

УДК 675.024.4-044.325 DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018\(28\)07](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018(28)07)

Марина ЖАЛДАК аспірант кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: maryna070992@ukr.net
ORCID ID: 0000-0002-4490-8673

Олена МОКРОУСОВА д. т. н., професор кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: olenamokrousova@gmail.com
ORCID ID: 0000-0003-1943-8048

Ніна МЕРЕЖКО д. т. н., професор, завідувач кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: neprod2@knteu.kiev.ua
ORCID ID: 0000-0003-3077-9636

ОПТИМІЗАЦІЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ НАТУРАЛЬНИХ ШКІР І ПАРАМЕТРІВ ЇХ ДУБЛЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ МОНТМОРИЛОНІТУ

Оптимізовано показники якості натуральних шкір і параметри процесу їх дублення із використанням модифікованого монтморилоніту. Застосування методу багатокритеріальної оптимізації уможливило визначити раціональні параметри процесу дублення та окреслити оптимальні рівні показників якості отриманих шкір.

Ключові слова: показники якості, параметри, оптимізація, моделювання, дисперсії монтморилоніту, дублення.

Жалдак М., Мокроусова Е., Мережко Н. Оптимизация показателей качества натуральных кож и параметров их дубления с использованием монтмориллонита. Оптимизированы показатели качества натуральных кож и параметры процесса их дубления с использованием модифицированного монтмориллонита. Применение метода многокритериальной оптимизации позволило определить рациональные параметры процесса дубления и определить оптимальные уровни показателей качества полученных кож.

Ключевые слова: показатели качества, параметры, оптимизация, моделирование, дисперсии монтмориллонита, дубление.

Постановка проблеми. На сьогодні натуральна шкіра застосовується у різних галузях промисловості, що обумовлено фізико-механічними, деформаційними та гігієнічними властивостями. Водночас більшість шкіри виготовляється із застосуванням хромового методу дублення. Для підвищення рівня безпечності натуральних шкір запроваджуються ресурсозберігаючі технології з частковою або повною заміною хромових сполук, більш альтернативними та екологічними речовинами [1; 2]. Перспективним напрямом удосконалення хромового дублення є застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту [3].

Під час обробки голини мінералом відбувається хімічна й фізико-хімічна взаємодія між функціональними групами колагену та монтморилонітом [4]. Це підтверджено утворенням водневих і координаційних зв'язків груп білка та активними групами модифікаторів. Водночас залишається невирішеним питання визначення раціональних параметрів процесу дублення з метою досягнення оптимальних показників якості отриманих шкір.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На сьогодні серед раціональних способів оптимізації показників якості натуральних шкір і технологічних параметрів їх виробництва з кількома вхідними змінними є багатокритеріальний метод, який оснований на узагальненій функції бажаності за отриманими поліноміальними моделями. Оптимізації показників якості та технологічних параметрів присвячено роботи науковців: В. В. Федорова, А. Г. Данилковича, В. І. Ліщука, Т. Г. Войцеховської та ін. [5–7].

У роботі А. Г. Данилковича [6] визначено оптимальний склад жирувально-наповнювальної композиції для шкіряного напівфабрикату з використанням багатокритеріального методу.

Дослідження В. І. Ліщука, Т. Г. Войцеховської [7] присвячено використанню багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальних параметрів процесу зоління.

На відміну від існуючих раніше підходів до планування експерименту з використанням системи автоматичного планування і обробки експериментальних даних, що не дає аналізу в компромісній ділянці [5], багатокритеріальна оптимізація уможливорює отримати значення параметрів технологічного процесу дублення голини та оптимальних рівнів показників якості, які відповідають компромісним і бажаним значенням вихідних змінних [6].

Метою роботи є оптимізація показників якості натуральних шкір і дослідження параметрів процесу їх дублення з використанням модифікованого монтморилоніту.

Матеріали та методи. Для дослідження ефективності дублення голини вхідними змінними слугували:

X_1 – витрата хромового дубителя, % від маси голини в перерахунку на Cr_2O_3 ;

X_2 – витрата хромового дубителя для модифікації мінералу, % від маси монтморилоніту, в перерахунку на Cr_2O_3 ;

X_3 – витрата монтморилоніту, % від маси голини.

