

[0000-0002-5707-0419] **А. Г. Данилкович**¹, д-р техн. наук, професор,
e-mail: ag101@ukr.net

[0000-0001-6378-7718] **О. В. Сангінова**², канд. техн. наук, доцент,
[0000-0003-2963-4026] **А. М. Шахновський**², канд. техн. наук, доцент

¹ Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Мала Шияновська, 2, м. Київ, 01011, Україна

² Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Берестейський пр-т, 37, м. Київ, 03056, Україна

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ГІДРОФОБІЗУЮЧОЇ КОМПОЗИЦІЇ

В роботі представлені результати комп'ютерного моделювання та оптимізації складу гідрофобізуючої композиції на основі алкенів C_{20-24} , полімеризованих з малеїновим ангідридом. В результаті досліджень запропоновано оптимальний склад наповнювально-гідрофобізуючої композиції, що містить естер C_{18-22} малеїнової кислоти, парафіни легких фракцій C_{5-7} , етилцелозольв, пропанол, воду, сечовину в такому співвідношенні інгредієнтів: 0,3163 : 0,0770 : 0,0663 : 0,0354 : 0,475 : 0,03. Зазначена композиція має покращувати структурно-визначальні характеристики природних полімерів, зокрема хутрового велюру, отриманого з напівтонкорунних овчин. Застосовано методи експериментально-статистичного моделювання та математичного програмування для знаходження оптимального складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції. Оптимізований склад наповнювально-гідрофобізуючої композиції може бути ефективно використаний у технологіях виготовлення овчинно-шубних та шкіряних матеріалів підвищеної водостійкості. За комплексом властивостей отриманий гідрофобізований велюр придатний для виробництва нагольних виробів різного призначення, які експлуатуються в екстремальних умовах.

Ключові слова: хутровий велюр, наповнення, гідрофобізація, планування експерименту, синтез плану експерименту, математична модель, багатокритеріальна оптимізація.

Вступ. У зв'язку з підвищенням вимог до експлуатаційних властивостей шкіряно-хутрових матеріалів задача розширення їх асортименту є однією з найважливіших проблем, що поставлені перед промисловим виробництвом. Ця задача вирішується шляхом удосконалення існуючих і розроблення інноваційних технологій з використанням нових хімічних реагентів та матеріалів. Значна роль у цих пошукових розробках належить при цьому ефективному використанню комп'ютерного моделювання й оптимізації складу композиції, зокрема захисного гідрофобізуючого призначення [1]. Зазначене вище є особливо важливим у зв'язку з багатостадійністю, високою матеріаломісткістю і техногенними особливостями шкіряно-хутрового виробництва [2]; важливе значення мають функціональність процесу і доступність інгредієнтів складу модифікуючої композиції. Дослідження у цьому напрямі залишаються актуальними, незважаючи на велику кількість запропонованих гідрофобізуючих складів композицій у шкіряно-хутровому виробництві.

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про використання широкого асортименту реагентів і матеріалів різного хімічного складу, зокрема похідних жирних та оксикарбонових кислот, кремнійорганічних сполук твердих вуглеводнів у технології формування шкіряно-хутрових матеріалів та виробів. У роботі [3] досліджено серію полімерних композицій модифікованих полісилоксаном фторованих водорозчинних поліуретанових емульсій на основі гідроксипропілполідиметилсилоксану і політетраметиленафірдіолу. Встановлено високі гідрофобні та фізико-механічні показники шкіряного матеріалу і його стійкість до старіння. Підвищені експлуатаційні характеристики натуральних матеріалів шляхом надання шкірній тканині хутра стійкого водовідштовхувального ефекту та підвищеної міцності дозволяють також фторвмісні сполуки кремнію [4, 5]. Забезпечує структуруючий і захисний плівкоутворюючий ефект при формуванні шкіряних матеріалів застосування композиції на основі кремній-акрилатних полімерів [6], а при модифікації

кремнійорганічних сполук толуолом досягається підвищення водостійкості шкіряних матеріалів у динамічних умовах експлуатації [7].

Авторами [8] досліджено гідрофобізуючу дію фторвуглеводневих сполук після структування шкіряного напівфабрикату при використанні поліакриловотанідної композиції. Застосування на цій стадії гідрофобних поліакрилатів наведено у роботі [9]. При цьому найбільший гідрофобізуючий ефект, а також підвищення еластичності та міцності досягаються при довжині радикала, більшій ніж C_{16} . Відоме також застосування для підвищення водостійкості та брудовідштовхування шкіряних матеріалів поліфункціональних поліуретанів [10]; у цьому випадку, слід зазначити, спостерігається деяке підвищення твердості матеріалу.

Таким чином, у зв'язку з розширенням асортименту сировини зі специфічною структурою для виготовлення якісних натуральних матеріалів необхідне проведення досліджень у напрямі пошуку та розробки складу наповнювально-гідрофобізуючих композицій. Ефективне застосування багатокомпонентної гідрофобізуючої композиції потребує системного підходу до розробки її складу в умовах обмежень концентрації інгредієнтів суміші.

Мета та задачі дослідження. Метою цього дослідження є встановлення оптимального складу гідрофобізуючої композиції на основі алкенмалеїнового полімеризату для хутрового велюру методом комп'ютерного моделювання та оптимізації.

План досліджень передбачав такі етапи:

1. Визначення умов проведення експериментів – вибір об'єктів, устаткування, способів реалізації експерименту.

2. Підготовка плану експерименту, що забезпечував би отримання найбільш повної інформації про об'єкт дослідження при реалізації заданої обмеженої кількості дослідів.

3. Параметрична ідентифікація математичних моделей «склад композиції–властивості хутрового велюру» на основі експериментальних даних; експериментально-статистичну перевірку зазначених моделей;

4. Побудова комп'ютерної моделі та оптимізація складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції з використанням методів багатокритеріальної оптимізації.

