УДК 675.026.22:66.011 DOI https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.3.1.8

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ
доктор технічних наук, професор,
професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0000-0002-5707-0419

О. А. ОХМАТ
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри біотехнології, шкіри та хутра
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0000-0003-0927-8706

ОПТИМІЗАЦІЯ СИНТАН-ТАНІДНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ НАПОВНЮВАННЯ ЕЛАСТИЧНОГО ШКІРЯНОГО МАТЕРІАЛУ

Метою роботи є розроблення оптимального складу синтан-танідної наповнювальної композиції для формування еластичного шкіряного матеріалу з використанням багатокритеріальної оптимізації. Для реалізації поставленої мети використано шкіряний напівфабрикату хромового дублення з ялівки середньої товщиною 1,1–1,2 мм.

На основі апріорних досліджень розроблено оптимальний склад синтан-танідної наповнювальної композиції для формування еластичного шкіряного матеріалу з використанням математичного моделювання. В процесі багатокритеріальної оптимізації складу наповнювальної композиції проведено апріорний експеримент. Синтезовано і реалізовано план експерименту з використанням алгоритму Макліна-Андерсона і розробленої програми обчислення потоками D-оптимального плану та отримана математична модель складу наповнювальної синтан-танідної композиції. На основі функції бажаності Харрінгтона встановлено оптимальні витрати інгредієнтів наповнювальної композиції та властивості отриманого напівфабрикату.

Встановлено оптимальний склад синтан-танідної композиції, мас. %: алкілкарбоксиетаноламіни аліфатичних кислот C_{7-9} – 7,7, синтан нафтолсульфокислоти, діоксідіфенілсульфона з формальдегідом – 19,3; екстракт мімози – 31,5; екстракт квебрахо – 41,5. Це дозволяє скоротити витрати природних танідів на 19,0 %, формувати шкіряний матеріал з підвищеними об'ємним виходом, пористістю, зниженою жорсткістю відповідно на 11,8, 12,6 та 24,0 % порівняно з діючою технологією. Розроблена технологія наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням безфенольного синтану і алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот C_{7-9} може бути рекомендована для виготовлення шкіряних матеріалів з інших видів сировини.

Ключові слова: *метод Макліна-Андерсона, багатопотокова програма, синтез плану, синтан-танідна композиція, властивості шкіри.*

A. H. DANYLKOVYCH
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0000-0002-5707-0419

O. A. OKHMAT
PhD of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0000-0003-0927-8706

OPTIMIZATION OF A SYNTAN-TANNIN COMPOSITION FOR FILLING ELASTIC LEATHER MATERIAL

The goal of this work is to develop an optimal syntan–tannin filling composition for the production of elastic leather material using multicriteria optimization. To achieve this goal, a chrome-tanned leather semi-finished product from heifer hide with an average thickness of 1.1–1.2 mm was used.

© Данилкович А. Г., Охмат О. А., 2025
Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

Based on a priori studies, an optimal syntan–tannin filling composition was developed using mathematical modeling. In the process of multicriteria optimization of the filling composition, an a priori experiment was conducted. An experimental plan was synthesized and implemented using the McLean–Anderson algorithm and a custom-developed multi-threaded program for computing a D-optimal plan. A mathematical model of the syntan–tannin filling composition was obtained. Based on Harrington's desirability function, the optimal consumption of the filling composition ingredients and the properties of the resulting semi-finished product were determined.

The optimal composition of the syntan–tannin mixture was established (in mass %): alkylcarboxyethanolamines of aliphatic acids C_{7-9} – 7.7; syntan based on naphthol sulfonic acid, dioxydiphenyl sulfone, and formaldehyde – 19.3; mimosa extract – 31.5; quebracho extract – 41.5.

This enables a 19.0 % reduction in the consumption of natural tannins, while providing a leather material with an increased volume yield, porosity, and reduced stiffness by 11.8 %, 12.6 %, and 24.0 %, respectively, compared to the current technology. The developed filling technology for leather semi-finished products using a phenol-free syntan and alkylcarboxyethanolamines of aliphatic acids C_{7-9} can be recommended for the production of leather materials from other types of raw hides.

