

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК

**КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

№ 6 (140), 2019

Частина 2 (серія «Технічні науки»)

DOI:10.30857/1813-6796.2019.6

Наукове фахове видання

Періодичність виходу: 6 разів на рік

Дата заснування: грудень 1999 р.

Київ 2019

Засновником журналу «ВІСНИК Київського національного університету технологій та дизайну» є

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Науковий фаховий журнал є правонаступником видання «Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности», який видавався з березня 1958 року у Київському технологічному інституті легкої промисловості (СРСР)

№6 (140), 2019

Свідцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія KB №19330–9130 ПР від 08.08.2012 р.

Свідцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 993 від 24.07.2002 р.

Журнал входить до переліку наукових фахових видань України. Наказ МОН України від 18.12.2018 № 1412 (додаток 10, рішення щодо подовження) – фаховість із технічних наук (категорія Б).

ISSN 1813-6796 print
ISSN 2617-9105 online

Журнал зареєстровано в Міжнародному центрі періодичних видань (ISSN International Centre, Париж, Франція)

Журнал реферується та індексується у наступних міжнародних базах даних: Ulrich's Periodicals Directory, EBSCOhost, WorldCat, РИНЦ, Index Copernicus, Research Bible, SJIF, PBN, JIF, OAJI, InfoBase Index, ISI, UIF, CiteFactor, Google Scholar, Crossref

Засновник і видавець:

Київський національний університет технологій та дизайну
Україна, 01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2

Головний редактор:

Грищенко І. М., д.е.н., професор, академік НАПН України

Заступник

головного редактора:

Злотенко Б. М., д.т.н., професор

**Відповідальний
секретар:**

Василенко В. М., к.т.н.

Тематична спрямованість журналу «Вісник КНУТД»: Мехатронні системи. Ресурсозбереження та енергоефективність. Матеріалознавство індустрії моди, технологій виробництва текстилю, одягу та взуття. Хімічні та біофармацевтичні технології

Видання орієнтоване на науковців, викладачів, аспірантів, студентів, а також науково-практичних працівників і фахівців відповідних галузей промисловості.

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:

01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, корп. 1, к. 1-0252

тел./факс: +38 (044) 256-29-86

e-mail: vistnuk@knutd.edu.ua

<http://vistnyk.knutd.edu.ua/>

Рекомендовано до друку Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну, протокол № 3 від 19.12.2019 р.

Матеріали друкуються мовою оригіналу. Відповідальність за переклад, достовірність фактів, цитат, власних імен, географічних назв, назв підприємств, організацій, установ та іншої інформації несуть автори статей. Передруки та переклади статей дозволяються лише за згодою автора (-ів) та редакції.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

BULLETIN

**of the KYIV NATIONAL UNIVERSITY
of TECHNOLOGIES and DESIGN**

**Issue 6 (140), 2019 Part 2.
Technical Science Series**

DOI:10.30857/1813-6796.2019.6

Scientific Specialized Edition

Issued: 6 times a year

Founded: December, 1999

Kyiv 2019

The owner of «BULLETIN of the Kyiv National University of Technologies and Design» is

KYIV NATIONAL UNIVERSITY OF TECHNOLOGIES AND DESIGN

This Scientific Specialized Journal is the successor of the edition «Proceedings of Higher educational establishments. Technology of the light industry», which was published by Kiev Technological Institute of Light Industry from March, 1958 (USSR)

№6 (140), 2019

The state registration of print media is KB № 19330-9130 ИП, originating date 08.08.2012

License for publishing activity is ДК № 993, originating date 24.07.2002

The journal is listed & reregistered in Higher Attestation Commission of Ukraine: № 1412, originating date 18.12.2018. Fields: Technical Science.

ISSN 1813-6796 print
ISSN 2617-9105 online

The journal is registered in ISSN International Centre, Paris.

The journal is abstracted and indexed by Ulrich's Periodicals Directory, EBSCOhost, WorldCat, ПИИЛ, Index Copernicus, Research Bible, SJIF, PBN, JIF, OAJI, InfoBase Index, ISI, UIF, CiteFactor, Google Scholar, Crossref

Owner and Publisher:

Kyiv National University of Technologies and Design
Ukraine, 01011, Kyiv, 2, Nemyrovykh-Danchenko, Str.

Editor-in- Chief:

Ivan M. Gryshchenko - Dr., professor, Member of NAPS of Ukraine

Deputy Editor:

Borys M. Zlotenko - Dr., professor

Executive secretary:

Viktoria M. Vasilenko - PhD

Scientific fields: Mechatronic systems. Energy Efficiency and Resource-saving Technologies. Material science in the textile, clothing and footwear manufacturing industries. Chemical and biopharmaceutical technologies

The journal is aimed at a wide range of researchers, professors, students, and graduate students and to bring the results of scientific research carried out under a variety of intellectual traditions and organizations of procedures to the attention of a specialized readership.

EDITORIAL OFFICE:

01011, Ukraine, Kyiv, 2, Nemyrovykh-Danchenko, Str., office 1-252

Tel./fax: +38 (044) 256-29-86

e-mail: vistnuk@kntd.edu.ua

<http://vistnyk.kntd.edu.ua/>

Recommendations from Science Council of Kyiv National University of Technologies and Design, Protocol № 3, originating date 19.12.2019.

Articles are published in the original language. The authors are responsible for the translation, authenticity of facts, quotations, proper names, geographic names, names of enterprises and other information.

The Editorial Office's and author's consent is needed prior to republishing or translating the articles.

ЗМІСТ

МЕХАТРОННІ СИСТЕМИ. РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ

1. **ЗАЛЮБОВСЬКИЙ М. Г., ПАНАСЮК І. В., МАЛИШЕВ В. В.** Аналітичне визначення часу виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників 9

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ІНДУСТРІЇ МОДИ, ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТЕКСТИЛЮ, ОДЯГУ ТА ВЗУТТЯ

2. **НОДА О. М., ЗАКОРА О. В., РЯЗАНОВА О. Ю., КОВАЛЕНКО Л. В.** Вплив рапорту кольору ниток основи та утку на візуалізацію фактури тканини 19
3. **СМИКАЛО К.О., ЗАКОРА О. В.** Оцінка ворсистості тканин ваговим методом 30
4. **ІВАНОВ І. О., СУПРУН Н. П., ВАЩЕНКО Ю. О.** Дослідження гігієнічних властивостей матеріалів натільної лікарняної білизни 38

ХІМІЧНІ ТА БІОФАРМАЦЕВТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

5. **БУДЬКО О. В., БУТЕНКО О. О., ХОМЕНКО В. Г., КОРОТАШ І. В., ТВЕРДОХЛІБ В. С., БАРСУКОВ В. З.** Вплив морфології природніх графітів на екрануючі властивості композитних матеріалів 48
6. **SALIY O. O., KURYSHKO H. H., MOMOTENKO A. S., PALCHEVSKA T. A.** Validation researches of the production process of the glucose medicine infusion solution 58
7. **ПРИСТИНСЬКИЙ С. В., БУДАШ Ю. О., СТУПА В. І., ПУСТОВОЙТ І. О.** Особливості переробки наповнених поліамідних композицій методом лиття під тиском 71
8. **ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЄВА О. А.** Фізико-хімічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження нових жирувальних препаратів 81
9. **САЙТАРЛИ С. В., ПЛАВАН В. П., ДЗЮБЕНКО Л. С., КОРЕНІВСЬКИЙ О. С., ЄВДОКИМЕНКО Д. М.** Розробка наповнених поліолефінових композицій для литтєвих виробів 95
10. **ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М., П'ЯТНИЧУК І. І., ТАТАРЕНКО В. А.** Адитивне формування вуглекомполімерів на основі l-полілактиду 104
11. **ОСАДЧУК С. О., НИРКОВА Л. І., БУКЕТ О. І.** Вплив числа електродних пар на похибку електрохімічного давача поляризаційного опору для вимірювання швидкості атмосферної корозії 112
12. **ПАТЛУН Д. В., ЩЕРБАКОВА Л. Г.** Дослідження процесів утворення та накопичення водню сплавами типу АВ₅ при контактному заряді з цинковим електродом 125
13. **ЄФІМОВА І. В., СМІРНОВА О. В., БЕССАРАБОВ В. І.** Технології комплексоутворення в системі краун-етер – КО₂ –розчинник, як один з методів отримання стабільної форми аніон-радикалу кисню 134

УДК 621.924.7

ЗАЛЮБОВСЬКИЙ М. Г.¹, ПАНАСЮК І. В.², МАЛИШЕВ В. В.¹

¹Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

²Київський національний університет технологій та дизайну

АНАЛІТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ВИКОНАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОПЕРАЦІЇ ВІДДІЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ДЕТАЛЕЙ ЗАМКА «БЛИСКАВКА» ВІД ЛИВНИКІВ

Мета. Аналітичне визначення мінімально необхідного часу, що витрачається на реалізацію відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників, а також отримання відповідних розрахункових залежностей для визначення часу, що витрачається на виконання технологічної операції.

Методика. Проведено комплексне аналітичне дослідження основних факторів, які впливають на зміну інтенсивності виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників.

Результати. На основі виконаного аналітичного дослідження отримано рівняння, яке дає можливість прогнозувати технологічний результат на стадії проектування, зокрема, розрахувати час виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників. Також отримано математичні залежності, які дають можливість спрогнозувати вплив кожного з факторів на інтенсивність виконання даної технологічної операції.

Наукова новизна. Встановлено взаємозв'язок між масою, геометричною формою відливок, площиною поперечного перерізу відливок в місцях закріплення деталей, кількістю ударних взаємодій відливок з твердою поверхнею, конструктивними особливостями галтувальної машини зі складним просторовим рухом робочої ємкості, значенням частоти обертання ведучого валу машини, рівнем заповнення робочої ємкості робочим масивом та часом, що витрачається на реалізацію відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників.

Практична значимість. Отримані математичні залежності для розрахунку часу виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників. Дані залежності можуть бути використані на стадії проектування технологічних процесів на відповідних підприємствах.

Ключові слова: відділення від ливників, замок «блискавка», об'ємна обробка, робоча ємкість, відливка.

Вступ. Формоутворення металевих деталей, зокрема деталей замка «Блискавка», відбувається шляхом лиття [1], в результаті якого утворюються відливки складної геометричної форми. Відливки складаються з ливника та з'єднаних з ним деталей. В подальших етапах обробки реалізується відділення цих деталей від ливників [2]. Зазвичай процес відділення деталей від ливників реалізується методом об'ємної обробки [3] в середині рухомих ємкостей з різним характером руху. Для даної технологічної операції може бути використане вібраційне обладнання, обладнання з обертальним рухом робочої ємкості тощо. Найбільш продуктивним вважається використання галтувального обладнання з ємкостями, що виконують складний просторовий рух [4, 5].

Постановка завдання. В залежності від типу оброблюваних деталей замка «блискавка», процес відділення від ливників може тримати від 20 хвилин до декількох годин. В середньому на ці операції витрачається до 80% технологічного часу [6]. Рішення про завершення процесу обробки деталей на переважній більшості підприємств приймаються інтуїтивно або на основі органолептичного методу, інколи процес обробки може тривати

значно довше ніж необхідно. На сьогоднішній день практично відсутня науково обґрунтована інформація щодо визначення часу, який необхідний на виконання об'ємних гальтувальних технологічних операцій відділення металевих деталей від ливників.

Таким чином, визначення часу, який необхідний на виконання відповідних технологічних операцій, зокрема, відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників, а також прогнозування даного технологічного результату на стадії проектування є актуальною задачею на сьогоднішній день.

Результати дослідження. Час виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників залежить від значної кількості факторів, певну кількість з яких взагалі неможливо врахувати, наприклад, такі як: положення відливок під час зіткнення зі стінкою робочої ємкості, кількість взаємозіткнень відливок між собою, точні закономірності переміщення кожної відливки в середині ємкості, відносне переміщення вже самих ливників, від яких відділилися деталі, по відношенню до відливок з деталями тощо. Однак, незважаючи на це, існують основні фактори, вплив яких на зміну часу виконання технологічної операції досить успішно може бути враховано. До таких факторів слід віднести:

1. Об'єм робочого масиву завантаженого до ємкості, в тому числі, ущільнення цього об'єму в ході виконання технологічної операції;
2. Геометричні параметри робочої ємкості;
3. Кутова швидкість ведучого валу машини;
4. Максимальна одночасна кількість зіткнень відливок з торцем ємкості;
5. Зміна відношення кількості оброблених деталей до загальної кількості завантажених до робочої ємкості;

Розглядали окремо кожен з факторів.

