

УДК 546.824.002.71

ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ ПРИ ПОВЕРХНЕВІЙ ОБРОБЦІ

Квік К.С., студент, Гаврилова Л. О., к.т.н., ст. викл.

*Запорізький національний університет
Україна, 69600, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 66*

kwic-18@mail.ru

Провели дослідження впливу складу та умов утворення модифікованого шару на змінення фотохімічної активності титану (IV) оксиду. Встановили залежність між швидкістю гідролізу алюмінату і силіцію натрію та кількістю водорозчинних солей на поверхні титану (IV) оксиду.

Ключові слова: титан (IV) оксид, карбонізація алюмінатних розчинів, модифікація титану (IV) оксиду, фотохімічна активність.

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ТИТАНА (IV) ОКСИДА ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ

Квик К.С., студент, Гаврилова Л. А., к.т.н., ст. препод.

Запорожский национальный университет, Украина, 69600, г. Запорожье, ул. Жуковського, 66

Провели исследование влияния состава и условий образования модифицированного слоя на изменение фотохимической активности титана (IV) оксида. Установили зависимость между скоростью гидролиза алюмината и кремния натрия и количеством водорастворимых солей на поверхности титана (IV) оксида.

Ключевые слова: титан (IV) оксид, карбонизация алюминатных растворов, модификация титана (IV) оксида, фотохимическая активность.

CHANGES OF PROPERTIES OF TITANIUM (IV) OXIDE UNDER SURFACE TREATMENT

Kvik K.S., student, Havrylova L.O., Candidate of Technical Sciences, senior teacher

Zaporizhzhya national university, Ukraine, 69600, Zaporizhzhya, Zhukovskogo Street 66.

INTRODUCTION

Titanium (IV) oxide – is one of the most important inorganic compounds, which is consumed by industry [1]. Titanium (IV) oxide is a high-quality pigment [2].

One of important questions of pigmental titanium (IV) oxide production is elaboration of effective ways of decrease of photochemical activity of the surface and increase of the quality and of the durability of articles produced on the basis of it [5]. In the manufacture this problem is solved by means of surface treatment. It was reasonable to use for surface treatment a carbonization method, which consists in putting hydrated aluminium and silicium oxide of weak aluminate liquor by means of their neutralization with gasiform carbonic acid on the surface of titanium (IV) oxide [6,7].

Objective of this paper is a study of the structure of modified layer on the surface of titanium (IV) oxide depending on conditions of the process; of the influence of composition and conditions of formation of modified layer on the change of photochemical activity of titanium (IV) oxide.

MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

Object of research is samples of titanium (IV) oxide. During the study of physical-chemical transformations in the process of carbonization of diluted aluminate liquors as base material we used chemically pure reagents: aluminium hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ГД-00 ТУ У 14-10-008-99), sodium hydroxide NaOH (ГОСТ 2263-79), and soluble water glass (content of SiO_2 28-33%, ДСТУ 13078-67), carbon (IV) oxide (99,9%, ДСТУ 4817 - 07). Solutions that we studied were prepared by means of dissolution of some samples of aluminium hydroxide in 40% solution of sodium hydroxide and then directly before the carbonization they were adjusted for working volume with distilled water. We had the following experimental procedure: preliminary temperature-controlled reaction vessel was filled with 500 ml of aluminate liquors with specified concentration, stirrer was switched on, and in 10 minutes of stirring carbon (IV) oxide was added. Analysis of components was carried out according to well-known methods: analysis of aluminium – by means of trilonometric measurement with dithizone, analysis of silicon – by means of measurement of complex

compound of silicomolybdic salt or by means of weight method. Content of general carbonate and bicarbonate alkali was determined by means of measurement by chloride acid with phenolphthalein and methylorange.

Processing of results was carried out with help of regression analysis.