Key words: *McLean-Anderson method, multi-threaded program, plan synthesis, syntan-tannin composition, leather properties.*

Постановка проблеми

Враховуючи складні технології формування шкіряних матеріалів, що вимагають застосування широкого асортименту хімічних реагентів і необхідність їх ефективного використання, виникає необхідність проведення їх математичного моделювання. У цьому відношенні важливим є оптимізація складу композицій на різних стадіях виготовлення шкіряного матеріалу. При цьому технологічний процес наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення має суттєве значення з точки зору набуття готовим матеріалом фінішних властивостей. Зокрема це стосується міцності, еластичності, гігієнічності, зовнішнього виду, та інших властивостей шкіри [1, 2]. Водночас підвищується однорідність структури і фізико-механічні властивості різних топографічних ділянок напівфабрикату, особливо периферійних. При цьому оптимізація складу наповнювальної композиції дає можливість підвищити економічну і екологічну ефективність виготовлення еластичного шкіряного матеріалу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У технології виготовлення еластичних шкір особлива увага приділяється процесу наповнювання напівфабрикату хромового дублення у зв'язку з використанням широкого асортименту хімічних реагентів синтетичного та природного походження. На цій стадії великого значення набуває проблема їх ефективного застосування. У роботі [3] досліджено вплив дисперсій поліакрилатів і полімалеїнату на процес наповнювання напівфабрикату хромового дублення. Встановлено підвищення пористості та паропроникності отриманого напівфабрикату при збільшенні розміру частинок дисперсій полімерів від 17 нм до 262 нм при їх використанні на завершальній стадії процесу. Авторами [4] розроблена технологія виробництва шкіри, в якій при наповнюванні використані композиції рослинних дубителів у комбінації з синтинами і алюмосилікатами. Отримані за розробленою технологією еластичні шкіри відповідають вимогам стандарту до шкір для швейних виробів. У роботі [5] встановлено суттєве підвищення ефективності використання танідів під дією ензимів. Цей ефект обумовлений підвищенням їх дифузії в структуру напівфабрикату внаслідок подальшого розкриття волокнистої структури дерми. При цьому енергія активації взаємодії танідів з колагеном напівфабрикату знижується на 60 % [6]. У роботі [7] наведені результати дослідження впливу композиції на основі екстракту мімози на властивості шкіряного матеріалу з сировини великої рогатої худоби, який характеризується комплексом високих фізико-механічних властивостей.

У роботі [8] наведені результати математичної оптимізації складу трьохкомпонентної полімерної композиції полівінілового спирту, уретанового форполімеру, 2,4-толуілендідіізоціанату. При цьому використано модифікований симплексно-решітчастий план Шефе і отримано математичний опис процесу поліномом 4-го порядку. Отримане покриття стійке до впливу екстремальних умов зовнішнього середовища. Авторами [9] оптимізовано склад трьохкомпонентної полімерної композиції екзополісахариду, поліакрилату, поліуретану. Для цього використаний D-оптимальний симплексно-решітчастий план Кіфера. Отриманий склад покриття характеризується високими фізико-механічними і захисними властивостями. У роботі [10] використано ортогональний центральний композиційний план для оптимізації складу композиції на основі епоксидіанового олігомеру ЕД-20 і поліетиленполіаміну. Отримана модель забезпечила формування оптимального складу захисного покриття з комплексом високих експлуатаційних властивостей. Авторами [11] проведено математичне моделювання процесу рідинного оздоблювання шкіряного напівфабрикату Wet Blue з використанням акрилової композиції полімеру Syntan RS-540 та модифікованих жирів Sulphirol EG 60 і Synthol LC. Отриманий математичний опис процесу рідинного оздоблювання напівфабрикату хромового дублення дав можливість визначити раціональні параметри його фінішного оброблення. При цьому розроблена технологія забезпечила отримання еластичної шкіри з необхідним комплексом експлуатаційних і споживних властивостей за зниженої витрати сировини і хімічних реагентів.

Отже, у зв'язку з використанням для наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення великої кількості хімічних реагентів, витрати яких змінюються в широких межах, та їх екологічними недоліками виникає об'єктивна необхідність в розробленні ефективних екологічно орієнтованих технологій. Слід відзначити практичну відсутність математично оптимізованих технологій виробництва шкіряних матеріалів, зокрема еластичного виду.

Формулювання мети дослідження

Мета роботи полягає в розробленні оптимального складу синтан-танідної наповнювальної композиції для формування еластичного шкіряного матеріалу з використанням багатокритеріальної оптимізації. Для вирішення даної мети були поставлені наступні задачі:

– синтез плану експерименту за методом Макліна-Андерсона;
– розрахунок адекватної математичної моделі експерименту;
– встановлення оптимального складу синтан-танідної композиції.

