

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ НАПОВНЮВАЛЬНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ШКІРЯНОГО МАТЕРІАЛУ

Данилкович А. Г.¹, Сангінова О. В.²

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ КОЖЕВЕННОГО МАТЕРИАЛА

Данилкович А. Г.¹, Сангинова О. В.²

OPTIMIZATION OF FILLING MATERIAL COMPOSITION FOR LEATHER

Danylkovych A.¹, Sanginova O.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну
Київ, Україна
ag101@ukr.net

²КПІ ім. Ігоря Сікорського»
Київ, Україна
olga.sanginova@gmail.com

Проведена багатокритеріальна оптимізація складу наполнительной композиції в технології виробництва шкіряних матеріалів за методом Макліна-Андерсена з урахуванням виду математичної моделі процесу склад-властивості. Розроблено многопоточная программа разрахунків інформаційної та дисперсійної матриць і їх визначників для синтезу оптимального плану експерименту з теоретичних точок, яка може бути використана для вирішення аналогічних завдань.

Ключові слова: метод Макліна-Андерсена, синтез плану, аеросіл-наповнювальна композиція, властивості шкіряного матеріалу

Проведена многокритериальная оптимизация состава наполнительной композиции в технологии производства кожевенных материалов по методу Маклина-Андерсена с учётом вида математической модели процесса состав-свойства. Разработана многопоточная программа расчётов информационной и дисперсионной матриц и их определителей для синтеза оптимального плана эксперимента по теоретическим точкам, которая может быть использована для решения аналогических задач.

Ключевые слова: метод Маклина-Андерсена, синтез плана, аэросил-наполнительная композиция, свойства кожевенного материала

A multi-criteria optimization of the composition of the filling composition in the production technology of leather materials according to the McLean-Andersen method was carried out taking into account the type of mathematical model of the composition-properties process. A multi-threaded program for calculating information and dispersion matrices and their determinants for the synthesis of the optimal experimental design using theoretical points has been developed, which can be used to solve analogous problems.

Keywords: McLean-Andersen method, plan synthesis, aerosil-filler composition, properties of leather material

ВСТУП

При уdosконаленні існуючих та розробці інноваційних технологій виробництва шкіряних матеріалів високої якості необхідною умовою є пошук комплексу ефективних функціональних реагентів та оптимізація його складу з використанням методів математичного моделювання. У процесі формування натуральних матеріалів різного призначення процес наповнювання відіграє особливо важливе значення, оскільки склад композиції та її вміст в матеріалі в значній мірі визначають властивості отриманої продукції.

Для оптимізації складу наповнюальної композиції використовують різні методи математичного моделювання, які враховують особливості хімічного складу інгредієнтів композиції. При вирішенні цієї проблеми виникають суттєві труднощі, обумовлені обмеженістю інтервального вмісту інгредієнтів композиції, що визначається специфічними особливостями їх фізико-хімічних властивостей. При математичному моделюванні технологічних композицій «склад-властивості» за звичай використовуються такі методи як симплексно-граткові (плани Шефе), симплексно-центральні та *D*-оптимальні плани [1]. Однак, на практиці частіше зустрічаються композиції в яких неможлива зміна компонентів в межах значень 0–1, тому в таких випадках застосовують методи з накладанням обмежень на фактори: метод Макліна-Андерсона, синтез *D*-оптимальних планів, метод псевдо компонентів [1].

Таким чином, з наукової та прикладної точки зору суттєвий інтерес може мати встановлення оптимального складу аеросил-наповнюальної композиції завдяки модифікації методу Макліна-Андерсона при моделюванні системи склад-властивості. При цьому для моделювання композиції необхідно синтезувати оптимальний план експерименту з обмеженнями на інгредієнти.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Мета роботи полягає в підвищенні фізико-хімічних властивостей шкіряного матеріалу завдяки використанню оптимального складу аеросил-наповнюальної композиції. Оптимізація наповнюальної композиції проводилась за планом, синтезованим за методом Макліна-Андерсена шляхом вибору найкращих експериментальних точок із теоретичних точок кандидатів за критерієм *D*-оптимальності.

АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі використана аеросил-наповнюальна композиція для підвищення технологічних властивостей шкіряний напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби (ВРХ) мокросоленого консервування – ялівки важкої хромового методу дублення для виготовлення матеріалу для верху взуття. Шкіряний напівфабрикат, отриманий в умовах публічного АТ «Чинбар» (Україна, м. Київ) за методикою виробництва шкір для верху взуття цього підприємства, після віджимання і стругання на товщину 1,3...1,5 мм. Властивості складу наповнюальної композиції досліджувались на 10 скомплектованих партіях по 8 зразків напівфабрикату розміром 8×25 см, відібраних за методом асиметричної бахроми по два ряди з обох боків хребтової лінії.

Для дослідження ефективності впливу складу наповнювальної композиції на властивості шкіряного матеріалу були використані наступні інгредієнти: аеросил марки А-300 виробництва Калушського хіміко-металургійного комбінату (Україна), релуган *D* фірми БАСФ (Німеччина) – препарат конденсації на основі меланіну, трупотан *G* фірми Трумплер (Німеччина) – препарат на основі фенольних сполук і екстракт квебрахо (Китай).

Наповнювання шкіряного напівфабрикату виконували після його промивання і нейтралізації у лабораторному барабані з внутрішнім діаметром 3 дм і об'ємом 18 дм³ при співвідношенні робочий розчин : напівфабрикат як 1:1 та загальній витраті композиції відповідного складу 11% маси напівфабрикату, температурі 28...30°C і постійному обертанні зі швидкістю 18...20 хв-1 на установці (рис. 1).

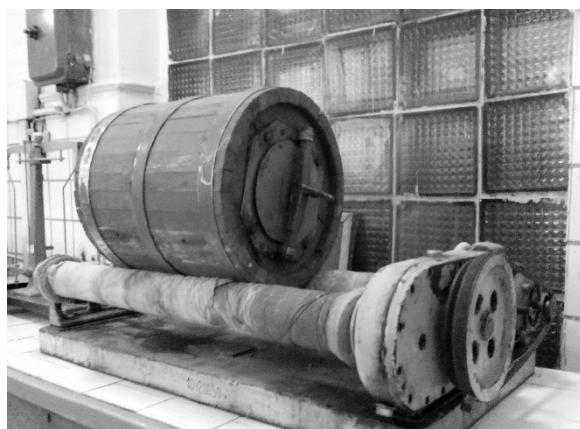


Рис. 1. Лабораторна установка формування шкіряного матеріалу

При цьому в систему шкіряний напівфабрикат – вода попередньо додавали суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу трупол *RA* в кількості 1% маси напівфабрикату фірми Трумплер (Німеччина).

Наступні сушильно-оздоблювальні процеси і операції проводили за технологією виробництва шкір для верху взуття публічного АТ «Чинбар» (Україна). Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу визначалися за методиками [2].

Для оптимізації складу аеросил-наповнювальної композиції використана математична модель неповного 3-порядку, яка для трьохінгредієнтної композиції набуває виду:

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (1)$$

де \hat{y} – прогнозне значення технологічного показника; x_1 – аеросил А-300; x_2 – релуган *D* / трупотан *G* у співвідношенні 2 / 3; x_3 – екстракт квебрахо.

В моделі (1) має зберігатись умова:

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1. \quad (2)$$

В експериментах з технологічних міркувань накладені обмеження на числові значення інгредієнтів x_i :

$$0 \leq \alpha_i \leq x_i \leq \beta_i \leq 1 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3)$$

де α_i і β_i – обмеження інгредієнтів композиції.

Ефективність впливу складу наповнюальної композиції на технологічні властивості шкіряного матеріалу оцінювали за наступними показниками: y_1 – об'ємний вихід шкіряного матеріалу рівний об'єму, що містить 100 г колагену, см³/100 г; y_2 – пористість зразків у припольній топографічній ділянці, %; y_3 – еластичність матеріалу, сН.

Попередні дослідження [3,4] дозволили визначити межі зміни зазначених інгредієнтів у складі наповнюальної композиції, мас. частин (табл. 1).