Виклад основного матеріалу

I. Вихідні дані: об'єкт досліджень та умови проведення експериментів. У цій

роботі об'єктом дослідження є хутровий велюр, вироблений із напівтонкорунної овчини степової [11] мокросолоного консервування за технологією [12]. Отримані хутрові овчини мали товщину шкіряної тканини 1,0–1,1 мм. Досліджувались зразки, отримані з центральної топографічної ділянки однієї овчини.

Відповідно до результатів попередніх досліджень для гідрофобізації зразків хутрового велюру використовується композиція, що включає такі інгредієнти: α -алкени C_{20-24} , полімеризовані з малеїновим ангідридом, парафіни легких фракцій C_{5-7} , етилцелозоль, пропанол, сечовину, воду (з масовими частками у композиції відповідно X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 та X_6).

Склад досліджуваної гідрофобізуючої композиції (8 % концентрації) наноситься на шкіряну тканину зразків шляхом розпилення з розрахунку 60 мл/м². Зразки після підсушування до вологості 23–26 % піддаються обробленню розчином алюмокалієвих галунів концентрацією 100 г/дм³ при витраті 20 мл/м², потім знову підсушуються до вологості 14–16 %.

Контрольні зразки на стадії дублення-жирування обробляються електролітостійкою жирувальною емульсією *Lipoderm Liquor-2* фірми «BASF» (Німеччина) при витраті 3 г/дм³.

Критерії якості композиції, що оптимізується, визначалися наступними фізико-механічними характеристиками хутрового виробу, отриманими за результатами фізико-хімічних випробувань зразків хутрового велюру відповідно до методик [13] за нормальних умов після стандартизації. За критерії якості було обрано такі характеристики: динамічну водопроникність, хв (y_1); подовження повне для окремих овчин при напрузі 9,8 МПа, % (y_2); подовження повне при розриві, % (y_3).

Значення показника y_1 визначали на приладі ПВД-2 за швидкості деформування 24 хв⁻¹. Деформуючу здатність зразків y_2 і y_3 визначали на розривній машині РТ-250М при швидкості руху нижнього затиску 80 мм/хв.

За результатами попередніх експериментів було з'ясовано, що зміна факторів X_5 та X_6 впливає на гідрофобні властивості композиції незначно, тому було прийнято рішення про фіксування у подальших дослідженнях зазначених факторів на оптимальному рівні, відповідному патентованому складу [14]: $X_5 = 0,475$, $X_6 = 0,03$ мас. часток.

II. Побудова плану експериментів, методика та загальна схема експериментів.

Для ідентифікації математичного опису досліджуваної гідрофобізуючої композиції програма досліджень передбачала проведення активного експерименту за заздалегідь побудованим планом, що забезпечував би максимальне вилучення інформації з проведених дослідів.

Для постановки експерименту було обрано симплекс-решітчастий план «склад-властивість» [15]. Суттєво ускладнювала планування експерименту в цьому випадку необхідність врахування додаткових вимог, насамперед, щодо наявності в усіх пропонованих рецептурах повного складу вихідних інгредієнтів, а також щодо мінімального обсягу еліпсоїда розсіювання оцінок коефіцієнтів шуканої моделі складу композиції тощо. Методи синтезу планів експерименту, враховуючи інтервальні обмеження складу окремих компонентів суміші, є темою окремого напрямку досліджень: від математичної постановки проблеми синтезу планів експерименту «склад-властивість» з огляду на обмеження [16] до формулювання ефективних критеріїв оптимальності задач синтезу [17, 18] і вибору ефективних чисельних методів розв'язання задач оптимізації на основі зазначених критеріїв [19]. У представленому дослідженні для проведення експериментів було синтезовано спеціальний D -оптимальний план за процедурою, яка включала такі етапи [20]:

1. Визначення (на основі попередніх досліджень) «дозволеної області» факторного простору, тобто інтервальних обмежень на кожен із факторів.

2. Генерування у «дозволеній області» множини N теоретичних «точок-кандидатів» для майбутнього плану експерименту з використанням алгоритму Макліна-Андерсона [21] на основі максимального взаємного віддалення точок (одна від одної та від центру плану).

3. Власне синтез плану шляхом відбирання n кращих точок плану експериментів за критерієм D -оптимальності (1), тобто мінімального обсягу еліпсоїда розсіювання оцінок коефіцієнтів моделі, шляхом перебору всіх можливих комбінацій точок-кандидатів:

$$\det|D| \rightarrow \min, \quad (1)$$

де $D = (F^T \cdot F)^{-1}$ – дисперсійна матриця підмножини точок-кандидатів на цій ітерації

синтезу плану експерименту; F – матриця плану експерименту розмірністю $n \times t$; t – кількість коефіцієнтів експериментально-статистичної моделі – математичного опису досліджуваної гідрофобізуючої композиції.

Процедура синтезу плану вимагає значних витрат обчислювальних ресурсів: для відбору n найбільш бажаних варіантів складу композиції серед N точок-можливих кандидатів ($n < N$) необхідно перевірити $\tilde{n}_N^n$ комбінацій – поєднань з N по n точок:

$$\tilde{n}_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (2)$$

Зокрема, для синтезу плану з чотирма незалежними змінними, що містить 10 експериментальних точок-дослідів ($n = 10$), як випливає з (2), необхідно перебрати більш ніж 10^9 різних комбінацій. Враховуючи наведені міркування, під час комп'ютерної реалізації описаної вище процедури синтезу плану було застосовано алгоритми багатопотокових обчислень [22].

Необхідні для синтезу плану дослідження границі інтервальних обмежень, що визначають «дозволену область» симплексного експериментального простору, наведені в таблиці 1.