Викладення основного матеріалу дослідження

У роботі використано шкіряний напівфабрикату хромового дублення товщиною 1,1–1,2 мм з ялівки середньої, отриманий після стругання на ПрАТ Баришевський шкіряний завод. Для визначення впливу процесу наповнювання на фізико-хімічні властивості шкіри використано по шість зразків розміром 200 × 200 мм з периферійної ділянки напівфабрикату – поли. У складі синтан-танідної композиції фінішного наповнювання обрані реагенти, % маси напівфабрикату:

– синтетичний безфенольний дубитель на основі конденсації 2-нафтолсульфокислоти, діоксідіфенілсульфона з формальдегідом (НСК-ДОФС) усереднений аміаком з вмістом дубильних речовин 62,0 %, і pH 3,5–4,3;
– алкілкарбоксиетаноламіни у вигляді солі моноетаноламіну і аліфатичних кислот C_{7-9} (АКЕА АК) з середньою молекулярною масою 205 і pH при концентрації розчину 0,04 моль/дм^3 – 8,7;
– екстракт мімози і квебрахо з вмістом танідів відповідно 81,7 та 80,5 %.

Крім того, на попередніх підготовчих стадіях наповнювання використані хімічні реагенти фірми Smit Wet End (Нідерланди):

– акриловий кополімер Syntan RS-540;
– Syntan S, що містить ароматичну сульфовану кислоту та сірку з кремнієм;
– Syntan DF-585 на основі діціандіаміду з вмістом лігносульфонату, алюмосилікату, карбонатів.

Ефективність дії хімічних реагентів у складі синтан-танідної композиції оцінювали об'ємним виходом, пористістю шкіряного матеріалу та жорсткістю за типовими методиками [12]. Зокрема, об'ємний вихід отриманої шкіри визначали за об'ємом напівфабрикату, що містить 100 г білка; зокрема, за відношенням об'єму повітряно-сухого зразка шкіри наповненої композицією до об'єму добутку маси зразка на його уявну питому вагу в см^3/100 г колагену – голинної речовини (ГР). Пористість напівфабрикату – за відношенням об'ємів пор зразка, заміряних після їх заповнення авіаційним гасом, до його уявного об'єму. Жорсткість шкіри визначали на приладі «ПЖУ-12М» шляхом навантаження кульками масою 0,26 г зразка розміром 20 × 160 мм згорнутого у кільце правильної форми лицьовим боком назовні до деформування його на 1/3 діаметра. При цьому за жорсткість шкіри приймалась залишкова деформація зразка після його витримування по 30 с під навантаженням і після його розвантаження.

Наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення виконували після його нейтралізації до pH зрізу 4,8–5,2, ензимного оброблення та промивання у лабораторному підвісному барабані з внутрішнім діаметром 3 дм і об'ємом 18 дм^3 (рис. 1). При цьому співвідношення робочого розчину : маса напівфабрикату було як 0,5 : 1 відповідно, витраті композиції відповідно до плану експерименту (табл. 3), температурі 20 °С і постійному обертанні барабана зі швидкістю 18–20 хв$^{-1}$.

Для ефективного проведення процесу синтан-танідного наповнювання отриманого шкіряного напівфабрикату процес реалізовувався шляхом послідовного введення у реакційну систему хімічних реагентів. Спочатку для зміцнення структури сосочкового шару шкіряний напівфабрикат обробляли синтаном НСК-ДОФС сумісно з Syntan RS-540 при витратах відповідно 2,5 і 5,0 % маси напівфабрикату упродовж 30 хв. У подальшому для підвищення еластичності й пористості напівфабрикату в реакційну систему додавали 0,6 % АКЕА АК і перемішують упродовж 10 хв. Потім у барабан вводили синтани НСК-ДОФС, Syntan S і Syntan DF-585 з витратами відповідно 1,0; 2,0; 3,5 для розпушення структури напівфабрикату при перемішуванні ще протягом 30 хв. Для підвищення дифузії танідів у структуру напівфабрикату в реакційну систему додають АКЕА АК і синтан НСК-ДОФС при витратах відповідно 0,5–2,0 та 1,0–4,0. Як таніди використовуються екстракти мімози і квебрахо у співвідношенні 3 : 4 за витрат 4,0–8,0 при перемішуванні реакційної системи протягом 60 хв. При цьому забезпечується ефективна дифузія танідів у структуру напівфабрикату та їх фіксація з участю активних центрів колагену і йонізованих груп танідів. В останні 60 хв наповнювання напівфабрикату проведена оптимізація синтан-танідної композиції. Після завершення процесу наповнювання напівфабрикату наступні сушильно-зволожувальні процеси і операції проводили за технологією виробництва шкір для верху взуття ПрАТ Баришевський шкіряний завод та визначали фізико-хімічні властивості отриманої шкіри.

