

3. Буадзе Е.П.Бентониты в текстильной промышленности. Монография. Издательский центр Кутаиси. – 2006.
4. Туманский А.Формовочные глины. Изд.ЦБТИ,1956. – с.11–25.
5. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины. Тбилиси 1979. – с.45–72.
6. Мерабишвили комплексное исследование бентонитовых глин, разработка и внедрение способов их использования в народном хозяйстве. Изд. КИМС. – М.:1970. – с. 53–60.
7. Гордеев В.А., Волков П.В. Ткачество – М.:1984. – с.95.
8. Хлопкоткачество. Справочник под ред. О니кова Э.А.– М.:1987. – с.72–85.
9. Буадзе Е.П. Способ отварки тканей из натурального шелка. А.С.СССР №138392,15.11.85.Бюл.40. –М.: –1987.
10. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.И.Физико-химические основы процессов отделочного производства. – М.: –1982. – с.25–40
11. Кукин Г.И.Оценка механических свойств текстильных нитей. Текстильная промышленность 1987. – № 2. – с.15.
12. Кукин Г.И., Соловьев А.И., Комбеков А.И.Текстильное материаловедение – М.: Легпромбытиздат. –1989. – с.60–95.

Надійшла 02.04.2009

УДК 677.072.6

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ВОЛОКНОУТВОРЕННЯ В НАНОНАПОВНЕНИХ СУМІШАХ ПОЛІПРОПЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

В.Г. РЕЗАНОВА, М.В. ЦЕБРЕНКО, І.О. ЦЕБРЕНКО, І.А. МЕЛЬНИК

Київський національний університет технологій та дизайну

З використанням методу математичного моделювання досліджено вплив добавок нанорозмірного кремнезему на реологічні властивості та процеси структуроутворення в сумішах поліпропілен/співполіамід. Визначено оптимальний склад суміші щодо волокнутворення поліпропілену в матриці співполіаміду та параметрів її переробки

Наноструктурний стан речовин – це один із напрямів сучасної науки, що швидко розвивається. Зменшення розміру нижче деякої порогової величини призводить до появи незвичайних унікальних властивостей. Змінюючи хімічну природу, розміри та геометричну конфігурацію нанодобавок, можна регулювати характеристики матеріалів. Сьогодні великий інтерес викликають синтетичні волокна із традиційних полімерів, наповнені наночастинками речовин різної будови. Як добавки широко використовуються кремнеземи, глиноземи, оксиди металів, вуглець (графіт) у наностані. Модифіковані волокна набувають корисних властивостей, а саме: механічну міцність (у шість разів вищу за міцність сталі), хімічну стійкість до дії багатьох агресивних реагентів, стійкість до УФ-випромінювання і відкритого вогню, високі тепло- і електропровідність, здатність захищати від мікроорганізмів шкідливої дії; вони мають також характеристики, що задовольняють максимальну кількість вимог щодо надійності і

безпеки життєдіяльності людини [1]. МікрОВОлокна, отримані шляхом переробки розплавів сумішей полімерів, за своїми властивостями мають ряд переваг перед волокнами, сформованими за традиційними технологіями. Виходячи з наведеного, модифікація поліпропіленових мікрОВОлокон за рахунок введення в їх структуру нанодобавок є важливою та актуальною.

Постановка завдання

Планування експерименту та оптимізація складу композиції поліпропілен/співполіамід/кремнезем щодо реалізації волокноутворення одного полімеру в масі іншого та реологічних властивостей розплавів сумішей.

Об'єкти та методи дослідження

Суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) з добавками метильованого кремнезему (МАС), який вводили для поліпшення волокноутворення ПП в матриці СПА та модифікації властивостей мікрОВОлокон.

Відомо [2], що при введенні нанодобавок у розплави полімерів проявляється загущуючий тиксотропний ефект. Це обумовлює підвищення в'язкості розплаву та погіршення його здатності до перероблення. Вирішальне значення при формуванні ВОлокон або плівок має встановлення впливу нанодобавки на в'язкість розплаву та здатність до поздовжньої деформації (прядомість). Основними показниками, що характеризують ВОлокноутворення ПП у матриці СПА, є середній діаметр мікрОВОлокон безперервної довжини та масова частка ПП, що витрачається на їх утворення. При плануванні експерименту вхідними змінними були: x_1 , x_2 , x_3 – відносні концентрації ПП, СПА та МАС відповідно. Вихідними параметрами вибрали такі: y_1 – середній діаметр ПП мікрОВОлокон, мкм; y_2 – масова частка мікрОВОлокон безперервної довжини, мас. %; y_3 – в'язкість розплаву суміші, Па·с; y_4 – максимальна фільтерна витяжка, %.

