

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ИМ. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (52)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2015

УДК 661.1:541.18

*А. Н. ДЮРЯГИНА, Н. С. МАКСИМОВ, К. А. ОСТРОВНОЙ**Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Казахстан*

РАЗРАБОТКА МНОГОФАКТОРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДЕЗАГРЕГАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Аннотация. На основе метода вероятностно-детерминированного планирования построены обобщенные математические модели процессов диспергирования диоксида титана в присутствии трех разновидностей поверхностно-активных веществ дезагрегирующего действия. В результате решения обобщенного уравнения определены оптимальные расходы поверхностно-активных аддитивов, растворителя и пигмента в пентафталевых и алкидно-уретановых лакокрасочных композициях, которые обеспечивают требуемую степень дезагрегации твердофазных частиц.

Ключевые слова: диспергирование пигмента и наполнителей, дезагрегация, вероятностно-детерминированное планирование, математическая модель, аппроксимация, частные зависимости, обобщенное уравнение, лакокрасочные материалы.

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 – наличие 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. Адсорбция ПАВ приводит к появлению положительного расклинивающего давления, развитию микротрещин и разрушению тела под действием необходимых нагрузок.

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 действие 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 влияет 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-спирит (ГОСТ 3134-78), поверхностно-активных веществ АС (аминопроизводное с числом атомов углерода в цепи 6-8. ТУ 655-РК 056006434-002-2000), ТЕЛАЗ (продукт конденсации кислот растительных масел с диаминами ТУ 2433-061-27991970-04) и ПЭПА (смесь низкомолекулярных аминов ТУ 2413-357-00203447-99) [5].

При проведении опытов использовали видоизмененную план-матрицу четырехфакторного эксперимента на четырех уровнях. Масса суспензии была фиксирована (30 г), в качестве основных факторов, влияющих на показатели дезагрегации пигмента, определили: количественные содержания 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 пентафталевого или уралкидного пленкообразующего в суспензии ($C_{ПО}$, % - $0 \div 50$), время механического перемешивания (τ , мин - $10 \div 60$). фиксированную массу суспензии получали добавлением растворителя.

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 четырехфакторного эксперимента на четырех уровнях, числовые значения уровней для каждого фактора представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Числовые значения уровней для каждого фактора

Уровень	Значение фактора			
	С _{ПАВ} , %	С _{ПО} , %	С _{ГЮ2} , %	τ, мин
1	0	0	1	10
2	2	10	5	20
3	4	30	10	30
4	8	50	12	60

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

[illegible]

