

УДК 675.6.033.96

**ПОЛІПШЕННЯ ГІДРОФОБНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ХУТРОВОГО ВЕЛЮРУ ШЛЯХОМ ОПТИМІЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЇ**

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ, Н. Б. ХЛЄБНІКОВА, В. І. ЛІЩУК

Київський національний університет технологій та дизайну

Реалізацією D-оптимального плану за точками-кандидатами згідно методу Макліна-Андерсена з наступним використанням отриманих математичних моделей за функцією бажаності синтезований оптимальний склад гідрофобної композиції: α -алкени C_{20} – C_{24} полімеризовані з малеїновим ангідридом, парафіни легких фракцій C_5 – C_7 , етилцелозоль, пропанол, вода, сечовина у співвідношенні інгредієнтів, відповідно, мас. %: 31,63:7,70:6,63:3,54:47,5:3,0. Розроблена композиція забезпечує високу стійкість шкірної тканини хутрового велюру до промокання в умовах експлуатації нагольних виробів

В світі прискореними темпами розвивається виробництво жирувальних матеріалів з гідрофобними властивостями [1]. Вони знаходять широке застосування при виготовленні шкіряних матеріалів з водовідштовхувальними властивостями, до яких належать шкіри для військового і робочого взуття, а також для одягу з підвищеними теплозахисними властивостями тощо. Існують різні способи захисту шкіряних і хутрових виробів від намокання, але серед них особливе місце займає надання шкірній тканині хутрових виробів стійкості до водопромокання замість формування плівкового покриття на поверхні нагольних виробів. Захист шкірної тканини від намокання поліпшує експлуатаційні й споживні властивості хутрових виробів, а також надає їм привабливого зовнішнього виду.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є хутровий велюр із шкур овець гідрофобізований алкенмалеїновою композицією [2]. Предметом дослідження є водовідштовхувальні властивості шкірної тканини хутрового велюру, просоченого гідрофобною композицією.

Хутровий велюр отримувався за першим варіантом єдиної методики обробки напівтонкорунної овчини [3] мокролсоленого консервування, що відповідає вимогам діючого стандарту «ГОСТ 8439-57» [4]. Після дублення-жирування овчин при співвідношенні технологічний розчин/напівфабрикат 7 з використанням стійкого до електrolітів, аніонактивного жирувального засобу Ліподерм лікер-2 фірми «BASF» (ФРН) в кількості 3 г/л їх температура зварювання має бути не менше 73°C. Потім овчини подублюються до температури зварювання не нижче 90 °C з наступним пролежуванням протягом 12 год., фарбуються, піджировуються з витратою жиру 1 г/л і залишаються на 8 год. пролежування. В подальшому овчини віджимаються і платируються на відповідних валкових машинах, з них видаляється волога в рамній сушарці при температурі 50–55 °C протягом 7 год. і через 6 год. пролежування вони зволожуються розпиленням води при 50–55 °C, а після 24-год. пролежування вони відкатуються у барабані з шматками гумових шин розміром 20 см при неперервному його обертанні з частотою 12–16 хв⁻¹, розбиваються на машині РМ-2 і м'якшильній машині «Молліса», шліфуються з використанням шкурки зернистістю № 4.

Для дослідження алкенмалеїнової композиції використано 16 дослідних зразків розміром 100×190 мм, які отримані з топографічної ділянки чепрак однієї овчини товщиною шкірної тканини 1,1

мм. Зразки хутрового велюру гідрофобізуються композицією різного складу в нітрокамері з розпилювачем. При цьому шкірна тканина овчини обробляється 8 % розчином досліджуваної композиції і водним розчином алюмокалієвих галунів концентрацією 100 г/л з виратою відповідно 60 і 20 г/м² та наступним підсушуванням при температурі 40–45 °С протягом 10–15 хв до вологості 16–18 %. Завершенням обробки була тяжка на м'якшильній машині «Молліса».

