промежуточными частицами или с усиленной поверхностной обработкой отличается наивысшей эффективностью в системах с высоким ОКП, т.к. в условиях с низким ОКП остается достаточно много пространства для распределения частиц TiO_2 , а непосредственное соприкосновение пигментных частиц носит случайный характер. При более высокой ОКП, когда имеется чрезмерная концентрация частиц, и соприкосновение между частицами TiO_2 - TiO_2 неизбежно, целенаправленно распределяемые промежуточные частицы или толстое пористое покрытие на пигментных частицах могут существенным образом увеличить эффективность светового рассеяния TiO_2 .

Оптимизация светового рассеяния TiO_2 и нетиповые решения проблемы укрывистости

Эффективность пористых покрытий показана на Графике 6. В данном случае мы сравниваем укрывистость трех красок, которые идентичны по своим свойствам, за исключением используемого пигмента TiO_2 . У всех красок ОКП одинаковая и составляет 46%. Содержание пигмента TiO_2 также одинаково и составляет 20%. При этом среди рассматриваемых пигментов мы выявили марку многоцелевого использования (массовая доля TiO_2 составляет 93%), универсальную марку (также м.д. TiO_2 93%) и пигмент TiO_2 , покрытый пористым алюмосиликатом (м.д. TiO_2 82%). Как следует из Графика 6, самая высокая укрывистость у пигмента с пористым покрытием, несмотря на то, что в нем частиц TiO_2 на единицу массы пигмента на 11% меньше, чем у двух других марок.

Достоинство TiO_2 с высокой степенью обработки в 47% ОКП матового покрытия

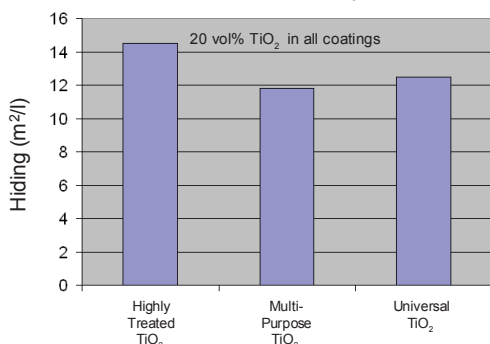


График 6 - Value of Highly Treatef TiO_2 in 47% PVC Flat Coating - Достоинство TiO_2 с высокой степенью обработки в 47% ОКП матового покрытия
 20 vol % in all coatings - 20% об. TiO_2 во всех покрытиях
 Hiding (m²/l) - Укрывистость (м²/л)
 Highly treated TiO_2 - TiO_2 с высокой степенью обработки
 Multi-Propose TiO_2 - Многоцелевой TiO_2
 Universal TiO_2 - Универсальный TiO_2

На основе этих результатов мы провели более масштабное исследование с целью количественно измерить преимущества марки TiO_2 с толстым покрытием при разработке разных рецептур ЛКМ, а также определить условия, в которых ее предпочтительнее использовать в рецептуре благодаря ее преимуществу по показателям укрывистости над многоцелевыми и универсальными пигментами диоксида титана. В ходе этого исследования мы изучили шестьдесят рецептур, охватывающих пять ОКП TiO_2 , три общих ОКП и две марки пигментного TiO_2 (универсальную марку и марку с усиленной поверхностной обработкой). В этом диапазоне мы выявили отдельную область, в которой марка TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой позволяла снизить ОКП TiO_2 , при этом сохраняя укрывистость пленки (График 7). Экономия пигмента TiO_2 в размере до 21% достигается с помощью замены универсальной марки TiO_2 на марку TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой при высоком содержании TiO_2 и использовании высокой ОКП.

Потенциальная экономия % TiO_2 при использовании TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой

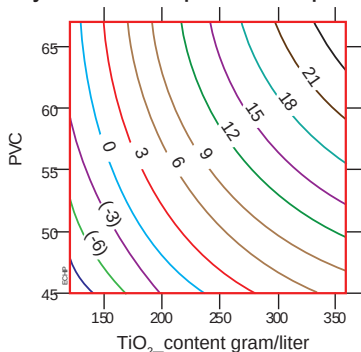


График 7 - Potential % TiO_2 Savings with Highly Treated TiO_2 - Потенциальная экономия % TiO_2 при использовании TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой
 PVC - ОКП
 TiO_2 _content gram/liter - Содержание TiO_2 грамм/литр

Настоящая информация предоставляется бесплатно и основана на технических данных, которые, по мнению фирмы Кемурс, являются надежными и предназначены для использования лицами, имеющими технические навыки, на их собственный страх и риск. Поскольку фирма Кемурс не может контролировать условия применения материала, мы не даем никаких прямых или косвенных гарантий и не берем на себя ответственности в связи с любым использованием этой информации. Ничто в настоящем материале не может рассматриваться как лицензия на эксплуатацию или рекомендация нарушить любые патентные права.

Как и в случае с другими описываемыми технологиями оптимизации, здесь существуют определенные ограничения по использованию пигментов TiO_2 с высокой степенью обработки. Во-первых, разбавление частиц TiO_2 с покрытием с поверхностью из алюмосиликата сокращает количество частиц TiO_2 на единицу массы пигмента. Как следует из Графика 7, марки TiO_2 с усиленной поверхностной обработкой становятся менее эффективными по сравнению с универсальными марками пигмента при использовании в покрытиях с низким содержанием TiO_2 , в которых распределение частиц TiO_2 не является проблемой. Этот эффект разбавления также снижает эффективность укрывистости пигмента во влажном состоянии. Пористое покрытие из алюмосиликата также увеличивает маслосъемкость марки TiO_2 с высокой степенью обработки, что приводит к снижению критической объемной концентрации пигмента (КОКП) покрытия. И, наконец, эти марки TiO_2 с высокой степенью обработки снижают глянец покрытия, и поэтому их порой называют «матовыми марками».

Выводы

Принимая во внимание существующий дефицит TiO_2 , крайне важно, чтобы разработчики рецептуры красок использовали этот пигмент с максимально возможной эффективностью. Одним из способов увеличения укрывистости краски является использование воздушных включений в сухой пленке. Это повышает эффективность светового рассеяния пигмента TiO_2 за счет снижения среднего коэффициента преломления матрицы пленки и, в некоторых случаях, создает центры рассеяния света из самих воздушных включений. Снижение среднего коэффициента приводит к возникновению большей разницы между коэффициентами преломления TiO_2 и матрицей пленки, что, в свою очередь, повышает интенсивность рассеяния света, т.к. он входит и выходит из частиц TiO_2 .

Мы определили два метода создания воздушных включений. Во-первых, краски можно создавать по рецептурам с превышением КОКП. Несмотря на то, что это очень экономичный метод (воздух ничего не стоит), это может привести к снижению механической прочности пленки краски, и, как следствие, к ухудшению грязеотталкивания и стойкости к истиранию. В соответствии с другим вариантом, можно использовать укрывающие полимеры в форме полых микросфер (УППМ) и с их помощью создавать в пленке воздушные включения. Как и в первом случае, когда пустоты воздуха образуются в красках, созданных по рецептуре с превышением КОКП, эти воздушные включения увеличивают эффективность светового рассеяния частиц TiO_2 за счет снижения среднего коэффициента преломления матрицы краски. Кроме того, пустоты, образуемые УППМ, сами по себе имеют нужный размер для рассеивания света, тем самым повышая укрывистость пленки. Тем не менее, эти преимущества компенсируются тем фактом, что УППМ не обеспечивают укрывистость во влажном состоянии, и также могут привести к большей ОКП, чем оптимально необходимо для получения требуемых характеристик краски.

Кроме того, степень, с которой пигментные частицы TiO_2 сближаются друг с другом («краудинг»-эффект), оказывает существенное воздействие на эффективность светового рассеяния этого пигмента, и, следовательно, на укрывистость краски. Близкое расположение частиц мешает механизму, с помощью которого TiO_2 рассеивает свет. Разработчики рецептур красок должны, по мере возможности, обеспечивать такие условия, которые бы позволяли пигментным частицам оставаться на максимально возможном расстоянии от друг друга. В рецептурах с высоким ОКП это не всегда возможно, и поэтому следует рассмотреть другие стратегии максимизации светового рассеяния. К таким стратегиям относятся замена наполнителя с большими частицами на наполнитель с малыми частицами и присоединение малых промежуточных частиц или толстого слоя пористого алюмосиликата к поверхности пигмента. Несмотря на то, что это снижает массовую долю TiO_2 в пигменте, и, следовательно, количество центров рассеяния на единицу массы, такое разбавление более чем компенсирует недостатки систем с чрезмерной концентрацией частиц за счет повышения эффективности TiO_2 . Таким образом, мы рекомендуем, чтобы при разработке рецептур с высоким ОКП разработчики рецептуры красок обратили свое внимание на марки TiO_2 , специально разработанные для предотвращения непосредственного соприкосновения частиц TiO_2 - TiO_2 , как например, марки с толстым пористым покрытием из алюмосиликата.

Информация, изложенная в настоящей работе, предоставляется бесплатно, и основана на технических данных, которые компания Chemour™ считает достоверными. Данная работа предназначена для использования лицами, обладающими определенной технической квалификацией, на свой страх и риск. Принимая во внимание тот факт, что условия применения от нас не зависят, мы не предоставляем явно выраженных или подразумеваемых гарантий, а также не берем на себя никаких обязательств, связанных с использованием настоящей информации. Ничто в этой работе не может быть истолковано в качестве разрешения на осуществление деятельности по патенту или же рекомендации нарушить патенты.

Данная работа предоставляется Американской ассоциацией производителей покрытий, и была первоначально представлена 8 мая 2012 года на Американской конференции лакокрасочных материалов и покрытий.

Литература:

- (1) Fitzwater, S., and Hook, J. W., "Dependent Scattering Theory: A New Approach to Predicting Scattering in Paints," J. Coat. Technol. 57, 39 (1985).
- (2) Mie, G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," Leipzig, Ann. Phys. 330, 377 (1908).
- (3) Ross, W. D., "Theoretical Light-Scattering Power of TiO_2 and Microvoids," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 13(1), 45 (1974).
- (4) Patton, T. C., "Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink, 2nd Ed.," Wiley-Interscience, Hoboken, NJ (1979).
- (5) Mussard, I., "25 Years of Hollow-Sphere Hiding Technology," Paint Coat. Ind., 21(9), 96 (2005)
- (6) Stieg, F. B., "Dilution Efficiency of Extenders," J. Coat. Technol., 53 (680), 75 (1981)
- (7) Stieg, F. B., "Effect of Extender on Crowding of Titanium Pigment," J. Coat. Technol., 61 (778), 67 (1989).
- (8) Dietz, P. F. "The Effect of Fine-Particle-Size Extenders and Entrapped Air on TiO_2 in Emulsion Paint," Paint Coat. Ind., 9 2 (2003).
- (9) Gittins, D, Gadson, M, Skuse, D, "Mineral Blends for Low-Titania Coatings," WO 2010/143068 Al, 2010.
- (10) Stewart, D, "An End to Overcrowding: Hydrous Kaolin Optimizes Paint Opacity by Improving TiO_2 Spacing," Eur. Coat. J., 5 178 (2007).
- (11) Hirani, H, Dighe, A, Patel, C, "Staying Apart: TiO_2 Pigments can be Partly Replaced by Calcium Aluminium Silicate Extenders," Eur. Coat. J., 3 24 (2007).
- (12) Braun, J. H., "Crowding and Spacing of Titanium Dioxide Pigments," J. Coat. Technol., 60 (758) 67 (1988).
- (13) Temperley, J, Westwood, M. J., Hornby, M. R., Simpson, L. A., "Use of a Mathematical Model to Predict the Effects of Extenders on Pigment Dispersion in Paint Films," J. Coat. Technol., 64 (809) 33 (1992).
- (14) Ashek, L, "New Generation Kaolin-Based Pigment Extenders," Paint Coat. Ind., 19 (3) 80 (2003).
- (15) Ashek, L, "New Generation Kaolin-Based Pigment Extenders," Surf. Coat. Int. Part A: Coat. J., 85 (6) 223 (2002).
- (16) Kaye, B. H., Clark, G. G. "Computer Aided Image Analysis Procedures for Characterizing the Stochastic Structure of Chaotically Assembled Pigmented Coatings," Part. Syst. Charact., 9 157 (1992).
- (17) Fellers, A, Christian, H-D, "Filling Up Paint," PPCJ, 195 (4484), 26 (2005).
- (18) Stieg, F. B., "Ending the 'Crowding/Spacing Theory' Debate," J. Coat. Technol., 59 (748), 96 (1987).
- (19) Hook, J., "Conclusions on 'Crowding/Spacing Theory' Clarified," J. Coat. Technol., 58 (742), 81 (1986).
- (20) Cutrone, L., "Influence of Fine-Particle Size Extenders on the Optical Properties of Latex Paints," J. Coat. Technol., 58 (736), 83 (1986).
- (21) Diebold, M. P., "A Monte Carlo Determination of the Effectiveness of Nanoparticles as Spacers for Optimizing TiO_2 Opacity," JCT Research, 8 (5), 541 (2011).
- (22) Bolt, J. D., "TiO₂ Light Scattering Efficiency when Incorporated in Coatings", US 5,650,002 (1997).
- (23) Adamson, L., Fasano, D., "Polymeric Hiding Technologies That Make TiO_2 Work Smarter", PCI Magazine, June (2011).

Влияние диоксида титана на долговечность лакокрасочных покрытий. Оценка результатов, полученных при ускоренных испытаниях ЛК-покрытий

М.П. Дибольд (М.Р. Diebold), Кемурс Титановые Технологии

Производителей и покупателей лакокрасочных материалов (ЛКМ) интересует, как поведет себя лакокрасочное покрытие (ЛКП) при эксплуатации. Самый достоверный способ оценить долговечность покрытия - это провести натурные испытания окрашенных панелей в условиях, наиболее близких к реальным условиям, а затем оценить изменения физических свойств и внешнего вида. Но это долго и часто непрактично, поэтому всегда есть соблазн ускорить получение результатов. Например, увеличить интенсивность УФ-излучения. Получим ли мы правдоподобные результаты? В этой статье мы обсудим аспекты оценки долговечности ЛКП и основные факторы, влияющие на сохранение свойств покрытия во времени.

Долговечность ЛКП - это сохранение физических свойств (растрескивание, отслаивание и т.п.) и внешнего вида (блеск и цвет) при эксплуатации. В этой статье мы остановимся на влиянии диоксида титана на внешний вид покрытия при естественном и ускоренном методах погодных испытаний.

ЛКП разрушается под действием УФ-излучения из-за того, что фотоны УФ-спектра обладают достаточной энергией, чтобы разрушить некоторые углерод-углеродные и углерод-водородные связи. А именно они преобладают в органических связующих и органических пигментах.

Деструкцию, которая происходит при поглощении УФ-излучения молекулами связующего, мы назовем «прямой» деструкцией. Она зависит от интенсивности УФ-излучения и от природы связующего. Промежуточные соединения, образующиеся в ходе деструкции, чаще всего имеют большую водорастворимость и быстрее вымываются из пленки во время дождя или при мытье. Это вызывает эрозию пленки и приводит к изменениям внешнего вида.

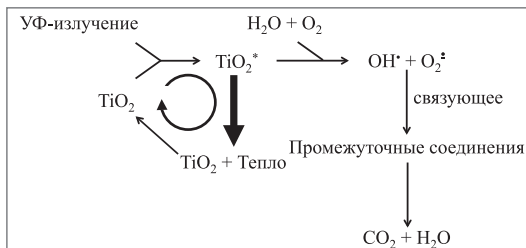


Рис. 1. Деструкция лакокрасочных пленок в результате поглощения УФ-излучения

Деструкция, которая происходит за счет поглощения УФ-излучения частицей диоксида титана, называется фотокаталитической деструкцией.

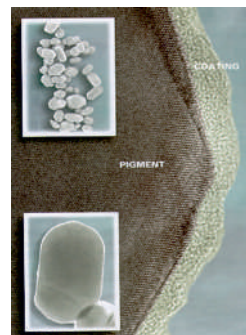
Ее механизм мы подробно рассматривали в статье «Влияние диоксида титана на старение ПВХ-профилей».

