

Тур Э.А., Голуб Н.М., Басов С.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОКСИДА ТИТАНА НА БЕЛИЗНУ ЭМАЛЕЙ ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ РАЗМЕТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Важнейшим экологичным неорганическим пигментом, используемым в лакокрасочной промышленности, является диоксид титана (TiO_2). Он химически инертен, нерастворим в воде, хорошо совмещается с различными типами плёнкообразователей, стоек к действию сероводорода, оксида серы (IV), органических и большинства неорганических кислот. Высокое значение показателя преломления диоксида титана в сочетании с отсутствием поглощения в видимой части спектра при длинах волн 380–700 нм определяют возможность его использования в качестве белого пигмента. Диоксид титана широко используется в рецептурах красок различного назначения, придавая им высокую белизну, яркость и укрывистость. Он является полиморфным соединением и кристаллизуется в тетрагональной и ромбической сингониях.

В природе диоксид титана встречается в трёх модификациях: рутил, рутил и анатаз. Техническое значение имеют только рутил и анатаз, относящиеся к тетрагональной сингонии, но имеющие разные кристаллические решетки и различающиеся по некоторым физическим свойствам. Термодинамически наиболее стабильна рутильная форма [1].

Анатазная модификация диоксида титана используется в тех случаях, когда необходима более низкая твердость, например, в текстильной промышленности в качестве матирующего агента синтетических волокон, при производстве бумаги, при производстве пластических масс, в случае, когда не требуется высокая атмосферостойкость.

В лакокрасочной промышленности предпочтение отдаётся рутильной модификации диоксида титана по причине большей светостойкости, атмосферостойкости и стабильности покрытий на его основе по сравнению с анатазными пигментами. Химические, фотохимические и физические характеристики в основном определяются размером частиц и химическим составом его поверхности. Большинство выпускаемых различными производителями марок диоксида титана имеют поверхностную обработку неорганическими (оксиды алюминия, циркония, кремния) или органическими соединениями. Это даёт улучшение таких важнейших характеристик, как диспергируемость в воде и органических средах, укрывающая способность,

сопротивление тепловой и фотоокислительной деструкции. Диоксид титана относится к веществам IV класса опасности (малоопасные вещества). Это даёт возможность снизить экологическую нагрузку на окружающую среду как при производстве, так и при нанесении разметочных эмалей на дорожное полотно.

Диоксид титана производят по двум технологическим схемам: сульфатным и хлоридным способами. Хлоридный способ позволяет лучше контролировать кривую распределения частиц и кристаллическое строение, но целевой продукт данного способа производства имеет более высокую себестоимость. Диоксид титана, полученный хлоридным способом, обладает более высокой укрывистостью и разбеливающей способностью, чем сульфатным. Область применения диоксида титана очень широка, поэтому в различных отраслях промышленности используются его разнообразные марки, производимые как хлоридным, так и сульфатным способами [2].

При производстве эмалей для горизонтальной разметки автомобильных дорог традиционно использовались сульфатные марки диоксида титана, а иногда даже анатазная модификация. Разметка занимает особое место среди технических средств организации дорожного движения. Основным отличием является продолжительность ее нахождения в поле зрения водителей транспортных средств. Эта особенность разметки позволяет с высокой эффективностью применять её не только для регулирования транспортных потоков, но и для организации движения пешеходов. В 2009 году в Республике Беларусь был введен в действие СТБ 1520-2008 «Материалы для горизонтальной разметки автомобильных дорог», ужесточивший требования к белизне разметочных материалов [3]. Согласно данному техническому нормативно-правовому акту (ТНПА), белизна (коэффициент диффузного отражения) для эмалей должна быть не менее 87%, а для термопластиков и пластиков холодного нанесения – не менее 80%.