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

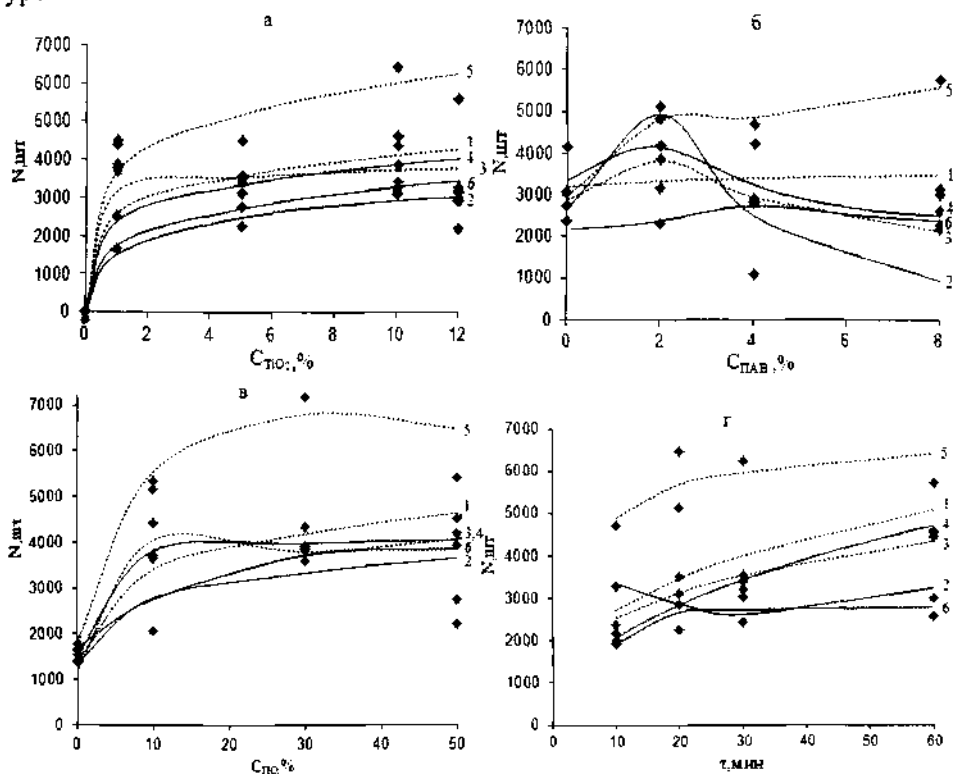


Рисунок 1 – Частные зависимости функции отклика по каждому фактору
 - - - - - в присутствии уралкида; — — — — — в присутствии лака ПФ-060;
 1 – АС уралкид; 2 – АС ПФ; 3 – ТЕЛАЗ уралкид;
 4 – ТЕЛАЗ ПФ; 5 – ПЭПА уралкид; 6 – ПЭПА ПФ

Частные зависимости $N = f(C_i)$ по каждому отдельному фактору представлены на рисунке 1. После анализа фракционного состава суспензий на основе частных зависимостей, наблюдается увеличение числа частиц по мере повышения концентрации диоксида титана (рисунок 1а), наилучшим эффектом дезагрегации обладает ПАВ ПЭПА, изменение N (количества частиц) согласуется с его дезагрегирующим эффектом, ранее установленным в отношении других пигментов [4] одновременно положительный вклад на изменение N оказывает пленкообразующее вещество (наилучший показатель достигнут при использовании алкидно – уретанового лака).

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

Система на основе пентафталевого лака:

$$N = \frac{1400 \cdot e^{0,2 \cdot C_{ПАВ}}}{4,7 + (3,5 - C_{ПАВ})^2} + 2100 \quad (2)$$

$$N = 1700 \cdot C_{ПО}^{0,21} \quad (3)$$

$$N = 1765 \cdot C_{TiO_2}^{0,27} \quad (4)$$

$$N = 2375 \cdot \tau^{0,04} \quad (5)$$

Система на основе алкидно-уретанового лака:

$$N = \frac{3000 \cdot e^{0,5 \cdot C_{ПАВ}}}{15 + (22 - C_{ПАВ})^2} + 4800 \quad (6)$$

$$N = 4400 \cdot C_{ПО}^{0,1} \quad (7)$$

$$N = 3700 \cdot C_{TiO_2}^{0,21} \quad (8)$$

$$N = 4100 \cdot \tau^{0,11} \quad (9)$$

Для построения обобщенной модели использовали многофакторное уравнение нелинейной множественной корреляции:

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

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

Значения g_{cp} рассчитывали по формуле:

$$g_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^M Y_i}{M}$$

где Y_j – совокупность экспериментальных данных в матрице; M – число строк в матрице.

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

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-2) \cdot \sum (y_{\text{э}} - y_{\text{т}})^2}{(n-1) \cdot \sum (y_{\text{э}} - y_{\text{т}})^2}} \quad (11)$$

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

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: $R = 0,85$, $t_R > 2$.

В результате решения обобщенного уравнения определили оптимальные расходы поверхностно-активного вещества, растворителя и пигмента в суспензии ЛКМ, обеспечивающие требуемую степень дезагрегации диоксида титана. На основе двух факторов, имеющих значительное влияние на (количество частиц), представительно отражают номограммы (рисунок 2), полученные путем использования обобщенных уравнений. Исходя из выведенных номограмм (представленных на рисунке 2) определены оптимальные составы лакокрасочных систем:

Система «ПЭПА – уралкид – диоксид титана – уайтспирит»: $C_{\text{TiO}_2} = 17\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 2\%$, $C_{\text{ур}} = 60\%$ (в растворе), $C_{\text{р}} = 20\%$, $\tau = 30$ мин - $N = 6900$.

Система «ПЭПА – пентафтал – диоксид титана – уайтспирит»: $C_{\text{TiO}_2} = 15\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 2\%$, $C_{\text{Пф}} = 60\%$ (в растворе), $C_{\text{р}} = 23\%$, $\tau = 30$ мин - $N = 4400$.

