

ПОЛІПРОПІЛЕНОВІ МІКРОВОЛОКНА.

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ СУМІШІ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ

В.Г. Резанова, А.Г. Данилкович, д.т.н., М.В. Цебренько, д.х.н.

Київський національний університет технологій та дизайну

В багатьох країнах світу прискореними темпами розвивається виробництво ультратонких синтетичних волокон (мікрОВОЛОКОН). Вони знаходять широке застосування при виготовленні товарів народного споживання (тканини, трикотаж, штучна шкіра), а також для технічних цілей (тепло- та звукоізоляційні матеріали, фільтри прецизійного очищення, синтетичний папір) тощо. Існують різні способи одержання ультратонких волокон, але серед них особливе місце займає формування мікрОВОЛОКОН з розплавів сумішей полімерів, тобто реалізація так званого явища специфічного волокнуутворення [1]. Його специфічність полягає в тому, що акти волокнуутворення реалізуються не після виходу з фільтри, як в традиційних способах одержання, а ще у вхідній зоні формувального отвору. При цьому комплексна нитка із десятків і сотень тисяч мікрОВОЛОКОН може бути одержана формуванням через отвори фільтри достатньо великого діаметру [2]. МікрОВОЛОКНА мають унікальну структуру поверхні: кожне ультратонке волокно покрите надтонкими мікрофібрилами, котрі відходять від основного волокна [3]. Завдяки цьому мікрОВОЛОКНА мають виключну м'якість, приємний гриф, об'ємність без спеціальних методів текстурування і надання звитості. Таких волокон немає в природі, вони не можуть бути одержані за традиційною технологією.

Раніше виконаними дослідженнями було показано, що в бінарних сумішах полімерів явище специфічного волокнуутворення найчіткіше реалізується при співвідношенні волокнуутворювального і матричного полімерів 20/80 % мас.: мікрОВОЛОКНА безперервної довжини є переважним типом структури; доля коротких волокон, частинок і плівок

незначна [1]. Збільшення вмісту полімеру дисперсної фази ускладнює його диспергування при змішуванні та знижує кінетичну стабільність розплаву суміші. Це призводить до погіршення волокноутворення, а за умови співвідношення компонентів 40/60, 50/50 % мас. явище взагалі не реалізується. Виконані дослідження [4] показали, що введення в суміш поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) кремнійорганічних рідин дозволяє покращити специфічне волокноутворення та реалізувати його для області зміни фаз.

Метою даної роботи є оптимізація складу суміші ПП/СПА/силоксанова рідина для формування поліпропіленових мікрОВОЛОКОН та комплексних ниток на їх основі.

Об'єктами дослідження були суміші ПП/СПА з добавками (0,05...0,5) % мас. кремнійорганічної рідини. Поліпропілен вибрано як волокноутворювальний компонент тому, що сьогодні в світі виробництво ПП волокон зростає прискореними темпами завдяки комплексу їх цінних властивостей, а СПА відповідає вимогам до матричного компоненту [1]. Вихідні ПП, СПА і поліетилсилоксанова рідина ПЕС-5 охарактеризовані в [4].

Для планування експерименту з метою оптимізації складу суміші використовували симплексно-гратковий метод в псевдокоординатах [5], оскільки він є найпридатнішим для оптимізації сумішевих систем. Симплекс, як відомо, це найпростіша геометрична фігура, утворена множиною $(k+1)$ незалежних точок в k -мірному просторі; вона характеризується мінімальною кількістю вершин. Співвідношення інгредієнтів в досліджуваних системах повинно задовольняти такій умові:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (1)$$

де: x_i – відносна концентрація інгредієнтів ($x_i \geq 0$); q – кількість інгредієнтів ($q \geq 2$).

Факторний простір подається симплексом, а матриця планування отримується записом координат експериментальних точок симплексної гратки. В разі накладання обмежень на концентрацію окремих інгредієнтів q -компонентної суміші з'являється необхідність

постановки експерименту в обмеженій ділянці факторного простору. Останню вибирають, виходячи із раніше одержаних експериментальних даних. При цьому отримується неподібна симплексу “вирізана” ділянка, в котрій потрібно розташувати експериментальні точки, що будуть основою для побудови робочого плану.