Авторами были исследованы различные марки диоксида титана с целью определения возможности их использования в качестве пигментов для производства белых эмалей для горизонтальной разметки автомобильных дорог. Влажность используемых пигментов составила не более 0,5%, маслоёмкость находилась в пределах 13-

Таблица 1. Технические характеристики TiO_2 различных марок

№	Способ получения, модификация	Содержание TiO_2 , %	Поверхностная обработка (химические соединения)	Белизна, %	Индекс желтизны L, %
1	Сульфатный, рутил	93	Al	97,0	1,7
2	Сульфатный, рутил	92	Al, Si, Zr	97,7	1,2
3	Хлоридный, рутил	94	Al	97,6	0,5
4	Хлоридный, рутил	93	Al, Zr	97,7	0,7
5	Сульфатный, рутил	94	Al, Zr	97,2	0,95
6	Хлоридный, рутил	93,7	Al, Si	97,5	0,9
7	Сульфатный, анатаз + рутил	94	Al, Si	96,2	1,9
8	Сульфатный, анатаз + рутил	83	Al, Si	95,6	1,9
9	Сульфатный, рутил	92	Al, Si	96,8	1,7
10	Сульфатный, рутил	95	Al, Si	97,2	1,5
11	Сульфатный, рутил	94	Al, Zr	97,3	1,7
12	Хлоридный, рутил	94	Al, Zr	97,6	0,9

Басов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

18 г/100 г, плотность – около 4,2 г/см³.

Технические характеристики различных марок диоксида титана (TiO₂) приведены в таблице 1.

Согласно данным производителей, содержание оксида алюминия в различных марках диоксида титана (поверхностная обработка) составляло не более 4,25 масс. %, содержание оксида кремния - не более 0,08 масс. %, содержание соединений циркония - не более 0,04 масс. %.

На основе диоксида титана вышеперечисленных марок на лабораторном диссольвере были изготовлены разметочные эмали с использованием в качестве плёнкообразующего сополимера метилметакрилата и *n*-бутилакрилата, полученного методом суспензионной сополимеризации. Известно, что акриловые сополимеры являются одними из современных плёнкообразователей для лакокрасочных материалов (ЛКМ) [4]. Они образуют долговечные атмосферостойкие покрытия. Эти свойства оказались наиболее ценными для промышленных покрытий: фасадных и интерьерных красок, ЛКМ для антикоррозионной защиты металлических поверхностей, эмалей для горизонтальной разметки автомобильных дорог [5]. Среднемассовая молекулярная масса сополимера, использованного для изготовления эмалей, составила около 60 000, средняя температура стеклования (64±1)°С.

Технические характеристики акрилового сополимера приведены в таблице 2.

Таблица 2. Технические характеристики акрилового сополимера

Наименование показателя	Величина показателя
Физическое состояние	твердое
Цвет и внешний вид	Прозрачные мелкие гранулы («бисер»)
Запах	Без запаха
Содержание основного вещества, %, не менее	99
Средняя температура стеклования, °С	64±1
Кислотное число, мг КОН/г	около 6
Массовая доля свободного метилметакрилата, %, не более	0,1
Массовая доля свободного <i>n</i> -бутилметакрилата, %, не более	0,1
Влажность, %, не более	0,7
Растворимость в воде	Не растворим
Растворители	Ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры
Поведение при нагреве	Термически разлагается при температуре выше + 250°С

В качестве наполнителя при изготовлении разметочных эмалей использовали экологичный минеральный наполнитель – микрораморный порошок (карбонат кальция). В качестве диспергатора применяли пищевой соевый лецитин, в качестве пластификатора – хлорпарафин. Усреднённая рецептура разметочной эмали приведена в таблице 3.

Таблица 3. Усреднённая рецептура разметочной эмали

№	Наименование компонента	Содержание, масс. %
1	Сополимер акриловый	12,0
2	Толуол нефтяной	20,0
3	Этиловый эфир уксусной кислоты	4,0
3	Диспергатор (соевый лецитин)	0,5
4	Пластификатор (хлорпарафин с содержанием хлора 50-53 %)	2,5
5	Диоксид титана	12,0
6	Микрораморный наполнитель со средним размером частиц 5 мкм	46,0
7	Комплекс функциональных добавок	3,0

Эмали были нанесены аппликатором на стеклянные образцы-подложки и высушены при температуре (20±2)°С в течение 24 часов.

Толщина сухого слоя составила около 90 мкм. Белизну лакокрасочных покрытий, полученных с использованием различных марок диоксида титана, определяли при помощи колориметра-спектрофотометра стандартным методом [6]. За результат принимали среднее значение из пяти измерений. Результаты определения белизны разметочных эмалей приведены в таблице 4.

В результате проведенных исследований определено, что сульфатные марки диоксида титана рутильной модификации, независимо от способа поверхностной обработки, не позволяют получить лакокрасочное покрытие требуемой белизны (не менее 87 % для эмалей). Данные значения белизны эмалей находятся в пределах 82,6–86,7 %. Некоторые сульфатные марки диоксида титана, представляющие собой смесь рутильной и анатазной модификаций, имеют более низкие показатели белизны (76,3–82,1 %), чем чистый рутил.

