

А.Н.Дюрягина, Н.С.Максимов, К.А.Островной

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: maximov_94@gmail.com)

Использование метода вероятностно-детерминированного планирования при оптимизации состава лакокрасочных композиций

В статье с применением метода вероятностно-детерминированного планирования построены обобщенные математические модели процесса диспергирования неорганического пигмента диоксида титана в пентафталевых и алкидно-уретановых лакокрасочных композициях. На основе решения математической модели определены оптимальные составы лакокрасочных компонентов.

Ключевые слова: вероятностно-детерминированное планирование, математическая модель, диспергирование пигмента, диоксид титана, лакокрасочные композиции, аппроксимация, частные зависимости, обобщенное уравнение.

Диспергирование пигментов и наполнителей в вязких средах — одна из основных стадий лакокрасочного производства, так как определяет конечные свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ) и их покрытий. Это очень энергоемкая стадия. Поэтому усовершенствованию технологии диспергирования уделяется большое внимание.

Разрушение агрегатов твердофазных частиц (на микроуровне), при совмещении пигмента с пленкообразователем, можно интенсифицировать добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ). Их применение основано на эффекте Ребиндера, заключающемся в адсорбционном понижении прочности при воздействии ПАВ. Дело в том, что часто прочность реальных тел понижена в результате дефектности структуры — наличии микротрещин, дислокаций, местных внутренних напряжений и т.д. Согласно известному уравнению Гриффитса, реальная прочность твердого тела пропорциональна величине поверхностной энергии и обратно пропорциональна длине трещины [1].

Развитие микрощелей под действием внешних деформирующих сил может протекать значительно легче при адсорбции молекулы ПАВ (на частицах, на стенках микротрещин) из среды, в которой ведется диспергирование. Адсорбционный слой ПАВ понижает поверхностное натяжение — уменьшает работу образования новой поверхности, экранирует межатомные силы сцепления твердого тела и стремится расширить микротрещину, тем самым способствуя диспергированию, развитию микротрещин.

Отсюда сущность эффекта Ребиндера заключается в облегчении деформации и разрушении вследствие снижения поверхностной энергии (натяжения) [2, 3]. Для адсорбционного понижения прочности характерно сочетание действия среды и внешних механических напряжений (при производстве ЛКМ в бисерных мельницах). При этом действии ПАВ очень избирательно и определяется, как известно, множеством факторов: природой пигмента и пленкообразователя, соотношением между твердой и жидкой фазами, концентрацией пленкообразователя, структурой и молекулярно-массовым составом самого вводимого аддитива. В этой связи для оптимизации состава ЛКМ необходимо знать, как повлияет совокупность всех указанных факторов на процессы диспергирования, что предполагает построение обобщенной математической модели исследуемых систем [4].

Нами, на основе использования принципов вероятностно-детерминированного моделирования, предпринята попытка вывода многофакторной модели процесса диспергирования пигмента — диоксида титана (ГОСТ 9808-84, Марка R-02) в лакокрасочных системах на основе пентафталевого (лак ПФ-060) и алкидно-уретанового (ТУ 2311-023-45822449-2002) пленкообразующих, углеводородного растворителя уайт-спирита (ГОСТ 3134-78), поверхностно-активного вещества ПЭПА (смесь низкомолекулярных аминов ТУ 2413-357-00203447-99) [5].

При проведении опытов использовали видоизмененную план-матрицу четырехфакторного эксперимента на четырех уровнях. В качестве основных факторов, влияющих на показатели дезагрегации пигмента, определили количественное содержание в суспензиях диоксида титана (C_{TiO_2} , %: $1 \div 12$), расход поверхностно-активного вещества ($C_{ПАВ}$, %: $0 \div 8$ в пересчете на общую массу диоксида титана), содержание пентафталевой смолы или уралкидного лака в суспензии ($C_{ПО}$, %: $0 \div 50$), время механического перемешивания (τ , мин: $10 \div 60$).

За функцию отклика принимали общее количество частиц твердой фазы (N), приходящихся на фиксированную площадь подложки ($S = 0,085 \text{ мм}^2$). Значения N в исследуемых образцах определяли при заданной кратности увеличения ($\times 700$) с использованием компьютерно-оптической системы контроля [6].