Рис. 2. Деструкция красочных пленок в результате фотокаталитической деструкции (где $O_2^{\cdot -}$ — супероксид-анион-радикал).



Для снижения вклада фотокаталитической деструкции в разрушение ЛКП производитель обрабатывает поверхность частицы диоксида титана тонким слоем оксида кремния (обычно от 1,5 до 6,0 масс. % SiO_2). Если обработка нанесена правильно, поверхность частицы будет состоять из чистого оксида кремния (SiO_2), а поверхность диоксида титана будет полностью изолирована от внешнего воздействия (Рис. 3). На поверхности диоксида кремния радикалы образовываться не могут, и вклад фотокаталитической деструкции значительно уменьшается. Марки пигментов с таким покрытием называются «долговечные». Но термин «долговечность» относится именно к пленке, сам диоксид титана абсолютно долговечен.

Рис.3. Покрытие из оксида кремния на частицах TiO_2 при трехтысячном увеличении.



При воздействии солнечного света на ЛКП протекают обе реакции. Но чаще всего, они протекают с разной скоростью. В связующих с низкой долговечностью основную роль будет играть прямая деструкция. На Рис. 4. можно увидеть влияние прямой и фотокаталитической деструкции на потерю блеска в покрытиях с разными типами долговечных связующих. Разница в свойствах разных типов связующих значительно больше влияет на свойства ЛКП, чем долговечная или недолговечная марка диоксида титана.

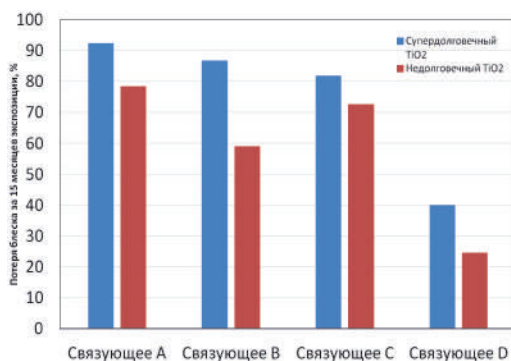


Рис. 4. Скорость деструкции ЛК пленки — Зависимость снижения блеска от типа связующего и TiO₂

В этой статье мы подробно рассмотрим два параметра, определяющих внешний вид пленки: изменение цвета и потерю блеска.

Изменение цвета

Существует два механизма, которые приводят к изменению цвета ЛКП: **выцветание** и **меление**.

К **выцветанию** приводит процесс деструкции органического пигмента. Он похож на процесс прямой деструкции связующего. Высококачественные органические пигменты устойчивы к УФ-излучению, и в качественных красках выцветание происходит редко.

Меление возникает, когда разрушается связующее над самыми близкими к поверхности частицами диоксида титана. Одновременно с этим, вокруг частиц TiO₂ образуются пустоты, которые начинают увеличиваться под воздействием фотокаталитической деструкции (Рис. 5). Таким образом, незащищенные связующим частицы диоксида титана появляются на поверхности покрытия.

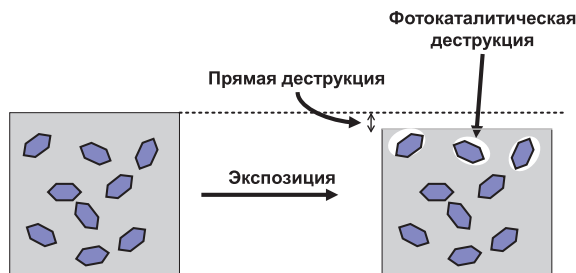


Рис. 5. Механизм меления. Частицы TiO₂ обозначаются в виде темных шестигранников.

Влияние диоксида титана на долговечность лакокрасочных покрытий. Оценка результатов, полученных при ускоренных испытаниях ЛК-покрытий

Выцветание, вызванное мелением, проявляется только в цветных покрытиях. Частицы диоксида титана, обнажившиеся на поверхности, являются очень сильными рассеивателями всех волн видимого света. Поскольку требуется некоторое время, чтобы частицы диоксида окрасились цветным пигментом, так же находящимся на поверхности, то при проявлении меления на цветном покрытии проявляется эффект выцветания. Так как скорость появления меления частично зависит от фотокаталитической деструкции, то марка и долговечность используемого диоксида титана влияет на эффект меления.



Рис. 6. Выцветание на панелях после 12 месяцев экспозиции во Флориде. Самые верхние части панелей были защищены от УФ-излучения и демонстрируют первоначальный цвет пленки.

В белых красках изменение цвета, вызванное мелением, будет минимальным. Появляющиеся на поверхности частицы диоксида титана не будут отличаться по цвету от белой краски, расположенной под ними. Но белые краски могут приобретать желтоватый оттенок.

Пожелтение связано с деструкцией связующего или органических добавок, когда некоторые из них, первоначально бесцветные, распадаются на молекулы-хромофоры. Пожелтение чаще всего интенсивнее проявляется в начале эксплуатации, а затем сглаживается, поскольку продукты деструкции так же неустойчивы к УФ-излучению и разрушаются на более простые и менее окрашенные соединения.

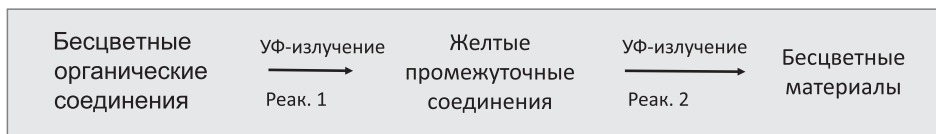


Рис. 7. Реакции, влияющие на пожелтение ЛКП.

В цветных покрытиях так же возникают реакции, приводящие к пожелтению, но чаще всего визуально они проявляются в меньшей степени.

Потеря блеска

Блеск — характеристика гладкости поверхности. Скорость потери блеска зависит как от первоначального блеска, так и от соотношения между скоростями прямой и фотокаталитической деструкции.

Покрытия с высоким первоначальным блеском обычно теряют блеск медленнее, чем более шероховатые покрытия.

Влияние диоксида титана на долговечность лакокрасочных покрытий. Оценка результатов, полученных при ускоренных испытаниях ЛК-покрытий

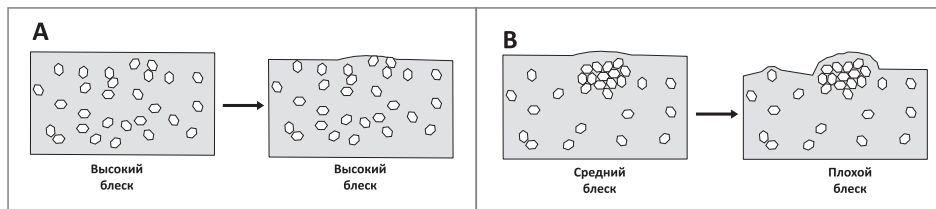
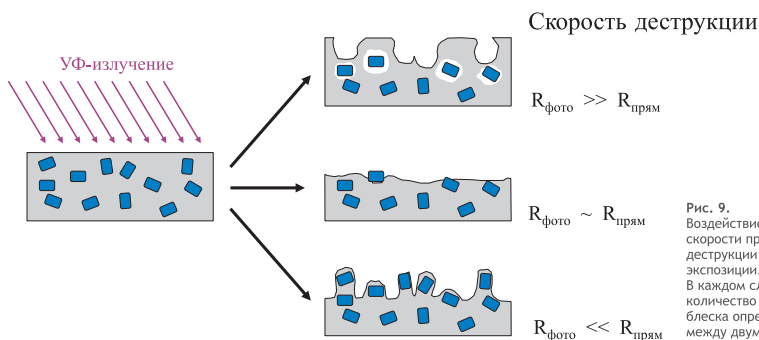


Рис. 8. Изменения поверхности при УФ экспозиции.
(А) Пленка с высоким первоначальным блеском. (В) Пленка со средним первоначальным блеском.

Чтобы лучше понять, как соотношение скоростей прямой и фотокаталитической деструкции влияет на изменение блеска, рассмотрим три различных системы покрытий с разными соотношениями скоростей прямой и фотокаталитической деструкций.



Для долговременного сохранения блеска скорости прямой и фотокаталитической деструкции должны быть примерно равны, поскольку в этом случае связующее разрушается равномерно по всей поверхности пленки с минимальным образованием шероховатости.

В результате получается парадокс — высокодолговечный пигмент, помещенный в низкодолговечное связующее может вызвать большую потерю блеска, чем недолговечный диоксид титана в этом же связующем.

Определение долговечности ЛКП при ускоренных испытаниях.

Поскольку проведение натурных испытаний занимает продолжительное время, было приложено много усилий, чтобы разработать методы ускоренных испытаний. Например, подвергнуть покрытие более мощным воздействиям УФ-излучения в течение непродолжительного периода времени. Получим ли мы в этом случае тот же результат, что и при длительной экспозиции покрытия при УФ-излучении низкой интенсивности (эксплуатация в реальных условиях)?

Производители оборудования предлагают большой ассортимент камер для ускоренных погодных испытаний, с лампами УФ-излучения высокой интенсивности. Но их использование имеет ряд нюансов:

- поскольку камеры могут работать круглые сутки, практически удваивается количество часов экспозиции в день, по сравнению с экспозицией при натурных испытаниях;
- камеры оснащены несколькими источниками излучения, но, к сожалению, ни один из них полностью не совпадает со спектром естественного солнечного света.

Влияние диоксида титана на долговечность лакокрасочных покрытий. Оценка результатов, полученных при ускоренных испытаниях ЛК-покрытий

УФ-спектр можно разделить на три области:

- **УФ-А спектр** - с самой низкой энергией, и только он присутствует у поверхности земли;
- **УФ-В и УФ-С** - спектры со средней и высокой интенсивностью, они присутствуют только в верхних слоях атмосферы и полностью поглощаются слоем озона.

Тем не менее, УФ-В и УФ-С волны генерируются всеми искусственными источниками УФ-излучения и их очень сложно полностью отфильтровать. Поскольку УФ-В и УФ-С фотоны обладают более высокой энергией, они способны разрушать химические связи, устойчивые к воздействию естественного солнечного света.

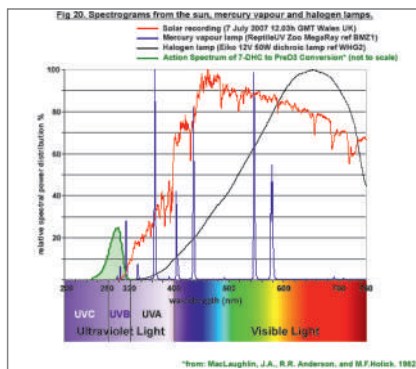


Рис. 10. Спектры излучений солнечного света и различных искусственных источников УФ-излучения. Красный график - естественный солнечный свет. Синий график - ртутная лампа. Черный график - галогеновая лампа.

Проблему неполного соответствия УФ-спектров искусственных источников освещения можно решить, используя ускоренную экспозицию в натурных условиях. Панели прикрепляют к стойкам и поворачивают не к солнцу, а к группе зеркал. Зеркала отражают солнечный свет на панели (Рис. 11). Это позволяет концентрировать солнечное излучение, и увеличить его интенсивность в десять и более раз.

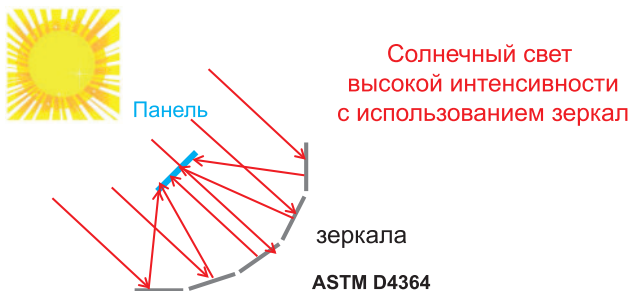


Рис. 11. Схема проведения натурального ускоренного испытания.

При использовании такого метода ускоренных испытаний соотношения между различными типами УФ-излучения сохраняются. Но зависит ли деструкция только от общего числа фотонов, бомбардирующих панели? В этом случае мы допускаем, что сложная схема химических реакций и скорости этих взаимосвязанных химических реакций одинаковы при любой интенсивности УФ-излучения.

Заблуждение в данном допущении можно проиллюстрировать аналогией с другим процессом, который проходит по сложной сети взаимосвязанных химических реакций: возникновение цыпленка внутри яйца. Яйцо содержит все исходные материалы, необходимые для формирования цыпленка (преимущественно белки). По мере инкубации ряд реакций, возникающих в яйце, преобразует одни исходные материалы в мышцы, другие - в ткани сердца, а третьи - в клюв и т.д. Важно отметить, что эти готовые материалы являются результатом не одной реакции, напротив, для получения каждого материала требуются десятки реакций, которые происходят как одновременно, так и последовательно одна за другой, при этом продукты одних реакций становятся реагентами для других. Когда яйцо хранится в инкубаторе при температуре 38°C, а весь процесс выведения цыпленка занимает 22 дня.

Но что, если птицевод захотел бы ускорить этот процесс? В конце концов, ожидание продолжительностью в 22 дня представляет собой достаточно узкое место производства, а ускорение различных реакций, необходимых для формирования цыпленка, могло бы привести к значительной оптимизации всего процесса. Предположив, что скорости реакции удваиваются при каждом увеличении температуры на 10°C, мы можем рассчитать, что на формирование цыпленка при температуре 170°C должно уйти всего лишь три минуты. Когда птицевод решил испытать данное предположение на практике, как и следовало ожидать, он получил не цыпленка, а завтрак (Рис. 12)!

Причина такого явления заключается в том, что не все реакции ускоряют процесс одинаково. При температуре 38°C реакции, приводящие к денатурированию и коагуляции белка (компонентам жареного яйца), не играют такой существенной роли по сравнению с реакциями, которые приводят к формированию мышц, сердца, клюва и т.д. Тем не менее, по мере роста температуры реакции, которые приводят к денатурированию и коагуляции белка, ускоряются быстрее других, так что при температуре 170°C они полностью преобладают в цепи реакций.

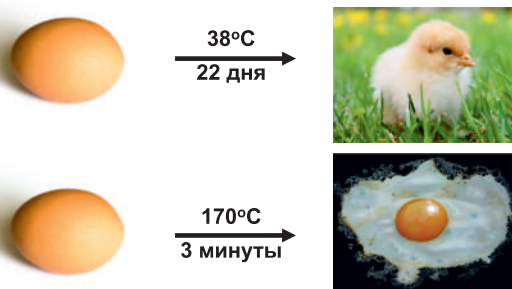


Рис. 12. Воздействие температуры на реакции в курином яйце.

Та же логика применима и к ускоренным испытаниям покрытий. Под воздействием более мощного УФ-излучения (и, зачастую, повышенных температур) в процессе деструкции могут преобладать реакции, которых нет при реальной эксплуатации. И наоборот, результаты протекания более значимых реакций могут быть совершенно минимизированы.

Приведем конкретный пример: с помощью различных марок TiO₂ была разработана серия из 24 красок для окраски рулонного металла. Панели были помещены в камеру ускоренных погодных испытаний с УФ-излучением (QUV) (очень высокое УФ-излучение и высокие температуры), в ксенонную камеру (УФ-излучение повышенной интенсивности, но меньше той, что применялась в QUV), в натурных ускоренных условиях и в обычных натурных испытаниях во Флориде. Для данных целей мы считаем, что результаты двухлетней экспозиции во Флориде, абсолютно точно отражают именно те характеристики, которые следует ожидать при использовании материала.

Результаты, полученные в других условиях ускоренной экспозиции, сравнивались с результатами во Флориде, после чего определялись их корреляционные коэффициенты. Эти сравнения показаны на (Рис. 13).