Ефективність використання для дублення модифікованого монтморилоніту оцінювали за функціями відгуку:

y_1 – ступінь поглинання сполук хрому, %;

y_2 – температура зварювання, °С;

y_3 – жорсткість, сН.

Для досліджень оптимальних показників якості шкір і ефективності використання дисперсій монтморилоніту в технологічному процесі

дублення було скомплектовано 15 дослідних груп по 7 зразків у кожній розміром 100×150 мм з голини бичини легкої товщиною 1.2–1.4 мм після двоїння, отриманої за типовою технологією [8].

Для оптимізації використано центрально-композиційний рототабельний план (ЦКРП), а пошук оптимального проведення процесу дублення здійснено з використанням запропонованого Харингтоном узагальненого критерію оптимізації, отриманого на основі часткових функцій бажаності [5; 6].

Моделювання процесу "параметри дублення – властивість шкіри" в k -факторному просторі проведено шляхом використання моделі 2-го порядку за формулою (1) [5; 6]:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2. \quad (1)$$

Для отримання наведеної моделі використано ЦКРП, що запропоновано Боксом-Хантером. В основу цього плану покладено повний факторний експеримент типу 2^k , який після реалізації добудований до 2-го порядку з експериментальними точками в центрі плану й зірковим плечем 1.6818. План експерименту в кодованих одиницях представлено в *табл. 1*.

Таблиця 1

План ЦКРП 2-го порядку в кодованій формі

Номер досліджу	x_1	x_2	x_3
1	1	1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	-1	-1	1
5	1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	1.6818	0	0
10	-1.6818	0	0
11	0	1.6818	0
12	0	-1.6818	0
13	0	0	1.6818
14	0	0	-1.6818
15	0	0	0

Попередні дослідження впливу складових дубильної композиції [3] на вихідні змінні уможливили визначити зону постановки експерименту. При цьому центр плану містився в точці з координатами X_1 , X_2 , X_3 , відповідно, %: 1.15; 11.5; 2.5 та інтервалами варіювання, %: 0.65; 6.5; 1.5 (*табл. 2*).

Таблиця 2

Характеристика плану, %

Характеристика	X_1	X_2	X_3
Нульовий рівень	1.15	11.5	2.5
Інтервал варіювання	0.65	6.5	1.5
Верхній рівень	1.8	18.0	4.0
Нижній рівень	0.5	5.0	1.0

Статистична обробка моделі передбачала перевірку значущості та її складових, виключення їх у разі незначущості з наступним перерахунком значень коефіцієнтів, що залишились, і перевіркою адекватності моделі [5].

Оцінку значущості коефіцієнтів регресії проведено за критерієм Стьюдента, а адекватності моделей – за критерієм Фішера, перевірку однорідності моделі – за значеннями Кохрена [5; 6]. Розрахунки та побудова оптимальних областей виконувалися за допомогою програми *Statistica 6.1*.

Результати дослідження. Результати поставленого експерименту за планом (див. *табл. 2*) з урахуванням центра плану та інтервалів варіювання наведено в *табл. 3*.

Таблиця 3

Результати експерименту та отримані вихідні змінні

Експериментальна точка	Вихідні змінні		
	Y_1	Y_2	Y_3
1	39	70	4.0
2	59	102	3.2
3	41	77	3.8
4	62	105	3.0
5	43	75	3.2
6	66	103	2.6
7	56	80	2.7
8	70	109	2.5
9	30	60	4.5
10	70	110	2.7
11	69	95	2.2
12	69	110	2.3
13	58	103	2.8
14	65	104	2.5
15	69	104	2.1

Результати розрахунків, похибки експерименту, значущість коефіцієнтів отриманих регресійних рівнянь і адекватність їх експериментальним даним наведено в *табл. 4, 5*.

