

ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ЭЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ДАНИЛКОВИЧ А. Г., ОМЕЛЬЧЕНКО Н. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

ШАХНОВСКИЙ А. М.

Национальный политехнический университет Украины «Киевский политехнический институт»

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 C_{20-24} , полимеризованных с малеиновым ангидридом.

Объект и методы исследования

Объектом исследования является меховой велюр из полутонкорунной овчины степной макросоленого 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 электролитоустойчивой 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: X_1 – полиалкиловый сложный эфир C_{18-22} малеиновой кислоты, X_2 – парафины лёгких фракций C_{5-7} , X_3 – этилцеллозольв, X_4 – пропанол, X_5 – вода, X_6 – мочевины. Поскольку факторы X_5 и X_6 существенно не влияют на гидрофобные свойства композиции, то они фиксируются на оптимальном уровне по патенту [4]: $X_5 = 0,475$ и $X_6 = 0,03$ 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

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

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:

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

где \mathcal{F} – 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 :

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

то x -план синтезуют 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

$$c_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \text{ и находим комбинацию, в которой определитель}$$

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

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 переменной.

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

$$t_p < t_T\{k; f_{эксн}\}, \quad (7)$$

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

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

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

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

где y_i, \hat{y}_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; ξ – ошибка прогноза выходной переменной в зависимости от положения контрольной точки на симплексе, определяемой по зависимости:

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

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]:

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

где $d_{\text{худшее}}$ и $d_{\text{лучшее}}$ – 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	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		

Примечание. * Оптимальные пределы по патенту.

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

$$\hat{f} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 \quad (15)$$

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 – План эксперимента 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}

Таблица 3 – Результаты исследования

Выходная переменная	Экспериментальная 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	39	36	44
y_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 – Результаты эксперимента в контрольных точках

i	Состав композиции				Зависимая переменная					
	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	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:

$$f_1 = -46,47145772x_1 - 279,8240468x_2 - 554,0911107x_3 - 2508,685176x_4 + 431,2300236x_1x_2 + 914,3542252x_1x_3 + 3384,361538x_1x_4 + 921,4405942x_2x_3 + 3698,068712x_2x_4 + 2066,753736x_3x_4$$

$$f_2 = 16,48884546x_1 + 277,2014921x_2 - 1214,895439x_3 - 661,5305618x_4 - 515,1102409x_1x_2 + 2048,360359x_1x_3 + 1179,155095x_1x_4 + 696,1490025x_2x_3 + 789,0344438x_2x_4 + 747,557646x_3x_4$$

$$f_3 = -23,22515583x_1 + 35,5583623x_2 - 1503,656724x_3 - 2585,022009x_4 - 39,57968659x_1x_2 + 2163,604735x_1x_3 + 3839,640728x_1x_4 + 1696,751838x_2x_3 + 3066,878306x_2x_4 + 3357,957135x_3x_4$$

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} , этилцеллозольв, 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 нагольных изделий.

Литература

1. Данилкович А. Г. Оздоблювальні процеси й операції виробництва шкіри та хутра. – 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. Данилковича. – 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.
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 : [2 видав. перероб. і допов., навч. посібник] / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2006. – 338, [2] с.
10. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : [учеб. пособие]. – [2 изд.] / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 318, [2] с.
11. Данилкович А. Оптимізація складу пігментного концентрату з використанням шкіряного порошку / Данилкович А., Василюк О., Оленко Л. // Вісник КНТЕУ. – 2005. – № 5. – С. 78-87.
12. Брановицька С. В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / С. В. Брановицька, Р. Б. Медведев, Ю. А. Фиалков. – К. : Вища школа, 1986. – 215, [1] с.