На основі описаної вище процедури з огляду на наявні обмеження (таблиця 1) було синтезовано D -оптимальний план в обмеженій ділянці симплексу (таблиця 2).

В результаті реалізації плану експерименту (таблиця 2) було отримано значення фізико-хімічних властивостей гідрофобізованого велюру: динамічну водопроникність, хв (y_1); подовження повне для окремих овчин при нарузі 9,8 МПа, % (y_2); подовження повне при розриві, % (y_3) (таблиця 3).

Для експериментально-статистичної перевірки математичних моделей додатково були проведені експерименти в «контрольних точках» факторного простору. Результати реалізації двох паралельних дослідів у трьох довільно вибраних контрольних точках зпоміж точок-кандидатів подано в таблиці 4.

Очевидно, що при складанні композицій (таблиці 2–4) незмінно зберігалася балансова умова нормування їх складу:

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

де $k=6$ – кількість інгредієнтів у гідрофобізуючій композиції.

Таблиця 1. Априорні дані щодо складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції

Номер фактора	Границі інтервальних обмежень на частку інгредієнтів у композиції			
	Натуральні значення X_i		Кодовані значення 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

Таблиця 2. План експерименту в «дозволеній області» симплексу

Експериментальна точка i	План в натуральних координатах						План у кодованих координатах			
	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	0,03	0,475	0,3778	0,3333	0,1556	0,1333
2	0,2849	0,0671	0,0770	0,0660	0,03	0,475	0,5755	0,1356	0,1556	0,1333
3	0,2473	0,1650	0,0168	0,0660	0,03	0,475	0,4995	0,3333	0,0339	0,1333
4	0,2362	0,1650	0,0770	0,0168	0,03	0,475	0,4772	0,3333	0,1556	0,0339
5	0,2965	0,1650	0,0168	0,0168	0,03	0,475	0,5989	0,3333	0,0339	0,0339
6	0,3697	0,0671	0,0168	0,0414	0,03	0,475	0,7469	0,1356	0,0339	0,0836
7	0,3642	0,0671	0,0469	0,0168	0,03	0,475	0,7358	0,1356	0,0948	0,0339
8	0,2418	0,1650	0,0469	0,0414	0,03	0,475	0,4884	0,3333	0,0947	0,0836
9	0,2606	0,1160	0,0770	0,0414	0,03	0,475	0,5264	0,2344	0,1556	0,0836
10	0,2661	0,1160	0,0469	0,0660	0,03	0,475	0,5375	0,2344	0,0947	0,1333

Примітка. *Значення факторів зафіксовано на заданому рівні (близькому до оптимального).

Таблиця 3. Реалізація плану експерименту

Властивості гідрофобізованого велюру	Склад композиції (експериментальна точка i)									
	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

Таблиця 4. Результати експериментів у «контрольних точках» факторного простору

j	Склад композиції				Властивості гідрофобізованого велюру					
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6
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

Результати досліджень

І. Ідентифікація математичних моделей «склад композиції–властивості хутрового велюру». Параметричну ідентифікацію математичних моделей «склад композиції–властивості хутрового велюру» на основі експериментальних даних проводили для нелінійної поліноміальної моделі, що відповідає плану експерименту (таблиця 2):

$$\hat{y}_i = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4, \quad (4)$$

де $\hat{y}_i$ – прогнозне значення фізико-хімічного показника хутрового велюру, $i = 1, 2, 3$.

Розрахунки з параметричної ідентифікації та подальшої статистичної перевірки (ANOVA) математичних моделей виконувалися в статистичному пакеті Stat-SENS©. Коefіцієнти математичної моделі (4) визначалися шляхом апроксимації експериментальних даних (таблиця 3) методом найменших квадратів [15].

Як результат параметричної ідентифікації поліноміальні моделі фізико-

хімічних властивостей хутрового велюру експериментальних даних набувають залежно від складу композиції на основі вигляду:

$$\begin{aligned}\hat{y}_1 &= -46.47146x_1 - 279.82405x_2 - 554.09111x_3 - 2508.68518x_4 + 431.23002x_1x_2 + \\ &+ 914.35423x_1x_3 + 3384.36154x_1x_4 + 921.44059x_2x_3 + 3698.06871x_2x_4 + 2066.75374x_3x_4; \\ \hat{y}_2 &= 16.48885x_1 + 277.20149x_2 - 1214.89544x_3 - 661.53056x_4 - 515.11024x_1x_2 + \\ &+ 2048.36036x_1x_3 + 1179.15509x_1x_4 + 696.14900x_2x_3 + 789.03444x_2x_4 + 747.55765x_3x_4; \\ \hat{y}_3 &= -23.22516x_1 + 38.55836x_2 - 1503.65672x_3 - 2585.02201x_4 - 39.57969x_1x_2 + \\ &+ 2163.60474x_1x_3 + 3839.64073x_1x_4 + 1696.75139x_2x_3 + 3066.87831x_2x_4 + 3357.95714x_3x_4.\end{aligned}\quad (5)$$

Для статистичного оцінювання адекватності моделей (5) було використано результати дослідів у контрольних точках (таблиця 4).

З отриманих результатів випливає, що математичні моделі «склад композиції–властивості хутрового велюру» (5) є адекватними і можуть бути використані для оптимізації гідрофобізуючої композиції при виготовленні хутрового велюру.

II. Багатопараметрична оптимізація складу гідрофобізуючої композиції. На етапі знаходження оптимального складу гідрофобізуючої композиції для обробки велюру були застосовані методи математичного програмування. Оптимізаційна модель була побудована на основі експериментально-статистичних моделей фізико-хімічних властивостей хутрового велюру (5) з огляду на технологічні обмеження (таблиця 1).