Таблиця 4

Коефіцієнти і розрахункові значення критерію

a_{ii}	Модель – \hat{y}_1		Модель – \hat{y}_2		Модель – \hat{y}_3	
	A_{ij}	t_p	A_{ij}	t_p	A_{ij}	t_p
a_0	68.689	66.381	106.1	78.816	2.164	18.113
a_1	10.258	36.421	14.002	38.217	-0.38422	11.815
a_2	1.536	5.4527	3.2983	9.0023	-0.089548	2.7538
a_3	3.3882	12.03	1.5393	4.2014	-0.23611	7.2608
a_{12}	-0.9375	2.5476	0.0625	0.13056	0.09	2.11
a_{13}	-0.5625	1.5286	-0.5625	1.175	0.06	1.4122
a_{23}	1.3125	3.5667	1.0625	2.2195	-0.1225	2.8832
a_1^2	-8.0089	18.931	-8.4098	15.281	0.5094	10.43
a_2^2	-1.2031	2.8437	-2.753	5.0023	0.105553	2.1605
a_3^2	-3.5895	8.4847	-2.4878	4.5205	0.2443	5.0014

Оскільки розрахункові значення критерію Фішера ($F_p < F_T$) є меншими за їх табличні значення (за рівня значущості 0.05), отримані моделі адекватно описують досліджений процес дублення з використанням дисперсій монтморилоніту (див. табл. 5).

Табличні значення критерію Стьюдента менші за розрахункові ($t_T < t_p$), що вказує на значимість коефіцієнтів моделі. Враховуючи умову щодо перевірки однорідності дисперсій за критерієм Кохрена, згідно з якою $G_p < G_t$, модель є однорідною та відтворюваною (див. табл. 5).

Таблиця 5

Визначення значущості коефіцієнтів та адекватності моделі

Моделі	y_1	y_2	y_3
Критерій Кохрена розрахунковий – G_p	0.24615	0.22727	0.18465
Критерій Кохрена табличний – G_t	0.4709	0.4709	0.4709
Критерій Стьюдента табличний – t_T	1.75	1.75	1.75
Критерій Фішера табличний – F_T	2.273	2.273	2.273
Критерій Фішера розрахунковий – F_p	2.196	1.532	1.1133

Після реалізації такого факторного експерименту отримано математичні моделі для кожної вихідної змінної, які адекватно описують процес дублення і мають такий вигляд:

$$\hat{y}_1 = +68.689 + 10.258x_1 + 1.536x_2 + 3.3882x_3 - 0.9375x_1x_2 - 0.5625x_1x_3 + 1.3125x_2x_3 - 8.0089x_1^2 - 1.2031x_2^2 - 3.5895x_3^2$$

$$\hat{y}_2 = +106.1 + 14.002x_1 + 3.2983x_2 + 1.5393x_3 + 0.0625x_1x_2 - 0.5625x_1x_3 + 1.0625x_2x_3 - 8.4098x_1^2 - 2.753x_2^2 - 2.4878x_3^2$$

$$\hat{y}_3 = +2.164 - 0.38422x_1 - 0.089548x_2 - 0.23611x_3 + 0.09x_1x_2 + 0.06x_1x_3 - 0.1225x_2x_3 + 0.50946x_1^2 + 0.10553x_2^2 + 0.2443x_3^2,$$

де \hat{y}_i – прогнозовані значення вихідної змінної за j -тою моделлю.

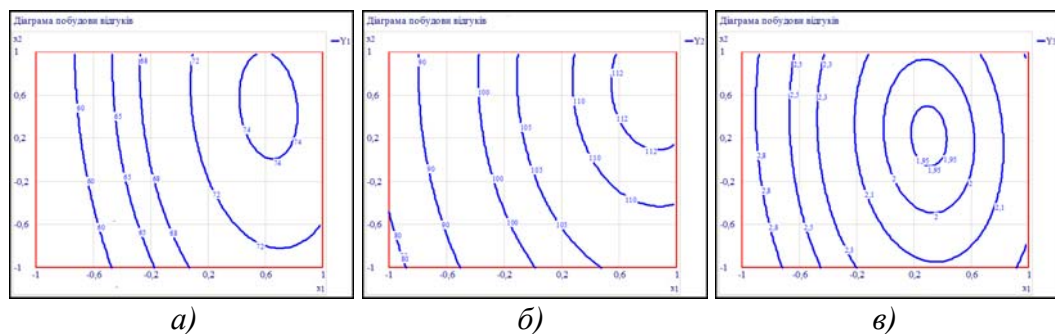
Шляхом регресійного аналізу даних математичних моделей отримано значення параметрів процесу дублення з використанням модифікованого монтморилоніту в кодованих одиницях і натуральних величинах, за яких кожна з функцій відгуку, тобто кожен із показників, набуває максимальних значень Y_{max} (табл. 6).

