

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. КРАСНОВСКИЙ и Т. Н. ГУРЕВИЧ

**СВЯЗЬ МЕЖДУ АТМОСФЕРОУСТОЙЧИВОСТЬЮ
ПИГМЕНТИРОВАННЫХ КРАСОЧНЫХ ПЛЕНОК И
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫМ ПИГМЕНТАМИ ОБРАЗОВАНИЕМ
ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 VII 1950)

В 1940 г. одним из нас совместно с В. С. Киселевым (1-3) была обнаружена способность двуокиси титана (анатаз) сенсибилизировать к ультрафиолетовой области спектра фотохимическое образование перекисных соединений в органических связующих красочных пленок (льняное масло). Исходя из этих наблюдений, малая атмосфераустойчивость верхнего слоя красочных покрытий, пигментированных двуокисью титана, так называемое „меление“, было объяснено фотоокислительным разрушением органического связующего вокруг частиц пигмента. Было также показано, что двуокись титана при адсорбции ионов хрома, кобальта и других металлов фотохимически дезактивируется, что сопровождается изменением ее технических свойств (3).

Наши опыты показали, что фотохимическое действие окиси цинка не проявляется в безводных органических средах, а становится явным лишь в водной среде, что может быть поставлено в связь с известной реакцией фотосенсибилизированного окисью цинка образования перекиси водорода из кислорода и воды (4); TiO_2 в подобных условиях не приводит к образованию измеримого количества H_2O_2 (2).

Присутствие в водном растворе ряда органических соединений — глицерина, глюкозы, органических кислот — значительно увеличивает количество образующейся под действием ZnO перекиси (4, 2). Возникающие в процессе образования и старения пленки водорастворимые органические соединения (в том числе глицерин) способствуют накоплению перекисей при действии ультрафиолетового излучения на ZnO и тем самым приводят к ускоренному окислению органического материала связующего.

Таким образом, технический недостаток наиболее распространенных титановых и цинковых белых пигментов, так называемое „меление“ покрытий, можно связать со способностью этих пигментов сенсибилизировать к ультрафиолетовой области спектра фотоокислительные процессы с промежуточным образованием перекисных соединений. TiO_2 и ZnO обладают длинноволновой границей поглощения, лежащей около 400 мк.

Ниже излагается опытный материал, показывающий связь между фотохимической активностью ZnO и TiO_2 и поведением пигментированных ими льняно-масляных пленок в условиях ускоренных испытаний атмосфераустойчивости.

Фотохимическая активность титановых пигментов определялась в системе моделирующей красочную пленку супензии пигмента

в растворе связующего (льняного масла). Окисление ненасыщенных жирных кислот масла происходит, в соответствии с теорией А. Н. Баха, путем первичного образования перекисных соединений.

Исследовалось образование перекисей и ход общего поглощения кислорода в гетерогенной системе пигмент — раствор льняного масла или линолевой кислоты в темноте и при освещении. Для определения перекисей применялся колориметрический микрометод, основанный на измерении интенсивности окраски, возникающей при взаимодействии Fe^{++} с CNS^- в спиртовом растворе; Fe^{+++} образуется при окислении Fe^{++} перекисным соединением (5).

Состав раствора для определения перекисей: в 100 мл сухого метанола растворяют избыток железо-аммиачных квасцов (Fe^{+++}) до насыщения, добавляют 0,5 г роданистого аммония и 0,5 мл 25% серной кислоты. Перед использованием раствора, обладающего светло-розовой окраской, снимали калибрационную кривую по метаноло-кому раствору железо-аммиачных квасцов (Fe^{+++}) известной концентрации, с помощью колориметра или фотометра (через зеленый светофильтр), против водного раствора хлористого кобальта, примененного в качестве постоянного стандарта в связи с неустойчивостью раствора реактива при хранении.

Для определения к 6 мл спиртового раствора реактива добавляли 0,2 мл 10% толуолового или спиртового раствора ненасыщенного соединения, содержащего перекиси. Окраска сравнивалась в колориметре с окраской стандартного раствора; количество перекиси находили с помощью калибрационной кривой. Этот метод дает более высокие результаты по сравнению с обычными модификациями иодометрического метода.

Общее поглощение кислорода при реакции определяли манометрическим методом Варбурга, распространенным в практике биохимических исследований, по убыли парциального давления кислорода над реагирующей системой.

Реакционный сосуд прибора помещали в темноте, либо на расстоянии 5 см от лампы накаливания 150 вт, расположенной в ванне термостата. В сосуд вводили 100 мг порошка пигмента и смачивали 3 мл толуола (или спирта); в боковое плечо сосуда вводили 0,75 мл раствора ненасыщенного соединения (в толуоле или этаноле). После термостатирования посредством наклонения прибора раствор масла приливали к пигменту.

С помощью водяного манометра прибора измеряли падение парциального давления кислорода над реагирующей системой во времени. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени была линейной во всех случаях, реакция следовала нулевому порядку. Опыты велись при температуре 40° в течение 2 часов.

В области излучения лампы накаливания (коротковолновая граница около 350 м μ) поглощают свет пигменты и связующее — льняное масло и линолевая кислота. Измерялась скорость фотохимического окисления ненасыщенного соединения без пигмента (K_1), скорость катализической реакции в темноте с пигментом (K_2), скорость общей световой реакции (K_3). При отсутствии фотосенсибилизирующего действия в общем случае $K_3 < K_1 + K_2$, так как экранирующее действие порошка пигмента приводит к уменьшению слагаемого K_1 в суммарной реакции.