З метою зменшення затрат часу на виконання експериментів і обробку результатів досліджувану ділянку трансформують в нову систему координат (z_1, z_2, \dots, z_q) , що дозволяє застосувати стандартний план [5]. При цьому в z – координатах виконуються такі умови:

$$0 \leq z_i \leq 1, \quad (i=1, 2, \dots, q), \quad z_1^{(u)} + z_2^{(u)} + \dots + z_q^{(u)} = 1, \quad (2)$$

де u – будь- яка точка досліджуваної ділянки.

Вершини симплексу приймаються за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Співвідношення між координатними системами (x_1, x_2, \dots, x_q) і (z_1, z_2, \dots, z_q) , що забезпечують умову (2), задається матричним рівнянням:

$$X = AZ \quad (3)$$

Останнє в розгорнутому вигляді записується таким чином [5]:

$$\begin{vmatrix} x_1^{(u)} \\ x_2^{(u)} \\ \vdots \\ x_q^{(u)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(q)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(q)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_q^{(1)} & x_q^{(2)} & \dots & x_q^{(q)} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} z_1^{(u)} \\ z_2^{(u)} \\ \vdots \\ z_q^{(u)} \end{vmatrix} \quad (4)$$

В рівнянні (3) елементи матриці A – координати вершин симплексу, а $x_i^{(u)}$ і $z_i^{(u)}$ ($i = 1, 2, \dots, q$) – вихідні та нові координати u -тої трансформованої точки.

Властивості системи можуть бути описані різними моделями з урахуванням конкретних вимог до них; перш за все, це адекватність і простота. При плануванні експериментів в складних технологічних процесах найбільше застосування знайшли моделі у вигляді алгебраїчних поліномів. Для розробки моделі, котра описує процеси

структурування ПП в матриці СПА залежно від складу вихідної суміші, було вибрано поліном неповного третього порядку:

$$\mathcal{F} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

де: $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}$ – коефіцієнти поліному, причому $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$;

x_1, x_2, x_3 – відносні концентрації ПП, СПА і ПЕС-5 відповідно.

Цей вибір обумовлений тим, що залежність між вхідними та вихідними параметрами, котра розглядається, адекватно описується рівняннями 2-го і вищих порядків. При цьому для трикомпонентних систем поліноми другого і неповного третього порядку відрізняються тільки одним членом, але останній точніше описує більш складні нелінійні закономірності.

Для вибраного поліному (5) складено план проведення експериментів в досліджуваній області факторного простору з метою оцінки числових значень коефіцієнтів рівняння. План проведення експериментів наведено в табл.1, при цьому z – координати, підібрані із стандартного плану для даної моделі [5], а x – координати, розраховані за формулою (4).

Таблица 1

Симплексно-гратковий план

№ досліджу	План						Вихідна змінна
	в псевдокомпонентах			робочий			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	0,5000	0,4995	0,0005	\bar{y}_1
2	0	1	0	0,5000	0,4950	0,0050	\bar{y}_2
3	0	0	1	0,2000	0,7992	0,0008	\bar{y}_3
4	0,5	0,5	0	0,5000	0,4975	0,0025	\bar{y}_{12}
5	0,5	0	0,5	0,3500	0,6493	0,0007	\bar{y}_{13}
6	0	0,5	0,5	0,3500	0,6475	0,0025	\bar{y}_{23}

7	0,333	0,333	0,333	0,4000	0,5980	0,0020	\bar{y}_{123}
---	-------	-------	-------	--------	--------	--------	-----------------

З метою визначення впливу співвідношення ПП/СПА/силоксанова рідина в суміші на процеси структуроутворення, у відповідності до плану, визначали наступні вихідні параметри: y_1 – середній діаметр ПП мікрОВОЛОКОН; y_2, y_3 – числова доля ВОЛОКОН безперервної довжини та коротких ВОЛОКОН відповідно. Одержані експериментальні результати представлені в табл.2

Таблиця 2

Залежність процесів структуроутворення від складу суміші

Вихідна змінна	Номер досліджу						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	5,6	6,4	1,9	4,3	3,3	5,2	4,1
y_2	68,5	68,9	62,5	76,1	87,0	80,5	85,2
y_3	6,3	7,7	16,3	6,2	4,1	4,7	4,4

