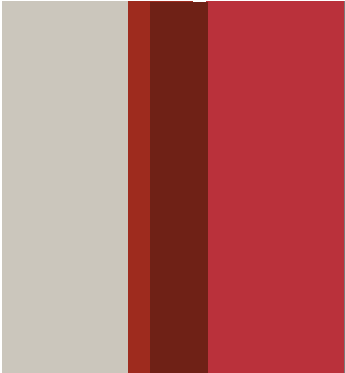




Зависимость свойств и качества суперконцентрата от выбора марки TiO₂

Москва

Мишель Кинт



The miracles of science™

© 2004 E.I. du Pont de Nemours and Company. All Rights Reserved. The DuPont oval™, the miracles of science™, DuPont and Product Name® are trademarks or registered trademarks of E. I. du Pont de Nemours and Company.

Что зависит от TiO_2 ?

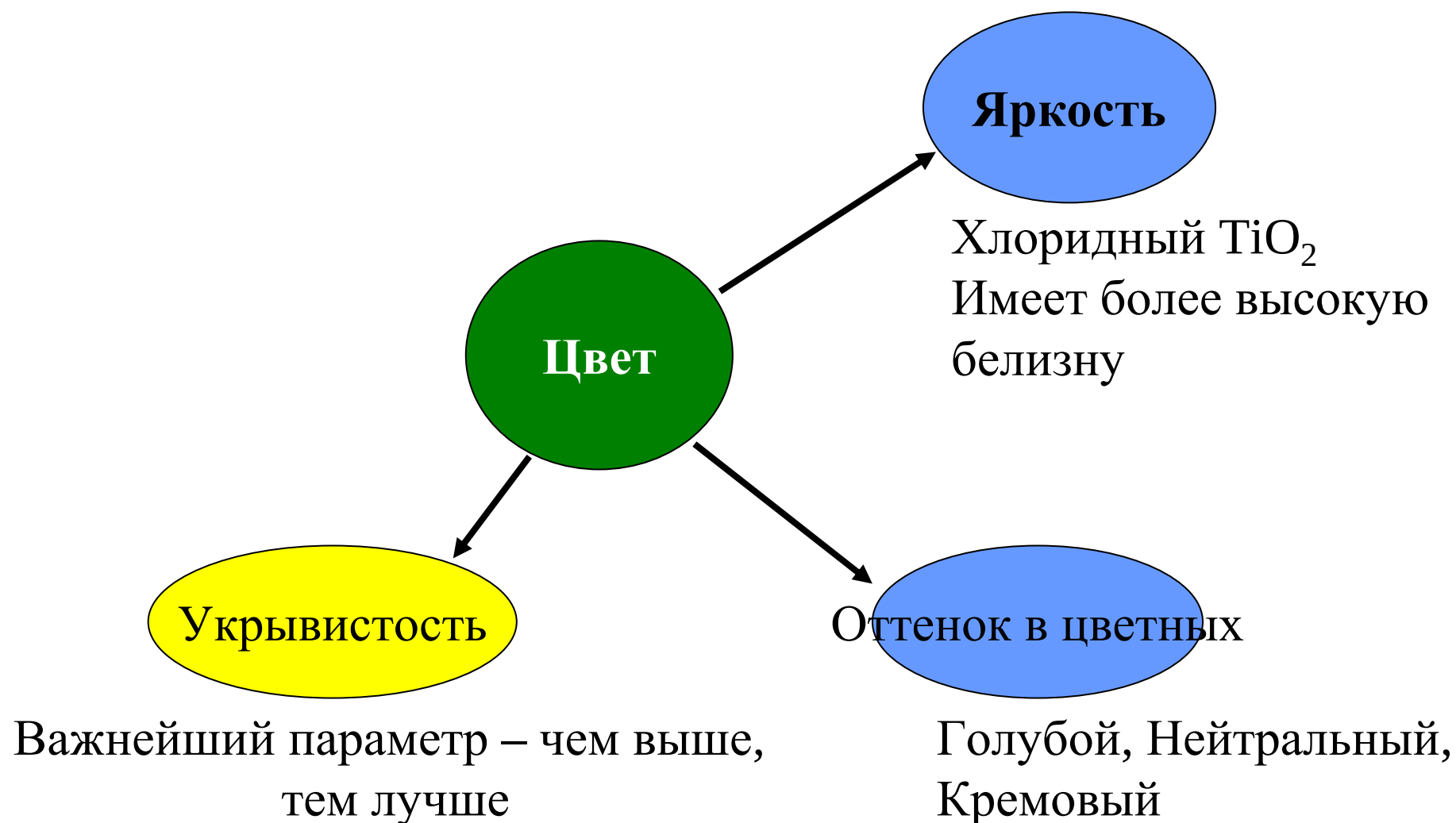
➤ Оптические свойства

- Укрывистость (Разбеливающая способность)
- Цвет (Оттенок)
- Яркость (Чистота)

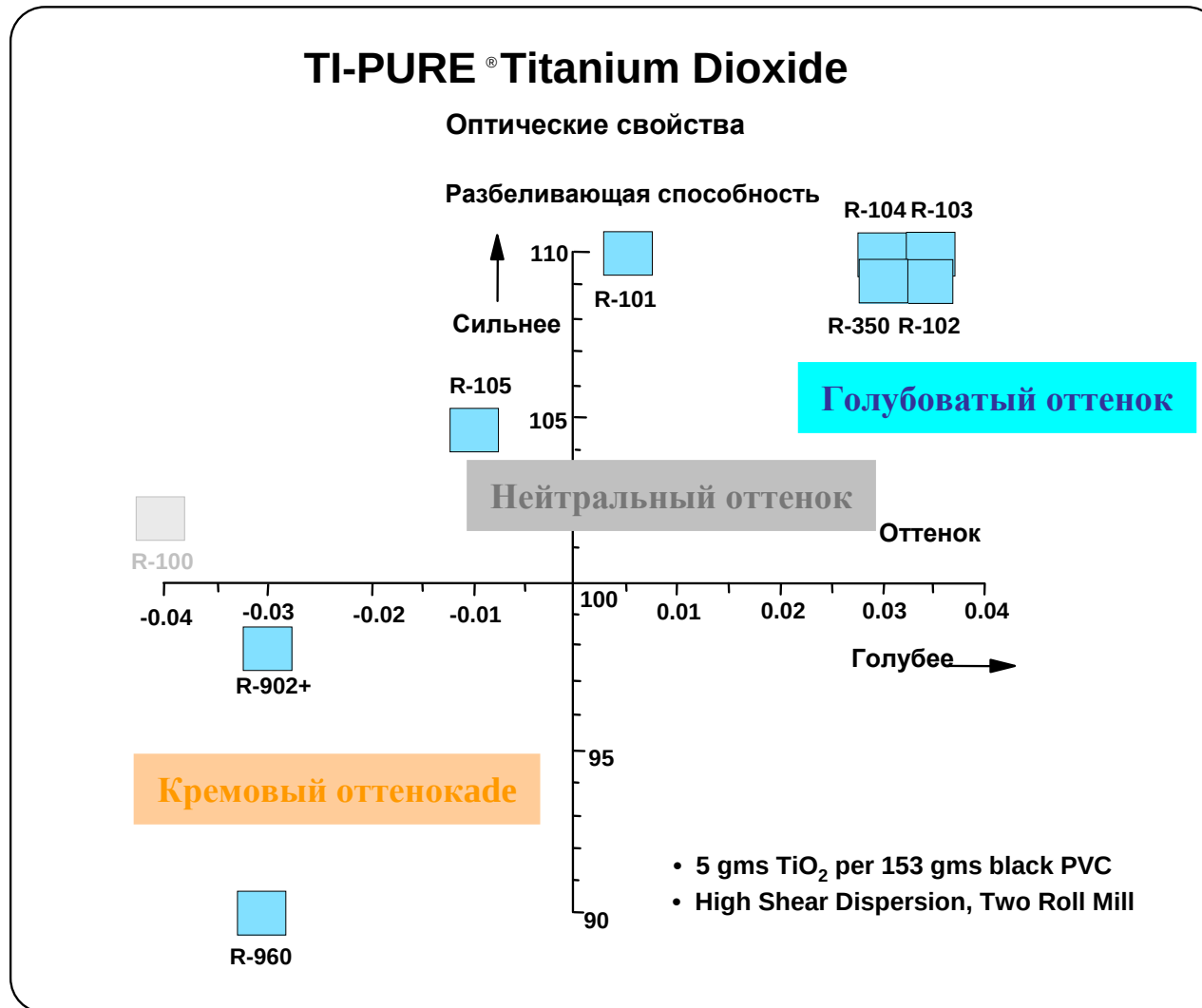
➤ Свойства готового материала

- Органическая поверхностная обработка
- Неорганическая поверхностная обработка

Оптические эффекты



Ti-Pure® Grades: Optical Performance





Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением



TiO₂ - структура частиц

Поверхностная
обработка

Функции поверхностной обработки

Оксид алюминия

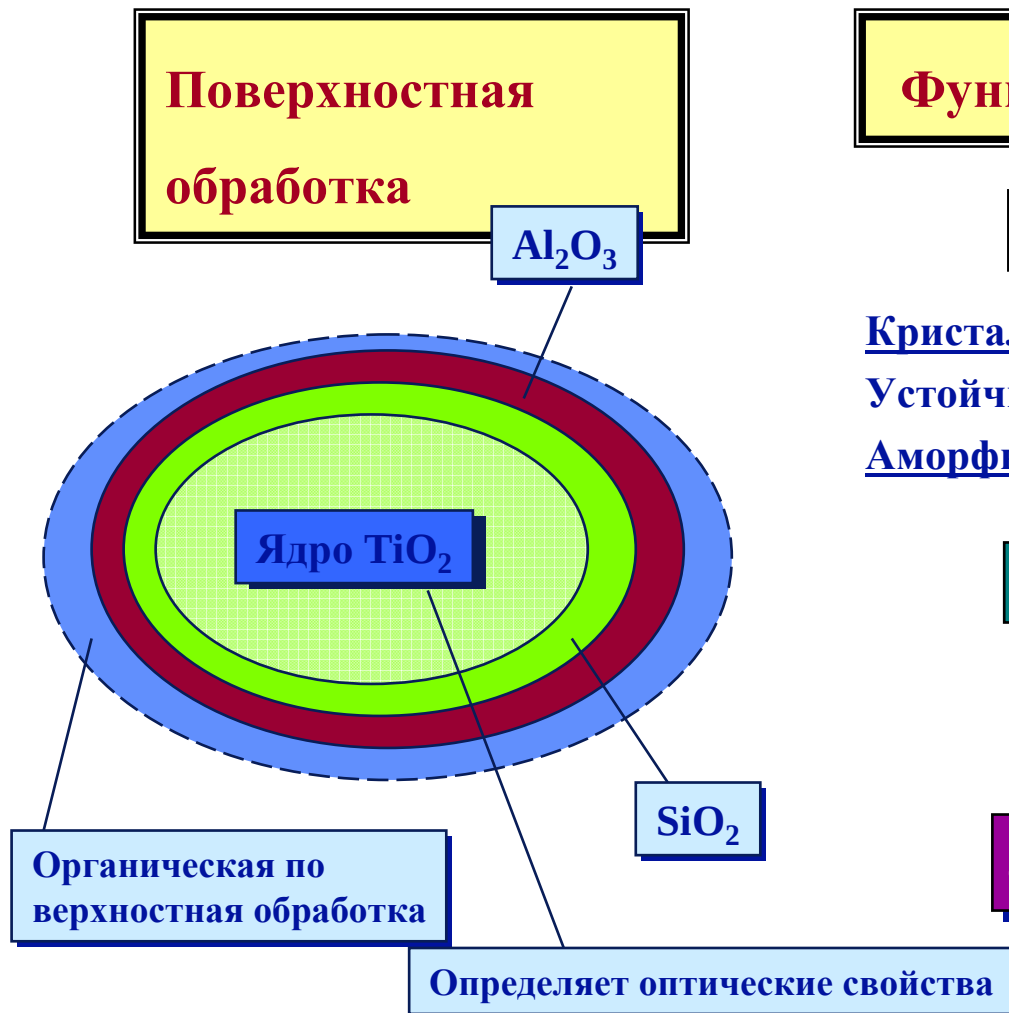
Кристаллический : Диспергируемость,
Устойчивость к флокуляции, Сыпучесть
Аморфный : Цветостойкость, Долговечность

Оксид кремния

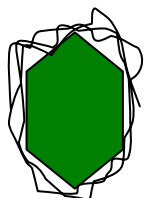
Долговечность
Цветостойкость

Органическая обработка

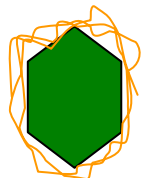
Смачиваемость
Диспергирование
Сыпучесть (разгрузка)



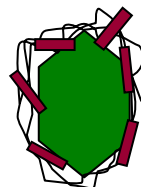
Поверхностные обработки марок TiO_2 DuPont для пластиков