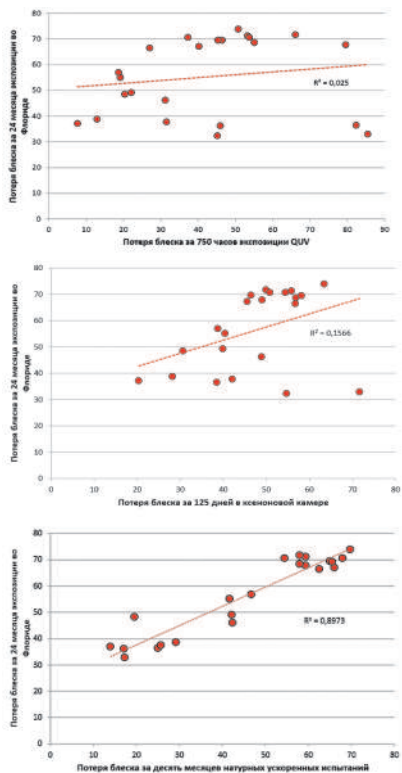
Влияние диоксида титана на долговечность лакокрасочных покрытий. Оценка результатов, полученных при ускоренных испытаниях ЛК-покрытий

Мы видим, что самое быстрое испытание (QUV) совершенно не коррелирует с фактическими результатами во Флориде, тогда как данные самого длительного ускоренного испытания (ускоренного в естественных условиях) неплохо соотносятся с флоридскими данными.

Несмотря на то, что скорость прямой и фотокаталитической деструкции увеличиваются при увеличении интенсивности УФ-излучения, возрастают они в разной степени. Скорость прямой деструкции линейно растёт с ростом интенсивности УФ-излучения. При увеличении интенсивности УФ-излучения в десять раз, скорость прямой деструкции возрастает в те же десять раз. Скорость фотокаталитической деструкции увеличивается как квадратный корень интенсивности УФ-излучения, т.е. при росте интенсивности излучения в десять раз скорость фотокаталитической деструкции увеличивается всего лишь в 3,2 раза.

Таким образом, по мере увеличения интенсивности УФ-излучения воздействие фотокаталитической деструкции на общее разрушение пленки становится менее заметным. При достаточно высокой интенсивности УФ-излучения, покрытия, в которых применены средне- и супердолговечные марки диоксида титана могут демонстрировать одинаковую скорость изменения внешнего вида (потери блеска или выцветания).

Рис. 13. Корреляция между ускоренной потерей блеска и потерей блеска после экспозиции во Флориде — на примере покрытия для рулонного металла.



Особые аспекты потери блеска

Давайте рассмотрим покрытие, которое при натуральных испытаниях имеет низкую потерю блеска, т.е. скорость прямой и фотокаталитической деструкции, протекающие в этом покрытии, примерно одинаковы Рис. 13(2). Если подвергнуть покрытие воздействию УФ-излучения с интенсивностью в десять раз выше солнечного света, скорость прямой деструкции увеличится в десять раз, а скорость фотокаталитической деструкции увеличится всего лишь в 3,2 раза.

Таким образом, всего при ускоренных испытаниях этого покрытия потеря блеска будет выше, чем при натуральных испытаниях из-за этой диспропорции в скоростях деструкций. Процесс из изображенного на Рис. 13(2) превратится в процесс на Рис. 13(3).

Если мы возьмем другой образец покрытия, в котором скорость фотокаталитической деструкции в условиях натуральных испытаний выше Рис. 13(1), то при увеличении интенсивности УФ-излучения значительно увеличится скорость прямой деструкции. Скорости фотокаталитической и прямой деструкции могут сравняться, процесс из изображенного на Рис.13(1) трансформируется в процесс на Рис. 13(2). Поэтому, скорее всего, это покрытие неплохо себя зарекомендует при ускоренных испытаниях и потерпит неудачу в ходе натуральных испытаний.

Мы видим, что при проведении ускоренных испытаний для определения потери блеска возможны как ложноположительные, так и ложноотрицательные результаты.

Особые аспекты пожелтения

Можно было бы ожидать, что скорость пожелтения линейно увеличивается при увеличении интенсивности УФ-излучения, поскольку именно при «прямой» деструкции органических молекул образуются желтые молекулы-хромофоры. Но это не всегда так.

Желтые молекулы не только образуются, но они и разрушаются до более низкомолекулярных, бесцветных продуктов при дальнейшей, более глубокой деструкции связующего (см. Рис. 7). Нет гарантии, что скорости этих двух, одновременно протекающих реакций, увеличатся одинаково. Пожелтение покрытия при ускоренных испытаниях увеличится, если будет превалировать реакция образования молекул-хромофоров или уменьшится, если преобладать будет реакция дальнейшего образования низкомолекулярных бесцветных молекул.

Выводы

Разрушение лакокрасочной плёнки - это сложный, комплексный процесс, даже когда мы ограничиваемся только сравнением воздействия различных марок TiO_2 на ее разрушение. Это связано с тем, что разрушение краски происходит посредством сложной сети взаимосвязанных реакций, а также потому, что TiO_2 оказывает двойное воздействие на скорость деструкции (он защищает связующее от УФ-излучения, замедляя прямую деструкцию, а также преобразует энергию УФ-излучения в энергию радикалов посредством фотокаталитической деструкции). Несмотря на то, что нет единого решения проблемы быстрой оценки воздействия марки TiO_2 на долговечность краски, мы можем предложить следующие общие рекомендации по максимальному повышению качества данных и выводы, которые мы сделали на их основе.

Меление и выцветание: в целом справедливо утверждение, что скорость меления определяется посредством совокупной скорости разрушения связующего. В этой связи ряд пигментов TiO_2 можно протестировать на устойчивость к мелению в рамках одной системы покрытий, и затем проанализировать результаты на предмет применимости к другим системам. И хотя мы не можем использовать результаты по одной системе связующего для точного прогнозирования результатов по другой системе, мы можем их использовать для ранжирования пигментов от наиболее до наименее фотокаталитически активных.

При проведении ускоренных испытаний красок необходимо найти правильное соотношение между продолжительностью испытания и необходимой точностью результатов. Более продолжительные испытания, проводимые в менее суровых ускоренных условиях, являются лучшим средством прогнозирования фактических характеристик при эксплуатации в естественных условиях. Испытания, в которых применяется слишком высокая интенсивность УФ-излучения, не позволяют дать прогноз по относительным характеристикам различных марок TiO_2 .

Также необходимо соблюдать осторожность при толковании результатов потери блеска, полученных в ходе ускоренных испытаний, так как возможно наличие как ложноположительных, так и ложноотрицательных результатов. Кроме того, в отличие от меления или выцветания, пигменты TiO_2 по-разному ранжируются для различных систем покрытий независимо от условий экспозиции. Это обусловлено тем фактом, что потеря блеска зависит от соотношения между скоростью прямой и фотокаталитической деструкции, а не просто от их суммы (как было в случае с мелением или изменением цвета).

Важную роль играет и поставщик пигмента TiO_2 . В целом, крупные производители TiO_2 , имеющие за плечами десятки лет опыта работы на рынке, могут точнее рекомендовать марки с различными характеристиками долговечности, чем небольшие и неопытные производители. Зачастую недостаточно просто иметь правильный состав пигмента (например, правильное количество оксида кремния), также важно, чтобы осаждение оксидов, увеличивающих долговечность, происходило в надлежащих условиях при тщательном контроле технологического процесса.

Тест на кислотную растворимость — быстрая оценка влияния пигментного TiO_2 на долговечность ЛКМ

M.P. Diebold,† R.A. Kwoka, S.R. Mehr, R.W. Vargas
DuPont™ Titanium Technologies - E.I. DuPont™ de Nemours*, USA

Влияние диоксида титана на стойкость связующих в ЛК покрытиях к действию погодных факторов (часто называемое «долговечностью» TiO_2) является важным во многих случаях, особенно для наружных покрытий, находящихся под влиянием окружающей среды. Важен не только тот факт, что данная марка TiO_2 придает высокую долговечность, важно сохранение этого свойства от партии к партии TiO_2 , поскольку экономические последствия даже случайного использования дефектной партии TiO_2 могут быть тяжелыми для производителя лакокрасочных материалов. Для решения этого важного вопроса, нами был разработан быстрый тест, обладающий высокой предсказательной способностью для некоторых классов сверхстойких пигментов на основе TiO_2 , позволяющий гарантировать высокое качество продукции.

Основными причинами окрашивания различных объектов являются необходимость защиты поверхности от внешних воздействий и придание ей красивого внешнего вида. Однако эти свойства лакокрасочного покрытия ухудшаются при взаимодействии органического связующего покрытия с солнечным светом, кислородом и водой. Увеличение продолжительности службы пленки лакокрасочного покрытия достигается преимущественно подбором типа связующего полимера, устойчивого к реакциям окисления. Однако подобные высокостойкие смолы являются дорогими, поэтому задачей производителей лакокрасочных материалов является выпуск высокодолговечных покрытий при сохранении экономического баланса, необходимого для нормального развития бизнеса. В общем случае, высокостойкие связующие используются только в тех областях применения, в которых долговечность является критически важной, когда заказчик готов платить высокую цену за повышенный срок службы покрытия.

Хотя выбор связующего является наиболее критически важным, другие ингредиенты также вносят свой вклад в то, насколько быстро разрушается пленка лакокрасочного покрытия. В частности, пигменты на основе диоксида титана могут многофакторно влиять как на деструкцию связующего, так и на внешний вид покрытия при его старении. Специально разработанные марки TiO_2 минимизируют внешние проявления эффектов старения связующего и лакокрасочной пленки; пигменты данного типа вносят существенный вклад в долговечность лакокрасочного покрытия.

Важным механизмом, при помощи которого TiO_2 оказывает влияние на долговечность лакокрасочного покрытия, является фотокаталитическая деструкция. TiO_2 является фотокатализатором, преобразующим энергию УФ-излучения в энергию химической реакции, генерируя при этом свободные радикалы. Данный процесс представляет собой совокупность большого количества стадий, следующих одна за другой (Рисунок 1). Долговечность пленки лакокрасочного покрытия улучшается при подавлении любой из этих последовательных стадий. На практике это достигается исключением взаимодействия кислорода и воды, которые адсорбированы на поверхности пигмента, с высокореакционными свободными радикалами, образующимися внутри кристаллов TiO_2 при поглощении ими УФ-излучения. Данная реакция предотвращается путем создания физического барьера между TiO_2 и адсорбированными кислородом и водой, при этом частица пигмента инкапсулируется, т.е. заключается в оболочку из оксидного покрытия, наносимого на поверхность частицы.

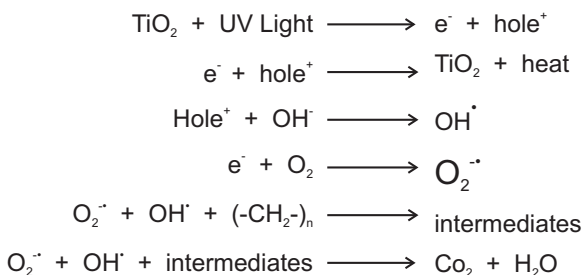
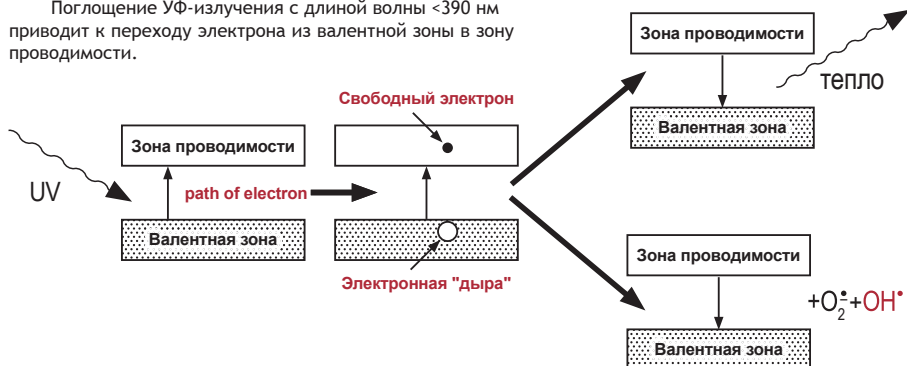


Рисунок 1. Упрощенная схема фотокаталитического цикла

Принципы фотокатализа

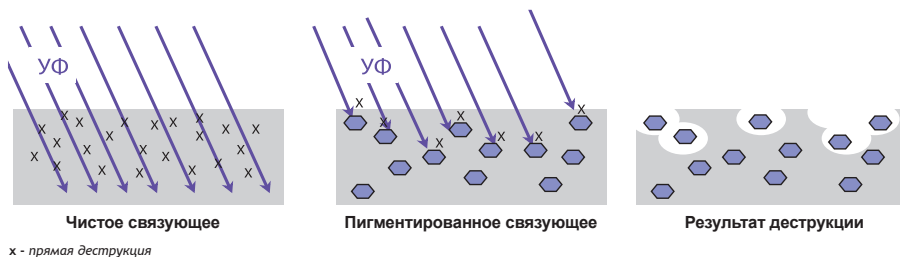
TiO_2 является полупроводником с энергетическим барьером в 3.1 эВ (рутил) - 3.3 эВ (анатаз)

Поглощение УФ-излучения с длиной волны < 390 нм приводит к переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости.

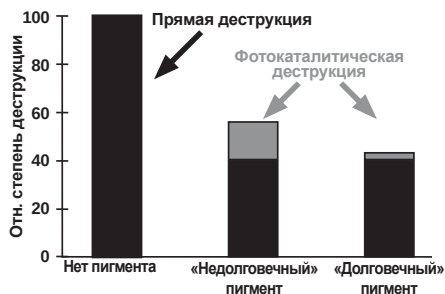


Влияние TiO_2 на долговечность покрытий

- Защита органического связующего от разрушающего воздействия УФ-излучения за счёт его поглощения
- Деструкция связующего за счёт фотокаталитического эффекта TiO_2



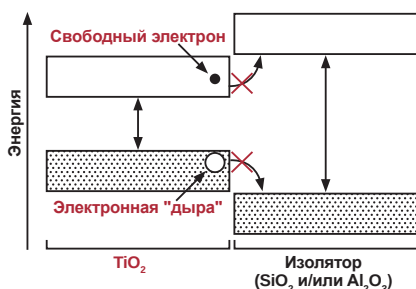
Влияние TiO_2 на долговечность ЛК покрытий



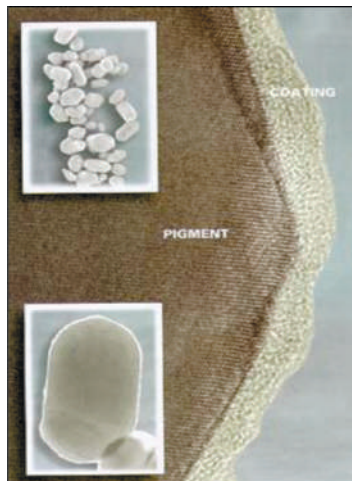
Тест на кислотную растворимость — быстрая оценка влияния пигментного TiO_2 на долговечность ЛКМ

Уменьшение фотокаталитической активности путем создания защитной оболочки на частицах:

- аморфный оксид кремния (SiO_2)
- аморфный алюминий (Al_2O_3)



= Электрическая изоляция

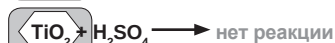
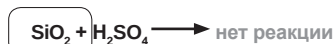


Целостность этой изолирующей оболочки и, соответственно, эффективность, с которой она предотвращает фотокаталитическую деструкцию лакокрасочного покрытия, зависит от большого количества факторов. Различные марки TiO_2 обладают различной долговечностью, однако даже TiO_2 одной марки может состоять из частиц, качество изолирующего оксидного покрытия которых может варьироваться; причиной этого являются неизбежные технологические различия в условиях получения различных партий продукта. Поэтому качество и долговечность лакокрасочных покрытий, пигментированных диоксидом титана даже одной марки, может отличаться от партии к партии. В отличие от других показателей лакокрасочного покрытия, на которые влияет пигментирование диоксидом титана (таких как укрывистость, разбеливающая способность блеск, оттенок и т.д.), влияние TiO_2 на долговечность покрытия не поддается быстрому тестированию. Это особенно неудобно в случае сверхстойких лакокрасочных покрытий, поскольку долговечность покрытия в данном случае, очевидно, имеет первостепенное значение.