Для отримання коефіцієнтів моделі (1) за визначеними теоретичними точками-кандидатами згідно алгоритму Макліна-Андерсена на основі максимального віддалення від центра плану і одна від одної¹ [5] та розробленою багатопотоковою програмою синтезуємо план експерименту в обмеженій ділянці симплексу (табл. 1) з урахуванням умови (2).

Отже, з 16 теоретичних точок, отриманих за методом Макліна-Андерсена і критерієм D -оптимальності, відбирається сім експериментальних для подальших досліджень.

Таблиця 1. Межі зміни інгредієнтів наповнюальної композиції

Інгредієнт	Обмеження інгредієнтів композиції	
	α_i	β_i
x_1	0	0,25
x_2	0,14	0,42
x_3	0,22	0,5

Отримані експериментальні результати впливу складу наповнюальної композиції за планом табл. 2 з використанням аеросилвмісної композиції на властивості шкіряного матеріалу наведені в табл. 3.

Таблиця 2. План експерименту

Інгредієнт	Експериментальна точка						
	1	2	3	4	5	6	7
x_1	0,25	0,1	0,1	0,25	0	0,3	0,1667
x_2	0,2	0,3	0,5	0,45	0,45	0,3	0,3667
x_3	0,55	0,6	0,4	0,3	0,55	0,4	0,4667

¹ Без урахування виду моделі.

Таблиця 3. Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу

Технологічний показник	Експериментальна точка						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	237	243	227	215	203	219	238
y_2	54	60	49	46	42	41	56
y_3	28	31	39	33	36	32	23

На основі експериментальних даних табл. 3, отримано нелінійну математичну модель з трьох поліноміальних залежностей технологічних властивостей шкіряного матеріалу від складу аеросил-наповнювальної композиції:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{y}_1 = -111.8828211x_1 + 323.0428301x_2 + 344.450159x_3 - 372.0384108x_1x_2 + \\ \quad + 1.109933603x_1x_3 - 532.5933776x_2x_3 + 3198.150111x_1x_2x_3; \\ \hat{y}_2 = -463.49878x_1 - 11.12395548x_2 + 63.98313724x_3 + 888.5407893x_1x_2 + \\ \quad + 701.6063908x_1x_3 + 47.73759388x_1x_2 - 336.0106514x_1x_2x_3; \\ \hat{y}_3 = 899.6635109x_1 + 443.9397886x_2 + 265.4472965x_3 - 2493.618612x_1x_2 - \\ \quad - 1984.054048x_1x_3 + 1251.59158x_2x_3 + 3762.312302x_1x_2x_3. \end{array} \right. \quad (4)$$

Для перевірки адекватності математичної моделі реалізовано по два паралельних досліди у трьох довільно вибраних контрольних точках (табл. 4).

Таблиця 4. Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу у контрольних точках складу композиції

Контрольна точка	Склад композиції			Технологічний показник					
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_1	y_2	y_3
1	0,09	0,455	0,455	227	226	52	51	30	31
2	0,135	0,41	0,455	234	234	55	56	24	26
3	0,18	0,365	0,455	237	239	55	54	23	23

Визначення адекватності математичної моделі «склад наповнювальної композиції – властивості шкіряного матеріалу» у контрольних точках наведено в табл. 5.

Отже, з табл. 5 видно, що отримана математична модель складу аеросил-наповнювальної композиції адекватно описує властивості шкіряного матеріалу.

Для оптимізації складу композиції $\bar{x} = \|x_1, x_2, x_3\|$, яка характеризується г вихідними фізико-хімічними показниками отриманої математичної моделі, використана функція бажаності [1]; на основі функції бажаності визначається оптимальний склад наповнювальної композиції, який характеризується трьома найкращими технологічними властивостями.

Отримані регресійні рівняння математичної моделі використані для багатокритеріального пошуку оптимального складу наповнювальної композиції за допомогою узагальненої функції бажаності, що складена за отриманими рівняннями математичної моделі в x -координатах при обмеженнях на вихідні змінні, які

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ,
КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН

відповідають найгіршому і найкращому значенням: $y_1 = 230$ і 243 , $y_2 = 55$ і 60 , $y_3 = 30$ і 23 . За методом сканування [6] з кроком 0.01 отримано оптимальний склад композиції, мас. частин: $x_1 = 0,165$, $x_2 = 0,34$, $x_3 = 0,495$. При цьому вихідні змінні набувають значень: $y_1 = 240,27 \text{ см}^3/100 \text{ г ГР}$, $y_2 = 57,27 \%$, $y_3 = 22,68 \text{ сН}$ при функції бажаності $D_f = 0,6706216$.