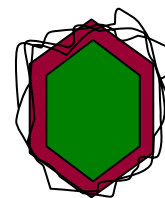
Ti-Pure® R-101



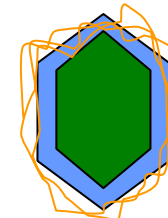
Ti-Pure® R-104



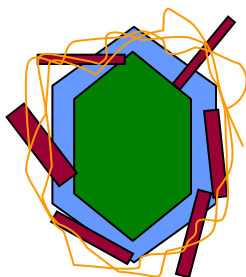
Ti-Pure® R-102



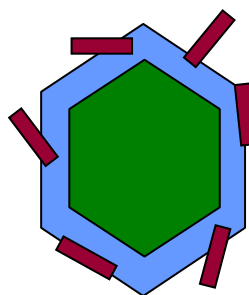
Ti-Pure® R-103



Ti-Pure® R-350



Ti-Pure® R-105



Ti-Pure® R-960



TiO_2



Аморфный SiO_2 : долговечность



Аморфный Al_2O_3 : долговечность



Кристаллический Al_2O_3 :
диспергируемость



Органическая обработка: сыпуче
и смачиваемость



Гидрофобная органическая
обработка: сыпучесть
и смачиваемость





Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

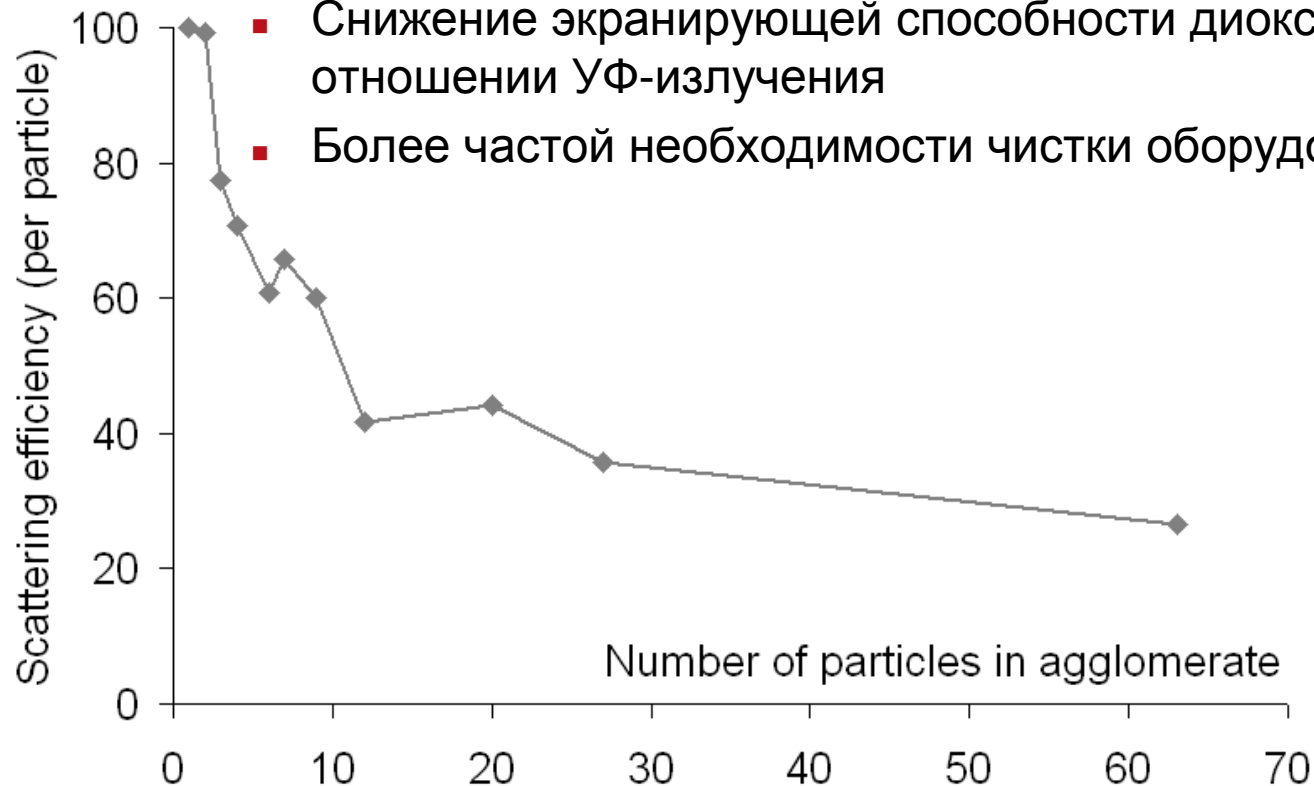
Долговечность под УФ излучением



Почему важно качественно диспергировать TiO_2 в суперконцентрах

Плохая дисперсность приводит к

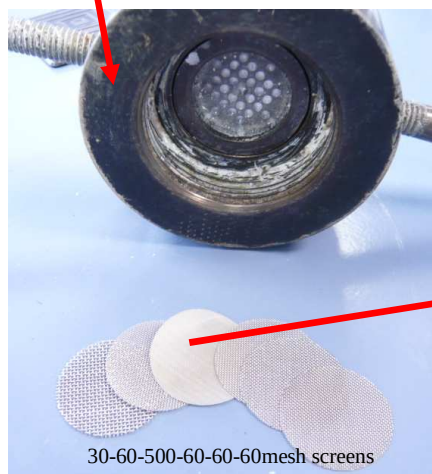
- Сниженной светорассеивающей способности TiO_2
- Плохому внешнему виду конечных изделий (блеск, дефекты)
- Снижению механической прочности изделий (слабые места в эластичной плёнке)
- Снижение экранирующей способности диоксида титана в отношении УФ-излучения
- Более частой необходимости чистки оборудования



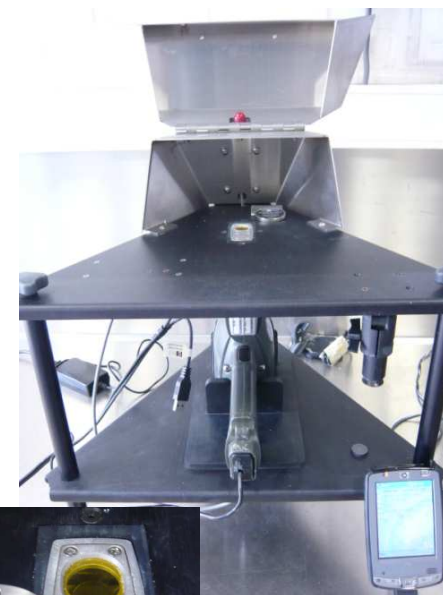
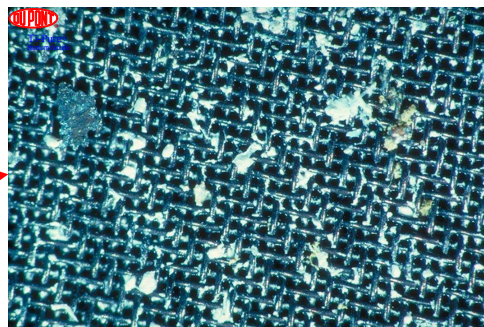
Измерение качества диспергирования

- **Фильтрация под давлением** : Индустриальный стандарт для производителей СК, характеризующий систему в целом (напр. несущий полимер и пигмент)
- **Тест на засорение сита (Screen Pack Dispersion)** : характеризует диспергируемость TiO_2
 - Относительное качество диспергируемости TiO_2 оценивается при экструзии 50 масс. % TiO_2 в ПЭНП через сито, измеряя количество оставшегося на этом сите, неперодиспергированного TiO_2 .
 - Композиция 50 масс. % TiO_2 в ПЭНП подготавливается на специальном оборудовании Batch Internal Mixer (Banbury). Два этих материала смешиваются при высоком сдвиговом усилии, при этом ПЭНП плавится от выделяющегося тепла, т.е происходит совмещение TiO_2 и жидкого ПЭНП.
 - Из концентрата изготавливаются гранулы, которые затем экструдированы через сито 500 mesh (23 μ).
 - Количество оставшегося на сите TiO_2 измеряется за счет свечения титана в рентгеновском излучении – рентгенофлуоресцентная спектрометрия

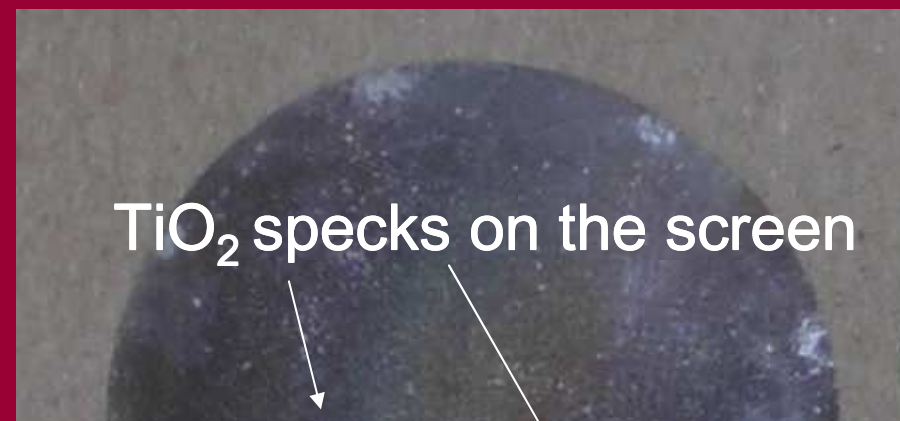
Screen Pack Dispersion - Экструзия и XRF анализ



30-60-500-60-60-60mesh screens



- Диспергирование -
цель:
Минимизировать
количество остатка на
сите



SPD= 19



SPD= 36

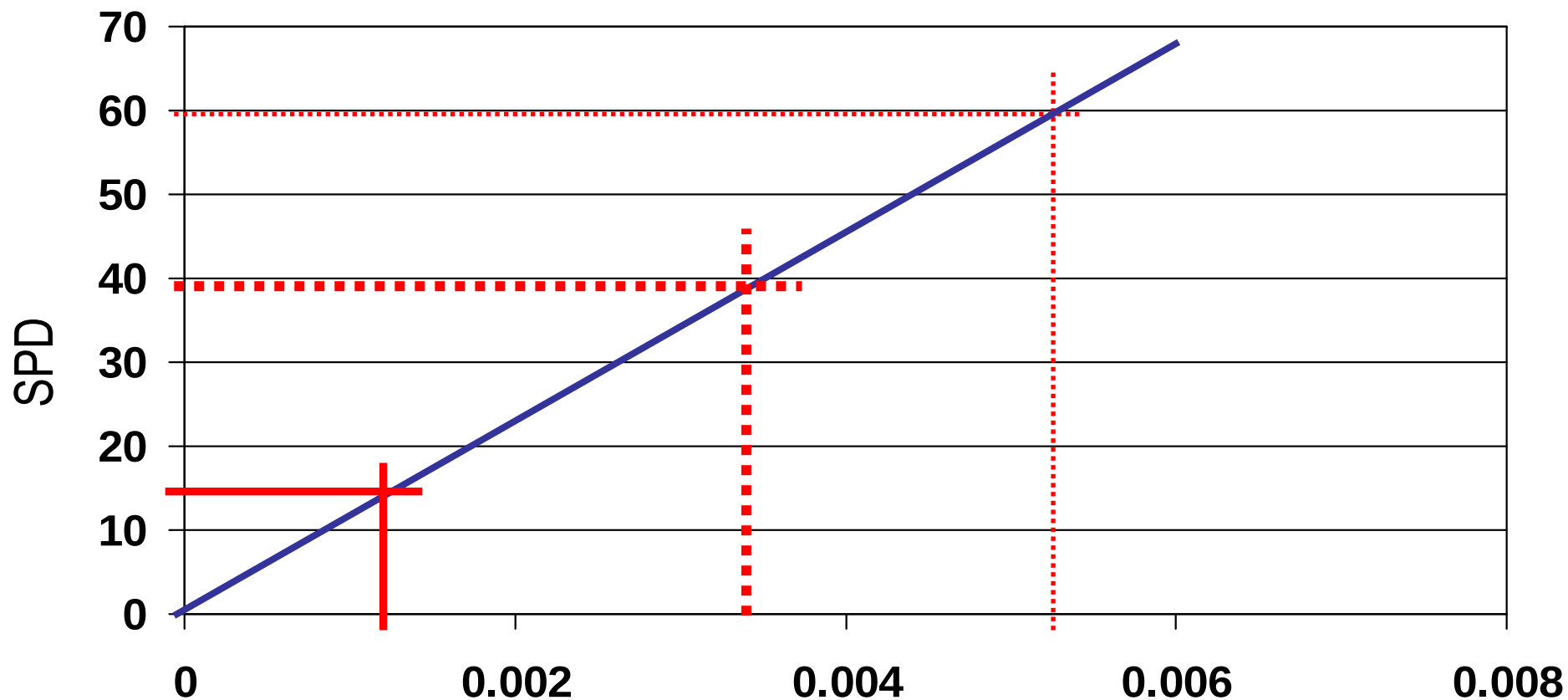


SPD= 50



SPD= 130

Метод SPD – интерпретация результата



Остаток на сите 500 (г TiO₂ от исходных 250g TiO₂ в компаунде)
(using 50SPD500 test method)



Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

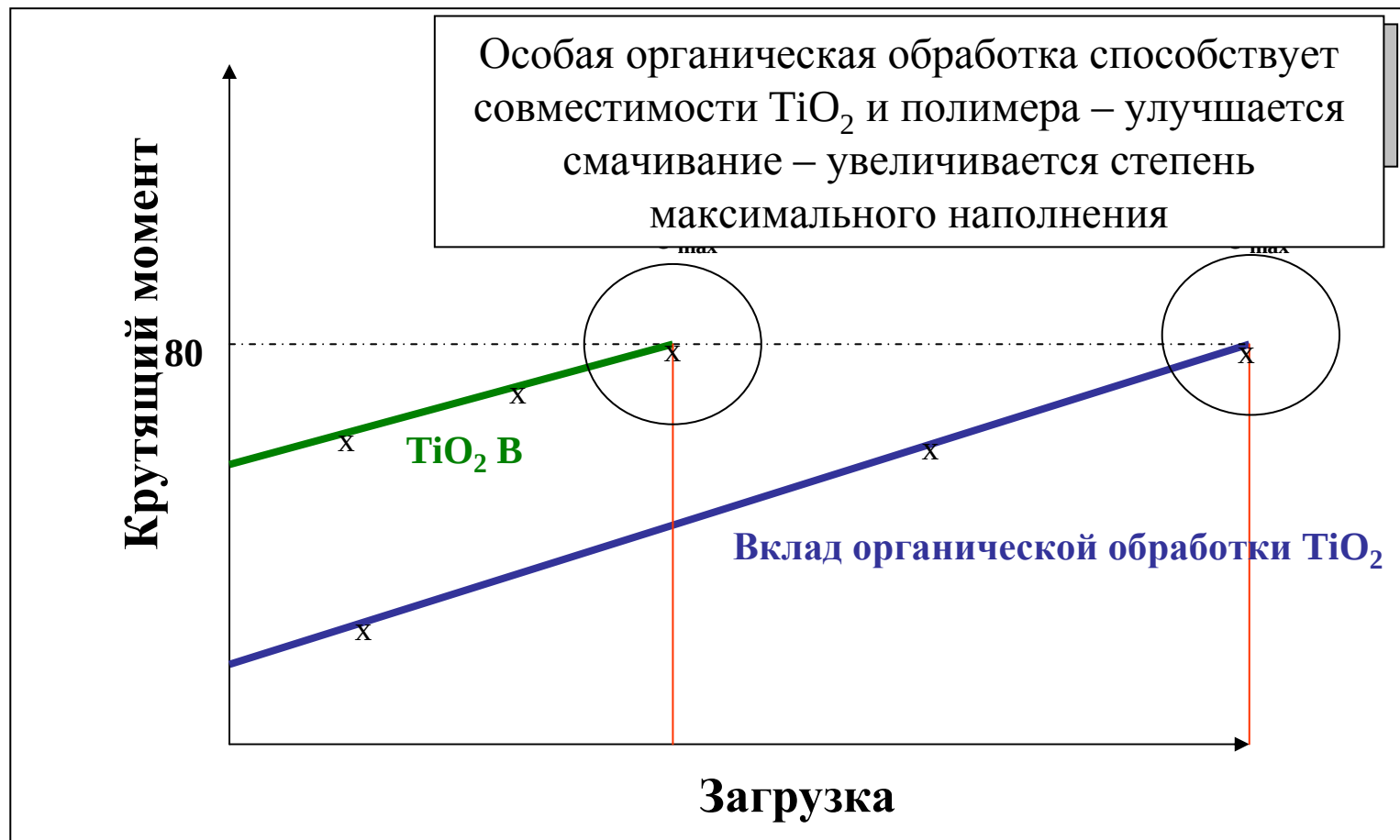
Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением



Переработка:





Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

Эффект «лейсинг» (lacing)

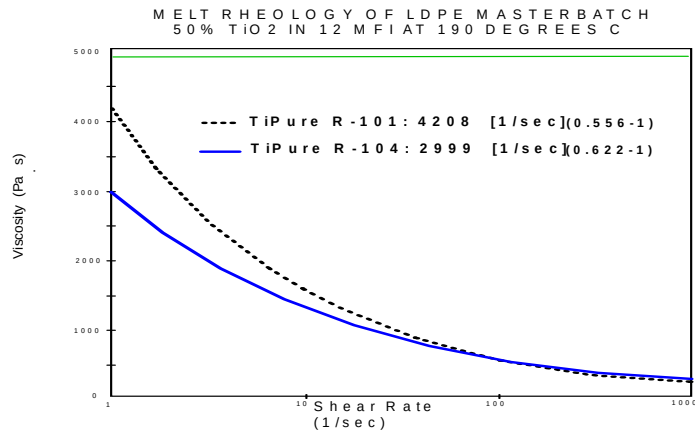
Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением

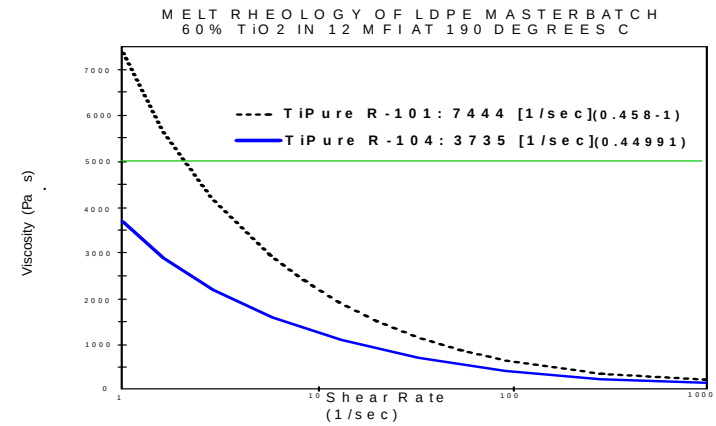


Rheology Behavior Relative to Weight Percent TiO₂

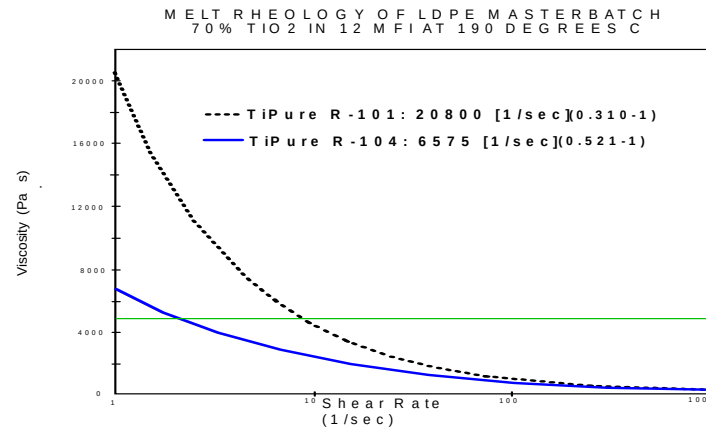
R-104 vs. "others"



50 % T i O 2



60 % T i O 2

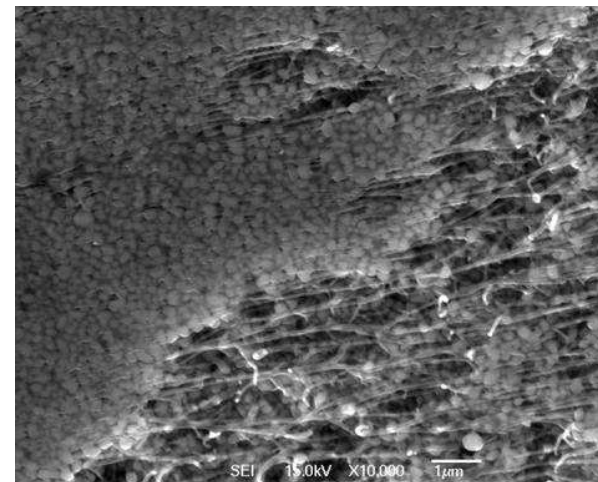


70 % T i O 2



Совмещение полимера СК (несущий) и конечного изделия (разбавляющей) – пример

- Необходимо максимально гомогенизировать исходную смесь.
 - 1) Несущий полимер должен плавиться в первую очередь (напр. Неправильно совмещать СК на основе линейного ПЭ низкой плотности LLDPE с «разбавляющим» полимером ПЭ низкой плотности)
 - 2) ПТР суперконцентрата должен быть на несколько единиц выше, чем «разбавляющего» полимера. Более низкий ПТР СК может привести к неполному совмещению, но слишком большая разница также может иметь негативные последствия.
- Пример: анализ дефекта в плёнке показал высокую концентрацию диоксида титана и несущего полимера. Диоксид титана был хорошо продиспергирован





Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением

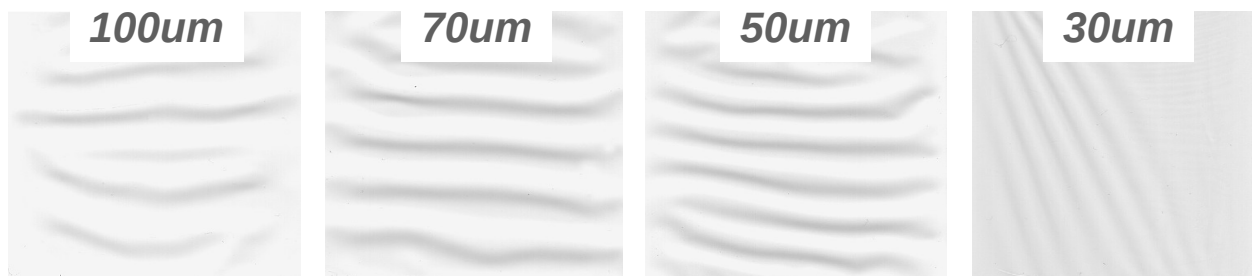


Влияние TiO_2 на устойчивость плёнок к эффекту «лейсинг» (lacing)

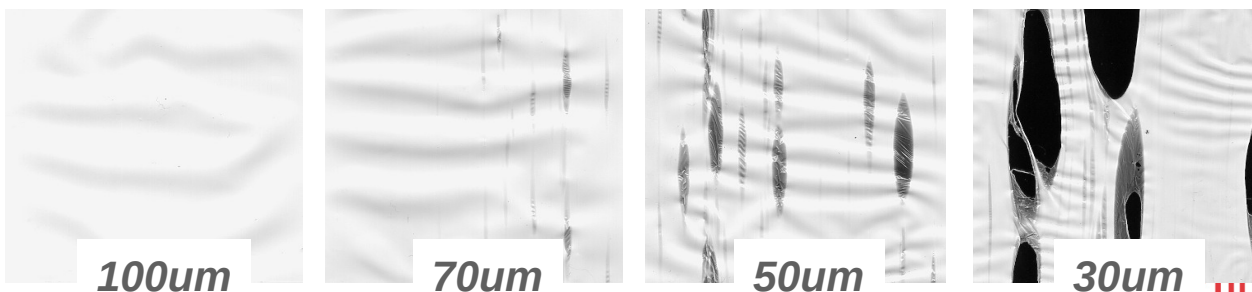
LDPE film / 20wt% TiO_2 / 260°C

- Нарушение целостности плёнки вследствие испарения летучих веществ при высокой температуре = «лейсинг» (lacing)
- Степень проявления этого эффекта зависит от многих факторов – типа полимера, температуры и скорости процесса, толщины плёнки, добавок, наполнителей, а также от типа и количества диоксида титана...
- Поверхностные обработки могут способствовать увеличению содержания летучих веществ – более высокая удельная поверхность и кристаллические неорганические структуры абсорбируют влагу воздуха

TiO_2 C



TiO_2 D



Полиолефиновые суперконцентраты: содержание летучих веществ (воды)

- Низкая концентрация летучих веществ

Анализ наличия дефектов в пленке

R-350 может применяться при получении более тонких пленок, а также использоваться в процессах, требующих более высоких температур, чем при использовании традиционных марок

R-350

TiO₂ обработанный Al₂O₃



20% TiO₂ в
полиэтилене
низкой
плотности

Экструзия
проводилась при
316С° С, толщина
пленок 38-50 мкм



Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением



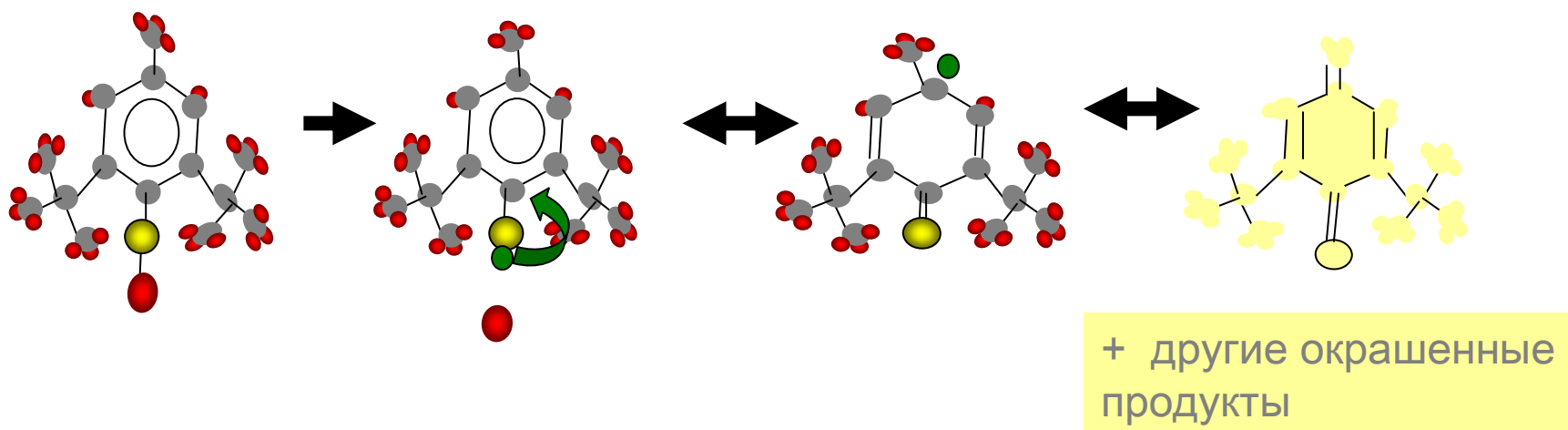
Why use additives in plastics?