Для постановки експерименту з оптимізації композиції з вмістом інгредієнтів: X_1 – α -алкени C_{20} – C_{24} полімеризовані з малеїновим ангідридом, X_2 – парафіни легких фракцій C_5 – C_7 , X_3 – етилцелозоль, X_4 – пропанол, X_5 – вода, X_6 – сечовина синтезований D – оптимальний план за точками-кандидатами, отриманими методом Макліна-Андерсена [5]. Подальша оптимізація складу композиції виконується з використанням функції бажаності Харингтона [6].

Оскільки значення факторів X_5 і X_6 стосуються інгредієнтів, що суттєво не впливають на гідрофобні властивості композиції, а лише, відповідно, відіграють роль розріджувача і є регулятором кількості сольових форм полімеризату з органічним протиіоном, що підвищує стійкість композиції до розбавлення у воді, то вони фіксуються на оптимальному рівні, передбаченого патентом [2]: $X_5 = 0,475$ і $X_6 = 0,03$ мас. долей.

Після чого з використанням стандартного складу X_i (0,29, 0,115, 0,04, 0,05, 0,475, 0,03), ($i = 1 \dots 6$) задача «склад-властивість» зводиться до кодованих факторів x_i ($i = 1 \dots 4$) за залежністю

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

Де 2,020202 – поправочний коефіцієнт K , що знаходиться за співвідношенням $K = 1/0,495$,

де

$$\sum_{i=1}^4 X_i = 0,495; \quad \sum_{i=5}^6 X_i = 0,505.$$

Для моделювання складу композиції з гідрофобним ефектом використана модель 2-порядку, що має вид:

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

де \hat{y} – вихідна змінна за прогнозом;

b_i, b_{ij} – коефіцієнти моделі;

x_i – інгредієнти композиції ($i = 1, 2, \dots, k$), при чому

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

де k – кількість факторів;

i, j – лічильники факторів.

Ефективність алкенмалеїнової композиції визначалась за фізико-механічними властивостями шкірної тканини хутрового велюру [7]:

u_1 – водопромокання в динамічних умовах, хв;

y_2 – відносне видовження у сухому стані при навантаженні 4, 9 МПа, %;

y_3 – відносне видовження при одновісному розриванні, %. Показник y_1 визначається на приладі ПВД-2 при швидкості 24 зворотно-поступальних рухи затискача в хв. Показники y_2 і y_3 визначали як середні з 9 зразків на розривній машині РТ-250 (пояс А) при швидкості руху нижнього затискача 80 мм/хв.

На практиці задача «склад–властивість» технологічно має незмінні обмеження на інгредієнти x_i :

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

Тому для одержання x -плану з обмеженнями на компоненти його синтезують на основі точок-кандидатів, знайдених з використанням методу Макліна-Андерсена. В подальшому за критерієм D -оптимальності відбираємо з них методом сканування всіх можливих комбінацій отриманих планів той з них, що має мінімальний визначник дисперсійної матриці плану.

Можливі точки-кандидати для синтезу оптимального плану визначаються за наступним алгоритмом [5]:

– для кожного з компонентів виписуються всі можливі комбінації нижніх і верхніх рівнів a_i і b_i з (4), пропускаючи у кожній комбінації вміст одного з них;

– з всіх комбінацій вибираються ті, в яких сума компонентів менше 1 і в них додається пропущений інгредієнт, але тільки у тому випадку, якщо не порушується умова (3). При цьому комбінація з доданим інгредієнтом, що задовольняє умовам (4), а отже і (3) є координатами вершин шуканого багатогранника. Необхідно замітити, що повторювані вершини мають бути пропущені, а розмірність отриманого багатогранника завжди $k-1$;

– виділяються r -мірні грані (гіперграні) багатогранника ($1 \leq r \leq k$): $r = 1$ – ребро, $r = 2$ – грань, $r = 3$ – гіпергрань; при цьому грань розмірністю r утворюється групою вершин, які мають $k - r - 1$ однакові координати. Важливо замітити, що r -мірну грань може утворити різне число вершин, тому необхідно вибирати максимальне число вершин, що мають $(k - r - 1)$ – однакових координат, які й утворюють r -мірну грань;

– визначаються координати центрів (центроїдів) всіх виділених r -мірних граней багатогранника як середні значення координат вершин, які утворюють відповідну грань;

– визначаються координати загального центроїду багатогранника як середнє значення координат всіх вершин цього багатогранника.