Таблиця 5. Результати перевірки адекватності математичної моделі

y_{ij}	\bar{y}_i	\bar{y}_i	$ \bar{y}_i - \hat{y}_i $	t_p	Адекватність ²
y_{11}	227.8	226.5	1.28	2.24	1
y_{12}	234.7	234.0	0.73	1.18	1
y_{13}	237.3	238.0	0.70	1.09	1
y_{21}	51.1	51.5	0.43	0.96	1
y_{22}	54.7	55.5	0.80	1.67	1
y_{23}	55.4	54.5	0.85	1.70	1
y_{31}	31.4	30.5	0.87	1.5	1
y_{32}	25.6	25.0	0.62	1.00	1
y_{33}	23.0	23.0	0.04	0.07	1

Примітка. Індекс i – технологічного показника, j – контрольної точки

Отже, для приготування 100 кг композиції необхідно взяти, кг: високодисперсного оксиду кремнію (ІІ) марки А-300 – 16,5; продукту конденсації на основі меламіну – релугану D і диспергатору танідів на основі фенольних сполук – трутотану G у співвідношенні 2 : 3 – 34, з яких релугану D – 13,6, трутотану G – 20,4; екстракт квебрахо – 49,5.

Склад аеросил-наповнювальної композиції апробований у дослідному цеху публічного АТ «Чинбар» (Україна, м. Київ) при виробництві еластичних шкіряних матеріалів з сировини ВРХ – ялівки середньої. За розробленою технологією вироблено 60 м^2 шкіряних матеріалів для верху взуття. При цьому контрольною технологією була діюча на підприємстві. Слід відзначити, що склад наповнювальної композиції виробничої технології відрізняється від розробленої відсутністю високодисперсного оксиду кремнію (ІІ) та іншим співвідношенням інгредієнтів наповнювальної композиції при зменшенному вмісті екстракту квебрахо на 5,1 %.

Результати визначених властивостей отриманих матеріалів наведені на рис. 2 і в табл. 6. Аналіз наведених даних порівняно з промисловою технологією свідчить про підвищений об'ємний вихід натурального матеріалу, отриманого з використанням оптимального складу аеросил-наповнювальної композиції на $28 \text{ см}^3/100 \text{ г ГР}$. При цьому пористість дослідженого матеріалу є на 11 % більшою, а жорсткість – на 8 % нижчою.

² Модель у контрольній точці є адекватною – 1, неадекватною – 0.

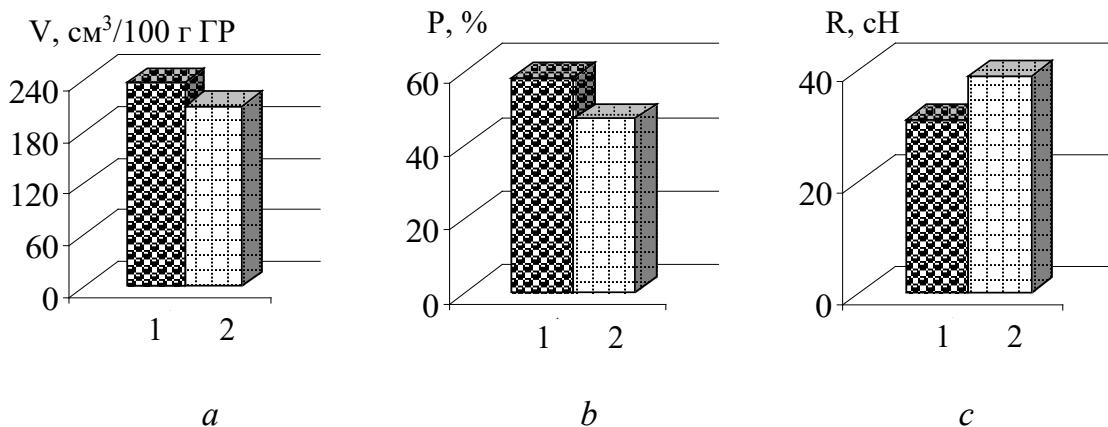


Рис. 2. Залежності властивостей шкіряного матеріалу від складу композиції:
1 – оптимізованої, 2 – діючої технології;
а – об’ємний вихід, б – пористість, в – жорсткість

