

Надійшла 23.11.2011 р.
Рецензент: д.т.н. Сарібеков Г.С.

УДК 675.6.033.96

А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Н.В. ОМЕЛЬЧЕНКО

Высшее учебное заведение Укоопсоюза “Полтавский университет экономики и торговли”

А.М. ШАХНОВСКИЙ

Национальный политехнический университет Украины “Киевский политехнический институт”

ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ЭЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приведены результаты оптимизации состава гидрофобизирующей композиции для эластичных материалов на основе алкенов C₂₀₋₂₄, полимеризованных с малеиновым ангидридом. Разработанный состав композиции позволяет улучшить эксплуатационные и потребительские свойства мехового велюра полученного с полутонкорунных овчин

The results of the optimization of hydrophobized composition for elastic materials based on C₂₀₋₂₄ alkenes, polymerized with maleic anhydride. Designed composition allows the composition to improve operational and consumer properties of velour garments derived from semifine-wool sheepskin.

Ключевые слова: оптимизация, гидрофобизирующая композиция, меховой велюр

Вступление. Производство материалов с высокими эксплуатационными свойствами может быть реализовано на основе оптимизации всех этапов технологии и, особенно, на финишной стадии. При этом в процессе производства эластичных материалов, в частности волокнистых, для защиты от внешних воздействий, особенно влаги, используются различные составы композиций и способы их нанесения на поверхность. В большинстве случаев для придания гидрофобных свойств кожевенным и меховым материалам для этой цели на их поверхности создают многослойные плёночные покрытия. При этом используется трудоёмкий технологический процесс [1, 2], включающий многократное нанесение красящей композиции с подсушиванием и прессованием, предусматривающее использование специального оборудования.

Значительным преимуществом отличается способ гидрофобизации [3] мехового и кожевенного велюра. Для более эффективного использования многокомпонентной гидрофобизирующей композиции на основе алкенмалеинового полимеризата [4] необходима оптимизация её состава при ограничениях концентрации ингредиентов. С этой целью синтезирован D-оптимальный план эксперимента по методу Маклина-Андерсена [5], в результате реализации которого получены математические модели. Оптимизация состава композиции проводится на основе функции желательности с использованием полученных математических моделей.

Постановка работы. Целью исследования является установление оптимального состава гидрофобизирующей композиции для эластичных материалов, например мехового велюра, на основе алкенов C₂₀₋₂₄, полимеризованных с малеиновым ангидридом.

Объект и методы исследования. Объектом исследования является меховой велюр из полутонкорунной овчины степной мокросоленого консервирования [6], полученный по методике [7], а предметом исследования – алкенмалеиновая композиция. Выделанные меховые овчины отвечали требованиям стандарта [8] при толщине кожаной ткани 1,0-1,1 мм. На стадии дубления–жирования овчины подвергались эмульсионной обработке с использованием электролитостойчивой жирующей эмульсии Липодерм ликер-2 фирмы «BASF» (Германия) при расходе 3 г/л.

Для оптимизации состава композиции использованы опытные образцы, полученные с чепрачной топографической части одной овчины. Кожевая ткань мехового велюра гидрофобизировалась исследуемой композицией, состав которой определялся экспериментальной точкой плана. Композиция 8 % концентрации наносилась на образцы путём распыления из расчёта 60 г/м². После подсушивания образцы обрабатывались раствором алюмокалиевых квасцов концентрацией 100 г/л при расходе 20 г/м², снова подсушивались при температуре 40–45 °С до влажности 14–16 %.

Для оптимизации композиции исследовались входные переменные: X₁ – полиалкиловый сложный эфир C₁₈₋₂₂ малеиновой кислоты, X₂ – парафины лёгких фракций C₅₋₇, X₃ – этилцеллозоль, X₄ – пропанол, X₅ – вода, X₆ – мочевины. Поскольку факторы X₅ и X₆ существенно не влияют на гидрофобные свойства композиции, то они фиксируются на оптимальном уровне по патенту [4]: X₅ = 0,475 и X₆ = 0,03 мас. частей, и задача «состав-свойство» сводится к кодированным факторам x_i (i = 1–4) стандартного состава X_i (0,29; 0,115; 0,04; 0,05; 0,475; 0,03), (i = 1–6), по зависимости

$$X_i = x_i / 2,020202, (i = 1-4), \quad (1)$$

где i – счётчик факторов; 2,020202 – поправочный коэффициент K рассчитывается по соотношению

$$K = 1/0,495, \left(\sum_{i=1}^4 X_i = 0,495; \sum_{i=1}^6 X_i = 0,478 \right).$$