Рис. 1. Лабораторна установка формування шкіряного матеріалу

При оптимізації складу наповнювальної синтан-танідної композиції для шкіряного напівфабрикату обрано симплексно-решітчастий план експериментів «склад-властивості» [13]. При цьому для встановлення інтервальних обмежень інгредієнтів складу композиції використані результати апріорних досліджень. При постановці експериментів синтезовано *D*-оптимальний план «склад-властивості» синтан-танідної композиції за розробленою програмою, алгоритм якої включає наступні етапи [14]:

1. Встановлення на основі попередніх досліджень граничних обмежень (1) на кожний із факторів x_i, тобто «дозволеної» області факторного простору:

$$0 \le \alpha_i \le x_i \le \beta_i \le 1 \ (i = 1, 2, ..., k), \tag{1}$$

де α_i і β_i – мінімальне та максимальне обмеження складових композиції; k – кількість факторів.

2. Генерування теоретичних «точок-кандидатів» N у «дозволеній» області для плану експерименту з використанням алгоритму Макліна-Андерсона [15] на основі максимального віддалення точок одна від одної та від центра плану.

3. Синтез плану експерименту шляхом відбирання n кращих точок із N «точок-кандидатів» за критерієм *D*-оптимальності (2) шляхом перебору всіх можливих комбінацій точок-кандидатів:

$$\det|D| \to \min, \tag{2}$$

де $D = (F^T F)^{-1}$ – дисперсійна матриця точок-кандидатів поточного плану експерименту; F – матриця плану експерименту X розмірністю $n \times l$; l – кількість коефіцієнтів експериментально-статистичної моделі – математичного опису досліджуваної синтан-танідної композиції; T – операція транспонування матриці.

Для відбору найбільш бажаних експериментальних точок плану n варіантів складу синтан-танідної композиції серед N точок-кандидатів ($n < N$) необхідно перевірити усі можливі комбінації з N по n точок:

$$c_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Для зниження затрат обчислювальних ресурсів при реалізації описаної вище процедури синтезу плану застосовано алгоритм багатопотокових обчислень [16].

Оптимізація складу синтан-танідної композиції виконано з використанням математичного опису процесу моделлю другого порядку Шеффе:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{k} b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} b_{ij} x_i x_j, \tag{3}$$

де $\hat{y}$ – прогнозне значення вихідної змінної; b_i, b_{ij} – коефіцієнти моделі; x_i – хімічні реагенти композиції (i = 1, 2, …, k); i, j – лічильники факторів.

Слід зауважити, що в моделі (3) має зберігатись умова:

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1. \tag{4}$$

Ефективність впливу хімічних реагентів наповнювальної синтан-танідної композиції на технологічні властивості шкіряного матеріалу оцінювали за математичною моделлю (5), отриманою на основі моделі загального виду (3), для трьохінгредієнтної композиції:

$$\hat{y}_i = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3, \quad (5)$$

де $\hat{y}_i$ – значення технологічного показника отриманого шкіряного матеріалу за прогнозом при i = 1, 2, 3, зокрема: y_1 – об'ємний вихід шкіряного матеріалу, см^3/100 г ГР; y_2 – пористість зразків у ділянці поли, %; y_3 – жорсткість матеріалу, сН; x_1, x_2, x_3 – відносні витрати інгредієнтів наповнювальної композиції, відповідно АКЕА АК, синтан НСК-ДОФС, екстракт мімози / екстракт квебрахо у співвідношенні 3/4.

У подальшому для отримання математичної моделі, яка описувала б технологічні властивості шкіряного напівфабрикату залежно від складу синтан-танідної композиції, синтезували план експерименту за критерієм *D*-оптимальності з накладеними обмеженнями на складові композиції. Після реалізації плану і обробки отриманих експериментальних даних були визначені коефіцієнти моделі та перевірена її адекватність у контрольних точках. Отримана адекватна математична модель «склад-властивості» використана для оптимізації наповнювальної композиції за функцією бажаності Харрінгтона.

На основі апріорних досліджень встановлені граничні обмеження зміни використаних реагентів у складі наповнювальної композиції, мас. частин (табл. 1).

Таблиця 1

Апріорні дані складу синтан-танідної композиції

Реагент композиції	Граничні обмеження* реагентів у композиції	
	α_i	β_i
x_1	0,05	0,2
x_2	0,1	0,4
x_3	0,4	0,8

Для отримання коефіцієнтів моделі (5) за визначеними теоретичними точками-кандидатами (табл. 2) згідно з алгоритмом Макліна-Андерсона [15] і розробленою багатопотоковою програмою синтезовано план експерименту (табл. 3). При цьому за критерієм *D*-оптимальності (2) вибрано з *N* теоретичних точок кращі *n* експериментальні точки плану.