Антиоксиданты (АО) и пространственно-затрудненные амины (ПЗА) препятствуют термо- и фотоокислительной деструкции

НО

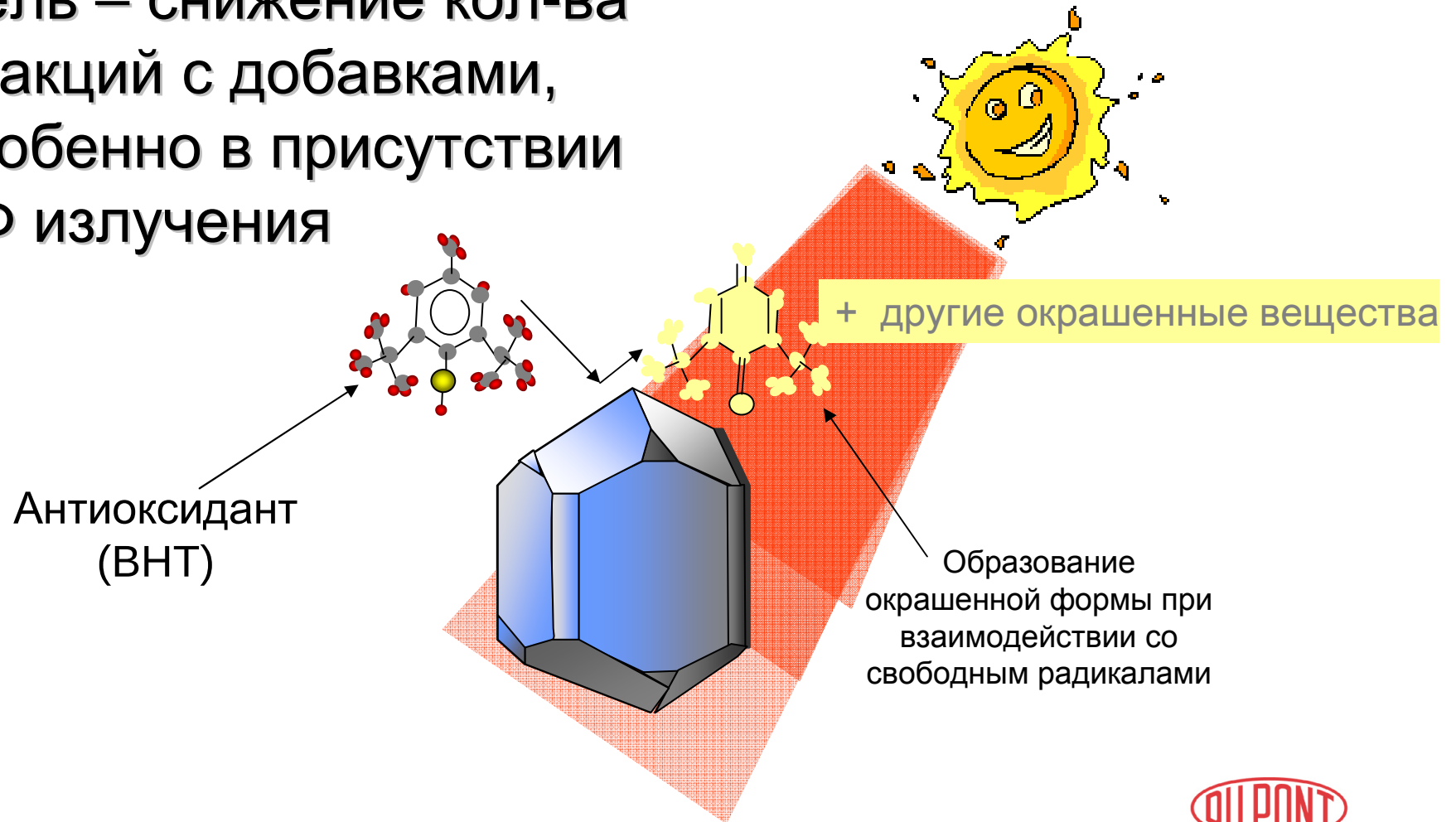
С участием этих веществ могут происходить побочные реакции, приводящие к образованию окрашенных веществ, что негативно сказывается на внешнем виде изделий

Например:



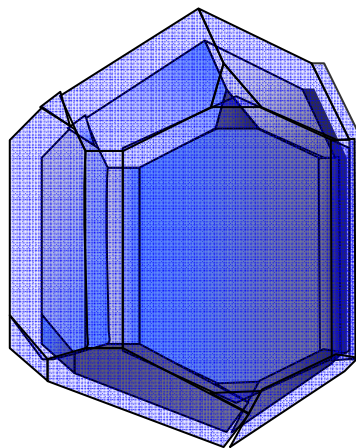
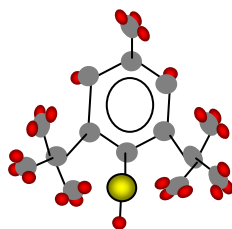
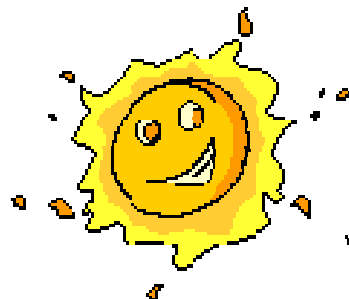
Взаимодействие TiO_2 с другими компонентами системы

- Цель – снижение кол-ва реакций с добавками, особенно в присутствии УФ излучения



Взаимодействие TiO_2 с другими компонентами системы

- Цель – снижение кол-ва реакций с добавками, особенно в присутствии УФ излучения



TiO_2
инкапсулирован
оболочкой –
взаимодействие с
другими
веществами
затруднено

Воздействие TiO_2 на обесцвечивание добавок в изделиях из пластика?

TiO_2 с поверхностной
обработкой для снижения
фотоактивности



TiO_2 без такой
поверхностной
обработки

Такое может произойти, когда в рецептуре
используется 'неправильные' аддитивы
и 'неправильная' марка TiO_2



Свойства СК и изделий на их основе, зависящие от типа используемого TiO₂

Диспергируемость

Лёгкость переработки

Реология

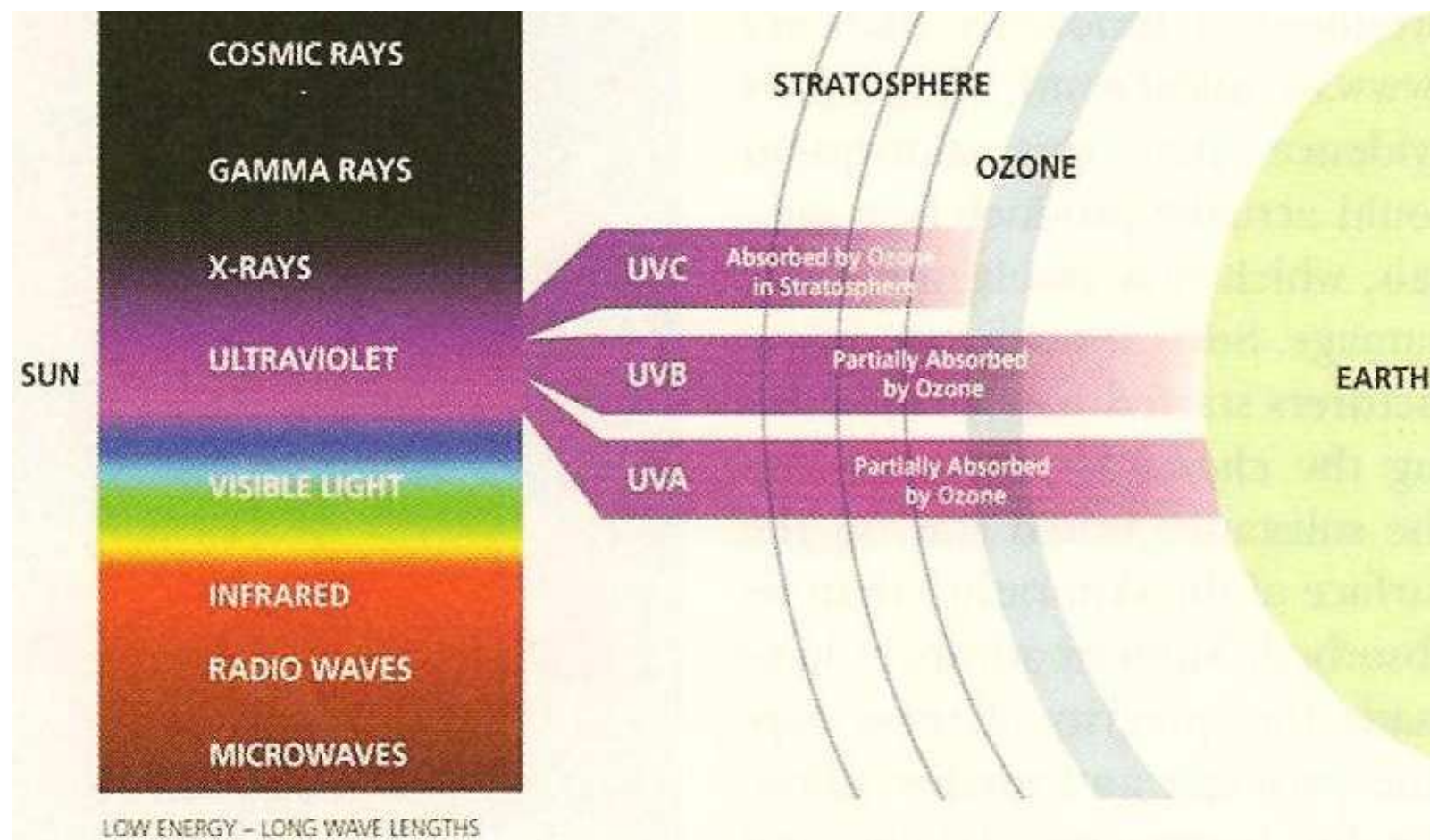
Эффект «лейсинг» (lacing)

Цветостойкость

Долговечность под УФ излучением



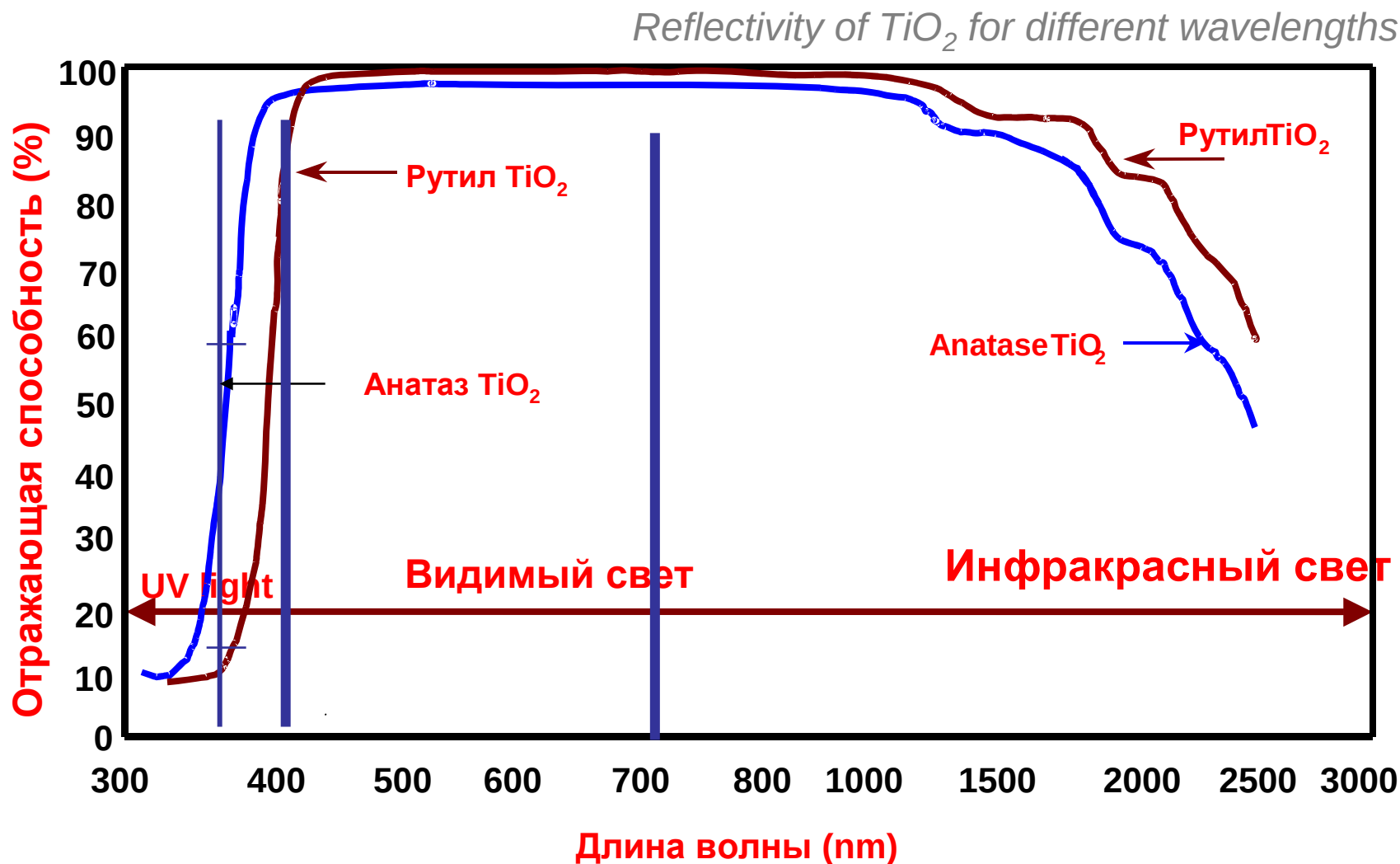
УФ излучение на Землю



Воздействие УФ излучения на химические связи

	λ / nm	связь	тип	Энергия связи / кДж/моль
UV-B	290	$R-CH_2-H$	перв. Н	410
	300	$R-CRH-H$	втор. Н	395
	315	$R-CR_2-H$	Трет. Н	385
	320	$-C-O-$	эфирная	365 - 390
UV-A	340	$R-CH_2-CH_3$	алифатическая C-C	335 - 370
	350	$-CR_2-Cl$	Алифатический хлор	330 - 350
	360	$-CH_2-NR_2$	Аминная	330
	400	$-O-O-$	Пероксидная	270