Сплошность оболочки диоксида кремния

Оболочка оксида кремния: плотное и сплошное покрытие

Оценка его эффективности: растворимость в серной кислоте



Поверхностная обработка марок диоксида титана DuPont™ Ti-Pure™ и Ti-Select™ для ЛКМ



R-900
Внутренние



R-902+
Внутренние/
Наружные



R-960
Наружные



R-706
Внутренние/
Наружные



TS-6200
Наружные
супердолговечные



Аморфный SiO_2 : долговечность

Аморфный Al_2O_3 : долговечность

Кристаллический Al_2O_3 : диспергируемость

Органическая: сыпучесть и смачиваемость

Настоящая информация предоставляется бесплатно и основана на технических данных, которые, по мнению фирмы Кемурс, являются надежными и предназначены для использования лицами, имеющими технические навыки, на их собственный страх и риск. Поскольку фирма Кемурс не может контролировать условия применения материала, мы не даем никаких прямых или косвенных гарантий и не берем на себя ответственности в связи с любым использованием этой информации. Ничто в настоящем материале не может рассматриваться как лицензия на эксплуатацию или рекомендация нарушить любые патентные права.

Тест на кислотную растворимость — быстрая оценка влияния пигментного TiO_2 на долговечность ЛКМ

Для решения данной проблемы был разработан быстрый тест, позволяющий измерить целостность изолирующего оксидного слоя на частицах пигментного TiO_2 в случае, когда в качестве инкапсулирующего материала используется гидратированный аморфный оксид кремния¹. Данный тест основан на различной растворимости оксидов кремния и титана в кипящей серной кислоте (оксид кремния не вступает в реакцию с этой кислотой, в тоже время как оксид титана полностью растворим). Полная инкапсуляция частицы пигмента внутри оболочки из диоксида кремния защищает TiO_2 от растворения в кислоте. Однако при наличии трещин в оболочке, либо при неполной инкапсуляции, становится возможным взаимодействие серной кислоты и диоксида титана; похожим способом неполная инкапсуляция и/или трещины в оксидном покрытии делают возможным протекание фотокаталитической деструкции покрытия.

Уровень чувствительности данного теста даже к очень небольшим дефектам оксидного инкапсулирующего покрытия показан на Рисунке 2. Представленная электронная микрофотография демонстрирует пустые оболочки из диоксида кремния, полученные в результате данного теста, когда в сравнительно толстом слое диоксида кремния на поверхности частиц пигмента TiO_2 химическим методом создавались очень малые отверстия². Величина этих отверстий настолько мала, что они не видны на электронной микрофотографии, однако в ходе обработки кислотой весь содержащийся внутри пигментный TiO_2 оказался растворенным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Серная кислота (10 мл; 93%) помещается в пробирку, содержащую магнитную мешалку; пробирка помещается на алюминиевый нагревательный блок и нагревается до 175°C . Далее в пробирку прибавляется 0,2 г образца пигмента, после чего реакционная смесь выдерживается при этой температуре 1 час при перемешивании. По истечении этого времени, содержимое пробирки охлаждается путем выливания кислотной смеси в стакан со льдом. Нерастворившийся остаток в пробирке и стакане промывается дистиллированной водой. Оставшийся пигмент в пробирке и стакане собирается в 100 мл волюметрическую колбу, объем доводится до 100 мл путем прибавления дистиллированной воды, после чего содержимое колбы тщательно перемешивается. Далее содержимое волюметрической колбы фильтруется; 10 мл полученного фильтрата помещается в 25 мл волюметрическую колбу, далее к нему прибавляется 2 мл 30%-ной перекиси водорода и 10%-ная серная кислота до объема 25 мл. Полученный раствор выдерживается в течение 1 часа. После этого измеряется спектр поглощения полученного раствора при длине волны 400 нм в 10 мм кювете. Количество растворившегося TiO_2 определяется сравнением с предварительно полученной спектрофотометрической кривой, которая построена при исследовании образцов, полученных при растворении известных количеств TiO_2 . Представленные величины растворимости в кислоте представляют собой процент TiO_2 , который перешел в раствор (например, величина «2,0» показывает, что растворилось 2% TiO_2 , присутствующего в пигменте).

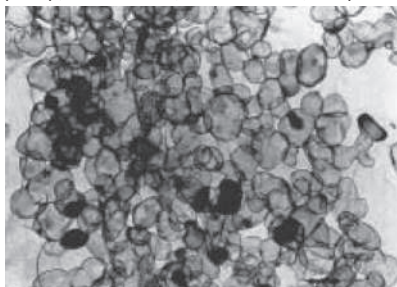


Рисунок 2 — Пустые оболочки из диоксида кремния, полученные при обработке серной кислотой инкапсулированного диоксидом кремния пигментного TiO_2 . Уровень инкапсуляции диоксидом кремния достаточен для защиты пигмента от взаимодействия с кислотой, поэтому микропоры в оболочках из диоксида кремния были созданы искусственным способом³.

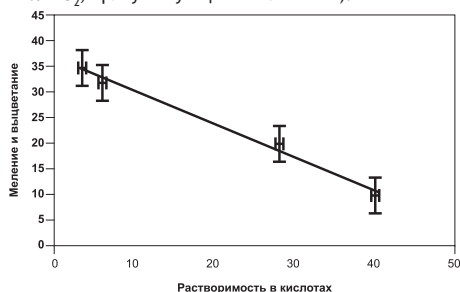


Рисунок 3 - Корреляция результатов испытания на меление и выцветание под действием погодных факторов и данные по растворимости в кислоте для четырех марок пигментного TiO_2 . Точка на графике представляет собой усредненную величину для данной марки пигмента; показаны 95%-ные доверительные интервалы для одиночного измерения.

Анализ повторяемости и воспроизводимости результатов измерений (Gage R&R)

Всегда, когда аналитические методы используются для исследования большого количества образцов какого-либо материала, существуют две потенциальные возможности колебания измеряемых параметров: истинные различия величины, которая может менять свое значение от образца к образцу (например, из-за различия в составе и/или качестве исходных материалов, либо из-за особенностей технологического процесса), а также ошибки метода (возникающие из-за невозможности точного воспроизведения условий опыта, например, использование другого оборудования для проведения теста, либо иных технологических операций). Для того, чтобы тест считался надежным, необходимо, чтобы ошибка методики (вариативность результатов измерения) были небольшими в сравнении с ожидаемой разницей в величинах параметра, который изменяется от образца к образцу (разброс значений измеряемого параметра от образца к образцу). Достижение этого условия необходимо для того, чтобы любое зафиксированное различие между двумя образцами можно было с уверенностью интерпретировать, как истинную разницу в свойствах образцов, а не просто, как ошибку метода. Тест на повторяемость и воспроизводимость результатов (gage R&R test) является подходящим методом для проверки соблюдения данного требования.

Тест на повторяемость и воспроизводимость результатов определяет не только суммарный разброс значений измеряемой величины, но еще и позволяет разделить общее отклонение измеряемой величины от истинного значения на две составляющие: повторяемость и воспроизводимость (сокр. «R&R» от англ. «repeatability and reproducibility»). В данном случае «повторяемость» представляет собой разброс результатов, который наблюдается в случае, когда один и тот же оператор использует одно и то же оборудование для анализа одного и того же образца и анализ осуществляется несколько раз подряд. «Воспроизводимость» представляет собой разброс результатов, который наблюдается в случае, когда разные операторы, используя различное оборудование, анализируют общий образец.

В нашем случае окончательный результат теста включает в себя результаты повторяющихся измерений двух различных образцов пигмента пятью различными операторами на протяжении нескольких дней. В общем случае, образцы исследовались группами по 8 штук, с использованием двух стандартов и контрольного образца (контрольный образец сохранялся неизменным на протяжении всего эксперимента и использовался также для оценки отклонения получаемых результатов от истинного значения).

Корреляция с результатами испытаний на устойчивость к воздействию климатических факторов

Растворимость в кислоте и соответствующая погодная устойчивость периодически измерялись на типичной технологической линии по производству большого количества различных марок TiO_2 . Устойчивость к климатическим факторам измерялась по методу Дайгера и Мэдсона³, путем измерения степени меления/выцветания.

При проведении данного теста использована высушенная на воздухе краска на основе алкидной смолы средней жирности, пигментированная в соотношении пигмент/связующее = 90/100 и содержащая фталоцианиновое производное меди в качестве синего пигмента (1:8 по массе по отношению к содержанию TiO_2). Данное лакокрасочное покрытие не содержало антиоксидантов, либо УФ-стабилизаторов на основе аминов, поэтому оно имеет лишь средний уровень долговечности. Данный уровень долговечности является компромиссным между противоречивыми требованиями приемлемости времени выдержки (экспозиции) (18 месяцев) и применимости результатов к химии сверхдолговечных лакокрасочных смол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Надежность методики

Разделение ошибок на составляющие, согласно тесту на повторяемость и воспроизводимость результатов, приведено в Таблице 1. Анализ данных подтверждает, что ошибка метода является небольшой в сравнении с типичной величиной разброса измеряемого параметра, изменяющегося от образца к образцу (суммарная ошибка метода составляет 8,9% от суммарного разброса значений измеряемых величин; остальные 91,1% наблюдаемого отклонения относятся к изменению свойств пробы при переходе от образца к образцу.

Несколько образцов отдельно тестировались серией многократных тестов в трех различных лабораториях, что является частью обычной межлабораторной проверки точности методики измерения. Благодаря такому тестированию выявлено, что общее стандартное отклонение составляет 0,25. Для сравнения, верхним пределом приемки для высокостойкой марки является величина кислотной растворимости 9,0, а для сверхстойкой марки - величина 6,0 (не существует нижнего предела приемки, поскольку отсутствуют негативные последствия того, что эта величина «слишком мала»).

Корреляция с результатами испытаний на устойчивость к климатическим факторам

Устойчивость к действию погодных факторов (устойчивость к мелению) и растворимость в кислоте были измерены для репрезентативных образцов различных коммерчески доступных марок пигментного TiO_2 . Данные марки пигмента обладают широким диапазоном долговечности, от сверхдолговечных марок, до марок пигментов, предназначенных для внутренних, интерьерных покрытий. Для каждой марки пигмента результаты анализировались для нахождения среднего значения и стандартных отклонений при этих измерениях. Как показано на Рисунке 3, растворимость в кислоте является превосходным показателем, позволяющим оценить устойчивость к воздействию погодных факторов и, в частности, к действию УФ-излучения на покрытие.

Как показывают интервалы погрешностей на этом рисунке, предлагаемый тест на растворимость в кислоте является не только превосходным методом испытания на погодоустойчивость - данный тест имеет заметно меньший разброс результатов измерения, чем прямые испытания на погодную стойкость (интервалы погрешностей представляют собой доверительный интервал, в который попадает измеряемая величина с вероятностью 95% при единичном измерении). Полный диапазон шкалы устойчивости к мелению и выцветанию составляет приблизительно 25 единиц, что примерно в 4 раза больше, чем величина 95%-ного доверительного интервала для теста при естественных погодных испытаниях. В тоже время, полный диапазон шкалы растворимости в кислоте составляет приблизительно 35 единиц, что примерно в 35 раз больше, чем величина 95%-ного доверительного интервала для теста на растворимость в кислоте. Таким образом, тест на растворимость в кислоте является гораздо более чувствительным и точным, чем прямой тест на устойчивость к погодным факторам.

И это не является странным. Хорошо известно, что в любом тесте на устойчивость к погодным факторам присутствует высокий уровень изменчивости (вариативности) значений измеряемых величин. Данное явление обусловлено преимущественно сильной изменчивостью погодных условий, при которых производятся испытания, при этом, без сомнения, большой вклад вносят факторы географического положения, времени года и годовичных различий в погодных условиях. Например, годовое количество УФ-излучения оценочно распределяется следующим образом: 62% излучения приходится на май, июнь, июль и август, в то время как лишь 7% излучения приходится на ноябрь, декабрь, январь и февраль⁴. Причина этого в том, что в зимние месяцы продолжительность светового дня заметно меньше, поэтому количество УФ-излучения, приходящего с солнечным светом зимой, составляет от 1/3 до 1/30 от величины УФ-излучения, приходящего ле-

Таблица 1 - Результаты анализа сходимость и воспроизводимости результатов

Источник ошибки	Вклад в ошибку	Относительный вклад
Общая ошибка по тесту на сходимость и воспроизводимость	0.06414	8.95
Сходимость	0.05529	7.71
Воспроизводимость	0.00885	1.23
Колебания свойств от образца к образцу	0.65270	91.05
Суммарный разброс	0.71684	100.00

том^{5,6}. Подобные различия в количестве УФ-излучения в течение года могут изменять абсолютную скорость деградации покрытия в два раза^{7,8}. Температурный разброс на испытательной установке в процессе единичной экспозиции может приводить к значительному разбросу в таких параметрах, как сохранение блеска и меление покрытия⁹. Изменение географического положения, часто даже незначительные, могут влиять очень сильно; например, испытания в двух различных точках одного города могут давать разные результаты⁵, а результаты испытаний в совершенно различных местах часто очень плохо коррелируют друг с другом.

ВЫВОДЫ

Последствия случайного использования партии TiO_2 , обладающего низкой стойкостью к погодным факторам, являются слишком пагубными для производителей сверхстойких покрытий, чтобы их игнорировать. Преждевременное разрушение пленки лакокрасочного покрытия может отрицательно сказаться на репутации производителя лакокрасочных покрытий и, если покрытие является предметом гарантии, может привести к прямым финансовым потерям из-за претензий к производителю. Производители лакокрасочных покрытий могут минимизировать этот риск, используя в процессе производства только долговечные и сверхдолговечные марки пигментного TiO_2 , для которых погодная устойчивость подтверждена при помощи испытаний.

Тест на кислотную растворимость является одним из таких методов испытания. Данный тест пригоден для исследования только тех пигментов, стойкость которых достигается путем инкапсуляции пигментных частиц в оболочке из диоксида кремния; тест является быстрым и позволяет превосходно предсказывать влияние используемого пигмента на устойчивость ЛК покрытия к действию погодных факторов. Кроме того, благодаря тому, что все условия проведения теста могут строго контролироваться, разброс результатов теста на растворимость в кислоте является существенно меньшим, чем разброс результатов прямых испытаний на погодоустойчивость. Поэтому предлагаемый тест не только более быстрый, чем прямое испытание на погодоустойчивость, он является также более надежным и точным.

Литература

- (1) Jacobson, H.W., U.S. Patent 4 781 761, November 1, 1988.
- (2) Jacobson, H.W., U.S. Patent 5 512 094, November 1, 1988.
- (3) Daiger, W.H. and Madson, W.H., "Chalk-Fade Evaluation of Pigmented Finishes by Use of Instrumentation and Computer Analysis," JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, 39, No. 510, 399 (1967).
- (4) Koller, L.R., Ultraviolet Radiation, Wiley & Sons, New York, p. 134, 1965.
- (5) Singelton, R.W., Kunkel, R.K., and Sprague, B.S., Textile Research Journal, 35, 228 (1965).
- (6) Davies, A., et al., Polym. Degrad. Stab., 1, 121 (1979).
- (7) Rosendahl, F., XIII FATIPEC Congress (1976).
- (8) Grossman, G.W., "Correlation of Laboratory to Natural Weathering," JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, 49, No. 633, 45 (1977).
- (9) Fischer, R.M., Ketola, W.D., and Murray, W.P., Prog. Org. Coat., 19, 151 (1991).

Диоксид титана Chemours™ TS-6200 Идеальное решение для высокодолговечных покрытий

Chemours™ TS-6200 — это марка диоксида титана, специально разработанная для лакокрасочных покрытий, к которым прилагаются особенно высокие требования по долговечности, то есть требуется сохранение защитных и декоративных свойств в течение длительного срока эксплуатации покрытия. Данная марка диоксида титана обеспечивает высокий исходный уровень блеска покрытия (рис. 1) и способствует длительному его сохранению наряду с сохранением оттенка покрытия. Новейшие технологии поверхностной обработки диоксида титана Chemours™ TS-6200, точный контроль размера частиц и высочайшая степень чистоты позволяют добиться уникальной комбинации технологических и физико-химических свойств, необходимых для получения высококачественного долговечного покрытия:

- Превосходная диспергируемость
- Высокая белизна
- Высокая укрывистость
- Высокий уровень блеска
- Долговечность (сохранение блеска и оттенка)

Долговечность

Как известно, одним из основных факторов, оказывающих негативное влияние на долговечность лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых вне помещений, является ультрафиолетовое излучение.