RESULTS AND THEIR DISCUSSION

Experimental results of the research showed, that the volume of photochemical activity directly depends on the velocity of hydrolysis of aluminate and sodium silicium, that is on hydrodynamic regime. As a result of intensification of barbotage hydrolysis of sodium aluminate is unequal, and is characterized by a big velocity gradient at the 1st and 2nd stages. Photochemical activity of samples, worked out in such regime, decreases insufficiently because of creation of modified layer in consequence of unequal discharge of hydroxides on the surface of titanium (IV) oxide. Under optimal feed rate of liquid and gaseous phase the velocity of hydrolysis of aluminate and sodium silicium at the 1st and 2nd stages of the process become equal that leads to the creation of uniform picturizing foam on the surface of titanium (IV) oxide. The samples obtained from such regime has a low volume of photochemical activity (lower than 0,2 Warburg conditional units).

The process of surface treatment with the velocity of hydrolysis of sodium aluminate of $2,4-2,7 \cdot 10^{-4}$ g-mole/l*sec, allows to obtain the samples of titanium (IV) oxide with PCA, equal to 0,15 Warburg cond.u., which is lower than the indexes for foreign samples, obtained in chloride way.

The rise of concentration of sodium aluminate in the solution provokes the increase of hydrolysis velocity, which is accompanied by increase of sediment amorphism and by the decrease of the index of its refraction and by the increase of water-soluble salts on the surface of TiO_2 .

Presence of WSS in TiO_2 provokes the deterioration of weatherability of the surface with its usage: under the influence of ultraviolet irradiation difficult processes of photo renovation of TiO_2 , and processes catalyzing oxidation of adjacent wiring layers to plainer water-soluble compounds, and also general destruction of binder layer take place in the paint film. Non-persistent renovated titanium oxide (Ti^{3+}), reacting with atmospheric oxygen diffusing through paint film, transforms in titanium (IV) oxide again, while reactions of oxidation and destruction of binder layer are irreversible. In such case film is damaged, humidity, which sweetens off soluble compounds, penetrates there. Parts of pigment in the surface layer become free of binder layer and pigment is easily removed. Presence of WSS reinforces this influence, as they react with diffusing water and in such way they further pilling and destruction of pigment material.

In order to obtain prime quality product and a product with good weatherability it's necessary that the content of WSS was minimal.

CONCLUSIONS

1. We have carried out the research of the composition and structure of modified layer on the surface of titanium (IV) oxide depending on the conditions of the process; the influence of the composition and conditions of the formation of the modified layer on the change of the properties of titanium (IV) oxide.
2. It was detected that the rise of the concentration of sodium aluminate in the solution provokes the increase of the velocity of the salts hydrolysis.
3. When the velocity of salts hydrolysis of aluminate and silicium sodium increases, the index of the refraction decreases and water-soluble salts on the surface of titanium (IV) oxide increases.
4. It was ascertained that the volume of photochemical activity directly depends on the uniform distribution of the modifiers on the surface of the parts of titanium (IV) oxide.

ВСТУП

Титан (IV) оксид – одна з найважливіших неорганічних сполук, яка споживається промисловістю [1]. Завдяки унікальним властивостям сфери його застосування постійно розширюються. Титан (IV) оксид є високоякісним пігментом [2].

Титан (IV) оксид існує у вигляді кількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональною сингонією (анатаз, рутил) і ромбічною сингонією (брукит).

Брукит в природі зустрічається рідко і комерційного інтересу не представляє. Рутильний титан (IV) оксид краще розсіює світло, ніж анатазний, тому останній використовується набагато рідше. До того ж, анатаз менш атмосферостійкий, ніж рутил.

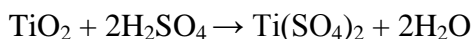
Анализ набагато гірше працює в захисті полімеру (акрилату, пластмаси) від УФ променів і призводить до фотокаталізу (руйнування матеріалу під впливом сонячного світла) і втрати властивостей полімеру (відбувається деструкція, зміна забарвлення, мелення) [3].

Таким чином, саме рутильна форма титану (IV) оксиду є єдиним і безальтернативним білим пігментом в стандартних областях промисловості для придання білизни і стабільності системи пігмент + носій.

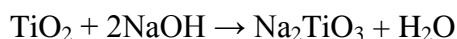
Чистий титан (IV) оксид – безбарвні кристали, які при нагріванні жовтіють, а після охолодження стають безбарвними [4].

