

В. З. Маслош, И. А. Островерхова, О. В. Маслош

Изучение микрокапсулирования двуокиси титана карбамидоформальдегидными олигомерами

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Вивчено можливість мікрокапсулювання діоксиду титану водорозчинним карбамидоформальдегидним олигомером. Встановлено, що в процесі мікрокапсулювання відбувається сорбція карбаміду на поверхні діоксиду титану з подальшим утворенням на його поверхні поліметиленкарбаміду, введення якого до 30% маси діоксиду титану не позначається на властивостях отриманого продукту.

Двуокись титана находит широкое применение для пигментирования лакокрасочных материалов. Мировой объем производства превышает 5 млн тонн в год [1]. Как правило, двуокись титана поступает на рынок в виде модифицированных продуктов. В литературе и промышленности уделяется большое внимание его модификации различными продуктами — диметилдихлоросилоном, соединениями алюминия, фосфатом и фталатом титана, окислами алюминия и кремния в процессе сжигания четыреххлористого титана, олеатом натрия, бутиловым спиртом, нормальными алифатическими спиртами и др. [2, 3]. Все эти исследования направлены на модификацию TiO_2 и в основном не влияют на его содержание в выпускной форме.

Практический интерес представляют исследования по модификации двуокиси титана, которые бы наряду с улучшением свойств пигмента позволили бы уменьшить его содержание в товарной форме.

В данном сообщении представлены результаты исследований по микрокапсулированию TiO_2 карбамидоформальдегидными олигомерами (КФО), которые являются многотоннажными продуктами и используются для изготовления лакокрасочных материалов.

Объектами исследования служили двуокись титана марки Р-02 производства ОАО «Сумы Химпром» и водорастворимые КФО. Микрокапсулирование проводили следующим образом. В колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 100 мл H_2O и 37%-й раствор формалина, добавлением щелочи устанавливали рН 8,0–9,0, загружали карбамид, затем нагревали до полного растворения последнего и выдерживали при температуре 90–95 °С в течение 30 мин. Массу охлаждали до 30–35 °С, загружали TiO_2 и выдерживали 20 ч. Коацервацию КФО осуществляли путем подкисления до рН 2,5–3,2 и выдерживали при этих условиях в течение 1 ч. Осадок фильтровали и промывали до нейтральной среды. Загрузки реагентов для микрокапсулирования TiO_2 приведены в табл. 1.

Для полученных образцов определяли основные пигментные показатели по ГОСТ 9808-84. Некоторые пигментные свойства микрокапсулированной TiO_2 , исходной TiO_2 и полиметиленкарбамида (ПМК), который образуется в условиях коацервации КФО, приведены в табл. 2.

Полученные экспериментальные данные показывают, что пигментные свойства модифицированных образцов практически не отличаются от исходной TiO_2 : маслосмолкость 21,0–25,5 против 20 г / 100 г у исходного; белизна 95,27–94,74 против 94,28% у исходного. Необходимо отметить, что низкие показатели пигментных свойств ПМК (укрывистость 244 г/м², маслосмолкость 122 г / 100 г, дисперсность 3–5 мкм) не оказывают существенного влияния на пигментные свойства микрокапсулированных образцов.

Известно, что в составе КФО преобладающими являются функциональные группы — метилольные и аминные. Нам представлялось интересным определить сорбционную способность TiO_2 по отношению к упомянутым группам. Для этого получали диметилкарбамид (ДМК) по стандартной методике. Качество его соответствовало литературным данным: температура плавления 215–216 °С, а массовое содержание метилольных групп 52%. Карбамид использовали по ГОСТ 2081–92 [4].

Сорбцию карбамида и ДМК проводили следующим образом: по 5 г двуокиси титана помещали в мерные колбы на 100 мл, куда вносили разные количества водного раствора карбамида (50 г карбамида или ДМК и 200 мл H_2O), хорошо перемешивали и оставляли сорбироваться в течение суток, после чего фильтровали, сушили при температуре 80 °С до постоянной массы, взвешивали, сжигали при 900 °С и еще раз взвешивали. Разницу масс до и после сжигания принимали за количество сорбированного карбамида или ДМК.

Экспериментальные данные, рассчитанные по известной методике [5], иллюстрируют рис. 1 и 2.

Исходя из полученных экспериментальных данных, максимальная сорбция карбамида составляет 12,58 ммоль/г TiO_2 , а ДМК — 0,126 ммоль/г, что свидетельствует о значительно большей сорбции аминогрупп, чем метилольных групп.

Известно, что для изготовления лакокрасочных материалов возможна частичная замена (до 30%) двуокиси титана ПМК без ухудшения свойств красок. Поэтому нами изучены пигментные свойства механической смеси TiO_2 и ПМК.