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 ($C_{\text{ПАВ}} = 0\%$), при одинаковом содержании пленкообразующего ($C_{\text{ПО}} = 30\%$) общее число частиц пигмента в системе с алкидно-уретановым лаком ($N = 3200$) превалирует над тем же показателем дезагрегации в системе с пентафтальевым лаком ($N = 3084$). Это указывает на большую (в сравнении с пентафтальевым лаком) поверхностную активность дисперсионной среды алкидно-уретанового пленкообразующего (рисунок 1).

2. При введении ПАВ в суспензии обоих пленкообразующих диспергирующая активность аминопроводных возрастает по мере увеличения их молекулярно-массового состава и образует ряд:

ПЭПА > ТЕЛАЗ > АС

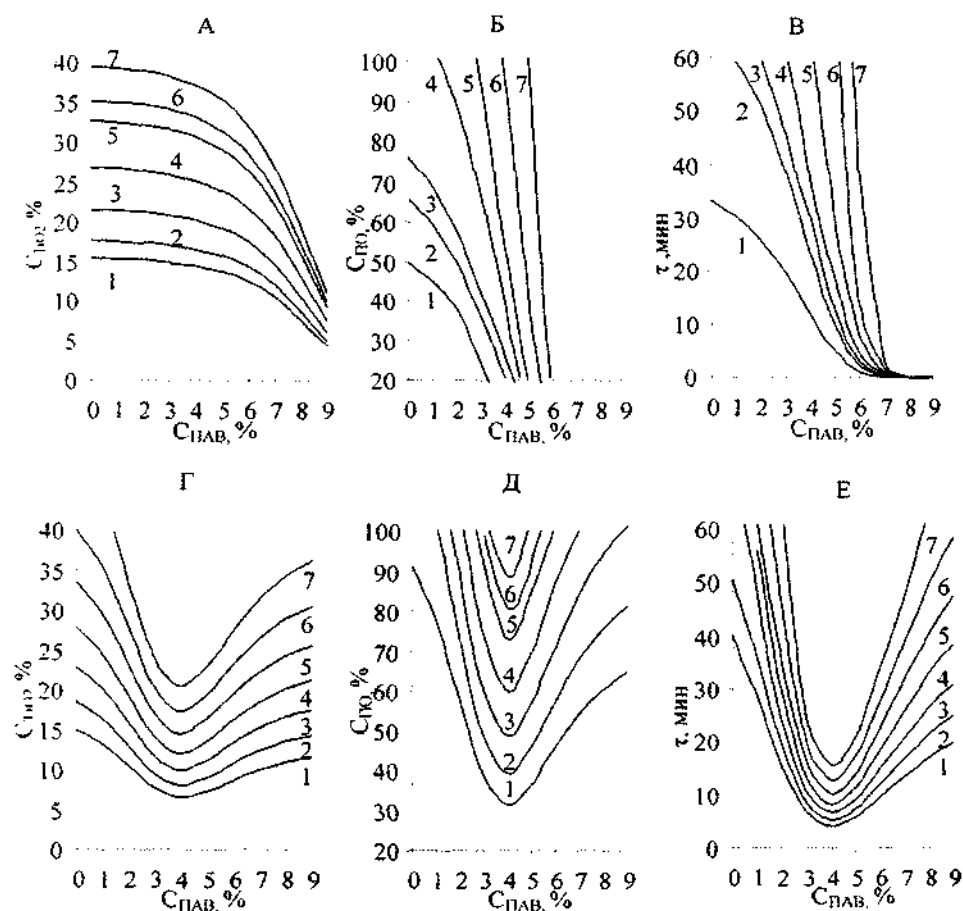


Рисунок 2 – Номограммы «ПЭПА – пленкообразующее – диоксид титана»

а, б, в – система с уралкидноуретановым лаком, количество частиц:

1 – 6400, 2 – 6900, 3 – 7100, 4 – 7400, 5 – 7900, 6 – 8100, 7 – 8400

г, д, е – система с пентафталевым лаком, количество частиц:

1 – 4400, 2 – 4700, 3 – 5100, 4 – 5400, 5 – 5700, 6 – 6100, 7 – 6400

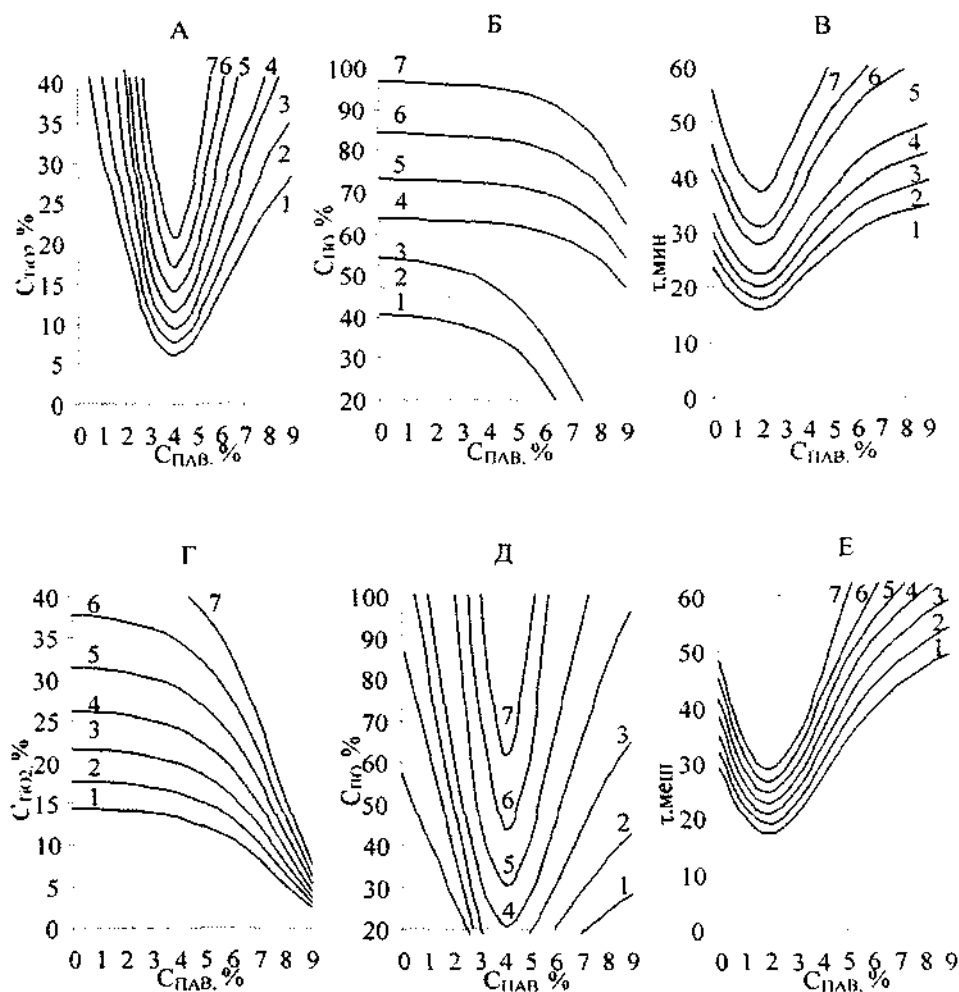


Рисунок 3 – Номограммы «ТЕЛА3 – пленкообразующее – диоксид титана»

а, б, в – система с уралкидноуретановым лаком, количество частиц:

1 – 6400, 2 – 6900, 3 – 7100, 4 – 7400, 5 – 7900, 6 – 8100, 7 – 8400

г, д, е – система с пентафтальевым лаком, количество частиц:

1 – 4700, 2 – 4900, 3 – 5100, 4 – 5300, 5 – 5500, 6 – 5700, 7 – 5900

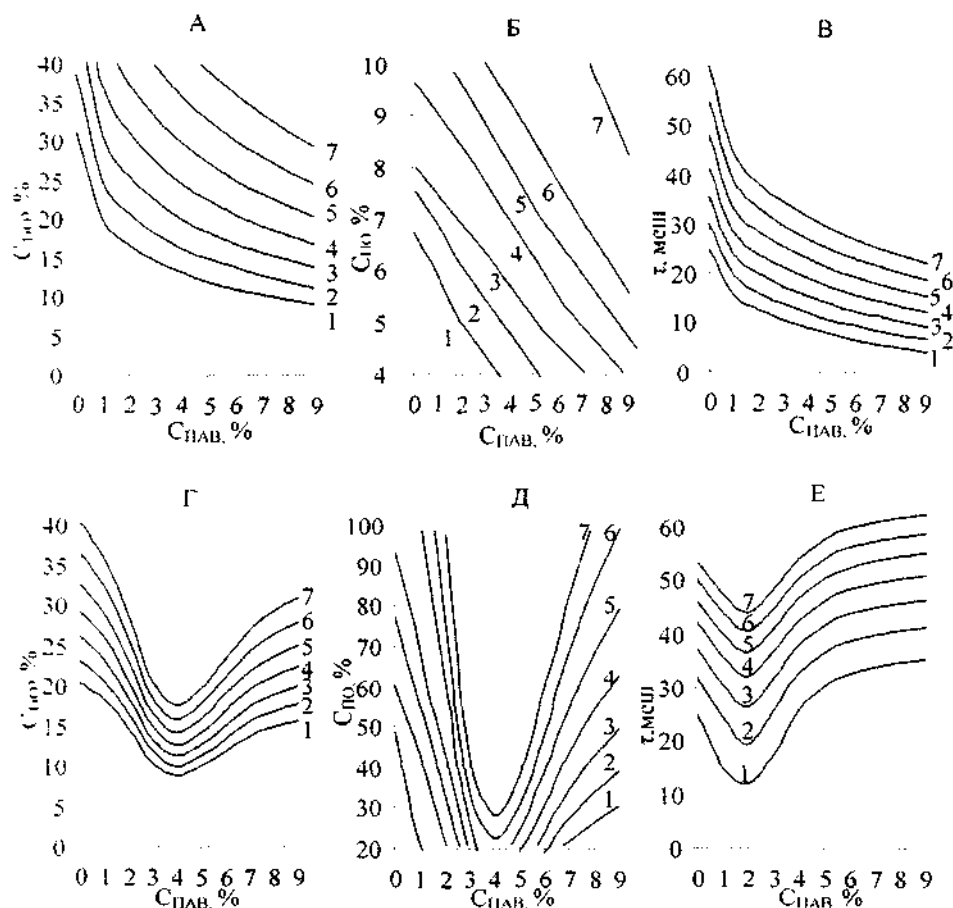


Рисунок 4 – Номограммы «АС – пленкообразующее – диоксид титана»

а, б, в – система с уралкидноуретановым лаком, количество частиц:

1 – 6900, 2 – 7100, 3 – 7400, 4 – 7900, 5 – 8100, 6 – 8400, 7 – 8900

г, д, е – система с пентафтальевым лаком, количество частиц:

1 – 4700, 2 – 4900, 3 – 5100, 4 – 5300, 5 – 5500, 6 – 5700, 7 – 5900

3. Максимум дезагрегирующего эффекта ПЭПА зафиксирован при его содержании на уровне 2% в композициях:

$N=7100$

«уралкид ($C_{ур}=30\%$) – уайт-спирит ($C=55\%$) – диоксид титана ($C=12\%$)»

$N=5100$

«пентафтал ($C_{пф}=30\%$) – уайт-спирит ($C=55\%$) диоксид титана ($C=12\%$)»

4. Достижения равностепенных показателей диспергирования диоксида титана в этих же композициях возможно (рисунки 2–4):

при увеличении содержания пигмента

ТЕЛАЗ(2%) N=7100

«уралкид ($C_{ур}=30\%$) – уайт – спирт ($C=48\%$) – диоксид титана ($C=20\%$)»

ТЕЛАЗ(2%) N=5100

«пентафталъ ($C_{пф}=30\%$) – уайт – спирт ($C=43\%$) диоксид титана($C=25\%$)»

АС(2%) N=7100

«уралкид ($C_{ур}=30\%$) – уайт – спирт ($C=48\%$) – диоксид титана ($C=20\%$)»

АС(2%) N=5100

«пентафталъ ($C_{пф}=30\%$) – уайт – спирт ($C=43\%$) диоксид титана($C=25\%$)»

при более значительном дозировании аминоксодержащих аддитивов (АС, ТЕЛАЗ):

ТЕЛАЗ (6,5%)N=7100

«уралкид ($C_{ур}=30\%$) – уайт – спирт ($C=37\%$) – диоксид титана ($C=15\%$)»