Реалізації математичної процедури багатопараметричної оптимізації передував аналіз графічних відгуків досліджуваної системи за рівняннями (5). Деякі характерні приклади

відгуків у пласкій симплексній системі координат представлено на рисунку 1.

Відомо, що пошук розв'язання цього класу оптимізаційних проблем – задач нелінійної умовної багатокритеріальної оптимізації – є неординарним обчислювальним завданням, що зумовлено необхідністю пошуку зони компромісу у факторному просторі всіх критеріїв оптимальності [23]. Проте аналіз графічних відгуків досліджуваної системи показав, що критерії оптимальності y_1, y_2, y_3 для досліджуваної системи не є конфліктуючими. Тому для вирішення задачі багатоцільової оптимізації у цьому випадку виявився достатньо ефективним класичний метод мультиплікативної згортки.

З рисунка 1, а видно співпадіння «напрямів покращення» параметрів y_1, y_2, y_3 , що характеризують властивості гідрофобізованого велюру, в бік компромісної області оптимуму (згадану компромісну область показано жовтою заливкою на рисунку 1, б).

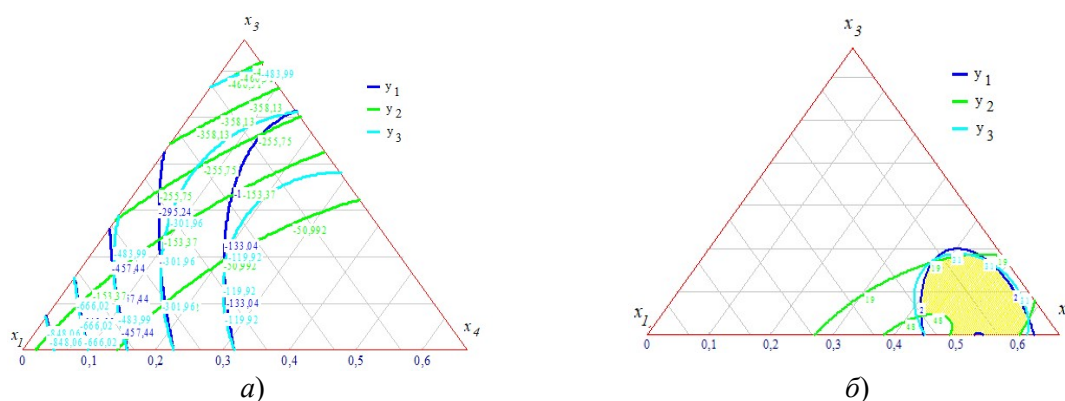


Рисунок 1. Проекції цільових поверхонь для досліджуваної системи моделей «склад композиції–властивості хутрового велюру» (фактор x_2 зафіксовано на верхньому рівні): а) ізолінії відгуків; б) компромісна область

Результати розв'язання задачі оптимізації складу гідрофобізуючої композиції методом мультиплікативної згортки представлено на рисунку 2. Тут і далі розрахунки виконувалися в електронних таблицях MS Excel із застосуванням надбудови «Пошук рішення» ("Solver").

© А. Г. Данилкович, О. В. Сангінова, А. М. Шахновський, 2023
DOI: 10.24025/2306-4412.2.2023.277295

Оптимізація складу гідрофобізуючої композиції на основі поліноміальних моделей у кодованих координатах (5) методом мультиплікативної згортки [23] критеріїв y_1, y_2, y_3 в електронних таблицях (рисунку 2) зводилася до підбору значення «цільових клітинок»

(тобто значень факторів x_1, x_2, x_3, x_4), що забезпечували б оптимум загального критерію згортки Y_{opt} (у цьому випадку – рівнозваженого добутку критеріїв y_1, y_2, y_3).

Optimization by Multiplicative Convolution													
Coefficient Matrix													
No	bY ₁	bY ₂	bY ₃										
X ₁	-46,4715	16,48885	-23,2252	$\hat{y}_1 = -46,4715772x_1 - 279,8240468x_2 - 554,0911107x_3 - 2508,685176x_4 + 431,2300236x_1x_2 + 914,3542252x_1x_3 + 3384,361538x_1x_4 + 921,4405942x_2x_3 + 3698,068712x_2x_4 + 2066,753736x_3x_4$									
X ₂	-279,824	277,2015	35,55836	$\hat{y}_2 = 16,48884546x_1 + 277,2014921x_2 - 1214,895439x_3 - 661,5305618x_4 - 515,1102409x_1x_2 + 2048,360359x_1x_3 + 1179,155095x_1x_4 + 696,1490025x_2x_3 + 789,0344438x_2x_4 + 747,557646x_3x_4$									
X ₃	-554,091	-1214,9	-1503,66	$\hat{y}_3 = -23,22515583x_1 + 35,5583623x_2 - 1503,656724x_3 - 2585,022009x_4 - 39,57968659x_1x_2 + 2163,604735x_1x_3 + 3839,640728x_1x_4 + 1696,751838x_2x_3 + 3066,878306x_2x_4 + 3357,957135x_3x_4$									
X ₄	-2508,69	-661,531	-2585,02										
X ₁ X ₂	431,23	-515,11	-39,5797										
X ₁ X ₃	914,3542	2048,36	2163,605	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)					x ₁ x ₂ =A109*B109				
X ₁ X ₄	3384,362	1179,155	3839,641	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)					...				
X ₂ X ₃	921,4406	696,149	1696,752	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)					Y _{OPT} =(K109*L109*M109)^(1/3)				
X ₂ X ₄	3698,069	789,0344	3066,878										
X ₃ X ₄	2066,754	747,5576	3357,957										
Optimization Factors										Criteria values			Convolution
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	Y ₁ CALC	Y ₂ CALC	Y ₃ CALC	Y _{OPT}
0,6500	0,3040	0,0339	0,1333	0,1976	0,0220	0,0866	0,0103	0,0405	0,0045	98,80609	53,66168	129,6181	88,24794
Interval Constraints on Factors													
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Borders	SUM _X								
0,339	0,1356	0,0339	0,0339	min	1,12116								
0,8889	0,3333	0,1556	0,1333	max	1,1								

Рисунок 2. Розв'язання задачі оптимізації складу гідрофобізуючої композиції методом згортки критеріїв

Ефективність методу мультиплікативної згортки показано порівнянням результатів оптимізації за цим методом із результатами вирішення тієї самої задачі методами ієрархічним, послідовних поступок та з використанням підходу на основі

функції бажаності [23, 24] (рисунки 3 і 4).

