

УДК 677.027.423.431

Т.В. БЛИЗНЮК, О.А. ГАРАНИНА, О.В. РОМАНКЕВИЧ
Киевский национальный университет технологи и дизайна**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ
КРАСИЛЬНОЙ ВАННЫ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ**

В работе показана возможность использования реакции Фентона при периодическом способе крашения «на холоде». В результате анализа полученных экспериментальных данных методами математической статистики были исследованы оптимальные области концентраций реагентов красильной ванны, при которых достигается максимальная степень выкраски с максимальной прочностью к трению.

Ключевые слова: методы математической статистики, крашение, солянокислый анилин, перекись водорода, соль железа (II), трение.

T.V. BLIZNYUK, O.A. GARANINA, O.V. ROMANKEVICH
Kiev National University of Technologists and Design, Kiev, Ukraine**RESEARCH OF OPTIMUM CONCENTRATIONS OF REAGENTS OF DYE BATH BY METHODS OF
MATHEMATICAL STATISTICS**

Abstract – the aim of the research – to explore the possibility of the use of the Fenton reaction in dyeing batch wise process in the cold. Peroxide is used for bleaching of dyes and synthesis of dyes there for was changed conditions by hydrogen peroxide oxidation of aniline to optimize the parameters of the dyeing process.

Thus, were identified the concentration of components dye bath, catalyst, ratio of the concentrations aniline hydrochloric and 35% hydrogen peroxide required for the combination with sufficient colour intensity desired colour fastness to dry friction. Identify areas of concentrations of components of the dye bath, the catalyst, the ratio between the concentrations of the hydrochloric acid aniline and 35% hydrogen peroxide required for the combination of sufficient intensity colour charts with the necessary strength colour charts to dry friction.

Keywords: statistical methods, dyeing, aniline hydrochloride, hydrogen peroxide, iron salt (II), the friction.

Прочность выкрасок к трению является важным показателем качества при осаждении красителя, с использованием дисперсий продуктов окисления анилина, на поверхности волокна по механизму гетерогенной коагуляции [1].

Так как крашение проводилось по механизму гетерокоагуляции после получения дисперсии продуктов окисления анилина (краситель находится на поверхности волокна), целесообразно использовать в качестве критериев оптимизации количество красителя на поверхности волокна (в работе использован метод оценки цвета в системе $L^*a^*b^*$, « L^* » оценивает светлоту окраски, то есть характеризует величину обратно пропорциональную количеству красителя на поверхности ткани [2, 3]) и прочность выкраски к сухому трению.

Изменение условий окисления позволяет в широкой коричнево-черной гамме варьировать цвета полотен, окрашенных анилином, окисляемым перекисью водорода в кислой среде (в работе величина pH принята 3) [4]. Возможность использования перекиси водорода как для обесцвечивания красителей, так и для синтеза красителей вызывает необходимость оптимизации параметров процесса крашения.

Цель работы: определение соотношения концентраций анилина и перекиси водорода, при которой в наибольшей степени происходит образование красителя (компромисс между реакциями окислительной конденсации анилина и окисления образовавшегося красителя перекисью водорода) по критериям светлоты и прочности выкрасок при периодическом способе крашения «на холоде».

Расчет концентраций по уравнению реакции в данном случае невозможен, так как неизвестно строение продуктов окисления солянокислого анилина [5].

Исследование оптимальных концентраций реагентов красильной ванны по критерию светлоты выкраски окрашенных образцов и по прочности выкраски к сухому трению требует построение математической модели и определения экстремумов целевых функций. Многомерный регрессионный анализ применялся для построения уравнения регрессии с использованием ППП Statistica 5.0 [6].

Общее назначение множественной регрессии состоит в анализе связи между несколькими независимыми переменными (называемыми и зависимой переменной). В данном случае зависимыми переменными принимали светлоту выкрасок волокнистого материала и прочность выкраски к сухому трению, а в качестве независимых переменных – концентрации катализатора Fe^{2+} и соотношения концентраций перекиси водорода (35%) к концентрациям солянокислого анилина.

Поверхности отклика по результатам расчета математической модели в виде уравнения множественной линейной регрессии третьей степени для зависимости светлоты L^* окрашенных образцов (рис. 1) и прочности выкрасок к сухому трению (рис. 2) от концентраций Fe^{2+} и различных величинах отношения концентрации 35% перекиси водорода к концентрации солянокислого анилина описываются уравнениями:

$$Z = 14,03 + 185,6x + 8,06y - 497,95x^2 + 0,44y^2 + 305,4x^3 - 1,12y^3 \quad (1)$$

где Z – светлота в координатах системы $L^*a^*b^*$;
 y – концентрации катализатора Fe^{2+} ;

x – соотношения концентрации перекиси водорода 35% к концентрации солянокислого анилина.

$$Z = 3,08 + 7,4x + 2,6y - 23,78x^2 - 1,9y^2 + 19,09x^3 + 0,35y^3 \quad (2)$$

где Z – прочность к сухому трению (в баллах) окрашенных образцов;

x – концентрация катализатора;

y – отношение концентрации солянокислого анилина к концентрации 35% перекиси водорода.

