

УДК 678.744.342

Профессор О.Н. Филимонова, доцент М.В. Енютина,  
ст. преподаватель Т.В. Маслакова,

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

ст. науч. сотрудник А.Ю. Енютин

(гос. науч.-исслед. испыт. ин-т проблем технической защиты информации федеральной службы по техническо-экспортному контролю России)

## Оптимизация состава рецептуры красок на основе сополимера из отходов производства стирола

Представлены исследования зависимости свойств разработанных рецептур красок на основе сополимера, полученного из отходов производства стирола, от состава и соотношения компонентов краски.

In work are presented studies to dependency characteristic designed composition paints on base copolymer, got from styrene production departure, from composition and correlations component paints.

*Ключевые слова:* рецептура краски, отходы производства стирола, оптимизация эксперимента.

Широкое применение в различных композициях, в том числе и лакокрасочных материалах, начинают находить полимерные материалы, полученные на основе отходов и побочных продуктов нефтехимического производства. Все большее распространение получают нефтеполимерные смолы [1-3].

Один из видов нефтеполимерных смол — «Лак СТАМ» (ТУ 38.402.3), представляющий собой раствор сополимера, полученный термической сополимеризацией стиролсодержащего кубового остатка совместного производства стирола и оксида пропилена с малеиновой кислотой с содержанием пленкообразователя 40 мас% в органическом растворителе.

«Лак СТАМ» изготовлен из сополимера, имеющего в основном полистирольную основу, что определяет хорошую водо- и щелочестойкость покрытий, высокую твердость, высокое сопротивление удару. Содержащиеся в составе сополимера «СТАМ» остатки ингибиторов полимеризации стирола, представляющие собой ароматические фенолы, выполняют в покрытии роль антиоксидантов, что обеспечивает краскам атмосферо- и кислотостойкость.

Хорошие эксплуатационные и декоративные характеристики лака [4] позволяют расширить область применения, использовать его как основу для получения красок, сокращая тем самым расход дефицитных пленкообразователей.

Краски на основе лака «СТАМ» представляют собой суспензию тонкоразмолотых пигментов и наполнителей в суспензионной среде, состоящей из пленкообразующего сополимера «СТАМ» и растворителя, в качестве последнего может быть использован ксилол с ацетоном и смесевые растворители.

Показатели и срок службы лакокрасочных покрытий определяются в основном: рецептурой красок, а именно видом и соотношением исходных материалов и компонентов, входящих в состав красок; технологией производства; условиями высыхания и эксплуатации [5].

При разработке рецептур необходимо учитывать взаимное влияние компонентов композиции и их соотношение. С целью подбора оптимального соотношения между связующим, пигментом и наполнителями осуществлялось планирование эксперимента для диаграмм состав-свойство. В частности, был использован трехмерный симплекс в локальном участке изменения содержания компонентов. Изучаемая локальная область представляла собой неправильный симплекс, определяемый условием

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1,$$

где  $a_i, b_i$  — ограничения на компоненты.

При этом вырожденные случаи  $a_i \geq 1$  и  $b_i \leq 0$  исключались.

Построение плана Мак Лина и Андерсона для исследования и оптимизации состава краски осуществлялось по [6]. Содержание компонентов варьировалось в следующих пределах:

$$0,755 \leq x_1 \leq 0,815, \\ 0,135 \leq x_2 \leq 0,185,$$

$$0,001 \leq x_3 \leq 0,006, \\ 0,028 \leq x_4 \leq 0,083,$$

где  $x_1$  — массовая доля лака «СТАМ»;  $x_2$  — массовая доля наполнителя (мел);  $x_3$  — массовая доля пигмента;  $x_4$  — массовая доля разбелителя в краске.

В табл. 1 приведены все возможные комбинации составов смеси с пропусками одного из компонентов.