1. Об'єм робочого масиву $V_{роб}$ завантаженого до ємкості безпосередньо впливає на швидкість виконання технологічної операції. Пропорційно зі збільшенням об'єму робочого масиву завантаженого до ємкості, зменшується вільний об'єм ємкості, а отже і шлях його переміщення, відповідно і його кінетична енергія в момент зіткнення зі стінкою ємкості. Зменшення об'єму робочого масиву завантаженого до ємкості, хоч і сприятиме збільшенню кінетичної енергії ливникових систем в момент контактної взаємодії зі стінкою ємкості, однак, при цьому, значно зменшуватиметься продуктивність виконання самої технологічної операції, адже за один цикл роботи машини буде оброблено меншу кількість деталей. На основі рекомендацій попередніх наукових досліджень [7] щодо раціонального заповнення робочої ємкості під час виконання загальних технологічних операцій гальтування було встановлено, що раціональний рівень заповнення робочої ємкості повинен бути в межах 50% від її загального об'єму.

2. Геометричні параметри робочої ємкості. В роботі [8] встановлено, що основною складовою переміщень робочого масиву в середині ємкості є його переміщення (падіння) вздовж осі ємкості з подальшим зіткненням об'єму з її торців, при якому відбувається безпосереднє відділення деталей від ливника. Відомо [9], що за один оберт ведучого валу машини відбувається 4 переміщення (падіння) робочого масиву між протилежними торцями ємкості вздовж її вісі. Запишемо, з урахуванням об'єму заповнення робочої ємкості, вираз

для визначення величини одного переміщення $l_{роб}$ робочого масиву між протилежними торцями ємкості вздовж її вісі:

$$l_{роб.} = \frac{(100 - V_{роб.х}) \cdot l_u}{100}, \quad (1)$$

де $V_{роб.х}$ – об'єм заповнення робочої ємкості у %, l_u – довжина робочої ємкості, м.

3. Кутова швидкість ведучого валу машини. Зі збільшенням кутової швидкості ведучого валу машини буде збільшуватися прискорення a з яким переміщається робочий масив в середині ємкості, відповідно й кінцева швидкість падіння відливки $V_{к.х.}$ та кінетична енергія. Якщо розглядати вільне падіння робочого масиву (відливки), то для кожного значення $V_{к.х.}$ можна розрахувати висоту падіння h_x . Тобто, переміщення відливки в середині ємкості з прискоренням буде еквівалентне падінню такої ж відливки з відповідної висоти h_x . Таким чином, запишемо вираз для визначення висоти падіння h_x , що відповідатиме заданій кутовій швидкості ведучого валу машини. Для цього, запишемо отримане у роботі [10] рівняння для визначення повного прискорення торця ємкості a , яке забезпечує реалізацію відділення деталей від ливників.

$$a = \frac{0,5V_{к.х.}^2 - gl_{роб} + gl_{роб} \cos 2\alpha + \mu fgl_{роб} \cos \alpha}{l_{роб}}, \quad (2)$$

де g – прискорення вільного падіння, м/с²; α – кут нахилу осі робочої ємкості до горизонтальної площини, f – коефіцієнт тертя ковзання (експериментальним шляхом [10] було встановлено коефіцієнт тертя ковзання $f \approx 0,38$), μ – коефіцієнт відповідності режиму руху робочого масиву (для водоспадного режиму рух – $\mu=0$, для каскадного – $\mu=1$, для змішаного – $\mu=0,5$).

Беручи за основу теорему про зміну кінетичної енергії матеріальної точки [11], запишемо вираз для визначення кінцевої швидкості переміщення (падіння) ливникової системи:

$$V_{к.х.} = \sqrt{2gh_x}. \quad (3)$$

З виразу (2) виразимо квадрат лінійної швидкості та підставимо значення виразу (3):

$$gh_x = l_{роб}a + gl_{роб} - gl_{роб} \cos 2\alpha - \mu fgl_{роб} \cos \alpha. \quad (4)$$

Виразимо h_x з рівняння (4):

$$h_x = \frac{l_{роб}a + gl_{роб} - gl_{роб} \cos 2\alpha - \mu fgl_{роб} \cos \alpha}{g}. \quad (5)$$

В роботі [6] для різних типів конструкцій машин зі складним рухом робочої ємкості отримано рівняння, які описують залежність між кутовою швидкістю ведучого валу машини, прискоренням центрів торців робочої ємкості та її габаритними параметрами.

Запишемо ці рівняння, замінивши в них масштабний коефіцієнт на відношення довжини робочої ємкості l_u , для якої розраховується кутова швидкість ведучого валу машини $\omega^{ведуч}$ до довжини робочої ємкості «базового типорозміру» (за «базовий типорозмір» в роботі [12] було прийнято $l_{у.баз.}=0,16\text{м}$), цим самим виключивши вплив такого геометричного параметру, як діаметр робочої ємкості, а також, виразивши з них повне прискорення a , з яким буде переміщатися торець ємкості:

1. Вираз для визначення повного прискорення торця ємкості «базової конструкції» машини:

$$a = 2,04 \cdot l_y \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2. \quad (6)$$

де $\omega^{\text{ведуч}}$ – кутова швидкість ведучого валу, рад⁻¹.

2. Вираз для визначення повного прискорення торця ємкості машини, в якій ведучий вал обертається за законом зміни кутової швидкості:

$$a = 2,44 \cdot l_y \cdot (\omega_{\text{сер.}}^{\text{ведуч}})^2. \quad (7)$$

де $\omega_{\text{сер.}}^{\text{ведуч}}$ – середнє значення закону зміни кутової швидкості ведучого валу, рад⁻¹.

3. Вираз для визначення повного прискорення торця видовженої ємкості:

$$a = 2,09 \cdot l_y \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2. \quad (8)$$

За виразами (6) – (8) можна розрахувати прискорення торця робочої ємкості відповідної конструкції машини для обробки деталей. Оскільки у виразах (6) – (8) змінюватися буде лише числовий коефіцієнт, то можна записати одне загальне рівняння:

$$a = \delta \cdot l_y \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2, \quad (9)$$

де δ – коефіцієнт відповідної конструкції машини для обробки деталей: $\delta=2,04$ – для «базової конструкції» машини, $\delta=2,44$ – для конструкції машини, в якій ведучий вал обертається за законом зміни кутової швидкості, $\delta=2,09$ – для конструкції машини з видовженою робочою ємкістю.

Підставимо значення виразу (9) у рівняння (5):

$$h_x = \frac{l_{\text{роб}} (\delta \cdot l_y \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2 + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha)}{g}. \quad (10)$$

За допомогою виразу (10) можна визначити необхідну висоту падіння h_x , що відповідатиме заданій кутовій швидкості $\omega^{\text{ведуч}}$ ведучого валу машини. На відміну від експериментально змодельованого процесу падіння відливок [12], при реалізації якого їх початкова швидкість $V_{\text{н.х.}}$ завжди дорівнює нулю, вільне переміщення відливок в середині робочої ємкості між протилежними її торцями практично завжди буде починатися з відповідним, не нульовим, значенням початкової швидкості $V_{\text{н.х.}}$, яка буде залежати від сили прискореного руху стінок робочої ємкості, які впливатимуть на переміщення робочого масиву.

Незважаючи на це, кінцева швидкість переміщення відливок в середині робочої ємкості буде еквівалентна такій само кінцевій швидкості відливок, при реалізації їх вільного падіння, лише під дією лише сили тяжіння, з відповідної висоти h_x . Для кожної висоти падіння h_x відповідною є кількість ударних взаємодій n_x відливок з поверхнею, що необхідні для відділення усіх деталей від ливників. Кількість падінь ударних взаємодій (зіткнень) n_x відливок з висоти h_x можна визначити за отриманим у роботі [12] рівнянням. Запишемо це рівняння з урахуванням виразу (10):

$$n_x = \frac{0,016 \cdot S_{\text{ПП.х.загал.}} \cdot g}{m_x \cdot l_{\text{роб}} (\delta \cdot l_y \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2 + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha)}. \quad (11)$$

За виразом (11) можна розрахувати кількість ударних взаємодій (зіткнень) n_x відливок з торцями ємкості, яка необхідна для відділення всіх деталей від ливника, з урахуванням конструктивних особливостей машини та самої відливки.

Як відомо з виразу (1), за один оберт ведучого валу машини відбувається 4 зіткнення робочого масиву з торцями ємкості. Отже:

$$i_x = 0,25 \cdot n_x. \quad (12)$$

Підставимо рівняння (11) у вираз (12):

$$i_x = \frac{0,004 \cdot S_{\text{ПП.х.загал.}} \cdot g}{m_x \cdot l_{\text{роб}} (\delta \cdot l_{\text{ц}} \cdot (\omega^{\text{ведуч}})^2 + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha)}. \quad (13)$$

Таким чином, за виразом (13) можна визначити кількість обертів ведучого валу машини i_x , які необхідні для відділення всіх деталей від однієї відливки.

4. У процесі роботи машини, при зіткненні відливок з одним із торців ємкості, одночасно відділяються від ливників деталі такої кількості відливок, які можуть розміститися на площині торця ємкості. Для визначення максимальної одночасної кількості зіткнень відливок z_x відповідного типу з торцем ємкості необхідно встановити, яка кількість цих відливок може розміститися на площині торця ємкості $S_{\text{Т.РЄ}}$, таким чином, щоб виключити можливість їх контакту між собою. Оскільки відливки мають складну форму та, в залежності від їх положення на поверхні, можуть займати різну площину, то даний фактор можна врахувати лише приблизно. Однак справедливим буде вираз:

$$z_x = \frac{S_{\text{Т.РЄ}}}{S_x}, \quad (14)$$

де S_x – площа поверхні, яку займає ливникова система відповідного типу x .

Площу поверхні S_x можна виміряти безпосередньо за контуром відливки на площині, при цьому варто враховувати декілька найбільш можливих положень відливки на опорній поверхні, врахувавши середнє арифметичне цих площин при різному положенні відливок.

З урахуванням того, що робоча ємкість зазвичай має циліндричну форму, вираз (14) матиме вигляд:

$$z_x = \frac{\pi R^2}{S_x}, \quad (15)$$

де R – радіус торця робочої ємкості.

На основі вищесказаного, розрахована, за виразом (13), кількість обертів ведучого валу машини i_x є достатньою для того, щоб одночасно обробилася така кількість відливок, що відповідає максимальній одночасній кількості ударних взаємодій (зіткнень) відливок z_x відповідного типу з торцем ємкості. Таким чином, за i_x обертів ведучого валу машини обробиться z_x відливок із загальної кількості $z_{\text{х.загал.}}$, що завантажені до робочої ємкості. Відповідно, кількість обертів $i_{\text{х.тех.проц.}}$, яка необхідна реалізації технологічного процесу, тобто, для обробки усіх відливок, визначається наступним чином:

$$i_{\text{х.тех.проц.}} = \frac{i_x \cdot z_{\text{х.загал.}}}{z_x}. \quad (16)$$

Запишемо вираз (16) з урахуванням рівняння (13):

$$i_{x.тех.проц.} = \frac{0,004 \cdot S_{\text{ПП.х.загал.}} \cdot g \cdot z_{x.загал.}}{m_x \cdot l_{роб} (\delta \cdot l_{ц} \cdot (\omega_{ведуч})^2 + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha) \cdot z_x} \quad (17)$$

5. Зміна відношення кількості оброблених деталей до загальної кількості завантажених до робочої ємкості. У процесі виконання технологічних операцій відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників відбувається зменшення насипного об'єму робочого масиву. Це пов'язано з тим, що при завантаженні робочого масиву, відливки мають складну розгалужену геометричну форму, що призводить до збільшення насипного об'єму робочого масиву. В процесі подальшого відділення деталей від ливників відбувається ущільнення робочого масиву. Відділені деталі, зазвичай осідають в нижній шар робочого масиву, а ливники, що мають вже не таку виражену розгалужену геометричну форму, значно ущільнюються у верхніх шарах робочого масиву. В зв'язку з цим, насипний об'єм робочого масиву до та після обробки відрізняється. Експериментально, вимірюючи насипний об'єм робочого масиву до та після виконання технологічної операції, було встановлено, що насипний об'єм робочого масиву після виконання технологічної операції зменшується на 47,7% – 29,5%, в залежності від типу відливок, які обробляються.

