Белые пигменты на основе диоксида титана

Пигменты на основе диоксида титана

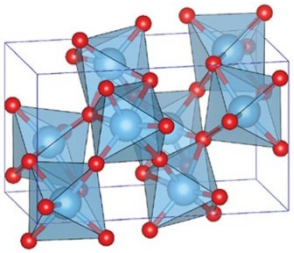
Основные характеристики пигментов TiO_2

- Анатазный vs рутильный
- Размер частиц и размер кристаллов
- Поверхностная обработка
- Диспергируемость
- Яркость и тон
- Кроющая способность
- Разбеливающая способность и оттенок
- Глянец
- Атмосферостойкость

Диоксид титана в природе

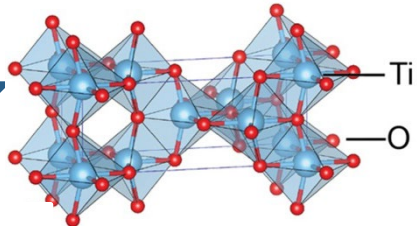
TiO_2 в природе – 3 минерала

брукит

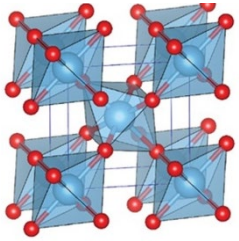


- Кристаллизуется в ромбической решетке.
- Как минерал неустойчив.
- Пигментными свойствами не обладает.

анатаз



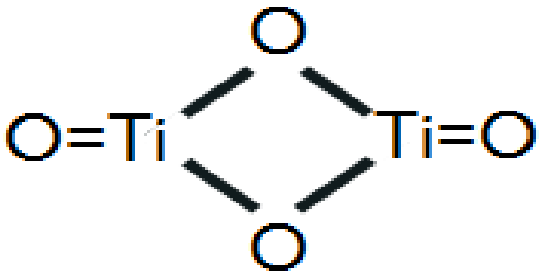
рутил



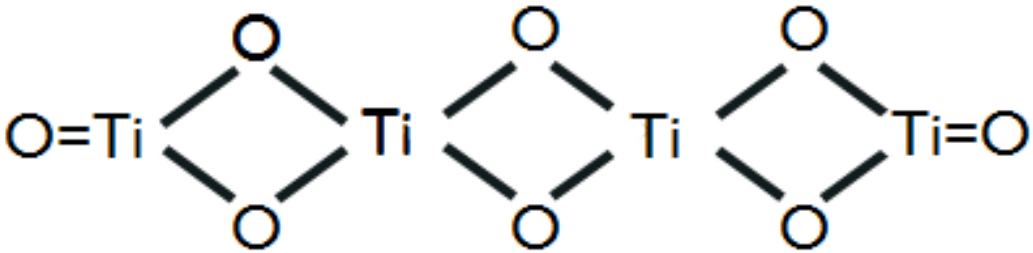
- Кристаллизуются в тетрагональной решетке.
- Используется в качестве пигмента в производстве ЛКМ, пластмасс, РТИ, бумаги и т.д.

Анатаз vs рутил
Кристаллическая решетка.

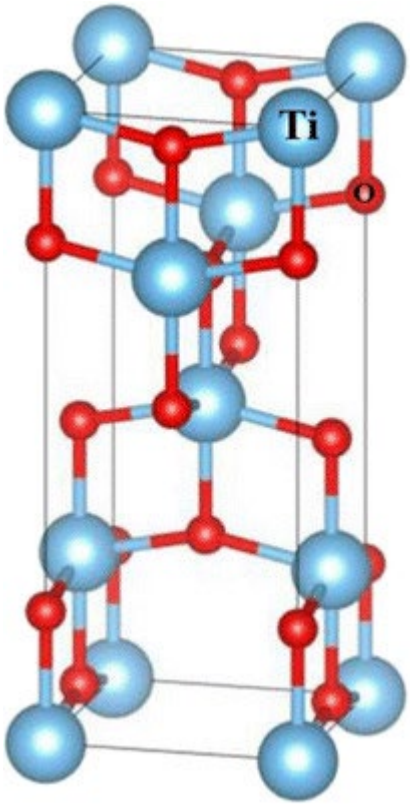
Элементарная ячейка рутила – 2 молекулы

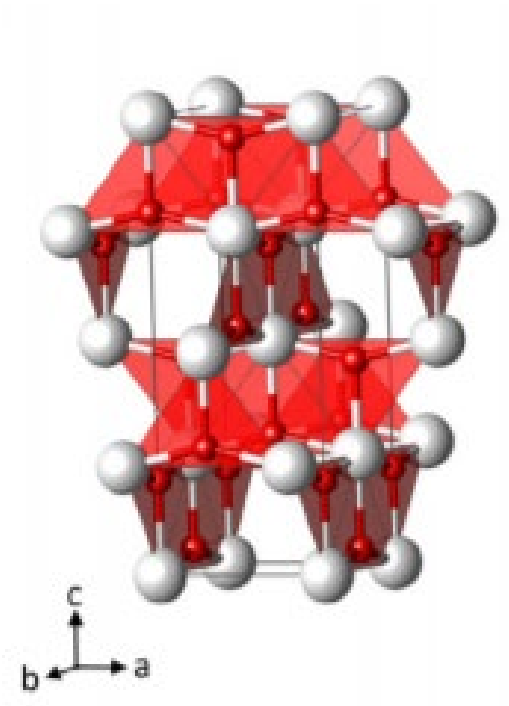


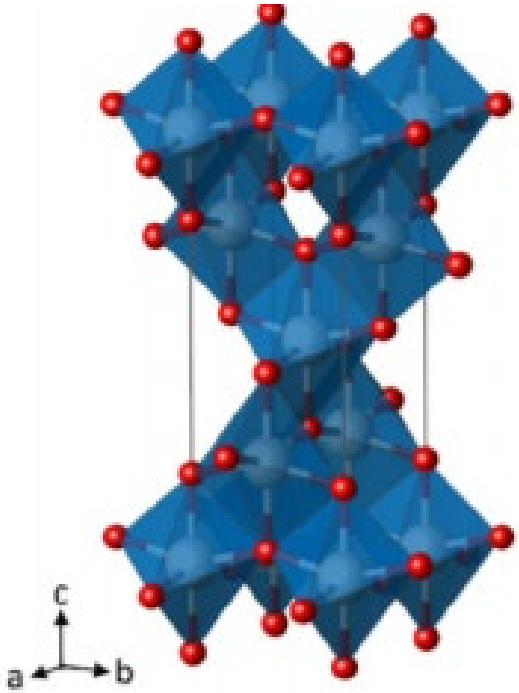
Элементарная ячейка анатаза – 4 молекулы



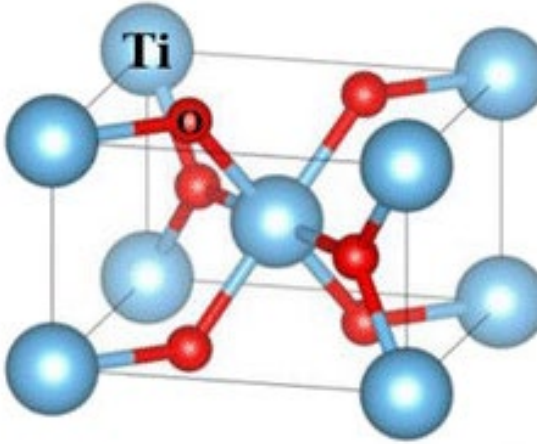
Анатаз vs Рутил
Структура анатаза

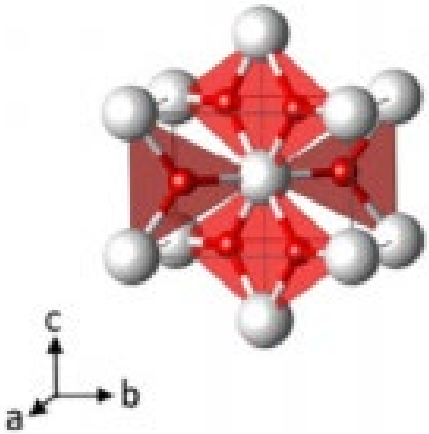


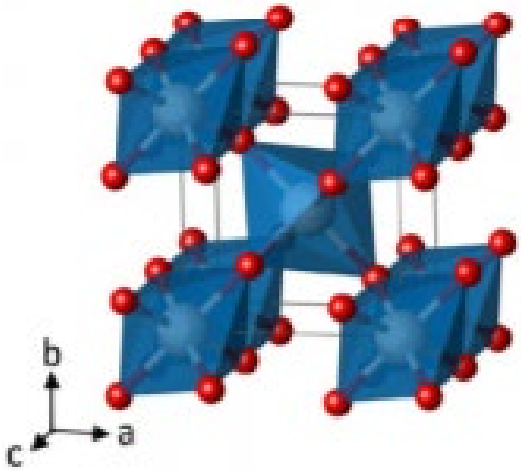




Анатаз vs Рутил
Структура рутила



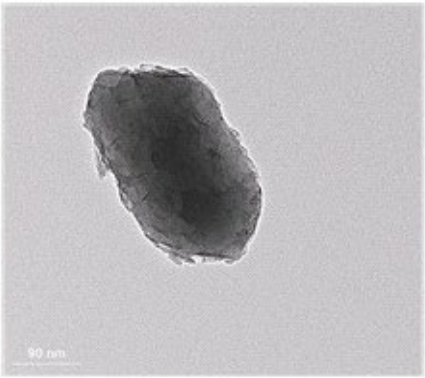




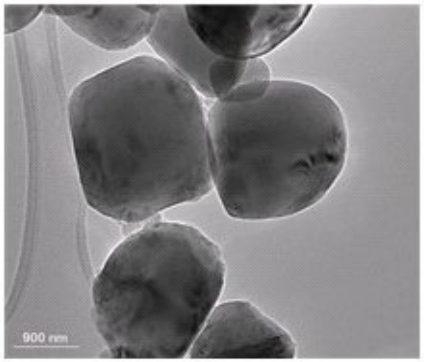
Анатаз vs Рутил
Сравнение свойств

Рутильный:

- Более компактная форма кристалла
- Показатель преломления выше, лучше укрывистость
- Большая инертность и атмосферостойкость
- Широко применяется в производстве ЛКМ, печатных красок и пластмасс



Рутильный пигмент с поверхностной обработкой Al2O3: Sachtleben RDI-S - 0,23 µм



Анатазный пигмент без поверхностной обработки Hombitan AN – 0,18 µм

Анатазный:

- Более голубой оттенок
- Меньшее рассеивание УФ-излучения
- Применяется в производстве бумаги, волокон и продуктов специального назначения

Анатаз vs Рутил
Сравнение свойств

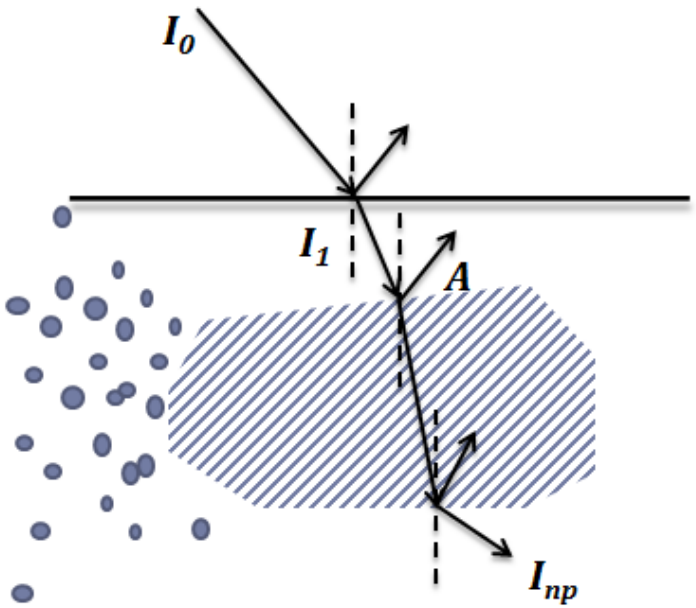
Показатель	Анатаз	Рутил
Плотность (г\см3)	4,05	4,24
Коэффициент преломления	2,55	2,70
Фотохимическая активность	высокая	низкая
Твердость по Моосу	5,5-6,0	6,0-6,5
Абразивность	Ниже	Выше

Показатели преломления различных пигментов, наполнителей и связующих

Материал	Показатель преломления
Кварц	1,55
Тальк	1,55
Каолин	1,56
Микрокальцит	1,57
Слюда	1,58
Доломит	1,60
Оксид цинка	2,00
Сульфид цинка	2,34
Диоксид титана (анатаз)	2,55
Диоксид титана (рутил)	2,70
Алкидная смола	1,53
Полиакрилат	1,48
Поливинилацетат	1,47
Воздух	1,0003
Вода	1,33

Анатаз vs рутил - влияние показателя преломления на укрывистость

Схема прохождения падающего света через лакокрасочную пленку



Доля светового потока, прошедшего через границу раздела полимер-пигмент ($R_{пр}$.)- Рассчитывается по формуле Френеля,

где n_1 - показатель преломления пигмента

n_2 - показатель преломления полимера

$$R_{пр}=1-\left(\frac{n_1-n_2}{n_1+n_2}\right)^2$$

Ослабление светового потока пигментами и наполнителями в алкидном ЛКП

Пигмент (наполнитель)	Ослабление светового потока
Диоксид титана (рутил)	8%
Диоксид титана (анатаз)	6%
Сульфид цинка	5%
Тальк	0,004%
Доломит	0,05%

Таким образом, за счет разницы в показателях преломления укрывистость рутильной формы на 30% выше анатазной.