Т а б л и ц а 1

Выбор вершин многогранника в плане Мак Лина и Андерсона

Номер опыта	Массовая доля компонентов в смеси			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	0,755	0,135	0,001	—
2	0,755	0,135	0,006	—
3	0,755	0,185	0,001	0,059
4	0,755	0,185	0,006	0,054
5	0,815	0,135	0,001	0,049
6	0,815	0,135	0,006	0,044
7	0,815	0,185	0,001	—
8	0,815	0,185	0,006	—
9	0,755	—	0,001	0,028
10	0,755	0,161	0,001	0,083
11	0,755	—	0,006	0,028
12	0,755	0,156	0,006	0,083
13	0,815	0,156	0,001	0,028
14	0,815	—	0,001	0,083
15	0,815	0,151	0,006	0,028
16	0,815	—	0,006	0,083
17	0,755	0,135	—	0,028
18	0,755	0,135	—	0,083
19	0,755	0,185	—	0,028
20	0,755	0,185	—	0,083
21	0,815	0,135	—	0,028
22	0,815	0,135	—	0,083
23	0,815	0,185	—	0,028
24	0,815	0,185	—	0,083
25	—	0,135	0,001	0,028
26	0,781	0,135	0,001	0,083
27	—	0,135	0,006	0,028
28	0,776	0,135	0,006	0,083
29	0,786	0,185	0,001	0,028
30	—	0,185	0,001	0,083
31	0,781	0,185	0,006	0,028
32	—	0,185	0,006	0,083

Учитывая ограничения, накладываемые на компоненты и дополняя матрицу планирования координатой центра многогранника,

получен план Мак Лина и Андерсона для четырехкомпонентной смеси (табл. 2).

План Мак Лина и Андерсона для четырехкомпонентной смеси

Номер опыта	Массовая доля компонентов в композиции			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1	0,755	0,185	0,001	0,059
2	0,755	0,185	0,006	0,054
3	0,815	0,135	0,001	0,049
4	0,815	0,135	0,006	0,044
5	0,755	0,161	0,001	0,083
6	0,755	0,156	0,006	0,083
7	0,815	0,156	0,001	0,028
8	0,815	0,151	0,006	0,028
9	0,781	0,135	0,001	0,083
10	0,776	0,135	0,006	0,083
11	0,786	0,185	0,001	0,028
12	0,781	0,185	0,006	0,028

В качестве функций оптимизации были выбраны следующие физико-механические показатели красок: условная вязкость (ГОСТ 8420), укрывистость (ГОСТ 8784), массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток) (ГОСТ 17537), твердость (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765).

Для оценки тесноты связи независимых параметров ( $x_1, x_2, x_3, x_4$ ) с зависимыми ( $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$ ), а также тесноты взаимных связей независимых параметров, рассчитаны коэффициенты парной корреляции Пирсона [7], значения которых приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Значения коэффициентов парной корреляции для полученных экспериментальных данных

Обозначение коэффициента	Рассчитанное значение коэффициента	Обозначение коэффициента	Рассчитанное значение коэффициента
$R_{x_1,y_1}$	-0,907	$R_{x_2,y_4}$	-0,475
$R_{x_2,y_1}$	0,659	$R_{x_3,y_4}$	-0,250
$R_{x_3,y_1}$	-0,045	$R_{x_4,y_4}$	-0,539
$R_{x_4,y_1}$	0,391	$R_{x_1,y_5}$	0,905
$R_{x_1,y_2}$	-0,554	$R_{x_2,y_5}$	-0,518
$R_{x_2,y_2}$	0,328	$R_{x_3,y_5}$	0,100
$R_{x_3,y_2}$	0,063	$R_{x_4,y_5}$	-0,522
$R_{x_4,y_2}$	0,296	$R_{x_1,x_2}$	-0,504
$R_{x_1,y_3}$	0,941	$R_{x_1,x_3}$	-0,034
$R_{x_2,y_3}$	-0,411	$R_{x_1,x_4}$	-0,623
$R_{x_3,y_3}$	0,137	$R_{x_2,x_3}$	-0,040
$R_{x_4,y_3}$	-0,662	$R_{x_2,x_4}$	-0,355
$R_{x_1,y_4}$	0,920	$R_{x_3,x_4}$	-0,037