Після знаходження N точок-кандидатів обираємо з них n кращих точок плану ($n < N$) за

критерієм D -оптимальності. Для цього перебираємо усі можливі комбінації кількістю $\tilde{n}_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$

із N точок кандидатів по n і розраховуємо комбінацію, в якій визначник

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

дисперсійної матриці $D = (F^T F)^{-1}$ поточного плану буде найменшим¹, а $F_{n \times l}$ – матриця плану експерименту X , узагальнена² виглядом моделі $\bar{f}^{\partial}(\bar{x})$, де індекс “Т” – операція транспонування матриці, l – кількість коефіцієнтів моделі (2).

Коефіцієнти математичної моделі (2) визначаються за МНК в матричній формі за формулою

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

де B – вектор шуканих коефіцієнтів;

Y – колонка значень залежної змінної, які спостерігались у дослідях.

Адекватність моделі (2) перевіряється за співвідношенням (7) у кожній контрольній точці, яка цікавить дослідника:

$$t_p < t_T\{k; f\} \quad (7)$$

де k – рівень значущості, $f = m \cdot (r - 1)$ – число ступенів вільності, t_p – розрахункове значення критерію Стьюдента, яке визначається за формулою:

$$t_p = \frac{|y_i - \hat{y}_i| \sqrt{r}}{s_{\text{експ}} \sqrt{1 + \xi}}, \quad (8)$$

де y_i , \hat{y}_i – відповідно експериментальне і розраховане за моделлю значення вихідної змінної в i -контрольній точці;

$$s_{\text{експ}} = \sqrt{s_{\text{експ}}^2}, \quad s_{\text{експ}}^2 = \frac{1}{k(r-1)} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^r (y_{ij} - \bar{y}_i)^2, \quad \bar{y}_i = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^r y_{ij} - \text{помилка дослідю};$$

r – кількість паралельних дослідів;

k – кількість контрольних точок;

ξ – похибка передбачення вихідної змінної залежно від розташування контрольної точки на симплексі, що визначається за залежністю:

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

де $\bar{f}(\bar{x})$ – вектор-функція, що залежить від виду моделі та координат контрольної точки.

Для m фізико-механічних показників композиції, що оптимізується, функція бажаності має вид [6, 8]:

$$\Phi = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m}, \quad (10)$$

де d_i ($i = 1, 2, \dots, m$) – часткова функція бажаності i -показника якості y_i , яка приймає значення в інтервалі $[0; 1]$ і визначається за залежністю:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)], \quad (11)$$

де y'_i – безрозмірне значення показника якості y_i , що визначається, зазвичай, за лінійною залежністю:

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

¹ максимум визначника $\det|I| \rightarrow \max$ інформаційної матриці $I = F^T F$

² тобто матриця плану експерименту X побудована у відповідності з виглядом моделі $\bar{f}^T(\bar{x})$

Коефіцієнти $b_0^{(i)}, b_1^{(i)}$ залежностей (9) визначають із систем рівнянь:

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

де $y_i^{гирше}, y_i^{краще}$ – відповідно найгірше і найкраще значення критерію якості y_i , відповідно зменшити або збільшити яке далі не є можливим за причиною технологічного характеру і яке встановлюється експериментатором;

$y_i^{гирше}, y_i^{краще}$ – найгірше і найкраще значення безрозмірного критерію якості, що визначаються на підставі (11) за формулами:

$$y_i^{гирше} = -\ln(-\ln d_{гирше}), \quad y_i^{краще} = -\ln(-\ln d_{краще}), \quad (14)$$

де $d_{гирше}$ і $d_{краще}$ – гірше і краще значення часткових функцій бажаності (10), які, зазвичай, приймають на практиці відповідно 0.2 і 0.8.