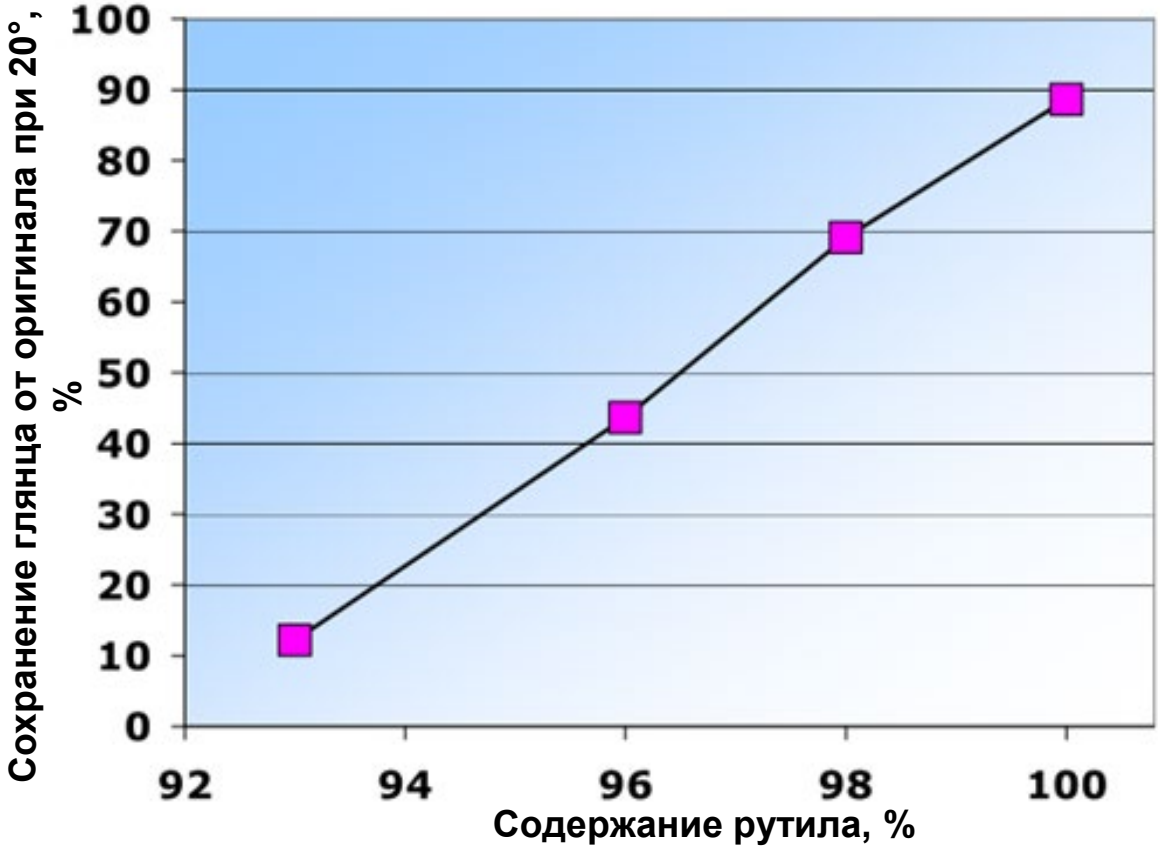
Анатаз vs Рутил – влияние на атмосферостойкость ЛКМ

- Фотохимическая активность анатазной формы TiO_2 значительно выше рутильной → процессы деструкции лакокрасочной пленки, инициированные ближним УФ-излучение проходят в присутствии анатазной формы значительно скорее.

- Показатель преломления анатазной формы диоксида титана значительно ниже → анатазный диоксид титана слабее рассеивает УФ-излучение.

- Даже небольшое присутствие анатазной фракции в рутиле приводит к ускорению деструкции ЛКМ под действием солнечной радиации → содержание рутильной фракции в пигменте является чрезвычайно важным показателем.

Влияние содержания рутила на атмосферостойкость ЛКМ



Влияние содержания рутила в диоксиде титана с поверхностной обработкой оксидом алюминия и кремния на глянец

Размер частиц

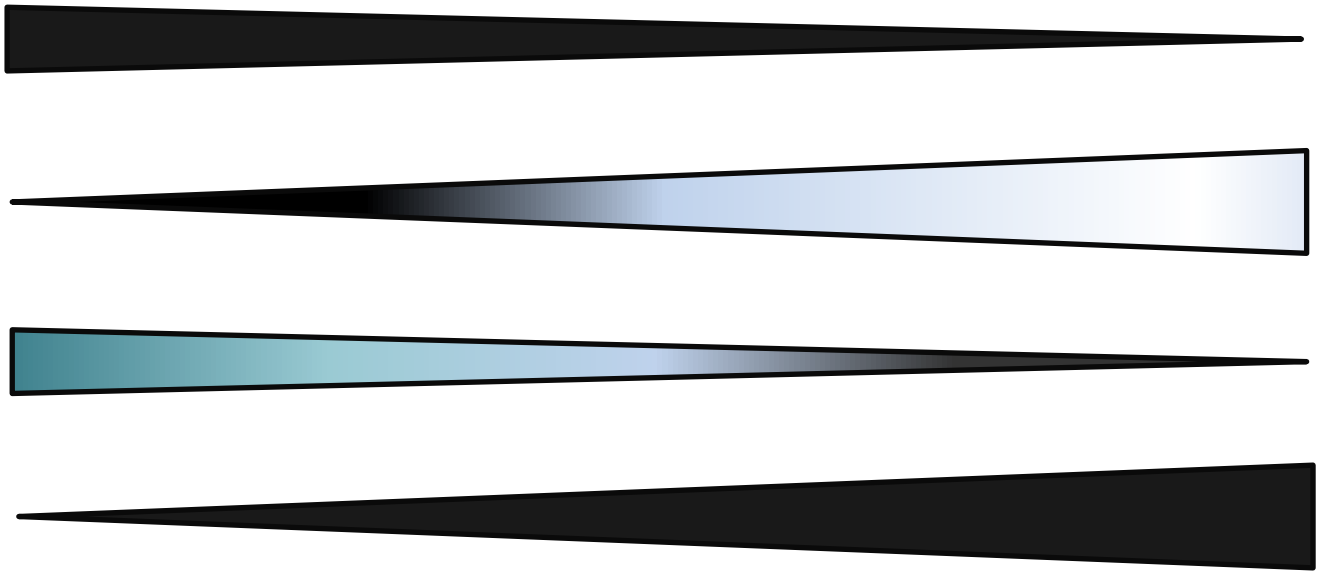
- Размер первичных частиц влияет не только на оптические (разбеливающая сила, оттенок разбела), но и ряд технологических свойств (укрывистость, реологические характеристики, степень глянца).

Размер частиц

Разбеливающая способность

Оттенок

Глянец



Размер частиц и распределение частиц по размеру

- В настоящее время все ведущие мировые производители научились синтезировать пигменты на основе диоксида титана с размерами, близкими к оптически оптимальному (250-300нм). Если размер частиц больше или меньше, укрывистость ухудшается.

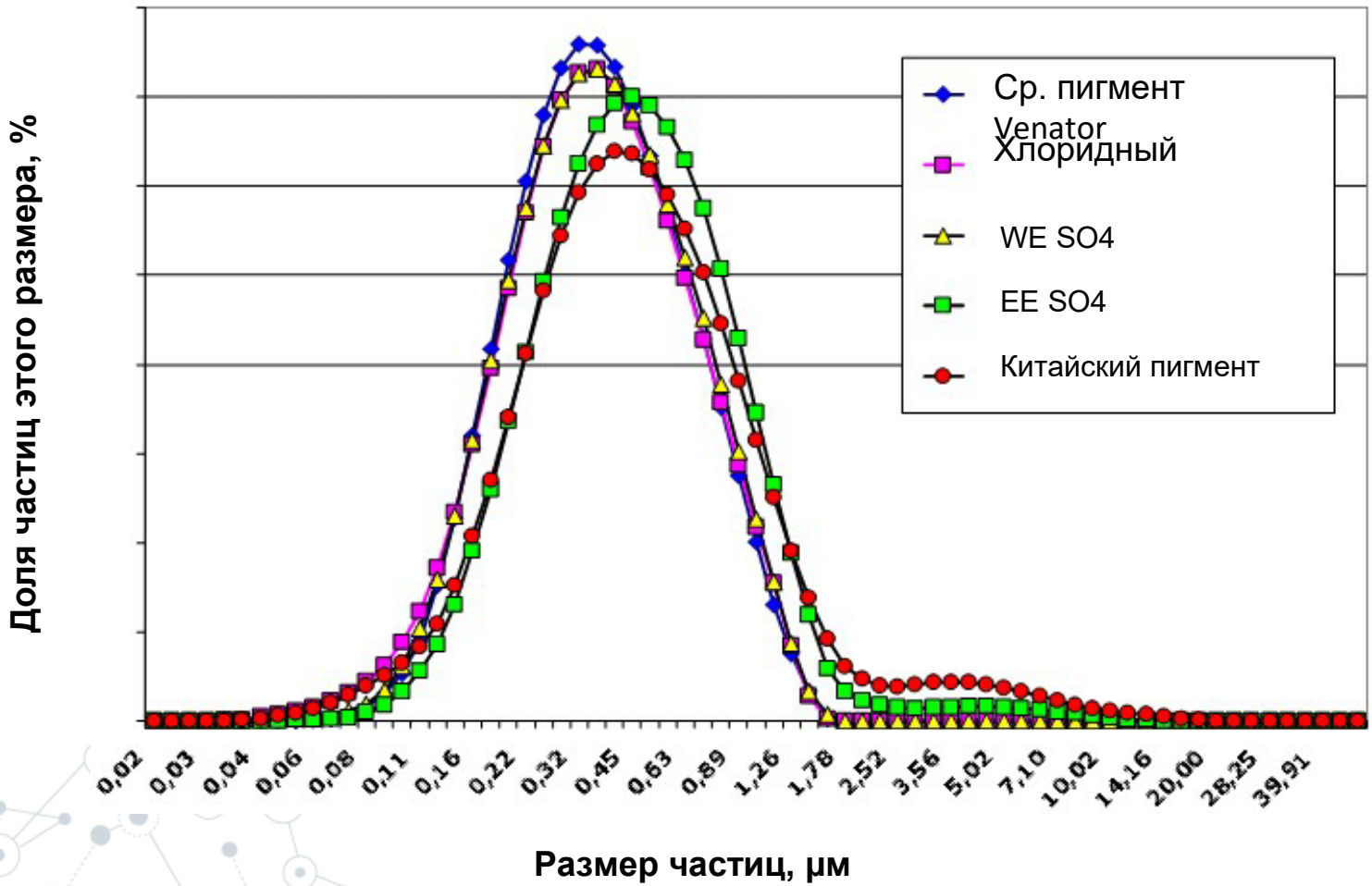
Вязкость

Сужение распределения частиц по размеру относительно среднего

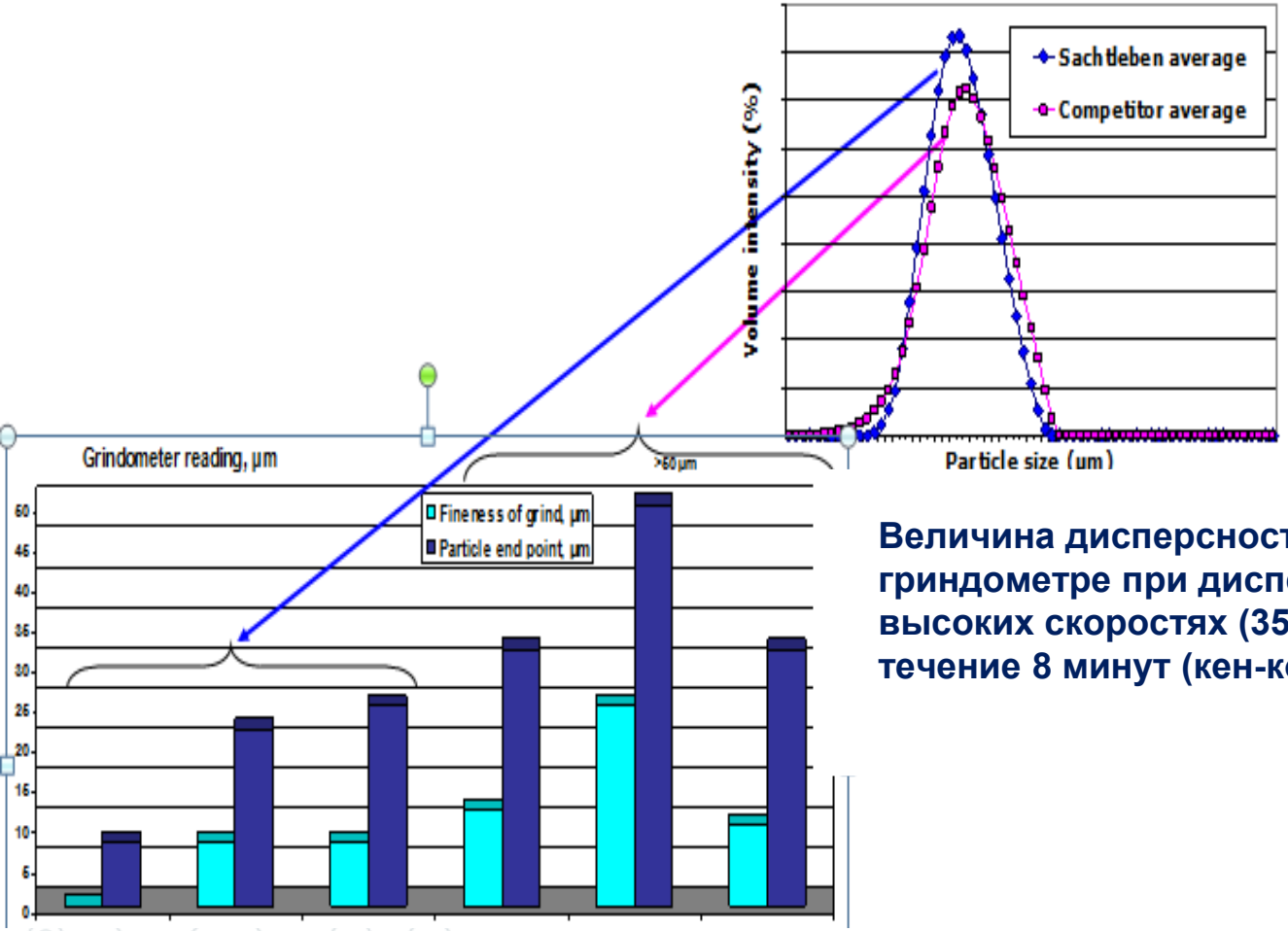
Укрывистость

Улучшенное распределение частиц по размеру

Malvern Mastersizer 2000



Зависимость диспергируемости от распределения частиц по размеру



Величина дисперсности на гриндометре при диспергировании на высоких скоростях (3500 об/мин) в течение 8 минут (кен-коутинг)