Дані табл. 2 використані для обчислення коефіцієнтів поліному (5). Останні знаходили за методом найменших квадратів в матричній формі:

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

де B – вектор коефіцієнтів поліному (5); F – матриця плану експерименту x ; y – вектор значень вихідної змінної в точках плану x ; індекси “ T ” і “ -1 ” відповідно операції транспонування і обернення матриці. Розрахунки виконані за допомогою спеціально розробленої програми. В результаті одержана система рівнянь (7), котра є математичною моделлю в z – координатах, що описує досліджуваний процес.

$$\begin{cases} y_1 = 5,59 z_1 + 6,41 z_2 + 1,89 z_3 - 6,79 z_1 z_2 - 1,85 z_1 z_3 + 4,19 z_2 z_3 - 1,14 z_1 z_2 z_3 \\ y_2 = 68,49 z_1 + 68,89 z_2 + 62,51 z_3 + 29,62 z_1 z_2 + 85,99 z_1 z_3 + 59,21 z_2 z_3 - 20,31 z_1 z_2 z_3 \\ y_3 = 6,29 z_1 + 7,69 z_2 + 16,31 z_3 - 3,19 z_1 z_2 - 28,79 z_1 z_3 - 29,19 z_2 z_3 + 29,69 z_1 z_2 z_3 \end{cases} \quad (7)$$

Створені регресійні рівняння перевіряли на адекватність, тобто здатність моделі передбачити результати досліджень в деякій області з необхідною точністю. Для цього були поставлені додаткові експерименти в контрольних точках та розраховані значення критерію Стюдента для кожної вихідної змінної (табл.3). Про адекватність створеної моделі судили за співвідношенням [5] :

$$t_p < t_T\{p; f\} \quad (8)$$

де: t_p , t_T – розраховане і табличне значення критерію Стюдента; p – довірна ймовірність того, що для контрольної точки модель (5) буде адекватною (на практиці в інженерних розрахунках p приймають рівним 0.95, при цьому $t_T = 2,306$); $f = m \cdot (r - 1)$ – число ступенів вільності; m – кількість контрольних точок; r – кількість паралельних дослідів.

Критерій Стюдента визначали за формулою:

$$t_p = \frac{|y_i - \hat{y}_i| \sqrt{r}}{s_0 \sqrt{1 + \xi}} \quad (9)$$

де: y_i , \hat{y}_i – відповідно експериментальне і розраховане за моделлю значення вихідної змінної в i -тій контрольній точці; s_0^2 – дисперсія дослідів; ξ – похибка передбачення вихідної змінної залежно від координат контрольної точки на симплексі; за умови правильного їх вибору $\xi \leq 1$.

Розраховані величини ξ , наведені в табл.3, вказують на те, що контрольні точки вибрані оптимально. Значення критерію Стюдента, визначені на основі експериментальних та розрахованих за моделлю (7) даних, складають від 0,033 до 1,659 для всіх досліджених вихідних параметрів, що свідчить про адекватність розробленої моделі.

Створену модель (7) використано для багатокритеріального пошуку оптимального складу суміші за допомогою узагальненого критерію бажаності D (критерій Харингтона) [6], можливі значення котрого знаходяться в межах інтервалу $[0...1]$ (0 – відповідає

абсолютно непридатному значенню даного відгуку; 1 – найкращому значенню відгуку).

Для визначення величини D модель (7) перетворювали в безрозмірні моделі шкали бажаності (d_i) для кожного вихідного параметру і визначали їх за допомогою експоненціальної функції:

$$d = \exp[-\exp(-y')] \quad (10)$$

де: y' – безрозмірне значення вихідної змінної.

Часткові функції бажаності (для кожної вихідної функції окремо) визначали з формули (10), попередньо задавши y' гірше та y' краще. Із всіх вихідних змінних, перетворених в безрозмірні значення шкали бажаності d , складається узагальнений показник бажаності D . Його математичним відбиттям є:

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 \dots d_k} \quad (11),$$

де: k – число критеріїв оптимізації.