Хід і результати знаходження оптимального складу гідрофобізуючої композиції відповідно до методу послідовних поступок представлені на рисунку 3.

Concession Method Optimization												
Coefficient Matrix												
No	bY ₁	bY ₂	bY ₃									
X ₁	-46,4715	16,48885	-23,2252	$\hat{y}_1 = -46,4715772x_1 - 279,8240468x_2 - 554,0911107x_3 - 2508,685176x_4 + 431,2300236x_1x_2 + 914,3542252x_1x_3 + 3384,361538x_1x_4 + 921,4405942x_2x_3 + 3698,068712x_2x_4 + 2066,753736x_3x_4$								
X ₂	-279,824	277,2015	35,55836	$\hat{y}_2 = 16,48884546x_1 + 277,2014921x_2 - 1214,895439x_3 - 661,5305618x_4 - 515,1102409x_1x_2 + 2048,360359x_1x_3 + 1179,155095x_1x_4 + 696,1490025x_2x_3 + 789,0344438x_2x_4 + 747,557646x_3x_4$								
X ₃	-554,091	-1214,9	-1503,66	$\hat{y}_3 = -23,22515583x_1 + 35,5583623x_2 - 1503,656724x_3 - 2585,022009x_4 - 39,57968659x_1x_2 + 2163,604735x_1x_3 + 3839,640728x_1x_4 + 1696,751838x_2x_3 + 3066,878306x_2x_4 + 3357,957135x_3x_4$								
X ₄	-2508,69	-661,531	-2585,02									
X ₁ X ₂	431,23	-515,11	-39,5797									
X ₁ X ₃	914,3542	2048,36	2163,605	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)				x ₁ x ₂ =A109*B109				
X ₁ X ₄	3384,362	1179,155	3839,641	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)				...				
X ₂ X ₃	921,4406	696,149	1696,752	Y ₁ CALC=MMULT(A109:J109;B97:B106)				x ₃ x ₄ =C109*D109				
X ₂ X ₄	3698,069	789,0344	3066,878									
X ₃ X ₄	2066,754	747,5576	3357,957									
Optimization Factors										Criteria values		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	Y ₁ CALC	Y ₂ CALC	Y ₃ CALC
0,6500	0,3051	0,0339	0,1333	0,1983	0,0220	0,0866	0,0103	0,0407	0,0045	99,36899	53,72571	130,1174
Interval Constraints on Factors												
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Borders	SUM _X							
0,339	0,1356	0,0339	0,0339	min	1,12224		0,9					
0,8889	0,3333	0,1556	0,1333	max			1,1					
Concession Method Progress												
Stage	Factors				Criteria							
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Name	Value	Consession					
1	0,6500	0,3049	0,0330	0,1331	Y ₁	98,534	78,827					
2	0,6500	0,3051	0,0339	0,1332	Y ₂	53,718	42,974					
3	0,6500	0,3051	0,0339	0,1333	Y ₃	130,117						

Рисунок 3. Розв'язання задачі оптимізації складу гідрофобізуючої композиції методом послідовних поступок

Harrington Desirability Function Optimization													
Coefficient Matrix													
No	bY ₁	bY ₂	bY ₃										
X ₁	-46,471458	16,48885	-23,2252	$\hat{Y}_1 = -46,47145772x_1 - 279,8240468x_2 - 554,0911107x_3 - 2508,685176x_4 + 431,2300236x_1x_2 + 914,3542252x_1x_3 + 3384,361538x_1x_4 + 921,4405942x_2x_3 + 3698,068712x_2x_4 + 2066,753736x_3x_4$									
X ₂	-279,82405	277,2015	35,55836	$\hat{Y}_2 = 16,48884546x_1 + 277,2014921x_2 - 1214,895439x_3 - 661,5305618x_4 - 515,1102409x_1x_2 + 2048,360359x_1x_3 + 1179,155095x_1x_4 + 696,1490025x_2x_3 + 789,0344438x_2x_4 + 747,557646x_3x_4$									
X ₃	-554,09111	-1214,9	-1503,66	$\hat{Y}_3 = -23,22515583x_1 + 35,5583623x_2 - 1503,656724x_3 - 2585,022009x_4 - 39,57968659x_1x_2 + 2163,604735x_1x_3 + 3839,640728x_1x_4 + 1696,751838x_2x_3 + 3066,878306x_2x_4 + 3357,957135x_3x_4$									
X ₄	-2508,6852	-661,531	-2585,02										
X ₁ X ₂	431,23002	-515,11	-39,5797										
X ₁ X ₃	914,35423	2048,36	2163,605	Y _{1 CALC} =MMULT(A109:J109;B97:B106)				x ₁ x ₂ =A109*B109					
X ₁ X ₄	3384,3615	1179,155	3839,641	Y _{2 CALC} =MMULT(A109:J109;B97:B106)				...					
X ₂ X ₃	921,44059	696,149	1696,752	Y _{3 CALC} =MMULT(A109:J109;B97:B106)				x ₃ x ₄ =C109*D109					
X ₂ X ₄	3698,0687	789,0344	3066,878										
X ₃ X ₄	2066,7537	747,5576	3357,957										
Optimization Factors										Criteria values			
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	Y _{1 CALC}	Y _{2 CALC}	Y _{3 CALC}	
0,6500	0,3033	0,0339	0,1333	0,1971	0,0220	0,0866	0,0103	0,0404	0,0045	98,43209	53,60832	129,2771	
Interval Constraints on Factors										Marks on the scale of desirability			
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Borders	SUM _X					Scale mark	Y ₁	Y ₂	Y ₃
0,339	0,1356	0,0339	0,0339	min	1,12046		0,9			good	35	57	78
0,8889	0,3333	0,1556	0,1333	max			1,1			bad	30	50	69
Coefficients of partial desirability functions										Desirability values			
Coefficient	Y ₁	Y ₂	Y ₃	d ₁ =EXP(-EXP(-B119-B120*K109))				d ₁			d ₂	d ₃	D
a	-12,331	-14,583	-15,613	...				1,000			0,559	1,000	0,823802
b	0.39517	0.28213	0.21938	D=(J118*K118*L118)^(1/3)									