Поверхностная обработка частиц TiO2

Содержание TiO_2	94-95%	93-94%	93-94%	82-89%
Тип обработки	Al2O3, органическая	Al2O3, SiO2, органическая	Al2O3, ZrO2, органическая	Al2O3, SiO2, органическая
Марки пигментов	R-TC90,RDI-S(XRFDO) Kronos 2300 Kronos 2064	TR-88,RKB-2 R 706,R902+ Cristal 122	TR81,RKB-6,TR 92, Cristal 128, Tiona 595 Kronos 2310, Kronos 2190	R-XL,RDDI R 931 Kronos 2044
Применение	Грунтовки, ЛКМ для внутренних работ	ЛКМ для наружных и внутренних работ	ЛКМ с повышенными требованиями к атмосферостойкости.	ЛКМ с высоким ОКП

Поверхностная обработка и свойства TiO_2

Al_2O_3

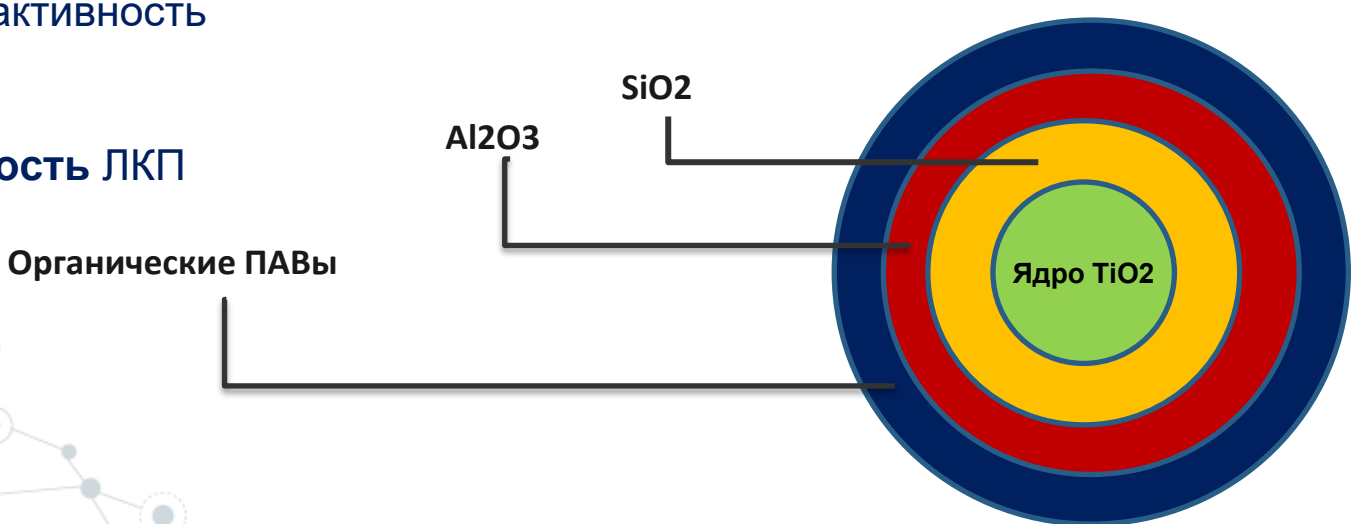
- Улучшает **диспергируемость** пигмента
- Улучшает устойчивость дисперсии
- Уменьшает фотохимическую активность TiO_2
- Улучшает **атмосферостойкость** ЛКП

SiO_2, ZrO_2

- Уменьшает фотохимическую активность TiO_2
- Улучшает **атмосферостойкость** ЛКП

Органическая

- В TiO_2 для ЛКМ - полиолы
- В TiO_2 для пластиков – полисилоксаны
- Улучшает **смачивание пигмента**



Влияние поверхностной обработки на качество ЛКП

Рутильный диоксид титана с поверхностной обработкой оксидом алюминия и без поверхностной обработки

Пигмент	Серая алкидная краска		Эмаль горячей сушки	Стойкость в ЛКМ для наружных работ*
	Разбеливающая способность, L	Оттенок, b	Глянец, 20°	Сохранение глянца, 20 °, % от исходного
Обработанный TiO_2	71,4	-5,9	63	58
Необработанный TiO_2	67,0	-4,8	29	13

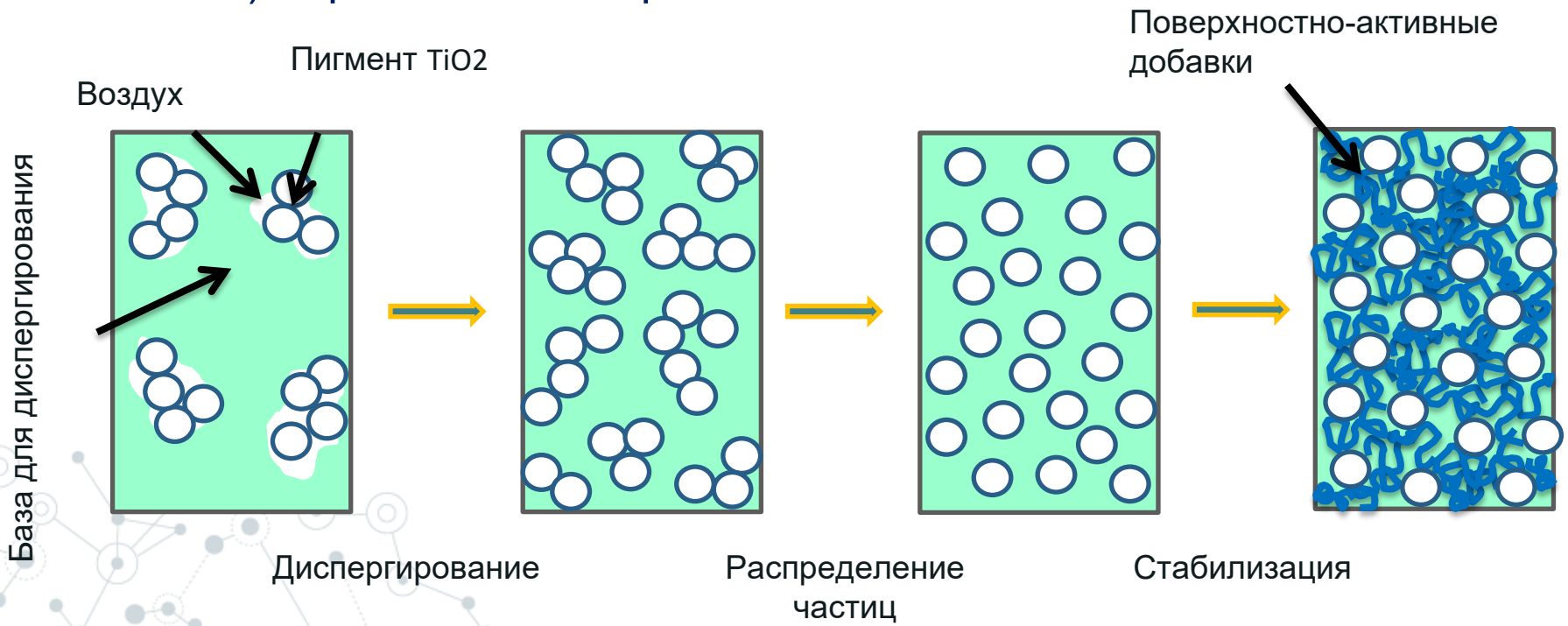
* Экспозиция в естественных условиях в течение 8 месяцев, связующее - акрил-изоцианат

Диспергируемость и стадии диспергирования

Хорошая диспергируемость пигментов на основе диоксида титана обеспечивается:

- Быстрой смачиваемостью
- Скоростью разрушения агломератов
- Устойчивостью полученной дисперсии

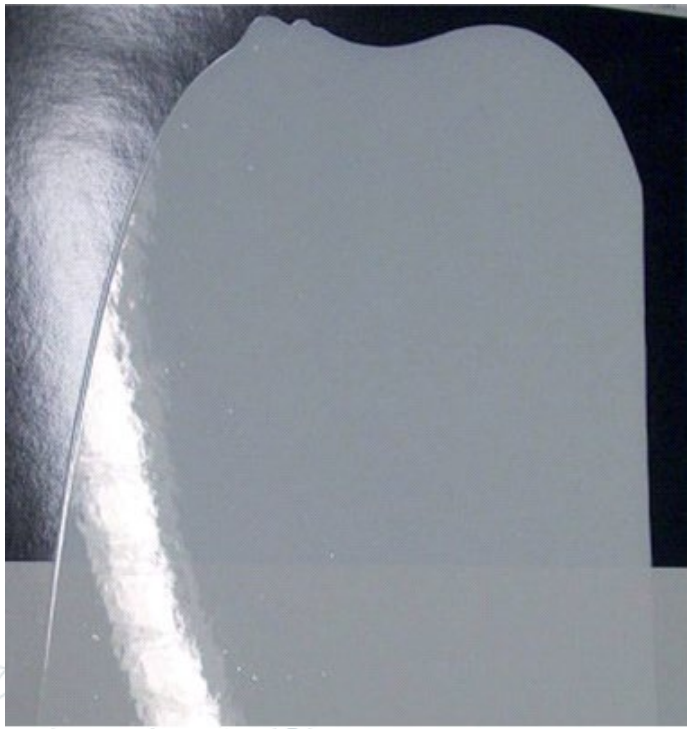
Это достигается органической (ПАВы) и неорганической (оксид алюминия) обработкой поверхности.



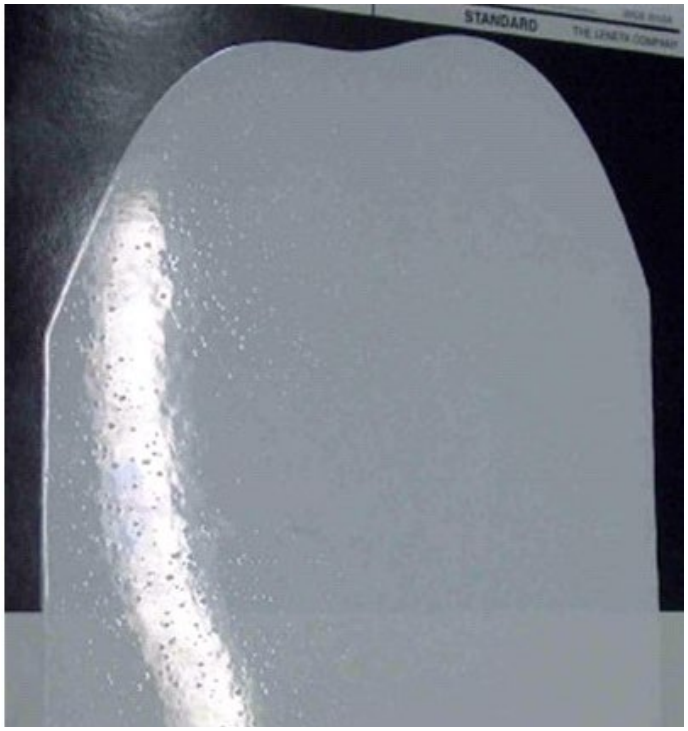
Диспергируемость и ее влияние на свойства ЛКП

От того, насколько хорошо пигмент диспергируется, зависят такие свойства лакокрасочного материала, как:

- Глянец
- Кроющая способность
- Разбеливающая способность
- Стабильность при хранении
- Вязкость
- Атмосферостойкость



Нормальный пигмент



Пигмент с плохой диспергируемостью

Определение диспергируемости

VENATOR

Huntsman P&A UK Ltd
Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard Park, Stockton-on-Tees, TS22 5FD, UK
Registered Office: Hanzard Drive, Wynyard Park, Stockton-on-Tees, TS22 5FD, UK
Telephone: +44(0)1740608246 – Fax +44(0)1740608241
VAT Registration No. 832447
Registered in England No. 832447