Результати та їх обговорення

Для планування експерименту та оптимізації складу суміші вибрали симплексно-гратковий метод у псевдокоординатах [3]. Він забезпечує рівномірний розподіл експериментальних точок в симплексі та уможливує зменшення витрат часу на проведення дослідів і оброблення результатів за рахунок застосування стандартних планів. Симплекс – це найпростіша геометрична фігура, утворена множиною $(k+1)$ незалежних точок у k -мірному просторі. Незалежні змінні називають факторами, простір з координатами x_1 , x_2 , x_3 – факторним простором, а геометричне зображення функції відгуку в факторному просторі – поверхнею відгуку.

У роботі поставлено завдання визначити оптимальний склад полімерної композиції. Оскільки на концентрації окремих інгредієнтів трикомпонентної суміші накладаються певні обмеження, то постановку дослідів проводили в обмеженій ділянці факторного простору. При цьому отримали неподібну симплексу «вирізану» ділянку, в якій розташували експериментальні точки, що є основою для побудови робочого плану. Факторний простір подається симплексом. Записавши координати експериментальних точок симплексної ґратки, отримали матрицю планування. З метою використання стандартного плану досліджувану ділянку трансформували у нову систему координат $(z_1, z_2, z_3, \dots, z_q)$ [3]. Вершини симплексу приймали за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Для переходу від системи координат (x_1, x_2, \dots, x_q) до (z_1, z_2, \dots, z_q) використали матричне рівняння $X = AZ$, яке у розгорнутому вигляді можна записати так:

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

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

При плануванні експерименту одним з важливих питань є знаходження математичної функції, що описує досліджуваний об'єкт. Функція відгуку зв'язує вихідні параметри з факторами, які змінюються при проведенні дослідів: $y = \varphi(x_1, x_2, x_3)$. Властивості системи можуть бути описані різними моделями, вибір яких здійснюють з урахуванням конкретних вимог до них. Передусім це адекватність та простота. Поверхні відгуку для багатofакторних систем мають дуже складний характер. Для їх адекватного опису необхідні поліноми високих ступенів і, як результат, велика кількість дослідів, оскільки поліном ступеню n від q змінних має C_{q+n}^n коефіцієнтів. Для розроблення моделі, що встановлює взаємозв'язок між реологічними властивостями композиції ПП/СПА/МАС, процесами структуроутворення ПП в матриці СПА та складом вихідної суміші, використали поліном неповного третього порядку:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (3)$$

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

Вибір обумовлений тим, що залежність між вхідними та вихідними параметрами, яка 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 складніші нелінійні закономірності.

З метою оцінки числових значень коефіцієнтів рівняння (3) склали план проведення експериментів у досліджуваній області факторного простору (табл. 1), при цьому z -координати підібрали із стандартного плану для даної моделі [3], а x -координати розраховували за формулою (1).

Для визначення впливу співвідношення ПП/СПА/МАС у суміші на процеси структуроутворення у відповідності до плану було проведено експерименти і встановлено вихідні параметри (y_1 – середній діаметр ПП мікрволокна; y_2 – масова частка мікрволокна безперервної довжини; y_3 – в'язкість розплаву суміші; y_4 – максимальна фільтерна витяжка) у точках плану. Отримані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 1. Симплексно-гратковий план

Номер досліджу	План						Вихідна змінна
	у псевдокомпонентах			робочий			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	0,200	0,799	0,001	\bar{y}_1
2	0	1	0	0,196	0,800	0,004	\bar{y}_2
3	0	0	1	0,400	0,592	0,008	\bar{y}_3
4	0,5	0,5	0	0,200	0,792	0,008	\bar{y}_{12}
5	0,5	0	0,5	0,300	0,698	0,002	\bar{y}_{13}
6	0	0,5	0,5	0,204	0,794	0,002	\bar{y}_{23}
7	0,333	0,333	0,333	0,297	0,700	0,003	\bar{y}_{123}

Таблиця 2. Вплив складу суміші на процеси структуроутворення та реологічні властивості

Вихідна змінна	Номер досліджу						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	2,3	2,4	3,8	3,2	3,4	2,0	2,3
y_2	83,2	80,4	67,3	75,5	79,2	86,6	82,9
y_3	270	300	195	320	200	290	230
y_4	17500	18100	8200	17100	12690	18960	17300

На основі даних табл. 2 обчислювали коефіцієнти полінома (3) за методом найменших квадратів у матричній формі:

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

де B – вектор коефіцієнтів полінома (3); F – матриця плану експерименту x ; Y – вектор значень вихідної змінної в точках плану x ; індекси “ T ” і “ -1 ” – операції транспонування та обернення матриці відповідно.