Анализ и обсуждение результатов

Активный эксперимент проводили согласно матрице, данные представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Данные активного эксперимента

Уровень	$C_{ПAB}$, %	$C_{ПО}$, %	C_{TiO_2} , %	τ , мин	N , шт	
					ПФ	УР
1	0	0	1	10	1502	1502
2	0	10	5	20	2860	5714
3	0	30	10	30	5784	5441,667
4	0	50	12	60	2193	3978,333
5	2	0	5	30	2177	1016,333
6	2	10	10	60	2344	5391
7	2	30	12	10	3941	8712,667
8	2	50	1	20	953	5384
9	4	0	10	10	1242	1274,333
10	4	10	12	20	2086	6332
11	4	30	1	30	3155	7245
12	4	50	5	60	4787	3921
13	8	0	12	30	1725	3280,667
14	8	10	1	60	1109	3921
15	8	30	5	10	2780	7400,333
16	8	50	10	20	3110	8459,333

После реализации активного эксперимента осуществляли выборки экспериментального массива для каждой функции отклика по каждому уровню каждого фактора в рамках двумерной матрицы:

$$Y = \begin{vmatrix} yx_{11}, & yx_{12}, & \dots, & yx_{1z} \\ yx_{21}, & yx_{22}, & \dots, & yx_{2z} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ yx_{m1}, & yx_{v2}, & \dots, & ym_{1z} \end{vmatrix}, \tag{1}$$

где m — число уровней; z — число функциональных выражений для каждого уровня.

Частные зависимости $N=f(C_i)$ по каждому отдельному фактору представлены на рисунке 1. Из анализа частных зависимостей следует закономерное увеличение числа частиц по мере увеличения общей концентрации твердофазных компонентов в лакокрасочной системе (рис. 1а); одновременно положительный вклад концентрации ПЭПА в изменение N (количества частиц) согласуется с его дезагрегирующим эффектом, ранее установленным в отношении других пигментов [4]. Увеличение степени дезагрегации пигмента по мере увеличения концентрации пленкообразователя указывает на положительную (поверхностно-активную) роль функциональных групп (гидрокси-, карбокси-) в составе пентафталевого и уралкидной смолы (рис. 1б).

После аппроксимации частных зависимостей с использованием стандартных программ «Advanced Grapher» и «Microsoft Excel», а также визуального аналитического метода получены однопараметрические уравнения, характеризующие влияние на функцию отклика каждого фактора в отдельности (уравнения 2–9).

Система на основе пентафталевого лака:

$$N = \frac{1400 \cdot e^{0.2 \cdot C_{ПAB}}}{4,7 + (3,5 - C_{ПAB})^2} + 2100; \tag{2}$$

$$N = 1700 \cdot C_{ПО}^{0,21}; \tag{3}$$

$$N = 1765 \cdot C_{TiO_2}^{0,27}; \tag{4}$$

$$N = 2375 \cdot \tau^{0,04}. \tag{5}$$

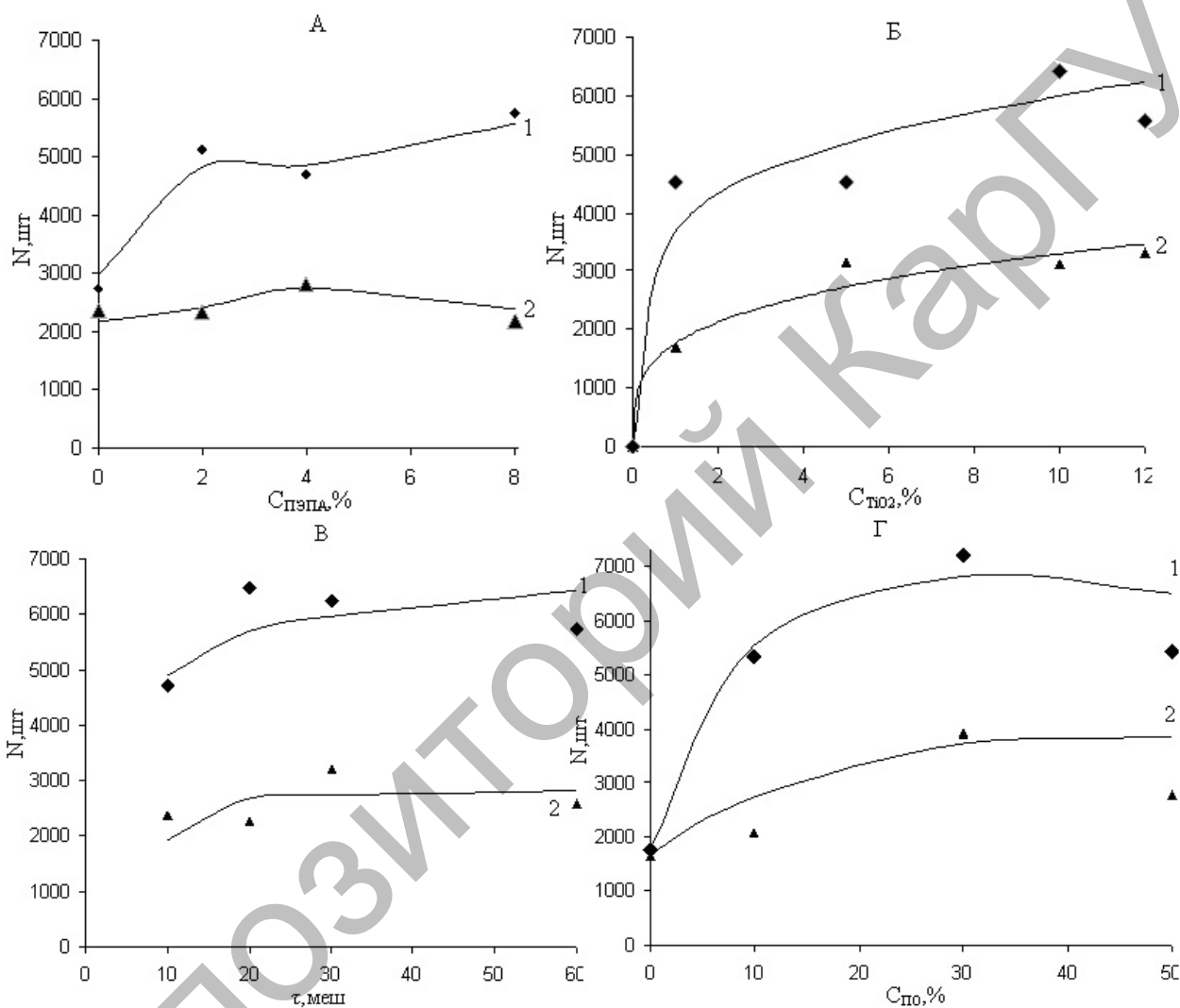
Система на основе алкидно-уретанового лака:

$$N = \frac{3000 \cdot e^{0.5 \cdot C_{\text{ПАВ}}}}{15 + (22 - C_{\text{ПАВ}})^2} + 4800; \quad (6)$$

$$N = 4400 \cdot C_{\text{ПО}}^{0.1}; \quad (7)$$

$$N = 3700 \cdot C_{\text{TiO}_2}^{0.21}; \quad (8)$$

$$N = 4100 \cdot \tau^{0.11}. \quad (9)$$



1 — в присутствии уралкида; 2 — в присутствии лака ПФ-060

Рисунок 1. Частные зависимости функции отклика по каждому фактору

Для построения обобщенной модели использовали многофакторное уравнение нелинейной множественной корреляции, которое в неявной форме имеет вид

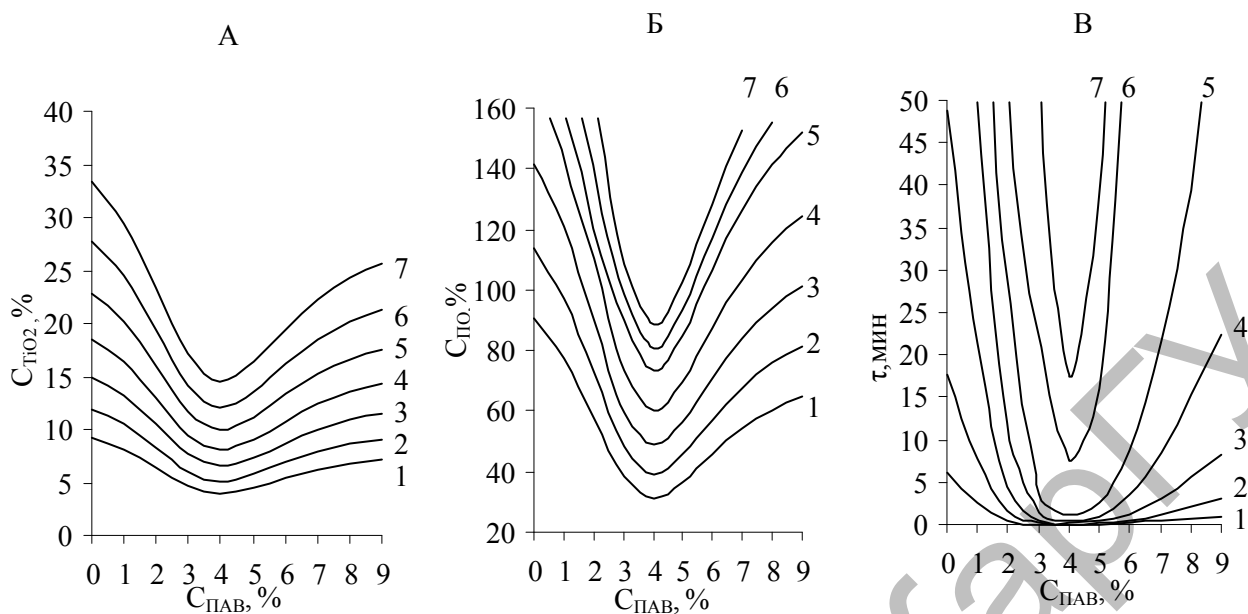
$$Y_{OB} = \frac{f(x_1) \cdot f(x_2) \cdot \dots \cdot f(x_n)}{g^{n-1}}, \quad (10)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — факторы; n — количество факторов; g_{cp} — генеральное среднее.