СЕРТИФИКАТ АНАЛИЗА

Печать	Референс Продавца
20/02/2018	469659/80855495

Покупатель:
АО Афая
Ул. Наличная, 5 литер А, помещение 1Н
199106, Санкт-Петербург,
Российская Федерация

Номер клиента
31574

Дата отправки	Номер трансп. Средства	Судно	Номер контейнера	Завод/склад поставщика	Страница
19/02/2018	SF57GHV	MUSIC	CSFU1268654	Hartlepool	1

Референс покупателя	Контакт с Tioxide	Продукт
131-2017 / 21/12/2017		TR81_AA

НОМЕР ПАРТИИ

Метод тестирования/свойства	**Ед. измерения**	**H8N8190099**
AL2O3 [SAMM 5.2.01]	%	4,38
Диспергируемость [SPTM 1070]	Мкм	11
Цветовая координата B (порошок) [SPTM 102]		-0,20
Цветовая коодината L(порошок) [SPTM 102]		0,05
TiO2 [SAMM 4.1.01.01]	%	93.60
ZrO2 [SAMM 5.2.12]	%	0.62

Партия	Количество
H8N8190099	20000 кг

ИТОГО: 20000 кг

Дата
20/02/2018

Соответствует стандартным условиям продаж компании VENATOR 201706S

Проверка диспергируемости белых пигментов на основе TiO2

Рецептура контрольной пасты

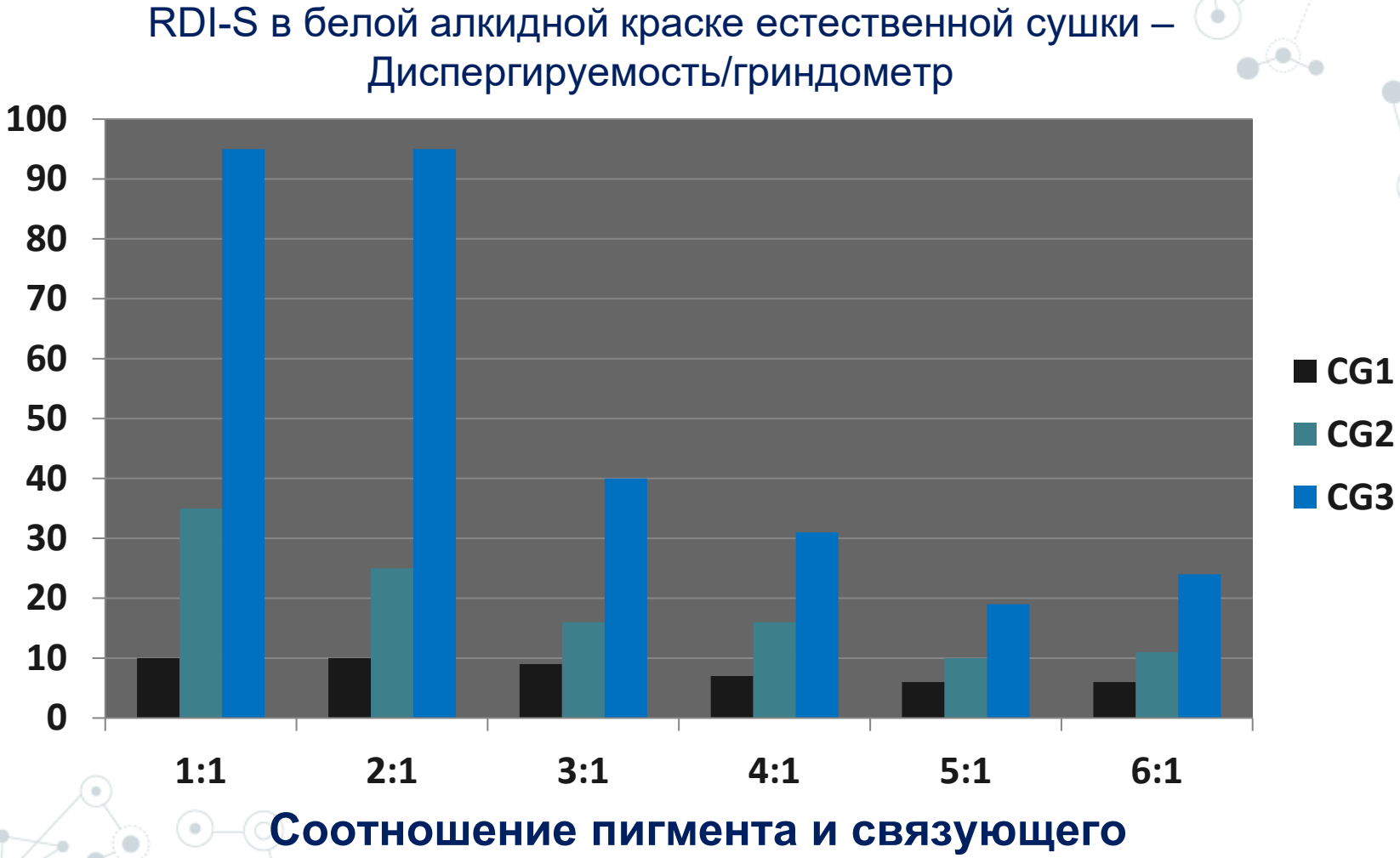
Соотношение Пигмент\Смола	5:1
Алкидная смола на основе талового масла (сухой остаток 47 %)	45 г (сухой остаток 21г)
TiO2	105 г
Уайт Спирит (минеральный) для разбавления	16 г

Методика проверки

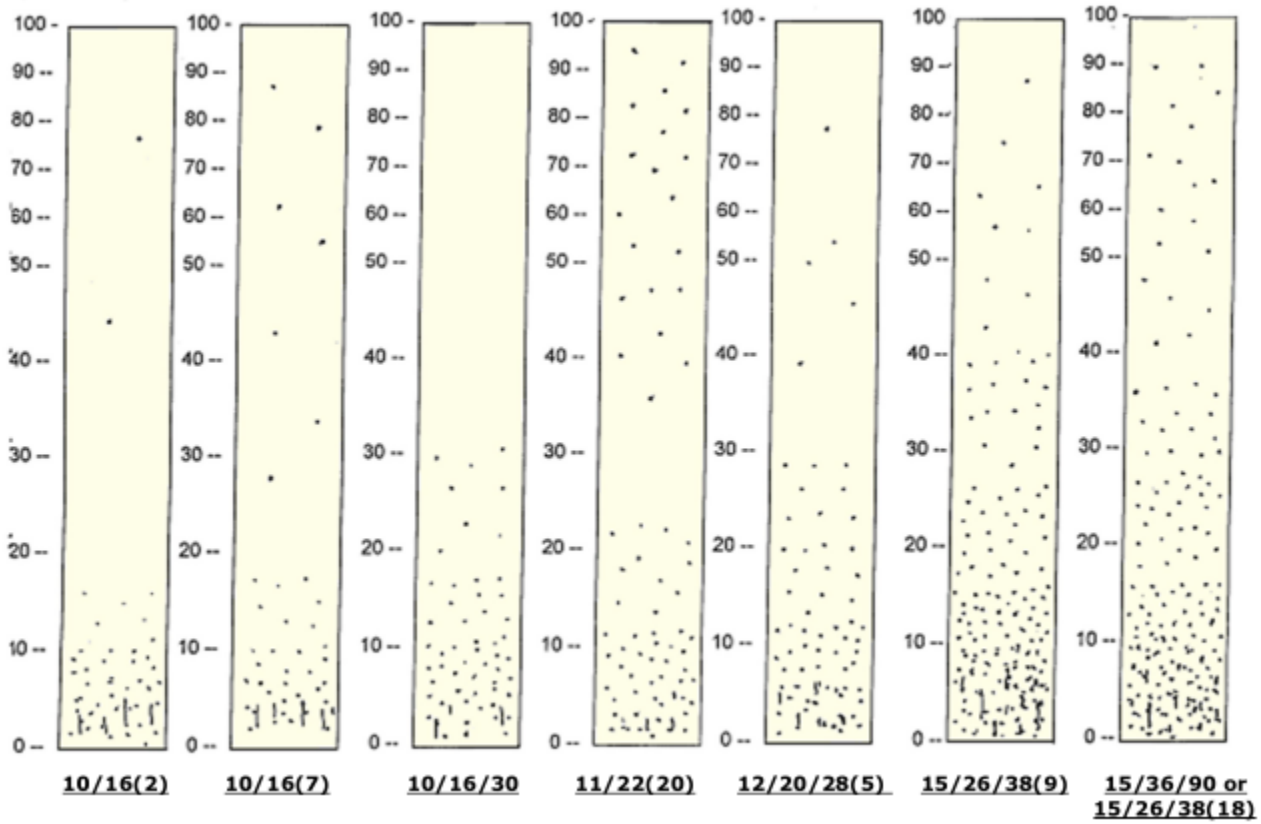
- Пигмент взвешивается на бумаге с помощью лабораторных весов
- Раствор смолы выливают в пластиковый стаканчик (200 мл)
- В раствор смолы вливают растворитель и опускают фрезу (около 8 мм от нижнего уровня)
- Включают машину на 3500 об/мин

- Добавляют пигмент при такой скорости, что он смачивается соответствующим образом
- После добавления пигмента стенки сосуда очищаются при помощи мастихина, затем протирают впитывающей бумагой, смоченной уайт-спиритом
- Скорость вращения увеличивают до 7000 об/мин и диспергируют 3 минуты
- Снижают скорость до 3500 об/мин., вводят уайт-спирит в качестве разбавителя для облегчения определения дисперсности по гриндометру
- Через 20 секунд после добавления растворителя диссольвер выключают
- Очищают фрезу

Влияние соотношения пигмента и связующего на диспергируемость



Проверка диспергируемости. Результаты измерений на клине

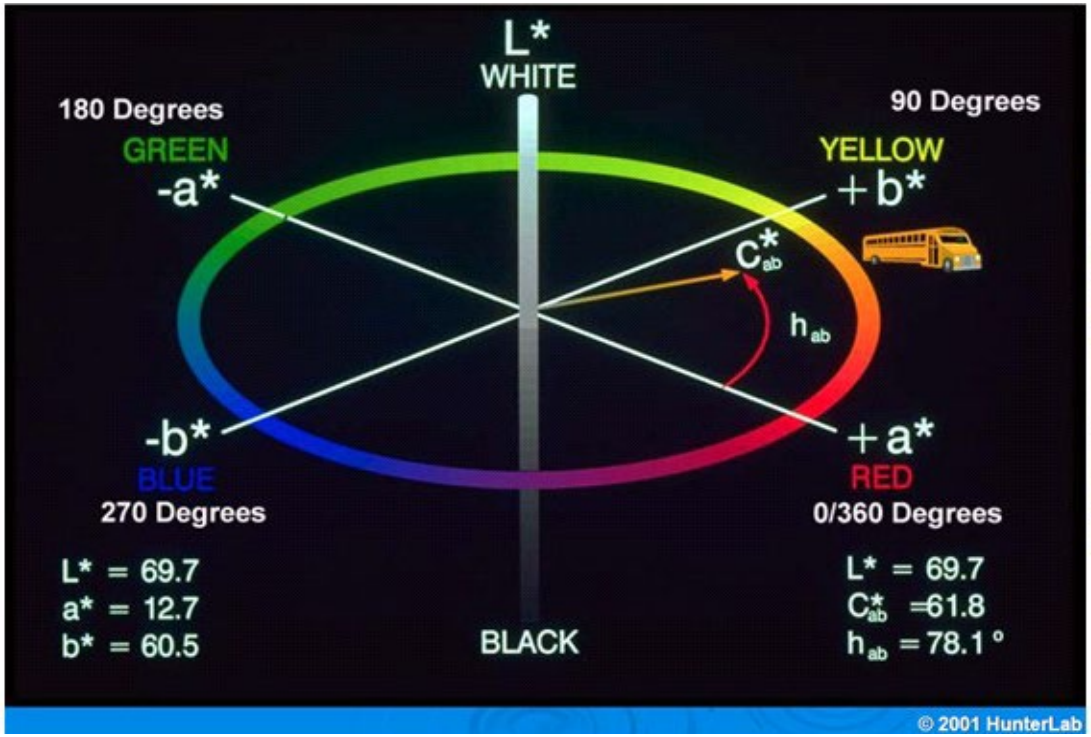


Диспергируемость белых пигментов. Выводы.

Диспергируемость – одна из основных характеристик пигментов на основе диоксида титана, которая характеризует скорость их переработки при производстве ЛКМ. Эта характеристика определяет целый ряд пигментных свойств диоксида титана, такие как укрывистость, разбеливающую способность, влияет на реологические свойства ЛКМ, блеск, физико-механические и защитные свойства, а также атмосферостойкость (чем больше агломераты, тем слабее диоксид титана экранизирует УФ-излучение).

Основным фактором, определяющим диспергируемость белых пигментов, является тип и качество поверхностной обработки. Чем больше доля оксида алюминия и органических ПАВов, тем лучше, как правило, диспергируется пигмент в различных связующих.

Яркость L* и оттенок b* белых пигментов



Яркость L* и оттенок b* белых пигментов

Яркость (светлота), L в CIELab и Munsel
Оттенок (желтизна), b в CIELab и Munsel

} Белизна белых пигментов, в том числе ее визуальное восприятие.

Чем больше значение L и чем меньше значение b, тем белее кажется пигмент.

