

Keeping the surface clean through a doped nano-titanium oxide sol-gel

Mantenere pulita la superficie con sol-gel a base di nanoparticelle di ossido di titanio

Arno Schut - Axcentive

Axcentive is an innovative player in the fast-growing smart materials' market and supplier of Exocoat 151A, which is a doped nano-titanium oxide sol with a strong photocatalytic performance. The nano titanium oxide sol is activated by visible light and creates a superhydrophilic surface which provides self-cleaning functionality to substrates to which it is applied. The photocatalytic effect results in effective free-radical formation which breaks down organic matter such as dirt and soil. Airborne particles such as volatile organic and nitrous oxide compounds (VOCs, NOx) are also eradicated by the product. The product has a very low activation energy to perform and will show its performance already under visible light. The Exocoat 151A should be used as a topcoat.

APPLICATION

There are 3 preferred application methods for these sols:
- Application by spray - Application by brush or roller - Application by dip coating (10-50cm/min)

From an efficiency point of view for OEM; brush, roller and spray are the preferred methods for application. Spray

Axcentive è un innovativo player nel mercato in rapida crescita dei materiali intelligenti e fornitore del prodotto Exocoat 151A, un sol-gel costituito da nanoparticelle di ossido di titanio trattate, ed è dotato di una prestazione fotocatalitica significativa.

L'ossido di titanio nella forma nanometrica viene attivato dalla luce visibile e crea una superficie iperidrofila che fornisce la funzionalità autopulente ai substrati in cui viene applicato. L'effetto fotocatalitico dà una formazione esente da radicali che divide la materia organica come impurità e contaminanti.

Le particelle aeree come i composti organici volatili e di protossido di azoto (VOC e NOx) sono anch'essi rimossi da Exocoat 151A. Questo prodotto richiede una ridotta quantità di energie per essere efficace e fornisce la propria prestazione già alla luce visibile. L'Exocoat 151A dovrebbe essere utilizzato come rivestimento per finiture.

APPLICAZIONE

Esistono tre metodi di applicazione preferiti per i sols:

- Applicazione per spruzzatura - Applicazione con pennello o rullo - Applicazione mediante immersione (10-50 cm/min).

Se si considera il criterio dell'efficacia per OEM, il pennello, il rullo e la spruzzatura sono le tecniche preferite per l'applicazione. La spruzzatura dovrebbe essere eseguita a pressione relativamente bassa (0,5 – 3,0 bar) ad una distanza di 30-40 cm. Si predilige l'applicazione in linea retta come indicato nella Figura 1.

L'obiettivo dovrebbe essere quello di creare una superficie invisibile e rivestita in modo regolare, tracciando un percorso a zigzag regolare da un angolo superiore a quello opposto

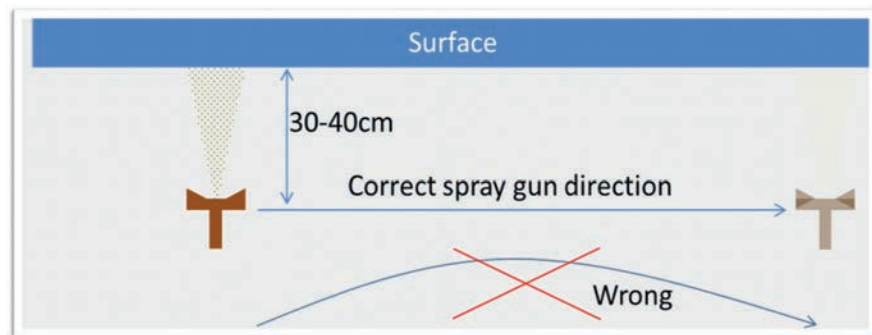


Fig. 1 Correct spray gun direction to spread the coating
La corretta direzione della pistola a spruzzo per distribuire il coating sulle superfici



Fig. 2 Contact angle / Angolo di contatto

should be done at relatively low pressure (0.5 to + 3.0 bars) at a distance of 30 to 40 cm. Preferably apply in a straight line like shown in Figure 1. The objective would be to create an invisible and evenly coated surface shown, by systematically zigzagging from one upper corner to the opposite lower as shown in the right picture. This process should be repeated 4 to 8 times preferably in contra direction.