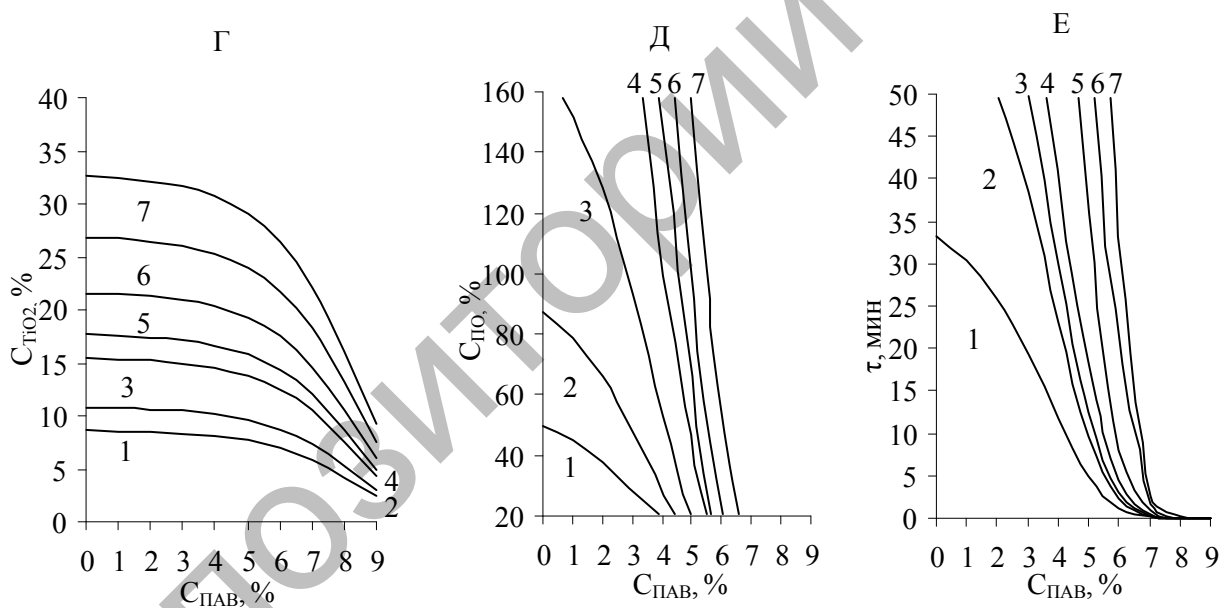
Значения g_{cp} рассчитывали по формуле

$$g_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^M Y_{ij}}{M},$$

где Y_{ij} — совокупность экспериментальных данных в матрице; M — число строк в матрице.



А, Б, В — системы с пентафтальевым лаком, количество частиц:
 1 — 2400; 2 — 2900; 3 — 3100; 4 — 3400; 5 — 3900; 6 — 4100; 7 — 4400



Г, Д, Е — система с уралкидноуретановым лаком, количество частиц:
 1 — 6400; 2 — 6900; 3 — 7100; 4 — 7400; 5 — 7900; 6 — 8100; 7 — 8400

Рисунок 2. Номограммы

Адекватность полученной модели (для 95-го уровня значимости) оценивали на базе коэффициентов корреляции (R) и значимости (t_R), которые рассчитывали по уравнениям

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-2) \cdot \sum (y_{э} - y_T)^2}{(n-1) \cdot \sum (y_{э} - y_T)^2}}; \tag{11}$$

$$t_R = R \sqrt{\frac{(n-2)}{1-R^2}}. \tag{12}$$

После подстановки аппроксимированных выражений (2–9) в уравнение (10) получили обобщенное уравнение, учитывающее совместный вклад всех факторов.

Расчеты показали удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений функции отклика: $R = 0,86$, $t_R > 2$.