Максимум функції бажаності Φ , побудованої за (10), відповідає оптимальному складу \bar{x}^{opt} , що має найкращі компромісні значення фізико-механічних показників $y_i (i = 1, 2, \dots, m)$.

Постановка завдання

Метою роботи є встановлення оптимального співвідношення інгредієнтів у алкенмалеїновій композиції для досягнення максимальної стійкості до води хутрового велюру із шкур овець оздобленого композицією.

Результати та їх обговорення

Попередні дослідження [2] дозволили визначити межі вмісту зазначених інгредієнтів у складі композиції, мас. долей (табл. 1).

Таблиця 1. Орієнтовний склад гідрофобної композиції

i	Обмеження інгредієнтів композиції в значеннях			
	натуральних X_i		кодованих x_i	
	min	max	min	max
1	0,2	0,4	0,339	0,8889
2	0,08	0,15	0,1356	0,3333
3	0,02	0,07	0,0339	0,1556
4	0,02	0,06	0,0339	0,1333
5*	0,4	0,5		
6*	0,01	0,05		

Примітка. * Оптимальні межі за патентом.

На підставі формули (2) для $k = 4$ факторам модель 2-порядку набуде виду:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 \quad (15)$$

Для отримання коефіцієнтів моделі (15) синтезований за виразом (2) план в обмеженій ділянці симплексу (табл. 1), який з врахуванням (1), наведено в табл. 2.

Таблиця 2. План експерименту в X -, x -координатах

i	План в X -координатах						План в x -координатах				y
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	x_1	x_2	x_3	x_4	
1	0,1870	0,1650	0,0770	0,0660	0,475	0,03	0,3778	0,3333	0,1556	0,1333	y_1
2	0,2849	0,0671	0,0770	0,0660	0,475	0,03	0,5755	0,1356	0,1556	0,1333	y_2
3	0,2473	0,1650	0,0168	0,0660	0,475	0,03	0,4995	0,3333	0,0339	0,1333	y_3
4	0,2362	0,1650	0,0770	0,0168	0,475	0,03	0,4772	0,3333	0,1556	0,0339	y_4
5	0,2965	0,1650	0,0168	0,0168	0,475	0,03	0,5989	0,3333	0,0339	0,0339	y_5
6	0,3697	0,0671	0,0168	0,0414	0,475	0,03	0,7469	0,1356	0,0339	0,0836	y_6
7	0,3642	0,0671	0,0469	0,0168	0,475	0,03	0,7358	0,1356	0,0948	0,0339	y_7
8	0,2418	0,1650	0,0469	0,0414	0,475	0,03	0,4884	0,3333	0,0947	0,0836	y_8
9	0,2606	0,1160	0,0770	0,0414	0,475	0,03	0,5264	0,2344	0,1556	0,0836	y_9
10	0,2661	0,1160	0,0469	0,0660	0,475	0,03	0,5375	0,2344	0,0947	0,1333	y_{10}

Таблиця 3. Результати досліджень

Вихідна змінна	Експериментальна точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	2	19	27	5	3	29	17	21	24	28
y_2	23	48	45	27	19	41	48	93	36	44
y_3	34	73	71	36	31	75	59	70	67	77

Адекватність моделей перевірялась за t -критерієм з постановкою 2 паралельних дослідів у наступних 3 контрольних точках (табл. 4).

