

УДК 541.(15+64):542.952

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Л. СТАРОВЕРОВА, Ю. В. ГРАНОВСКИЙ, В. Я. КАБАНОВ,
академик Викт. И. СПИЦЫН

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ К ПРОЦЕССУ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКИ АКРИЛОНИТРИЛА К ВИСКОЗЕ

Радиационная прививка небольших количеств мономера к вискозе ведет к существенному изменению ее физико-механических характеристик. В ряде работ (^{1,2}) было показано, что прививка акрилонитрила повышает эластичность и термоэластичность, уменьшает коэффициент трения, что способствует повышению износостойкости вискозы. При практическом сохранении разрывной нагрузки увеличивается разрывное удлинение волокна. У вискозы повышаются износостойкие свойства уже при прививке 5—10% акрилонитрила.

Радиационная прививка зависит от многих факторов: дозы, мощности дозы, температуры, состава раствора и т. д. В настоящее время прогрессивным методом прививки текстильных материалов является метод непрерывной радиационной прививочной полимеризации путем облучения материалов, пропитанных раствором мономера.

Целью работы было построение интерполяционной модели процесса радиационной модификации вискозы для выбора оптимальных условий прививки. Прививка проводилась при высокой мощности облучения для нахождения условий проведения процесса непрерывной радиационно-химической прививочной полимеризации.

Прививка проводилась прямым методом, путем облучения вискозного волокна на источнике Co^{60} при мощности дозы $4,8 \cdot 10^3$ рад/сек в интервале температур 20—50° С. Предварительно образцы вискозы пропитывали в течение 20 мин. в смеси акрилонитрила, метилового спирта и воды (³). После набухания образцы отжимались. В этих условиях гомополимеризация практически отсутствовала. Облученные образцы вискозы сушили на воздухе до постоянного веса. Величину прививки рассчитывают по формуле:

$$(P - P_0) / P_0 \cdot 100,$$

где P — вес образцов вискозы после прививки, P_0 — вес образцов до прививки.

В качестве независимых переменных для построения математической модели процесса моделирования вискозы приняты: содержание в растворе акрилонитрила (X_1), содержание в растворе метилового спирта (X_2), температура облучения (X_3), доза облучения (X_4). Был проведен полный факторный эксперимент 2^4 (опыты №№ 1—16 в табл. 2). Для построения модели процесса прививки кодирование переменных осуществлялось следующим образом:

$$X = (\bar{X} - \bar{X}_0) / I,$$

где X — кодированное значение переменной; \bar{X} — натуральное значение переменной; \bar{X}_0 — натуральное значение переменной в центральной (нулевой) точке; I — интервал варьирования.

Условия планирования приведены в табл. 1. Матрица планирования, результаты экспериментов и расчета содержатся в табл. 2, где $Y_{\text{оп}}$ — сред-

Таблица 1

Условия планирования

	Содержание в растворе, %		Т-ра облуче- ния, °C	Доза, облуче- ния, Мрад	Кодиро- ван. значения факторов, X_i
	C_2H_5N	CH_3OH			
Основной уровень	50	30	35	0,2175	0
Верхний уровень	60	40	50	0,2900	+1
Нижний уровень	40	20	20	0,1450	-1
Интервал варьирования	10	10	15	0,0725	—

Таблица 2

{Матрица планирования

№№ п.п.	Кодированные значения факторов				% прививки		№№ п.п.	Кодированные значения факторов				% прививки	
	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{оп}$	$Y_{выч}$		X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{оп}$	$Y_{выч}$
1	+1	+1	+1	+1	1,3	1,5	9	-1	+1	+1	+1	6,9	6,6
2	+1	+1	+1	-1	1,4	1,6	10	-1	+1	+1	-1	1,8	1,6
3	+1	+1	-1	+1	0,3	0,6	11	-1	+1	-1	+1	2,9	2,6
4	+1	+1	-1	-1	0	0,3	12	-1	+1	-1	-1	0	-0,3
5	+1	-1	+1	+1	12,6	12,3	13	-1	-1	+1	+1	10,8	11,1
6	+1	-1	+1	-1	2,8	2,5	14	-1	-1	+1	-1	4,6	4,9
7	+1	-1	-1	+1	3,4	3,2	15	-1	-1	-1	+1	8,1	8,4
8	+1	-1	-1	-1	2,5	2,2	16	-1	-1	-1	-1	1,8	2,0

ная величина процента прививки акрилонитрила к вискозе из трех параллельных опытов, $Y_{выч}$ — значение процента прививки, рассчитанное по уравнению регрессии. Коэффициенты регрессии, рассчитанные по полученным данным:

$$\begin{aligned}
 B_0 &= 3,825 & B_{12} &= -0,288 & B_{34} &= 0,662 & B_{1234} &= -0,725 \\
 B_1 &= -0,788 & B_{13} &= -0,038 & B_{123} &= -0,462 \\
 B_2 &= -2,0 & B_{14} &= -0,6 & B_{134} &= 0,4 & S^2\{\bar{y}\} &= 0,3865 \\
 B_3 &= 1,45 & B_{23} &= -0,425 & B_{124} &= -0,375 & S\{b\} &= 0,1554 \\
 B_4 &= 1,962 & B_{24} &= -0,938 & B_{234} &= -0,438
 \end{aligned}$$

где $S^2\{\bar{y}\}$ — оценка дисперсии воспроизводимости всего эксперимента, $S\{b\}$ — квадратичная ошибка коэффициентов регрессии. Проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии. Оценены ошибки воспроизводимости на основании трех параллельных опытов. Проведена проверка дисперсий опытов на однородность по критерию Кохрена при 5-процентном уровне значимости (⁴). Так как рассчитанное значение критерия Кохрена ($G_{расч}=0,251$) меньше его табличного значения ($G_{табл}=0,3281$ при $N=16$, $f=2$), то гипотеза об однородности дисперсий принимается. Проверка гипотезы о значимости коэффициентов регрессии с помощью t — критерия ($t=B_i/S\{b_i\}$), показала незначимость коэффициентов B_{13} и B_{12} .