Таблиця 2

План експерименту за теоретичними точками-кандидатами

Реагент	Теоретична точка *i*									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_1	0,050	0,200	0,100	0,200	0,050	0,050	0,075	0,200	0,150	0,120
x_2	0,150	0,400	0,100	0,100	0,400	0,275	0,125	0,250	0,100	0,230
x_3	0,800	0,400	0,800	0,700	0,550	0,675	0,800	0,550	0,750	0,650

Таблиця 3

План експерименту в «дозволеній» області симплексу

Реагент	Експериментальна точка *i*					
	1	2	3	4	5	6
x_1	0,05	0,2	0,1	0,2	0,05	0,12
x_2	0,15	0,4	0,1	0,1	0,4	0,23
x_3	0,8	0,4	0,8	0,7	0,55	0,65

Отже, з 10 теоретичних точок, отриманих за методом Макліна-Андерсона і критерієм *D*-оптимальності, для подальших досліджень відібрано шість експериментальних точок. За планом табл. 3 у «дозволеній» області симплексу реалізовані всі позиції плану у довільному порядку. Отримані експериментальні результати впливу складу наповнювальної синтан-танідної композиції на властивості шкіряного матеріалу наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу

Технологічний показник	Експериментальна точка *i*					
	1	2	3	4	5	6
y_1	336	99	229	100	297	270
y_2	56,7	27,9	47,1	28,0	53,6	51,2
y_3	13,9	85,5	29,7	21,0	37,0	25,5

Після реалізації синтезованого у «дозволеній» області симплексу оптимального плану експерименту (табл. 3) в обмеженій його ділянці з урахуванням умови (4) визначаються коефіцієнти моделі (5) за МНК в матричній формі

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y, \tag{6}$$

де B – вектор шуканих коефіцієнтів; Y – колонка значень залежної змінної, які спостерігались у дослідах.

Адекватність моделі (5) перевіряється за співвідношенням (6) у кожній контрольній точці, яка цікава досліднику:

$$t_p = \frac{\left| y_i - \hat{y}_i \right| \sqrt{r}}{s_{експ} \sqrt{1+\xi}} < t_T \{q; f\}, \tag{6}$$

де t_p – значення критерію Стьюдента розрахункове; $y_i, \hat{y}$ – відповідно експериментальне і розраховане за моделлю значення вихідної змінної в i-контрольній точці; r – кількість точок-кандидатів; $s_{експ} = \sqrt{s^2_{експ}}$, $s^2_{експ} = \frac{1}{z(m-1)} \sum_{i=1}^{z} \sum_{j=1}^{m} (y_{ij} - \overline{y}_i)^2$, $\overline{y}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} y_{ij}$ – похибка досліду; q – рівень значущості; $f = z \cdot (m-1)$ – кількість ступенів вільності; z і m – відповідно кількість контрольних точок та паралельних дослідів; $\xi = \overline{f}^T(\overline{x}) D \overline{f}(\overline{x})$ – похибка передбачення вихідної змінної залежно від розташування контрольної точки на симплексі; T – операція транспонування матриці.

$\overline{f}(\overline{x})$ – вектор-функція, що залежить від виду моделі та координат контрольної точки.

Адекватність математичної моделі перевірена за реалізацією по два паралельних досліди у трьох довільно вибраних контрольних точках (табл. 5).

Таблиця 5

Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу у контрольних точках складу композиції

Контрольна точка	Склад композиції			Технологічний показник					
	x_1	x_2	x_3	y_1		y_2		y_3	
1	0,077	0,183	0,740	317,0	316,0	57,0	55,0	18,0	19,0
2	0,100	0,200	0,700	289,0	290,0	54,0	57,0	23,0	21,0
3	0,100	0,150	0,750	266,0	268,0	53,0	51,0	22,0	23,0

На основі отриманих результатів фізико-хімічних властивостей шкіряного матеріалу після наповнювання та контрольних експериментів (табл. 4 і 5) розраховано нелінійну математичну модель з трьох залежностей технологічних властивостей шкіряного матеріалу від складу синтан-танідної композиції:

$$\begin{cases} \hat{y}_1 = -589{,}739669x_1 - 1296{,}437563x_2 + 246{,}9589188x_3 + \\ \quad +2440{,}442733x_1x_2 - 641{,}7057007x_1x_3 + 3082{,}148433x_2x_3; \\ \hat{y}_2 = -518{,}6552335x_1 - 108{,}5801115x_2 + 42{,}55449965x_3 + \\ \quad 819{,}1247988x_1x_2 + 533{,}0268399x_1x_3 + 311{,}4861313x_1x_2; \\ \hat{y}_3 = -1139{,}353752x_1 + 509{,}7423927x_2 + 49{,}16278061x_3 + \\ \quad 1600{,}22206x_1x_2 + 1411{,}370181x_1x_3 - 944{,}4814545x_2x_3 \end{cases} \tag{7}$$

Адекватність отриманих залежностей математичної моделі (7) «склад синтан-танідної композиції – властивості шкіряного матеріалу» перевірена у контрольних точках (табл. 6).