Титан (IV) оксид здатний утворювати з оксидами перехідних металів тверді розчини. При цьому спотворюється кристалічна решітка, і пігмент набуває кольоровий відтінок.

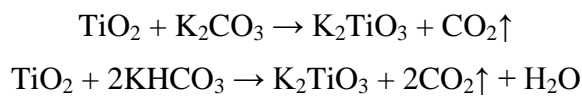
Титан (IV) оксид амфотерний [10], тобто проявляє як основні, так і кислотні властивості. Повільно розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті, утворюючи відповідні солі чотирьохвалентного титану:



У концентрованих розчинах лугів або при сплаві з ними утворюються титанати – солі титанової кислоти:



Те ж відбувається і в концентрованих розчинах карбонатів або гідрокарбонатів:



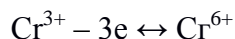
Титан (IV) оксид – багатофункціональний матеріал, давно й успішно використовується в полімерних виробках. Протягом тривалого часу він застосовувався лише в якості основного білого барвника. Сьогодні TiO_2 привносить в полімерну промисловість щось більше, ніж яскравий білий колір. На елементарному рівні він є фоточутливим матеріалом, особливість якого полягає в можливості взаємодії зі світлом. Дослідники знаходять все нові застосування TiO_2 , які як і раніше базуються на взаємодії частинок дисперсії TiO_2 зі світлом, однак найбільш жаданими як і раніше залишаються його пігментні та антиоксидантні властивості.

Для отримання титану (IV) оксиду застосовують два способи: сірчаноокислий – для концентратів, що містять більше 40% TiO_2 , і хлоридний – економічно вигідний тільки для переробки концентратів, що містять не менше 80% TiO_2 .

Незалежно від способу отримання титан (IV) оксид відрізняється високою фотокаталітичною і фотохімічною активністю (ФХА).

Фотохімічна активність – здатність пігментів фотохімічно сенсibiliзувати окислювально-деструкційні процеси, що викликають руйнування плівкоутворювачів поблизу поверхні пігментних частинок.

Прикладом внутрішньокристалічних реакцій є фототропічні явища, які супроводжуються зміною забарвлення оксидів і виробів на їх основі під впливом сонячного світла і відновлення їх первісного стану в темряві [23]. Механізм фототропії пояснюється утворенням хромофоричних вузлів в кристалі нестехіометричного титану (IV) оксиду в присутності домішкових іонів Fe^{2+} , Cr^{3+} і т.д. внаслідок окисно-відновних реакцій:



Одним із важливих питань виробництва пігментного титану (IV) оксиду є розробка ефективних способів зниження фотохімічної активності поверхні і підвищення якості та довговічності виробів на її основі [5]. Вирішення цієї проблеми досягається в практиці виробництва шляхом поверхневої обробки. Численні дослідження модифікованої поверхні показали, що титан (IV) оксид в результаті поверхневої обробки змінюється за рахунок властивостей модифікованого шару. Адсорбовані оксиди за рахунок своїх гідроксильних груп утворюють з поверхневими гідроксильними групами титану (IV) оксиду водневі зв'язки, змінюючи тим самим адсорбційні властивості останньої.

Головним завданням змінення поверхневих властивостей титану (IV) оксиду з метою зниження фотохімічної здібності є найбільш повне блокування активних центрів на його поверхні. Необхідність збереження високих пігментних та оптичних властивостей титану (IV) оксиду вимагає нанесення більш тонкого екрануючого шару, що можливо лише при рівномірному розподіленні модифікаторів на поверхні частинок титану (IV) оксиду.

Було доцільним використовувати для поверхневої обробки карбонізаційний спосіб, що полягає в нанесенні на поверхню титану (IV) оксиду гідратованих оксидів алюмінію і силіцію з низькоконцентрованих алюмінатних розчинів шляхом нейтралізації їх газоподібним вуглекислим газом [6,7].