Поглощение ультрафиолета TiO_2

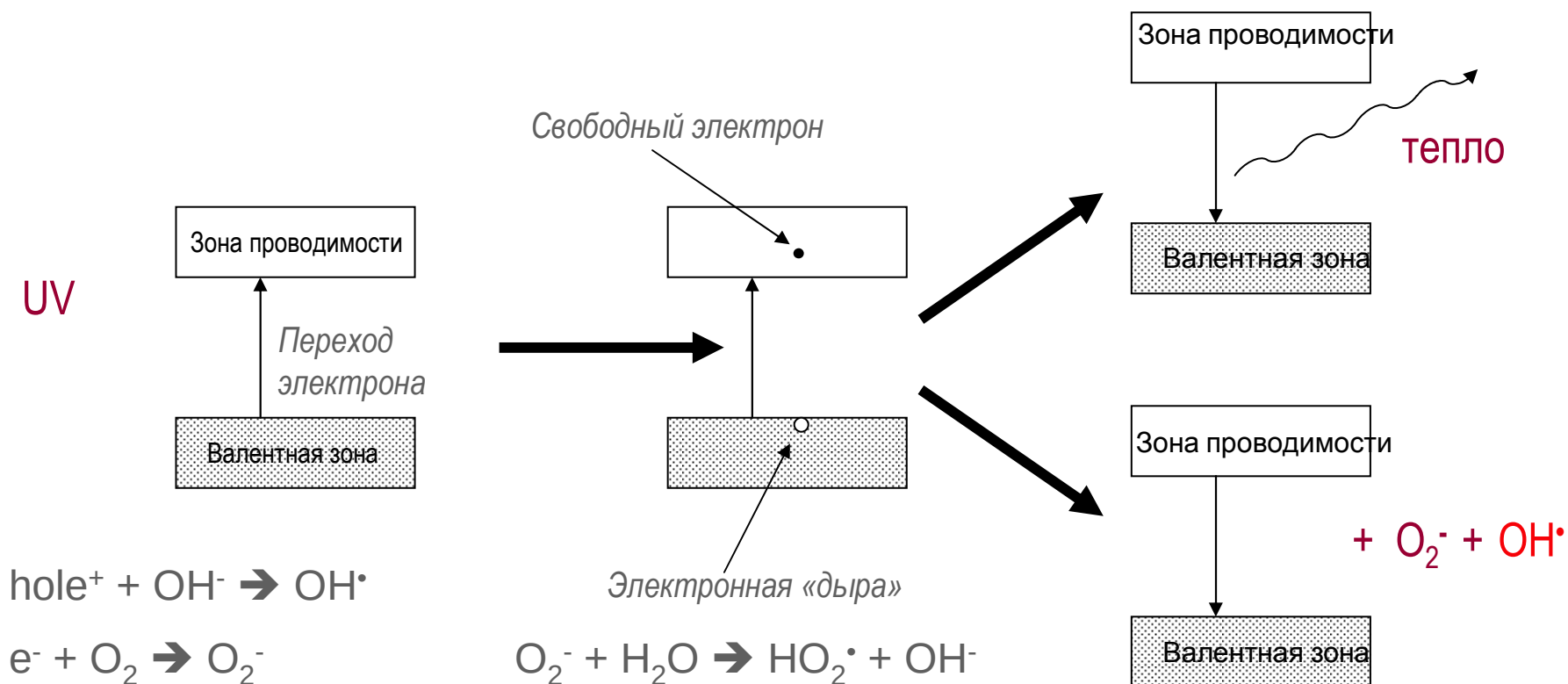


Рутильная форма TiO_2 обладает более высоким потенциалом поглощения UV-излучения



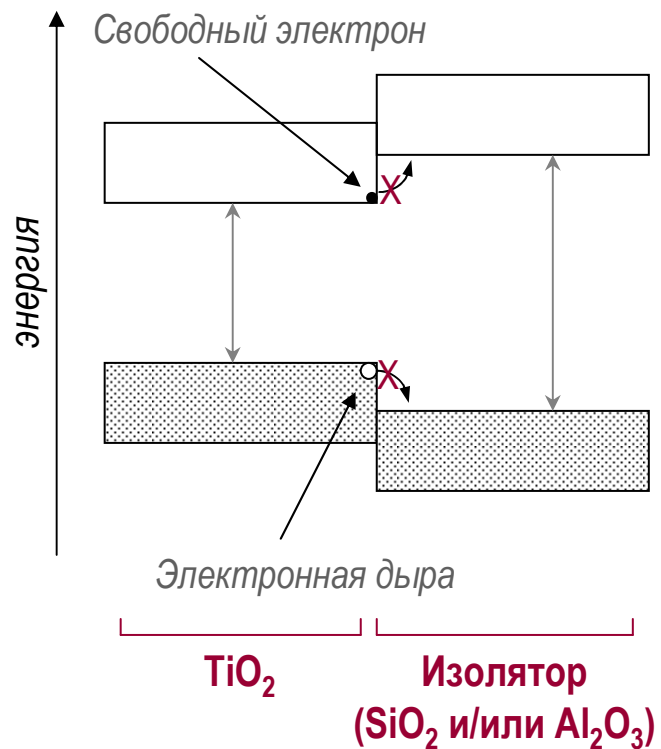
Принципы фотокатализа

- TiO_2 является полупроводником с энергетической щелью 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.



Overall reaction: $\text{UV} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$

Сохранить положительное и минимизировать отрицательное



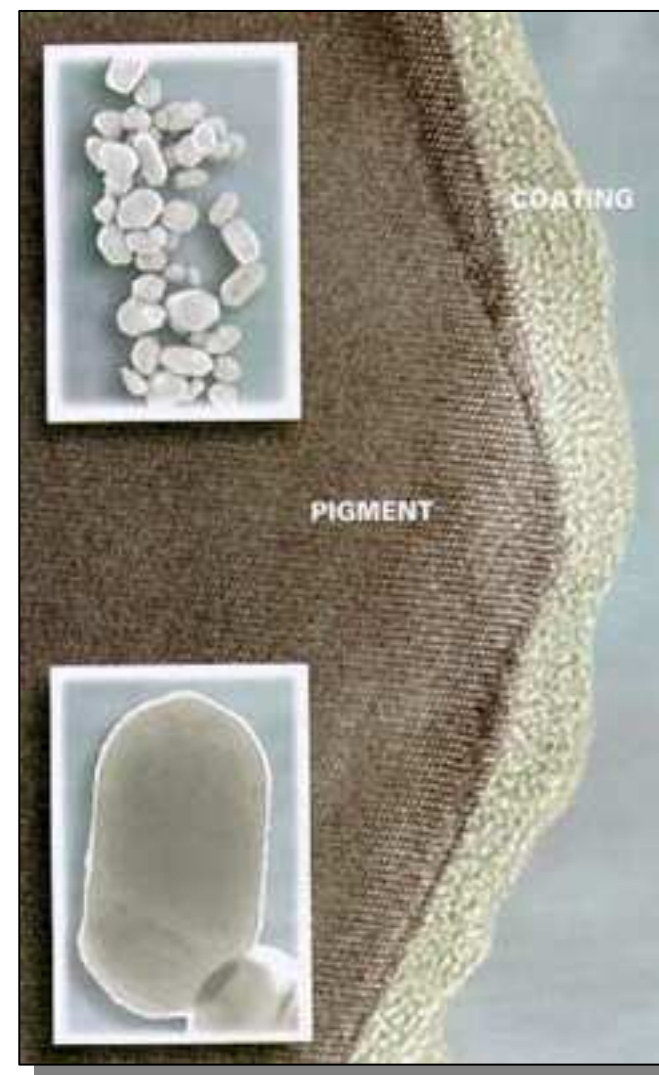
= Электрическая изоляция

● Уменьшение фотокаталитической активности
путем создания защитной оболочки на частицах:

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

напр. TiPure® R-105

напр. TiPure® R-103



Влияние TiO_2 на долговечность конечного продукта

- TiO_2 – поглотитель УФ-излучения:

- Чрезвычайно стабилен: никакое количество тепла или УФ-излучения не разрушит его

- TiO_2 - фотокатализатор:

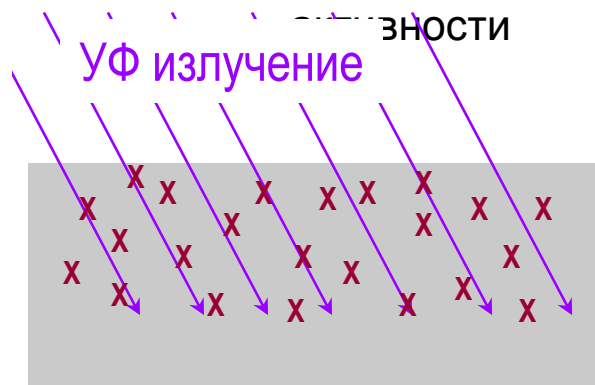
- В присутствии УФ-излучения определённой длины волны образует разрушительные свободные радикалы

- Положительная сторона:

- Защита органического связующего от разрушающего воздействия УФ-излучения за счет его поглощения диоксидом титана

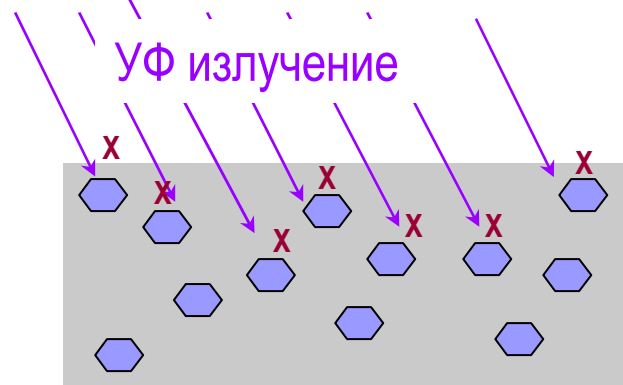
- Отрицательная сторона:

- Разрушение органического связующего за счет своей фотокаталитической активности

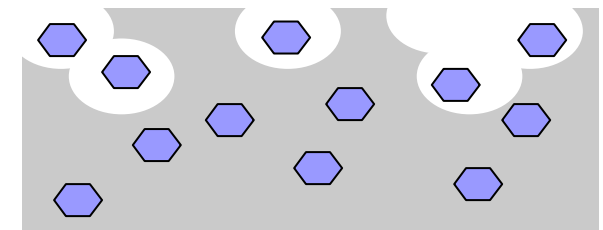


Чистое связующее

X Прямая деструкция



Пигментированное
связующее

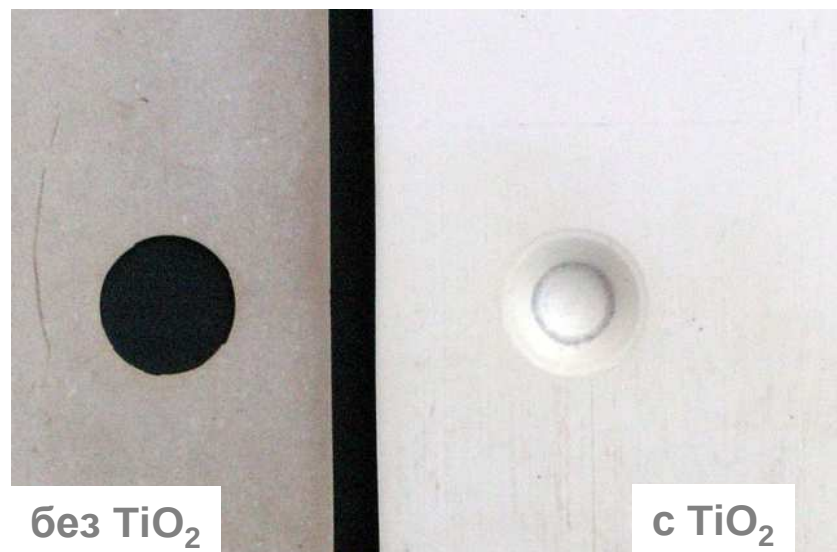


Разрушающееся
связующее



Почему следует применять TiO_2 ?