Відповідно, зі зменшенням насипного об'єму робочого масиву, одночасно, на ту ж само величину, збільшується вільний об'єм робочої ємкості. В той само час, зі зменшенням кількості необроблених відливок, зменшується й максимальна одночасна кількість зіткнень відливок z_x відповідного типу з торцем ємкості. Якщо на початку обробки, одночасно з торцем робочої ємкості зіткнуться усі відливки, що можуть розміститися на площині торця ємкості $S_{T.PC}$, таким чином, щоб унеможливити їх контакт між собою, то ближче до кінця обробки, це значення асимптотично наблизатиметься до нуля. Відповідно в середині процесу обробки, одночасно об торець робочої ємкості вдарятиметься приблизно 50% необроблених відливок, інші 50% – це будуть ливники та відділені від них деталі. Саме тому для визначення мінімального часу, що витрачається на виконання даної технологічної операції, потрібно враховувати, що одночасно з торцем робочої ємкості можуть зіткнутися приблизно 50% необроблених відливок. Таким чином, вираз (15) матиме вигляд:

$$z_x = \frac{\pi R^2}{2 \cdot S_x} \quad (18)$$

За аналогічним принципом слід приймати й довжину переміщення $l_{роб.}$ робочого масиву між протилежними торцями ємкості вздовж її повздовжньої вісі за один повний оберт ведучого валу машини. На початку процесу обробки, коли вільний об'єм робочої ємкості буде найменший, довжина переміщення $l_{роб.}$ також буде найменшою, в кінці обробки значення довжини переміщення $l_{роб}$ буде найбільшим. В зв'язку з цим, для визначення сумарної довжини переміщення, необхідно приймати таку величину вільного об'єму, що відповідатиме середині процесу обробки. Таким чином, запишемо вираз для визначення об'єму заповнення робочої ємкості, що відповідає половині виконаного технологічного процесу обробки деталей:

$$V_{роб.} = \frac{V_{Поч.роб.} + V_{Кін.роб.}}{2}, \quad (19)$$

де $V_{Поч.роб.}$ – об’єм заповнення робочої ємкості у % на початку процесу обробки, $V_{Кін.роб.}$ – об’єм заповнення робочої ємкості у % в кінці процесу обробки.

З урахуванням виразу (19) рівняння (1) матиме вигляд:

$$l_{роб} = \frac{l_{ц} (200 - V_{Поч.роб.} - V_{Кін.роб.})}{200}. \quad (20)$$

Запишемо вираз (17) з урахуванням рівнянь (18) та (20):

$$i_{x.тех.проц.} = \frac{1,6 \cdot S_{ПП.х.загал.} \cdot g \cdot z_{х.загал.} \cdot S_x}{m_x \cdot l_{ц} (200 - V_{Поч.роб.} - V_{Кін.роб.}) \cdot (\delta \cdot l_{ц} \cdot (\omega_{ведуч.})^2 + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha) \cdot \pi R^2}. \quad (21)$$

Далі, виходячи з відомої кількості обертів, які необхідно виконати ведучому валу машини для реалізації відділення усіх деталей від ливників, а також частоти обертання ведучого валу, запишемо вираз для визначення мінімального часу $t_{x.min}$ [хв], який необхідний для виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» відповідного типу x від ливників:

$$t_{x.min} = \frac{i_{x.тех.проц.}}{n_{вед.в}} [хв]. \quad (22)$$

Підставимо рівняння (21) у вираз (22):

$$t_{x.min} = \frac{1,6 \cdot S_{ПП.х.загал.} \cdot g \cdot z_{х.загал.} \cdot S_x}{m_x \cdot l_{ц} (200 - V_{Поч.роб.} - V_{Кін.роб.}) \cdot \left(\frac{\delta \cdot l_{ц} \cdot \pi^2 \cdot n_{вед.в}^2}{900} + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha \right) \cdot \pi \cdot R^2 \cdot n_{вед.в}} [хв]. \quad (23)$$

Окрім того потрібно врахувати час «виходу» машини на робочу потужність, зазвичай для цього потрібно 2 оберти ведучого валу. З урахуванням цього вираз (23) матиме вигляд:

$$t_{x.min} = \frac{1,6 \cdot S_{ПП.х.загал.} \cdot g \cdot z_{х.загал.} \cdot S_x}{m_x \cdot l_{ц} (200 - V_{Поч.роб.} - V_{Кін.роб.}) \cdot \left(\frac{\delta \cdot l_{ц} \cdot \pi^2 \cdot n_{вед.в}^2}{900} + g - g \cos 2\alpha - \mu f g \cos \alpha \right) \cdot \pi \cdot R^2 \cdot n_{вед.в}} + \frac{2}{n_{вед.в}} [хв], \quad (24)$$

де $S_{ПП.х.заг.}$ – загальна площа поперечного перерізу відливок у місцях з’єднання деталей з ливником, [мм²]; g – прискорення вільного падіння, [мс⁻²]; $z_{х.загал.}$ – загальна кількість відливок відповідного типу, що завантажені до робочої ємкості; S_x – площа поверхні, яку займає відливка відповідного типу на опорній поверхні, [м²]; m_x – маса однієї відливки, [кг]; $V_{Поч.роб.}$ – об’єм заповнення робочої ємкості на початку процесу обробки, [%]; $V_{Кін.роб.}$ – об’єм заповнення робочої ємкості в кінці процесу обробки, [%]; δ – коефіцієнт відповідної конструкції машини для обробки деталей; $l_{ц}$ – довжина робочої ємкості, [м]; $n_{вед.в}$ – частота обертання ведучого валу машини, при якій буде виконуватися технологічна операція, [хв⁻¹]; μ – коефіцієнт відповідності режиму руху робочого масиву; f – коефіцієнт тертя ковзання робочого масиву по внутрішній поверхні робочої ємкості ($f=0,38$); R – радіус торця робочої ємкості, [м];

Таким чином, за допомогою рівняння (24) можна розрахувати мінімальний час виконання технологічної операції відділення металевих деталей від ливників у машині, робоча ємкість якої виконує складний просторовий рух. Розрахунок є універсальним, адже виконується з урахуванням типу відливок, конструктивних особливостей машини зі складним рухом робочої ємкості, частоти обертання ведучого валу машини, об’ємного рівня заповнення робочої ємкості.

Висновки:

1. Аналітично досліджено фактори, які впливають на зміну інтенсивності виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників.
2. Встановлено взаємозв'язок між масою та геометричною формою відливки, кількістю взаємодій відливки з твердою поверхнею, конструктивними особливостями галтувальної машини зі складним рухом робочої ємкості, значенням частоти обертання ведучого валу машини, рівнем заповнення робочої ємкості робочим масивом та часом, що витрачається на реалізацію відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників.
3. Отримані математичні залежності для розрахунку часу виконання технологічної операції відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників.

Література

1. Бурмістенков О.П. Виробництво литих деталей та виробів з полімерних матеріалів у взуттєвій та шкіргалантереїній промисловості: монографія / Під заг. ред. В.П. Коновала. – Хмельницький: ХНУ, 2007. – 255 с;
2. Патент №137568, МПК В24В 31/10 (2006.01). Спосіб об'ємної обробки металевих деталей / Залюбовський М.Г., Панасюк І.В., Сухенко А.Г., заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну – №u201904193; заяв. 19.04.2019, опуб. 25.10.2019, бюл. № 20;
3. Першин В.Ф. Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа / Першин В.Ф., Однолько В.Г., Першина С.В. // Монография – М.: Машиностроение, 2009. – 220 с;
4. Патент №126647, МПК В01F 11/00 (2018.01). Машина для обробки деталей / Залюбовський М.Г., Панасюк І.В., заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну - №u201801469; заяв. 15.02.2018, опуб. 25.06.2018, бюл. № 12;
5. C. Mayer-Laigle. Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula mixer / C. Mayer-Laigle, C. Gatumel, H. Berthiaux // Chemical Engineering Research and Design Volume 95, March 2015, Pages 248-261;
6. Залюбовський М. Г. Машини зі складним рухом робочих ємкостей для обробки полімерних деталей: монографія / М. Г. Залюбовський, І. В. Панасюк, В. В. Малишев – К.: Університет «Україна», 2018. – 228 с;
7. M. Marigo. Discrete Element Method Modelling of Complex Granular Motion in Mixing Vessels: Evaluation and Validation: dissertation EngD / M. Marigo. - The University of Birmingham, UK., 2012. [in English];

References

1. Burmistenkov, O. (2007). *Vyrobnytstvo lytykh detalei ta vyrobiv z polimernykh materialiv u vzuttievii ta shkirhalantereinii promyslovosti: monohrafiia* [Manufacture of cast details and articles of polymeric materials in the shoe and leather industry: monograph]. Khmelnytskyi [in Ukraine];
2. Zalyubovskiy M. G, Panasyuk I. V, Sukhenko A. H, inventors (2019). *Sposib ob'iemnoi obrobky metalevykh detalei* [The method of three-dimensional processing of metal parts]. Ukrainian patent, no. 137568.
3. Pershin, V., Odnolko, V., & Pershina, S. (2009). *Pererabotka sypanykh materialov v mashinakh barabannogo tipa* [Processing bulk materials in drum type machines]. Moscow [in Russian];
4. Zalyubovskiy M. G, Panasyuk I. V, inventors (2018). *Mashyna dlia obrobky detalei* [Machine for processing parts]. Ukrainian patent, no. 126647.
5. Mayer-Laigle C., Gatumel, C., & Berthiaux, H. (2015). Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula mixer. *Chemical Engineering Research and Design*. [in English];
6. Zalyubovskiy, M., Panasyuk, I., & Malyshev V. (2007). *Mashyny zi skladnym rukhom robochykh yemkosti dlia obrobky polimernykh detalei: monohrafiia* [Machines with complex movement of working capacities for processing of polymer parts]. Kyiv [in Ukraine];
7. M. Marigo. Discrete Element Method Modelling of Complex Granular Motion in Mixing Vessels: Evaluation and Validation: dissertation EngD / M. Marigo. - The University of Birmingham, UK., 2012. [in English];
8. Panasiuk, I., Zaliubovskyi, M. (2014). *Eksperimentalne doslidzhennia rukhu chastynky sypkoho seredovyshcha u robochii yemkosti, shcho zdiisniue skladnyi rukh*. Visnyk Kyivskoho

2012;

8. Панасюк І.В. Експериментальне дослідження руху частинки сипкого середовища у робочій ємкості, що здійснює складний рух / І.В.Панасюк, М.Г.Залюбовський // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2014. – №6. – С. 35 – 42;
9. Zalyubovskiy M.G. Analytical determination of the time of handling process of polymeric details in a machine with a complex movement of working container / Zalyubovskiy M.G., Panasyuk I.V., Smirnov Y.I., Klaptsov Y.V., Malyshev V.V. // Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design – 2019. – Vol. 2. – P. 24 – 32;
10. Залюбовський М.Г. Визначення кутової швидкості ведучого валу машини для обробки деталей: енергетичний підхід / М.Г. Залюбовський, І.В. Панасюк, В.В. Малишев // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2019. – №4 (136). – С. 57 – 66;
11. Артоболевский И.И. Теория машин и механизмов. – М.: Наука, 1988. – 640 с;
12. Залюбовський М. Г. Експериментальне визначення енергії необхідної для відділення металевих деталей від ливників / М.Г. Залюбовський, І.В. Панасюк, В.В. Малишев // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2019. – №5 (138). – С. 17 – 25;

- natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu [Experimental study of the motion of a friable medium particle in a working volume carrying complex movement], *Visnyk Kyiv National University of Technologies and Design – Bulletin of the KNUVD*, 6, 35 – 42 [in Ukraine];
9. Zalyubovskiy M.G. Analytical determination of the time of handling process of polymeric details in a machine with a complex movement of working container / Zalyubovskiy M.G., Panasyuk I.V., Smirnov Y.I., Klaptsov Y.V., Malyshev V.V. // *Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design* – 2019. – Vol. 2. – P. 24 – 32. [in English];
10. Zalyubovskiy, M., Panasyuk, I., & Malyshev V. (2019). *Vyznachennia kutovoi shvydkosti veduchoho valu mashyny dlia obrobky detalei: enerhetychnyi pidkhid* [Determining the angular velocity of the drive shaft of a machine for machining parts: an energy approach], *Visnyk Kyiv National University of Technologies and Design – Bulletin of the KNUVD*, 4, 57 – 66 [in Ukraine];
11. Artobolevskii, I. (1988). *Teoriia mashin i mekhanizmov* [Theory of machines and mechanisms]. Moscow [in Russian];
12. Zalyubovskiy, M., Panasyuk, I., & Malyshev V. (2019). *Eksperymentalne vyznachennia enerhii neobkhdnoi dlia viddilennia metalevykh detalei vid lyvnykiv* [Experimental determination of the energy required to separate metal parts from foundries], *Visnyk Kyiv National University of Technologies and Design – Bulletin of the KNUVD*, 5, 17 – 25 [in Ukraine];

ZALIUBOVSKIY MARK

markzalubovskiy@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6258-0088>

Open University of Human Development «Ukraine»

IGOR PANASYUK

panasjuk1961@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6671-4266>

ResearcherID: D-4255-2017

Kyiv National University of Technologies & Design

MALYSHEV VICTOR

viktor.malyshev.igic@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2756-3236>

Open University of Human Development «Ukraine»

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫПОЛНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ОТДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ЗАМКА «МОЛНИЯ» ОТ ЛИТНИКОВ

ЗАЛЮБОВСКИЙ М. Г.¹, ПАНАСЮК И. В.², МАЛЫШЕВ В. В.¹

¹ Открытый международный университет развития человека «Украина»,

² Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Аналитическое определение минимально необходимого времени, затрачиваемого на реализацию отделения металлических деталей замка «молния» от литников, а также получение

соответствующих расчетных зависимостей для определения времени, затрачиваемого на выполнение технологической операции.