Brush and roller application may be possible yet may result in light interference (birefringence and other) on glossy or metallic surfaces, hence is only advised on porous substrate like concrete walls, high PVC paints and plasters.

The surface area covered with Exocoat 151A lies between 30 and 80m²/l largely dependent on the overspray (in case of spray) and/or absorption of the substrate being coated.

ACTIVATION

Initiation of the effects can be determined by measurement of the coating contact angle. The contact angle (CA) is the angle a water droplet makes with the surface when it is lying on the surface as shown in Figure 2. A normal contact angle of water on a coated surface (example acrylic based coating) would be regarded as around 70° whereas a superhydrophilic surface is regarded as having a contact angle below 10°. The mobilization of the self-cleaning effect of a nano-titanium oxide surface can be measured by the decrease of contact angle before and after activation by light. In the Table 1, the start of

in basso come indicato. Questo processo deve essere ripetuto da 4 a 8 volte, possibilmente nella direzione contraria. E' anche possibile l'applicazione a rullo e a pennello, ma potrebbe determinare qualche interferenza della luce (rifrangente o altro) sulle superfici brillanti o metallizzate, quindi è consigliata su substrati porosi come i muri di calcestruzzo, pitture ad alto PVC oppure intonaci. L'area superficiale rivestita con Exocoat 151A è pari a 30/80m²/l dipende grandemente dall'overspray (in caso di tecnica per spruzzatura) e/o dal grado di assorbimento del substrato da rivestire.

ATTIVAZIONE

L'attivazione dell'effetto prodotto può essere determinato misurando l'angolo di contatto del rivestimento. Questo (CA) è l'angolo descritto da una goccia d'acqua con la superficie quando vi si trova sopra, come indicato nella Figura 2.

Un ordinario angolo di contatto dell'acqua su una superficie rivestita (ad esempio un rivestimento a base di acriliche) dovrebbe essere pari a circa 70°, mentre una superficie iperidrofila dovrebbe avere un angolo di contatto inferiore ai 10°.

L'attivazione dell'effetto autopulente di una superficie di ossido di nanotitanio può essere misurata con il decremento dell'angolo di contatto prima e dopo l'attivazione con la

luce. Nella Tabella 1 l'avvio della iperidrofilia viene misurata mediante CA. La superficie di riferimento iniziale è l'acciaio GI con CA di 70°.

Il pezzo è stato rivestito con Exocoat 151A e il campione è stato attivato con raggi ultravioletti di 2mW/cm² per 48 ore.

L'attivazione rende la superficie iperidrofila con CA pari a 0.

Un metodo più pratico per seguire gli effetti sulla superficie, è la sua risposta ad una sostanza in polve-

Sample Campione	CA (°)
GI Steel reference Riferimento all'acciaio GL	70
GI Steel coated with Exocoat 151A Acciaio GL rivestito con Exocoat 151A	57
GI Steel coated with Exocoat 151A activated*) Acciaio GI rivestito con Exocoat 151 A attivato*)	0

Tab. 1 *) UV light of 2 mW/cm² for 48 hrs. For comparison, sunlight (global average) releases about 50 mW/cm². So, a coated sample would need about 2 hrs in the sun to fully activate

*) Luce UV di 2 mW/cm² per 48 ore. A titolo di confronto, la luce del sole (media globale) rilascia circa 50 mW/cm². Quindi, un campione rivestito richiederebbe circa 2 ore di irraggiamento della luce solare per attivarsi completamente

the superhydrophilicity is measured by the CA. Initial reference surface is GI steel with a CA of 70°. This piece was coated with the product and the sample was activated with UV light of 2 mW/cm² for 48hrs. Activation makes the surface superhydrophilic with a CA of 0. A more practical method to follow the effects on the surface, is its response to a powdered substance that would cause fouling. An Exocoat 151A coated and activated surface will be less statically charged and as a result will attract less dirt, moreover due to its obtained superhydrophilicity it will be easy to clean down with a water hose.