В этом аспекте диоксид титана влияет на систему по трем направлениям. Во-первых, видимый свет рассеивается частицами диоксида титана, тем самым, снижая количество поглощенного света полимером, добавками и другими примесями. Это делает покрытие укрывистым, белым и ярким. Во-вторых, TiO_2 адсорбирует УФ-излучение, тем самым ограничивая его проникновение тонким поверхностным слоем (эффект экранирования). В-третьих, TiO_2 может способствовать фотокаталитическому разрушению полимера.

Рутильная модификация здесь предпочтительнее, поскольку она обладает большим коэффициентом преломления по сравнению с анатазной формой, обеспечивая на 20%-40% лучшее светорассеяние. Кроме того, спектр поглощения УФ-излучения рутилом, смещен в область большей длины волны по сравнению с анатазой модификацией, что позволяет ему поглощать большее количество УФ-излучения.

Наряду с эффектом «экранирования» УФ-излучения, TiO_2 также проявляет фотокаталитическую активность, ведущую к деструкции. Следствием поглощения УФ-фотона частицей диоксида титана является возникновение электрона и положительно заряженной электронной «дыры». В подавляющем большинстве случаев свободный электрон и электронная «дыра» рекомбинируют, высвобождая свою энергию в виде тепла. Однако реакции электронной дыры или электрона с адсорбированными на поверхности частицы диоксида титана водой и кислородом приводят к образованию первичных радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{OOH}$, которые являются очень активными частицами и, взаимодействуя с полимером (связующим), вызывают его разрушение, что приводит к деструкции покрытия. В начале это проявляется в снижении блеска покрытия из-за увеличения шероховатости поверхности, поскольку полимер разрушается. Затем, по мере дальнейшей деструкции, происходит меление, т.е. верхний слой полимера разрушается настолько сильно, что пигмент и наполнитель могут быть удалены с поверхности.

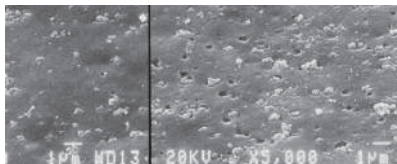


Рисунок 2. Начальная стадия деструкции покрытия по металлопрокату – 2 года экспозиции во Флориде.

На Рисунке 2 показаны начальные стадии деструкции: значительная потеря блеска без сильного меления. Очевидно, что в данном случае диоксид титана катализировал процессы разрушения в полимере, поскольку деструкция наиболее выражена в области непосредственно примыкающей к поверхности частиц пигмента.

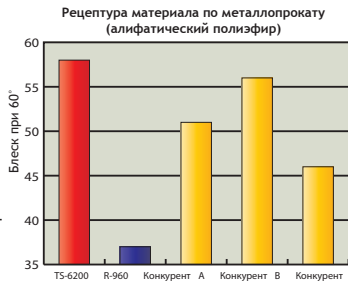


Рисунок 1: Chemours™ TS-6200 демонстрирует высочайший уровень исходного блеска

Почти все производители диоксида титана поставляют как марки, допускающие меление, так и препятствующие его появлению. Большинство препятствующих мелению или “долговечных” марок сохраняют блеск дольше. При сильном мелении полимер на поверхности разлагается, увеличивая количество пигмента на поверхности. Меление является недостатком в тех случаях, когда сохранение блеска особенно важно, а также в цветных покрытиях, поскольку, в тех случаях, когда увеличивается рассеяние света за счёт обнажившихся частиц диоксида титана, снижается его поглощение пигментами, вследствие чего интенсивность цвета снижается.

За счёт наличия высокосплошной обработки комбинацией аморфных оксида алюминия и кремния, диоксид титана Chemours™ TS-6200 является супердолговечной маркой, способствующей наиболее длительному сохранению блеска и оттенка покрытия. Данная поверхностная обработка препятствует контакту образующихся свободных радикалов со связующим и другими веществами в покрытии, что позволяет предотвратить фотокаталитическую деструкцию при сохранении эффекта “экранирования” УФ-излучения.

На рисунках 3 и 4 показаны примеры изучения долговечности покрытий в различных системах с использованием марки Chemours™ TS-6200, долговечной марки Chemours™ R-960 и конкурентных долговечных марок диоксида титана.

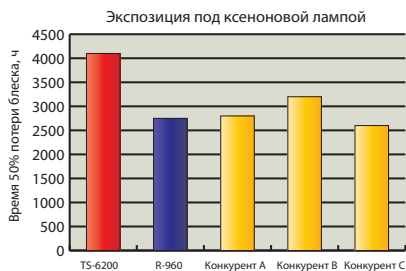


Рисунок 3. Покрытие по металлопрокату на основе алифатического полиэфира

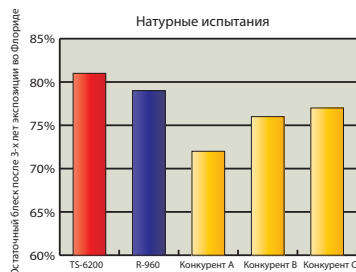


Рисунок 4. Порошковое покрытие на основе полиэфира

Также испытания подтверждают более длительное сохранение цветового оттенка покрытия при использовании супердолговечного диоксида титана (рис. 5).

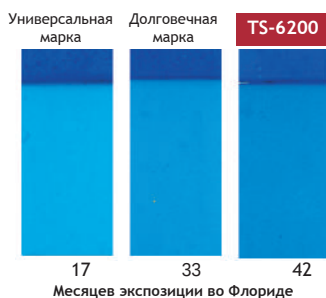


Рисунок 5. Покрытие по металлопрокату на основе алифатического полиэфира

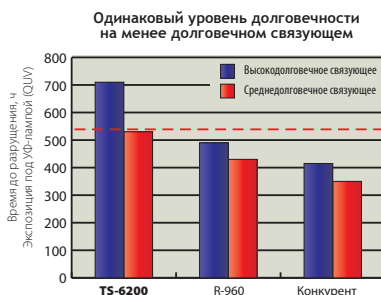


Рисунок 6. Возможность экономии — покрытие по металлопрокату на основе полиэфира

Использование супердолговечной марки диоксида титана Chemours™ TS-6200 позволяет применять его с высокой экономической эффективностью не только за счёт прямого увеличения срока эксплуатации покрытия, но также за счёт возможности получения необходимого уровня долговечности (красная пунктирная линия) при использовании менее долговечного, т.е. более дешёвого, связующего (рис. 6).

Диспергируемость

Наличие поверхностной обработки кристаллическим оксидом алюминия и специально разработанной органической обработки придают диоксиду титана Chemours™ TS-6200 превосходную диспергируемость, что позволяет повысить экономическую эффективность использования пигмента за счёт снижения времени диспергирования и энергозатрат, связанных с этим технологическим процессом.

На рисунке 7 показана зависимость степени дисперсности различных марок диоксида титана (выражена в количестве непродиспергированных частиц по методике Chemours™ Optical Counter) от условий диспергирования.

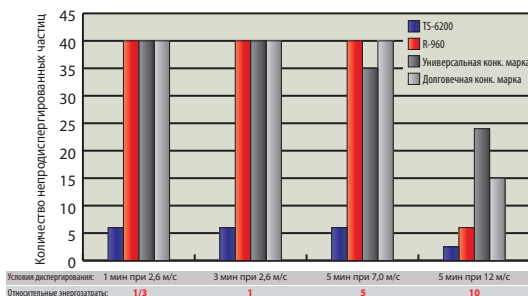


Рисунок 7. Диспергируемость различных марок TiO₂ в алкидном связующем на высокоскоростном диссольтере. Содержание TiO₂ 69,5 масс. %.

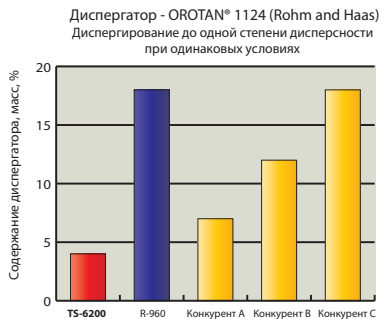


Рисунок 8. Возможность экономии с TS-6200 - снижение содержания диспергатора

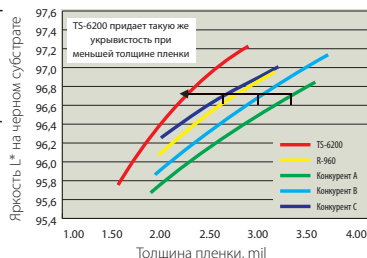
Очевидно, что для большинства представленных марок требуется максимум времени и энергии (5 минут при 12 м/с) для достижения приемлемого уровня степени дисперсности, тогда как в случае использования марки Chemours™ TS-6200 эти затраты минимальны.

Превосходная диспергируемость диоксида титана марки Chemours™ TS-6200 позволяет снижать содержание диспергатора в рецептуре, что также имеет положительный экономический эффект.

Также, как правило, снижение содержания диспергатора положительно сказывается на физико-химических показателях покрытия.

Белизна и укрывистость

Как и все марки диоксида титана Chemours™, хлоридная рутильная марка TS-6200 обладает высочайшим уровнем белизны, придавая покрытию яркость и чистоту оттенков, а отличная диспергируемость в сочетании с оптимальным размером частиц и распределением частиц по размеру, обеспечивают покрытиям на основе Chemours™ TS-6200 очень высокий уровень укрывистости. Так, на рисунке 8 показана возможность достижения необходимого уровня укрывистости (выражена яркостью покрытия при одинаковом содержании диоксида титана и его степени перетирания на чёрном субстрате) при нанесении порошкового покрытия на основе TS-6200 при меньшей толщине слоя, чем на основе традиционных, в том числе долговечных марок диоксида титана.



Закключение

Chemours™ TS-6200 — первый продукт из серии Ti-Select™. Марка представляет собой супердолговечный пигмент, который, кроме того, имеет превосходную диспергируемость, придает покрытиям высочайший уровень блеска, сохраняемый в течение долгого времени. Chemours™ TS-6200 может применяться в большинстве лакокрасочных рецептур для наружных работ, включая автоэмали, порошковые краски, составы для окрашивания металлопроката и краски промышленного назначения.

Совокупность инновационных технологических решений и традиционной точности контроля производства диоксида титана Chemours™ позволят экономически эффективно использовать данный продукт и получать покрытия с высочайшими качественными характеристиками.

Рекомендуемые области применения:

- Автоиндустрия (в качестве отделочного покрытия и авторемонтных эмалей)
- Покрытия для аэрокосмической промышленности
- Покрытия премиум-класса по металлопрокату, эксплуатируемые вне помещения
- Порошковые краски
- Краски общего промышленного применения (металлопрокат, сельхозтехника)
- Специальные покрытия с высоким глянцем, сохраняемым во времени

Победоносная укрывистость в один слой

Зачастую приходится красить поверх старой краски. Существует решение - Ti-Pure™ Ti-Select TS-6300. Наши эксперты помогут создать идеальную рецептуру, которая позволит совместить в матовых красках оптимальную эффективность диоксида титана и непревзойденную укрывистость. Идея покрытия в один слой непривычна, но реальна.

Убедительная укрывистость

Укрывистостью называется способность ЛКМ укрывать контрастную подложку. Для краски с плохой укрывистостью недостаточно одного слоя, чтобы закрасить предыдущее покрытие. Глобальные маркетинговые исследования показывают заинтересованность профессиональных маляров и потребителей в красках с улучшенной кроющей способностью, позволяющих красить в меньшее количество слоев.

Наша команда разработчиков создала новую марку диоксида титана TS-6300, с помощью которой можно добиться непревзойденной кроющей способности краски в один слой. Используя Ti-Pure™ Ti-Select TS-6300, можно повысить укрывистость премиальной краски.

Близкое взаимное расположение частиц диоксида титана снижает его эффективность

Светорассеяние на кристаллах TiO_2 является основным механизмом, обеспечивающим укрывистость для ЛКМ белых и пастельных цветов. Для достижения максимальной кроющей способности необходимо максимальное светорассеяние на кристаллах TiO_2 . Пигментный диоксид титана снижает свою светорассеивающую способность при взаимном сближении кристаллов TiO_2 . Такой эффект называется эффект «наполнения». Чем ближе располагаются частицы пигмента, тем менее эффективно они работают. Эффект «наполнения» проявляется при увеличении содержания TiO_2 в краске. Увеличивая содержание TiO_2 в рецептуре, мало вероятно, что вы получите пропорциональное увеличение кроющей способности. На эффект «наполнения» влияют и другие компоненты рецептуры.

В чем уникальность TS-6300?

Наш научно-исследовательский отдел разработал и внедрил специальную неорганическую обработку для диоксида титана TS-6300. Уникальность этой разработки заключается в том, что благодаря ей проявление эффекта «наполнения» для TS-6300 практически невозможно.

Внедрение инновационной технологии по контролю производственного процесса позволяет получать высочайшую стабильность качества TS-6300.

Улучшенный дизайн упаковки TS-6300 для удобной и быстрой работы

Диоксид титана TS-6300 доступен в трех вариантах упаковки: мешки по 25 кг, собранные на палеты по 1 тонне, и два варианта бигбэгов - на 500 и 1000 кг. 25-килограммовые бумажные мешки имеют специальный дизайн. Он позволяет плотно упаковывать их на палеты, что минимизирует потенциальный риск повреждения мешков при транспортировке и увеличивает стабильность палет при хранении на складе.

Размеры бигбэгов и механизм высыпания идентичны в наших бигбэгах любого дизайна. Новый дизайн бигбэгов TS-6300 позволяет гарантировать их более равномерное наполнение, что приводит к существенному улучшению стабильности мешка на палете.

Меньшее воздействие на окружающую среду и более высокая укрывистость - два преимущества, которые мы предлагаем. TS-6300 является уникальным решением для ЛКМ с высокой укрывистостью, позволяющих окрашивать большие площади с меньшим отрицательным воздействием на окружающую среду.

Убедитесь в улучшении укрывистости

Мы приведем два примера, показывающих, насколько применение Ti-Pure™ Ti-Select TS-6300 улучшает кроющую способность краски. Важно отметить, что преимущества диоксида титана марки Ti-Pure™ Ti-Select TS-6300 против универсальных марок возможно реализовать только в рецептурах ЛКМ с содержанием диоксида титана не менее 10 масс. % и уровнем ОКП выше критического.

1. МАТОВАЯ В/Д КРАСКА НА ОСНОВЕ ВИНИАЦЕТАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО (ВЕО/ВА)

Универсальную марку TiO_2 заменили равным по массе количеством TS-6300.

- Замена универсальной марки TiO_2 в рецептуре на TS-6300 позволяет получить краску с кроющей способностью на 16% выше.
- Белизна для обеих красок одинакова.



2. СТИРОЛАКРИЛОВАЯ МАТОВАЯ В/Д КРАСКА

Универсальную марку TiO_2 заменили равным по массе количеством TS-6300.

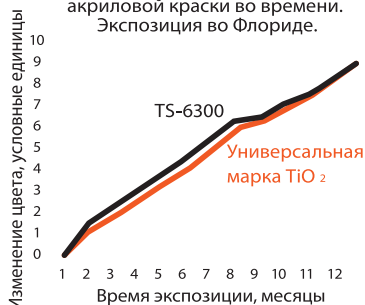
- Замена универсальной марки TiO_2 в рецептуре на TS-6300 позволяет получить краску с кроющей способностью на 28% выше.
- Белизна для обеих красок одинакова.