- Благодаря использованию TiO_2 продлевается срок службы изделий, подверженных воздействию внешней среды
 - Ударная прочность ПВХ после 12 месяцев экспозиции во Флориде



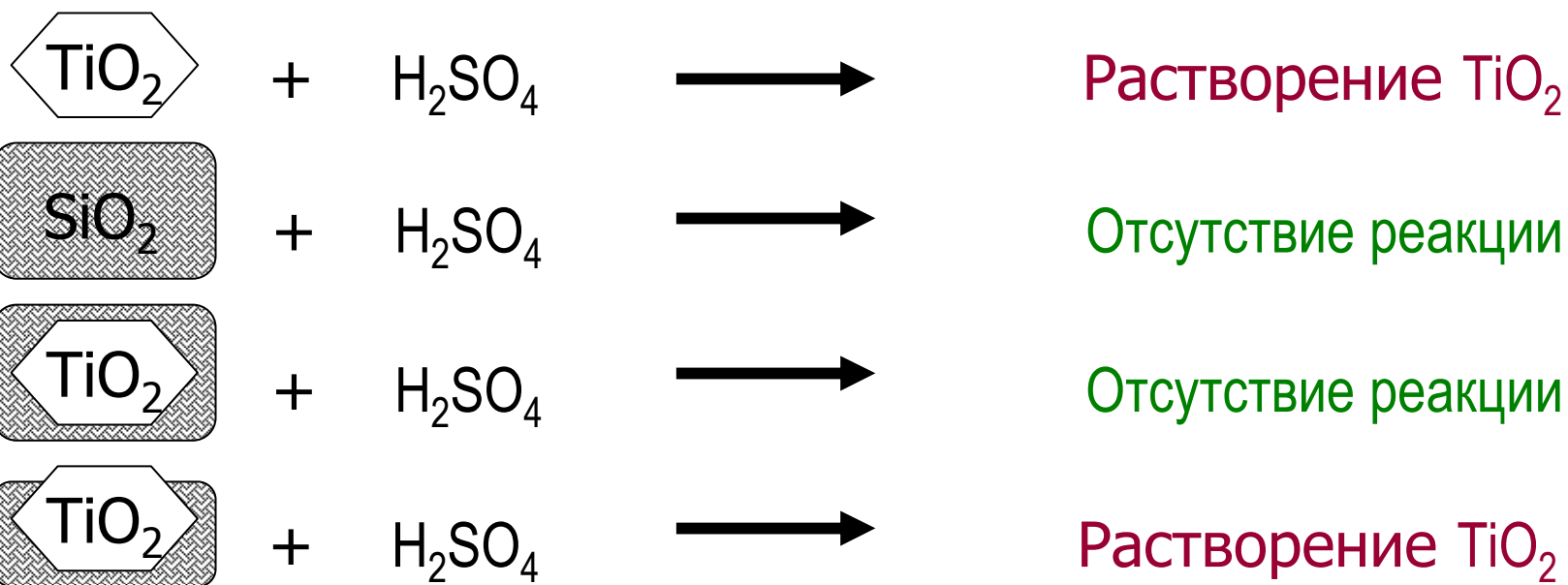
хрупкий

гибкий

TiO_2 предотвращает потерю механической прочности при разрушении полимера

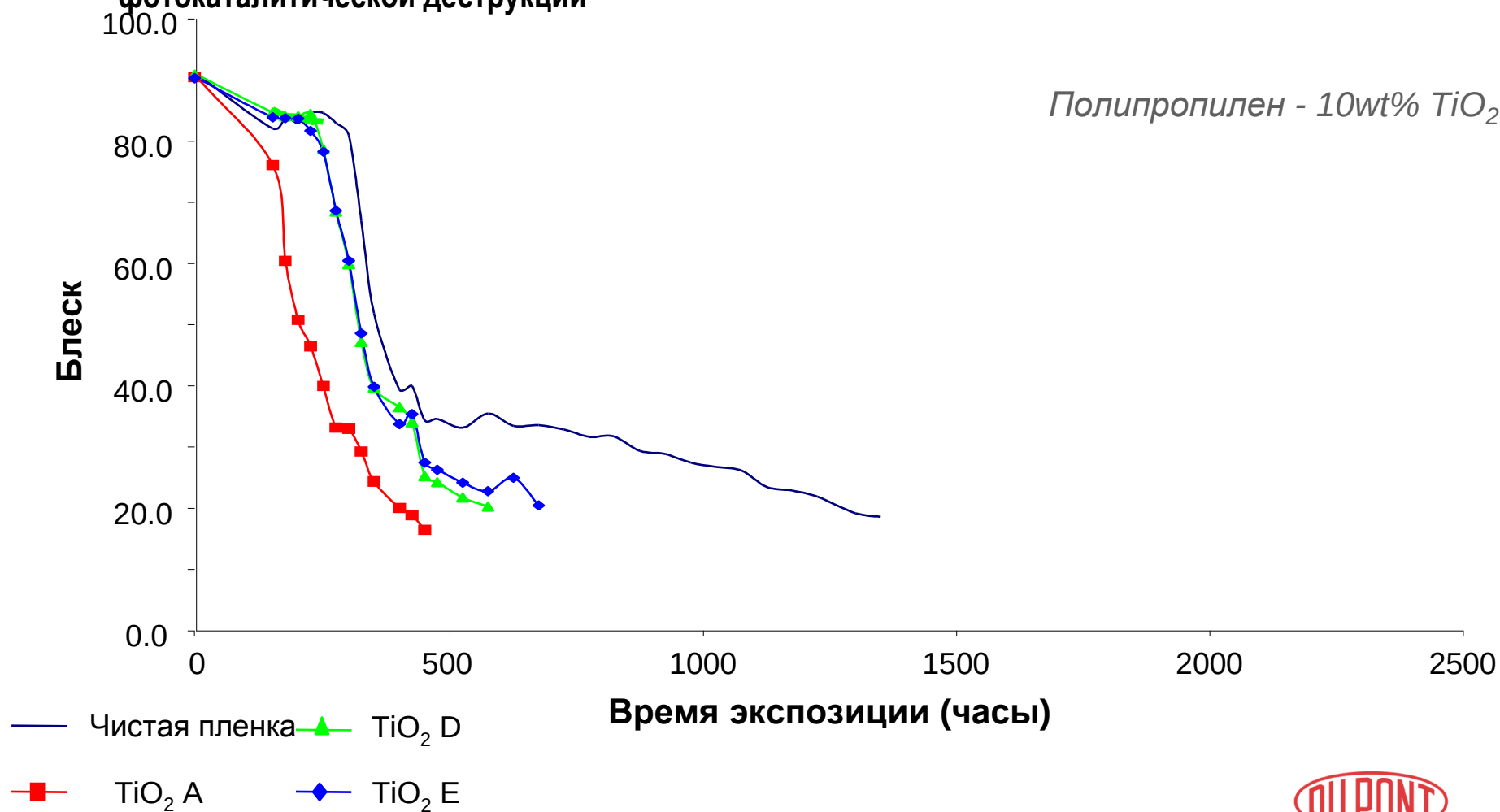
Оценка фотокаталитической активности TiO_2

- Защита частицы TiO_2 оболочкой оксида кремния
- Оболочка оксида кремния: плотное и сплошное покрытие
- Оценка его эффективности: растворимость в серной кислоте



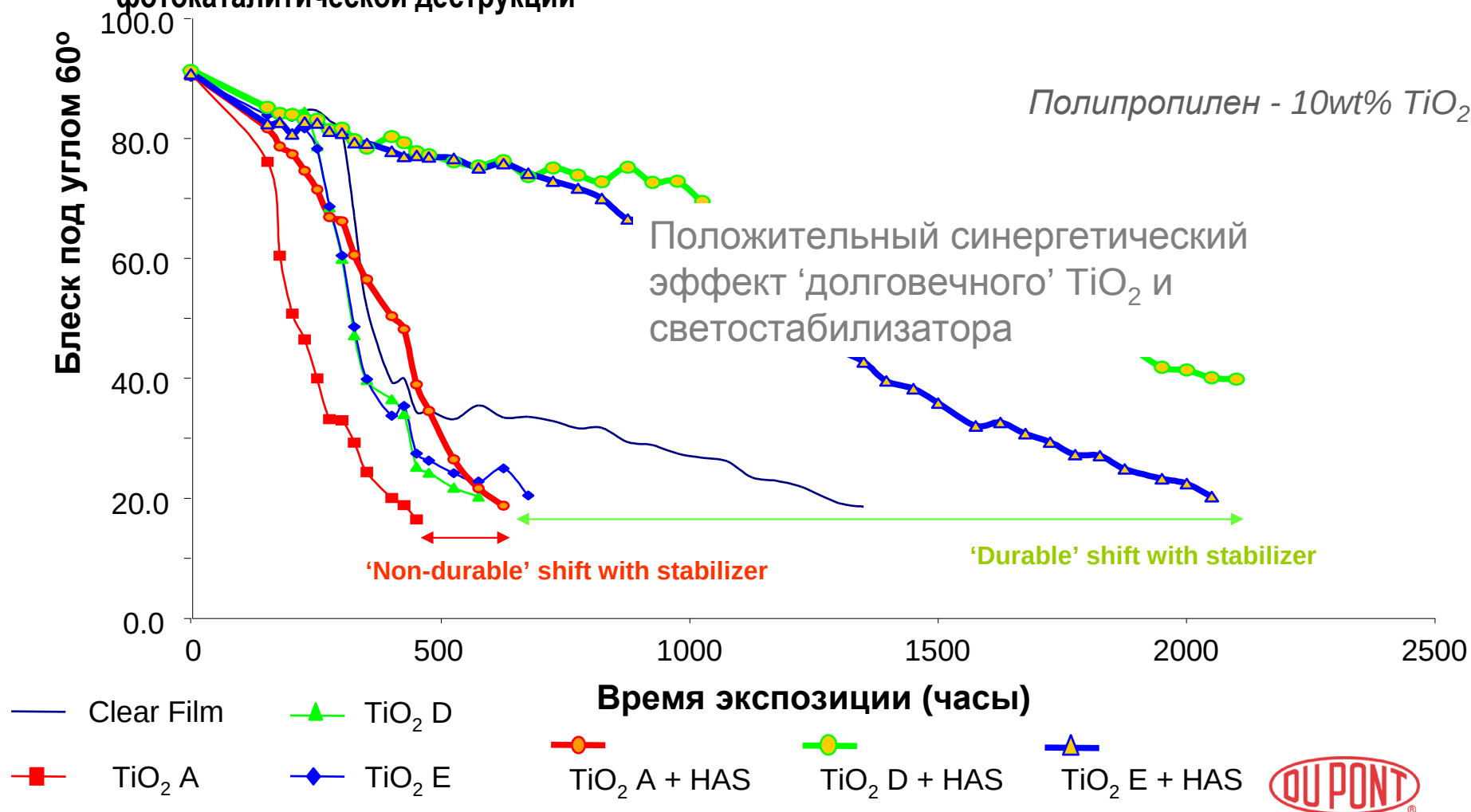
Влияние типа TiO_2 на старение изделия при воздействии погодных условий

- Воздействие УФ излучения сокращает срок службы изделий из пластика
- Добавление TiO_2 помогает
 - а) уменьшить прямую деструкцию (поглощение УФ излучения)
 - б) запустить процесс фотокаталитической деструкции

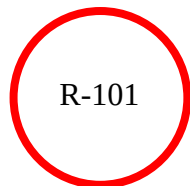


Влияние типа TiO_2 на старение изделия при воздействии погодных условий

- Воздействие УФ излучения сокращает срок службы изделий из пластика
- Добавление TiO_2 помогает
 - а) уменьшить прямую деструкцию (поглощение УФ излучения)
 - б) запустить процесс фотокаталитической деструкции

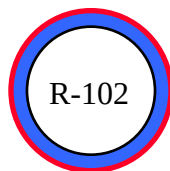


Диоксид титана Ti-Pure® для пластиков



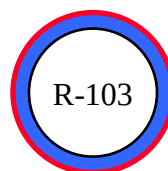
R-101

Non-lacing
Нейтральный
оттенок
Прекрасная
диспергируемость



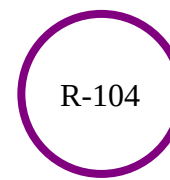
R-102

Голубой оттенок,
Отличная сыпучесть



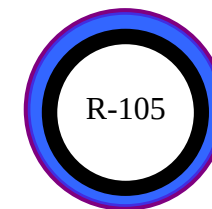
R-103

Цветостойкость
Голубой оттенок,
Средняя долговечность



R-104

Non-lacing
Голубой оттенок,
Превосходная
диспергируемость в
высоконаполненны
х СК



R-105

Нейтральный оттенок,
Высочайшая
долговечность
Идеальн
ое решение для ПВХ
профилей