Размеры элементарной ячейки тоже важны для этих показателей, но…

В первую очередь за эти параметры ответственна химическая чистота. Наличие примесей (солей железа) значительно снижает белизну пигментов на основе диоксида титана, поэтому пигменты, полученные хлоридным способом, в порошке будут всегда белее пигментов , полученных сульфатным способом, т. к.полностью избавиться от примесей солей железа при втором способе невозможно.

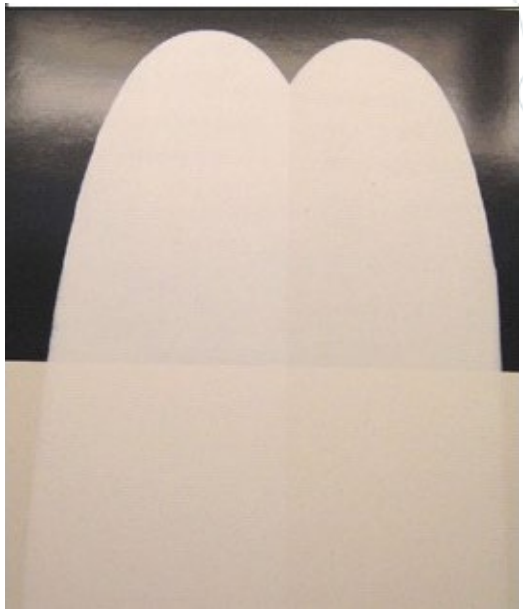
Яркость L* и оттенок b* белых пигментов

Влияние трех примесей в TiO_2 на яркость цвета и оттенок – в спрессованном брикете

	Fe, мг/кг	Cr, мг/кг	V, мг/кг	Яркость, L*	Оттенок, b*
Пигмент А	20	2	2	97,6	2,5
Пигмент В	300	10	15	95,8	4,4

Показатели L и b белых пигментов в порошке в первую очередь определяются наличием или отсутствием микропримесей. При хлоридном способе производства яркость (L) выше, а b (желтизна) ниже, чем при сульфатном. Эти различия наиболее существенны при сравнении пигментов в порошке. В полимерной пленке эти различия уменьшаются, тем сильнее, чем выше содержание полимера. Во многих ЛКП с высоким глянцем эти разница становится незначительной.

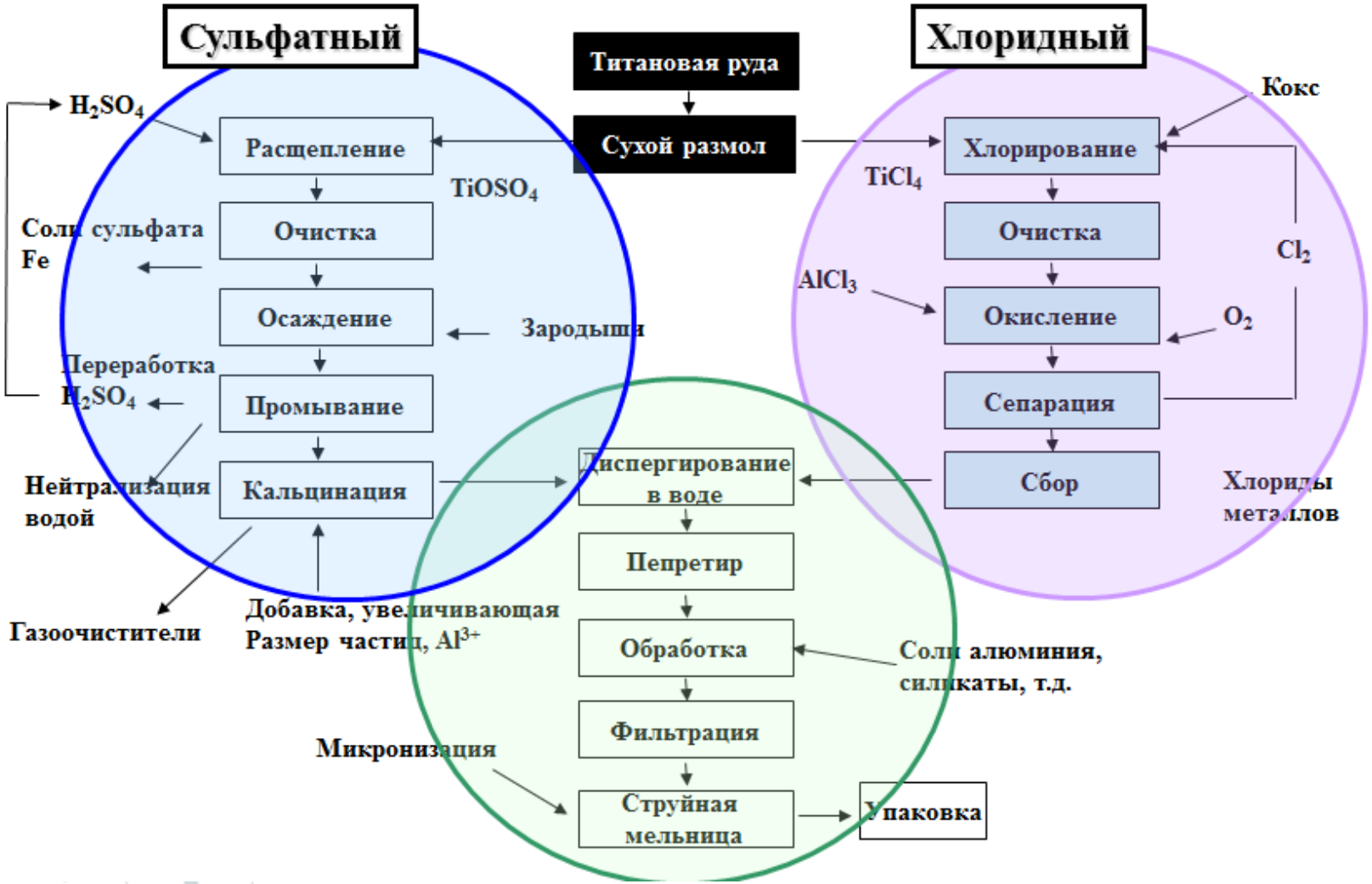
Матовая краска Acronal 290 D в RD3/TiO_2 конк.



Яркость L* и оттенок b* белых пигментов в различных глянцевых ЛКП

Показатели	Сульфатный TiO2	Хлоридный TiO2
Яркость и оттенок сухого спрессованного брикета		
L* b*	97,7 2,6	98,7 1,6
Белая алкидная краска естественной сушки		
L* b*	95,1 1,6	95,1 1,6
Белая глянцевая эмульсионная краска		
L* b*	95,6 0,1	95,7 0,0
Автомобильное покрытие на основе акрил-изоцианата		
L* b*	95,2 0,0	95,2 -0,1
Акрил-меламиновая краска горячей сушки		
L* b*	95,7 0,3	95,8 0,0

Хлоридный и сульфатный способы производства диоксида титана



Укрывистость белых пигментов на основе рутильного диоксида титана

Укрывистость белых пигментов

Показатель преломления

У всех рутильных пигментов одинаковый показатель преломления

Диспергируемость

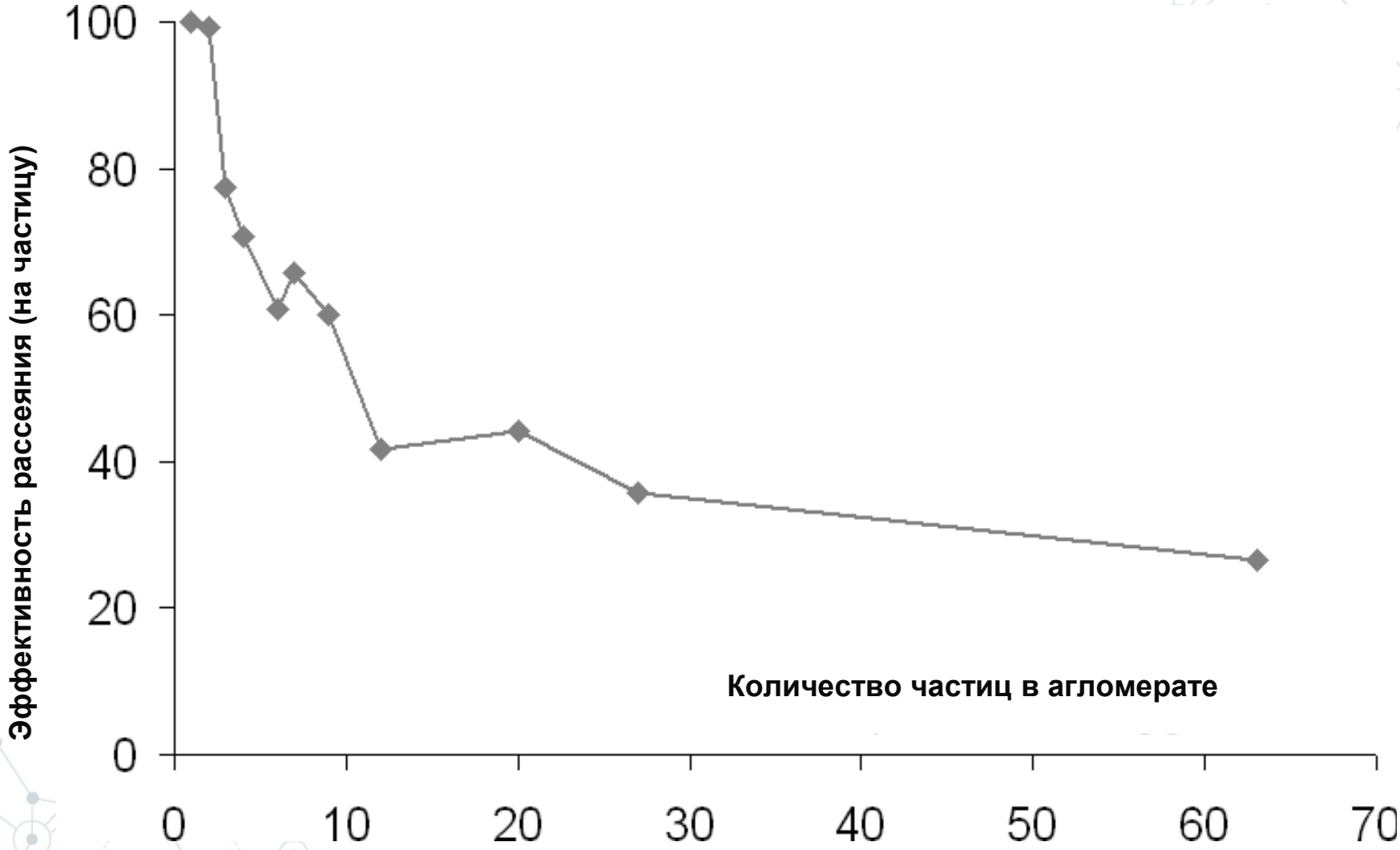
Распределение частиц по р-ру

Но распределение частиц по размерам и диспергируемость у разных марок пигментных диоксидов титана различна.
Чем уже распределение частиц диоксида титана по размерам и чем лучше он диспергируется в данном ЛКМ, тем выше будет укрывистость.
Высокая укрывистость диоксидов титана Venator в большинстве ЛКМ объясняется очень узким распределением частиц по размерам.

Размер частиц

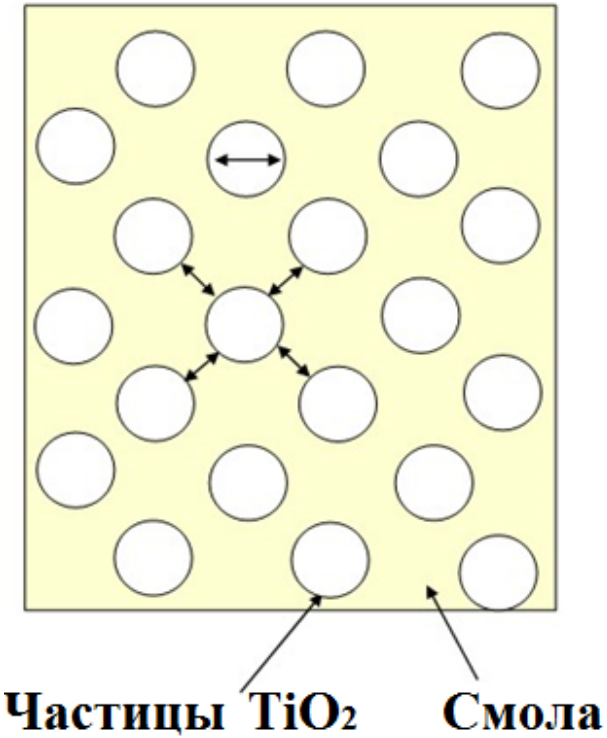
Все производители научились получать пигменты с размерами, близкими к оптически оптимальным.

