

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006 . № 2. С. 78-83

УДК 661.882.22-14 + 661.844

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

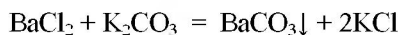
Ефанов К.П., Федоренко А.М., Цибрий Ю.И.

На современном этапе производство диоксида титана находится в активном развитии, несмотря на сравнительно большие затраты на его производство. Причиной тому является его широкое применение в лакокрасочной промышленности, производстве бумаги, синтетических пластмасс, глазурей, фармацевтической и радиоэлектронной промышленности, парфюмерии. На мировом рынке сложилась серьезная конкуренция, которая требует от изготовителей постоянного улучшения качества диоксида титана по ряду показателей, особенно, по белизне, состоянию рутильной формы, химической стойкости, укрывистости, диспергируемости. Удовлетворение требований по данным показателям может быть достигнуто, в первую очередь, за счет повышения культуры производства, автоматизации и усовершенствования технологий.

Основной задачей настоящей работы является поиск лучших солевых добавок при обработке пасты диоксида титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез карбоната бария осуществлялся путем смешивания растворов в соответствии с химизмом процесса:



В качестве исходных растворов использовали 10% раствор хлорида бария и 20% раствор карбоната калия. Исследования проводили при температурах раствора BaCl_2 293 К и 333 К. Карбонат калия (рН 20% $\text{K}_2\text{CO}_3 = 11,6$) добавляли с небольшим избытком при перемешивании и периодическом измерении рН растворов. Объемы исходных растворов приведены в табл. 1.

Время перемешивания после каждой дозы K_2CO_3 составляло 10 мин. По окончании синтеза обе суспензии отфильтровывали через фильтр «синяя лента», осадки карбоната бария промыли дистиллированной водой ($V = 150 \text{ см}^3$) и высушили при температуре 200 °С до постоянной массы. Пробы взвешивали при 60 °С – 100% осаждение (4,7 г); при 20 °С – 98% осаждение (4,6 г). Полученные данные представлены на рис. 1. и 2.

Таблица 1.

Соотношения объемов растворов, температура и pH в системе
BaCl₂ – K₂CO₃ – H₂O при V_{BaCl₂} = 50 см³

T = 293 K		T = 333 K	
V, см ³ , 20% раствора K ₂ CO ₃	pH раствора	V, см ³ , 20% раствора K ₂ CO ₃	pH раствора
5,0	7,5	5,0	6,6
10,0	7,9	10,0	6,9
16,0	10,8	16,0	10,2
17,0	11,1	17,0	10,7
18,0	11,2	18,0	10,9

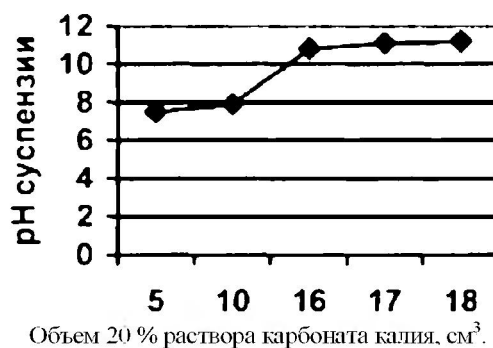


Рис. 1. Зависимость pH суспензии от количества карбоната калия при 293 K.

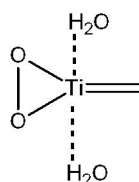


Рис. 2. Зависимость pH суспензии от количества карбоната калия при 333 K.

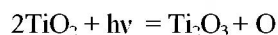
В результате исследований установлено, что при T = 293 K и T = 333 K. получены кристаллы различной степени дисперсности. При этом лучшими формами кристаллов для получения пигмента являются те, которые формируются при T = 293 K, однако их степень дисперсности должна быть повышена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диоксид титана является химически стабильным соединением, но входящий в её состав атом титана имеет координационное число, равное 6, поэтому он может прочно присоединять две молекулы воды с образованием перекисной группы в виде напряжённого треугольного цикла [1].