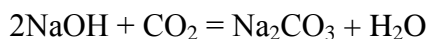
Модифікування поверхні солями силіцію, алюмінію, цинку збільшує гідрофільність поверхні, а модифікування жирними кислотами, аліфатичними амінами, солями четвертинних амонієвих основ і особливо силіційорганічними сполуками гідрофобізує поверхню. Підбираючи для кожного виду плівкоутворювача свої модифікатори, отримують марки пігментного титану (IV) оксиду різного призначення. Наприклад, анатазний титан (IV) оксид марки А-1 без поверхневої обробки застосовують для покриттів всередині приміщень, а титан (IV) оксид марки А-01, оброблений сполуками Al і Si; для покриттів рутильного титану (IV) оксиду марки Р-1 без поверхневої обробки призначено для зовнішніх покриттів, марки Р-01, оброблений сполуками Al і Si; для покриттів середньої атмосферостійкості, марки Р-01, оброблений сполуками Al, Si і Zn; для зовнішніх покриттів з високою атмосферостійкістю.

Модифікування або поверхнева обробка пігментного титану (IV) оксиду складається, як відомо, з трьох стадій: обезхлорювання при хлоридному способі виробництва. У виробництві пігментного титану (IV) оксиду обезхлорювання є тільки однією з перших стадій поверхневої обробки і використовується тільки при хлоридному способі виробництва.

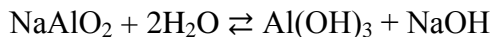
Другою стадією поверхневої обробки є нанесення поверхневого шару неорганічних сполук для придушення фотохімічної активності.

Третьою стадією поверхневої обробки є нанесення зовнішнього шару органічних сполук для додання поверхні частинок титану (IV) оксиду органофільних властивостей. Це підвищує змочуваність і диспергованість пігменту в органічних сполучних матеріалах і його седиментаційну стійкість у фарбах.

Карбонізація полягає в обробці алюмінатного розчину газами, що містять вуглекислий газ. Хімічні реакції, які при цьому протікають можна схематично представити наступним чином. Вуглекислий газ нейтралізує вільний каустичний луг:



У результаті цієї реакції каустичний модуль розчину знижується, розчин стає нестійким і створюються умови для гідролітичного розкладання алюмінату натрію:



Утворений при цьому вільний луг зв'язується в соду новими порціями вуглекислого газу, і розкладання алюмінату натрію триває.

Гідроксид алюмінію, що виділяється при карбонізації – це гібсит і частково байерит. При глибокій карбонізації в кінці процесу відбувається випадання в осад алюмокарбоната натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В попередніх дослідженнях встановлено, що карбонізація алюмінатних розчинів є складним гетерогенним хімічним процесом, що протікає при наявності трьох фаз: рідкої, газоподібної і твердої. У процесі карбонізації відбувається як фізична адсорбція вуглекислого газу алюмінатним розчином, так і поглинання, що супроводжується хімічною взаємодією з утворенням алюміній гідроксиду – твердої фази.

Метою даної роботи є: дослідження структури модифікованого шару на поверхні титану (IV) оксиду в залежності від умов процесу; впливу складу та умов утворення модифікованого шару на зміну фотохімічної активності титану (IV) оксиду.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження є зразки титану (IV) оксиду. При вивченні фізико-хімічних перетворень у процесі карбонізації розведених алюмінатних розчинів як вихідних матеріалів були використані хімічно чисті реактиви: алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ГД-00 ТУ У 14-10-008-99), натрій гідроксид NaOH (ГОСТ 2263-79) і "рідке скло" (вміст SiO_2 28-33%, ДСТУ 13078-67), карбон (IV) оксид (99,9%, ДСТУ 4817 - 07). Досліджувані розчини готувались шляхом розчинення певних навісок алюміній гідроксиду в 40% розчині натрій гідроксиду і потім доводились дистильованою водою, до робочого об'єму (1 літр) безпосередньо перед початком карбонізації. Порядок проведення дослідів був наступний: у попередньо термостатовану реакційну посудину заливалося 500 мл алюмінатного розчину із заданою концентрацією (від 0,01 до 0,1 моль/л Al_2O_3), вмикалась мішалка й через 10 хвилин перемішування пропускали карбон (IV) оксид.