Таблиця 4. Результати експерименту у контрольних точках

i	Склад композиції				Залежна змінна					
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1		y_2		y_3	
1	0,5859	0,2323	0,0808	0,1010	32	35	46	44	82	84
2	0,5051	0,2020	0,1717	0,1212	13	15	30	27	52	55
3	0,6465	0,2323	0,0606	0,0606	20	23	33	31	64	62

Експериментальні дані наведені в табл. 2–4 оброблено на ЕОМ і отримані наступні нелінійні моделі в x -координатах:

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

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

$$\hat{y}_3 = -47,90123506x_1 + 2,439987814x_2 - 2017,967196x_3 - 4614,770037x_4 - 7,749345247x_1x_2 + 3043,828917x_1x_3 + 6365,347113x_1x_4 + 2021,456277x_2x_3 + 5715,29657x_2x_4 + 5937,235099x_3x_4$$

Отримані моделі використані для багатокритеріального пошуку оптимального складу композиції з гідрофобним ефектом за допомогою узагальненої функції бажаності (10), що складена за отриманими математичними моделями в x -координатах при обмеженнях на вихідні змінні, які відповідають найгіршому і найкращому значенням: $y_1 - 30$ і 35 , $y_2 - 50$ і 57 , $y_3 - 83$ і 79 . За методом сканування [9] з кроком 0.01 отримано оптимальний склад композиції в x -координатах: $x_1 = 0,639$, $x_2 = 0,1556$, $x_3 = 0,1339$, $x_4 = 0,0715$. Після їх приведення до натурального складу вихідних компонентів за виразом (1) отриманий наступний склад композиції у мас. %: $X_1 = 0,3163$, $X_2 = 0,0770$, $X_3 = 0,0663$, $X_4 = 0,0354$, $X_5 = 0,475$, $X_6 = 0,03$. При цьому вихідні змінні набувають значень: $y_1 = 29,0$ хв, $y_2 = 52,0$ %, $y_3 = 82,6$ %, а функція бажаності $D = 0,78615$.

Висновки

Таким чином, в результаті проведених досліджень шляхом моделювання отримано оптимальний склад жирувальної композиції з гідрофобним ефектом, який дає можливість поліпшити експлуатаційні та споживні властивості хутрового велюру отриманого з напівтонкорунної овчини. Реалізацією синтезованого D -оптимального плану за точками-кандидатами, отриманими методом Макліна-Андерсена і використанням отриманих математичних моделей за функцією бажаності синтезований оптимальний склад гідрофобної композиції: α -алкени $C_{20}-C_{24}$ полімеризовані з малеїновим ангідридом, парафіни легких фракцій C_5-C_7 , етилцелозоль, пропанол, вода, сечовина у співвідношенні інгредієнтів, відповідно, 0,3163:0,0770:0,0663:0,0354:0,475:0,03. Розроблена композиція забезпечує високу стійкість шкірної тканини хутрового велюру до промокання в умовах експлуатації нагольних виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Данилкович А. Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалів / А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 3.
2. Пат. на КМ № 38472 Україна. 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.] ; заявл. 08.08.08 ; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.
3. Единая технология обработки мехового велюра / Б. С. Григорьев, Л. А. Фомина [и др.] ; утв. зам. Минлегпрома СССР А. А. Бирюков. – М. : ЦНИИТЭИлегпром, 1985. – 103 с.
4. Овчины невыделанные. Технические условия : ГОСТ 28509-90. – [Введен с 01.01.91]. – М. : Госстандарт, 1990. – 12 с.
5. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем / Новик Ф. С. – М. : Metallургия, 1985. – 254 с.

6. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : [учеб. пособие]. – [2 изд.] / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 318 с.
7. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : [2 видав. перероб. і допов., навч. посібник] / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2006. – 338 с.
8. Данилкович А. Оптимізація складу пігментного концентрату з використанням шкіряного порошку / Данилкович А., Василюк О., Оленко Л. // Вісник КНТЕУ. – 2005. – № 5. – с. 78-87.
9. Брановицька С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведев, Ю. А. Фиалков. – К. : Вища школа, 1986. – 215 с.