Натурные испытания

Климатические испытания ЛКМ на акриловом связующем на погодоустойчивость показали, что TS-6300 пригоден для фасадных материалов во всем мире. На графике показано изменение цвета покрытия на основе матовой колерованной краски во времени при экспозиции во Флориде. ЛКМ на основе TS-6300 демонстрирует изменение цвета, идентичное образцу на основе универсальной марки диоксида титана. Таким образом, климатические испытания показывают, что погодоустойчивость ЛКМ на основе TS-6300 сравнима с погодоустойчивостью ЛКМ на основе универсальных марок TiO_2 . TS-6300 является прекрасным выбором пигментного диоксида титана также для использования в фасадных красках.

Изменение цвета колерованной акриловой краски во времени. Экспозиция во Флориде.



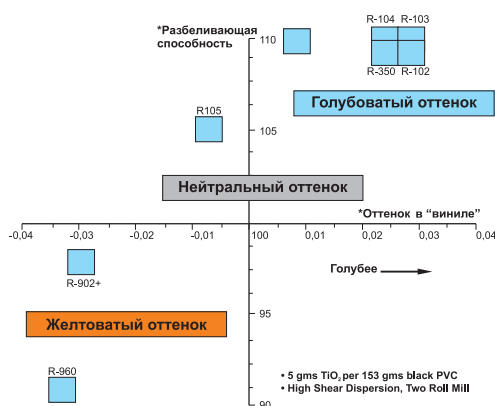
МАРКИ ДЛЯ ПЛАСТИКОВ

Диоксид титана Chemours™ преимущественно для пластиков	TiO ₂ , масс. % (мин.)	Поверхностная обработка		Средний размер частиц
		Оксид алюминия, масс.%, макс.	Оксид кремния, масс.%, макс.	
Ti-Pure™ R-101	97	1,7	0	0,25
Ti-Pure™ R-103	96	3,2	0	0,22
Ti-Pure™ R-104	97	1,7	0	0,22
Ti-Pure™ R-350	95	1,7	3,0	0,22
Ti-Pure™ R-105	92	3,2	3,5	0,26
Ti-Pure™ R-960	89	3,5	6,5	0,35

	Органическая обработка	Разбеливающая способность	Оттенок в «виниле»
Ti-Pure™ R-101	Гидрофильная	110	0,005
Ti-Pure™ R-103	Гидрофильная	110	0,035
Ti-Pure™ R-104	Гидрофобная	110	0,030
Ti-Pure™ R-350	Гидрофобная	110	0,030
Ti-Pure™ R-105	Гидрофобная	105	-0,010
Ti-Pure™ R-960	нет	90	0,030

Диоксид титана Chemours™ Ti-Pure™ для пластиков

Оптические свойства



«Разбеливающая способность» и «Оттенок в «виниле» определяются в соответствии с внутренней методикой Кемурс T4400.010.04.WP, основанной на измерении колориметрических характеристик образца пластифицированного ПВХ серого цвета, изготовленного на основе смеси испытуемого образца диоксида титана и стандартного ПВХ-компаунда серого цвета относительно стандартных образцов диоксида титана.

Основным фактором, влияющим на изменение оттенка окрашенного образца, является средний размер частиц испытуемого образца диоксида титана, при этом большим значениям параметра «Оттенок в «виниле» соответствует более голубой оттенок, а меньшим (отрицательным) — более желтоватый оттенок.

Основным фактором, влияющим на «Разбеливающую способность» той или иной марки диоксида титана в окрашенной системе, является содержание основного вещества — TiO₂ — в составе определённой марки при одинаковых условиях получения образца (исключается влияние степени дисперсности и равномерности распределения частиц в полимерной матрице).

Ti-Pure™ R-101

Рутильный пигмент, подходящий для применения в большинстве термопластичных полимеров:

- Изделия из полиолефинов (полиэтилен, полипропилен), полученные литьём под давлением, пневмоформованием
- Полимерные плёнки, полученные экструзией с раздувом или отлитые из растворов
- Экструзионные и со-экструзионные покрытия
- Изделия из полистирола
- Пластифицированный ПВХ
- Жесткий ПВХ, используемый внутри помещения
- Некоторые термореактивные полимеры, например, полиамид.

Низкое содержание поверхностной обработки обеспечивает высокую красящую способность, хорошо диспергируется в расплавах. Низкое содержание адсорбированной воды обеспечивает отсутствие дефектов при производстве плёнок и экструзионных покрытий.

Отсутствует обработка оксидом кремния, из-за чего не рекомендуется для применения в изделиях, эксплуатируемых длительное время вне помещения. Имеет нейтральный оттенок.

Ti-Pure™ R-103

Наиболее универсальная из всех марок Ti-Pure™ для пластиков с ярко выраженным голубым оттенком. Может применяться в большинстве типов термопластичных и термореактивных полимерных матриц.

Уникальная структура обработки оксидом алюминия обеспечивает изделиям более высокую устойчивость к потере блеска (мелению) и цвета (особенно - в ПВХ, стабилизированном свинцовыми термостабилизаторами), однако, не рекомендуется для использования в долговечных изделиях из полиолефинов и ПВХ для наружного применения.

Прекрасно диспергируется в большинстве полимеров, обладает высокой красящей способностью.

Ti-Pure™ R-105

Наиболее долговечный пигмент из всех марок Ti-Pure™ для пластиков. Обладает нейтральным оттенком, хорошей сыпучестью, высокой красящей способностью, прекрасно распределяется в полимере в процессе экструзии. Хорошо совмещается с пластиzóлами, устойчив к флокуляции.

В первую очередь рекомендуется для изделий из жесткого ПВХ, эксплуатируемых вне помещения, на которые налагаются особые требования по долговечности (оконные профили, панели и т.п.) и на долговечные изделия из полиолефинов для наружного применения.

Высокооспешная поверхностная обработка пигмента оксидом кремния обеспечивает длительное сохранение блеска и цвета пластиковой поверхности под действием ультрафиолета.

Также может быть рекомендован для применения в гибком ПВХ и ПВХ-пластиzóлах.

Ti-Pure™ R-960

Как и марка R-105, является высокодолговечным пигментом, содержащим высокооспешную обработку оксидом кремния. Может быть рекомендован для применения в долговечных изделиях из ПВХ и полиолефинов для наружного применения, а также в изделиях из полистирола, АБС и некоторых термореактивных полимеров (полиамид, полиэфир), придавая высокую устойчивость к пожелтению и термостабильность.

Отсутствует органическая обработка, что придаёт этой марке худшую диспергируемость и сыпучесть, по сравнению с R-105. Имеет кремовый оттенок.

Ti-Pure™ R-104

Рутильный пигмент с голубым оттенком. Рекомендуется для применения в полимерных плёнках на основе полиолефинов и полистирола, полученных различными способами. Наличие обработки оксидом алюминия и специальной гидрофобной органической обработки обеспечивает хорошую текучесть расплава даже при высоком наполнении полимера, т.е. при производстве суперконцентратов.

Низкое содержание адсорбированной воды обеспечивает отсутствие дефектов при производстве даже особо тонких плёнок.

Ti-Pure™ R-350

Новая марка, разработанная в первую очередь для применения в высоконаполненных полиолефиновых суперконcentратах, предназначенных для окрашивания плёнок и других изделий.

По оптическим свойствам очень близок к R-104, однако, благодаря модифицированной органической обработке, обладает ещё лучшей диспергируемостью, что может обеспечивать улучшение таких свойств, как красящая способность, блеск. Наличие обработки оксидом кремния предотвращает нежелательные взаимодействия компонентов в полимерной матрице, предотвращая образование хромофоров, что делает цвет конечного изделия более устойчивым.

Также рекомендуется для изделий из пластика АБС. Имеет очень низкое содержание адсорбированной воды, что делает эту марку применимой при производстве плёнок любой толщины.

Ю.В. Свистельников - Д-р Берт Ванхахт
Кемурс Титановые Технологии
Москва, Россия - Мехелен, Бельгия

Влияние диоксида титана на старение ПВХ-профилей

Краткое содержание

В статье рассмотрено влияние диоксида титана на долговечность оконного профиля из ПВХ. TiO_2 поглощает ультрафиолетовое излучение и, благодаря этому, защищает полимер от разрушения под действием солнечного излучения, обеспечивает рассеяние света видимого спектра излучения, придавая профилю укрывистость и маскируя потерю цвета. За счет своих фотокаталитических свойств TiO_2 разрушает поверхность ПВХ, что пагубно сказывается на сохранении блеска профиля и приводит к потере цвета. В статье дан анализ эффекта меления за счет использования TiO_2 в рецептурах ПВХ-профилей. Приведено описание метода анализа на кислотную растворимость, с помощью которого можно различить «мелирующие» (или «недолговечные») и «долговечные» марки диоксида титана. Приведены данные результатов двухлетней экспозиции ПВХ-профиля в естественных погодных условиях г. Феникс (штат Аризона, США), г. Майами (штат Флорида, США), г. Бандол (Франция), г. Мехелен (Бельгия). Дан анализ потери блеска и цвета в результате воздействия на профили ультрафиолетового излучения и погодного воздействия, а также зависимость этих изменений от климата, типа стабилизатора в рецептуре и содержания TiO_2 .

Вопрос долговечности белых ПВХ-профилей, используемых для наружных применений, беспокоит производителей в связи с возможным пожелтением оконных профилей, сохранением блеска и их прочностью. Главным компонентом рецептуры, отвечающим за долговечность ПВХ-профилей, является белый пигмент: диоксид титана, TiO_2 . Прежде чем мы рассмотрим схему действия диоксида титана, вспомним, как работает механизм потери цвета и как происходит разрушение полимера, если TiO_2 отсутствует в рецептуре.

Механизм разрушения ПВХ

Жесткий, непластифицированный ПВХ (u-PVC), применяемый в строительстве, в частности, при производстве оконных профилей, перерабатывается при высокой температуре — около 190°C . Этого достаточно, чтобы во время термической обработки образовались полиены, изменяющие цвет полимера, даже при кратковременном пребывании в экструдере [1-4]. При воздействии солнечного света прямое поглощение ультрафиолета или видимого света ведет к дальнейшей деструкции. Эти вызываемые светом химические реакции ведут к удлинению полиеновых цепочек и дальнейшему обесцвечиванию за счет механизмов, весьма сходных с тепловыми реакциями. Кроме того, в результате воздействия света происходят реакции окисления, которые разрушают полимер и ведут к потере механической прочности [3]. Реакции образования поперечных связей приводят к снижению пластичности; разрыв цепей дает ослабление связей и, соответственно, снижение механической прочности полимера; в конечном итоге все это ведет к увеличению хрупкости профиля [5]. Степень потери цвета и прочности, возникающая в результате экспозиции под природным ультрафиолетом и другими погодными факторами, частично зависит от наличия остаточных полиенов, образовавшихся в процессе термической обработки. Ниже приведена модель старения ПВХ-профиля.

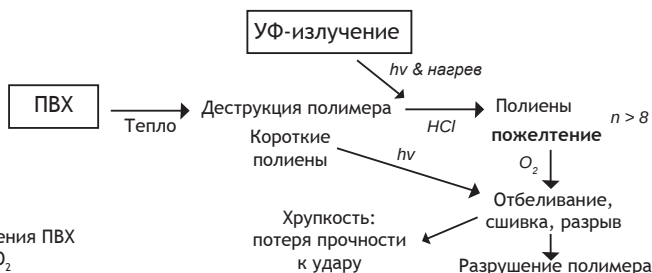


Рисунок 1.
Модель разрушения ПВХ
в отсутствие TiO_2

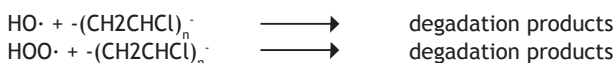
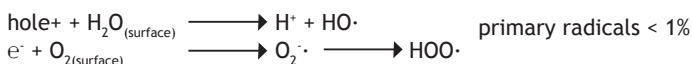
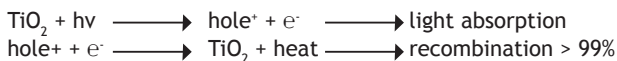
Роль TiO_2 в разрушении ПВХ

Роль TiO_2 в рецептурах ПВХ-профилей для наружного применения трудно переоценить. Он рассеивает видимый свет, благодаря чему обеспечивает укрывистость и скрывает потерю цвета. Он поглощает ультрафиолетовое излучение и защищает полимер от разрушения. Помимо этого, за счет своих фотокаталитических свойств TiO_2 разрушает поверхность ПВХ, что пагубно влияет на сохранение профилем блеска и приводит к потере цвета.

Главная роль диоксида титана в непластифицированном ПВХ состоит во взаимодействии TiO_2 и света. TiO_2 является мощным поглотителем ультрафиолета с пределом поглощения ультрафиолетового излучения на границе ультрафиолетового и видимого спектров излучения [6]. В рецептурах оконных ПВХ-профилей предпочтительно использовать рутильную форму TiO_2 , поскольку именно рутильная форма диоксида титана обладает более высоким коэффициентом преломления по сравнению с анатазными марками. В зависимости от размера частиц и степени агломерации, рутильная форма диоксида титана обеспечивает на 20-40% более эффективное рассеивание света. В присутствии TiO_2 в составе ПВХ-профиля, ультрафиолетовое излучение проникает в изделие всего на глубину около 20 микрометров, при этом 90% падающего УФ-излучения поглощается [7, 8]. Таким образом, прямое поглощение ультрафиолетовых лучей различными примесями в полимере, включая полиены, а также последующее разрушение полимера за счет окисления, в основном ограничено глубиной проникновения УФ-излучения. И наоборот, видимый свет рассеивается диоксидом титана, проникая на значительно большую глубину в профиль — до 200 микрон. Следовательно, видимая потеря цвета ПВХ-профиля зависит от количества присутствующих в верхнем слое профиля хромофоров. Чем выше содержание TiO_2 или его светорассеивающая способность, тем больше образуется хромофоров еще до того, как появились первые признаки потери цвета.

Реакции окисления в ПВХ ограничены низкой растворимостью в нём кислорода воздуха, а следовательно, низкой диффузией кислорода в ПВХ из атмосферы. В условиях естественной экспозиции под влиянием погодных факторов поверхность ПВХ-профиля быстро окисляется, в то время как в глубине профиля содержание кислорода очень ограничено. При нормальной уличной температуре за счет тепла происходит лишь незначительное окисление. Таким образом, реакции окисления, возникающие как результат фотокаталитической активности, имеют важное значение для процесса старения ПВХ-профилей. Речь идет и о потере блеска на поверхности профиля, и о потере механической прочности. Поскольку TiO_2 интенсивно поглощает ультрафиолет, а фотоокисление — это прямой путь к деградации профиля, механическое разрушение происходит преимущественно в верхнем слое профиля, куда проникает большая часть УФ-излучения. Следовательно, в своей основе изделие из ПВХ защищено и способно сохранять механическую прочность в течение долгого времени эксплуатации.

Рассмотрев поглощение УФ-излучения и рассеивание света, перейдем к рассмотрению третьей роли TiO_2 . Речь пойдет о фотокаталитических эффектах. Фотоны ультрафиолета поглощаются диоксидом титана, в результате происходит образование свободного электрона (e^-) и электронной «дырки» (h^+), которые, как правило, воссоединяются и выделяют тепловую энергию. Некоторые из них вступают в реакцию с кислородом и водой, в результате на поверхности TiO_2 образуются первичные свободные радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{OOH}$. Они очень активны и способствуют разрушению полимера. Этот фотохимический процесс может быть подавлен за счет специальной обработки поверхности частиц TiO_2 («немелирующие» или «долговечные» марки TiO_2), но полностью устранить его невозможно.