Таблиця 6

Фактори та показники математичних моделей

Показник	Кодовані			Натуральні, %			Y_{max}
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	
Ступінь поглинання сполук хрому, %	0.6	0.65	0.5	1.54	15.73	3.25	74.55
Температура зварювання, °C	0.85	0.7	0.2	1.70	16.05	2.80	112.80
Жорсткість, сН	0.3	0.25	0.45	1.35	13.13	3.18	1.99

На рис. 1 наведено діаграми кривих рівних значень вихідних змінних Y_1 – Y_3 для факторів X_1 та X_2 при фіксованому факторі X_3 . Значення фіксованого фактора – див. табл. 6.

Рис. 1. Криві рівних значень вихідних змінних: а – Y_1 , б – Y_2 , в – Y_3

Компромісна ділянка (див. *рис. 2*) вказує, що оптимальні значення ефективності процесу та показників якості готових шкір у точці оптимуму визначають: ступінь поглинання сполук хрому – 71.33 %; температура зварювання – 106.1 °С; жорсткість шкір – 1.98 сН. Оптимальними параметрами дублення є: витрата хромового дубителя на рівні 1.0–1.25 % Cr₂O₃ від маси голини, витрата хромового дубителя для модифікації мінералу – 9.55–10.0 % Cr₂O₃ від маси монтморилоніту, витрата монтморилоніту – 2.8–3.1 % від маси голини.

Оптимізовані параметри процесу хромового дублення уможливають отримати еластичні шкіри з високою температурою зварювання унаслідок більш ефективної взаємодії сполук хрому із колагеном дерми через присутність високоактивних частинок монтморилоніту. Можна передбачити, що виробництво шкір з використанням монтморилоніту характеризується зменшеним шкідливим впливом на навколишнє середовище через високий ступінь відпрацювання сполук хрому під час дублення.

Висновки. Застосування методу багатокритеріальної оптимізації уможливило визначити раціональні значення показників натуральних шкір і параметри хромового дублення з використанням монтморилоніту. Оптимальні значення ефективності виробництва та показників якості готових шкір становлять: 71.33 % – ступінь поглинання сполук хрому, 106.1 °С – температура зварювання; 1.98 сН – жорсткість шкір.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів* : монографія. Ч. 1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс. 2011. 438 с.
2. *Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Екоєфективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів* : монографія. Київ : Фенікс. 2017. 285 с.
3. *Паламар В. А., Мархуленко М. О., Мокроусова О. Р. Застосування хромомодифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації колагенової структури дерми. Сх.-Європ. журн. передових технологій. 2015. № 3. С. 36–42.*
4. *Мархуленко М. О., Паламар В. А., Мокроусова О. Р. ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми. Вісн. Хмельн. нац. ун-ту. 2016. № 5. С. 77–84. Серія "Технічні науки".*
5. *Федоров В. В. Теорія оптимального експерименту (планування регресійних експериментів). М. : Наука. 1971. 356 с.*
6. *Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г. Оптимізація жирувально-наповнювальної композиції для шкіряного напівфабрикату. Вісн. КНУТД. 2010. № 3 (53). С. 76–83.*
7. *Ліщук В. І., Войцеховська Т. Г., Данилкович А. Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для визначення оптимальної ділянки процесу зоління. Легка промисловість. 2007. № 1. С. 37–39.*

8. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.

Стаття надійшла до редакції 12.11.2018.

Zhaldak M., Mokrousova O., Merezko N. Optimization of quality indicators of natural skins and their tanning parameters using montmorillonite.

Background. In order to increase the level of safety of natural skins, resource-saving technologies are introduced with partial or complete replacement of chromic compounds, more alternative and environmental substances. A promising direction for improving chrome tanning is the use of modified dispersions of montmorillonite. During the treatment of the leg with a mineral, chemical and physical-chemical interaction between the functional groups of collagen and montmorillonite occurs. This is confirmed by the formation of hydrogen and coordination bonds of protein groups and active groups of modifiers. At the same time, the issue of determining the rational parameters of the tanning process remains unresolved in order to achieve optimal quality indices of the resulting skin.

The aim of the study is to optimize the quality of natural leather and to study the parameters of their tanning process using modified montmorillonite.