Аналіз компонентів проводили по відомим методикам: алюмінію - трилонометричним титруванням з дитизоном, кремнію - колориметруванням комплексного з'єднання кремнемолібденової солі або ваговим методом. Вміст загального карбонатного і бікарбонатного луку визначався титруванням хлоридною кислотою з фенолфталеїном і метилоранжем.

Обробка результатів проводилась за допомогою регресійного аналізу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як показує літературний огляд задача зниження швидкості фотоокислювальних процесів на поверхні титану (IV) оксиду може бути вирішена надійним блокуванням активних центрів та ізоляції їх від органічного відновленого середовища. При цьому екрануючий шар повинен бути гранично тонкий і досить щільний, щоб зменшити до мінімуму фотохімічну активність і зберегти високі оптичні властивості пігменту.

Основним критерієм у виборі оптимальних умов поверхневої обробки є визначення фотохімічної активності зразків TiO_2 , що характеризує ефективність модифікування, тобто якість екрануючого шару.

Для підвищення атмосферостійкості поверхню титану (IV) оксиду обробляють неорганічними сполуками (оксидами алюмінію, силіцію і т.д.). При цьому в якості побічних сполук утворюються водорозчинні солі, які при промиванні обробленого продукту в основному видаляються. Однак деяка частина ВРС у вигляді домішок адсорбується на поверхні модифікованого TiO_2 , що негативно впливає на пігментні властивості і фотохімічну активність TiO_2 .

На рис. 1 наводяться результати дослідження впливу технологічних факторів на величину фотохімічної активності зразків титану (IV) оксиду.

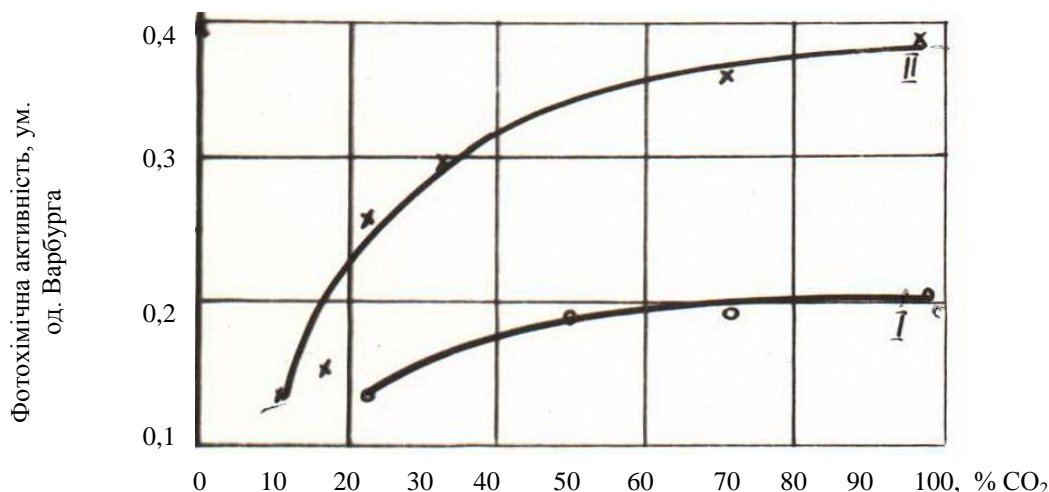


Рисунок 1 – Зміна фотохімічної активності в залежності від вмісту CO_2 в карбонізуючому газі при співвідношеннях $\frac{U_{\text{рр}}}{W_{\text{рr}}}$: I > 1; II < 1.

Експериментальні результати досліджень показують, що величина фотохімічної активності знаходиться в прямій залежності від швидкості гідролізу алюмінату і силіцію натрію, тобто від гідродинамічного режиму. Внаслідок інтенсифікації барботажа гідроліз алюмінату натрію протікає нерівномірно, характеризуючись великим перепадом швидкостей на I-й і II-й стадіях. Фотохімічна активність зразків, оброблених в такому режимі, знижується недостатньо через утворення модифікованого шару внаслідок нерівномірного виділення гідроксидів на поверхні титану (IV) оксиду. При оптимальних швидкостях подачі рідкої і газоподібної фаз швидкість гідролізу алюмінату і силіцію натрію на I-й і II-й стадіях процесу вирівнюються, що призводить до утворення на поверхні титану (IV) оксиду рівномірної екрануючої плівки. Зразки, отримані за такого режиму, мають низьку величину фотохімічної активності (нижче 0,2 ум. од. Варбурга).