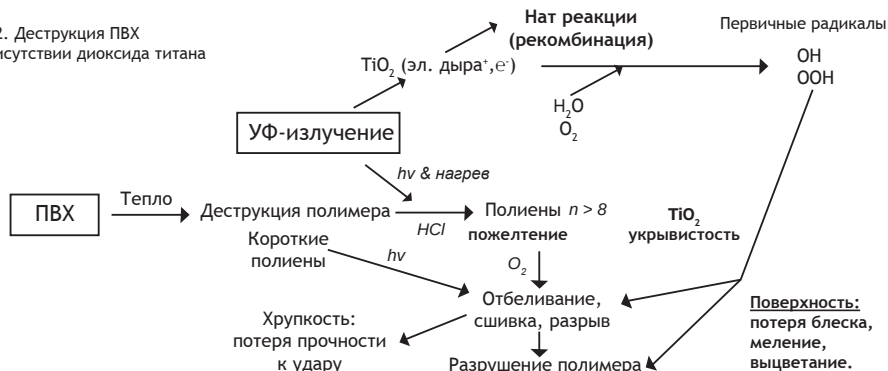


На рисунке 2 показана модель разрушения ПВХ-профиля с учетом влияния диоксида титана. Роль TiO_2 : 1) противодействие поглощению ультрафиолетового излучения всем объемом ПВХ-профиля, а значит, и прямому разрушению полимера, 2) рассеяние света и 3) катализ процесса фотоокисления в поверхностном слое ПВХ-профиля, где происходит поглощение ультрафиолета.

TiO_2 и меление ПВХ-профиля

По мере окисления поверхности изделия из ПВХ-профиля, теряется его блеск. Блеск зависит от качества поверхности: наличия неровностей в 2 микрона на поверхности профиля достаточно для того, чтобы полностью подавить блеск. [7]. Микроструктура различных уровней блеска была проиллюстрирована Гезенхусом [10]. На первой стадии видимая потеря блеска происходит из-за усиления шероховатости поверхности по мере того, как разрушается полимер. Затем начинается меление – разрушение полимера до такой степени, когда частицы TiO_2 выделяются из полимера и мигрируют на поверхность изделия. Примеры сильного меления можно найти в литературе [9, 10].

Рис 2. Деструкция ПВХ в присутствии диоксида титана



Если в изделии присутствует TiO_2 , то потеря блеска может ускориться по сравнению с изделием, в рецептуре которого нет TiO_2 . Это происходит в том случае, если использована «недолговечная» марка TiO_2 , т.е. частица пигмента TiO_2 без специальной поверхностной обработки, которая подавляет фотокаталитический процесс, как это было описано выше. Это было также проиллюстрировано учёным Гезенхусом, который сравнил TiO_2 с различной степенью фотоактивности: от долговечных марок до высокофотоактивных необработанных анатазных марок TiO_2 [10]. На рисунке 3 изображено влияние содержания TiO_2 на время 50%-ного снижения блеска под воздействием ксенонового источника УФ-излучения для стабилизированного свинцом ПВХ-профиля. Повышенное содержание «мелирующих», недолговечных марок TiO_2 привело к ускоренной потере блеска образцов ПВХ-профилей, в то время как увеличение содержания «немелирующих» или долговечных марок подавляет фотокаталитический эффект и дольше сохраняет блеск.

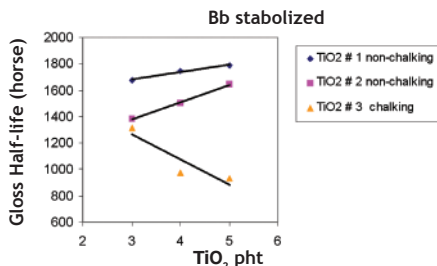


Рис 3. Влияние содержания и типа TiO_2 на снижение блеска ПВХ-профиля при искусственном фотостарении (ксеноновая лампа).

Большинство производителей пигментного TiO_2 поставляют как недолговечные, «мелящие», так и «немелящие», долговечные марки, которые дольше сохраняют блеск. Большинство продаваемых марок диоксида титана обработаны оксидом кремния, для того чтобы конечная продукция не мелила и блеск изделий сохранялся в течение всего длительного срока эксплуатации изделия. Поскольку оксид кремния не растворяется в горячей серной кислоте, тест на «кислотную растворимость» может определить, насколько хорошо капсула из SiO_2 защищает частицу TiO_2 . Ниже приведена шкала теста на кислотную растворимость для стандартных, полудолговечных и немелящих (долговечных) марок TiO_2 с указанием весового процента.

- Стандартные марки TiO_2 : >30 % веса пигмента в кислоте, например, марки Ti-Pure™ R-103, R-102
- Полудолговечные марки TiO_2 : 10-30 % пигмента в кислоте, например, марка Ti-Pure™ R-902+
- «Немелящие» или долговечные марки TiO_2 : <10 % пигмента в кислоте, например, марки Ti-Pure™ R-105, R-960

На рисунке 4 показано, что марка R-105 обладает наименьшей растворимостью среди конкурентных марок TiO_2 .

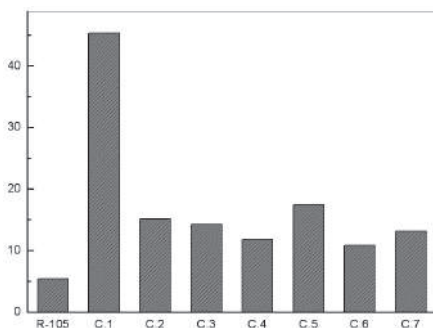


Рис. 4. Сравнение результатов теста на кислотную растворимость (масс. %) для марки Ti-Pure™ R-105 и других представленных на рынке марок TiO_2 для производства изделий из ПВХ.

В результате меления изделия из ПВХ могут выглядеть более белыми после того, как были подвергнуты воздействию погодных факторов. Это происходит из-за того, что эффект меления увеличивает рассеяние света видимого спектра излучения и, таким образом, еще лучше маскирует желтые хромофоры. Это усиление светорассеяния происходит из-за формирования в матрице полимера пустот (пор) по мере того, как он разрушается, что снижает общий коэффициент преломления полимерной матрицы, окружающей частицы TiO_2 . В случае сильного меления происходит полное разрушение полимера, и тогда частицы TiO_2 и наполнителя (CaCO_3) обнажаются на поверхности полимера. Меление — серьезный недостаток в случае, когда важно сохранить блеск, а также при производстве окрашенных ПВХ, когда усиление светорассеяния снижает возможность поглощения света колорантами, что ведет к выцветанию изделия.

Результаты сканирования поверхности ПВХ-профиля электронным микроскопом (рис. 5) показывают разницу в морфологии поверхности изделий из ПВХ, в рецептуру которых входят недолговечные или же долговечные марки TiO_2 после двух лет натурной экспозиции. В случае использования «мелящей» марки диоксида титана (крайняя правая фотография), фотокаталитическая деструкция привела к полному разрушению полимера на поверхности изделия, и на поверхность мигрировало значительное количество неорганических частиц пигмента и наполнителя. В случае же рецептур с долговечными марками TiO_2 , на поверхности изделия из ПВХ было обнаружено лишь несколько воздушных пустот вокруг ранее находившихся там частиц TiO_2 .

Идеальный диоксид титана для производства профилей из жесткого ПВХ, которые планируется использовать в строительстве для наружного применения, должен обладать минимальной фотокаталитической активностью, т.е. это должны быть только долговечные, «немелящие» марки TiO_2 . Такую рецептуру можно использовать при производстве окрашенных изделий из ПВХ, что минимизирует выцветание в результате меления, а также для белых изделий или окрашенных изделий из ПВХ, где важно сохранение блеска.

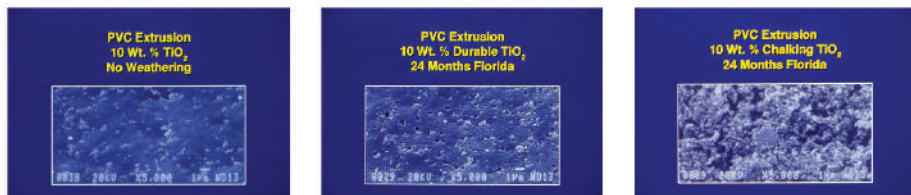


Рисунок 5. Влияние различных марок пигментного TiO_2 на морфологию поверхности изделий из ПВХ после двух лет естественной экспозиции

Анализ результатов экспозиции профилей в естественных погодных условиях

В исследовании приведены данные по старению ПВХ-профилей в результате двухлетней экспозиции в г. Феникс (штат Аризона, США), г. Майями (штат Флорида), г. Бандол (Франция) и г. Мехелен (Бельгия).

В исследовании приняли участие долговечные и недолговечные марки TiO_2 . Образцы профиля с использованием кальций-цинкового стабилизатора (Ca/Zn), стабилизатора на основе свинца (Pb) и на основе органического соединения олова (Sn) были произведены на промышленном оборудовании одним из крупнейших европейских производителей. Ниже приведены данные по рецептурам.

Таблица 2. Рецептурные данные для образцов ПВХ-профиля, подверженных естественному старению

Система стабилизатора	Ca/Zn	Pb	Sn
Стабилизатор (phr)	5.3	4.1	1.8
TiO_2 (phr)	4	4	8
CaCO_3 (phr)	5	5	5

Влияние различных погодных условий на образцы

Климатические сравнения можно проводить на основе ежегодного или ежемесячного сопоставления для каждого места испытания. Сравнения приведены на рис. 6 и 7. Для г. Феникс характерны очень незначительные осадки и высокие максимальные температуры. Жаркий и сухой климат этого города сильно отличается от других мест, где были проведены натурные погодные испытания. Майями являет собой пример местности с высоким уровнем осадков в течение всего года, что характерно для жаркого и влажного климата. При сравнении ежемесячных данных разница климата становится еще более очевидной (рис. 7). Среднемесячная температура в Аризоне очень похожа на температуру в штате Флорида. Однако в Аризоне больше разница между дневными и ночными, летними и зимними температурами. В Майями разница между температурой зимой и летом не столь велика, но уровень осадков там значительно выше. В Северной Европе, представленной Бельгией, где были проведены натурные испытания, и для зимы, и для лета характерны обильные осадки. На юге Европы, где испытания были проведены в местах со средиземноморским климатом (Бандол - Тулон, Франция), в жаркие месяцы более сухо.

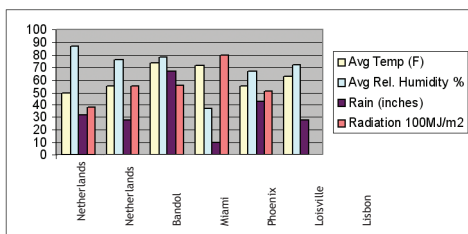


Рис. 6. Годовые климатические показатели

(источник - <http://www.atlasmmt.de/products/natural-weathering-testing-new/sites/>)
данные по г. Лиссабон (Португалия) взяты с сайта:
<http://www.weatherbase.com/>

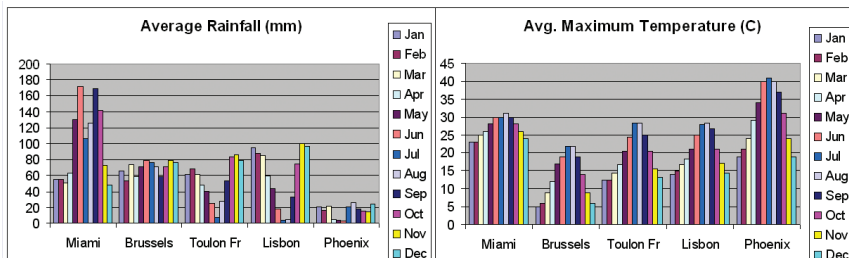


Рис 7. Ежемесячные климатические показатели (<http://www.weatherbase.com>)

Рисунки 8а и b показывают разницу изменения цвета (дельта E*) и потерю блеска, измеренного под углом 60°, для образцов ПВХ-профиля, в рецептуре которых использован диоксид титана Ti-Pure™ R-105 и стабилизатор Ca/Zn; испытания были проведены в четырех различных местах. На рис. 8 видно, что потеря блеска в г. Феникс была самой высокой по сравнению с результатами испытаний в других местах. Более значительный уровень потери блеска также наблюдался в г. Бандол во второе лето, когда было очень жарко и сухо. По всей видимости, потеря блеска происходит более-менее равномерно в течение всего года. На рис. 8b показано, что изменение показателя дельта E* незначительно, кроме г. Феникс, где такие изменения происходят циклично в течение года. Пик дельта E* приходится на конец второго лета, когда погода была наиболее жаркой и сухой.

Для образцов, испытанных в г. Феникс, характерно наиболее быстрое разрушение ПВХ, что приводит к наиболее интенсивной потере блеска и цвета. Температура в Майами почти такая же высокая, как и в Фениксе; в действительности, среднегодовая температура в Майами даже выше. Весьма вероятно, что пониженная влажность и пиковые температуры — это факторы, в наибольшей степени способствующие вызванному жаркой и сухой погодой разрушению ПВХ-изделий, подверженных воздействию окружающей среды в процессе эксплуатации. Далее речь пойдет о результатах, полученных в ходе испытаний в Фениксе и Майами.

Большинство химических реакций активизируются при повышении температуры. Это касается реакций окисления, а также образования и роста длины сопряженных полиеновых соединений. Пожелтение в большей степени зависит от температуры и влажности, при этом интенсивность излучения имеет меньшее влияние на этот процесс. Пожелтение представляет собой баланс между образованием полиенов и их последующим фотоокислением. Если скорость фотоокисления ниже скорости образования полиенов, пожелтение может значительно усилиться. Видимо, именно это и происходит в летний период во время натурных испытаний в Фениксе. Скорость потери блеска зависит от температуры и интенсивности излучения. Потеря блеска является свойством поверхности, и в основном этот процесс связан с фотохимической деградацией полимера. Потеря блеска может ускориться, если в рецептуре использована «мелящая» (недолговечная) марка диоксида титана. Однако, в рецептурах с долговечными, «немеляющими», марками TiO₂, такими как Ti-Pure™ R-105, потеря блеска в основном зависит от скорости разрушения полимера на поверхности образца, чему способствует высокая температура и интенсивность облучения в г. Феникс. Опубликованные работы,

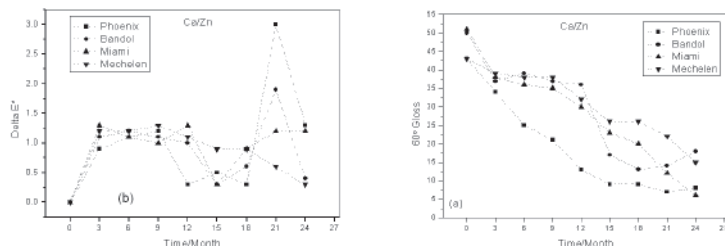


Рис. 8. Общее изменение цвета профиля (дельта E*) и потеря блеска, измеренного под углом 60°, для образцов жесткого ПВХ-профиля, изготовленного с использованием стабилизатора Ca/Zn и диоксида титана Ti-Pure™ R-105 в четырех местах испытаний

где сравниваются результаты испытаний образцов в природных условиях с результатами, полученными в камерах ускоренных погодных испытаний, подтверждают то, что более высокие температуры, повышенная интенсивность облучения в условиях сухого климата приводят к более быстрой потере блеска и значительному пожелтению образцов. [11-13]

Влияние типа стабилизатора и содержания TiO_2

На рисунках 9а и б показана потеря блеска, измеренного под углом 60° , для профилей, изготовленных на основе кальций-цинкового и свинцового стабилизаторов и стабилизатора на основе олова, содержащих диоксид титана Ti-Pure™ R-105. Экспозиция проводилась в гг. Феникс и Майами, соответственно. В обоих случаях наблюдаются похожие закономерности. Система, содержащая стабилизатор на основе олова, характеризуется самой низкой потерей блеска. В образцах, испытанных в Фениксе, была отмечена более сильная потеря блеска по сравнению с образцами из Майами. Системы, в состав которых вошли стабилизаторы на основе Ca/Zn и Pb, продемонстрировали схожую динамику изменения блеска. Как сказано выше, содержание TiO_2 в системе, стабилизированной соединением олова, составляет 8 частей. Оно выше, чем в системах на основе Ca/Zn и Pb стабилизатора, которое составляло 4 части. Системы ПВХ-профилей с высоким содержанием диоксида титана, стабилизированные меркаптидом олова, традиционно используются в Северной Америке, особенно в регионах с сухим и жарким климатом. Более высокое содержание TiO_2 ограничивает проникновение УФ-излучения в поверхностный слой профиля. Это подтверждает наше предположение о том, что более высокое содержание «долговечных» марок диоксида титана сохраняет блеск в течение более длительного времени.