Укрывистость пигментов на основе TiO_2. Зависимость рассеяния от размера агломератов



Идеальная укрывистость

- Чистые кристаллы рутильного TiO2
- Размер кристалла/частицы = ~ 250 nm
- Все частицы диспергированы равномерно
- Все частицы распределены равномерно ~ 250 nm

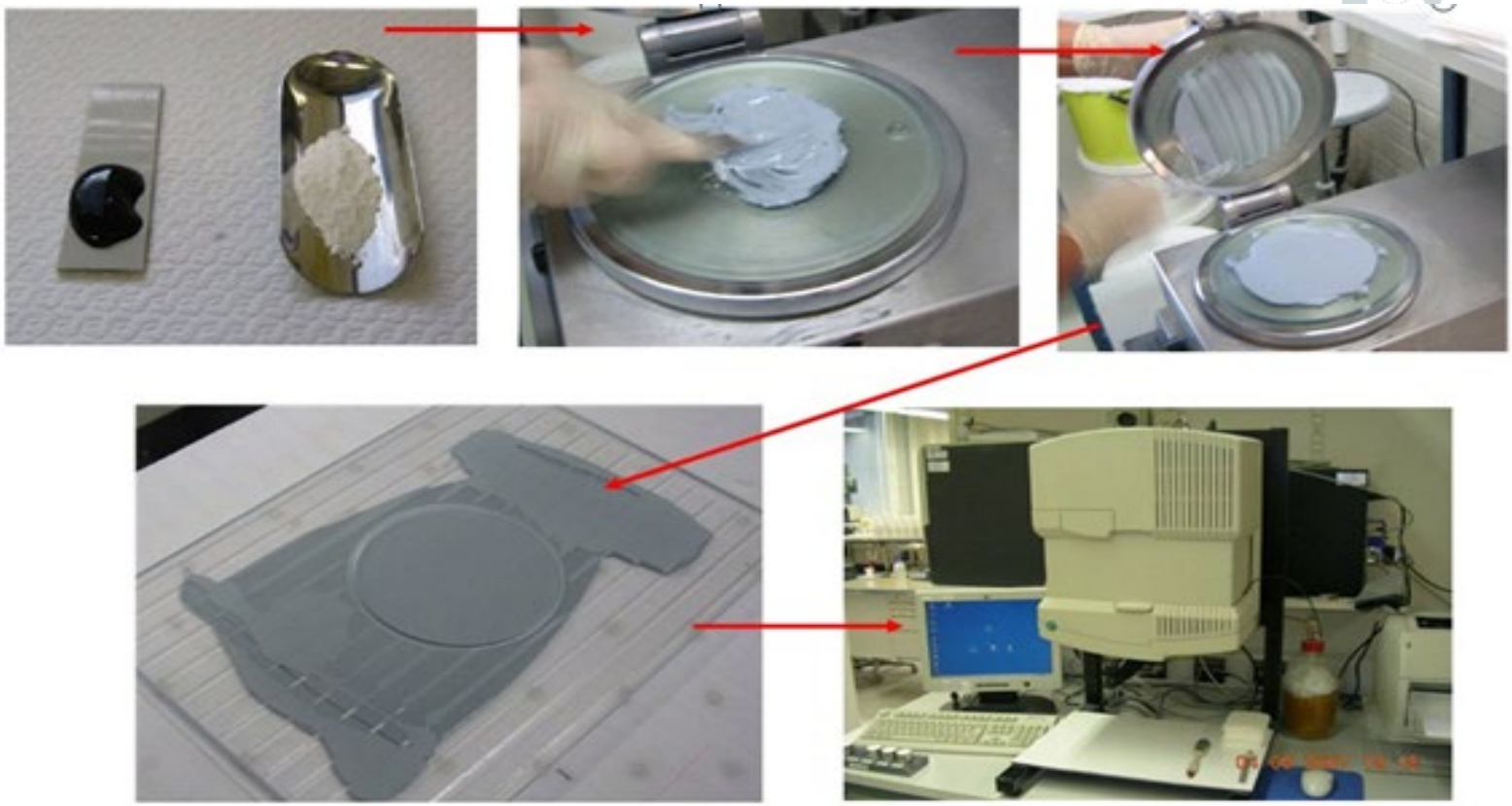


Укрывистость различных марок Venator в водном ПУ

Водная полиуретановая краска, Daotan VTW1252/42WA

Пигмент	Белая краска						Серая краска	
	L*black	L*white	b*white	CR (Yb/Yw)	Глянец 20°	Глянец 60°	Разбел L*	Оттенок b*
Sachtleben RD3	93,7	95,4	1,4	0,954	76	87	73,1	-5,4
Tioxide TR81	94,0	95,9	1,1	0,951	75	86	72,9	-5,0
Tioxide TR92	93,8	95,6	1,4	0,952	76	87	73,1	-4,9
Grey = 2,5 g TSL-VO-05/50,00 g paint								

Разбеливающая способность. Методика



Разбеливающая способность и оттенок разбела. Зависимость от размера частиц.

Чем меньше размер частиц

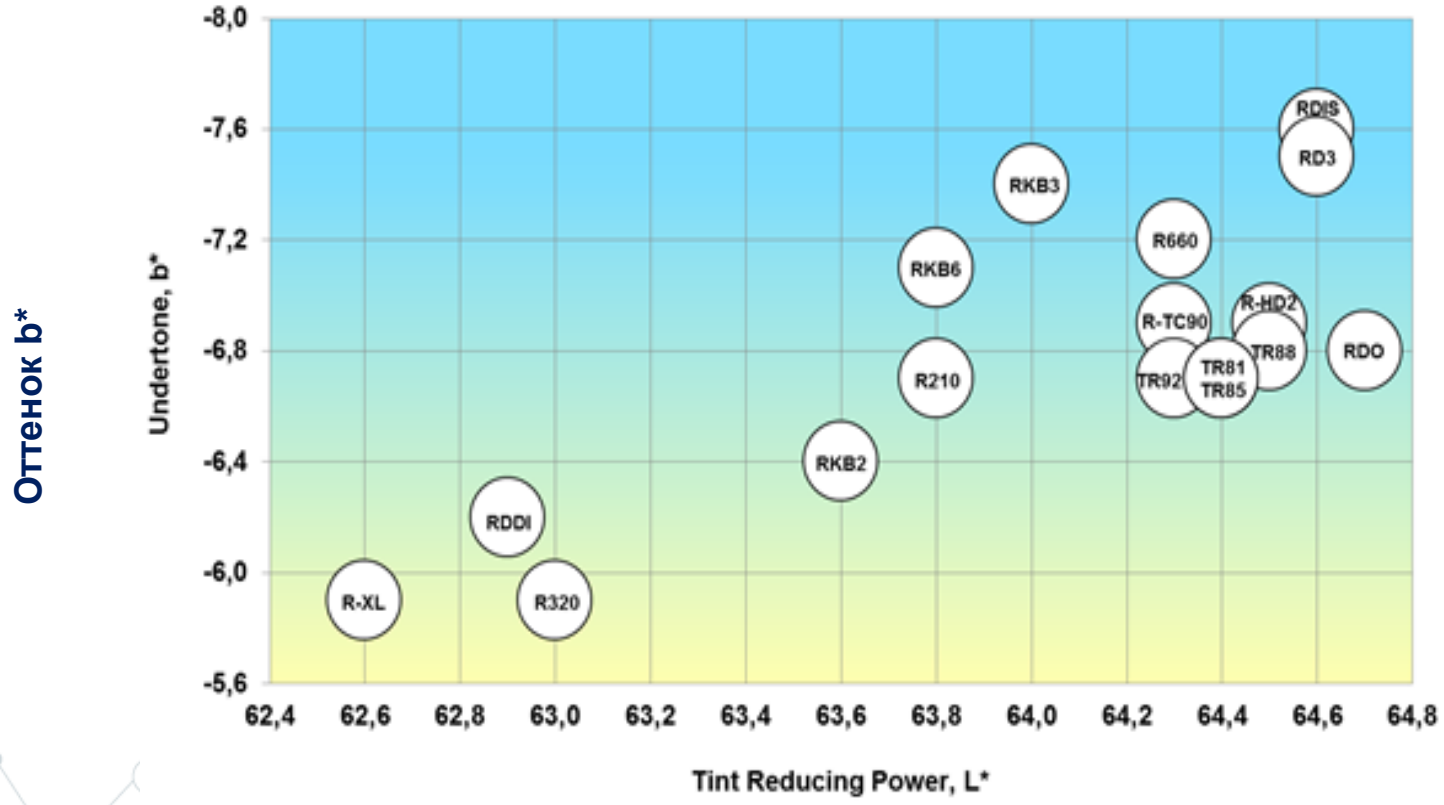
⇒ Тем выше L
Тем голубее оттенок b*

Серая Алкидная Synolac 60 W
RD3 / Комп. TiO_2

ПРИМЕР	
Размер частиц TiO_2 ~ 0,26 µm	Размер частиц TiO_2 ~ 0,36 µm
Высокая PC: L* ~ 64,5	PC: L* ~ 63,5
Голубой оттенок: b* ~ -7,6	Оттенок: b* ~ -6,5

Разбеливающая способность и оттенок различных марок белых пигментов Venator

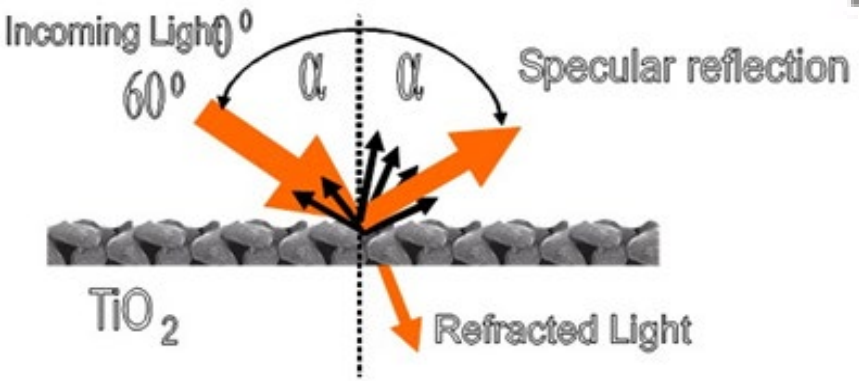
Оттенок b* и разбеливающая способность L* рутильных пигментов диоксида титана Venator различных марок в серой пасте (ОКП TiO2 18%)



Разбеливающая способность L*

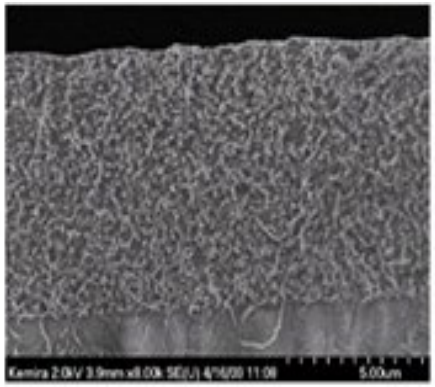
Глянец. Влияние на глянец ЛКП диоксидов титана

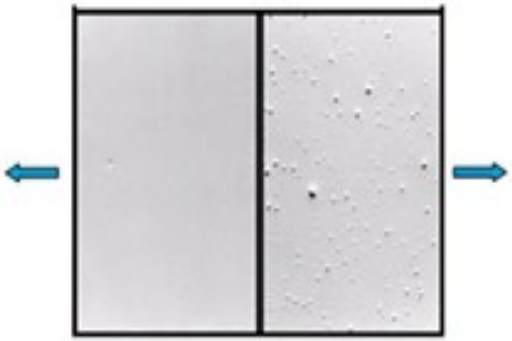
Глянец – количество света, отраженного от поверхности пленки.

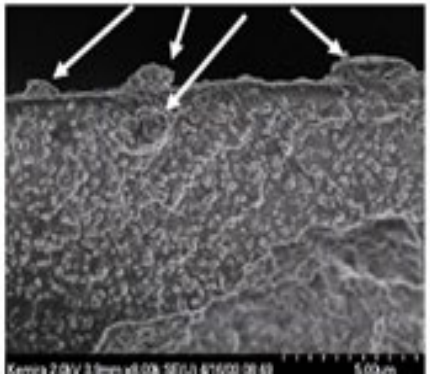


Влияние на глянец ЛКП диоксидов титана. Диспергируемость пигмента

Агрегаты/агломераты размером 1-3 μм







Глянец 20º: 100%

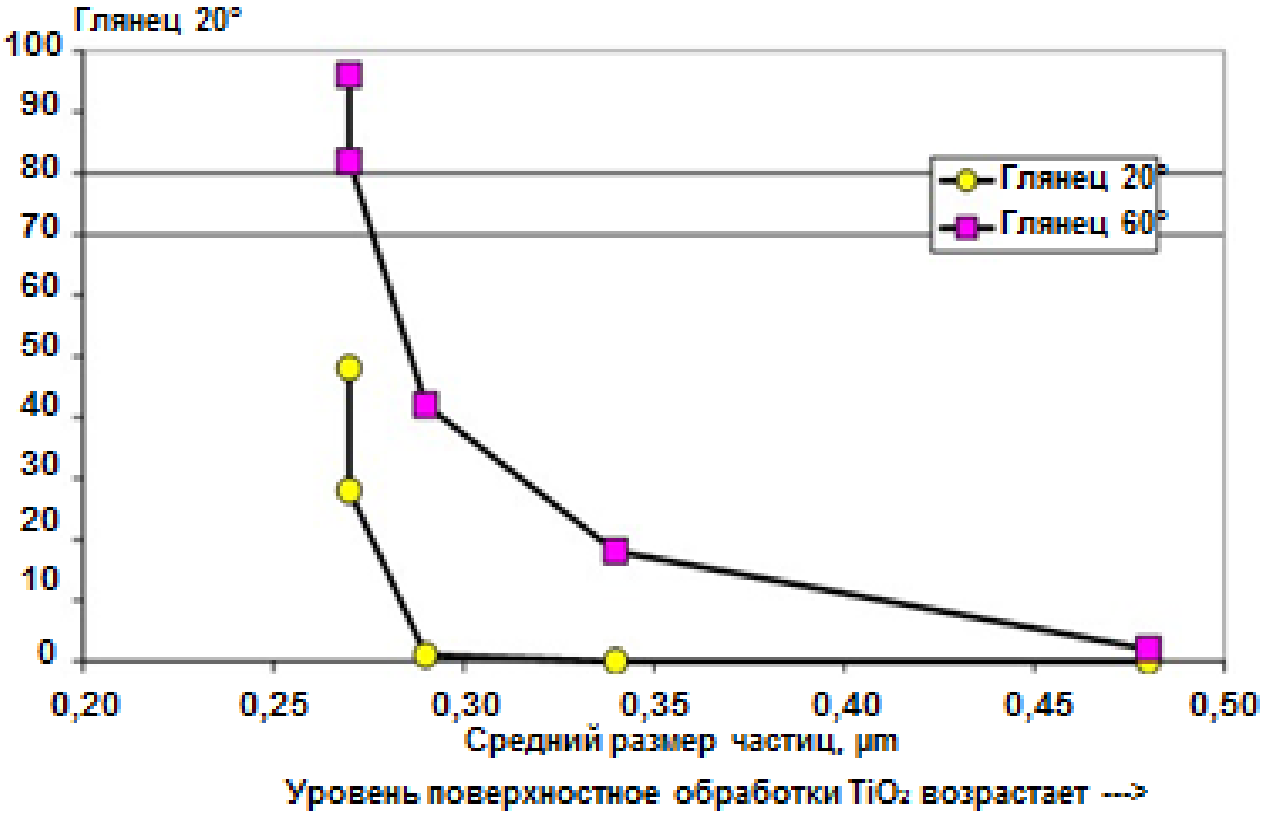
Глянец 20º: 25% от эталона

Легко диспергируемый RDI-S (XRFDO)Узкое распределение частиц по размеру

Плохо диспергируемая марка конкурентов. Частицы плохо распределены, образуя агломераты и агрегаты.