SELF-CLEANING EFFECT OF OIL

ISO-Norm EN27448 describes the degradation of oleic acid with the use of photocatalytic coatings. This international standard determines the self-cleaning performance of non-porous surfaces by a measurement of the contact angle under activation with UV light.

The test consists of a pre-treatment step of a test piece by irradiating it with UV (2 mW/cm²) for at least 24h, needed to activate the surface and remove any organic substances, which may be present. In a next step, a thin layer of oleic acid is applied to the Exocoat 151A photocatalyst-coated surface by dip coating in a 0.5% solution of oleic acid in n-heptane. After withdrawal at a speed of 60 cm/min, surfaces are dried at 70°C for 15 minutes.

Contact angles of samples coated with oleic acid are measured before the start of light-activation and noted as initial contact angles. By exposing the samples to UV light (1 mW/cm², the product layer ought to degrade the organic layer of oleic acid causing contact angles to drop as we would move to a surface only containing nano-titanium oxide. In the graph the water contact angle was followed at regular intervals which caused a clear drop in the case of the plate coated with Exocoat 151A and remained the same with the non-coated reference plate (blank).

The graph in Figure 3 clearly shows the effect of the product (red line) as coating. Initially the CA was 102° due to the hydrophobicity of oleic acid coated over GI steel. The CA decreases rapidly, within 20hrs, to 0° from the initial value of the Exocoat 151A coated GI steel

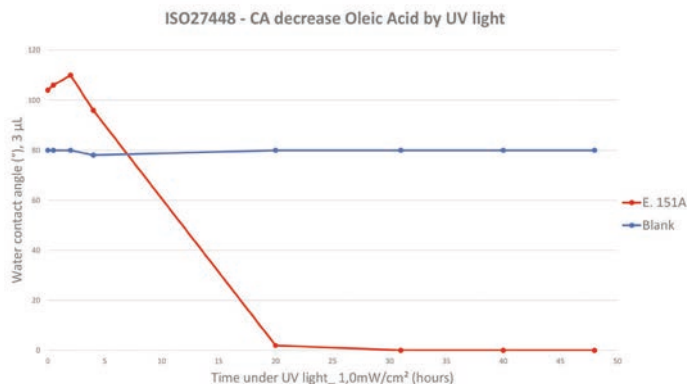


Fig. 3 CA decrease Oleic Acid by UV light

Riduzione del CA dell'acido oleico della luce UV

re che causerebbe una forma di degradazione.

Una superficie rivestita e attivata con Exocoat 151A presenterà minori cariche statiche e di conseguenza assorbirà meno agenti contaminanti, inoltre, avendo acquisito proprietà iperidrofili, sarà facile da pulire anche con un inaffiatore.

EFFETTO AUTOPULENTE DELL'OLIO

La normativa ISO EN27448

descrive la degradazione dell'acido oleico con l'uso dei rivestimenti fotocatalitici. Questa normativa internazionale determina la prestazione autopulente delle superfici non porose mediante misura dell'angolo di contatto con l'attivazione dei raggi UV.

Il test consiste in una fase di pretrattamento di un pezzo da test irradiandolo con UV (2 mW/cm²) per almeno 24 ore, tempo richiesto per attivare la superficie e rimuovere qualsiasi sostanza organica che fosse presente.

Nella fase successiva, sulla superficie rivestita con il fotocatalizzatore Exocoat 151A viene applicato uno strato di basso spessore di acido linoleico mediante immersione in una soluzione allo 0,5% di acido oleico in n-eptano. Dopo l'estrazione ad una velocità di 60 cm/min, le superfici vengono essiccate a 70° per 15 minuti.