Методика. Проведено комплексное аналитическое исследование основных факторов, влияющих на изменение интенсивности выполнения технологической операции отделения металлических деталей замка «молния» от литников.

Результаты. На основе выполненного аналитического исследования получено уравнение, которое дает возможность прогнозировать технологический результат на стадии проектирования, в частности, рассчитать время выполнения технологической операции отделения металлических деталей замка «молния» от литников. Также получены математические зависимости, позволяющие прогнозировать влияние каждого из факторов на интенсивность выполнения технологической операции.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь между массой и геометрической формой отливок, плоскостью поперечного сечения отливок в местах закрепления деталей, количеством ударных взаимодействий отливок с твердой поверхностью, конструктивными особенностями галтовочной машины со сложным движением рабочей емкости, значением частоты вращения ведущего вала машины, уровнем заполнения рабочей емкости рабочим массивом и временем, затрачиваемым на реализацию отделения металлических деталей замка «молния» от литников.

Практическая значимость. Полученные математические зависимости для расчета времени выполнения технологической операции отделения металлических деталей замка «молния» от литников. Данные зависимости могут быть использованы при проектировании технологических процессов на соответствующих предприятиях.

Ключевые слова: отделение от литников, замок «молния», объемная обработка, рабочая емкость.

ANALYTICAL DETERMINATION OF TIME OF PERFORMANCE OF A TECHNOLOGICAL OPERATION SEPARATION OF METAL DETAILS OF THE «ZIPPER» LOCK FROM A GATE

ZALYUBOVSKY M. G.¹, PANASYUK I. V.², MALYSHEV V. V.¹

¹ Open University of Human Development «Ukraine»

² Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Analytical determination of the minimum necessary time spent on the implementation of the separation of metal parts of the castle «zipper» lock from the gates. Getting the corresponding calculated dependencies.

Methodology. A comprehensive analytical study of the main factors affecting the change in the intensity of the technological operation of separating the metal parts of the «zipper» lock from the gate was carried out.

Results. Based on the performed analytical study, an equation is obtained that makes it possible to predict the technological result at the design stage, in particular, to calculate the execution time of the technological operation of separating the metal parts of the lightning lock from the gates. Mathematical dependencies are also obtained that make it possible to predict the influence of each of the factors on the intensity of the technological operation.

Scientific novelty. The relationship between the mass and geometric shape of castings, the cross-sectional plane of the castings in the places of attachment of the parts, the number of impact interactions of castings with a solid surface, the design features of a tumbling machine with a complex movement of the working capacity, the speed of the drive shaft of the machine, the level of filling the working capacity with a working array and the time spent on the separation of the metal parts of the lock is established «zipper» lock from the sprues.

Practical significance. The obtained mathematical dependencies for calculating the execution time of the technological operation of separating the metal parts of the «zipper» lock from the gates. These dependencies can be used in the design of technological processes in the respective enterprises.

Key words: separation from gates, «zipper» lock, volumetric processing, working capacity.

УДК 677.024.01

НОДА О. М., ЗАКОРА О. В., РЯЗАНОВА О. Ю.,
КОВАЛЕНКО Л. В.

Херсонський національний технічний університет

ВПЛИВ РАПОРТУ КОЛЬОРУ НИТОК ОСНОВИ ТА УТОКУ НА ВІЗУАЛІЗАЦІЮ ФАКТУРИ ТКАНИНИ

Мета. Метою даного дослідження є вивчення впливу рапорту кольору ниток основи і утку, як технологічного засобу, на зовнішнє сприйняття фактури тканини у процесі її дизайн-проектування.

Методика. У роботі використані комплексні методичні підходи: загальнологічний, візуально-аналітичний та комп'ютерно-інформаційний. Для вивчення стану питання і постановки завдання застосовано системний аналіз і узагальнення. Для візуалізації дизайну тканин використано метод комп'ютерного моделювання. Для аналізу фактурних ефектів виготовлених зразків тканин використано органолептичні методи дослідження та експертна оцінка.

Результати. Проаналізовано вплив рапорту кольору ниток на фактурні ознаки строкатих тканин при їх дизайн-проектуванні. За допомогою комп'ютерної програми спроектовано і візуалізовано дизайн зразків тканин на базі одного переплетення з різною комбінацією кольорового манеру основних і уткових ниток, що у сукупності з певною довжиною і направленням основних і уткових перекриттів в рапорті переплетення створює різноманітність фактурних ефектів. Дані зразки виготовлено на експериментальному стенді ткацького верстата. Надано експертну оцінку зовнішнього прояву отриманих фактурних ефектів. Продемонстровано різну візуалізацію фактури поверхні тканин, що підтвердило вплив рапорту кольору ниток основи і утку на фактуру тканини як зовнішню ознаку для досягнення бажаних технологічних та естетичних ефектів.

Наукова новизна. Вперше проведено аналіз візуального зорового сприйняття поверхні тканини в залежності від комбінації кольору, довжини і направлення основних і уткових перекриттів в рапорті переплетення, як елементів фактури тканини, що по-різному відбивають світло, в результаті чого виникає різний фактурний ефект.

Практична значимість. Використання результатів дослідження при проектуванні строкатих тканин є засобом розширення дизайну за рахунок різноманітності зовнішніх фактурних ефектів тканини одного переплетення. При цьому мінімізуються витрати на процеси проектування і виготовлення тканин за рахунок зменшення кількості дослідних зразків.

Ключові слова. Фактура, дизайн-проектування тканин, візуальні ефекти, структура тканини, рапорт кольору.

Вступ. В умовах швидкої зміни модних тенденцій структура і зовнішній вигляд тканин повинні задовольняти вимогам технологій індустрії моди та естетичним смакам споживачів. Створення певного дизайнерського оформлення тканин представляє собою дуже трудомісткий процес: від проектування складу волокнистої суміші до реалізації технічних і технологічних умов заключного опорядження. Велика кількість і складність технологічних процесів формування тканини викликає необхідність виготовлення дослідних зразків тканин з наступним корегуванням художнього оформлення, параметрів структури і роботи обладнання. За умови постійної зміни попиту це призводить до завантаження інженерно-технічного персоналу рутинними розрахунками, збільшення кількості перезаправок ткацьких верстатів та спричинює перевитрати сировини [1]. Одним із засобів художнього оформлення тканин, який сприяє зменшенню витрат на виробництво, є аналіз та візуалізація фактури тканини на етапі проектування [2]. Фактура тканини є зовнішнім показником, який впливає

на сприйняття людиною поверхні текстильного матеріалу [3]. Різноманітність фактури тканин створюється шляхом нескінченної кількості комбінацій будови та кольору. Тому технологічні можливості отримання різноманітних фактур на тканому полотні досить широкі. Але у даний час недостатньо вивчені питання прогнозування фактури тканини, як одного з методів дизайн-проектування.

Відомо, що з усіх засобів зовнішнього оформлення колір найбільше впливає на художню виразність тканин [4]. У цьому питанні виділяються два основні напрямки: колорування тканин у технологіях опорядження та створення колірних ефектів у технологіях ткацтва.

Вивчення основних принципів й закономірностей колорування тканин в опорядженні широко розглядається через призму технологій друкування. Так у роботах [5-9] викладено теорію поєднання кольорів, порушено питання гармонізації забарвлення тканин з набивними рисунками, проаналізовано вплив структури тканини та сировинного складу на якість кольорового рисунка. Але при цьому не враховано вплив поверхневих властивостей тканин на ступінь прояву забарвлення для візуального підкреслення поверхні тканого полотна і гармонізації зовнішнього сприйняття. Колірно-фактурному сприйняттю виробів з текстилю присвячена праця І.О. Яковець [10]. У ній досліджено та проаналізовано можливості фактури у дизайні текстильних матеріалів та виділені проектні підходи для посилення художньої виразності фактури тканин. Відзначено, що кольорово-фактурне сприйняття текстилю залежить від особливостей текстури та фактури текстильного полотна, його сировинного складу, характеру рисунка. Але застосовані у роботі принципи використовують фактуру тканини як статичне підґрунтя для дизайн-проектування.

Фактура тканини у технологічному аспекті особливо якісно демонструє індивідуальність тканого полотна та характеризується видимою будовою поверхні, яка утворюється шляхом комбінації різноманітних за товщиною ниток з рапортом переплетення та рапортом кольору [2]. Рапорт кольору – це спеціальний параметр, який показує кількість і порядок чергування різнокольорових ниток в тканині [1]. Порядок чергування (манер) може бути різним і є важливим фактором при утворенні рисунків в манірному ткацтві. При цьому вплив чергування кольорових ниток основи і утку (рапорту кольору), як технологічного засобу дизайну, на показники фактури тканин вивчений не достатньо. Вагомий внесок у вирішення питань створення дизайну тканин технологічними засобами, у тому числі за допомогою комбінації ниток різного кольору з використанням властивостей сировини та технологічних умов виготовлення, належить таким відомим теоретикам оформлення тканин у ремізному ткацтві, як Л.Г.Лейтес [11], М.Н. Нікітін [12], Б. Лунд-Іверсен [13] та ін. У даних дослідженнях авторами встановлені залежності між кольором, сировинним складом ниток та структурою тканини, але відсутній аналіз впливу даних факторів на візуальне сприйняття поверхні тканин. У роботі [14] представлений глибокий аналіз принципів утворення тканих рисунків шляхом підбору переплетення та чергування ниток різного кольору, що дозволяє урізноманітнити зовнішній вигляд тканин при змінній і незмінній структурі. У результаті кольорові візерунки одношарових тканин відрізняються великою різноманітністю. Такі тканини називають строкатими. Для зміни візерунка змінюють або переплетення, або

порядок чергування ниток у рапорті кольору по основі і утку, або обидва параметри, що і створює фактурні елементи строкатих тканин.

Постановка проблеми. Враховуючи той факт, що фактура тканини, яка в першу чергу сприймається зорово, залежить від кольорових комбінацій ниток основи і утку, представляє інтерес аналіз впливу рапорту кольору ниток на проектування зовнішнього дизайну тканини та візуальне сприйняття людиною фактурної поверхні.

Результати дослідження. Дизайн-проектування тканин – це складний і трудомісткий процес, що включає низку процедур, виконання яких часто ґрунтується на інтуїції. Процес підбору рапорту кольору для відтворення рисунка відбувається з урахуванням досвіду десинатора та залежить від призначення тканини. При цьому необхідно враховувати, що технічна і технологічна процедура підбору рапорту кольору при виготовленні строкатих тканин одночасно виконує дизайнерську функцію, а фактурні ефекти тканини, одержані поєднанням різного кольору основних та уткових ниток з певним їх переплетенням, стають палітрою засобів дизайну аналогічно фарбам та іншим графічним матеріалам в образотворчому мистецтві [7]. Таким елементарним засобом дизайну є основні та уткові перекриття, які в залежності від їх довжини, опуклості і напрямку по-різному переломлюють світло, і в залежності від цього дають той чи інший візуальний ефект [15].

Різноманіття фактурних візуальних ефектів шляхом підбору рапорту кольору можна отримати навіть при використанні одного і того ж переплетення. Для демонстрації цього реалізовано експеримент, у ході якого здійснено візуальну оцінку зовнішнього оформлення зразків тканин, які виготовлені одним переплетенням при різних варіантах сполучень різнокольорових ниток основи і утку. Для дослідження обрано комбіноване переплетення в клітинку, базовим елементом якого є головна саржа $1/4$. Побудова рапорту даного комбінованого переплетення здійснено у чотирьох чвертях площини методом негативу, враховуючи, що перша нитка другого елемента рапорту переплетення повинна бути негативом останньої нитки базового елемента рапорту переплетення й відображатися симетрично так, щоб в аналогічних клітинах порядок розташування перекриття співпадав [16]. Перекриття з основним ефектом розташовуються протилежно перекриттям з утковим ефектом. У результаті світло від обох систем ниток відбивається неоднаково.