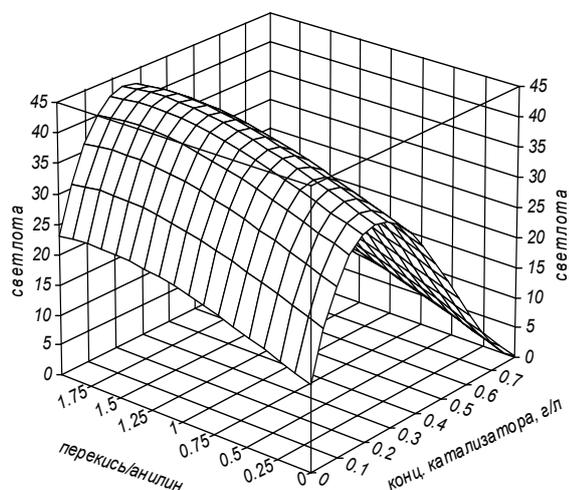


Рис. 1. Поверхность отклика в соответствии с уравнением (1)

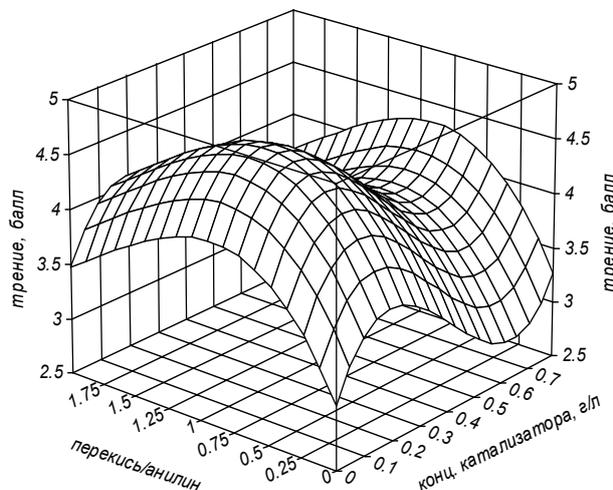


Рис. 2. Поверхность отклика в соответствии с уравнением (2)

Поскольку поверхность отклика (рис. 1) имеет явный экстремум, а функция отклика дифференцируемая, то для определения положения экстремума по переменным возможно использованием частных производных с последующим приравнением их к нулю. Частная производная по концентрации катализатора:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 185,6 - 2 \cdot 497,95x + 3 \cdot 305,4x^2 = 0 \quad (3)$$

Решение уравнения (3) дает два корня. Первый, равный 0,2г/л катализатора Fe^{2+} второй равен 0,8г/л.

Частная производная по соотношению концентрации (35%) перекиси водорода к концентрации солянокислого анилина:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 8,06 + 2 \cdot 0,44y - 3 \cdot 1,12y^2 = 0 \quad (4)$$

Решение уравнения (4) дает два корня. Первый – отрицательный. Второй равен 1,6 величине соотношения концентраций (г/г) перекиси водорода к концентрации солянокислого анилина.

Поверхность отклика (рис. 2) имеет максимум и минимум по критерию прочности выкраски, для определения оптимальных значений переменных используем частные производные с последующим приравнением их к нулю.

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 7,04 - 2 \cdot 23,78x + 3 \cdot 19,09x^2 = 0 \quad (5)$$

Решение уравнения (5) по величине концентрации катализатора Fe^{2+} дает два корня, первый соответствует максимуму на поверхности отклика высокой прочности выкрасок к сухому трению 0,19 г/л, второй – минимуму 0,6 г/л при низком баллу прочности выкрасок к сухому трению.

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 0,84 - 2 \cdot 0,29y + 3 \cdot 0,02y^2 = 0 \quad (6)$$

Решение уравнения (6) по соотношению (г/г) перекиси водорода к анилину дает два экстремума, первый равен максимуму 1,1, который соответствует высокому баллу по прочности выкрасок, второй – минимуму 2,5, низкой прочности выкрасок.

Анализируя рис. 1 и рис. 2 можно сказать, что оптимальные величины по концентрации катализатора Fe^{2+} и соотношений концентраций перекиси водорода к концентрации солянокислого анилина равны $\approx 0,2$ г/л, 1-1,5 (г/г) соответственно.

Так же проведен анализ связи между светлотой окрашенного волокнистого материала, прочностью выкрасок и соотношению концентраций перекиси к концентрации солянокислого анилина, который описывается уравнением:

$$Z = 62,25 + 11,08x - 5,08y - 2,59x^2 - 3,07y^2 - 1,3x^3 + 0,59y^3 \quad (7)$$

где Z – светлота; x – отношение концентрации солянокислого анилина к концентрации 35% перекиси водорода; y – трение, балл.