Влияние диоксидов титана на глянец ЛКП. Влияние размера частиц внутри интервала.

Глянец пленки НЦ-печатной краски при 20° и 60° vs средний размер частиц пигмента TiO2 (Coulter #5)

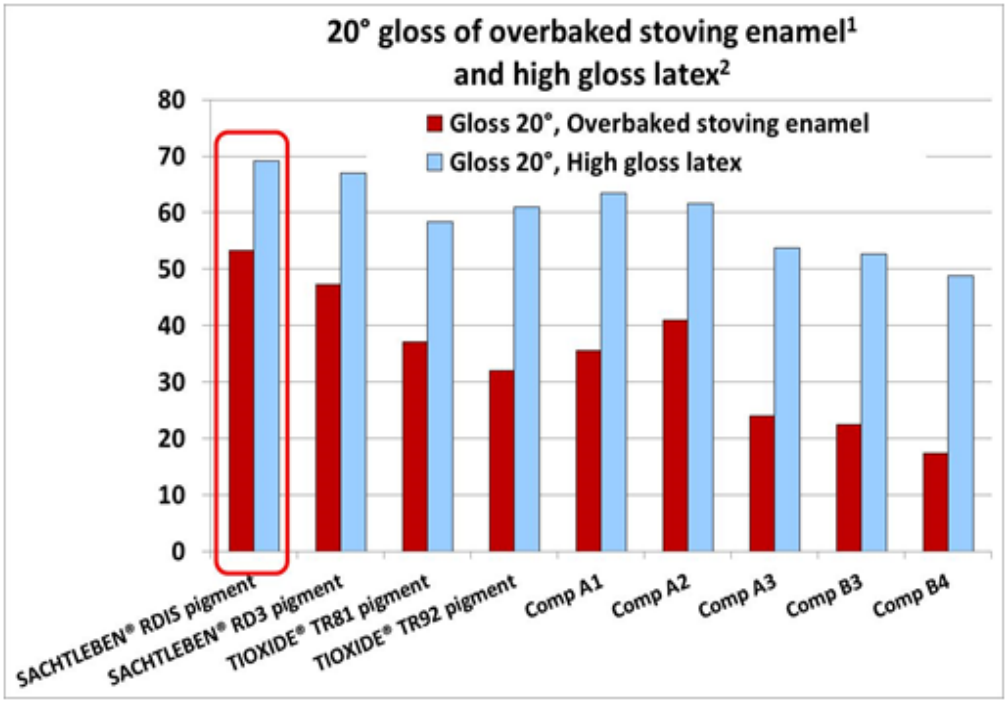


Чем меньше размер частиц, тем выше глянец!

Влияние диоксидов титана на глянец ЛКП. Глянец различных марок в эмалях горячей сушки

Глянец 20° эмали горячей сушки и высокоглянцевой латексной краски

Степень возможного глянца для систем чувствительных к размеру частиц пигмента:
Sachtleben RDI-S



Белые пигменты TiO_2 для матовых ЛКМ

Для матовых ЛКМ с ОКП >65% существуют специальные марки диоксидов титана с более высокой укрывистостью в высоконаполненных системах

Содержание диоксида титана существенно ниже 90%

Больше толщина поверхностной обработки. Преобладание Al_2O_3

Высокая пористость покрытия для увеличения светорассеяния

Наиболее популярные марки диоксидов титана подобного назначения:
Tioxide R-XL (Venator); Kronos 2044 (Kronos); Ti-Pure R 931 (Chemours).

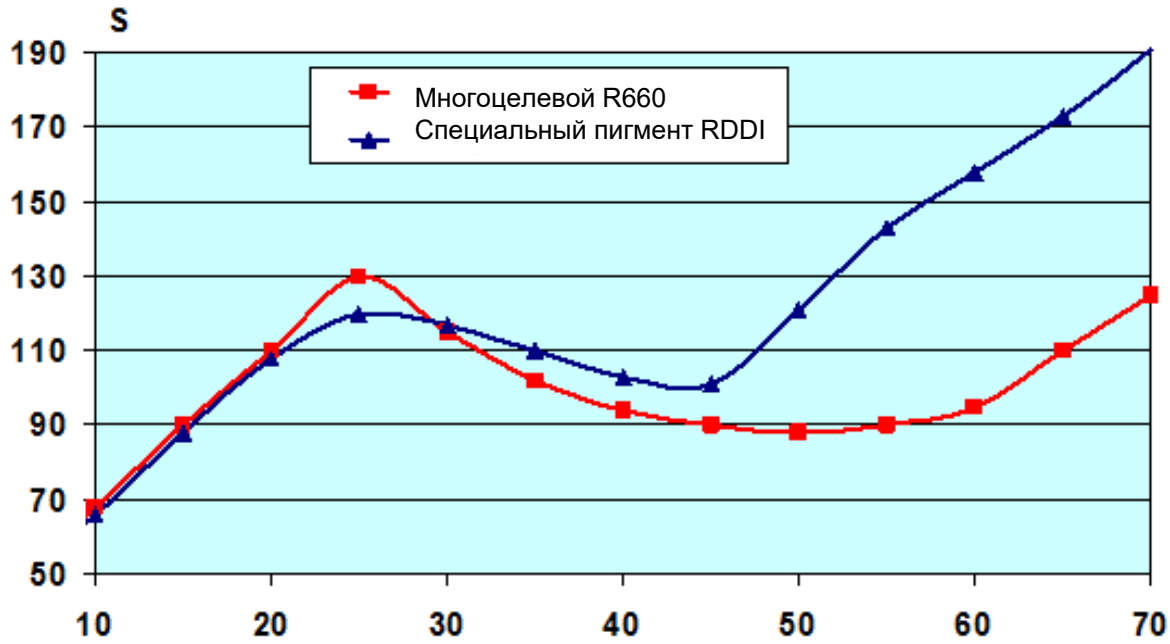
Белые пигменты TiO2 для матовых ЛКМ

Характеристики белых пигментов

Pigment	TIOXIDE® R-XL	Kronos 2044	Ti-Pure R 931
Colour co-ordinate L* (powder)	98.8	98.4	99.4
Colour co-ordinate L* (powder)	1.6	1.9	1.2
Tint Reducing Power L*	62.6	62.7	63.3
Undertone b*	-5.9	6.3	-6.1
pH	7.5	8.7	9.1
TiO_2 (%)	82	83	81
Surface treatment	Al-Si, org.	Al-Si, org.	Al-Si, org.
Oil absorption (m2/g)	45	44	47

Сравнение коэффициентов рассеяния стандартного и специального пигментов TiO_2

Укрывистость как коэффициент рассеяния vs ОКП белой водоэмульсионной краски

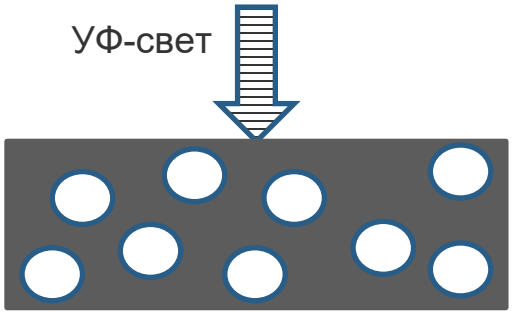


Зависимость коэф. Рассеяния от ОКП на основе стандартного пигмента TiO2

На основе специального пигмента TiO2

Влияние TiO2 на атмосферостойкость

Фотохимические реакции



УФ-лучи поглощаются полимерным связующим

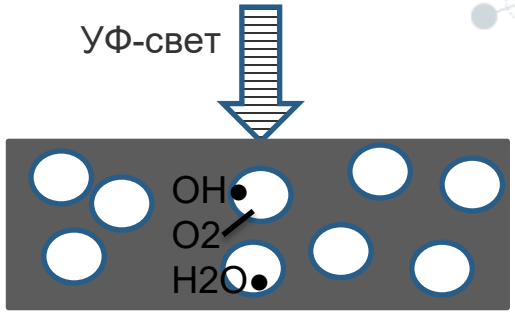
→ Деградация полимера

УФ-лучи поглощаются пигментом TiO2

→ Меньший остаток UV

→ **TiO2 повышает стойкость**

Фотокаталитические реакции



Полимерное связующее, стойкое к УФ
УФ-лучи поглощаются пигментом TiO2

→ Формирование радикалов OH●, O2-, H2O●

→ Разрушение полимера

→ **TiO2 инициирует распад**

Пленка покрытия разрушается → снижается глянец, начинается меление

Факторы, влияющие на фотоактивность диоксида титана

- Содержание рутила
- Тип и качество поверхностной обработки пигмента

Чем плотнее слой поверхностной обработки, тем лучше защитные свойства!

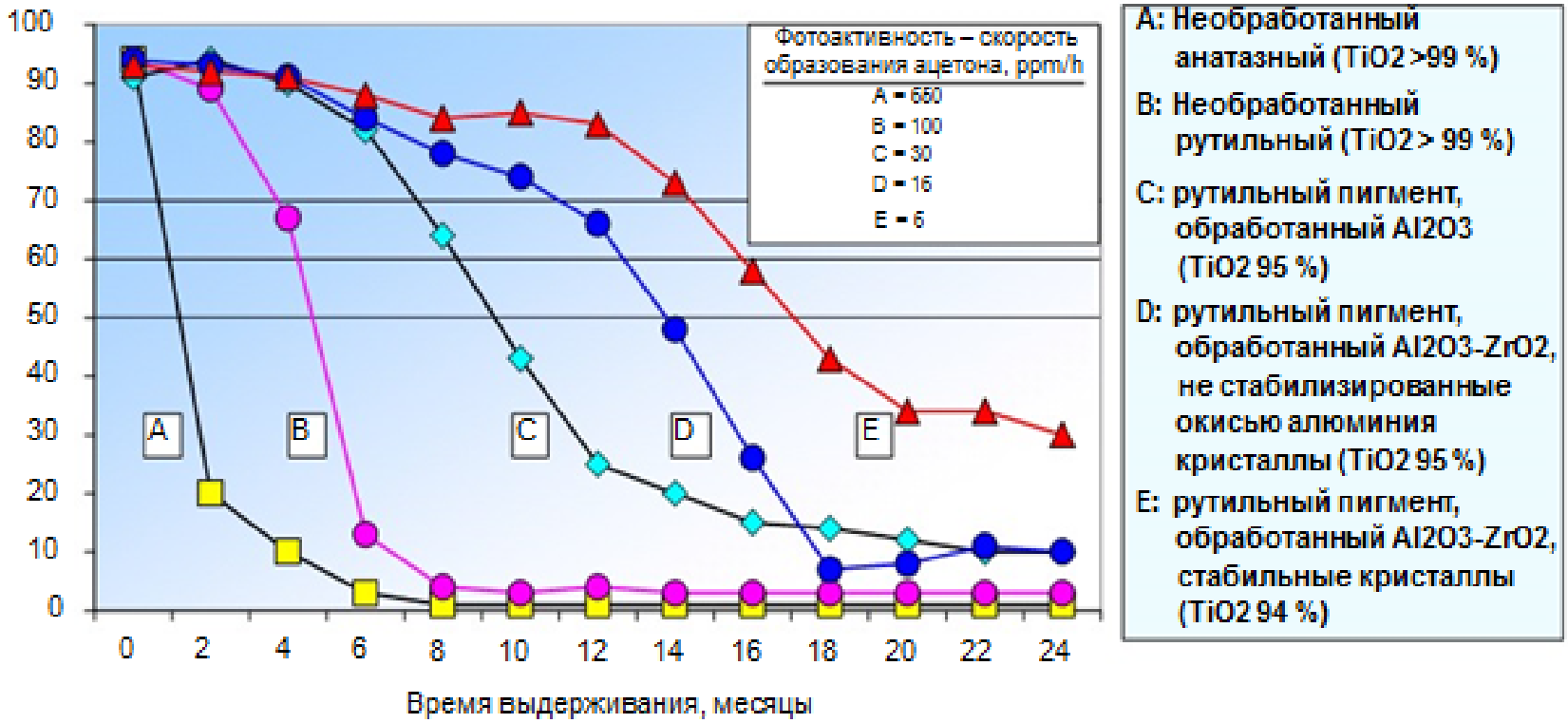
Исключения марки Chemours R706 и R6200. Обработка только Al_2O_3 и SiO_2, но благодаря очень высокой плотности покрытия SiO_2 атмосферостойкость очень высокая.