ТЕЛАЗ (6,5%)N=7100

«пентафталъ ($C_{пф}=30\%$) – уайт – спирт ($C=33\%$) диоксид титана ($C=20\%$)»

АС (6%)N=7100

«уралкид ($C_{ур}=30\%$) – уайт – спирт ($C=47\%$) – диоксид титана ($C=15\%$)»

АС (6%)N=5100

«пентафталъ ($C_{пф}=30\%$) – уайт – спирт ($C=43\%$) диоксид титана($C=20\%$)»

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование математического моделирования при составлении рецептуры лакокрасочных материалов позволяет учесть влияние совокупности всех факторов на процессы диспергирования и подобрать рецептуру ЛКМ, обеспечивающую необходимое качество материалов и формируемых ими покрытий, и существенно снижает себестоимость покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А., – 2-е изд. – Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1992. – 414 с.
- [2] Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. – 1-е изд. – М.: Знание, 1961. – 231 с.
- [3] Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – 1-е изд. – 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. – 1-е изд. – 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 // Вестник УГТУ. – УПИ. – 2000. – № 1(9). – С. 238-243.

[7] Дюрязина 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.

REFERENCES

[1] Shchukin E.D., Percov A.V., Amelina E.A. 2-nd ed. Colloid Chemistry. M.: Higher School. 1992. 414 p.

[2] Rebinder P.A. Surface-active substances. 1-st. ed. M.: Knowledge, 1961. 231 p.

[3] Tolstyа S.N., Shabanova S.A. Application of surfactants in the paint industry. 1-st ed. M.: Chemistry, 1976. 176 s.

[4] Dyuryagina A.N., Bolatbaev K.N., Demyanenko A.V. Study of the adsorption of surfactants on the pigments in paint and varnish compositions // Materials and their application. 2002. № 10. S. 36-38.

[5] Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic planning of the experiment. 1-st ed. M.: Nauka. 1981. 115 p.

[6] Chernyuk V.V., Demyanenko A.V., Mutanov G.M., Bolatbaev K.B., Zhdanov A.S. Improvement of probabilistic and deterministic methods to the study of the kinetics of heterogeneous processes // Herald of the Ural State Technical University. UPI. 2000. №1 (9). S. 238-243.

[7] Djurjagina A.N., Bolatbaev K.N., Dem'janenko A.V. Izuchenie adsorbicii poverhnostno-aktivnyh veshchestv na pigmentah v lakokrasochnyh kompozitsijah // Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2002. № 10. S. 36-38.

Резюме

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

ЛАКПЕН БОЯЛҒАН ЖҮЙЕДЕГІ ТИТАН ДИОКСИДІНІҢ БҰЗЫЛУ ПРОЦЕСІН КОПФАКТОРЛЫ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ҮЛГІДЕ ӨЗІРЛЕУ

Титан диоксидінің үстірт - белесенді заттардың бұзылу қызметінің математикалық үлгісі бойынша үш түрмен детерминалды мүмкіндігін жоспарлау әдісі негізінде құрылады. Қажетті қаттыфалық бөлшектер дәрежесін қамтамасыз ету барысында алкидті ө уретанды лакпен боялған композиция жже пентафталған ерігіш пен дақ, үстірт белсенді аддитивтердің тендеу шешілі нәтижесінде ұтымды шығысты анықтау.

Тірек сөздер: үлкейтілген және жинақталған дақ, бұзылу, детерминді жоспарлау, математикалық үлгі, аппроксимация, жеке тәуелді, тендеу қорытындысы, лакбоуылған қапталған.

Summary

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

WORKING OUT OF MULTIFACTORIAL MATHEMATIC MODEL OF PROCESSES OF DESAGGREGATION OF TITANIUM DIOXIDE IN PAINT AND VARNISH-SOLID

General mathematic models of the process of dispersion of titanium dioxide have been built on the base of the method of probabilistic and deterministic planning, in the presense of kinds of surface - active substfmes of disaggregating action. As a result of the decision of general equation optional spendings of surface-active additives solvent and pigment in pentaphtalic and alkydurethane, paint and varnish compositions have been determined. They supply a necessary level of desaggregation of solid - phase particles.

Keywords: dispersion of pigment and fillers desaggigation, probabilistic-detemenistic planning mathematic model approximation private dependences general equation paint and varnish coatings.