Одержане комбіноване переплетення відноситься до підкласу орнаментних [17] і характеризується елементарними частинами, утвореними базовим саржевим переплетенням, які розміщені у дзеркально-шаховому порядку та утворюють геометричний ефект «два трикутника» як уздовж тканини, так і упоперек (рис.1).

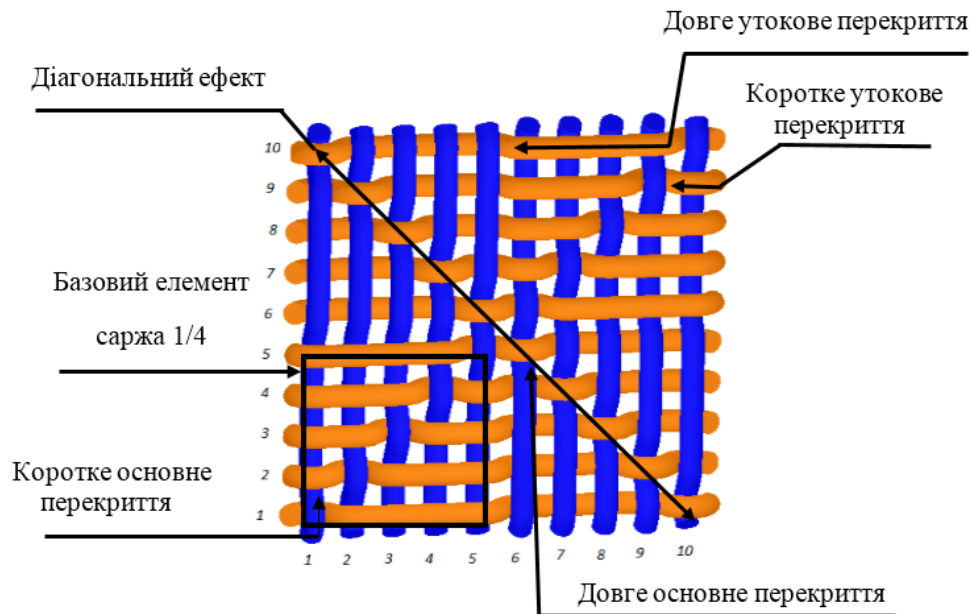


Рис. 1. Рапорт комбінованого переплетення

Фактурність даної тканини характеризується наявністю довгих основних та утокових перекриттів, що сполучаються з короткими основними та утоковими перекриттями та створюють діагональний ефект переплетення, який підкреслює динамічність тканого рисунка.

Для створення різних варіантів строкатої тканини на базі обраного переплетення необхідно задаватись параметрами кольорового складного манеру, до яких відноситься рапорт кольору R_k , число основних $R_{ок}$ та утокових $R_{ук}$ кольорових ниток. Розрахунок рапорту кольору здійснюється за формулою [1]:

$$R_k = \sum_{i=1}^n R_{ki} = R_{k1} + R_{k2} + \dots + R_{kn} \quad (1)$$

де R_{ki} – число ниток i -того кольору в межах рапорту кольору;

n – число кольорів у рапорті.

Для дизайн-проектування строкатої тканини використана комп'ютерна програма «Тканина» [17]. Інструменти програми дозволяють вводити переплетення в полі матриці 10x10, задавати колір та чергування кольорів ниток основи та утоку та візуалізувати зовнішню поверхню тканини. За результатами дизайн-проектування на стенді ткацького верстата виготовлені реальні зразки строкатих тканин.

У якості базового зразка розглянемо тканину, яка виготовлена з основних ниток темно-синього кольору та утокових ниток рожевого кольору. Зображення комбінованого переплетення, одержане за допомогою комп'ютерної програми, наведено на рис. 2-а, а виготовлений зразок тканини – на рис. 2-б. Отриманий зразок тканини має чітко виражений рисунок базового переплетення.

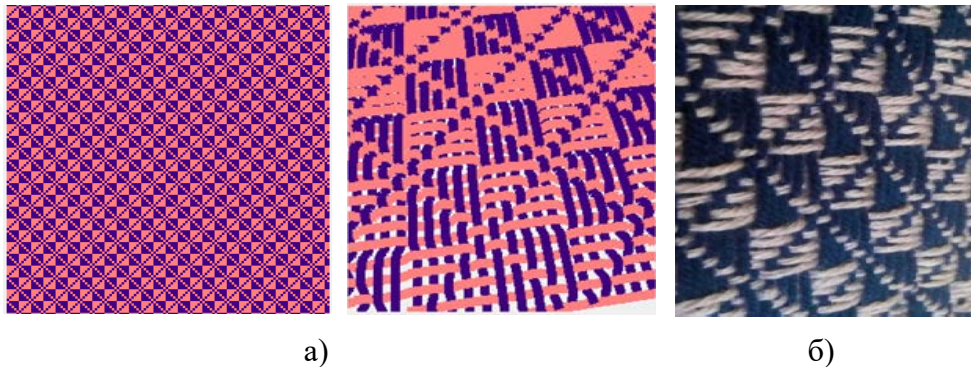


Рис. 2. Візуалізація зразка тканини 1: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок

У процесі проведення експерименту для отримання інших візуальних ефектів розроблений дизайн і виготовлені зразки тканин з різним рапортом кольору по основі $R_{ок}$ і по утку $R_{ук}$:

$$\begin{aligned} R_{ок1} &= R_{к1} + R_{к2} = 1 + 1 & R_{ук1} &= R_{к1} + R_{к2} = 1 + 1 \\ R_{ок2} &= R_{к1} + R_{к2} = 2 + 2 & R_{ук2} &= R_{к1} + R_{к2} = 2 + 2 \\ & \dots & & \\ R_{ок9} &= R_{к1} + R_{к2} = 10 + 10 & R_{ук9} &= R_{к1} + R_{к2} = 10 + 10 \end{aligned}$$

де $R_{к1}$ – число ниток 1-ого кольору (темно-синього) в межах рапорту кольору;

$R_{к2}$ – число ниток 2-ого кольору (рожевого) в межах рапорту кольору.

Проаналізуємо отримані зразки строкатих тканин, які виготовлені однаковим переплетенням, і надамо візуальну експертну оцінку утвореним фактурним ефектам.

На рис. 3 представлений зразок 2 тканини, яка виготовлена з чергуванням кольорів ниток основи і утку 1+1. Візуально розташування основних і уткових перекриттів в рапорті переплетення носить хаотичний характер, рисунок переплетення не виражений, розмитий, має «точковий» ефект завдяки наявності дрібних ламаних фрагментів ліній, у результаті чого створюється імітація крепового переплетення. За допомогою зорового оцінювання дану тканину можна віднести до тканин з шорсткою фактурою [3].

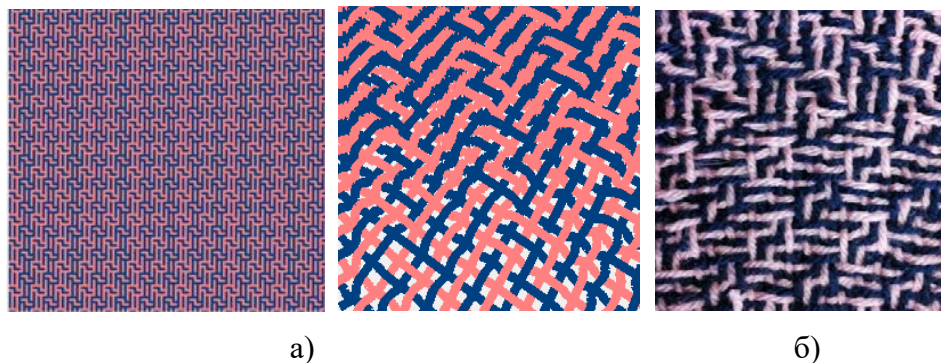


Рис. 3. Візуалізація зразка тканини 2: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок

Зі зміною рапорту кольору змінюється візуальне сприйняття фактури тканин 3, 4, 5, 6 (рис. 4 – 7). Збільшення кількості ниток у рапорті кольору від 2+2 до 4+4 візуально змінює рисунок переплетення, який можна охарактеризувати як фігурно-зигзагоподібний у вигляді умовних об'ємних клітин (рис. 4 – 6). Співвідношення різнокольорових ниток 5+5 призводить до утворення позовжніх смуг у тканині, які перетинаються елементами базового рапорту (рис. 7). Таким чином, зразки 3, 4 і 5 при зоровому сприйнятті можна віднести до тканин з рельєфною фактурою, а зразок 6 – до тканин з гладкою або рівною фактурою, яка має рисунок «смужки».

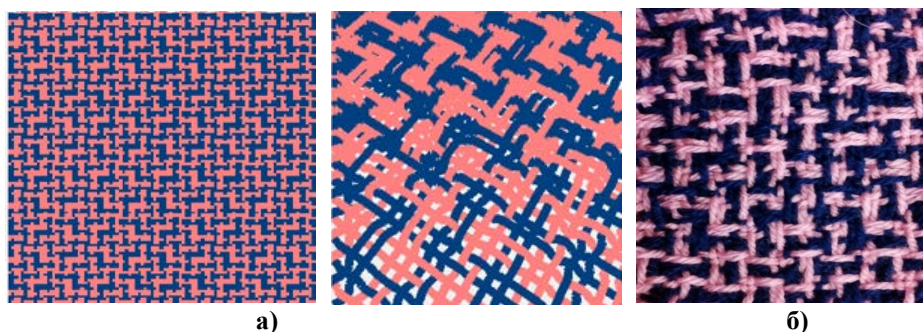


Рис. 4. Візуалізація зразка тканини 3: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок

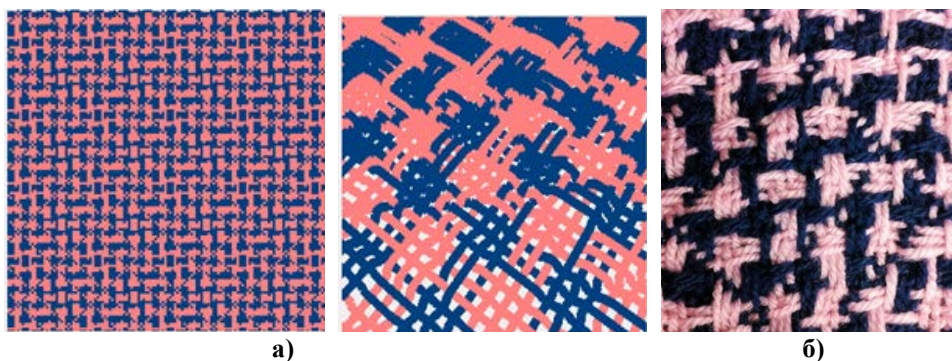


Рис. 5. Візуалізація зразка тканини 4: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок

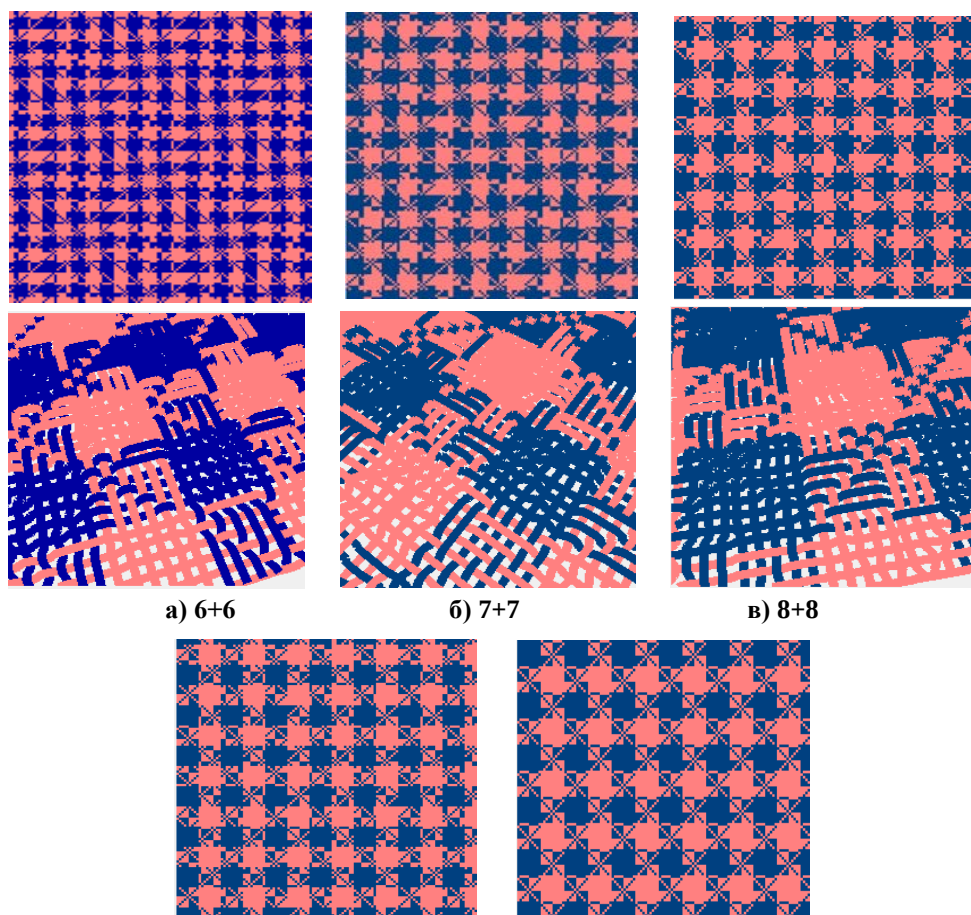


Рис. 6. Візуалізація зразка тканини 5: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок



Рис. 7. Візуалізація зразка тканини 6: а) комп'ютерний дизайн;
б) виготовлений зразок

При подальшому збільшенні кількості кольорів ниток у рапорті кольору фактурні ефекти переплетення візуально змінюються у незначній мірі. Це обумовлено закономірностями утворення рисунків строкатих тканин, коли рапорт кольору дорівнює або перебільшує рапорт базового переплетення, у даному випадку саржі 1/4 [11]. У результаті отримують рисунок переплетення тканини у вигляді клітин різного розміру, в середині яких присутні елементи рисунка базового переплетення. Візуально така фактура сприймається як узорно-рельєфна. На рис. 8 представлений дизайн тканин, рапорт кольору яких змінюється від 6+6 до 10+10.