Низкое абсолютное значение коэффициентов  $R_{x_3,y_1}, R_{x_3,y_2}, R_{x_3,y_3}, R_{x_3,y_4}, R_{x_3,y_5}, R_{x_1,x_3}, R_{x_2,x_3}, R_{x_3,x_4}, R_{x_2,x_4}$  говорит о слабой связи параметра  $x_3$  с зависимыми и независимыми параметрами, а также слабом взаимном влиянии параметров  $x_2$  и  $x_3$ , что позволяет исключить  $x_3$  из дальнейших расчетов и не учитывать взаимное влияние параметров  $x_2$  и  $x_3$ .

С использованием пакета анализа данных программы Microsoft Excel проведен регрессионный анализ экспериментальных результатов и получены следующие уравнения регрессии:

$$y_1 = -1751,3 + 2323,1x_1 + 15739,9x_2 + 4283,2x_4 - 19867,0x_1x_2 - 5667,3x_1x_4,$$

$$y_2 = 1002,9 - 1128,2x_1 - 1594,2x_2 - 8629,2x_4 + 1678,1x_1x_2 + 10737,9x_1x_4,$$

$$y_3 = 764,9 - 286,4x_1 - 4084,4x_2 + 12501,9x_4 + 3135,8x_1x_2 - 18315,8x_1x_4, \quad (*)$$

$$y_4 = -6,0 + 6,9x_1 + 6,8x_2 + 8,4x_4 - 3,1x_1x_2 - 5,0x_1x_4,$$

$$y_5 = 110,6 - 123,1x_1 - 429,7x_2 - 530,3x_4 + 487,8x_1x_2 + 621,3x_1x_4.$$

Рассчитанные по моделям (\*) и экспериментально полученные значения зависимых параметров приведены в табл. 4.

Экспериментальные и расчетные значения параметров

Экспериментальные					Расчетные				
$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$	$y_{1p}$	$y_{2p}$	$y_{3p}$	$y_{4p}$	$y_{5p}$
139,58	67,64	152	0,38	2,5	139,86	59,77	152,78	0,31	2,69
133,24	63,86	165	0,32	3	139,84	62,38	159,41	0,28	2,99
65,27	62,33	206	0,49	5	64,60	58,82	206,26	0,41	4,76
68,51	59,12	212	0,45	5	66,28	58,21	218,39	0,39	4,88
118,31	56,83	160	0,34	2,5	122,20	55,09	162,15	0,31	2,69
104,44	60,61	168	0,38	3,5	118,49	56,73	170,73	0,29	3,00
67,67	51,88	228	0,47	4,5	62,16	51,50	225,09	0,41	4,59
66,82	52,44	237	0,45	4,5	64,42	52,63	232,73	0,39	4,75
83,38	60,77	175	0,41	4	81,38	63,33	170,82	0,35	4,14
82,97	64,13	178	0,37	4	85,53	63,38	177,74	0,32	4,17
86,55	61,38	183	0,42	4,5	92,88	59,92	187,11	0,36	4,11
91,26	64,12	187	0,39	4	100,44	62,51	188,21	0,32	4,18

Для оценки качества полученных моделей и их адекватности эксперименту рассчитаны основные статистические характеристики [8]

(среднее отклонение, среднее относительное отклонение, критерий Фишера), приведенные в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Основные статистические характеристики модели

Определяемый параметр	Среднее отклонение	Среднее относительное отклонение, %	Критерий Фишера
$y_1$	4,64	5,06	18,47
$y_2$	2,20	3,50	10,15
$y_3$	2,90	1,54	65,63
$y_4$	0,06	14,68	10,40
$y_5$	0,21	5,45	13,19

Расчитанные значения критерия Фишера для моделей (\*) больше табличного значения критерия ( $F_{\text{табл}} = 6,53$  при уровне значимости  $p = 1\%$ ), что говорит об адекватности полученных моделей эксперименту.

