

УДК 541.15(547.538.141+547.458.82):519.2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ
ПРИВИВКИ СТИРОЛА К ВИСКОЗЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ**

Прививка небольшого количества стирола к вискозе позволяет получить материалы, близкие по своим свойствам к шерсти. У модифицированных вискозных волокон с содержанием 3–7% привитого полистирола значительно повышается устойчивость к истиранию, приобретаются заметные водоотталкивающие свойства. Прививка полистирола придает хлопчатобумажным тканям безусловные свойства (1). В работе (2) исследовалась парофазная прививка стирола к полшерстяным тканям. В данной работе изучалась жидкофазная прививка стирола, которая позволяет осуществить радиационную прививку с более высокими скоростями. Методика работы описана в работе (3). Радиационная прививка стирола к вискозе — многофакторный процесс. На него влияют доза, мощность дозы, состав раствора и др.

Цель работы: отыскание оптимальных параметров непрерывной радиационной жидкофазной прививки стирола к вискозе путем построения интерполяционной модели процесса прививки. Прививка проводилась при высокой постоянной мощности дозы.

В качестве независимых переменных для построения математической модели процесса радиационной прививки стирола к вискозе были приняты: содержание в растворе стирола (X_1), содержание в растворе метилового спирта (X_2), температура облучения (X_3), доза облучения (X_4).

Таблица 1

Условия планирования

	Содерж. стирола в растворе, %	Содерж. СН ₃ ОН в растворе, %	Т-ра облуч., °С	Доза облу- чения, Мрад	Кодирован- ные значе- ния факто- ров, X
Основной уровень	40	40	35	1,150	0
Верхний уровень	50	50	50	1,725	+1
Нижний уровень	30	30	20	0,575	-1
Интервал варьирования	10	10	15	0,575	—

Был проведен полный факторный эксперимент 2⁴ (опыты №№ 1–16 в табл. 2). Кодирование переменных для построения модели процесса осуществлялось по формуле:

$$X = \frac{\bar{X} - \bar{X}_0}{I}, \text{ где}$$

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 $Y_{\text{опыт}}$ — средняя величина процента прививки стирола к вискозе из трех параллельных опытов, $Y_{\text{выч}}$ — значение процента прививки, рассчитанное по уравнению регрессии. По полученным данным были рассчитаны коэффициенты регрессии:

$$\begin{aligned} B_0 &= 3,769 & B_{12} &= -0,744 & B_{34} &= 1,431 & B_{1234} &= -0,587 \\ B_1 &= 0,194 & B_{13} &= 0,768 & B_{123} &= -0,694 \\ B_2 &= 1,381 & B_{14} &= 0,506 & B_{134} &= 0,306 & S^2(\bar{y}) &= 0,1891 \\ B_3 &= 2,069 & B_{23} &= 0,806 & B_{124} &= -0,456 & S(b) &= 0,1087 \\ B_4 &= +2,206 & B_{24} &= 0,944 & B_{234} &= 0,694 \end{aligned}$$

где $S^2\{\bar{y}\}$ — оценка дисперсии воспроизводимости всего эксперимента, $S\{b\}$ — квадратичная ошибка коэффициентов регрессии. Был проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии и оценены

Таблица 2

Матрица планирования

№№ п.п.	Кодированные значения факторов				Прививка, %		№№ п.п.	Кодированные значения факторов				Прививка, %	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _{опыт}	Y _{выч}		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _{опыт}	Y _{выч}
1	+1	+1	+1	+1	12,6	12,4	9	-1	+1	+1	+1	14,0	14,2
2	+1	+1	+1	-1	2,5	2,3	10	-1	+1	+1	-1	3,0	3,2
3	+1	+1	-1	+1	3,0	2,8	11	-1	+1	-1	+1	3,6	3,8
4	+1	+1	-1	-1	0,3	0,1	12	-1	+1	-1	-1	2,2	2,4
5	+1	-1	+1	+1	9,9	9,9	13	-1	-1	+1	+1	1,4	1,6
6	+1	-1	+1	-1	2,2	2,0	14	-1	-1	+1	-1	1,1	1,3
7	+1	-1	-1	+1	1,2	1,0	15	-1	-1	-1	+1	2,1	2,3
8	+1	-1	-1	-1	0,0	-0,2	16	-1	-1	-1	-1	1,2	1,2

ошибки воспроизводимости на основании трех параллельных опытов. Проведенная проверка дисперсий опытов на однородность по критерию Кохрена (⁴) показала, что можно принять гипотезу об однородности дисперсий при пятипроцентном уровне значимости. Рассчитанное значение критерия Кохрена ($G_{\text{расч}}=0,3009$) меньше его табличного значения ($G_{\text{табл}}=0,3281$ при $N=16$, $f=2$). Проверка гипотезы о значимости коэффициентов регрессии с помощью t -критерия ($t=B_i/S\{b_i\}$) показала незначимости коэффициента B_1 .