На основе решения обобщенного уравнения определили оптимальные расходы поверхностно-активного вещества, растворителя и пигмента в суспензиях ЛКМ, обеспечивающих требуемую степень дезагрегации диоксида титана. Совместный вклад двух факторов на N (общее количество частиц) отражают номограммы (рис. 2), полученные по обобщенным уравнениям. Номограммы, построенные по данным уравнениям, позволяют находить составы лакокрасочных композиций при заданном количестве частиц.

С учетом представленных на рисунке 2 номограмм определили оптимальные составы систем:

Система с уралкидноуретановым лаком: $C_{\text{TiO}_2} = 15\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 3\%$, $C_{\text{ПФ}} = 82\%$ (в растворе), $\tau = 60$ мин — $N = 7100$.

Система с пентафталевым лаком: $C_{\text{TiO}_2} = 20\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 3\%$, $C_{\text{ур}} = 77\%$ (в растворе), $\tau = 50$ мин — $N = 3900$.

По результатам балансовых опытов, выполненных с лакокрасочными композициями двух указанных составов, установлена удовлетворительная сходимость в прогнозируемых и практических значениях N ; среднеквадратичное отклонение для двух рассмотренных примеров не превышает 1,2 %.

С учетом проведенных исследований можно заключить:

1. В отсутствие ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 0\%$) общее число частиц пигмента в системе с алкидно-уретановым пленкообразующим ($N = 3000$) превалирует над тем же показателем дезагрегации в системе с пентафталевым лаком ($N = 2150$).

2. При одних и тех же расходах ПЭПА ($C_{\text{ПАВ}} = 2\%$) и содержании диоксида титана ($C_{\text{TiO}_2} = 6\%$) наибольшее числовое значение ΔN (изменение N относительно систем без ПАВ) наблюдается в системе с алкидно-уретановым пленкообразующим и составляет 2000 шт.

Таким образом, использование математического моделирования при оптимизации составов лакокрасочных материалов позволяет учесть влияние совокупности всех факторов на процессы диспергирования и подобрать рецептуру ЛКМ, обеспечивающую технологическое качество материалов и формируемых ими покрытий.

Список литературы

- 1 Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — 2-е изд. — М.: Высш. шк., 1992. — 414 с.
- 2 Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества. — М.: Знание, 1961. — 231 с.
- 3 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1976. — 176 с.
- 4 Дюрягина А.Н., Болатбаев К.Н., Демьяненко А.В. Изучение адсорбции поверхностно-активных веществ на пигментах в лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2002. — № 10. — С. 36–38.
- 5 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — М.: Наука, 1981. — 115 с.
- 6 Чернюк В.В., Демьяненко А.В., Мутанов Г.М., Болатбаев К.Б., Жданов А.С. Усовершенствование вероятностно-детерминированного метода к изучению кинетики гетерогенных процессов // Вестн. УГТУ–УПИ. — 2000. — № 1(9). — С. 238–243.

А.Н.Дюрягина, Н.С.Максимов, К.А.Островной

Лакпен боялған композиция құрамын оңтайландыру кезінде болжау-детерминирленген жоспарлау әдісін қолдану

Мақалада болжам-детерминирленген жоспарлауды қолдану арқылы пентафтальді және алкидті-уретанды лак бояу композицияларында бейорганикалық пигмент титан диоксидінің диспергирлену үрдісінің математикалық үлгісі құрастырылған. Математикалық үлгіні шешу негізінде лак-бояу құрамалардың оңтайлы жұмысы анықталған.

A.N.Dyuryagina, N.S.Maksimov, K.A.Ostrovnoy

Using the method of probable-determined planning at optimisation of a compound of lacquered dye-stuff compositions

With application probabilistic deterministic planning the generalized mathematical models of process of dispersing of an inorganic pigment the titan's dioxide in pentaphtol and the alkid-uretan paint and varnish compositions are constructed. On the basis of the solution of mathematical model optimum expenses of paint and varnish components are established.

References

- 1 Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina Ye.A. *Colloid Chemistry*, 2-nd ed., Moscow: Vysshaya shkola, 1992, 414 p.
- 2 Rebinder P.A. *Surface-active substances*, Moscow: Znaniye, 1961, 231 p.
- 3 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Application of surfactants in the paint industry*, Moscow: Khimiya, 1976, 176 p.
- 4 Dyuryagina A.N., Bolatbaev K.N., Demyanenko A.V. *Coating materials and their application*, 2002, 10, p. 36–38.
- 5 Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic planning of the experiment*, Moscow: Nauka, 1981, 115 p.
- 6 Chernyuk V.V., Demyanenko A.V., Mutanov G.M., Bolatbaev K.B., Zhdanov A.S. *Bull. of the Ural State Technical University — UPI*, 2000, 1(9), p. 238–243.