Розрахунки виконано за допомогою спеціально створеної програми в середовищі Delphi мовою Object Pascal. У результаті отримана система рівнянь (4), яка є математичною моделлю, що описує досліджуваний процес у z -координатах.

$$\begin{cases} y_1 = 2,3 z_1 + 3,8 z_2 + 3,3 z_3 + 0,2 z_1 z_2 + 1,9 z_1 z_3 - 2,7 z_2 z_3 + 3,2 z_1 z_2 z_3 \\ y_2 = 83,0 z_1 + 64,0 z_2 + 70,0 z_3 - 19,9 z_1 z_2 - 5,2 z_1 z_3 + 40,0 z_2 z_3 - 10,8 z_1 z_2 z_3 \\ y_3 = 270,0 z_1 + 410,0 z_2 + 195,0 z_3 - 80,0 z_1 z_2 - 99,9 z_1 z_3 - 329,9 z_2 z_3 - 130,0 z_1 z_2 z_3 \\ y_4 = 17500 z_1 + 15000 z_2 + 8000 z_3 + 6999 z_1 z_2 - 2640 z_1 z_3 + 18000 z_2 z_3 - 99278 z_1 z_2 z_3 \end{cases} ; \quad (4)$$

Після визначення коефіцієнтів рівняння регресії проводили статистичний аналіз отриманих результатів: перевіряли рівняння на адекватність, тобто здатність моделі передбачити результати досліджень у деякій області з необхідною точністю. Для цього ставили додаткові експерименти у так

званих контрольних точках, розраховували значення критерію Стьюдента t_p для всіх вихідних змінних та порівнювали його з табличними даними t_T . У розрахунках довірчу ймовірність p приймали рівною 0,95, при цьому $t_T = 2,306$. Модель є адекватною, коли виконується співвідношення: $t_p < t_T \{p; f\}$. Значення критерію Стьюдента, визначені на основі експериментальних та розрахованих за моделлю (4) даних, становлять від 0,021 до 1,719 для всіх досліджених вихідних параметрів, що свідчить про адекватність розробленої моделі.

Одним із найбільш ефективних методів вирішення задачі оптимізації процесів з великою кількістю відгуків є використання так званої узагальненої функції бажаності D , запропонованої Харрінгтоном як узагальнений критерій оптимізації [4]. Для розрахунку величини D встановлені значення відгуків перетворювали на безрозмірну шкалу бажаності d_i для кожного вихідного параметра.

Найбільш простою формою перетворення y на d є експоненціальна залежність

$$d = \exp[-\exp(-y')], \quad (5)$$

де y' – безрозмірне значення вихідної змінної.

Величина критерію Харрінгтона лежить у межах інтервалу $[0...1]$ (0 – відповідає абсолютно непридатному значенню даного відгуку, 1 – найкращому значенню відгуку). Часткові функції бажаності (для кожної вихідної функції окремо) визначали з формули (5), попередньо задавши y' гірше та y' краще. Із всіх вихідних змінних, перетворених на безрозмірні значення шкали бажаності d , складається узагальнений показник бажаності D , який визначається як середнє геометричне часткових функцій бажаності:

$$D = \sqrt[k]{d_1 d_2 \dots d_k}, \quad (6)$$

де k – число критеріїв оптимізації (у наших дослідженнях $k=4$).

Використавши для багатокритеріального пошуку оптимального складу композиції ПП/СПА/кремнезем узагальнюючу функцію D , методом сканування розрахували вміст вихідних компонентів суміші у z -координатах, а потім за допомогою матричного рівняння (1) перейшли у x -систему. Виконані дослідження дали підстави визначити оптимальний склад модифікованої суміші, за якого максимальна кількість ПП утворює мікрволокна безперервної довжини з мінімальним середнім діаметром. При цьому в'язкість розплаву та максимальна фільерна витяжка лежать в діапазоні величин, що дозволяє її перероблення на тому обладнанні і за тих технологічних параметрів, які використовуються для вихідної суміші. Встановлений оптимальний вміст компонентів такий, мас. %: поліпропілену – 24,5; співполіаміду – 75,2; метильованого кремнезему – 0,3. Критерій бажаності $D = 0,7997$. Вихідні змінні мають такі значення: середній діаметр мікрволокон – 2,4 мкм; масова частка ПП, що витрачається на утворення безперервних мікрволокон – 83,0 % мас.; в'язкість розплаву суміші – 225 Па·с; максимальна фільерна витяжка – 17660 %.

З вихідного та модифікованого розплавів сумішей ПП/СПА у рекомендованих режимах напрацьовано зразки фільтрувальних матеріалів (ФМ), досліджено такі їх властивості – затримуюча здатність (ефективність) та проникність (питома продуктивність). Аналіз результатів очищення

атмосферного повітря від механічних частинок розміром $(0,3 \div 1,0)$ мкм свідчить про те, що введення в суміш ПП/СПА нанодобавки забезпечує підвищення точності ФМ (табл. 3).