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 11,08 - 2 \cdot 2,59x - 3 \cdot 1,3x^2 = 0 \quad (8)$$

Решение уравнения (8) дает два корня. Первый – отрицательный. Второй соответствует экстремуму на поверхности отклика при соотношении концентраций (г/г) перекиси водорода к концентрации солянокислого анилина 1,2 при высокой прочности выкрасок 4-5 баллов.

$$\frac{\partial z}{\partial y} = -5,08 - 2 \cdot 3,07y + 3 \cdot 0,59y^2 = 0 \quad (9)$$

Расчет по уравнению (9) величины прочности к сухому трению в точке экстремума дает величину 4,2 балла.

Анализ данных, представленных на рис. 3, показывает, что достаточно высокие прочности выкрасок к трению (4-5 баллов) и при минимальной светлоте выкрасок достигаются при соотношении перекись/анилин в области 1-1,5.

Таким образом, варьирование концентраций солянокислого анилина и перекиси водорода позволяет получить выкраски с прочностью к сухому трению в пределах 4÷5 баллов при минимальной светлоте в темно-коричневой гамме.

Выводы

Определены области концентраций компонентов красильной ванны, катализатора, величины соотношения концентраций солянокислого анилина и 35% перекиси водорода, необходимые для сочетания достаточной интенсивности выкрасок с необходимой прочностью выкрасок к сухому трению.

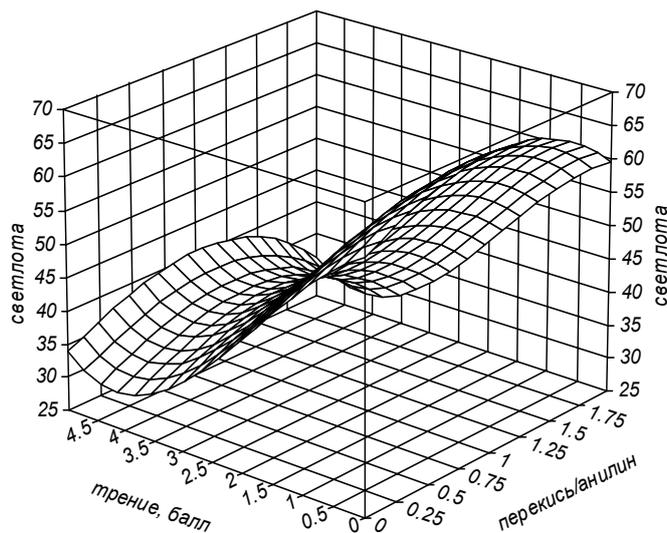


Рис. 3. Корреляция светлоты выкраски и прочности к сухому трению окрашенных образцов при различных величинах отношения концентрации солянокислого анилина к концентрации перекиси водорода

Литература

1. Гаранина О. А. Разработка технологии крашения производными парафенилендиамин : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук / Гаранина О. А. / КНУТД. – К., 2009. – 163 с.
2. Мак-Дональд Р. Цвет в промышленности / Мак-Дональд Р. – М. : Логос, 2002. – 596 с.
3. Матеріали текстильні. Методи оцінювання зміни забарвлення засобами вимірювальної техніки : ГСТУ 30821:2002.
4. Синтез окисного барвника на волокнистих матеріалах із застосуванням системи реакції Фентона // Матер. конф. “Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність”, (Херсон, 17-18 квітня 2013 р.). – Херсон : Херсонський національний технічний університет, 2013. – 100 с.
5. Родионов А. М. Крашение меха / Родионов А. М. – М. : Гизлегпром, 1963. – 261 с.
6. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ / Себер Дж. – М. : Мир, 1980. – 458 с.

References

1. Garanina O. A. *Razrabotka technology krasheniya proizvodnymi parafenilendiamina*. Dis. cand. tehn. nauk [Development dyeing technology derivatives paraphenylenediamine. tehn. sci. diss.]. Kiev, KNUTD Publ., 2009. 163 p.
2. MacDonald R. *Tsvet v promyshlennosti* [Color in the industry]. Moscow, Logos Publ., 2002. 596 p.
3. State Standard 30821-2002. Textiles. Method of assessing change in color measuring equipment. Minsk, BelGISS Publ., 2002. 14 p.
4. Blyznyuk T. V., Garanina O. O., Romankevich O. V. Synthesis oxidative dye on the fiber material the use of Fenton's reaction. *Programa, tes. dokl. stud. conf “Suchasni himichni tehnologi : ekologichnist , innovatsii , effektivnist”* [Program mes. of reports stud. conf.” Modern chemical technology: sustainability, innovation, efficiency”]. Kherson, 2013, pp. 15-17.
5. Rodionov A. M. *Krashenye mecha* [Dyeing fur]. Moscow, Gizlegprom Publ., 1963. 261 p.
6. Seber J. *Lyneyny rehressyonny analiz*. Moscow, Mir Publ., 1980. 458 p.

Рецензія/Peer review : 03.09.2014 р.

Надрукована/Printed :30.9.2014 р.
Рецензент: д.т.н. Л. Е. Галаская