Состав композиции определяется с использованием математической модели второго порядка:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (2)$$

где \hat{y} – выходная переменная по прогнозу; b_i, b_{ij} – коэффициенты модели; x_i – ингредиенты композиции ($i = 1, 2, \dots, k$); k – количество факторов;

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (3)$$

Гидрофобные свойства алкенмалеиновой композиции определяются по физико-механическим характеристикам кожаной ткани мехового велюра [8, 9]: y_1 – водопроницаемость в динамических условиях, мин; y_2 – удлинение полное для отдельных овчин при напряжении 9,8 МПа, %; y_3 – удлинение полное при разрыве, %. Показатель y_1 определяется на приборе ПВД-2 со скоростью 24 возвратно-поступательных движений зажима в мин. Показатели y_2 и y_3 определялись на разрывной машине РТ-250 при скорости движения нижнего зажима 80 мм/мин.

Поскольку, технологическая задача «состав-свойство» имеет ограничения на ингредиенты x_i :

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1 (i = 1, 2, \dots, k), \quad (4)$$

то x -план синтезируют с ограничениями на составляющие с использованием точек-кандидатов, найденных по методу Маклина-Андерсена, и последующим отбором методом сканирования по критерию D -оптимальности всех возможных комбинаций полученных планов, которые имеет минимальный определитель дисперсионной матрицы плана.

Возможные точки-кандидаты для синтеза оптимального плана определяются по алгоритму [5]:

- для каждого компонента отбираются все возможные комбинации нижних и верхних уровней a_i и b_i с условия (4), пропуская в каждой комбинации один из них;

- из всех комбинаций выбираются те, в которых сумма компонентов меньше 1 и в них добавляется пропущенный компонент, но только в том случае, если не нарушается условие (3). При этом комбинация с добавленным компонентом, удовлетворяющим условию (4), а следовательно и (3) является координатами вершин искомого многогранника. При этом повторяющиеся вершины должны пропускаться, а размерность полученного многогранника всегда равняется $k-1$;

- выделяются r -мерные грани (гиперграни) многогранника ($1 \leq r \leq k$): $r = 1$ – ребро, $r = 2$ – грань, $r = 3$ – гипергрань; при этом грань размерностью r образуется группой вершин, которые имеют $k-r-1$ одинаковые координаты. Поскольку r -мерную грань может образовать разное число вершин, то необходимо выбирать максимальное число вершин, имеющих $(k-r-1)$ -одинаковых координат, образующих r -мерную грань;

- определяются координаты центров (центроидов) всех выделенных r -мерных граней многогранника как средние значения координат вершин, образующих соответствующую грань;

- определяются координаты общего центроида многогранника как среднее значение координат всех вершин этого многогранника.

После нахождения N точек-кандидатов выбираем из них n лучших точек плана ($n < N$) по критерию D -оптимальности. Для этого перебираем все возможные комбинации из N точек кандидатов по n в количестве $c_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ и находим комбинацию, в которой определитель

$$\det |D| \rightarrow \min \quad (5)$$

дисперсионной матрицы $D = (F^T F)^{-1}$ текущего плана будет наименьшим¹, а $F_{n \times l}$ – матрица плана эксперимента X , обобщённая² видом модели $\bar{f}^T(\bar{x})$, где индекс “Т” – операция транспонирования матрицы, l – количество коэффициентов модели (2).

Коэффициенты математической модели (2) определяются МНК в матричной форме по формуле

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y, \quad (6)$$

где B – вектор искомых коэффициентов; Y – столбец экспериментальных значений зависимой

¹ Максимальный определитель $\det |I| \rightarrow \max$ информационной матрицы $I = F^T F$.

² Матрица плана эксперимента X , построенная в соответствии с видом модели $\bar{f}^T(\bar{x})$.

переменной.

Адекватность модели (2) проверяется по соотношению (7) в каждой контрольной точке:

$$t_p < t_T\{k; f_{эксн}\}, \tag{7}$$

где k – уровень значимости, $f_{эксн} = m \cdot (r - 1)$ – число степеней свободы, t_p – расчётное значение критерия Стьюдента, определяемое по формуле:

$$t_p = \frac{|y_i - \xi_i| \sqrt{r}}{s_{эксн} \sqrt{1+x}}, \tag{8}$$

где y_i, ξ_i – соответственно экспериментальное и расчётное по модели значения выходной переменной в

i -контрольной точке; $s_{эксн} = \sqrt{s_{эксн}^2}$, $s_{эксн}^2 = \frac{1}{k(r-1)} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^r (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$, $\bar{y}_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r y_{ij}$ – ошибка эксперимента; r – количество параллельных опытов; k – количество контрольных точек; x – ошибка прогноза выходной переменной в зависимости от положения контрольной точки на симплексе, определяемой по зависимости:

$$x = \bar{f}^T(\bar{x}) D\bar{f}(\bar{x}), \tag{9}$$

где $\bar{f}(\bar{x})$ – вектор-функция, зависящая от вида модели и координат контрольной точки.