Тип обработки	Атмосферостойкость
Оксид Al	Хорошая
Оксиды Al, Si	Высокая
Оксиды Al, Zr	Высокая, очень высокая
Оксиды Al, Zr, Si	Высокая, очень высокая

Факторы, влияющие на атмосферостойкость

Корреляция натурных испытаний с данными по фото-химической активности

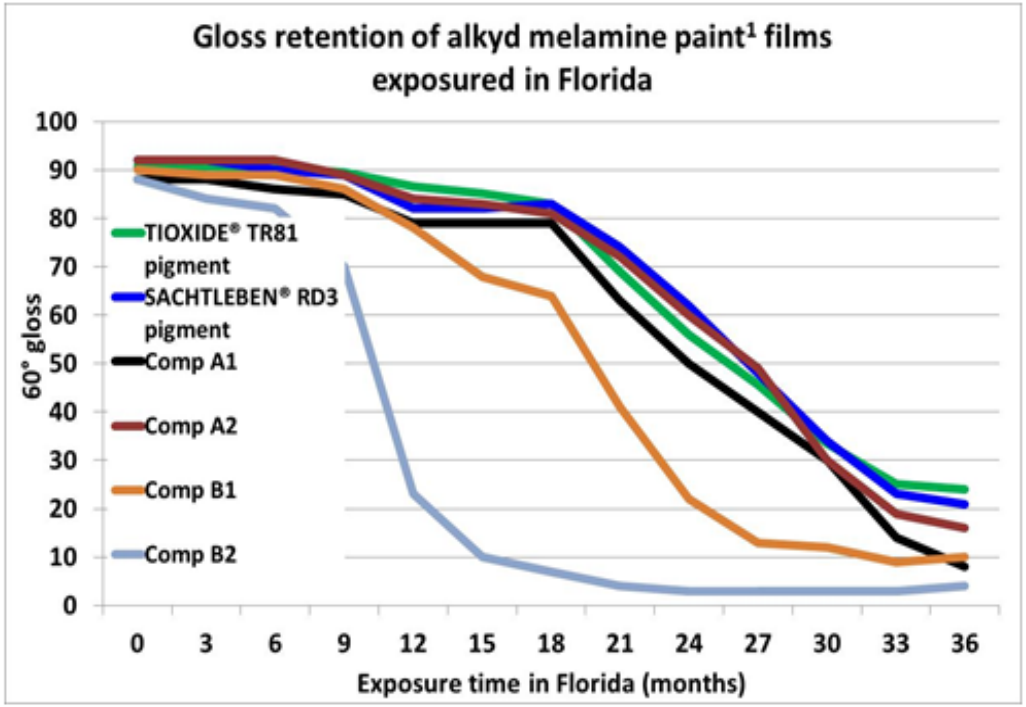
Белые акрил-изоцианатные краски, выдерживание в естественных Условиях во Флориде, США, vs. Фотоактивность пигментов TiO_2



Марки Venator с лучшей атмосферостойкостью

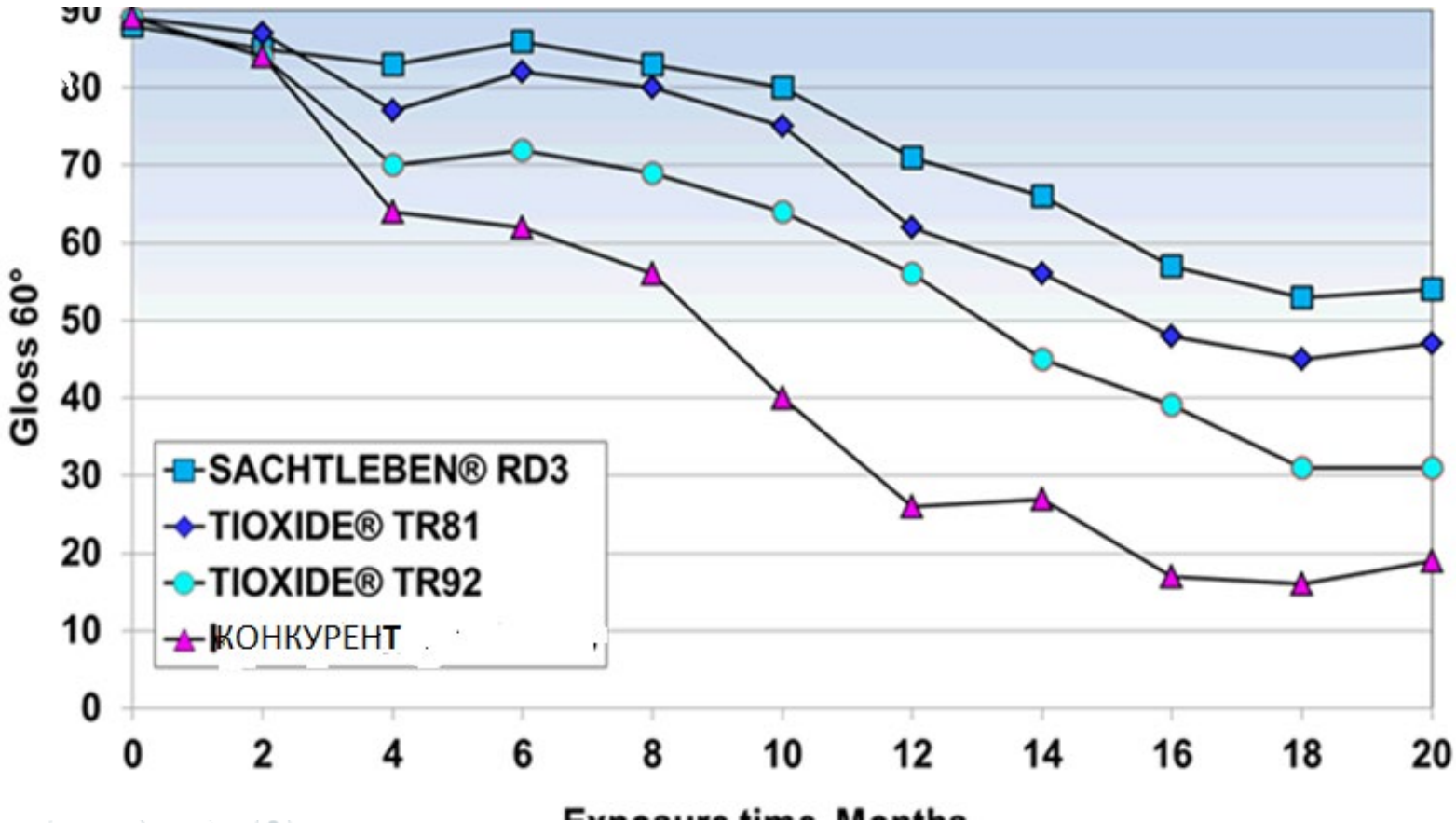
Высокая атмосферостойкость марок
Sachtleben RD3
Tioxide TR81

Сохранение глянца в меламин-алкидной эмали при натурных испытаниях

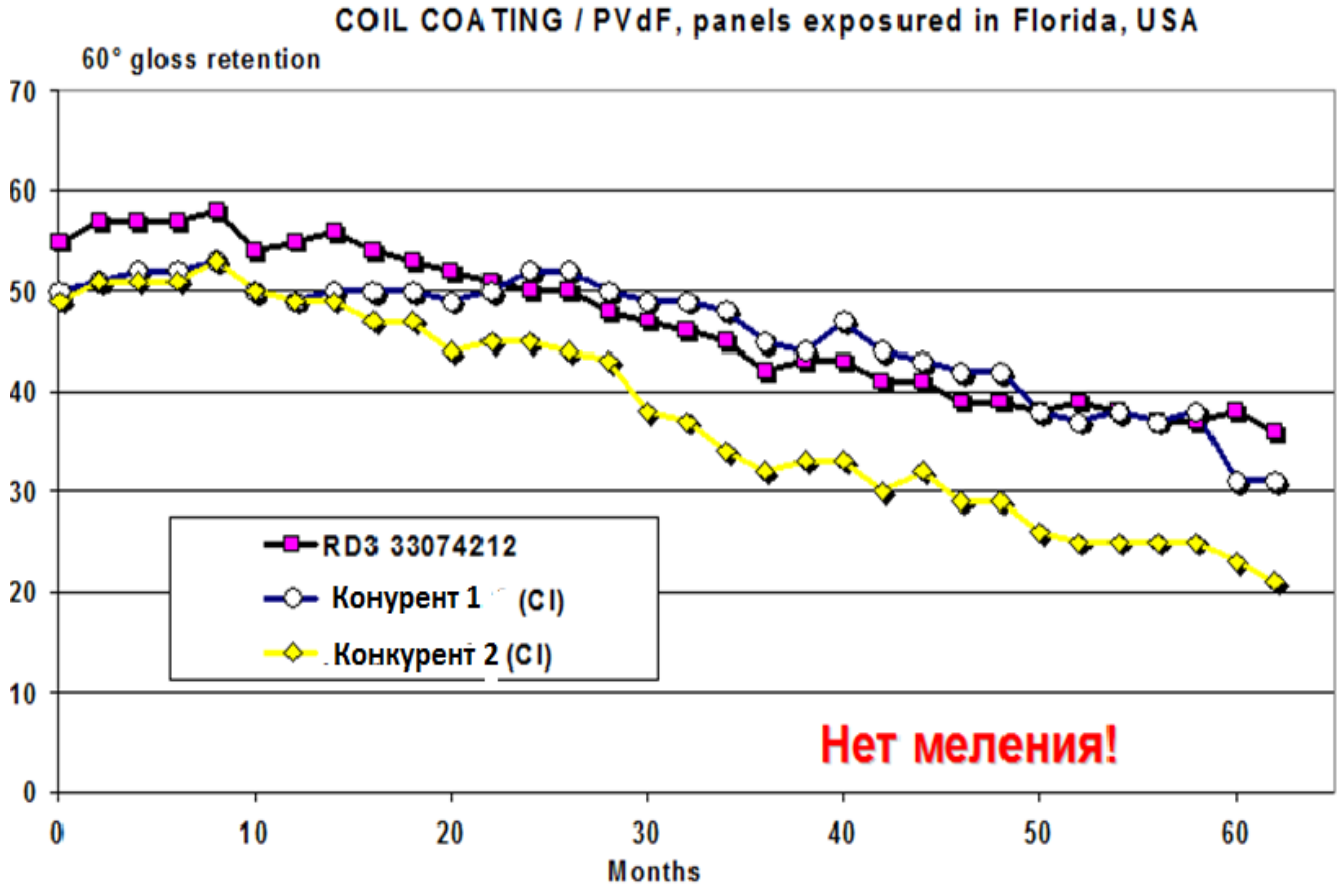


Атмосферостойкость пигментов в различных покрытиях

Атмосферостойкость как глянец 60º водной ПУ-краски на основе Daotan VTW1252/42W при натурных испытаниях (Форида)



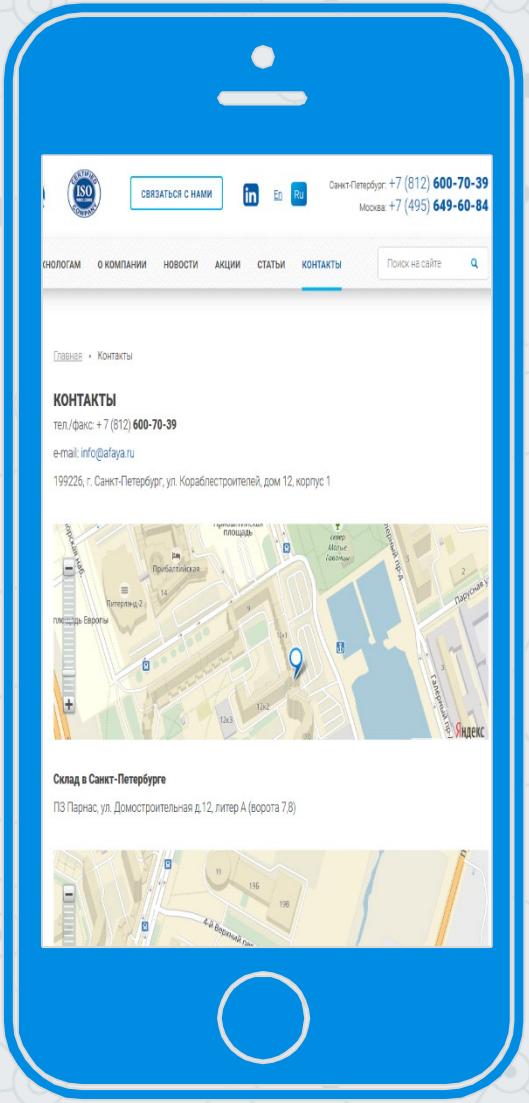
Атмосферостойкость пигментов в различных покрытиях (койл-коутинг)



Свяжитесь с нами

Tel./Fax: +7 (812) 600-70-39

E-mail: info@afaya.ru

www.afaya.ru

Facebook, Instagram: @afayaspb