Утворення рівномірного режиму можливе лише при суворому дотриманні співвідношень між витратою реагентів, вираженим ставленням наведених швидкостей рідкої і газової фаз.

На рис. 2 на осі ординат відкладені швидкості гідролітичного розкладання алюмінату натрію, а на осі абсцис – величина фотохімічної активності оброблених зразків титану (IV) оксиду. Крива показує, що зі збільшенням швидкості гідролізу фотохімічна активність оброблених зразків титану (IV) оксиду зростає.

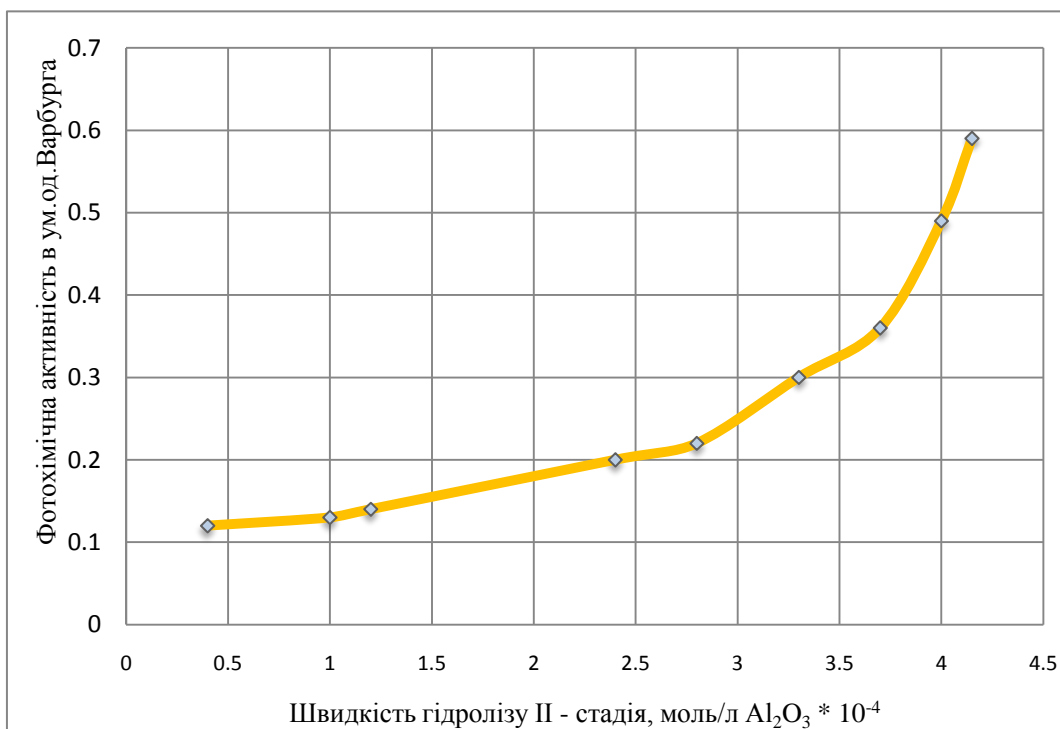


Рисунок 2 – Залежність величини фотохімічної активності зразків TiO₂ від швидкості гідролізу солей (на II-ій стадії)

Проведення процесу поверхневої обробки зі швидкістю гідролізу алюмінату натрію $2,4-2,7 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л*сек, дозволяє отримати зразки титану (IV) оксиду з ФХА, рівної 0,15 ум. од. Варбурга, що нижче показників для зарубіжних зразків, отриманих хлорним способом.