Gli angoli di contatto dei campioni rivestiti con acido oleico vengono misurati prima della fase iniziale di attivazione della luce e annotati come angoli di contatto iniziali. Esponendo i campioni alla luce UV (1 mW/cm²), lo strato Exocoat 151A potrebbe degradare lo strato organico di acido oleico riducendo gli angoli di contatto fino a trovarsi su una superficie contenente soltanto ossido di nanotitanio.

Nel grafico in Figura 3 l'angolo di contatto dell'acqua è stato monitorato a intervalli regolari, registrando una chiara riduzione nel caso di una lastra rivestita con Exocoat 151A e una situazione inalterata nella lastra campione non rivestita (vuota).

Il grafico mostra chiaramente l'effetto esercitato dal prodotto (linea rossa) come rivestimento. Inizialmente, il CA era 102° per l'elevata idrofobia dell'acido oleico sull'acciaio GI.

L'angolo di contatto decresce rapidamente entro 20 ore fino a 0° dal valore iniziale della superficie d'acciaio GI

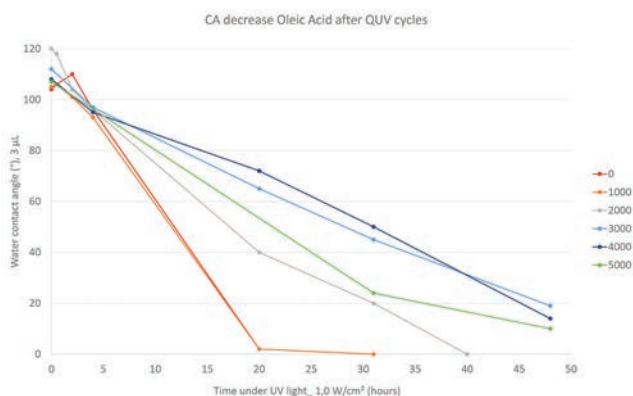
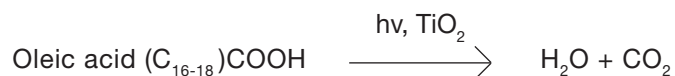


Fig. 4 CA decrease Oleic Acid after QUV cycles

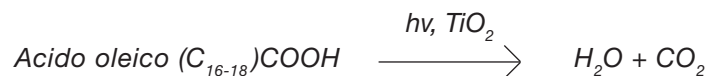
Riduzione del CA dell'acido oleico dopo cicli QUV

surface. This decrease in CA can only be explained by the complete degradation of oleic acid to its components H_2O and CO_2 which are consequently released from the substrate. The reaction scheme would be:



rivestita con Exocoat 151A. Questa diminuzione del CA può essere spiegata soltanto dalla totale degradazione dell'acido oleico nei suoi componenti H_2O e CO_2 che vengono di conseguenza rilasciati dal substrato.

Lo schema della reazione sarebbe il seguente:



Come sostanza organica, l'acido oleico è simile alle impurità e ai materiali organici lubrificanti. Per contro, il campione in bianco privo di Exocoat 151A non presenta segni di degradazione dell'acido oleico, come si osserva dall'angolo di contatto.

DURABILITÀ

Il test di invecchiamento accelerato QUV riproduce il danneggiamento causato dalla luce solare, dalla pioggia e dalla rugiada che ha luogo nel corso di mesi o anni, all'esterno a indicazione della durabilità di un prodotto in condizioni di utilizzo reali.

Being an organic substance, oleic acid is similar to soil and dirt such as greasy organic matter.

In contrast the blank sample with no Exocoat 151A does not show any degradation of oleic acid as seen from a consistent CA.

DURABILITY

The QUV accelerated weathering test reproduces the damage caused by sunlight, rain and dew that occurs over months or years outdoors and attest the durability of a product under real conditions. In such test coated plates are subjected to very humid conditions and alternately are radiated with strong UV light.

It is generally regarded as a harsh test for a coating and indicates if a coating can sustain outdoor circumstances for longer period. Also, the longer the coating in the UV cabinet the harsher the test.