Таблиця 5. Зведені результати оптимізації складу гідрофобізуючої композиції

Метод оптимізації	Оптимальний склад композиції				Властивості гідрофобізованого велюру		
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3
Мультиплікативна згортка	0,6500	0,3040	0,0339	0,1333	98,806	53,661	129,618
Метод поступок	0,6500	0,3051	0,0339	0,1333	99,369	53,725	130,117
Підхід на основі функції бажаності	0,6500	0,3033	0,0339	0,1333	98,432	53,608	129,277

Висновки. В результаті експериментальних досліджень отримано науково та практично значущі результати: запропоновано оптимальний склад гідрофобізуючої композиції на основі алкенів C_{20-24} , полімеризованих з малеїновим ангідридом: естери C_{18-22} малеїнової кислоти, парафіни легких фракцій C_{5-7} , етилцелозольв, пропанол, вода, сечовина у такому співвідношенні інгредієнтів: 0,3163 : 0,0770 : 0,0663 : 0,0354 : 0,475 : 0,03. Оптимізований склад наповнювально-гідрофобізуючої композиції може бути ефективно використаний у технологіях виготовлення овчинно-шубних та шкіряних матеріалів підвищеної водостійкості. Для вирішення задач багатокритеріальної оптимізації гідрофобізуючої композиції ефективним у цьому випадку виявився класичний метод мультиплікативної згортки (що показало порівняння результатів його застосування з результатами, отриманими ієрархічним методом послідовних поступок і з використанням функції бажаності Харінгтона). Слід, однак, зауважити, що з досвіду авторів найбільш надійним, з точки зору керованості й об'єктивності обчислювальної процедури, є підхід на основі функції бажаності, і саме цей підхід доцільно застосовувати у задачах багатоцільової оптимізації. Перспективним напрямом подальших розвідок є дослідження технологічних параметрів процесу гідрофобізації в системах «технологія–властивості» та «склад–технологія–властивості», які забезпечили б оптимальні значення споживацьких якостей гідрофобізованому велюру для виробництва нагальних виробів різного призначення, що експлуатуються в екстремальних умовах.

Список використаних джерел

- [1] *Resource-Saving Technologies for the Production of Elastic Leather Materials*: coll. monograph, A. Danylkovych and O. Korotych, Eds. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 2020. [Online]. Available: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/18197>.
- [2] G. Krishnamoorthy, S. Sadulla, P. K. Sehgal, and A. B. Mandal, "Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids", *Journal of Hazardous Materials*, pp. 215-216, 173-182, 2012. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.046.
- [3] Zhihui Sui, Yaping Li et al., "Preparation and properties of polysiloxane modified fluorine-containing waterborne polyurethane emulsion", *Progress in Organic Coatings*, vol. 166, no. 106783, 2022. doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.106783.
- [4] З. К. Низамова, М. В. Калинин, Н. В. Евсюкова и др., "Оценка эффективности препаратов для поверхностной гидрофобизации спилка", *Кожевенно-обувная промышленность*, № 2, с. 18-19, 2012.
- [5] Shuangfeng Xu, and Bi Shi, "A green and sustainable strategy for leather manufacturing: Endow dehydrated hide with consistent and durable hydrophobicity", *Journal of Cleaner Production*, vol. 383, no. 135526, 2023. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135526.
- [6] А. М. Джураев, Т. Ж. Кадилов, и А. Ю. Тошев, "Влияние гидрофобизации на эксплуатационные свойства кож для верха обуви", *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование*, с. 48-54, 2015.
- [7] Н. В. Ермоленко, "О влиянии фторсодержащего соединения на гидрофобные свойства кожи", *Кожевенно-обувная промышленность*, № 3, с. 30-31, 2003.
- [8] V. F. M. Silva, M. Moncada, A. Crispim et.al., "Studies on waterproofing wet-white leather", *Leather and Footwear Journal*, vol. 18 (2), pp. 149-152, 2018. doi: 10.24264/lfj.18.2.10.