Нормативному показателю соответствуют эмали (белизна 87 и 88 %), изготовленные с использованием диоксида титана рутильной формы, полученного хлоридным способом с поверхностной обработкой соединениями алюминия и циркония.

Таким образом, только хлоридные марки диоксида титана с показателем белизны 97,6–97,7 % и индексом желтизны 0,5–0,7 % могут быть использованы для производства разметочных эмалей, соответствующих требованиям ТНПА Республики Беларусь.

Таблица 4. Белизна разметочных эмалей

№	Способ получения, модификация / поверхностная обработка диоксида титана, использованного в рецептуре эмали	Белизна эмали, %
1	Сульфатный, рутил / Al	84,9
2	Сульфатный, рутил / Al, Si, Zr	85,5
3	Хлоридный, рутил / Al	88,0
4	Хлоридный, рутил / Al, Zr	87,0
5	Сульфатный, рутил / Al, Zr	86,7
6	Хлоридный, рутил / Al, Si	86,9
7	Сульфатный, анатаз + рутил / Al, Si	82,1
8	Сульфатный, анатаз + рутил / Al, Si	76,3
9	Сульфатный, рутил / Al, Si	83,0
10	Сульфатный, рутил / Al, Si	83,6
11	Сульфатный, рутил / Al, Zr	82,6
12	Хлоридный, рутил / Al, Zr	87,0

Для разметочной эмали с лучшим показателем белизны были определены остальные технические показатели согласно стандартным методикам [3, 6]. Для определения водопоглощения эмаль наносили на стеклянные подложки аппликатором. Толщина сухого слоя составила 370-380 мкм. Полученные ЛКП сушили 24 ч при температуре (20±2)°С, погружали в дистиллированную воду и выдерживали в термостате 24 ч при (20±2)°С. После извлечения из воды стеклянные пластинки с покрытиями осушали фильтровальной бумагой и взвешивали с точностью до 0,001 г. Водопоглощение *W* (%) рассчитывали по формуле (1):

$$W = (m_2 - m_1) \cdot 100 / (m_1 - m_0), \quad (1)$$

где m_0 – масса чистой пластинки, г;

m_1 – масса пластинки с покрытием до испытания, г;

m_2 – масса пластинки с покрытием после испытания, г.

За результат принимали среднее арифметическое трёх параллельных измерений, округлённых до 0,1 г. Допускаемое расхождение между измерениями не превышало 10 % относительно среднего результата.

Адгезию определяли методом отслаивания [3]. Сущность метода заключается в отслаивании армированной стеклотканью краски от подложки и измерении необходимого для этого усилия. Перед определением адгезии измеряли толщину сформированной пленки краски микрометром не менее чем на трех участках испытываемого образца. Расхождение в толщине пленки не превышало 20 мкм. Величину адгезии (*A*) в Н/см вычисляли по формуле (2):

$$A = \frac{P}{L}, \quad (2)$$

где *P* – среднее значение усилия отслаивания, Н;

L = 2 – ширина стеклоткани, см.

Значение адгезии вычисляли с точностью до 0,01 как среднее арифметическое не менее чем трех определений (образцов), расхождение между которыми не превышало 10 %.

Результаты проведенных исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5. Технические показатели разметочной эмали

Наименование показателя	Величина показателя
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при $t=20^{\circ}\text{C}$, с	100
Массовая доля нелетучих веществ, масс. %	77
Время высыхания до степени 2, мин	6
Время высыхания до степени 3, мин	8
Коэффициент диффузного отражения (белизна), %	88,0
Укрывистость высушенной пленки, $\text{г}/\text{м}^2$	165
Эластичность пленки при изгибе через 48 часов, \varnothing стержня, мм	12
Твердость пленки эмали по прибору ТМЛ, маятник А (по Кёнигу) через 48 часов, усл. ед.	0,25
Адгезия, Н/см, не менее:	
- к асфальтобетону	6,9
- к цементобетону	9,8
Водопоглощение плёнки (на стекле) при толщине сухого слоя 370-380 мкм через 24 часа, %	0,27-0,3

Важнейшими лабораторными показателями эмали, определяющими прогнозируемую долговечность ЛКП, полученного на её основе, являются твёрдость, эластичность, адгезия и водопоглощение. Исследованное ЛКП обладает разумным балансом «твёрдость – эластичность», высокой адгезией к асфальтобетону и цементобетону. Низкое водопоглощение данного ЛКП свидетельствует о его высокой сплошности, низкой пористости и даёт возможность предположить, что при натуральных испытаниях такой разметочный материал будет обладать высокой долговечностью.