Соединения с такими циклами легко выделяют озон и кислород, которые являются причиной сильного окисления связующего, что проявляется в способности пигментов ускорять процесс разрушения плёнокообразователя. Такие разрушения ведут к потере глянца на поверхности покрытия, появлению микротрещин и обнажению пигментных частиц – мелению [2, 3]. Также к проявлению фотохимической активности, а следовательно мелению диоксида титана способствует тот факт, что при воздействии света, особенно, в ультрафиолетовой (УФ) области электромагнитного излучения происходит некоторое изменение цвета пигмента по причине выделения кислорода и окисления примесей, входящих в состав пигмента. Этот процесс обратим в тёмное время суток и исходный цвет восстанавливается. Взаимодействие диоксида титана с УФ излучением может быть представлено в общем виде [4]:

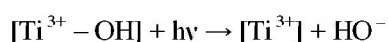
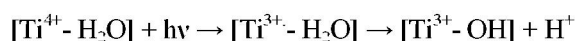


Геометрическая модель для расчёта уменьшения глянца при мелении, учитывающая фотохимическую активность пигментов, может быть представлена в следующем виде [5]:

$$G_x = G_0 \{1 - 0,75 \cdot k_j [(x/r)^2 - 1/3 (x/r)^3]\},$$

где G_0, G_x – глянец при $X = 0$ (рис. 3) и $X \neq 0$; k – коэффициент, учитывающий деструктивное влияние пигмента на плёнокообразователь; j – объёмное содержание пигмента в покрытии.

Фотохимическая активность пигментов снижается путём создания условий для рекомбинации генерированных светом дырок и электронов и их вовлечения в поверхностные химические реакции, т.е. созданием адсорбционных слоёв, способных захватывать электроны и дырки без образования реакционно-способных радикалов [6]:



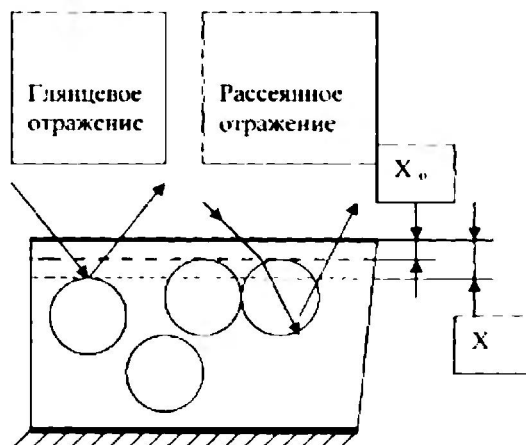
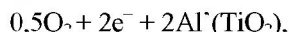


Рис. 3. Геометрическая модель для расчета потери глянца при различной глубине эрозии «X» покрытия (X_0 – толщина пигментированного слоя).

Адсорбционные слои (модификаторы) представляют собой неорганические соединения Al, Zn, Si, Zr, которые в качестве гидроксидов осаждаются на поверхность диоксида титана [7]. Имеется предположение что действие модификаторов связано с образованием твёрдого раствора замещения [8]:



где Al^+ – катионный узел титана в кристаллической решётке диоксида титана, замещённый алюминием.

Для сохранения электронейтральности элементарной ячейки эквивалентно должно уменьшиться число свободных электронов; т.е. число ионов титана, что способствует падению восприимчивости пигмента к свету [8]. Модифицирующие добавки являются также своего рода наполнителями, к которым, как и к диоксиду титана предъявляются определённые требования, когда речь идет о соответствии условий качества готовой продукции. Раннее наполнители добавляли, главным образом, для того, чтобы увеличить общее весовое количество краски. В настоящее время, в связи с тем, что краски не продаются «на вес», такая роль наполнителей не имеет большого значения [2]. Лакокрасочная продукция учитывается в объёмных единицах, причём при продаже часто указывается площадь, покрываемая единицей объёма краски.

Для обеспечения требуемой непрозрачности лакокрасочного материала при минимальном его расходе в момент составления рецептуры часто изменяют тип выбираемого пигмента, размер его частиц и концентрацию. Обычно чем выше показатель преломления пигмента, тем выше непрозрачность покрытия, что подтверждается высокой непрозрачностью TiO_2 пигментной по сравнению с другими белыми пигментами [5]. При этом необходимо иметь в виду, что эффективный показатель преломления пигмента зависит не только от показателя преломления самого пигмента, но показателя преломления связующего и плёнкообразующего (вносимого модификатора) [2].