Підвищення концентрації алюмінату натрію в розчині викликає збільшення швидкості гідролізу, що супроводжується зростанням аморфності осаду, а також зменшенням показника його заломлення та збільшенням водорозчинних солей на поверхні TiO₂.

Присутність ВРС в TiO₂ викликає погіршення атмосферостійкості покриття з його використанням: під впливом УФ опромінення в лакофарбовій плівці відбуваються складні процеси фотовідновлення TiO₂ і каталізуючи їм окислювання прилеглих шарів сполучного до більш простих водорозчинних сполук, а також загальна деструкція пов'язуючого. Нестійкий відновлений титан оксиду (Ti³⁺), реагуючи з дифундуючим крізь лакофарбове покриття киснем повітря, перетворюється знову в титан (IV) оксид, тоді як реакції окислення і деструкції сполучного є незворотними. При цьому порушується суцільність плівки, в неї проникає волога, яка вилуговує розчинні сполуки. Частинки пігменту в поверхневому шарі звільняються від сполучного, і пігмент легко видаляється. Присутність ВРС посилює цей вплив, так як вони вступають в реакцію з дифундуючою водою і таким чином сприяють розпушуванню і руйнуванню пігментного матеріалу.

Для отримання продукту високої якості і з хорошою атмосферостійкістю необхідно, щоб вміст ВРС був мінімальним.

ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження складу і структури модифікованого шару на поверхні титану (IV) оксиду в залежності від умови процесу; вплив складу та умов утворення модифікованого шару на змінення властивостей титану (IV) оксиду.

2. Виявлено, що підвищення концентрації алюмінату натрію в розчині викликає збільшення швидкості гідролізу солей.
3. При збільшенні швидкості гідролізу алюмінату і силіцію натрію відбувається зменшення показника заломлення та збільшенням водорозчинних солей на поверхні титану (IV) оксиду.
4. З'ясовано, що величина фотохімічної активності знаходиться в прямій залежності від рівномірного розподілення модифікаторів на поверхні частинок титану (IV) оксиду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я.Г. Горощенко – К.: Наукова думка, 1972. – 415 с.
2. Крутько Э.Т. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий: [учебное пособие] / Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук – Мн.: БГТУ, 2004. – 314 с.
3. Заводинский В.Г. Влияние примесей на стабильность и электронные состояния диоксида титана в форме анатаза / В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 3. – С. 477-482.
4. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ / Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Гайсин Л.Г. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 369-402.
5. Гуревич М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. – СПб.: ИД «Профессия», 2010. – 224 с.
6. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана / И.П. Добровольский – Свердловск: УО АН, – 1988. – 170 с.
7. Герасимова Л.Г. Получение пигментного диоксида титана / Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Бычяня Ю.Г. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 4. – С. 44-52.

REFERENCES

1. Horoshchenko Ya.H. Chemistry of titanium Ya.H. Horoshchenko – K.: Naukova dumka, 1972. – 415 p.
2. Krutko E.T. Chemistry and technology of paint materials and coat : [manual] / E.T. Krutko, N.R. Prokopchuk – Mn.: BGTU, 2004. – 314 p.
3. Zavodinsky V.G. Influence of impurity on stability and electronic conditions of dioxide of the titan in the form of anatase / V.G. Zavodinsky, A.N. Chibisov // Physics of a solid body. – 2009. – Т. 51. – № 3. – P. 477-482.
4. Akhmetov T.G. Himicheskaya technology inorganic substances / Akhmetov T.G., Porfirryeva R. T. Gaysin L.G. – M.: The higher school, 2002. – P. 369-402.
5. Hurevich M.M. Optical properties of paint coats / Hurevich M.M., Itsko E.F., Seredenko M.M. – SPb.: Publishing house “Professia”, 2010. – 224 p.
6. Dobrovolskyi I.P. Chemistry and technology of oxide compounds of titanium / I.P. Dobrovolskyi – Sverdlovsk: УО АН, – 1988. – 170 p.
7. Herasimova L.H. Obtainment of pigment dioxide of titanium / Herasimova L.H., Okhrimenko R.F., Bychenia Yu.H. // Paint materials and their use. – 2004. - № 4. – P. 44-52.