Заключение. Белизна разметочных ЛКП является важным нормируемым показателем. В результате проведенных исследований определено, что сульфатные марки диоксида титана рутильной модификации, независимо от способа поверхностной обработки, не позволяют получить лакокрасочное покрытие требуемой белизны. Нормативному показателю соответствуют эмали с показателем белизны, равным 87 и 88%, изготовленные с использованием диоксида титана рутильной формы, полученного хлоридным способом с поверхностной обработкой соединениями алюминия и циркония.

Отличительной особенностью разметочного ЛКП, полученного на основе эмали с белизной 88%, является низкое водопоглощение в сочетании с высокими физико-механическими показателями. Следовательно, предварительные лабораторные испытания сырья, применяемого для производства эмалей, являются важнейшим этапом разработки рецептур современных лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Скороходова, О.Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О.Н. Скороходова, Е.Е. Казакова. – М.: Пэйнт-Медиа, 2005. – 168 с.
2. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке / Пер. с англ. под ред. Л.Н. Машляковского. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.
3. Материалы для горизонтальной разметки автомобильных дорог. Технические условия. СТБ 1520-2008. – Минск: Госстандарт, 2008. – 20 с.
4. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э.Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
5. Зотова, Н.С. Применение акриловых смол при производстве лакокрасочных материалов / Н.С. Зотова // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – №9. – С. 20–21.
6. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

Материал поступил в редакцию 05.02.15

TUR E.A., GOLUB N.M., BASOV S.V. Research of influence of technical characteristics of dioxide of the titan on the whiteness of enamels for the horizontal marking of highways

The major eco-friendly inorganic pigment used in paint and varnish industry is dioxide of the titan. Authors investigated various brands of dioxide of the titan (chloride and sulphatic) for the purpose of definition of possibility of their use as pigments for production of white enamels for a horizontal marking of highways. On the basis of various brands of dioxide of the titan on a laboratory dissolver paint for road marking with use as film-forming copolymer of methylmethacrylate and n-butylakrilate were made. As a result of the conducted researches it is defined that sulphatic brands of dioxide of the titan of rutilny version, irrespective of a mode of a surface treatment, don't allow to receive a paint and varnish covering of the demanded whiteness. To a standard indicator there correspond the enamels made with use of dioxide of the titan of a rutilny form received by a chloride mode with a surface treatment joints of aluminum and zirconium.

Distinctive feature of the paint for road marking covering received on the basis of enamel with a whiteness of 88% is low water absorption and high physicomechanical rates. Thus, only chloride brands of dioxide of the titan with an indicator of a whiteness of 97,6-97,7% and an index of yellowness of 0,5-0,7% can be used for production the paint for road marking of the enamels conforming to requirements of standard documentation of Republic of Belarus. Preliminary laboratory researches of the raw materials applied to production of enamels are the most important development stage of compoundings of modern paints and varnishes.

УДК 628.316

Белов С.Г., Наумчик Г.О.

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОАО «СВИТАНАК» С ЦЕЛЬЮ ИХ ДОВЕДЕНИЯ ДО НОРМАТИВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Введение. Основными загрязняющими веществами сточных вод текстильных предприятий являются красители, текстильно-вспомогательные вещества, остатки волокон тканей, ПАВы, загрязнения переходящие в воду из обрабатываемых текстильных материалов, неорганические и органические кислоты, соли, основания. Значительную часть данных загрязнителей характеризуют такие

интегральные показатели, как ХПК и интенсивность окраски.

Для ОАО «Свитанак» показатель ХПК сточных вод, допустимый к сбросу, установлен на уровне 750 мг О₂/л, поскольку водоотведение осуществляется в городскую водоотводящую сеть. При исследовании проб сточной воды, полученных с ОАО «Свитанак» 5.03.2015 года, авторами в лабораторных условиях было установлено, что

Белов Сергей Григорьевич, к.т.н., доцент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Наумчик Григорий Остапович, ассистент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.