Для оптимизации состава композиции \bar{x} , которая характеризуется m выходными физико-механическими показателями, используется функция желательности, имеющая вид [10, 11]:

$$\Phi = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m \mathbf{K} d_m}, \tag{10}$$

где d_i ($i = 1, 2, \dots, m$) – частная функция желательности i -свойства состава y_i , принимаемая значения в интервале [0; 1] и определяемая по зависимости:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)], \tag{11}$$

где y'_i – безразмерное значение свойства y_i , определяемое, обычно, по линейной зависимости:

$$y'_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i. \tag{12}$$

Коэффициенты $b_0^{(i)}, b_1^{(i)}$ зависимостей (12) определяются решением системы уравнений:

$$\begin{cases} y_i^{худшее} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{худшее} \\ y_i^{лучшее} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{лучшее} \end{cases}, \quad (i = 1, 2, \dots, m), \tag{13}$$

где $y_i^{худшее}, y_i^{лучшее}$ – соответственно худшее и лучшее значения свойства y_i , увеличить или уменьшить которое дальше не представляется возможным по причине технологического характера и оно устанавливается исследователем; $y_i^{худшее}, y_i^{лучшее}$ – худшее и лучшее значения безразмерного свойства, определяемого на основании (11) по формулам:

$$y_i^{худшее} = -\ln(-\ln d_{худшее}), \quad y_i^{лучшее} = -\ln(-\ln d_{лучшее}), \tag{14}$$

где $d_{худшее}$ и $d_{лучшее}$ – худшее и лучшее значения частных функций желательности (11), которые, обычно, принимают на практике соответственно 0,2 и 0,8.

Максимум функции желательности Φ , составленной по (10), соответствует оптимальному составу \bar{x}^{opt} с наилучшими компромиссными значениями физико-механических показателей y_i ($i = 1, 2, \dots, m$).

Результаты и их обсуждение. Предварительные исследования позволили определить пределы изменения ингредиентов в составе композиции, мас. частей (табл. 1).

Таблица 1

Ориентировочный состав гидрофобной композиции

i	Ограничения ингредиентов композиции в значениях			
	натуральных X_i		кодированных x_i	
	min	max	min	max
1	0,2	0,4		
2	0,08	0,15	0,339	0,8889
3	0,02	0,07	0,1356	0,3333
4	0,02	0,06	0,0339	0,1556
5*	0,4	0,5	0,0339	0,1333
6*	0,01	0,05		

Примечание. * Оптимальные пределы по патенту.

На основании формулы (2) для $k = 4$ факторам модель второго порядка имеет вид:

$$\xi = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4. \tag{15}$$

Для получения коэффициентов модели (15) синтезирован по выражению (2) план в ограниченной

области симплекса (табл. 1), который с учётом (1), приведен в табл. 2.

Таблица 2

<i>i</i>	План в X-координатах						План в x-координатах				<i>y</i>
	<i>X</i> ₁	<i>X</i> ₂	<i>X</i> ₃	<i>X</i> ₄	<i>X</i> ₅	<i>X</i> ₆	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	
1	0,1870	0,1650	0,0770	0,0660	0,475	0,03	0,3778	0,3333	0,1556	0,1333	<i>y</i> ₁
2	0,2849	0,0671	0,0770	0,0660	0,475	0,03	0,5755	0,1356	0,1556	0,1333	<i>y</i> ₂
3	0,2473	0,1650	0,0168	0,0660	0,475	0,03	0,4995	0,3333	0,0339	0,1333	<i>y</i> ₃
4	0,2362	0,1650	0,0770	0,0168	0,475	0,03	0,4772	0,3333	0,1556	0,0339	<i>y</i> ₄
5	0,2965	0,1650	0,0168	0,0168	0,475	0,03	0,5989	0,3333	0,0339	0,0339	<i>y</i> ₅
6	0,3697	0,0671	0,0168	0,0414	0,475	0,03	0,7469	0,1356	0,0339	0,0836	<i>y</i> ₆
7	0,3642	0,0671	0,0469	0,0168	0,475	0,03	0,7358	0,1356	0,0948	0,0339	<i>y</i> ₇
8	0,2418	0,1650	0,0469	0,0414	0,475	0,03	0,4884	0,3333	0,0947	0,0836	<i>y</i> ₈
9	0,2606	0,1160	0,0770	0,0414	0,475	0,03	0,5264	0,2344	0,1556	0,0836	<i>y</i> ₉
10	0,2661	0,1160	0,0469	0,0660	0,475	0,03	0,5375	0,2344	0,0947	0,1333	<i>y</i> ₁₀