За фізико-механічними показниками (табл. 6) отримані шкіряні матеріали дослідженого варіанту є дещо міцніші з більшим на 7,8–11,0 % відносним видовженням при розриві та навантаженні 10 МПа.

Таблиця 6. Фізико-механічні властивості шкіряного матеріалу

Показник	Склад композиції за технологією	
	дослідною	діючою
Температура зварювання напівфабрикату, °C	113,0±0,2	112,4±0,2
Товщина шкіри, мм	1,15±0,5	1,09±0,5
Межа міцності при розтягуванні, МПа	28,5±1,1	27,0±1,1
Відносне видовження при навантаженні 10 МПа, %	30,0±1,8	27,0±1,6
Відносне видовження при розриві, %	62,5±4,4	58,0±4,1

Збільшення об’ємного виходу і підвищення пористості шкіряного матеріалу при використанні розробленого оптимального складу наповнювальної композиції може бути обумовлено глибокою міжфібрилярною дифузією наночастинок аеросилу в структуру шкіряного матеріалу, що сприятиме більш рівномірному розподілу інгредієнтів наповнювальної композиції в мікроструктурі матеріалу. Після видалення з матеріалу вологи присутність аеросилу в міжфібрилярних проміжках забезпечує збереженість мобільності всієї структури волокнистого матеріалу та підвищення його еластичності.

ВИСНОВКИ

Розроблена багатопотокову програму, що передбачає паралельні розрахунки інформаційної і дисперсійної матриць та їх визначників поточного плану експерименту для багатоядерних процесорів, і яка забезпечила синтез оптимального плану експерименту за методом Макліна-Андерсона з врахуванням виду

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ,
КОМП'ЮТЕРНІ МЕТОДИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ РЕЧОВИН**

математичної моделі «склад наповнювальної композиції – властивості шкіряного матеріалу». Розроблена програма може бути використана для вирішення аналогічних задач як у шкіряно-хутровому виробництві, так і в інших промислових галузях.

Завдяки застосуванню отриманої математичної моделі, що адекватно описує склад наповнювальної композиції – властивості шкіряного матеріалу з використанням функції бажаності, встановлено оптимальний склад наповнювальної композиції.

Оптимальний склад наповнювальної композиції у співвідношенні, мас. частин: аеросил А-300 : релуган D : трупотан G : екстракт квебрахо як 1,2 : 1,0 : 1,5 : 3,6 забезпечує найвищі якісні технологічні властивості еластичного шкіряного матеріалу.

Промислова апробація розробленого оптимального складу аеросил-наповнювальної композиції дозволяє скоротити витрати природних танідів на 5,1 % і формувати шкіряний матеріал з підвищеним його об'ємним виходом і еластичністю відповідно на 13 і 25 % порівняно з діючою технологією. За фізико-механічними показниками отриманий матеріал відповідає вимогам до шкіряних матеріалів для швейних виробів за ДСТУ 3115-95 та систем управління якістю «ISO 9001:2008».

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учеб. пособие, 2 изд. М. : Высш. школа, 1985. 320 с.
2. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха: лабораторный практикум. М. : НИЦ Инфра-М, 2016. 176 с.
3. Данилкович А. Г., Бєлінський С. О., Кудзієва А. Ю. Використання високодисперсного оксиду кремнію в технології виготовлення шкіряного напівфабрикату. *Вісник ХНУ*. 2016. № 6 (243). С. 112–116 .
4. Danylkovych A., Sanginova O., Chervinskyi V. Optimization of leather material filling-plasticizing process using disperse system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 5. N 6 (83). P. 49-54..
5. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. М. : Металлургия, 1985. 256 с.
6. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. А. Вычислительная математика в химии и химической технологии. К. : Вища школа, 1986. 216 с.