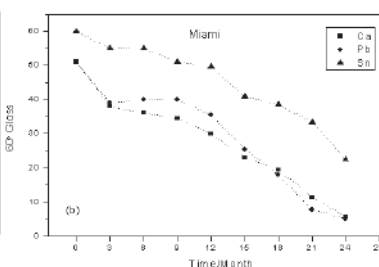
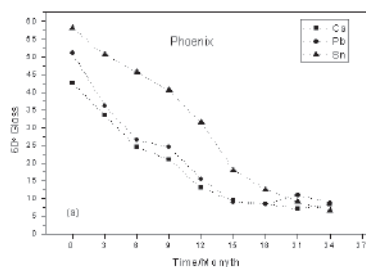


Рис. 9. Потеря блеска, измеренного под углом 60° , жесткими ПВХ-профилями, содержащими стабилизатор на основе Ca/Zn, Pb и Sn в г.г. Феникс и Майами во время натурных испытаний.

Влияние TiO_2 на меление

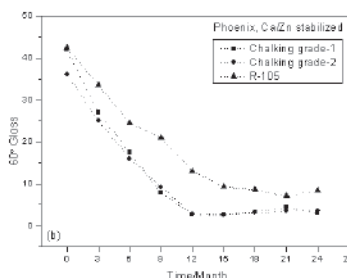
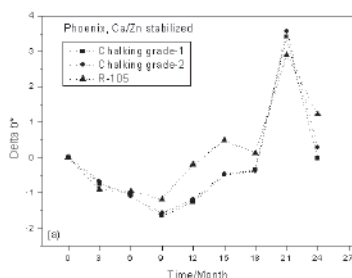


Рис. 10. Дельта b^* и потеря блеска, измеренного под углом 60° , для жестких ПВХ-профилей. Проводится сравнение диоксида титана Ti-Pure™ R-105 и «мелящей» марки TiO_2 в жарком и сухом климате.

Рисунки 10 а-б сравнивают Ti-Pure™ R-105 и две «мелящие» марки в процессе пожелтения и падения блеска во время эксперимента в г. Феникс. Окончательное значение дельта b* в тестируемых образцах с «мелящими» марками было несколько ниже (меньшее пожелтение), чем для образцов на основе марки R-105, но потеря блеска в образцах с «мелящими», недолговечными, марками была значительно выше, чем в образцах с диоксидом титана марки R-105. Возвращаясь к предыдущему анализу диоксида титана и меления поверхности образцов ПВХ-профилей, можно объяснить немного более низкую дельту b* в случае использования менее долговечных марок TiO₂ образованием воздушных пор в процессе деградации полимера, что уменьшает индекс преломления матрицы, окружающей частицы TiO₂, увеличивая эффективность светорассеяния.

Оптимальные марки TiO₂ для оконных ПВХ-профилей

Идеальный диоксид титана должен обладать минимальной фотокаталитической активностью, чтобы его можно было использовать как в окрашиваемых системах и, благодаря этому свойству, свести к минимуму потерю цвета из-за процесса меления, а так же в белых и цветных системах ПВХ, где важно сохранение блеска. В белом ПВХ идеальный пигмент TiO₂ также будет обладать максимальной светорассеивающей способностью в видимой части спектра, чтобы замаскировать изменение цвета изделия из ПВХ. Марка диоксида титана Ti-Pure™ R-105 была разработана как усовершенствованная марка с улучшенными свойствами поглощения УФ-излучения, светорассеяния и подавления нежелательных фотокаталитических процессов. На рисунках 11а-б приведены данные результатов воздействия природных факторов на образцы жесткого ПВХ, содержание диоксида титана марки R-105 и другие марки TiO₂, демонстрирующие более длительное сохранение блеска и цвета при использовании в рецептурах ПВХ-профиля диоксида титана марки Ti-Pure™ R-105.

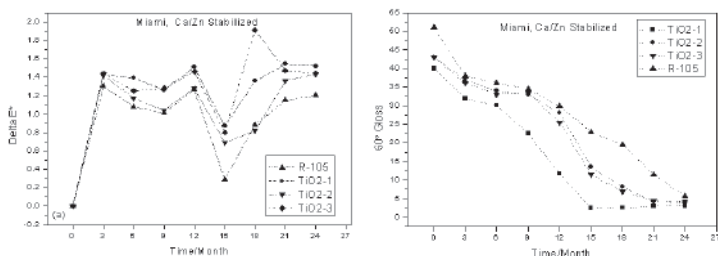


Рис. 11. Воздействие внешних факторов на образцы, содержащие Ti-Pure™ R-105 и другие марки диоксида титана

Выводы

- Диоксид титана играет следующую роль в придании долговечности жесткому ПВХ профилю: 1) поглощает УФ-излучение, уменьшая прямую деградацию полимера, 2) рассеивает видимый свет, маскируя потерю цвета (придаёт укрывистость) и 3) катализирует фотоокисление в поверхностном слое изделия, которое поглощает УФ-излучение.
- Эффект меления с участием диоксида титана может ускорить разрушение матрицы ПВХ за счет сложных фотокаталитических процессов. Этот нежелательный процесс может быть подавлен за счет нанесения плотной оболочки оксида кремния на поверхность частиц диоксида титана, что предотвращает меление и обеспечивает долговечность изделия. Отличить «мелящую» марку диоксида титана от долговечной поможет тест на кислотную растворимость.
- Когда важно сохранить блеск, эффект меления также является значительным недостатком. Это касается изделий и из окрашенного ПВХ, когда повышенное светорассеяние частицами TiO₂ на поверхности изделия ограничивает способность колорантов к поглощению света, что ведет к выцветанию. Данные по

изменению цвета и блеска при натурных испытаниях подтверждают результаты ускоренных погодных испытаний и позволяют выделить очевидные преимущества использования долговечных, «немелящих» марок диоксида титана в рецептурах оконных ПВХ-профилей.

- Высокая температура, сильная интенсивность облучения и сухой климат способствуют быстрой потере блеска и изменению цвета образцов жесткого ПВХ-профиля, протестированных в четырех городах с разными климатическими условиями. Сухой климат и максимальные температуры являются главнейшими факторами, определяющими скорость деструкции изделий из ПВХ. Повышение содержания долговечных марок TiO_2 в рецептуре является преимуществом, если стоит задача сохранить блеск в течение более длительного времени эксплуатации и свести к минимуму потерю цвета.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за помощь своих коллег из компании «ДюПон» за поддержку настоящего исследования: Алекса Гао, Джона Болта и Энди Фенга.

ИСТОЧНИКИ

- [1] T. Hjertberg, E. M. Sorvik, in Degradation and Stabilization of PVC (Elsevier, 1984) E. D. Owen ed., p. 21-79.
- [2] D. Braun, Pure & Appl. Chem. 26 (1971) 173-192.
- [3] J. W. Summers & E. B. Rabinovitch, J. Vinyl Techn. 5 (1983) 91-95.
- [4] E. B. Rabinovitch, Eur. Polym. Paint Colour J. 183 (1993) 521-524.
- [5] C. Decker, in Degradation and Stabilisation of PVC (Elsevier, 1984) E. D. Owen ed., p. 81-136.
- [6] C. Anton-Prinet, G. Mur, M. Gay, L. Audouin, C. Verdu, Polym. Degrad. & Stab. 60 (1998) 265-273.
- [7] C. Anton-Prinet, G. Mur, M. Gay, L. Audouin, C. Verdu, Polym. Degrad. & Stab. 61 (1998) 211-216.
- [8] J. L. Gardette, S. Gaumet, J. L. Philippart, J. Appl. Polym. Sci. 48 (1993) 1865-1895.
- [9] U. Gesenhues, Polym. Degrad. & Stab. 68 (2000) 185-196.
- [10] D. J. Carlsson, M. Krzymien, G. Pleizier, D. J. Worsfold, M. Day, Polym. Degrad. & Stab. 62 (1998) 413-419.
- [11] D. Gardiner, et.al., Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 26 (1997) 59-65.
- [12] A. Turnbull, et.al., J. of Materials Sci. 32 (1997) 2313-2327.
- [13] L. Pimental Real, et.al., Polym. Degrad. Stab. 88 (2005) 357-362, and L. Pimental Real, et.al., Polym. Degrad. Stab. 82 (2003) 235-243.

Области применения ЛКМ	Марка диоксида титана				
	Ti-Pure™ R-706	Ti-Pure™ R-900	Ti-Pure™ R-902+	Ti-Pure™ R-960	Ti-Select™ TS-6200
Архитектурные					
Органоразбавляемые для внутренних работ		■	●		
Органоразбавляемые для наружных работ	■		●		
Супердолговечные	●				■
Водоразбавляемые для внутренних работ – полуглянцевые	●		■		
Водоразбавляемые для внутренних работ – глубокоматовые			●		
Водоразбавляемые для внутренних работ – глянцевые	●	■			
Водоразбавляемые для наружных работ – полуглянцевые	●		■		
Водоразбавляемые для внутренних работ – глубокоматовые			■		
Водоразбавляемые для внутренних работ – глянцевые	■		●		
Лаки для отделки деревянной мебели	●		●		
Лаки для наружного покрытия	●		●		
Дисперсионные краски с шелковистым блеском	●		●		
Дисперсионные лаки	●				
Силикатные краски и штукатурка	●	●			
Штукатурка на цементе		●			
Штукатурка на искусственных смолах		●			
Другие области применения					
Автоэмали – поверхностный слой	●			●	■
Катафорезные/Анафорезные автомобильные грунты		■			
Автоэмали – покрытия для пластиковых деталей	●			●	■
Автомобильные грунтовки		■	●		
Металлопрокат/индустриальные покрытия (долговечные)	●			●	■
Металлопрокат/индустриальные покрытия (недолговечные)		●	■		●
Катафорезные/Анафорезные материалы (кроме автомобильных)		■	●		
Общепромышленные покрытия	●		■		●
Металлическая тара	●	■	●		
Для окраски пластиков (кроме автомобильных)	●		■		●
Порошковые краски (долговечные)	■		●		●
Порошковые краски (недолговечные)	●	■	●		
Грунты (кроме автомобильных)	●	■			
Материалы по дереву (кроме архитектурных/декоративных)	●	●	■		
Лаки для нанесения на стальную ленту	●			●	

Области применения ЛКМ (продолжение)	Марка диоксида титана				
	Ti-Pure™ R-706	Ti-Pure™ R-900	Ti-Pure™ R-902+	Ti-Pure™ R-960	Ti-Select™ TS-6200
Лаки, наносимые электроосаждением		●			
Лаки для бытовой техники	●	●	●		
Автомобильные серийные лаки	●			●	●
Автомобильные ремонтные лаки	●			●	●
Лаки для ж/д подвижного состава	●			●	●
Авиационные лаки	●				●
Судовые краски	●				●
Упаковочные лаки		●			
Кремнийорганические краски	●				●
Шпатлевочные массы	●	●	●		
Дорожные маркировочные краски	●	●	●		
Белый бетон		●			
Покрытия специального назначения					
Авиакосмическая промышленность	●			●	■
Дисперсии	■		●		
Общепромышленные ремонтные материалы (долговечные)	●			●	■
Материалы для окраски судов	■			●	●
Автомобильные материалы	●				■
Дорожная разметка		■	●		
Типографские краски					
Флексографические краски матовые		●		●	
Флексографические краски блестящие	●	●			
Офсетные краски	●	●			
Краски для трафаретной печати	●	●			
Краски для текстильной печати	●	●			
Краски для глубокой печати				●	
Стекло и керамика					
Электрокерамика		●			
Эмаль		●			
Стекло, стекловолокно		●			
Глазурь		●			
Оксидная керамика		●			
Бумага	R-796	R-794	RPS-Vantage		
Ламинированная бумага	●	●			
Бумажная масса			●		
Краски для мелования бумаги	●	●			



— оптимальная марка для данной области применения



— подходящая марка для данной области применения

Настоящая информация предоставляется бесплатно и основана на технических данных, которые, по мнению фирмы Кемурс, являются надежными и предназначены для использования лицами, имеющими технические навыки, на их собственный страх и риск. Поскольку фирма Кемурс не может контролировать условия применения материала, мы не даем никаких прямых или косвенных гарантий и не берем на себя ответственности в связи с любым использованием этой информации. Ничто в настоящем материале не может рассматриваться как лицензия на эксплуатацию или рекомендация нарушить любые патентные права.

Области применения для пластиков	Марка диоксида титана					
	Ti-Pure™ R-101	Ti-Pure™ R-103	Ti-Pure™ R-104	Ti-Pure™ R-105*	Ti-Pure™ R-350	Ti-Pure™ R-960*
Полиэтилен/Полипропилен						
Изделие, полученное литьем под давлением	●	●	●		■	
Изделие, полученное пневмоформованием (выдувным формованием)	●	●	●		■	
Пленка, полученная методом экструзии с раздувом	●	●	●		■	
Пленка, отлитая из раствора	●	●	●		■	
Пленка, отлитая из раствора при высоких температурах или экструзионное покрытие	■		■		■	
Долговечное изделие для наружного применения*				■	■	
Жидкие красители		●				●
ПВХ						
Жесткий, используемый внутри помещения	●	●	●			
Самоочищающийся, для наружного применения	●	●	●			
Долговечное изделие для наружного применения				■		■
Гибкий	●	●		●		
Пластиколь		●		●		●
Изделие, содержащее свинцовые стабилизаторы		●		■		●
Трубы	●	●	●			
Другие						
АБС		●	●		■	●
Полистирол	●	■	■			●
Эластомеры				●		
Линолеум		●				
Полиамид	●	●	●			●
Полиэфир						
Термореактивные полимеры (ПЭС)	●	●	●			●
Химические волокна						
Ацетатное волокно	●		●		●	
Полиакрилонитрильное волокно	●		●		●	
Полиамидное волокно	●		●		●	
Полиэфирное волокно	●		●		●	
Полиолефиновое волокно	●		●		●	
Полиуретановое волокно	●		●		●	
Термопласты						
ПВХ непластифицированный для наружного применения				●		

Области применения для пластиков (продолжение)	Марка диоксида титана					
	Ti-Pure™ R-101	Ti-Pure™ R-103	Ti-Pure™ R-104	Ti-Pure™ R-105*	Ti-Pure™ R-350	Ti-Pure™ R-960*
ПВХ непластифицированный для внутреннего применения		•				
ПВХ пластифицированный				•		
Пластизол ПВХ						
Полиолефины	•	•	•		•	
Суперконцентраты			•		•	
Полистирол и его сополимеры		•	•			
Полиамиды и полиакрилаты	•	•	•			•
Поликарбонаты	идут испытания для определения оптимальной марки					
Термоактивные пластмассы						R-902+
Литьевые смолы				•		•
Карбамидные/меламиновые формовочные массы				•		•
Фенольные прессовочные композиции				•		•
Другие термоактивные пластмассы				•		•



— предпочтительная марка для данной области применения



— пригодная марка для данной области применения



— марки R-105 и R-960 являются особо долговечными и рекомендуются для всех применений, когда к конечному изделию предъявляются повышенные требования по долговечности



Январь	Февраль	Март	Апрель
Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
Май	Июнь	Июль	Август
Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31
Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс	Пн Вт Ср Чт Пт Сб Вс
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31

Отгрузки диоксида титана Chemours™ со складов в России:

Санкт-Петербург: +7 (960) 251 91 00
 Н.Новгород: +7 (831) 296 37 86, +7 (831) 296 37 76
 Москва: +7 (495) 775-55-64
 Ростов-на-Дону: +7 (831) 296 37 86, +7 (831) 296 37 76
 Новосибирск: +7 (831) 296 37 86, +7 (831) 296 37 76
 Екатеринбург: +7 (831) 296 37 86, +7 (831) 296 37 76
 Краснодар: +7 (831) 296 37 86, +7 (831) 296 37 76
Мобильные телефоны технических специалистов:
 +7 (960) 251 91 00 Малинкина Марина

www.tio2-titan.ru
www.ti-pure.ru