При $K_3 < K_1 + K_2$ фотосенсибилизирующее действие пигмента $\Phi = K_3 / (K_1 + K_2)$ нужно считать явным.

Количество кислорода, связанного в форме перекиси, обычно составляло 40—60% от общего количества поглощенного кислорода.

Для ускоренных испытаний атмосфераустойчивости пигменты затирали с льняной олифой и наносили 2 слоя на железные пластинки.

Таблица 1

Титановые пигменты (K выражено в мм^3 поглощенного кислорода в минуту)

Пигмент	K_1	K_2	K_3	Φ	Время наступления „меления“ верхнего слоя покрытия в часах
Двуокись титана (анатаз)	1,66	0,31	5,0	2,5	48
Двуокись титана (рутил)	1,66	0,0	1,15	0,7	216
Двуокись титана (анатаз), обработанная ионами Cr^{+++}	1,66	4,62	2,18	1,2	144
Титанат свинца	0,67	0,22	0,43	0,5	264

Высохшие пленки испытывали в приборе для ускоренных испытаний (везерометр) при освещении угольной дугой 2000 вт*.

Опыты показывают, что двуокись титана со структурой анатаза обладает наиболее высоким сенсибилизирующим действием при образовании перекисных соединений в связующем и его окислении; соответственно, „меление“ анатаза в покрасках наступает весьма быстро, через 48 час. испытаний. Двуокись титана, обладающая структурой рутила, менее активна фотохимически и более устойчива в отношении „меления“; титанаты свинца, цинка и магния фотохимически неактивны и практически не „мелят“. Вообщее фотохимическая и катализическая активность зависит не только от природы, но и от величины удельной поверхности пигмента. Более правильно сравнивать свойства этих пигментов, относя их к единице удельной поверхности порошка. Грубо определение этой величины с помощью примененного нами измерения количества десорбируемого газа при смачивании⁽⁶⁾ показало, что испытанные образцы рутила и титанатов вообще обладают меньшей удельной поверхностью, чем молярная двуокись титана, имеющая структуру анатаза. Так например, удельная поверхность образцов со структурой анатаза составляла около $8-9 \text{ м}^2/\text{г}$, рутила $5-6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для испытания фотохимической активности ZnO вышеописанный способ мало пригоден, вследствие сравнительно малой активности ZnO в неводных средах.

По сравнению с прямым определением количества образованной в водной суспензии перекиси водорода более удобно измерение сенсибилизированного ZnO деструктивного окисления красителей. Мы измеряли выцветание метиленового голубого в водной суспензии ZnO .

На 20 мл раствора красителя с концентрацией $1,10 \text{ г}/\text{м}^2$ брали 0,2 г ZnO . Стеклянные пробирки с суспензией закрепляли радиально на вращающемся диске (60 об/мин) на расстоянии 30 см от ртутно-кварцевой лампы ПРК-2. После 15 мин. облучения суспензии отфотографировались и раствор красителя фотометрировался через красный светофильтр.

Контрольный опыт в темноте показывает величину адсорбции красителя. В табл. 2 показан процент оставшегося после взаимодействия с ZnO красителя (выцветания раствора красителя без ZnO в условиях 10—15-минутного освещения не наблюдается). Испытание атмосфероустойчивости покрасок с окисью цинка производилось так же, как и в случае титановых пигментов.

Приведем результаты наблюдений о связи между флуоресценцией и фотохимической активностью пигментов. При возбуждении группой ртутных линий при 365 м μ двуокись титана обладает весьма слабым темнокоричневым свечением. Муфельная окись цинка обладает яркой

* Испытания производились под руководством С. В. Якубовича.

желтой флуоресценцией, ослабляющейся при термической обработке. Окись цинка, полученная прокаливанием карбонатов, обладает темно-коричневой флуоресценцией.

Среди испытанных образцов обычно наименее фотохимически активные обладали наименее яркой флуоресценцией. Неясно, однако, в какой мере нарушения кристаллической решетки окиси цинка, определяющие флуоресценцию, определяют также ее фотосенсибилизирующее действие.

Таблица 2
Окись цинка

Пигмент	Адсорбция красителя в %	Выцветание красителя в %	Время наступления "меления" верхнего слоя в часах
Цинковые белила муфельные	4	80	48
Окись цинка, получ. прокаливанием углекислого цинка из муфельных цинковых белил	1	2	>240
Окись цинка, получ. прокаливанием хим. чистого $ZnCO_3$	6	13	>240
Цинковые белила образец 1	4	78	48
" " " 2	5	38	96
" " " 3	7	17	192

Полученные данные показывают связь между фотохимической активностью окиси цинка и двуокиси титана и атмосфераустойчивостью пигментированных ими покрытий. Эта зависимость определяется фотосенсибилизированными пигментами образованием перекисных соединений, приводящих к ускоренному разрушению (фотоокислению) связующего вокруг частиц пигмента верхнего слоя покрытия, следствием чего является так называемое "меление" (1, 2).

Поступило
6 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Красновский и В. С. Киселев, Журн. пром. орг. химии, **7**, 604 (1940). ² А. А. Красновский, Диссертация, Моск. хим. технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1940. ³ А. А. Красновский и В. С. Киселев, Журн. хим. пром., **18**, № 6, 20 (1941). ⁴ Е. Вааг и С. Neuweiler, Helv. chim. Acta, **10**, 901 (1927). ⁵ А. А. Красновский, ЖОХ, **10**, 1094 (1940). ⁶ А. А. Красновский и Т. Н. Гуревич, Колл. журн., **11**, 172 (1949).