

УДК 66-9-944

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик К. А. АНДРИАНОВ, В. З. БРОДСКИЙ, В. Г. ГОРСКИЙ,
А. М. КРУТЛИКОВ, К. С. СИДОРЕНКО, Л. М. ХАНАНАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОБЩЕННОГО КРИТЕРИЯ ОПТИМИЗАЦИИ — ФУНКЦИИ ЖЕЛАТЕЛЬНОСТИ

При решении различных технологических задач возникает необходимость в создании единого признака, количественно отражающего качество продукта, характеризующегося рядом свойств. Одним из наиболее удачных подходов к решению данной задачи, на наш взгляд, является использование обобщенного критерия оптимизации — функции желательности ⁽¹⁾.

В данной работе сделана попытка использовать функцию желательности при исследовании легирования модельного полидиметилметилвинил-силоксанового полимера с активными функциональными группами ⁽²⁾. В качестве легирующей добавки был использован дигидроксиполиорганосилоксан. Кроме того, варьировалось количество вводимой в полимер двуокиси кремния.

В качестве факторов, влияющих на процесс, были выбраны: X_1 — количество SiO_2 , вес. ч.; X_2 — количество олигомера, вес. ч. В качестве параметров оптимизации приняты следующие показатели: η_1 — твердость по Шору после II стадии вулканизации; η_2 — сопротивление раздиру, кг/см; η_3 — относительное удлинение после 50 час. старения при 280° ; η_4 — сопротивление разрыву, кг/см². Было решено отыскивать область наилучших значений параметров оптимизации при помощи симплексного метода ^(3, 4) при следующих ограничениях на факторы X_1 и X_2 : $X_{1\min} = 50 \leq X_1 \leq 60 = X_{1\max}$; $X_{2\min} = 2,5 \leq X_2 \leq 7,5 = X_{2\max}$.

Исходный симплекс-план в именованных переменных имел вид ⁽⁵⁾:

$$D_X \left\| \begin{array}{cc} X_1 & X_2 \\ 57,32 & 2,5 \\ 50 & 6,16 \\ 60 & 7,5 \end{array} \right\|.$$

Для оценки свойств исследуемых композиций нами была использована так называемая функция желательности ⁽¹⁾:

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right),$$

где d_i — частный коэффициент желательности, относящийся к наблюдавшемуся значению i -го параметра оптимизации Y , n — число параметров оптимизации.

Для расчета частных коэффициентов желательности нами была взята шкала желательности, приведенная в работе ⁽⁶⁾. График для определения коэффициентов желательности, построенный с учетом этой шкалы, приведен на рис. 1.

В табл. 1 представлены условия проведения 5 опытов, соответствующих симплекс-процедуре. Там же приведены значения параметров оптимизации Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 , соответствующие $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$, а также значения частных и общих коэффициентов желательности. Эти опыты, а также

Фиктивные опыты 6 и 7, которые не были реализованы по технологическим соображениям, показаны на рис. 2.

В окрестности точки 5 (лучшей по результатам 1 серии опытов) был поставлен план 2-го порядка типа B_2 , близкий по статистическим свойствам

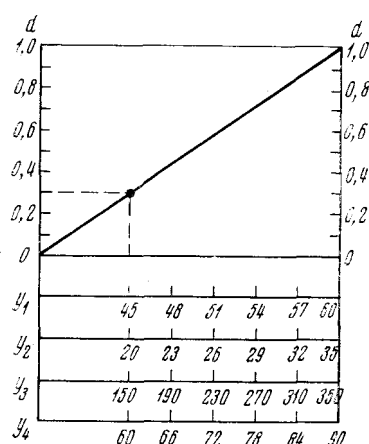


Рис. 1. График для определения коэффициентов желательности

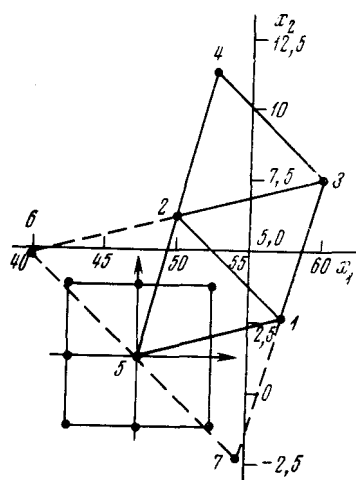


Рис. 2. Поиск области оптимума симплексным методом и план 2-го порядка

вам D — оптимальному плану (⁷) в области, ограниченной следующими значениями факторов:

$$45 \leq X_1 \leq 50; \quad 0 \leq X_2 \leq 2,4.$$

Этот план записан в табл. 2 в переменных x_1 и x_2 , связанных с X_1 и X_2 формулой перехода

$$x_1 = (X_1 - 47,5) / 2,5; \quad x_2 = (X_2 - 1,2) / 1,2.$$

Там же приведены результаты опытов. Обработка этих данных, проведенная методом наименьших квадратов по формулам из (⁸), дала следующие регрессионные зависимости:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= 49,2353 + 2,7000 x_1 + 0,1000 x_2 - 0,3750 x_1 x_2 - 1,8529 x_1^2 + 1,1471 x_2^2; \\ \hat{Y}_2 &= 28,4824 + 0,7900 x_1 + 2,7500 x_2 - 0,4625 x_1 x_2 - 1,3735 x_1^2 - 2,3735 x_2^2; \\ \hat{Y}_3 &= 323,5294 - 8,2000 x_1 + 67,2000 x_2 - 3,000 x_1 x_2 - 16,2941 x_1^2 - 90,2941 x_2^2; \\ \hat{Y}_4 &= 78,2529 - 1,1600 x_1 - 1,4900 x_2 - 0,7500 x_1 x_2 - 0,9294 x_1^2 + 2,72061 x_2^2; \\ D &= 0,6847 + 0,0300 x_1 + 0,0940 x_2 - 0,0570 x_1^2 - 0,0770 x_2^2. \end{aligned}$$

Для параметров Y_2 и Y_3 и D линии уровня представляют собой эллипсы, а для $\hat{Y}_1$, Y_4 — гиперболы.

На рис. 3 представлены совмещенные линии уровней $\hat{Y}_1(x_1, x_2)$, $\hat{Y}_2(x_1, x_2)$, $\hat{Y}_3(x_1, x_2)$, $\hat{Y}_4(x_1, x_2)$. Область оптимальных значений ограничена следующими условиями: $\eta_1 \geq 50$; $\eta_2 \geq 29$; $\eta_3 \geq 300$; $\eta_4 \geq 78$.

Таблица 1

№ опыта	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	d_1	d_2	d_3	d_4	D
1	57,32	2,5	60	22,8	154	74,2	1	0,43	0,31	0,63	0,54
2	50	6,16	50	29,2	250	73,9	0,54	0,73	0,65	0,62	0,63
3	60	7,5	60	30,2	154	63,7	1	0,78	0,31	0,39	0,55
4	52,68	11,6	50	33,5	302	62,2	0,54	0,93	0,83	0,35	0,62
5	47,32	1,16	50	28,9	294	77,9	0,54	0,72	0,8	0,72	0,63

Нами было проведено сравнение обычного контурно-графического метода решения компромиссных задач и метода с использованием обобщенного критерия оптимизации — функции желательности.

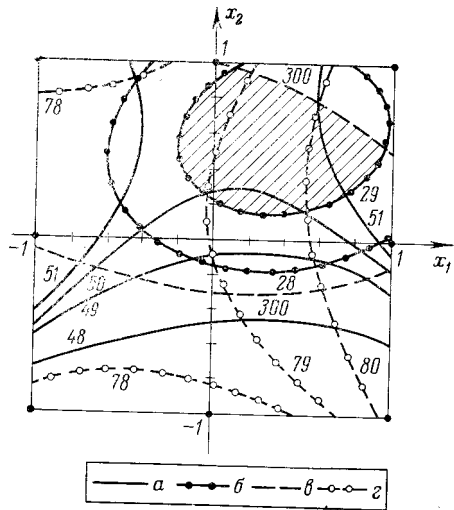


Рис. 3

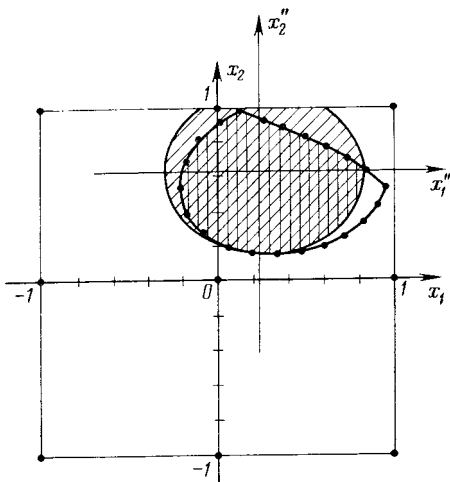


Рис. 4

Рис. 3. Совмещенные линии уровней параметров оптимизации в зависимости от количества двуокиси кремния и олигомера. *a* — твердость по Шору; *b* — сопротивление раздиру, кг/см; *c* — относительное удлинение, %; *z* — сопротивление разрыву, кг/см²