Также была решена задача линейного программирования для поиска минимума функций  $y_1$ ,  $y_3$  и максимума функций  $y_2$ ,  $y_4$ ,  $y_5$  при следующих ограничениях [3]:

$$\begin{aligned} 0,755 &\leq x_1 \leq 0,815, \\ 0,135 &\leq x_2 \leq 0,185, \\ 0,028 &\leq x_4 \leq 0,083, \end{aligned}$$

и получены значения:  $y_{1\min} = 30,3$ ,  $y_{2\max} = 92,31$ ,  $y_{3\min} = 47,35$ ,  $y_{4\max} = 0,77$ ,  $y_{5\max} = 7,66$ . Для нахождения оптимальных значений параметров  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_4$ , обеспечивающих минимум  $y_1$ ,  $y_3$  и максимум  $y_2$ ,  $y_4$ ,  $y_5$ , необходимо решить систему

уравнений (\*) с полученными в результате линейного программирования значениями  $y_1 - y_5$ . С помощью программного продукта MathCad численным методом получены следующие приближенные решения системы:  $x_1 = 0,815$ ,  $x_2 = 0,135$ ,  $x_4 = 0,083$ . По модели (\*) рассчитаны значения параметров:

$$y_1 = 53,187, \quad y_2 = 62,975, \quad y_3 = 123,792, \\ y_4 = 0,559, \quad y_5 = 3,964.$$

Расчетные значения параметров  $x_i$  были использованы для разработки рецептуры краски с наилучшими значениями функций отклика  $y_i$ . Значения целевых функций, определяемые нормативными требованиями и полученные экспериментально при оптимальных соотношениях компонентов краски, приведены в табл. 6.

Характеристика физико-механических показателей покрытий при рассчитанном соотношении компонентов

Функции оптимизации	Норма контроля	Значение показателя	
		Расчет	Эксперимент
Условная вязкость по ВЗ-4 при (20±0,5) °С, с	50-140	53	62
Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Не более 170	124	131
Массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), %	Не менее 25	63	56
Твердость, у.е.	Не менее 0,3	0,5	0,4
Прочность при ударе, Н·м	Не менее 3,0 (30)	40	45

На основании результатов, полученных при обработке экспериментальных данных по плану Мак Лина и Андерсона, выбраны оптимальные соотношения между связующим и наполнителем, которые были использованы при составлении рецептур красок на основе пленкообразователя – «Лак СТАМ», обеспечивающие наилучшие физико-механические показатели покрытия.

Разработано более десяти рецептур красок светлых и темных тонов, рекомендованных для наружных работ при окраске металла, дерева, кирпича, бетона и других поверхностей, которые обладают высокой водо- и атмосферостойкостью, быстро сохнут, имеют хорошие декоративные свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1799887 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 09 D 125/08. 1993.
2. А.с. 1781266 SU, МКИ<sup>5</sup> С 09 D 125/04. 1992.

3. Думский, Ю.В. Нефтеполимерные смолы и новые возможности их использования [Текст] / Ю.В. Думский. Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. -№ 10. – С. 8-12.

4. Патент 2309967 RU, МПК C09D 125/04. 2007.

5. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители: справочник [Текст] / В. Фрейтаг, Д. Стойе; пер. с англ. 3-е изд.; под общ. науч. ред. Э. Ф. Ицко. – СПб. : Профессия, 2005. – 450 с.

6. Гринин, А. С. Математическое моделирование в экологии [Текст] / А. С. Гринин, Н. А. Орехов, В. Н. Новиков. – М. : ЮНИТИ-Дана, 2003. – 269 с.

7. Орлов, А. И. Прикладная статистика [Текст] / А. И. Орлов. – М. : Экзамен, 2004. – 288 с.

8. Иваницкий, А. Ю. Линейное программирование [Текст] / А. Ю. Иваницкий, Ф. П. Васильев. – М. : Факториал пресс, 2008. – 328 с.