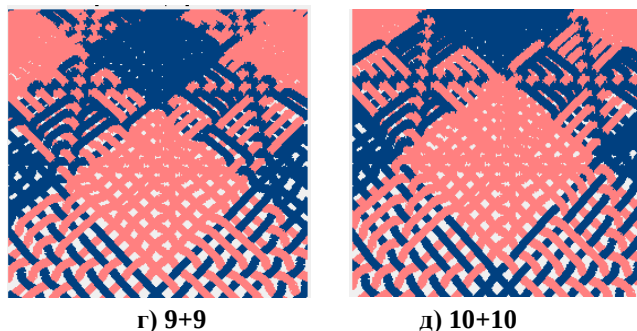


Рис. 8. Комп'ютерна візуалізація дизайну тканин, рапорт кольору яких дорівнює або більше рапорту базового переплетення

Висновки. У статті проаналізовано вплив рапорту кольору ниток основи і утку, як технологічного засобу, на утворення різних фактурних ефектів строкатих тканин. Доведено, що різноманіття фактури досягається шляхом комбінації кольорового манеру основних і уткових ниток з різною довжиною і напрямленням основних і уткових перекриттів в рапорті переплетення, які в даному випадку виступають в якості елементів фактури, що по-різному відбивають світло, утворюючи різний візуальний фактурний ефект. В результаті на базі одного переплетення можна одержати тканини з різним дизайном, що створює умови для розширення асортименту тканих полотен без зміни технологічного режиму ткацтва.

Література

1. Чугин В.В. Технология ткацкого производства / В.В. Чугин, Л.Ф. Кахраманова, М.Н. Недовизий // Учебник для студентов технологических специальностей высших учебных заведений всех форм обучения. Херсон, изд-во государственного технического университета, 2003. – 317 с.
2. Євдокименко О.М. Поняття фактури тканини в технології ткацтва / О.М. Євдокименко, О.В. Закора, О.В. Петіна / Соціокультурні тенденції розвитку сучасного мистецтва та дизайну // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (5-9 листопада 2018р.), ХНТУ/ за ред. Якимчук Е.В. – Херсон: ХНТУ, 2018. – С. 123-124.
3. Євдокименко О.М. Переплетення як основний технологічний засіб проектування дизайну тканин / О.М. Євдокименко, О.В. Закора, О.В. Федорченко // Матеріали IV-ої Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні технології промислового комплексу: базові процесні інновації – 2018», (12 – 16 вересня 2018 р.) випуск 4. – Херсон: ХНТУ. – 2018. – С. 38-39.
4. Козлов В.Н. Основы художественного оформления текстильных изделий –

References

1. Chugin, V.V. & Chepelyuk, E.V. (2003) *Prognozirovanie tekhnologichnosti struktury tkani* [Prognostication of technologicalness of structure of fabric: Monograph for specialists in area of technology of fabric]. Kherson [in Russian].
2. Yevdokymenko, O.M., Zakora, O.V., Petina, O.V. (2018) *Poniattia faktury tkanyny v tekhnolohii tkatstva* [The concept of fabric texture in weaving technology]. *Sotsiokulturni tendentsii rozvytku suchasnoho mystetstva ta dyzainu. Materialy IV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (5-9 lystopada 2018r.)* – Socio-cultural trends in the development of contemporary art and design. IV International scientific and practical conference (November 5-9, 2018). Kherson [in Ukrainian].
3. Yevdokymenko, O.M., Zakora, O.V., Fedorchenko, O.V. (2018) *Perepletennia yak osnovnyi tekhnolohichniy zasib proektuvannia dyzainu tkanyn* [Interlacing as the main technological means of designing fabric design]. *Materialy IV-oi Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "Suchasni tekhnolohii promyslovoho kompleksu: bazovi protsesni innovatsii – 2018"* (12 – 16.03.2018r.) – 4nd International Scientific and Practical Conference, 4, 38-39. Kherson [in Ukraine].
4. Kozlov V.N. (1981) *Osnovy khudozhestvennoho oformleniya tekstylnykh yzdelyi* [Basics of Textile

Москва, 1981 – 156 с.

5. Рудин Н.Г. Руководство по цветоведению / М.: Гизлегпром, 1956 — 72 с.

6. Лагунова, А. В. Дизайн текстильных изделий / А.В. Лагунова // Вісник ХДАДМ. – 2011. – № 2 – С. 34-37.

7. Ярошенко А.В. Розвиток вчення про колір і систематизація кольорів // Дизайн-освіта 2005: тенденції розвитку та інтеграція в європейський освітній простір // Збірник матеріалів наукової конференції, 20-22 квітня 2005р., Харків: ХДАДМ, 2005. – С. 238-241.

8. Романенко Н.Г. Цвет в дизайне текстиля / Н.Г. Романенко, И.А. Яковец, Ю.П. Ищенко // Вісник ХДАДМ. – 2005. – № 9. – С. 91-96.

9. Quinn, B. Textile futures: Fashion, design and technology / B. Quinn. – London: Oxford: Berg, 2010. – 320 p.

10. Яковец И. А. Выразительные возможности фактуры в дизайне текстиля / И. А. Яковец // Вісник ХДАДМ. – 2007. – № 5. – С. 184 – 190.

11. Лейтес Л.Г. Оформление тканей в ремизном ткачестве – Гизлегпром, 1957. – 276 с.

12. Никитин М.Н. Художественное оформление тканей – М.: Легкая индустрия, 1971. – 280 с.

13. Лунд-Иверсен Б. Ткацкие переплетения / Б. Лунд-Иверсен; Перевод с норв. Б. П. Колтунова; Под ред. Н. Ф. Сурниной. - М. : Легпромбытиздат, 1987. – 102 с.

14. Николаев С.Д. Пестроткани. Особенности строения и технологии выработки / С.Д. Николаев, С.В. Малецкая // Учебное пособие для вузов. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2005. – 248 с.

15. Нода О.М. Методи дослідження фактури тканин /О.М. Нода, О.В. Загора, А.С. Антонова// Збірник матеріалів III Міжнародної наукової конференції текстильних та фешн технологій KyivTex&Fashion, м. Київ – С. 265 – 269.

16. Рязанова О.Ю. Теорія побудови тканин / Навчальний посібник для студентів спеціальності 182 – «Технології легкої промисловості» / Херсон, ХНТУ. – 2017. – 112 с.

17. Прохорова І.А. Комп'ютерна програма «Ткань» / І.А. Прохорова, О.Ю. Рязанова. О.С. Жук // Свідомство про реєстрацію авторського права на твір № 19192. Дата реєстрації 16.11.06.

Decoration]. Moskva [in Russian].

5. Rudyn N.H. (1956) *Rukovodstvo po tsvetovedeniyu* [Flower Guide]. Moskva [in Russian].

6. Lahunova, A.V. (2011) *Dyzain tekstylnykh yzdelyi* [Design of textile product]. *Visnyk KhDADM – Bulletin KSADA*, 2, 34-37 [in Russian].

7. Yaroshenko A.V. (2005) *Rozvytok vchennia pro kolir i systematyzatsiia koloriv* [Development of the doctrine of color and the systematization of colors] *Zbirnyk materialiv naukovoi konferentsii KhDADM - Proceedings of the Scientific Conference KSADA*, 238-241 [in Ukraine].

8. Romanenko, N.G., Yakovets, I.A., Ishchenko, Yu.P. (2005) *Tsvet v dizayne tekstilya* [Color in textile design]. *Visnyk KhDADM – Bulletin KSADA*, 9, 91-96 [in Russian].

9. Quinn, B. (2010) *Textile futures: Fashion, design and technology*, London: Oxford: Berg, 320 [in English].

10. Yakovets Y. A. (2007) *Vyrazytelnye vozmozhnosti faktury v dyzaine tekstilya* [The expressive features of texture in textile design] *Visnyk KhDADM – Bulletin KSADA*, 5, 184-190 [in Russian].

11. Leytes, L.G. (1957) *Oformlenie tkaney v remiznom tkachestve* [Decoration of fabrics is in fine weaving]. *Gizlegprom* [in Russian].

12. Nikitin, M.N. (1971) *Khudozhestvennoe oformlenie tkaney* [Decorative design of fabrics]. Moscow: Legkaya industriya [in Russian].

13. Lund-Yversen, B. (1987) *Tkatskiye perepleteniya* [Weaving weaves]. Moscow: Lehprombytyzdat [in Russian].

14. Nikolaev, S.D., & Maletskaya S.V. (2005) *Pestrotkani. Osobennosti stroeniya i tekhnologii vyrabotki* [Multi-colored. Features of structure and technology of making]. Moscow [in Russian].

15. Noda O.M., Zakora O.V., Antonova A.S. (2019) *Metody doslidzhennia faktury tkanyn* [Methods of tissue texture study] *Zbirnyk materialiv III Mizhnarodnoi naukovoi konferentsii tekstylnykh ta feshn tekhnolohii KyivTex&Fashion – Proceedings of the 3rd International Scientific Conference of Textile and Fashion Technologies KyivTex&Fashion*, 265-269. Kyiv [in Ukrainian].

16. Riazanova O.Yu. (2017) *Teoriia pobudovy tkanyn* [The theory of fabric construction]. Kherson [in Ukrainian].

17. Prokhorova I.A., Riazanova O.Yu, Zhuk O.C. (2006) *Komp'yuterna prohrama «Tkan»* [Computer Fabric Program] *Svidotstvo pro reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir № 19192. Data reiestratsii 16.11.06.* [in Ukrainian].

NODA OLGA

ZAKORA OKSANA

edfgyou@gmail.com

zoksw@ukr.net

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0563-2467>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6760-2370>

Department of Expertise, Technology and Textile Design
Kherson National Technical University

Department of Expertise, Technology and Textile Design,
Kherson National Technical University

KOVALENKO LIDIYA

RYAZANOVA ELENA

lidakovalenko1998@ukr.net

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7582-5504>

Department of Expertise, Technology and Textile Design
Kherson National Technical University

Department of Expertise, Technology and Textile Design
Kherson National Technical University

ВЛИЯНИЕ РАПОРТА ЦВЕТА НИТЕЙ ОСНОВЫ И УТКА НА ВИЗУАЛИЗАЦИЮ ФАКТУРЫ ТКАНИ

НОДА О. Н., ЗАКОРА О. В., РЯЗАНОВА Е. Ю., КОВАЛЕНКО Л. В.

Херсонский национальный технический университет

Цель. Целью данного исследования является изучение влияния раппорта цвета нитей основы и утка, как технологического средства, на внешнее восприятие фактуры ткани в процессе ее дизайн-проектирования.

Методика. В работе использованы комплексные методические подходы: общелогический, визуально-аналитический и компьютерно-информационный. Для изучения состояния вопроса и постановки задания применен системный анализ и обобщение. Для визуализации дизайна тканей использован метод компьютерного моделирования. Для анализа фактурных эффектов изготовленных образцов тканей использованы органолептические методы исследования и экспертная оценка.