Анализируя данные табл. 2 можно сделать вывод, что модификаторами (наполнителями) с более высокими коэффициентами преломления по сравнению с неорганическими соединениями алюминия, магния и кремния являются соединения бария. Следовательно, введение микронизированного наполнителя с высоким коэффициентом преломления повысит кроющую способность пигмента. Частицы наполнителя располагаясь между частицами пигмента, снижают «оптическое слияние», вызываемое флокуляцией пигментных частиц или их чрезмерным сближением при повышении объёмной концентрации пигмента (ОКП). Осаждение карбонатов и сульфатов бария на поверхность диоксида титана даст возможность улучшить атмосферостойкость покрытия. Комплексное использование соединений бария с соединениями алюминия при обработке поверхности диоксида титана позволило бы снизить расход пигмента в результате изготовления краски и улучшить блеск покрытия.

Таблица 2.

Показатели преломления пигментов и наполнителей [2]

Наименование вещества (модификатора)	Показатель преломления
1. Пигменты:	
1.1 титана (рутил) и (анатаз)	(2.72) и (2.55)
1.2 титана – силикат магния (30:70)	1.87
1.3 титана – сульфат кальция (30:70)	1.87
1.4 Оксид сурьмы(III)	2.0
1.5 Оксид цинка	2.08
2. Наполнители:	
2.1 Кремнезёмы (искусственные):	
2.1.1 Аэросил (безводный)	1.45
2.1.2 Силаксил S (гидратированный)	1.45
2.1.3 Диатомит (дикалит)	1.46
2.2 Гипс	1.53
2.3 Гидроксид алюминия	1.54
2.4 Силикат алюминия (осаждённый)	1.45
2.5 Силикат магния (микротальк)	1.57
2.6 Гидроокись бария	1.64 – 1.67
2.7 Сульфат бария (бланфикс)	1.64
2.8 Карбонат бария (BaCO_3)	1.63

Например, осаждённый карбонат бария имеет слабую щёлочность и, так же как витерит взаимодействует с минеральными и органическими кислотами [2, 8, 9]. Физико-химические свойства карбоната бария приведены в табл. 3.

Таблица 3.

Некоторые свойства карбоната бария

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ

Размер частиц, мкм.	0,2 – 5,0
Показатель преломления.	1,63
Плотность, г/см ³ .	4,3
Маслоёмкость (по ASTM: растирание металлическим шпателем)	17

Благодаря слабой щёлочности карбоната бария в его присутствии происходит нейтрализация кислых атмосферных газов, а также органических кислот, образующихся в процессе деструкции покрытий при атмосферном воздействии. Этим объясняется долговечность и лишь незначительное меление наружных покрытий, содержащих в качестве наполнителя карбонат бария. Он способствует уменьшению меления диоксида титана (рутильной и анатазной модификаций). Соли, образующиеся из карбоната бария, имеют растворимость $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и поэтому плохо вымываются водой из покрытий.

ВЫВОДЫ

На основании теоретических и экспериментальных исследований выявлено перспективное направление применения карбоната бария, как наполнителя для диоксида титана при производстве пигмента. Карбонат бария способствует уменьшению меления диоксида титана и улучшению других физических характеристик. Результаты исследований рекомендуется внедрить в ЗАО «Крымский ТИТАН».

Список литературы

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. // Пер. с англ. под ред. Н. М. Эммануэля. – М.: Мир. 1978. – 675 с.
2. Четфилда Х.В. Лакокрасочные покрытия. – М.: Химия. 1968. – 640 с.
3. Орлова О.В., Фомичёва Т.Н. Технология лаков и красок: Учеб. Пособие для вузов. – М.: Химия. 1990. – 384 с.
4. Бельский Е.Ф., Рискин П.В. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. – Л.: Химия. 1974. – 656 с.
5. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачёв И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. – Л.: Химия. 1986. – 160с.
6. Lindberg B. // J. Oil and Color Chem. Ass. – 1975. – V. 58, №11. – P. 399-413.
7. Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьёва И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом – Сумы: АТЗТ «Арсенал – Пресс», 2002. – 204 с.
8. Андриященко Е. А. Светостойкость лакокрасочных покрытий – М.: Химия. 1986. – 192 с.
9. ГОСТ 6992 – 68. ЕСЗКС. Покрытие лакокрасочное. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях.

Поступила в редакцию 01.04.2006 г