Використавши в ролі узагальнюючої функції критерій Харингтона, методом сканування з кроком 0,01, розраховали оптимальний склад досліджуваної суміші, потім згідно з матричним рівнянням (4) вміст вихідних компонентів перевели в x – систему. Визначений вміст компонентів складає, % мас.: поліпропілену – 35,0; співполіаміду – 64,9; поліетилсилоксану – 0,1. При цьому вихідні змінні мають такі значення: середній діаметр мікрволокон – 3,3 мкм; доля безперервних та коротких волокон – 91,7 і 4,1 % відповідно; критерій бажаності $D = 0.7919$.

Таким чином, використавши симплексно-гратковий метод в псевдокоординатах, було одержано математичну модель, котра дозволила оптимізувати склад суміші ПП/СПА/ПЕС-5 для найкращої реалізації явища специфічного волокноутворення.

Були сформовані комплексні нитки із поліпропіленових мікрволокон на основі розрахованого оптимального складу суміші ПП/СПА/ПЕС-5 та досліджені їх властивості,

що наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Властивості поліпропіленових ниток

Показники	Нитки із сумішей ПП/СПА/ПЕС-5 складу, % мас.: 35,0/64,9/0,1	Текстильна нитка*
Лінійна густина	21	30
Міцність при розриві, сН/текс	42	25...45
Розривне видовження, %	21	15...30
Питома поверхня, г/м ² **	12,6	0,4
Усадка при температурі 100 °С	6,8	5...6
Гігроскопічність, %	1,3	0,1

* за нормативними документами

** визначена за рівнянням БЕТ по сорбції азоту

Порівняльний аналіз даних табл. 4 свідчить про те, що добавка кремнійорганічних рідин в суміші ПП/СПА дозволяє одержати комплексні нитки із ПП мікрОВОЛОКОН з механічними властивостями на рівні текстильних ниток, сформованих за традиційною технологією. При цьому ряд важливих показників значно покращується: різко зростають гігроскопічність та питома поверхня. Одержані результати мають велике практичне значення, оскільки дозволяють не тільки розширити сировинну базу легкої промисловості, а й отримувати комфортні товари народного споживання з високими експлуатаційними та гігієнічними характеристиками.

Таким чином, проведені дослідження показали, що симплексно-гратковий метод в псевдокоординатах доцільно використовувати для моделювання складу композиційних систем при обмеженнях вмісту компонентів, зумовлених технологічними вимогами.

Застосування цього методу дозволило створити математичну модель, котра описує досліджуваний процес. Отримані рівняння використані з метою оптимізації складу суміші для формування ультратонких ПП волокон. Завдяки введенню силоксанової рідини в суміш ПП/СПА в кількості 0,1% мас. були одержані комплексні нитки із ПП мікрволокон з високими гігієнічними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Цебрєнко М.В. Ультратонкие синтетические волокна. - М.: Химия, 1991. – 214 с.
2. Цебрєнко М.В., Виноградов Г.В., Аблазова Т.И., А.В.Юдин О механизме явления специфического волокнообразования // Коллоидн. ж. – 1976. - Т.38, №1. – С. 200-203.
3. Цебрєнко М.В. Особенности структуры ультратонких синтетических волокон // Хим. волокна. – 1980. - №4. – с.25-31.
4. Резанова В.Г., Цебрєнко М.В. Влияние кремнийорганических жидкостей на явление специфического волокнообразования // Хим. волокна. – 2003. - №2 – С.21-26.
5. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем.– М.: Наука, 1976.– 392 с.
6. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 328 с.

Таблиця 3

Вихідні дані для перевірки адекватності моделі

№ дослід	Контрольні точки						Вихідні змінні			Критерій Стьюдента			ξ
	<i>X - координати</i>			<i>Z - координати</i>			y ₁	y ₂	y ₃	t _{p1}	t _{p2}	t _{p3}	
	x ₁	x ₂	x ₃	z ₁	z ₂	z ₃							
1	0,3000	0,6991	0,0009	0,334	0,000	0,666	3,0	90,0	6,5	1,310	1,649	0,195	0,850
2	0,3000	0,6985	0,0015	0,116	0,225	0,659	3,5	85,3	7,1	0,728	1,433	0,011	0,462
3	0,4000	0,5988	0,0012	0,559	0,113	0,328	3,7	87,1	3,8	0,816	0,316	0,053	0,579
4	0,4000	0,5980	0,0020	0,342	0,337	0,321	4,2	82,9	4,4	0,417	0,580	0,033	1,000