Рис. 4. Условный оптимум функции желательности и область компромиссного оптимума, полученная контурнографическим методом

Степень совпадения оптимальных областей, полученных этими двумя методами, хорошо иллюстрируется рис. 4. На этом рисунке область, полученная обычным контурно-графическим методом, не заштрихована. На-

Таблица 2

№ опыта	x_2	x_2	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	d_1	d_2	d_3	d_4	D
1	-1	-1	45	0	46	22,5	150	80,1	0,35	0,42	0,30	0,77	0,45
2	-1	-1	45	0	45	21,8	154	83,6	0,30	0,38	0,31	0,85	0,42
3	-1	-1	45	2,4	47	26,1	274	80,3	0,39	0,59	0,74	0,77	0,600
4	-1	-1	45	2,4	46	26,3	290	81,4	0,35	0,60	0,79	0,80	0,6
5	1	1	50	2,4	50	28,2	268	76,2	0,58	0,68	0,72	0,68	0,65
6	1	1	50	2,4	52	28,5	269	77,1	0,63	0,70	0,72	0,70	0,68
7	1	-1	50	0	51	22,6	149	81,0	0,58	0,43	0,30	0,49	0,49
8	1	-1	50	0	52	22,1	152	80,4	0,63	0,40	0,30	0,78	0,49
9	0	-1	47,5	0	50	28,1	160	83,5	0,53	0,40	0,33	0,685	0,49
10	-1	0	45	1,2	44	25,4	348	78,0	0,30	0,55	0,99	0,72	0,59
11	0	1	47,52	2,4	50	29,7	536	78,8	0,53	0,76	0,95	0,74	0,73
12	1	0	50	1,2	50	28,4	296	77,0	0,53	0,69	0,81	0,70	0,6
13	0	0	47,5	1,2	50	28,9	294	77,9	0,53	0,73	0,80	0,72	0,68

Таблица 3 *

Композиция	Твердость по Шору	σ' , кг/см	σ , кг/см ²	γ , %	γ' , %	Старение 280°×100 час		
						σ , кг/см ²	γ , %	γ' , %
Нелегированная	48	18	80	480	5	39,7	60	5
Легированная	58	29	79	570	7	35,2	290	6

* σ' — сопротивление раздиру, σ — сопротивление разрыву, γ — относительное удлинение, γ' — остаточное удлинение.

клонной штриховкой отмечена область, отвечающая условию $D = 0,7$, а вертикальной — подобласть, общая для обеих описанных областей. Как видно из рис. 4, области оптимума, найденные этими двумя методами, довольно хорошо совпадают.

На основании проведенной работы была получена легированная композиция (табл. 3), которая значительно превосходит исходную по стойкости к воздействию повышенных температур, имеет лучшее сопротивление раздиру и большую твердость при несколько меньшем сопротивлении разрыву.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. C. Harrington, Ind. Qual. Control., 21, № 10, 494 (1965). ² К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 123. ³ В. Г. Горский, В. З. Бродский, Зав. лаб., № 7, 831 (1965). ⁴ W. Spendley, G. R. Hext, F. R. Hixworth, Technometrics, 4, 114, 489 (1962). ⁵ В. Г. Горский, В. З. Бродский, в сборн. Новые идеи в планировании эксперимента, «Наука», 1969. ⁶ C. W. Lowe, Trans. Inst. Chem. Eng., 45, 73 (1967). ⁷ Л. Ф. Андрукович, Т. И. Голикова, С. Г. Костина, в сборн. Новые идеи в планировании эксперимента, «Наука», 1969. ⁸ В. Г. Горский, В. З. Бродский, Информ. матер. Совета по кибернетике АН СССР, 8 (45), 1969.