- [9] J. Du, C. Huang, and B. Pen, "Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making", *SLTC journal*, vol. 100, no. 2, pp. 67-72, 2016.
- [10] C. Casas, J. Bou, L. Olle, and A. Bacardit, "Development of nanocomposites with self-cleaning properties for textile and leather", *SLTC journal*, vol. 102, no. 1, pp. 33-41, 2018.
- [11] O. Andreyeva, and I. Gryshchenko, *Natural Products Chemistry: tutorial*. Kyiv, Ukraine: Svit uspichu, 2022.
- [12] А. Г. Данилкович, *Сучасне виробництво хутра: навч. посіб.*, В. І. Ліщук та Л. В. Стрембулевич, Ред. Київ, Україна: Фенікс, 2015.
- [13] А. Г. Данилкович, *Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: навч. посіб.* Київ, Україна: Фенікс, 2006.
- [14] А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, О. Р. Мокроусова, та К. І. Петко, "Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них", *пат. на корисну модель № 38472 Україна, МПК⁷ С 14 С 9/00, № и 200810214*, заявл. 08.08.2008, опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1.
- [15] J. A. Cornell, *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*, 3rd ed. New York: Wiley, 2002.
- [16] G. F. Piepel, "Component effects in constrained mixture experiments", *Technometrics*, vol. 24 (1), pp. 29-39, 1982. doi: 10.1080/00401706.1982.10487706.
- [17] H. Goldfarb, C. Anderson-Cook, C. Borror, and D. Montgomery, "Fraction of design space plots for assessing mixture and mixture-process designs", *Journal of Quality Technology*, vol. 36 (2), pp. 169-179, 2004. doi: 10.1080/00224065.2004.11980263.
- [18] P. Kristoffersen, and B. J. Smucker, "Model-robust design of mixture experiments", *Quality Engineering*, pp. 1-13, 2020. doi: 10.1080/08982112.2020.1722831.
- [19] A. Heredia-Langner, D. Montgomery, W. M. Carlyle, and C. M. Borror, "Model-robust optimal designs: A genetic algorithm approach", *Journal of Quality Technology*, vol. 36 (3), pp. 263-279, 2004. doi: 10.1080/00224065.2004.11980273.
- [20] А. Н. Данилкович, and О. І. Коротич, "Optimization of leather filling composition containing SiO₂ nanoparticles", USA: *JAL-CA*, vol. 114, pp. 333-343, 2019.
- [21] V. L. Anderson, and R. A. McLean, *Design of Experiments: A Realistic Approach*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1974.
- [22] J. Langguth, A. Azad, M. Halappanavar, and F. Manne, "On parallel push-relabel based algorithms for bipartite maximum matching", *Parallel Computing*, vol. 40 (7), pp. 289-308, 2014. doi: 10.1016/j.parco.2014.03.004.
- [23] А. Г. Данилкович, та А. М. Шахновський, "Розроблення наповнювально-гідрофобізуючої композиції у виробництві велюру зі шкурок нутрії: досвід багатопараметричної оптимізації", *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку: зб. наук. статей*, Київ: КПП ім. Ігоря Сікорського, с. 161-168, 2020.
- [24] A. Danylkovich, V. Lishchuk, and A. Shakhnovsky, "Improvement of structure determining qualitative characteristics of hydrophobized velour", *Fibres and Textiles (Vlákna a textil)*, no. 3, vol. 27, pp. 41-48, 2020. [Online]. Available: http://vat.ft.tul.cz/2020/3/VaT_2020_3_8.pdf.

References

- [1] *Resource-Saving Technologies for the Production of Elastic Leather Materials*: coll. monograph, A. Danylkovich and O. Korotych, Eds. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 2020. [Online]. Available: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/18197>.
- [2] G. Krishnamoorthy, S. Sadulla, P. K. Sehgal, and A. B. Mandal, "Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids", *Journal of Hazardous Materials*, pp. 215-216, 173-182, 2012. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.046.
- [3] Zhihui Sui, Yaping Li et al., "Preparation and properties of polysiloxane modified fluorine-containing waterborne polyurethane emulsion", *Progress in Organic Coatings*, vol. 166, no. 106783, 2022. doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.106783.
- [4] Z. K. Nizamova, M. V. Kalinin, N. V. Evsyukova et al., "Evaluation of the effectiveness of drugs for surface hydrophobization