In the experiment Exocoat 151A coated plates were subjected to a maximum of 5000hrs of QUV-A. In Figure 4 the result of ISO-27448 test is shown after various QUV cycles.

The graph shows that after 0 and 1000hrs of QUV-A there is virtually no difference in photocatalytic breakdown of oleic acid, which was completely eliminated after 20hrs. After 2000, 3000, 4000 and 5000hrs the effect is reduced yet still very much present, especially compared to the blank from the former test show in Figure 3, that showed no oleic acid breakdown at all. The sample subjected to 5000hrs of QUV showed complete oleic acid eradication after 40hrs light induction. A general rule is that a QUV cycle of 5000hrs corresponds to 7-9 years outdoor exposure in moderate European climates, which is between 4-5 GJ/m²/annum global irradiation ⁽¹⁾. Although the time to breakdown oleic acid was longer after the 5000hrs QUV cycle the effect remained clearly visible, so that we can state the nano-titanium oxide coating is very stable under harsh weather conditions.

CONCLUSION

Exocoat 151A is a nano-titanium capable of cleaning surfaces in 3 distinct ways. First, it renders the surface anti-static so that powders do not adhere well and thus leaves the surface less soiled. Second, its superhydrophilicity promotes water sheeting that cleans the coated surface whenever it is exposed to water. Third, the photocatalytic process triggered by light eliminates and fully degrades organic material as for example oleic acid in 24hrs.

REFERECE

1 Ulrich Schulz, Accelerated Testing, pg 72, Vincentz.

In questo test, le lastre rivestite sono soggette a condizioni di umidità elevata e, a fasi alterne, vengono irraggiate con intensa luce UV.

Esso viene considerato generalmente un test molto severo per un rivestimento e dimostra se un rivestimento può resistere alle condizioni esterne per un lungo periodo di tempo. Inoltre, quanto più a lungo il rivestimento viene tenuto nella cabina UV del test, tanto maggiore è la severità del test.

Nell'esperimento le lastre rivestite con Exocoat 151A sono state sottoposte all'irraggiamento QUV-A per una durata massima di 5000 ore.

Nel grafico sono rappresentati i dati del test ISO-27448 dopo diversi cicli QUV.

In Figura 4 mostra che dopo 0-1000 ore di irraggiamento QUV-A non si riscontrano virtualmente differenze del collasso fotocatalitico dell'acido oleico, completamente eliminato dopo 20 ore.

Trascorse 2000, 3000, 4000 e 5000 ore, l'effetto si è ridotto, ma è ancora presente, specialmente se lo si confronta con il campione in bianco del grafico precedente, che mostra l'assenza totale di degradazione dell'acido oleico (Fig. 3). Il campione sottoposto all'irraggiamento QUV per 5000 ore ha presentato la totale rimozione dell'acido oleico dopo un'induzione della luce per 40 ore. Una regola generale è che un ciclo QUV di 5000 ore corrisponde ad una esposizione di 7-9 anni in ambiente esterno in un clima europeo mite, vale a dire per un valore di irraggiamento che si aggira fra i 4-5 GJ/m² annuali ⁽¹⁾.

Sebbene il tempo impiegato per degradare l'acido oleico si sia rivelato superiore a seguito del ciclo di irraggiamento QUV di 5000 ore, l'effetto è rimasto chiaramente visibile, tale per cui è legittimo affermare che il rivestimento di ossido nanotitanio Exocoat 151A è molto stabile in condizioni climatiche molto severe.

CONCLUSIONI

Exocoat 151A è un nanotitanio in grado di ripulire le superfici in 3 modi diversi.

Nel primo, rende le superfici antistatiche in modo che le polveri non aderiscano bene lasciando quindi la superficie priva di impurità; nel secondo, la sua iperidrofilia favorisce la formazione di un velo di acqua che ripulisce la superficie rivestita tutte le volte che essa è esposta all'acqua.

Nella terza modalità, il processo fotocatalitico provocato dalla luce elimina e disintegra il materiale organico come l'acido oleico in 24 ore.