Отже, з отриманих даних видно, що розрахована математична модель, що описує склад синтан-танідної композиції, також адекватно описує й властивості наповненого шкіряного матеріалу. Отримана математична модель може бути використана для оптимізації інгредієнтного складу наповнювальної композиції при формуванні еластичного шкіряного матеріалу.

Для оптимізації складу синтан-танідної композиції $\overline{x} = \|x_1, x_2, x_3\|$, що характеризується трьома вихідними технологічними показниками отриманої математичної моделі, застосована функція бажаності [13] виду:

$$D_f = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3}, \tag{8}$$

де d_i (i = 1, 2, 3) – часткова функція бажаності технологічного показника y_i, визначається за залежністю:

$$d_i = \exp[-\exp(-y_i')], \tag{9}$$

$y_i' = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i$ – безрозмірне значення технологічного показника y_i;

Таблиця 6

Результати перевірки адекватності математичної моделі

Контрольна точка	$\hat{y}_i$	ξ	$\overline{y}_i$	$\left\|\overline{y}_i - \hat{y}_i\right\|$	t_p	Адекватність $y = f(x)$
Об'ємний вихід шкіряного матеріалу						
1	315,3	0,531	316,5	1,2	1,940	Так
2	290,0	0,697	289,5	0,5	0,768	Так
3	267,0	0,463	267,0	0,0	0,000	Так
Пористість зразків у ділянці поли						
1	55,8	0,531	56,0	0,2	0,212	Так
2	53,5	0,697	55,5	2,0	1,816	Так
3	51,1	0,463	52,0	0,9	0,914	Так
Жорсткість матеріалу						
1	17,0	0,531	18,5	1,5	2,425	Так
2	21,0	0,697	22,0	1,0	1,535	Так
3	23,0	0,463	22,5	0,5	0,827	Так

коефіцієнти $b_0^{(i)}, b_1^{(i)}$ визначають із систем рівнянь:

$$\begin{cases} y_i'^{гірше} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{гірше} \\ y'^{краще} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{краще} \end{cases}, \quad (i = 1,\ 2,\ 3),$$

$y_i^{гірше}, y_i^{краще}$ – відповідно гірше і краще значення критерію y_i, що встановлюються дослідником і з технологічних міркувань не може бути зменшеним чи збільшеним;

$y_i'^{гірше}, y_i'^{краще}$ – відповідно гірше і краще значення безрозмірного критерію якості, що визначаються на підставі залежності (9) за формулами:

$$y_i'^{гірше} = -\ln(-\ln d_{гірше}), \quad y_i'^{краще} = -\ln(-\ln d_{краще}),$$

$d_{гірше}$ і $d_{краще}$ – гірше і краще показники часткових функцій бажаності (8), які відповідно приймають значення 0,2 і 0,8.

При максимальному значенні функції бажаності D_f технологічні показники y_i (i = 1, 2, 3) набувають найкращого компромісного значення, що відповідають оптимальному складу $\overline{x}^{opt}$ синтан-танідної композиції.

Отже, на основі функції бажаності встановлюється оптимальний склад наповнювальної синтан-танідної композиції, що характеризується трьома найкращими технологічними показниками.

Отримані рівняння математичної моделі використані для багатокритеріального пошуку оптимального складу наповнювальної композиції за допомогою узагальненої функції бажаності, що складена за отриманими рівняннями математичної моделі в x-координатах при обмеженнях на вихідні змінні, які відповідають найгіршому і найкращому значенням: y_1 – 160 і 240, y_2 – 48 і 60, y_3 – 33 і 20. За методом сканування [14] з кроком 0,01 отримано оптимальний склад композиції, мас. частин: x_1 = 0,06, x_2 = 0,24, x_3 = 0,70. При цьому вихідні змінні набувають значень: y_1 = 352,3 см^3/100 г ГР, y_2 = 59,1 %, y_3 = 12,0 сН при функції бажаності D_f = 0,89.

Отже, для наповнювання 100 кг додубленого напівфабрикату необхідно взяти, кг: алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот C_{7-9} – 0,6; синтану нафтолсульфокислоти, діоксідіфенілсульфона з формальдегідом – 2,4; екстрактів мімози і квебрахо 7,0. При цьому з врахуванням вмісту в безфенольному синтані дубильних речовин і танідів у екстрактах мімози та квебрахо, їх витрати щодо маси напівфабрикату відповідно становлять, мас. %: 1,5; 2,45 і 3,22.

Для апробації оптимізованого складу синтан-танідної композиції в лабораторних умовах кафедри біотехнології, шкіри та хутра КНУТД використали зразки розміром 400×400 мм з ділянок поли і чепрака ялівки середньої, що була використана при оптимізації композиції. Властивості отриманої шкіри наведені в табл. 7. При цьому контрольною технологією була діюча на підприємстві ПрАТ Баришевський шкіряний завод.