Результаты. Проанализировано влияние раппорта цвета нитей на фактурные признаки пестротканей при их дизайн-проектировании. С помощью компьютерной программы спроектирован и визуализирован дизайн образцов тканей на базе одного переплетения с разной комбинацией цветного манера основных и уточных нитей, что в совокупности с определенной длиной и направлением основных и уточных перекрытий в раппорте переплетения создает разнообразие фактурных эффектов. Данные образцы были изготовлены на экспериментальном станке ткацкого станка. Представлена экспертная оценка внешнего проявления полученных фактурных эффектов. Продемонстрирована различная визуализация фактурной поверхности тканей, что подтвердило влияние раппорта цвета нитей основы и утка на фактуру ткани как внешний признак для достижения желаемых технологических и эстетических эффектов.

Научная новизна. Впервые проведен анализ визуального зрительного восприятия поверхности ткани в зависимости от комбинации цвета, длины и направления основных и уточных перекрытий в раппорте переплетения, как элементов фактуры ткани, которые по-разному отражают свет, в результате чего возникает разный фактурный эффект.

Практическая значимость. Использование результатов исследования при проектировании пестрых тканей является средством расширения дизайна за счет многообразия внешних фактурных эффектов ткани одного переплетения. При этом минимизируются затраты на процессы проектирования и изготовления тканей за счет уменьшения количества опытных образцов.

Ключевые слова. Фактура, дизайн-проектирование тканей, визуальные эффекты, структура ткани, раппорт цвета.

EFFECT OF COLOR PATTERN ON VISUALIZATION OF FABRIC TEXTURE
NODA O., ZAKORA O., RYAZANOVA O., KOVALENKO L.

Kherson National Technical University

Purpose. The aim of this investigation is to study the influence of such a technological technique as the color pattern of the warp and weft threads on the external perception of the fabric texture in the process of its design.

Methodology. Integrated methodological approaches were used in the work: general logical, visual-analytical and computer-informational. To study the issue and statement of the problem, a system analysis and generalization are used. For visualization of tissue design, a computer simulation method was used. Organoleptic research methods and expert assessment were used to analyze the textured effects of fabricated tissue samples.

Findings. The influence of the color pattern on the signs of the texture of colorful fabrics in the process of their design is analyzed. The design of tissue samples based on one weave with a different combination of color patterns of warp and weft threads was designed and visualized using a computer program. These samples were made at the experimental stand of the loom. An expert assessment of the external manifestation of the obtained texture effects is provided. Various visualizations of the textured surface of the fabrics were demonstrated, and the influence of the color pattern of the warp and weft threads on the texture of the fabric as an external sign to achieve the desired technological and aesthetic effects was confirmed.

Originality. For the first time, an analysis was made of the visual perception of the surface of the fabric depending on the combination of color, length and direction of the main and weft overlaps in the weave report. It is proved that the considered texture elements reflect light differently, resulting in a different effect of fabric texture.

Practical value. The use of research results in the design of colorful fabrics is a means of expanding their diversity through the use of external textured effects in one type of fabric. At the same time, the costs of the design and manufacturing processes are minimized by reducing the number of prototypes.

Keywords. Texture, fabric design, visual effects, fabric structure, color pattern.

УДК 677.017

СМИКАЛО К. О., ЗАКОРА О. В.

Херсонський національний технічний університет

ОЦІНКА ВОРСИСТОСТІ ТКАНИН ВАГОВИМ МЕТОДОМ

Мета. Розробити метод для об'єктивного визначення показника ворсистості тканин.

Методика. У роботі використані аналітичний та експериментальний методи дослідження. Аналітичний метод дозволив обґрунтувати вибір методу дослідження ворсистості тканин. В якості експериментального методу дослідження застосований ваговий метод визначення показників ворсистості тканин з використанням прикладної комп'ютерної програми TourView.

Результати. Дані наукових досліджень показали, що оцінка ворсистості тканин є необхідною умовою для розробки оптимальних технологічних режимів виробництва та прогнозування поверхневих властивостей тканин. Аналіз сучасних методів дослідження ворсистості тканин дозволив обґрунтувати і обрати ваговий метод, який складається з таких етапів: отримання збільшеного зображення поверхні тканини та визначення реального діаметру ворсинок засобами прикладної комп'ютерної програми; видалення ворсинок з поверхні тканини термічним способом; визначення маси видаленого ворсу як різниці між початковою масою зразків тканини та масою тканини без ворсу; розрахунок кількісного показника ворсистості тканини. Отриманий кількісний показник називається індексом ворсистості тканини і показує сумарну довжину ворсу, яка віднесена до одиниці площі тканини.

Наукова новизна. Розроблений ваговий метод визначення показників ворсистості тканин та вперше запропонований кількісний показник – індекс ворсистості тканини.

Практична значимість. Запропонований метод визначення ворсистості тканин не потребує спеціального обладнання та може бути використаний у виробничих і лабораторних умовах. Об'єктивну оцінку тканини за індексом ворсистості можна використовувати при проведенні порівняльного аналізу тканин, які мають різний характер і ступінь ворсистості, у процедурі експертизи тканин та при проектуванні тканин із заданими поверхневими властивостями.

Ключові слова: ваговий метод, індекс ворсистості, поверхнєві властивості, діаметр волокна.

Вступ. Ворсистість, як основна властивість волокнистих матеріалів, має значний вплив не тільки на зовнішній вигляд текстильних виробів, але й на перебіг технологічних процесів їх виготовлення [1]. Утворюючись на стадії формування пряжі, характер ворсистості передається через напівфабрикати і проявляється у тому чи іншому ступені у готових виробах – тканинах, трикотажних полотнах тощо, посилюючи чи погіршуючи їх властивості. При цьому присутній негативний взаємовплив ворсинок і робочих поверхонь технологічного обладнання: ворсинки заплутуються і ускладнюють переробку текстильних напівфабрикатів, а робочі поверхні за рахунок тертя додатково розпушують їх поверхневий шар, що змінює структуру текстильних матеріалів і ще більше погіршує умови переробки [2]. Таке становище на всіх стадіях виробництва потребує постійного контролю параметрів ворсистості, але складність механізму її утворення і прояву гальмує розробку методик її визначення. Тому застосування методологічних підходів у питанні визначення характеру і показників ворсистості текстильних матеріалів, зокрема тканин, є актуальним для текстильного виробництва.

Аналіз попередніх досліджень. Вплив явища ворсистості на поверхнєві властивості текстилю та на параметри процесів переробки, а особливо впровадження у текстильне

виробництво новітніх технологій обробок поверхонь текстильних матеріалів [2] обумовили потребу у більш детальному вивченні характеру ворсистості. З цієї причини розширено номенклатурний ряд показників ворсистості, але здебільшого для пряжі [3], та розроблено регресійні моделі, що описують вплив ворсистості пряжі на поверхневі властивості тканин [4-5]. Тобто ступінь ворсистості тканин в основному намагаються оцінювати через призму ворсистості пряжі. Останнім часом для характеристики ворсистості пряжі використовують індекс ворсистості [6], який показує сумарну (загальну) довжину або кількість ворсинок на одиницю її довжини та визначається оптичним і ваговим методами [1]. Але відсутність репрезентації таких результатів на оцінку ворсистості тканин обмежують його використання рамками прядильного виробництва.

У ткацькому виробництві ворсистість тканин, як правило, визначається органолептично [7] або опосередковано через коефіцієнт шорсткості поверхні [8], для чого використовують різне обладнання [8]. Методів об'єктивної оцінки ворсистості на сьогодні небагато. Найбільш розповсюдженими є оптичні методи оцінки, суть яких полягає в аналізі графічного зображення поверхні тканини. Методики оптичного дослідження ворсистості тканин дозволяють отримати інформацію про щільність ворсинок на поверхні, їх хвилястість та рівномірність розподілу [1,9], однак певні труднощі виникають з детермінуванням короткого ворсу [10]. Загальним недоліком оптичних методів є складність процесу обробки даних, до якого все одно залучаються органолептичні методики, що посилюють суб'єктивність дослідження. Використання штучних нейронних мереж для аналізу зображення може спростити процес обробки, однак точність результатів, як показують дослідження [10], залишається на недостатньому рівні. Менш розповсюдженими методами оцінки ворсистості є механічні. У роботі [11] розроблена техніка механічної диференціації тканин з різною ворсистістю. Представлена авторами методика дозволяє оцінювати ворсистість на поверхні через сенсорний аналіз. Однак проведення експерименту пов'язане із використанням складного медичного обладнання, а результати можуть бути застосовані лише для аналізу туше тканини. Таким чином, аналіз наукових джерел довів, що відомі методи оцінки ворсистості тканин мають суб'єктивну складову, що знижує точність проведення дослідження і обмежує використання зазначених методик.

Постановка завдання. Основним завданням даної роботи є розробка методу визначення показника ворсистості тканин, який дозволить надати об'єктивну оцінку явища ворсистості.

Результати дослідження. Аналіз вагового методу визначення ворсистості пряжі [12] дозволив висунути гіпотезу про можливість його використання для визначення показників ворсистості тканин за умови внесення необхідних змін у порядок дослідження. Для цього в умовах лабораторії кафедри експертизи, технології і дизайну текстилю Херсонського національного технічного університету проведено експеримент, для реалізації якого у якості дослідних зразків обрано тканини з асортименту ткацького виробництва ТОВ «Vladi» (м. Харків), виготовлені з вовняної та змішаної пряжі. В основі обґрунтування вибору даних зразків лежить їх сировинний склад, що обумовлює виражений характер ворсистості текстильних виробів, виготовлених з вовняних волокон. Зовнішній вигляд дослідних зразків наведено на рис. 1.

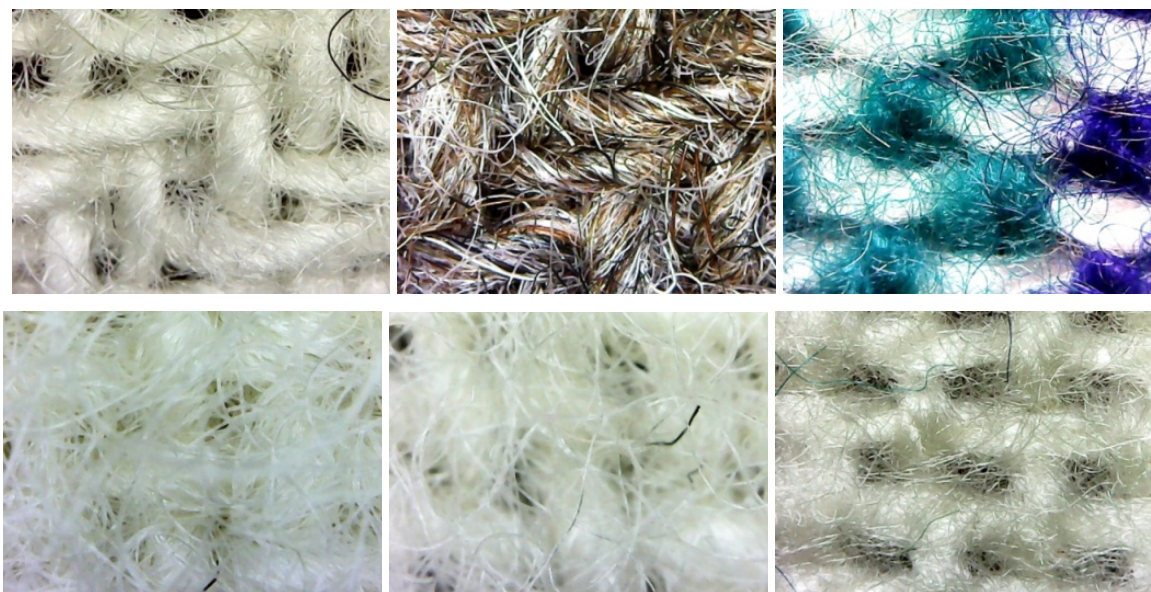


Рис. 1. Мікрофотографії вовняних тканин, обраних для дослідження

Етапи дослідження ворсистості вовняних тканин представлено на рис.2.



Рис.2. Етапи дослідження ворсистості тканин ваговим методом

У залежності від того, з якою метою визначається характер ворсистості тканини (розробка дизайну, оптимізація технологічних параметрів ткацтва, вибір виду опорядження тощо) для дослідження обирається необхідна поверхня тканини (лицьова або виворітна) або дослідження проводяться одночасно для обох поверхонь. Тканина, для якої необхідно дослідити ворсистість, витримується протягом доби у стандартних кліматичних умовах [13]. Для тканин з невеликим рапортом переплетення площа дослідних зразків дорівнює 1 дм². Для тканин складної фактури площа зразків узгоджується з розміром рапорту переплетення. Розмір дослідних зразків обумовлений необхідністю отримання значущих даних результатів зважування видаленого ворсу, так як його частка у масі тканини невелика. Для дослідження підготовлено по 10 дослідних зразків кожної тканини, кількість яких визначена за результатами попереднього експерименту, що забезпечує довірчу ймовірність 95%, прийняту для текстильної промисловості.