Таблица 1

Образец	Компонент	Количество реагентов, моль		
1	Двуокись титана	0,340	0,300	0,260
2	Карбамид	0,088	0,223	0,384
3	Формальдегид	0,088	0,223	0,384

Таблица 2

Образец	Показатель							
	диспергируемость, мкм	разбелывающая способность, у. е	укрывистость, г/м ²	маслосмолкость, 1 г / 100 г пигмента	белизна, у. е	Дисперсность, мкм		
						до 20%	до 30–60%	до 70–90%
TiO_2	15	2060	20	20,0	94,28	0,174–0,319	0,351–0,448	0,492–0,687
ПМК	3–5	—	244	122	94–98	основная масса 3–5		
1-й	19	1860	21	21,0	95,27	0,280–0,694	0,762–0,929	1,028–2,106
2-й	22	1580	24	24,0	95,05	0,436–0,954	1,054–1,355	1,525–2,301
3-й	29	1200	27	25,5	94,74	0,270–0,478	0,600–1,560	2,029–2,576

Примечание. Нумерация образцов соответствует нумерации в табл. 1.

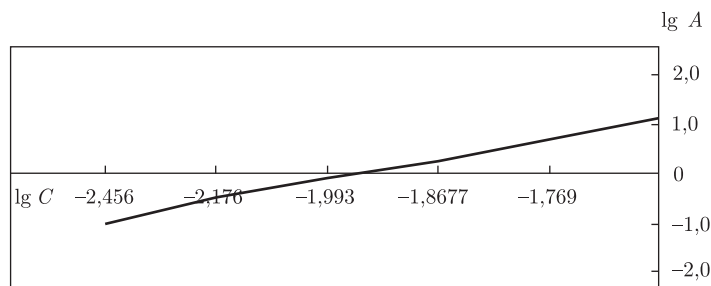


Рис. 1. Зависимость логарифма адсорбции карбамида от логарифма его концентрации

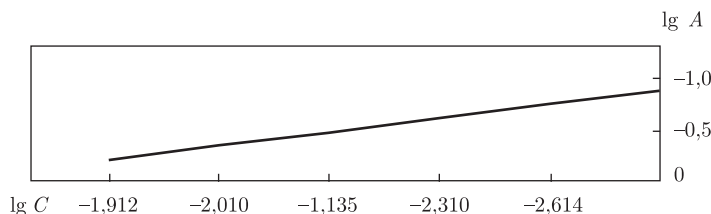


Рис. 2. Зависимость логарифма адсорбции ДМК от логарифма его концентрации

Механическую смесь готовили путем совместного размолта TiO_2 и ПМК. Вводимое количество ПМК в двуокись титана, массовая доля которого составила 1, 5 и 10% от массы пигмента. Экспериментальные данные по некоторым пигментным свойствам механической смеси TiO_2 и ПМК приведены в табл. 3.

Таблица 3

Образец	Показатель					
	разбеливающая способность, не менее у. е.	укрывистость, г/м^2	диспергируемость, мкм	маслоемкость, 1 г / 100 г пигмента	белизна, у. е.	желтизна, у. е.
TiO_2	2060	32,35	20	20,00	96,64	1,91
+1% ПМК	2020	32,45	72	20,34	96,62	1,88
+5% ПМК	1940	33,00	80	20,43	96,64	1,81
+10% ПМК	1840	33,60	86	20,78	96,58	1,82

Данные табл. 3 показывают, что при механическом смешении TiO_2 и ПМК происходит заметное ухудшение таких пигментных свойств двуокиси титана как диспергируемость и разбеливающая способность.

Полученные нами экспериментальные данные важны для качественного проведения микрокапсулирования двуокиси титана КФО. Известно, что КФО являются смесью олигомеров с разной молекулярной массой, вследствие чего при разбавлении в воде в 2–10 раз происходит их коагуляция. При этом в процессе коацервации КФО происходит отверждение частичек и образование включений, что, в свою очередь, значительно ухудшает свойства модифицированного пигмента аналогично механическому смешению КФО и ПМК.

1. *Адамс Р.* Мировой спрос на TiO_2 перешагнул отметку в 5 млн т, оставаясь в “основе цвета” // Укр. лакокрасочн. журн. – 2008. – № 9./10. – С. 28.
2. *Ермилов П. И.* Диспергирование пигментов. – Москва: Химия, 1971. – 300 с.

3. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. – Ленинград: Химия, 1974. – 98 с.
4. Керча Ю. Ю., Маслош О. В., Котова В. В. та ін. Структура та властивості модифікованих сечовиноформальдегідних олігомерів // Полімер. журн. – 2004. – № 3. – С. 21–25.
5. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. – Москва: Высш. шк., 1969. – 333 с.

*Институт химических технологий Восточноевропейского
национального университета им В. Даля, Рубежное*

Поступило в редакцию 26.10.2009

V. Z. Maslosh, I. A. Ostroverkhova, O. V. Maslosh

Study of the microcapsulation of titanium dioxide by ureaformaldehyde oligomers

Microcapsulation of titanium dioxide by water-dissolvable ureaformaldehyde oligomers has been studied. It is shown that, in the process of microcapsulation, the absorption of urea on the surface of titanium dioxide with a subsequent production of polymethyleneurea on its surface occurs. The introduction of polymethyleneurea up to 30% of the weight of titanium dioxide does not affect the properties of the product obtained.