Таблица 3

Выходная переменная	Экспериментальная точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>y</i> ₁	2	19	27	5	3	29	17	21	24	28
<i>y</i> ₂	23	48	45	27	19	41	48	39	36	44
<i>y</i> ₃	34	59	61	36	31	63	47	58	53	65

Адекватность моделей проверялась по *t*-критерию с постановкой двух параллельных опытов в *i* контрольных точках (табл. 4).

Таблица 4

<i>i</i>	Состав композиции				Зависимая переменная					
	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	<i>y</i> ₁		<i>y</i> ₂		<i>y</i> ₃	
1	0,5859	0,2323	0,0808	0,1010	32	35	46	44	66	68
2	0,5051	0,2020	0,1717	0,1212	13	15	30	27	47	45
3	0,6465	0,2323	0,0606	0,0606	20	23	33	31	54	53

Экспериментальные данные представлены в табл. 2-4 обработаны на ЭВМ и получены нелинейные модели в *x*-координатах:

$$\hat{y}_1 = -46,47145772x_1 - 279,8240468x_2 - 554,0911107x_3 - 2508,685176x_4 + 431,2300236x_1x_2 + 914,3542252x_1x_3 + 3384,361538x_1x_4 + 921,4405942x_2x_3 + 3698,068712x_2x_4 + 2066,753736x_3x_4$$

$$\hat{y}_2 = 16,48884546x_1 + 277,2014921x_2 - 1214,895439x_3 - 661,5305618x_4 - 515,1102409x_1x_2 + 2048,360359x_1x_3 + 1179,155095x_1x_4 + 696,1490025x_2x_3 + 789,0344438x_2x_4 + 747,557646x_3x_4$$

$$\hat{y}_3 = -23,22515583x_1 + 35,5583623x_2 - 1503,656724x_3 - 2585,022009x_4 - 39,57968659x_1x_2 + 2163,604735x_1x_3 + 3839,640728x_1x_4 + 1696,751838x_2x_3 + 3066,878306x_2x_4 + 3357,957135x_3x_4$$

Полученные модели использованы для многокритериального поиска оптимального состава композиции с гидрофобным эффектом с помощью обобщённой функции желательности (10), составленной по полученным математическим моделям в *x*-координатах при ограничениях на выходные переменные, соответствующие худшему и лучшему значениям: *y*₁ – 30 и 35, *y*₂ – 50 и 57, *y*₃ – 69 и 78. По методу сканирования [12] с шагом 0,01 получен оптимальный состав композиции в *x*-координатах: *x*₁ = 0,669, *x*₂ = 0,1356, *x*₃ = 0,0739, *x*₄ = 0,1215. После их приведения к натуральному составу исходных компонентов по выражению (1) получен состав композиции в мас. %: *X*₁ = 0,3312, *X*₂ = 0,0671, *X*₃ = 0,0366, *X*₄ = 0,0601, *X*₅ = 0,475, *X*₆ = 0,03. При этом выходные переменные имеют значения: *y*₁ = 33,3 мин, *y*₂ = 55,5 %, *y*₃ = 77,2 %, а функция желательности *D* = 0,70955.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований с использованием моделирования получен оптимальный состав жирующей композиции с гидрофобным эффектом, который даёт возможность улучшить эксплуатационные и потребительские свойства мехового велюра полученного с полутонкорунных овчин. Реализацией синтезированного *D*-оптимального плана по точкам-кандидатам, полученным методом Маклина-Андерсена, и использованием рассчитанных математических моделей с помощью функции желательности получен оптимальный состав композиции с гидрофобным эффектом: полиалкиловый сложный эфир *C*₁₈₋₂₂ малеиновой кислоты, парафины легких фракций *C*₅₋₇, этилцеллозоль, пропанол, вода, мочевины в следующем соотношении ингредиентов – 0,3163: 0,0770: 0,0663: 0,0354: 0,475: 0,03. Разработанный состав обеспечивает высокую устойчивость кожаной ткани мехового велюра к промоканию в условиях эксплуатации нагальных изделий.