Як свідчать наведені дані, шкіряний матеріал отриманий за розробленою технологією переважає отриманий за діючою технологією за об'ємним виходом, пористістю та зниженням жорсткості відповідно на 36,6 см^3/100 г ГР, 6,6 % і 3,6 сН. Водночас, слід відзначити, що розроблена технологія передбачає виключення таких шкідливих реагентів як фенол- і формальдегідвмісних синтанів: Syntan AM-656, Syntan LF187, Syntan GP, що складають 10 % маси напівфабрикату та використовуються у діючій технології. Отже, розроблена технологія наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням оптимального складу синтан-танідної композиції забезпечує отримання еластичного шкіряного матеріалу з високими технологічними властивостями.

Таблиця 7

Фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу

Показник шкіряного матеріалу	Синтан-танідна композиція технології	
	розробленої	діючої
Товщина шкіри, мм	1,3	1,3
Об'ємний вихід, $см^3$/100 г ГР	349,0	312,2
Пористість зразків у ділянці поли, % Жорсткість матеріалу, сН	59,0 15,0	52,4 18,6

Висновки

Розроблено оптимальний склад синтан-танідної наповнювальної композиції для формування еластичного шкіряного матеріалу з використанням математичного моделювання. В процесі багатокритеріальної оптимізації складу наповнювальної композиції проведено апріорний експеримент. Синтезовано і реалізовано план експерименту з використанням алгоритму Макліна-Андерсона і розробленої програми обчислення потоками D-оптимального плану та отримана математична модель складу наповнювальної синтан-танідної композиції. На основі функції бажаності Харрінгтона встановлено оптимальні витрати інгредієнтів наповнювальної композиції та властивості отриманого напівфабрикату.

Встановлено оптимальний склад синтан-танідної композиції, мас. %: алкілкарбоксиетаноламіни аліфатичних кислот C_{7-9} – 7,7, синтан нафтолсульфокислоти, діоксідіфенілсульфона з формальдегідом – 19,3, екстракт мімози – 31,5, екстракт квебрахо – 41,5. Це дозволяє скоротити витрати природних танідів на 19,0 %, формувати шкіряний матеріал з підвищеними об'ємним виходом, пористістю, зниженою жорсткістю відповідно на 11,8, 12,6 та 24,0 % порівняно з діючою технологією. Розроблена технологія наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням безфенольного синтану і алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних кислот C_{7-9} може бути рекомендована для виготовлення шкіряних матеріалів з інших видів сировини.

Список використаної літератури

1. Covington A. D., Wise W. R. Tanning Chemistry: The Science of Leather. 2nd ed. Royal Society of Chemistry. London, 2019. P. 554–571.
2. Заєць А., Андреєва, О. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical sciences*. № 323(4). С. 131–138.
3. Fordzyun Yu., Andreyeva O., Maistrenko L. Level of comfort: artificial and natural shoe materials. A comprehensive assessment. *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 559. P. 25–30.
4. Gürler Karaman D., Gülümser G. Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production. *JTATK*. 2016. Vol. 26, № 1. P. 117–124.
5. Kanth S. V., Kannan P. R., Usharani N. et al. Studies on the use of enzymes in tanning process. Part 2: kinetics of vegetable tanning process. *JALCA*. 2010. Vol. 105. P. 16–24.
6. Kanth S. V., Kannan P. R., Usharani N. et al. Studies on the use of enzymes in tanning process. Part 1: high exhaust vegetable tanning. *JALCA*. 2009. Vol. 104. P. 405–415.
7. A. D`Aquino, N. Barbani, G. D`Elia et al. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-qualiti bovine upper leather. *SLTC*. 2013. Vol. 1, N 1. P. 9–15.
8. Іванов С. В., Трачевський В. В., Гетьманчук Ю. П., Мокринська О. В., Грушак З. В. Оптимізація складу полімерних композицій методом математичного планування. *Вісник НАУ*. 2006. № 4. Р. 199–201.
9. Кондратюк О. В., Касьян Е. Є. Застосування препарату ЕПАА-2 у покривному фарбуванні шкіряного напівфабрикату. *Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта* : матеріали II Міжн.наук.-практ. Інтернет-конф. (м. Полтава, 25–26 березня 2015 року), 2015. С. 186–189.
10. Сапронов О. О. Оптимізація складу захисних покриттів для елементів суднових енергетичних установок методом математичного планування експерименту. *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*, 2014, № 1. С. 237–248.
11. Zaiets A., Andreyeva O. Determination of rational parameters of liquid finishing of leather semi-finished product using acrylic polymer and modified fats. *Tekstilna industrija*. 2024. Vol. 72, № 3. P. 11–20.
12. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посіб. Київ : Фенікс. 2006. 340 с.
13. Cornell J. A. Experiments with mixtures: Designs, models, and the analysis of mixture data. 3rd ed. New York : Wiley, 2002. https://doi.org/10.1002/9781118204221.fmatter
14. Danylkovych A. H., Korotych O. I. Optimization of Leather Filling Composition Containing SiO_2 Nanoparticles. *JALCA*. 2019. Vol. 114. P. 333–343.
15. Anderson V. L., McLean R. A. *Design of experiments: a realistic approach*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1974. p. 440.