Таблиця 3. Ефективність очищення атмосферного повітря

Розмір частинок, мкм	Ефективність ФМ, %	
	вихідний	модифікований
1,0	99,995	100
0,8	99,989	100
0,6	99,985	100
0,5	99,975	100
0,4	99,938	100
0,3	99,076	99,999

Як видно з табл. 3, модифікований ФМ затримує частинки розміром $(0,4 \div 1,0)$ мкм з ефективністю 100 %. Отриманий результат можна пояснити високою однорідністю структури фільтрувального шару, обумовленою орієнтацією мікрОВОЛОКОН у напрямку течії, зменшенням діаметра мікрОВОЛОКОН та підвищенням їх однорідності за розмірами. Другою важливою характеристикою будь-якого фільтрувального матеріалу є його проникність. Дослідження показали, що продуктивність фільтрувального шару з ПП мікрОВОЛОКОН, у структурі яких є метильований кремнезем, зростає втричі рази порівняно з вихідним ФМ (табл. 4).

Таблиця 4. Продуктивність ФМ по воді

Фільтрувальний матеріал	Продуктивність, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.}$	Тиск, Па
Вихідний	4040	$0,5 \cdot 10^5$
Модифікований	12200	

Це дуже важливий науковий і практичний результат, оскільки підвищення ефективності та точності ФМ завжди призводить до падіння його проникності. Таким чином, можна стверджувати, що створено новий фільтрувальний матеріал, який поєднує високі ефективність та продуктивність.

Разом з Харківською військово-медичною академією виконано пошукові дослідження бактерицидних, адгезивних та сорбційних властивостей волокнистих матеріалів на основі модифікованих поліпропіленових мікрОВОЛОКОН. Показано, що величина адсорбційної здатності розроблених матеріалів міститься на рівні цього показника для вихідного кремнезему марки А-300, який має розвинену поверхню за рахунок наностану і широко застосовується в медицині (табл. 5).

Таблиця 5. Адсорбція бактерій з водних розчинів

Адсорбент	Маса адсорбенту, мг	Кількість бактерій до оброблення, КУО/мл *	Кількість бактерій після оброблення, КУО/мл *	Адсорбційна здатність, %
Кремнезем А-300	10,0	$1,0 \times 10^8$	$5,7 \times 10^5$	99,4
ФМ на основі суміші ПП/СПА/МАС	10,0	$1,0 \times 10^8$	$1,8 \times 10^6$	98,2
Контроль	0	$1,0 \times 10^8$	$1,0 \times 10^8$	0

* Колонієутворюючі одиниці

Встановлено, що модифікований тонковолокнистий матеріал має також і бактерицидні властивості, що проявляється у зменшенні зони росту мікроорганізмів. При цьому вони є більш ефективними – зона затримки росту мікроорганізмів становить 14÷16 мм проти 12 мм для аеросилу марки А-300. Слід також підкреслити, що створений матеріал затримує ріст усіх використаних мікроорганізмів, тоді як кремнезем не виявляє такого ефекту.

Висновки

На підставі виконаних досліджень оптимізовано склад суміші поліпропілен/співполіамід/кремнезем щодо поліпшення волокнуутворення ПП в матриці СПА та здатності її до переробки. Це дало можливість створити тонковолокнисті фільтрувальні матеріали з комплексом нових властивостей. Вони поєднують високі продуктивність та ефективність при очищенні повітря від частинок розміром 0,3 мкм і вище, а також проявляють сорбційні та антимікробні властивості щодо до багатьох видів мікроорганізмів.

Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (проект № Ф25.4/177).

ЛІТЕРАТУРА

1. Малышева Т.Л. Чудеса и технологии эры «умного» текстиля // Обзор рынка. – 2005. – т. 471, №21. – с. 194–201.
2. Роко М.К., Уильямс Р.С., Алившатос П. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
3. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 392 с.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 328 с.

Надійшла 05.03.2009

УДК 677.027

ЧОРНОАНІЛІНОВЕ КОЛОРУВАННЯ – ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ

Н.Р. СМЕРЕЧИНСЬКА, Л. П. ГРИЦЕНКО, І.О.ЛЯШОК, О.О. ГАРАНІНА

Київський національний університет технологій та дизайну

Складними проблемами сьогодення, які стоять перед промисловістю є розробка й впровадження ресурсозберігаючих технологій, які забезпечують високу якість продукції в текстильній промисловості, з появою хімічних волокон, ці питання потребують нагального вирішення. Впровадження ефективних технологічних процесів колорування шляхом синтезу пігментів на волокні вирішує ці проблеми

Нагальними проблемами теперішнього часу, які стоять перед промисловістю і, зокрема, текстильною галуззю, є розробка і впровадження більш ефективних технологічних процесів, спрямованих на випуск продукції кращої якості, при менших витратах сировини, електроенергії, без збільшення кількості працюючих. Одним із шляхів вирішення таких проблем є впровадження