Таким образом, уравнение регрессии имеет вид:

$$\begin{aligned} Y &= 3,769 + 1,381X_2 + 2,069X_3 + 2,206X_4 - 0,744X_1X_2 + 0,768X_1X_3 + \\ &+ 0,506X_1X_4 + 0,944X_2X_4 + 0,806X_2X_3 + 1,431X_3X_4 - 0,694X_1X_2X_3 - \\ &- 0,456X_1X_2X_4 + 0,306X_1X_3X_4 + 0,694X_2X_3X_4 - 0,587X_1X_2X_3X_4. \end{aligned}$$

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

модели процесса. Модель адекватно описывает процесс радиационной модификации вискозного волокна, так как рассчитанное значение критерия Фишера ($F_{\text{расч}}=3,2$) меньше его табличного значения ($F_{\text{табл}}=4,2$ при $f_R=$
 $=1$, $f=32$, где $f_R=N-m$; $f=N(n-1)$) при пятипроцентном уровне значимости. Здесь n — число параллельных опытов.

Каждый из изучаемых факторов варьировался на пяти уровнях (-1; -0,5; 0; +0,5; +1). На ЭВМ по уравнению регрессии были найдены все сочетания факторов (в указанных пределах), которые дают возможность получить прививку 3-7%. Было получено 203 варианта. В некоторых точках были поставлены проверочные эксперименты, результаты которых даны в табл. 3. На основании полученных данных, зная условия экс-

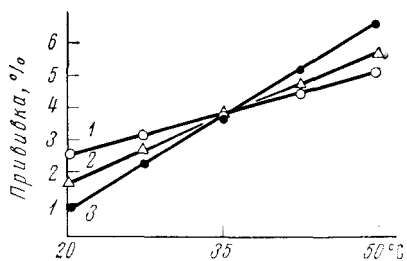


Рис. 1

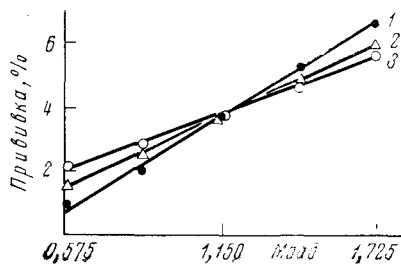


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прививки (вес.%) стирола к вискозе от температуры при дозе облучения 1,15 Мрад. Здесь и на рис. 2: 1-30 об.% стирола; 2-40 об.% стирола; 3-50 об.% стирола при 40 об.% метанола

Рис. 2. Зависимость прививки (вес.%) стирола к вискозе от дозы облучения при температуре 35° С

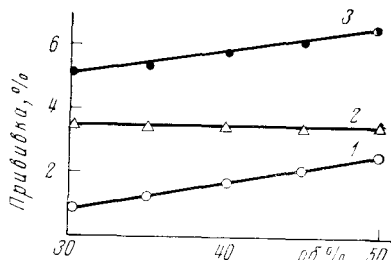


Рис. 3

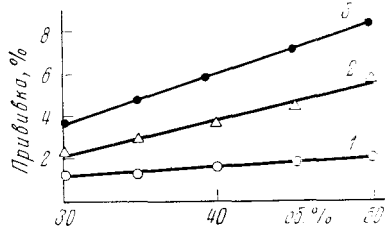


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость прививки (вес.%) стирола к вискозе от содержания в смеси стирола при дозе облучения 1,15 Мрад. 1 - при 20° С; 2 - при 35° С; 3 - при 50° С при 40 об.% метанола

Рис. 4. Зависимость прививки (вес.%) стирола к вискозе от содержания в смеси метанола при температуре облучения 35° С. 1 - доза облучения 0,575 Мрад; 2 - 1,150 Мрад; 3 - 1,725 Мрад при 40 об.% стирола

перимента (доза, температура, состав раствора), можно найти интересующий нас процент прививки (3-7%) при заранее заданном значении какого-либо фактора (температуры и дозы облучения, содержания в растворе стирола или метилового спирта).

Таблица 3

Экспериментальные данные и вычисленные значения процента прививки

№№ п.п.	Кодированные значения факторов				Прививка, %	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _{опыт}	Y _{выч}
1	-1	0,5	+1	-0,5	4,8	4,8
2	-0,5	+1	0,5	-0,5	4,9	4,8
3	-1	+1	0,5	-0,5	5,0	5,1
4	0	0	0	0	3,9	3,8

Исходя из полученного уравнения регрессии были построены зависимости процента прививки стирола от каждого изучаемого фактора в отдельности, найден ход кривых и минимальное и максимальное значения прививки для каждого фактора в изучаемой области. На рис. 1—4 представлены расчетные зависимости процента прививки стирола к вязкости от каждого из изучаемых факторов.

В результате планирования эксперимента удалось построить интерполяционную модель процесса радиационной модификации вязкости, адекватно описывающую процесс прививки, и тем самым найти оптимальные условия прививки 3—7% стирола к вязкому волокну.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Клейн и др., Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, М., 1968. ² Г. В. Здольникова, П. В. Власов и др., ДАН, т. 212, 679 (1973). ³ Л. Л. Староверова, Ю. В. Грановский и др., ДАН, т. 215, 1168 (1974). ⁴ Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский, Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий, «Наука», 1971.