16. Langguth J., Azad A., Halappanavar M., Manne F. On parallel push–relabel based algorithms for bipartite maximum matching. *Parallel Computingm*, 2014. Vol. 40(7). P. 289–308.

References

1. Covington, A. D., Wise, W. R. (2019). Tanning Chemistry: The Science of Leather. 2nd ed. Royal Society of Chemistry, London, 554–571. https://doi.org/10.1039/9781839168826

2. Zaiets, A., Andreyeva, O. (2023). Traditional approaches and the latest developments in the fi eld of liquid fi nishing of natural leather. *Herald of Khmelnytskyi National University*, 323 (4), 131–138. [in Ukrainian]. https://doi.org/10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-137

3. Fordzyun, Yu, Andreyeva, O., Maistrenko, L. (2013). Level of comfort: artificial and natural shoe materials. *A comprehensive assessment. Key Engineering Materials*, 559, 25–30. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.559.25

4. Gürler Karaman, D., Gülümser, G. (2016). Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production. *JTATK*, 26, 117–124.

5. Kanth, S. V., Kannan, P. R., Usharani, N., et al. (2010). Studies on the use of enzymes in tanning process. Part 2: kinetics of vegetable tanning process. *JALCA*, 105, 16–24.

6. Kanth, S. V., Kannan, P. R., Usharani, N., et al. (2009). Studies on the use of enzymes in tanning process. Part 1: high exhaust vegetable tanning. *JALCA*, 104, 405–415.

7. D`Aquino, A., Barbani, N., D`Elia, G., et al. (2013). Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine: development of a semi-industrial scale process for high-qualiti bovine upper leather. *SLTC*, 1, N 1, 9–15.

8. Ivanov, S. V., Trachevskyy, V. V., Hetmanchuk, Iu. P., Mokrynska, O. V., Hrushak, Z. V. (2006). Optimizatsia skladu polimernych kompozytsiy metodom matematicheskogo planirovaniia. *Visnyk NAU*, 4, 199–201. [in Ukrainian].

9. Кondratiuk, O. V., Kasian, E. E. (2015). Zastosuvannia preparatu EPAA-2 u pokryvnomu farbuvanni shkirianoho napivfabrykatu. *Suchasne materialoznavstvo ta tovaroznavstvo: teoriia, praktyka, osvita* : Materialy II mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi internet-konferentsii (Poltava, 25–26 bereznia 2015 roku), 186–189. [in Ukrainian].

10. Sapronov, O. O. (2014). Optymizatsiia skladu zakhysnykh pokryttiv dlia elementiv sudnovykh enerhetychnykh ustanovok metodom matematychnoho planuvannia eksperymentu. *Naukovyi visnyk Khersonskoi derzhavnoi morskoi akademii*, 1, 237–248. [in Ukrainian].

11. Zaiets, A., Andreyeva, O. (2024). Determination of rational parameters of liquid finishing of leather semi-finished product using acrylic polymer and modified fats. *Tekstilna industrija*, 72, 3, 11–20. DOI: 10.5937/tekstind2403011Z

12. Danylkovych, A. H. (2006). Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra : navch. posibnyk, Kyiv : Feniks. [in Ukrainian].

13. Cornell, J. A. (2002). Experiments with mixtures: Designs, models, and the analysis of mixture data. 3rd ed. New York : Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118204221.fmatter

14. Danylkovych, A. H., Korotych, O. I. (2019). Optimization of Leather Filling Composition Containing SiO_2 Nanoparticles. USA: *JALCA*, 114, 333–343.

15. Anderson, V. L., McLean, R. A. (1974). Design of experiments: a realistic approach, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong.

16. Langguth, J., Azad, A., Halappanavar, M., Manne, F. (2014). On parallel push–relabel based algorithms for bipartite maximum matching. *Parallel Computingm*, 40(7), 289–308. DOI:10.1016/j.parco.2014.03.004

Дата першого надходження рукопису до видання: 29.09.2025
Дата прийнятого до друку рукопису після рецензування: 22.10.2025
Дата публікації: 28.11.2025