- of split leather", *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost*, no. 2, pp. 18-19, 2012 [in Russian].
- [5] Shuangfeng Xu, and Bi Shi, "A green and sustainable strategy for leather manufacturing: Endow dehydrated hide with consistent and durable hydrophobicity", *Journal of Cleaner Production*, vol. 383, no. 135526, 2023.
doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135526.
- [6] A. M. Dzhuraev, T. Zh. Kadirov, and A. Yu. Toshev, "Influence of hydrophobization on the performance properties of leathers for shoe uppers", *Kozha i meh v XXI veke: tehnologiya, kachestvo, ekologiya, obrazovanie*, pp. 48-54, 2015 [in Russian].
- [7] N. V. Ermolenko, "On the effect of a fluorine-containing compound on the hydrophobic properties of the skin", *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost*, no. 3, pp. 30-31, 2003 [in Russian].
- [8] V. F. M. Silva, M. Moncada, A. Crispim et.al., "Studies on waterproofing wet-white leather", *Leather and Footwear Journal*, vol. 18 (2), pp. 149-152, 2018.
doi: 10.24264/lfj.18.2.10.
- [9] J. Du, C. Huang, and B. Pen, "Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making", *SLTC journal*, vol. 100, no. 2, pp. 67-72, 2016.
- [10] C. Casas, J. Bou, L. Olle, and A. Bacardit, "Development of nanocomposites with self-cleaning properties for textile and leather", *SLTC journal*, vol. 102, no. 1, pp. 33-41, 2018.
- [11] O. Andreyeva, and I. Gryshchenko, *Natural Products Chemistry: tutorial*. Kyiv, Ukraine: Svit uspichu, 2022.
- [12] A. H. Danylkovych, *Modern production of fur: manual*, V. I. Lishchuk, and L. V. Strembulovich, Eds. Kyiv, Ukraine: Feniks, 2015 [in Ukrainian].
- [13] A. H. Danylkovych, *Workshop on chemistry and technology of leather and fur: manual*, Kyiv, Ukraine: Feniks, 2006 [in Ukrainian].
- [14] A. H. Danylkovych, N. B. Khliebnikova, O. R. Mokrousova, and K. I. Petko, "Composition for hydrophobization of pile leather, fur velor, fur sheepskin and products made from them", *Pat. for utility model no. 38472 Ukraine, IPK7 C 14 C 9/00, no. u 200810214*, appl. 08.08.2008, publ. 12.01.2009, Bull. no. 1 [in Ukrainian].
- [15] J. A. Cornell, *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*, 3rd ed. New York: Wiley, 2002.
- [16] G. F. Piepel, "Component effects in constrained mixture experiments", *Technometrics*, vol. 24 (1), pp. 29-39, 1982.
doi: 10.1080/00401706.1982.10487706.
- [17] H. Goldfarb, C. Anderson-Cook, C. Borror, and D. Montgomery, "Fraction of design space plots for assessing mixture and mixture-process designs", *Journal of Quality Technology*, vol. 36 (2), pp. 169-179, 2004.
doi: 10.1080/00224065.2004.11980263.
- [18] P. Kristoffersen, and B. J. Smucker, "Model-robust design of mixture experiments", *Quality Engineering*, pp. 1-13, 2020.
doi: 10.1080/08982112.2020.1722831.
- [19] A. Heredia-Langner, D. Montgomery, W. M. Carlyle, and C. M. Borror, "Model-robust optimal designs: A genetic algorithm approach", *Journal of Quality Technology*, vol. 36 (3), pp. 263-279, 2004.
doi: 10.1080/00224065.2004.11980273.
- [20] A. H. Danylkovych, and O. I. Korotych, "Optimization of leather filling composition containing SiO₂ nanoparticles", *USA: JALCA*, vol. 114, pp. 333-343, 2019.
- [21] V. L. Anderson, and R. A. McLean, *Design of Experiments: A Realistic Approach*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1974.
- [22] J. Langguth, A. Azad, M. Halappanavar, and F. Manne, "On parallel push-relabel based algorithms for bipartite maximum matching", *Parallel Computing*, vol. 40 (7), pp. 289-308, 2014.
doi: 10.1016/j.parco.2014.03.004.
- [23] A. H. Danylkovych, and A. M. Shakhnovsky, "Development of a filling-hydrophobic composition in the production of velor from nutria skins: experience of multiparameter optimization", *Kompjuterne modelyuvannya v khimiyi ta tekhnolohiyakh i systemakh staloho rozvytku: coll. of sci. papers*, Kyiv: Igor Sikorski KPI, pp. 161-168, 2020 [in Ukrainian].
- [24] A. Danylkovych, V. Lishchuk, and A. Shakhnovsky, "Improvement of structure determining qualitative characteristics of hydrophobized velour", *Fibres and Textiles (Vlákna a textil)*, no. 3, vol. 27, pp. 41-48, 2020. [Online]. Available: http://vat.ft.tul.cz/2020/3/VaT_2020_3_8.pdf.

A. H. Danylkovych¹, D. Sc., Professor,
e-mail: ag101@ukr.net

O. V. Sanhina², Ph. D., Associate Professor,

A. M. Shakhnovskyi², Ph. D., Associate Professor

¹Kyiv National University of Technologies and Design

Mala Shyjanovska st., 2, Kyiv, 01011, Ukraine

²Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

Beresteysky ave, 37, 03056, Ukraine

COMPUTER SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF THE HYDROPHOBISING MIXTURE

Scientifically based determination of the optimal qualitative and quantitative composition of the hydrophobizing mixture to ensure increased water resistance of leather and fur materials is relevant. The article is devoted to computer simulation and optimization of the composition of the hydrophobizing mixture based on C₂₀₋₂₄ alkenes polymerized with maleic anhydride.

Statement of the problem. *Scientifically based determination of the optimal qualitative and quantitative composition of the mixture to ensure increased water resistance of leather and fur materials is relevant.*

Analysis of recent research and publications. *The analysis of scientific and technical literature indicates the use of a wide range of reagents and materials of different chemical composition, in particular, derivatives of fatty and oxycarboxylic acids, organosilicon compounds of solid hydrocarbons in the technology of forming leather and fur materials and products, with most recommendations in this field based on empirical principles.*

The purpose of the article. *The purpose of this study is to establish the optimal composition of the hydrophobizing composition based on alkenmaleic polymer for fur velour using computer modeling and optimization.*

Presentation of the main material. *The hydrophobizing mixture is intended to improve the operational characteristics of natural polymers, in particular, fur velour obtained from semi-fine-wooled sheepskins. During the research, the methods of experimental and statistical simulation and mathematical programming were used to find the optimal composition of the filler-hydrophobic mixture. The stage of experimental and statistical simulation included, in particular, D-optimal simplex-lattice experimental design with restrictions on the composition of components, which was synthesized by the original procedure as well as parametric identification of the model and analysis of variances. At the stage of optimization based on the nonlinear multifactor and multiobjective optimization model the classical multiplicative convolution method as well as convolution by the Harrington desirability function-based approach, and also the hierarchical method of successive concessions were used to determine the optimal composition of the hydrophobizing mixture.*

Results. *As a result of research, the optimal composition of the filler-hydrophobizing mixture containing C₁₈₋₂₂ maleic acid ester, C₅₋₇ light fraction paraffins, ethyl cellosolve, propanol, water, and urea (in the 0.3163 : 0.0770 : 0.0663 : 0.0354 : 0.475 : 0.03 ratio) was proposed.*

Conclusion. *The optimized composition of the filler-hydrophobic mixture can be successfully used in the production technologies of sheepskin and leather materials with increased water resistance. According to the totality of its properties, the hydrophobized velour obtained using the mixture is suitable for the production of clothing for various purposes, which is used in extreme conditions.*

Keywords: *fur velour, filling, hydrophobization, experiment planning, synthesis of the experiment plan, mathematical model, multi-criteria optimization.*