Таким образом, уравнение регрессии имеет вид:

$$\begin{aligned}
 Y &= 3,825 - 0,788X_1 - 2X_2 + 1,45X_3 + 1,962X_4 - 0,6X_1X_4 - 0,425X_2X_3 - \\
 &\quad - 0,938X_2X_4 + 0,662X_3X_4 - 0,462X_1X_2X_3 - 0,375X_1X_2X_4 + \\
 &\quad + 0,4X_1X_3X_4 - 0,438X_2X_3X_4 - 0,725X_1X_2X_3X_4.
 \end{aligned}$$

Проверка адекватности уравнения регрессии проводилась по критерию Фишера $F=S_{ад}^2/S^2\{\bar{y}\}$, где $S_{ад}^2$ — дисперсия адекватности математической

модели процесса. Рассчитанное значение критерия Фишера 1,74, табличное значение при 5-процентном уровне значимости 3,2 (при $f_R=2$, $f=32$, где $f_R=N-m$, $j=N(n-1)$, n — число параллельных опытов). Следовательно, модель адекватно описывает процесс радиационной модификации вискозного волокна. Каждый фактор варьировался на пяти уровнях (−1; −0,5; 0; 0,5; 1) и по уравнению регрессии были рассчитаны все ва-

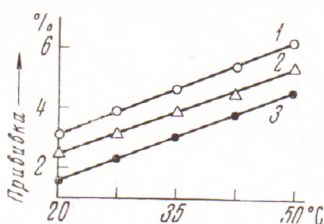


Рис. 1. Зависимость процента прививки акрилонитрила к вискозе от температуры при дозе облучения 0,22 Мрад. 1 — 40 об. % акрилонитрила; 2 — 50 об. % акрилонитрила; 3 — 60 об. % акрилонитрила при 30 об. % метанола

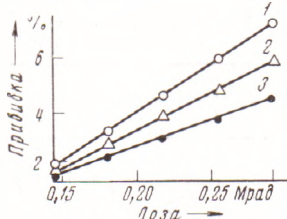


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость процента прививки акрилонитрила к вискозе от дозы облучения при температуре 35° С. 1—3 то же, что на рис. 1

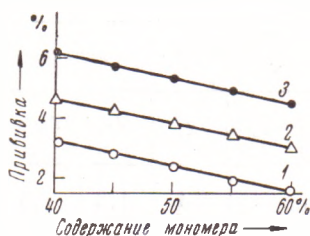


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость процента прививки акрилонитрила к вискозе от содержания в смеси акрилонитрила при дозе облучения 0,22 Мрад. 1 — 20°, 2 — 35°, 3 — 50° при 30 об. % метанола

рианты и отобраны те из них, которые позволяли получить прививку 5—10%. В некоторых точках из 157 полученных вариантов были поставлены проверочные эксперименты. Результаты опытов представлены в табл. 3, на основании которой, зная условия эксперимента (доза, температура, состав раствора), можно найти заданный процент прививки (5—10%) при минимальном значении какого-либо фактора (температуры и дозы облучения, содержания в растворе метилового спирта или акрилонитрила).

Пользуясь полученным уравнением, можно построить зависимость процента прививки акрилонитрила от каждого фактора в отдельности,

Таблица 3

Экспериментальные данные и вычисленные значения процента прививки

№ п. п.	Кодированные значения факторов				% прививки		№ п. п.	Кодированные значения факторов				% прививки	
	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{оп}$	$Y_{выч}$		X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{оп}$	$Y_{выч}$
1	−1	−1	−1	0	7,0	5,2	5	−1	−0,5	−1	+0,5	6,8	5,6
2	−1	−1	0	0	7,0	6,6	6	−1	−0,5	+1	−0,5	5,6	5,6
3	−1	−1	+0,5	−0,5	6,5	5,8	7	−1	−1	0	+1	10,0	9,7
4	−1	−1	−1	+0,5	8,6	6,8							

найти его минимальное и максимальное значение в изучаемой области. На рис. 1, 2, 3 представлены некоторые расчетные зависимости процента прививки акрилонитрила от температуры и дозы облучения и содержания в растворе акрилонитрила.

В результате планирования эксперимента удалось построить интерполяционную модель процесса радиационной модификации вискозы, адекватно описывающую процесс, и тем самым найти оптимальные условия прививки — 5—10% акрилонитрила к вискозному волокну.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Tsuji, M. Imai et al., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., v. 43, 94 (1965).
² R. Imamura, T. Taga et al., J. Soc. of Textile and Cellulose Ind. of Japan, v. 21, 349 (1965). ³ I. Vlagiu, I. Petrus, Mater. Plast., v. 7 (1), 17 (1970). ⁴ Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский, Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий, «Наука», 1974.