1. Данилкович А.Г. Оздоблювальні процеси й операції виробництва шкіри та хутра / Данилкович А.Г. – К. : Деп. в УкрІНТЕІ, № 195-Ук96, 1996. – 168 с.
2. Данилкович А.Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А.Г., Мокроусова О.Р., Охмат О.А. ; під ред А. Г. Даниловича. – К. : Фенікс, 2009. – 578, [2] с.
3. Данилкович А.Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалу / А.Г. Данилкович, Н.Б. Хлебнікова, В.І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 4. – С. 98
4. Пат. на корисну модель № 38472 Україна, МПК⁷ С 14 С 9/00. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І. – № u 200810214 ; заявл. 08.08.2008 ; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1.
5. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем / Новик Ф.С. – М. : Металлургия, 1985. – 254, [2] с.
6. Овчины невыделанные. Технические условия : ГОСТ 28509-90. – [Дата введения 01.01.91]. – М. : Изд. стандартов, 1990. – 16 с.
7. Единая технология обработки мехового велюра / ВНИИмехпром Минлегпрома СССР. М. : ЦНИИТЭИлегпром. – 103, [1] с.
8. Овчина меховая выделанная. Технические условия : ГОСТ 4661-76. – [Дата введения 01.01.77]. – М. : Изд. стандартов, 2002. – 10 с.
9. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : [навч. посібник] / Данилкович А.Г. – К. : Фенікс, 2006. – 338, [2] с.
10. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : [учеб. пособие] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – [2 изд.] – М. : Высш. шк., 1985. – 318, [2] с.
11. Данилкович А. Оптимізація складу пігментного концентрату з використанням шкіряного порошку / А. Данилкович, О. Василюк, Л. Оленко // Вісник КНТЕУ. – 2005. – № 5. – С. 78–87.
12. Брановицька С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / Брановицька С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.А. – К. : Вища школа, 1986. – 215, [1] с.

Надійшла 20.12.2011 р.
Рецензент: д.т.н. Товт В.М.

УДК 677.021

Г.І. ЛИПКОВА, О.В. ЗАКОРА, О.Ю. РЯЗАНОВА
Херсонський національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОРСИСТОСТІ ЗМІШАНОЇ ПРЯЖІ, ЯКА МІСТИТЬ КОНОПЛЯНИЙ КОТОНІН

Одним з важливих показників структури пряжі є ворсистість. Використання модифікованих луб'яних волокон вимагає вивчення цього показника, тому що від нього залежить ряд поверхневих властивостей готових текстильних виробів та їх зовнішній вигляд. Знання характеру утворення ворсистості пряжі дає можливість управляти цим процесом і проектувати пряжу із заздалегідь заданими характеристиками.

One of important indicators of structure of a yarn is its hairiness. Use modified луб'яных fibres demands studying of this indicator as a number of superficial properties of ready textile products and their appearance depends on it. The knowledge of character of formation of hairiness of a yarn gives the chance to operate this process and to project a yarn with in advance set characteristics.

Ключові слова: змішана пряжа, конопляний котонін, ворсистість пряжі, поверхневі властивості пряжі

Вступ. При визначенні якісних властивостей текстильних виробів враховують дотримання всіх стандартів і технічних умов, а також відповідність текстильних виробів постійно мінливій моді. Якість текстильних виробів у великій мірі залежить від властивостей пряжі, які в основному визначаються її сировинним складом.

Однак останнім часом при насиченості ринку товарами на перший план все частіше висуваються вимоги до естетичного оформлення продукції. Тому, навіть, якщо за міцністю, рівномірністю і зносостійкістю пряжа задовольняє споживача, то наявність дизайнерських ефектів, які є наслідком зміни поверхневих властивостей виробів, обов'язково позначиться на вартості та дозволить урізноманітнити асортимент текстильної продукції. А резервом розширення асортименту є розробка і удосконалення технологій виробництва нових видів змішаної пряжі, що забезпечується сировинними можливостями нашої країни, а саме вирощуванням і виробництвом луб'яних волокон. При цьому, поява устаткування для модифікації луб'яного волокна і розробка технології виготовлення змішаної пряжі роблять актуальним створення перспективного асортименту текстильних виробів з матеріалів, що містять конопляний котонін [1].

Виробництво змішаної пряжі з додаванням конопляного котоніну дозволяє урізноманітнити зовнішній вигляд, фізико-механічні, експлуатаційні та інші характеристики пряжі і виготовлені з неї виробі.