Material and methods. For optimization, a central composite rotational plan (CCRP) was used, and the search for an optimal tiling process was carried out using the Harrington generalized optimization criterion obtained on the basis of partial desirability functions.

The object of the study is the optimal performance of natural leather, taking into account the rational parameters of the tanning process using montmorillonite.

Results. The use of the multi-criteria optimization method made it possible to determine the rational parameters of the tanning process of the semi-finished product: the consumption of chromium tuning agent 1.0–1.25 % Cr₂O₃ from the mass of the gill, and for modifying the mineral, 9.55–10.0 % Cr₂O₃ from the mass of montmorillonite; consumption of montmorillonite – 2.8–3.1 % of the mass of the leg. In this case, the optimum values of quality indices of finished leather are: 71.33 % – the degree of absorption of chromium compounds; 106.1 °C – welding temperature; 1.98 cH – hardness of the skin.

Conclusion. According to the results of multicriteria optimization of the conducted researches, the indicators of quality of natural skins and rational parameters of their tanning with the use of montmorillonite have been optimized.

Keywords: quality indices, parameters, optimization, modeling, dispersion of montmorillonite, tanning.

REFERENCES

1. Ekologichno orijentovani tehnologii' vyrobnyctva shkirjanyh ta hutrovyh materialiv dlja stvorennja konkurentospromozhnyh tovariv [Ecologically oriented technologies of production of leather and fur materials for creation of competitive goods]. (2011). A. G. Danylkovycha (Eds.), *Ekologichno orijentovani tehnologii' vyrobnyctva shkirjanyh ta hutrovyh materialiv – Ecologically oriented technologies of production of leather and fur materials: monograph*, (438 c.). Kyi'v : Feniks [in Ukrainian].

2. Danylkovych, A. G., & Mokrousova, O. R. (2017). Ekoefektyvni tehnologii' formuvannja elastychnyh shkirjanyh materialiv [Effective technologies for the formation of elastic leather materials] : monograph, (285 c.). Kyi'v : Feniks [in Ukrainian].
3. Palamar, V. A., Marhulenko, M. O., Mokrousova, O. R. (2015). Zastosuvannja hromodyfikovanyh dyspersij montmorylonitu dlja stabilizacii' kolagenovoi' struktury dermy [Application of chrome-modified dispersions of montmorillonite to stabilize the collagen structure of the dermis]. *Sh.-Jevrop. zhurn.передovyh tehnologij – East European Magazine of Advanced Technology*, 3, 36-42 [in Ukrainian].
4. Maruhlenko, M. O., Palamar, V. A., Mokrousova, O. R. (2016). ICh-spektroskopichni doslidzhennja vzajemodii' modyfikovanyh dyspersij montmorylonitu z kolagenom dermy [IR spectroscopic studies of the interaction of modified dispersions of montmorillonite with collagen of the dermis]. *Visn. Hmel'n. nac. un-tu – Herald of the Khmelnytsky National University*, 5, pp. 77-84. Serija "Tehnichni nauky" [in Ukrainian].
5. Fedorov, V. V. (1971). Teorija optimal'nogo eksperymentu (planuvannja regresijnyh eksperymentiv) [The theory of optimal experiment (planning of regression experiments)]. M. : Nauka [in Ukrainian].
6. Mokrousova, O. R., & Danylkovych, A. G. (2010). Optymizacija zhyruval'no-napovnjuval'noi' kompozycji' dlja shkirjanogo napivfabrykatu [Optimization of grease-fill composition for leather semi-finished products]. *Visn. KNUTD – KNUTD Bulletin*, 3 (53), 76-83 [in Ukrainian].
7. Lishhuk, V. I., Vojcehovs'ka, T. G., Danylkovych, A. G. (2007). Vykorystannja bagatokryterial'noi' optymizacii' dlja vyznachennja optimal'noi' diljanky procesu zolinnja [Using multicriteria optimization to determine the optimal area of the agglomeration process]. *Legka promyslovist' – Light industry* 1, 37-39 [in Ukrainian].
8. Danylkovych, A. G., Mokrousova, O. R., Ohmat, O. A. (2009). Tehnologija i materialy vyrobnyctva shkiry [Technology and materials for leather production]. Kyi'v : Feniks [in Ukrainian].