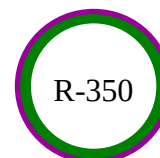
— Оксид алюминия

— Оксид кремния (УФ долговечность)

— Оксид кремния (Proprietary)

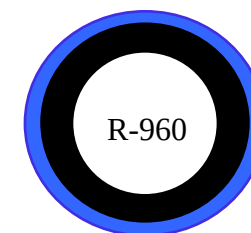
— Гидрофильная органическая обработка

— Гидрофобная органическая обработка



R-350

Non-lacing
Лучшая
диспергируемость в
высоконаполненных
СК
Цветостойкость
Средняя
долговечность



R-960

Желтоватый оттенок,
Высочайшая
долговечность
Подходит для цветных
долговечных изделий



Диоксид титана Ti-Pure® для полиолефинов

Конечное применение или процесс	Наиболее важная <u>Характеристика</u>	Предпочтительная <u>Марка Ti-Pure®</u>
Раздув	Диспергируемость	Все марки для пластиков
Листовая экструзия	Цветостойкость	R-350, R-103, R-105
Литьё под давлением	Перерабатываемость	R-350, R-104 , R-101
Формование	Высокое наполнение	R-350, R-104 , R-103, R-101
	Good Printability & Heat Sealing	All Products
	Устойчивость к «лейсингу»	R-101, R-104, R-350
Экструзионные покрытия	Диспергируемость	
Отлив плёнок при высоких Т	Сохранение механической прочности и внешнего вида под УФ излучением	R-105, R-960– высокодолговечные R-103, R-350– среднедолговечные
Наружное применение		

Предпочитаемая марка

Приемлемая марка

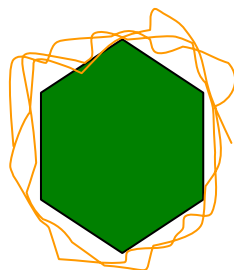


Марки диоксида титана DuPont™ Ti-Pure® для пластиков

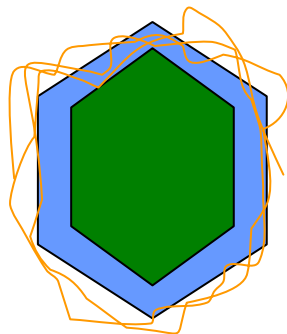
Свойство Марка	Средний размер частиц (μ)	TiO ₂ , масс%, мин.	Оксид алюминия, масс%, макс.	Оксид кремния, масс%, макс.	Органическая обработка	Разбеливающая способность	Оттенок в виниле
R-101	0.25	97	1.7	0	Гидрофильная	110	0.005
R-103	0.22	96	3.2	0	Гидрофильная	110	0.035
R-104	0.22	97	1.7	0	Гидрофобная	110	0.030
R-350	0.22	95	1.7	3.0	Гидрофобная	110	0.030
R-102	0.23	96	3.2	0	Гидрофобная	109	0.035
R-105	0.26	92	3.2	3.5	Гидрофобная	105	-0.010
R-960	0.35	89	3.5	6.5	нет	90	-0.030



Поверхностные обработки марок TiO_2 DuPont для пластиков



Ti-Pure® R-104



Ti-Pure® R-350



TiO_2



Аморфный SiO_2 : долговечность



Аморфный Al_2O_3 : долговечность



Кристаллический Al_2O_3 :
диспергируемость



Органическая обработка: сыпучесть
и смачиваемость



Гидрофобная органическая
обработка: сыпучесть
и смачиваемость

Ti-Pure® R-104: Оптимальное решение для полиолефиновых суперконцентратов

- Яркая, чистая белизна с голубоватым оттенком

- Высокая разбеливающая способность и укрывистость

- Превосходная диспергируемость

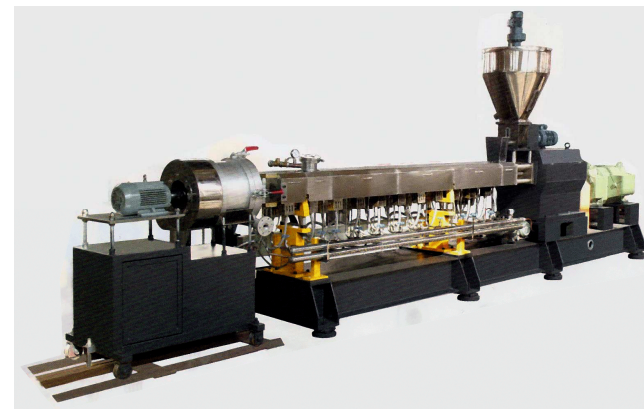
- Хорошая текучесть расплава даже при высоком наполнении

- Низкое содержание летучих веществ



Ti-Pure® R-350: Инновация для суперконцентратов на основе полиолефинов

- Яркая, чистая белизна с голубоватым оттенком
- Высокая разбеливающая способность и укрывистость
- Превосходная диспергируемость благодаря усовершенствованной органической обработке
- Обработка оксидом кремния – долговечность и устойчивость к изменениям цвета
- Хорошая текучесть расплава даже при высоком наполнении
- Низкое содержание летучих веществ – отсутствие дефектов даже в очень тонких плёнках



Полиолефиновые суперконцентраты: диспергируемость диоксида титана

Тест-метод на
сравнение свойств
высококачественных
суперконцентратов на базе
 TiO_2 (SPD характеризует
размер ячеек)



SPD= 19

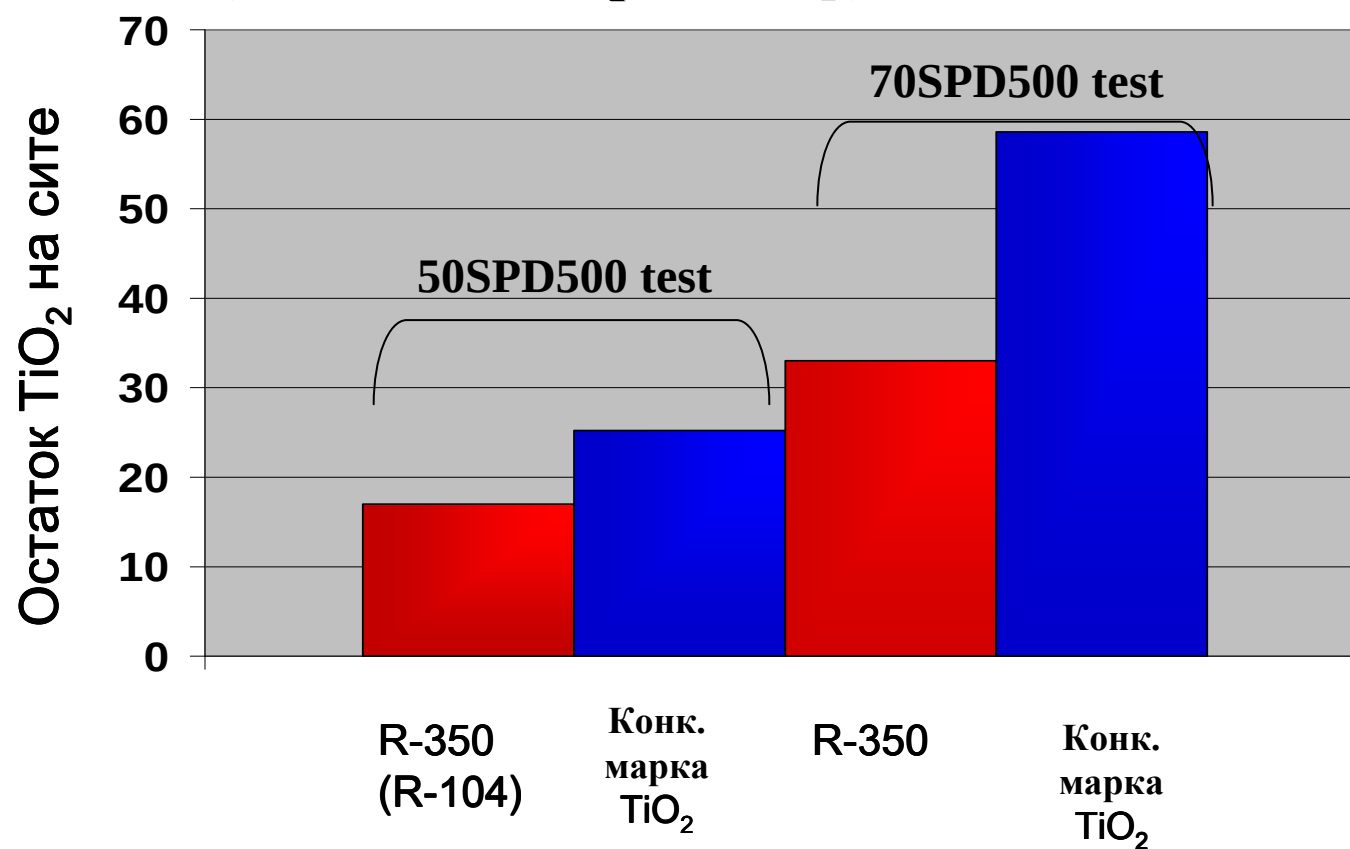
SPD= 36

SPD= 50

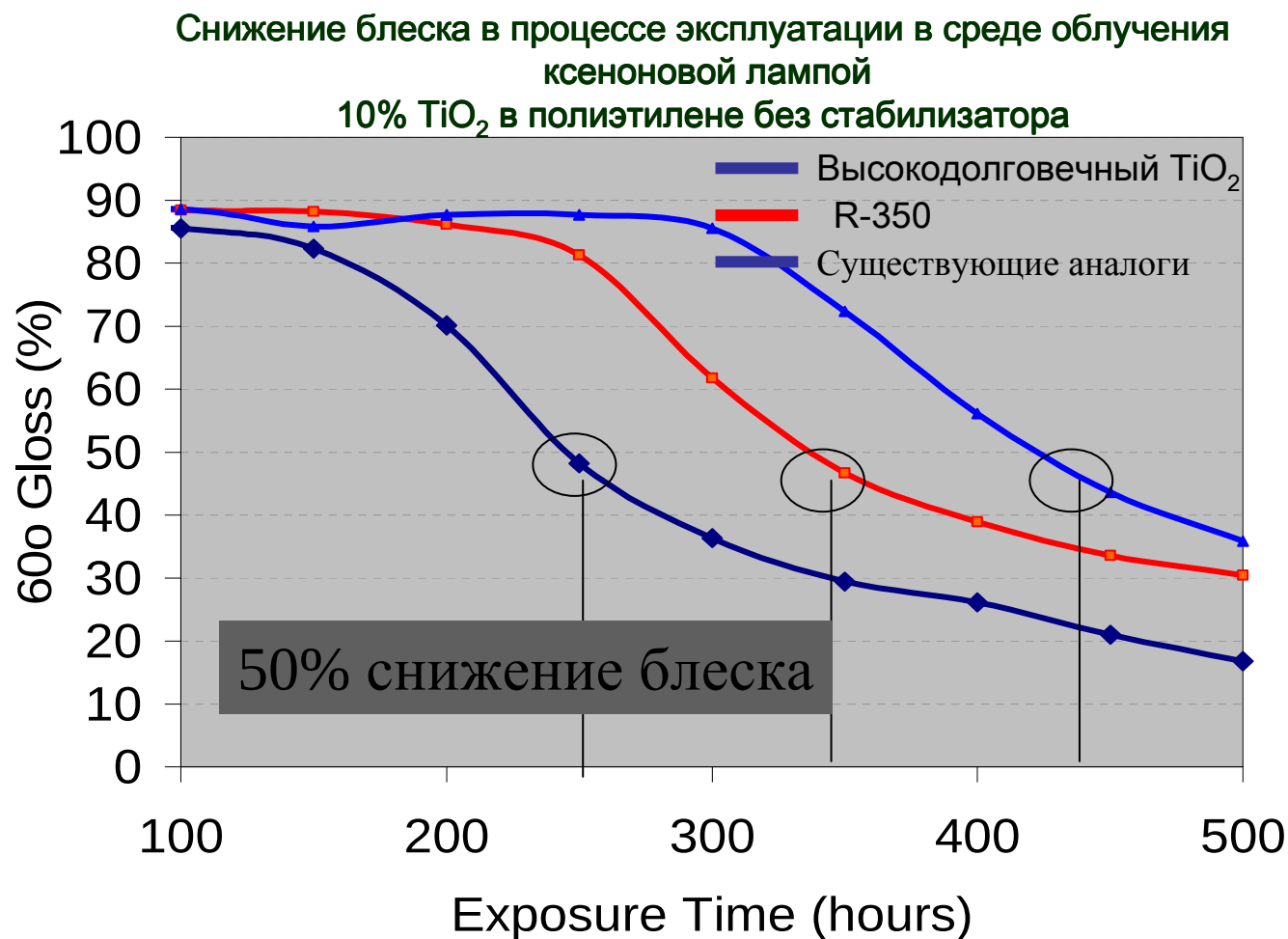
SPD= 130

Полиолефиновые суперконцентраты: диспергируемость диоксида титана

Сопоставление методов ситового анализа
(50% и 70% TiO_2 /полимер)

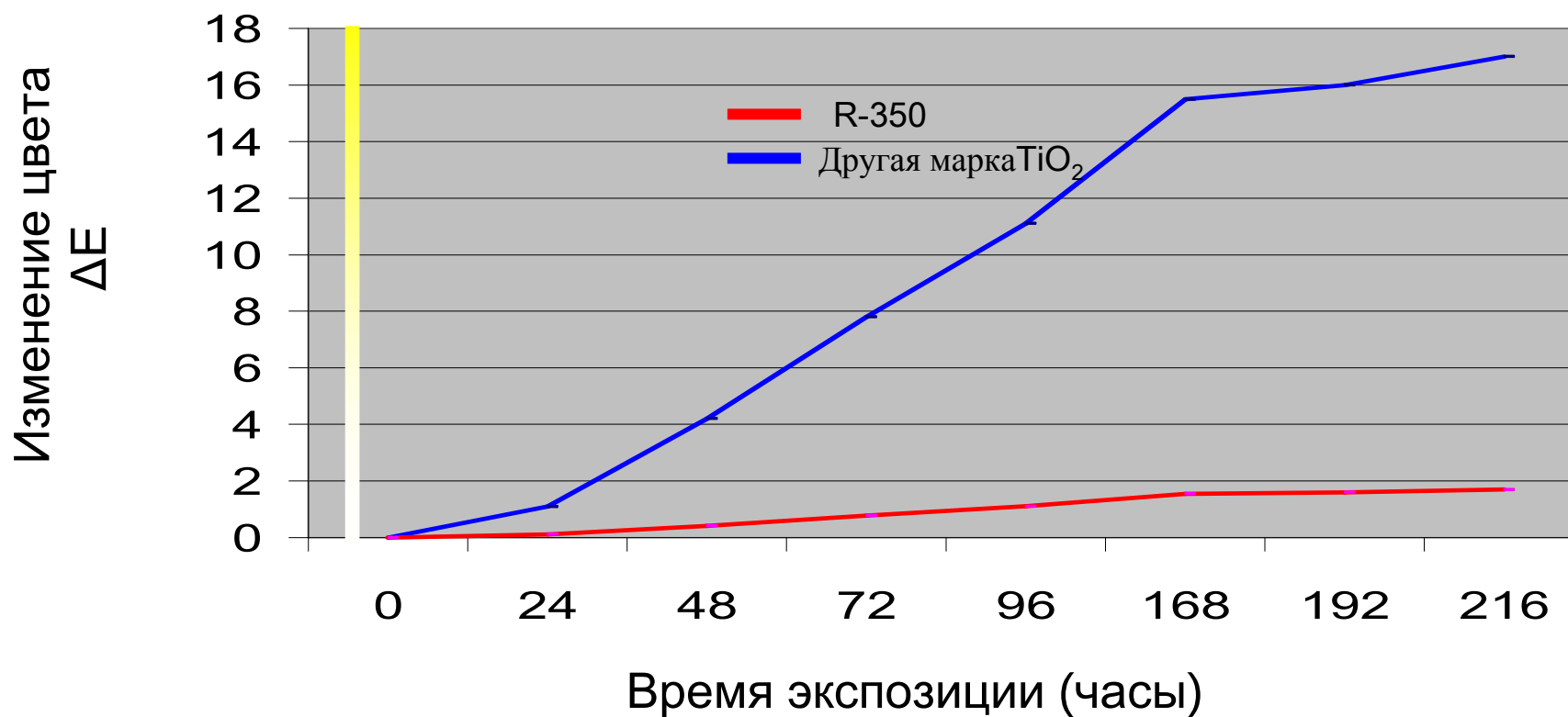


Полиолефиновые суперконцентраты: роль обработки оксидом кремния



Полиолефиновые суперконцентраты: роль обработки оксидом кремния

Сопоставление одной из конкурентных
марок для суперконцентратов TiO_2 с R-350



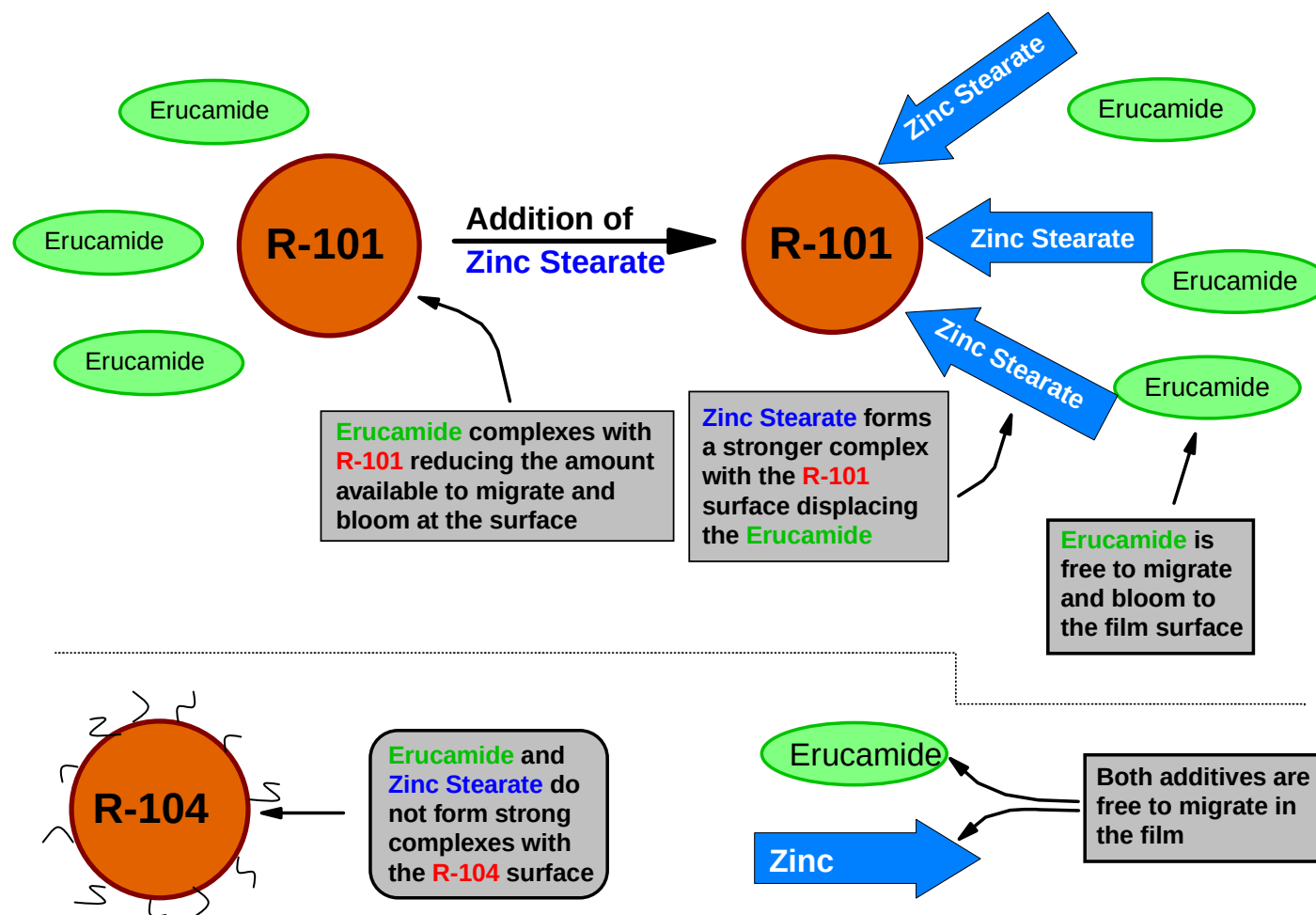
Марки диоксида титана DuPont™ Ti-Pure® для пластиков

Свойство Марка	Средний размер частиц (μ)	TiO ₂ , масс%, мин.	Оксид алюминия, масс%, макс.	Оксид кремния, масс%, макс.	Органическая обработка	Разбеливающая способность	Оттенок в виниле
R-101	0.25	97	1.7	0	Гидрофильная	110	0.005
R-103	0.22	96	3.2	0	Гидрофильная	110	0.035
R-104	0.22	97	1.7	0	Гидрофобная	110	0.030
R-350	0.22	95	1.7	3.0	Гидрофобная	110	0.030
R-102	0.23	96	3.2	0	Гидрофобная	109	0.035
R-105	0.26	92	3.2	3.5	Гидрофобная	105	-0.010
R-960	0.35	89	3.5	6.5	нет	90	-0.030



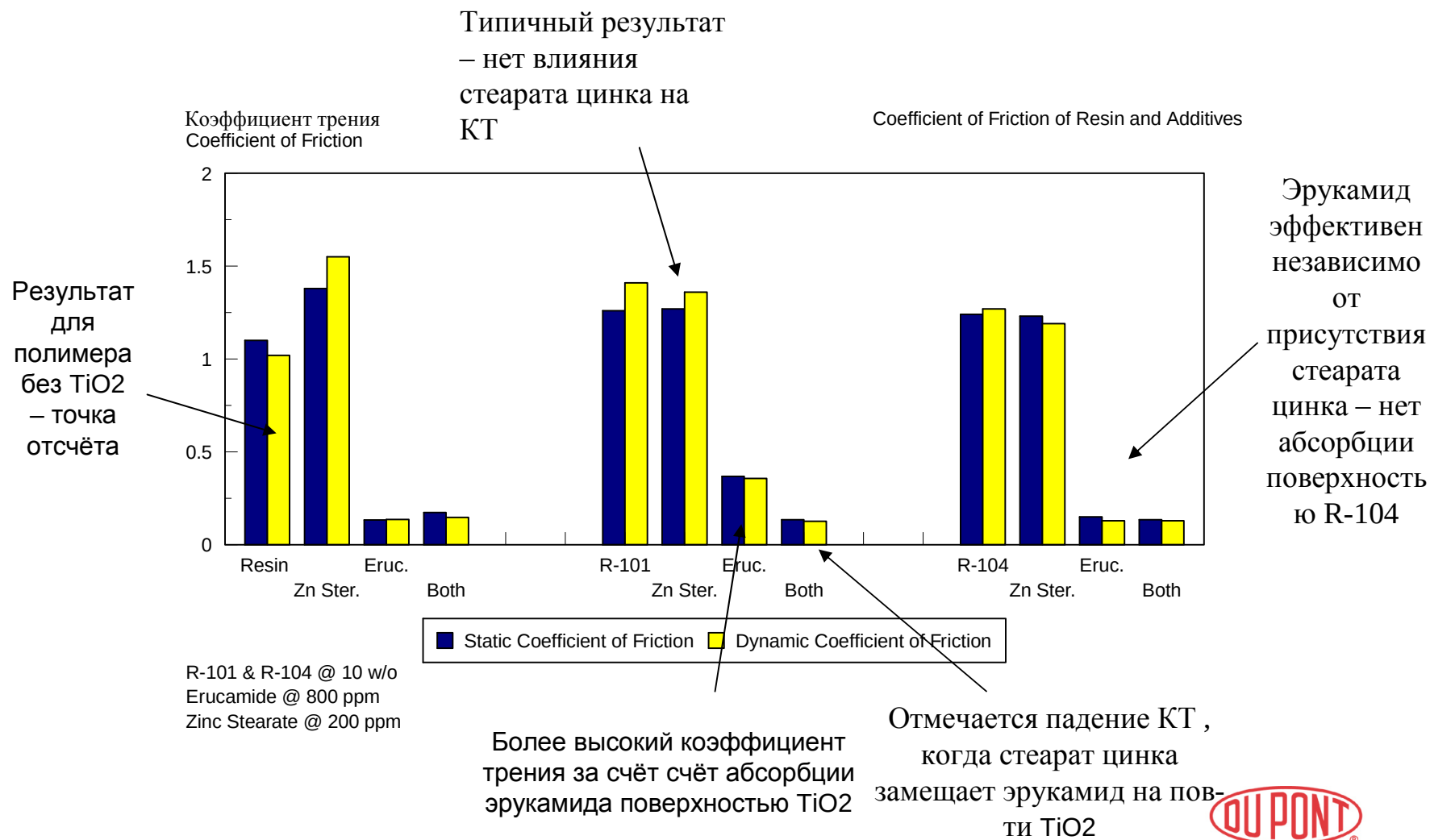
Взаимодействие TiO_2 с другими компонентами системы в ПО суперконцентраатах

Interactions of Slip Agents & Stearate With TiPure® **R-101** and **R-104**



Взаимодействие TiO_2 с другими компонентами системы в ПО суперконcentратах

Interactions With TiPure[®] TiO_2 and Additives





Взаимодействие TiO_2 с другими компонентами системы в ПО суперконцентрах

- Как следствие, мы рекомендуем не использовать никакие лубриканты (стеарат цинка) при применении R-104 или R-350
- Эти марки уже содержат «лубрикант» - специфическую органическую обработку, способствующую отличной совместимости пигмента и полимера, что приводит к снижению вязкости расплава при переработке
- Добавление дополнительного лубриканта может привести к слишком сильному снижению вязкости, когда сдвиговых усилий будет недостаточно для эффективного диспергирования пигмента, что негативно скажется на оптических свойствах конечного изделия

What makes a grade of TiO₂ the right one for an application?

- Для множества возможных областей применения в пластиках необходима различная поверхностная химия и размер частиц
- Правильно выбранная марка диоксида титана для Вашей продукции – залог высокого качества и максимально эффективного производства
- Обращайтесь к специалистам Дюпон Титановые Технологии для получения более детальных рекомендаций