Реальні значення діаметра ворсинок можна визначати за будь-якими відомими методами, наприклад, за аналізом збільшеного зображення поверхні тканини або шляхом вимірювання поперекових зрізів волокон [14]. У даній роботі збільшені зображення поверхні тканини отримані за допомогою мікроскопу типу Bresser Erudit ICD 20-40x, відеокамери Sigeta UCMOS 1300 1.3MP, яка передає зображення на персональний комп'ютер, та програмного середовища TourView [15]. На рис.3. наведено робоче вікно програми TourView.

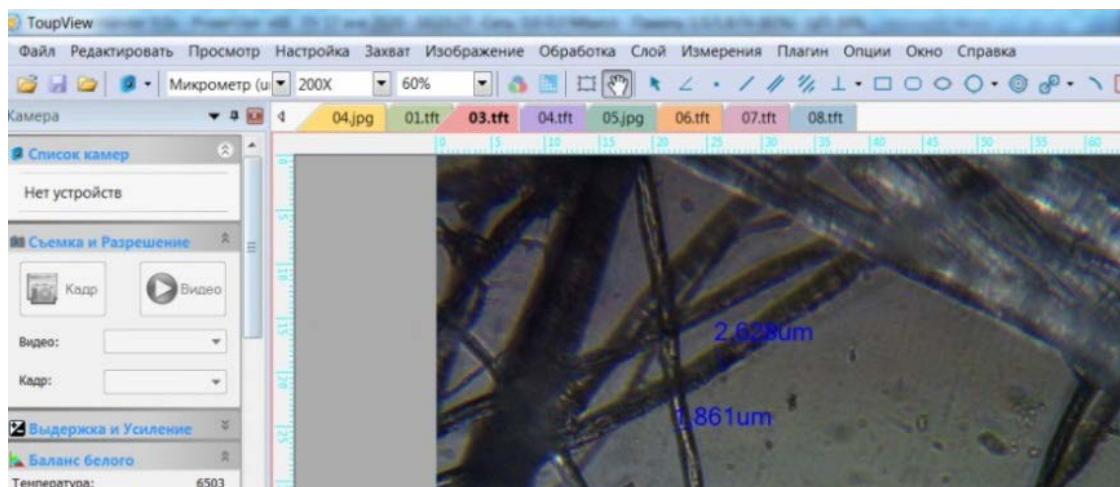


Рис.3. Робоче середовище програми TourView

За отриманими мікрофотографіями визначається фактичний діаметр d_e ворсинок шляхом вимірювання їх поперечних розмірів за допомогою інструментів програми.

Зважування зразків тканин здійснюється з точністю 0,001 г на аналітичних електронних вагах фірми Radwag (Польща) серії AS...R2 [16].

Видалення ворсу з поверхні тканини здійснюється термічним способом з використанням газової горілки за методикою, представленою у [12], що імітує процес опалення вовняних тканин в технологіях опорядження. Тривалість термічної обробки,

відстань між полум'ям та поверхнею тканини, а також температура відповідають зазначеним у [17] параметрам.

Після видалення ворсу на поверхні тканини залишається нагар (рис.4). Його необхідно максимально видалити для забезпечення точності результатів, при цьому не повинна порушуватись структура дослідного зразка. Наприклад, для видалення нагару рекомендується застосовувати спеціальні щітки, струмінь повітря, тример або інше.

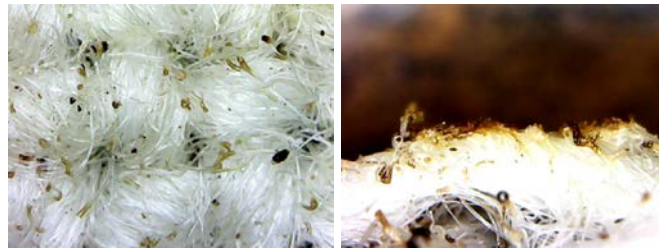


Рис.4. Мікрофотографія поверхні тканини після термічної обробки

Після видалення ворсу зразки повторно зважуються на вагах. Маса видаленого ворсу M_e дослідного зразка визначається, як різниця між масою зразка до обробки M_1 і масою зразка без ворсу M_2 (г):

$$M_e = M_1 - M_2 \quad (1)$$

Використовуючи відому формулу для розрахунку діаметра волокна [18], визначається лінійна густина ворсинок:

$$T = \frac{\gamma \cdot d_b^2}{0,0357^2 \cdot 10^{-3}} \quad (2)$$

де γ – об'ємна густина волокон, мг/мм³ [18]; d_b – діаметр волокна, мм.

Знаючи масу видаленого ворсу та лінійну густину ворсинок можна розрахувати сумарну довжину ворсу:

$$l = \frac{M_e}{T} \quad (3)$$

Сумарну довжину ворсу, яка віднесена до одиниці площі тканини (у даному випадку до 1 дм²), пропонується назвати індексом ворсистості тканини (за аналогією з індексом ворсистості пряжі, який показує сумарну довжину ворсу, що віднесена до одиниці довжини пряжі).

Фізичний зміст показника «індекс ворсистості тканини» міститься у тому, що він дозволяє проводити порівняльний аналіз тканин, які мають різний характер і ступінь ворсистості. Таким чином, даний показник є універсальним, а ваговий метод визначення ворсистості може бути використаний для об'єктивної оцінки ворсистості тканин з різними поверхневими властивостями.

Висновки. На основі аналізу існуючої методики дослідження ворсистості пряжі запропонований ваговий метод визначення показника ворсистості тканини, який ґрунтується на принципі визначення маси видаленого ворсу та подальшого аналітичного розрахунку показників ворсистості тканини.

Вперше запропоновано ввести показник ворсистості тканини – індекс ворсистості, який дозволяє об'єктивно оцінити тканини з різним характером і величиною ворсу.

Запропонований метод об'єктивної оцінки ворсистості вовняних тканин може бути використано для тканин іншого сировинного складу, але при інших умовах проведення експерименту, для чого необхідно провести додаткові дослідження.

Врахування індексу ворсистості тканин в процесі їх проектування сприяє оптимізації режимів технологічної переробки волокнистих матеріалів.

Література

1. Noman Haleem and Xungai Wang. Recent research and developments on yarn hairiness // *Textile Research Journal* – 2015, Vol. 85(2) p.211–224.
2. Schick M. Surface Characteristics of Fibers and Textiles / M. Schick. – New York, 1977. – (Routledge). – (10.1201/978020373781).
3. Srinivasan, V.; Balamurugan, S. Hair Severity: A new yarn hairiness parameter. / Srinivasan, V.; Balamurugan, S. // *Textile Magazine-Madras* – 2007. – №49(1). P. 68.
4. Balci Kilic, Gonca; Okur, Ayşe. Effect of yarn characteristics on surface properties of knitted fabrics / Gonca Balci Kilic & Ayşe Okur // *Textile Research Journal* – 2019. – № 89(12) P.2476-2489.
5. Ozkaya Y. A., Acar M., Jackson M. R. Hair density distribution profile to evaluate yarn hairiness and its application to fabric simulations // *Journal of the Textile Institute*. – 2007. – T. 98. – №. 6. – C. 483-490
6. ISO 10290:2018(en) Textiles – Cotton yarns – Basis for specification [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10290:ed-2:v1:en> [in English]
7. STANDARD B., ISO B. S. Sensory analysis – Methodology – General guidance for establishing a sensory profile. – 2003.
8. Mooneghi, Sara Asghari; Saharkhiz, Siamak; Varkiani, S. Mohammad Hosseini. Surface roughness evaluation of textile fabrics: a literature review. / Mooneghi, S. A. // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* – 2014. – № 9(2). 155892501400900201.
9. Semnani, D., et al. Surface roughness measurement of weft knitted fabrics using image processing / D. Semnani // *Fibres & Textiles in Eastern Europe* – 2011. – №3(86). P.55-59.

References

1. Haleem, N., & Wang, X. (2015). Recent research and developments on yarn hairiness. *Textile Research Journal*, 85(2), 211-224.
2. Schick, M. J. (2017). *Surface characteristics of fibers and textiles: Part II*. Routledge.
3. Srinivasan, V., & Balamurugan, S. (2007). HAIR SEVERITY: A new yarn hairiness parameter. *TEXTILE MAGAZINE-MADRAS*, 49(1), 68.
4. Balci Kilic, G., & Okur, A. (2019). Effect of yarn characteristics on surface properties of knitted fabrics. *Textile Research Journal*, 89(12), 2476-2489.
5. Ozkaya, Y. A., Acar, M., & Jackson, M. R. (2007). Hair density distribution profile to evaluate yarn hairiness and its application to fabric simulations. *Journal of the Textile Institute*, 98(6), 483-490.
6. ISO 10290:2018(en) Textiles – Cotton yarns – Basis for specification Retrieved from: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10290:ed-2:v1:en> [in English]
7. STANDARD, B., & ISO, B. (2003). Sensory analysis – Methodology – General guidance for establishing a sensory profile.
8. Mooneghi, S. A., Saharkhiz, S., & Varkiani, S. M. H. (2014). Surface roughness evaluation of textile fabrics: a literature review. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(2), 155892501400900201.
9. Semnani, D., Hasani, H., Behtaj, S., & Ghorbani, E. (2011). Surface roughness measurement of weft knitted fabrics using image processing. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, (3 (86)), 55-59.
10. Haleem, N., & Wang, X. (2013). A comparative study on yarn hairiness results from manual test and

10. Noman Haleem, Xungai Wang A comparative study on yarn hairiness results from manual test and two commercial hairiness metres // The Journal of The Textile Institute – 2013. – №104:5, P.494-501. 10.1080/00405000.2012.745235.
11. Breugnot C. et al. Mechanical discrimination of hairy fabrics from neurosensorial criteria // Textile research journal. – 2006. – Т. 76. – №. 11. – С. 835-846.
12. Zhigang Xia, Xin Wang, Wenxiang Ye and Weilin Xu. Experimental Investigation on the Effect of Singeing on Cotton Yarn Properties // Textile Research Journal. – 2009. №79(17). p.1610–1615
13. International Organization for Standardization. ISO 139: 2005 Textiles –standard atmospheres for conditioning and testing. – 2005.
14. Матеріалознавство та експертиза текстильних виробів: навч. посіб. для вузів / М.Й.Расторгуюєва, В.В.Євтушенко, О.В.Горізонтова. – Херсон, 2009. – 206 с.
15. Instructions to ToupView. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.touptek.com/product/showproduct.php?lang=en&id=103> (дата звернення 1.12.2019).
16. Redwag balances and scales. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://radwag.com/en/> (дата звернення 1.12.2019).
17. ГОСТ ISO 10047-2013 Материалы текстильные. Метод определения времени горения поверхности тканей. [Чинний 2013]. Київ, 2013. 24 с.
18. Кобляков А. И. и др. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению // М.: Легпромбытиздат. – 1986. – С. 263.
- two commercial hairiness metres. *Journal of The Textile Institute*, 104(5), 494-501.
11. Breugnot, C., Bueno, M. A., Renner, M., Ribot-Ciscar, E., Aimonetti, J. M., & Roll, J. P. (2006). Mechanical discrimination of hairy fabrics from neurosensorial criteria. *Textile research journal*, 76(11), 835-846.
12. Xia, Z., Wang, X., Ye, W., Xu, W., Zhang, J., & Zhao, H. (2009). Experimental investigation on the effect of singeing on cotton yarn properties. *Textile research journal*, 79(17), 1610-1615.
13. International Organization for Standardization. (2005). ISO 139: 2005 textiles–standard atmospheres for conditioning and testing.
14. Rastorguyeva, M. J. (2009). Materialoznavstvo ta ekspertyza tekstylnyx vyrobiv: navch. posib. dlya vuziv. [Materials Science and Textile Expertise: Tutorial. tool. for high school] Rastorguyeva M.J., Yevtushenko V.V., Gorizontova O.V.–Xerson. [in Ukrainian].
15. Instructions to ToupView. Retrieved from: <https://radwag.com/en/>
16. Redwag balances and scales. Web-site. Retrieved from: <https://radwag.com/en/>
17. GOST ISO 10047-2013. Materialyi tekstilnyie. Metod opredeleniya vremeni gorennya poverhnosti tkaney [Textile materials. Method for determining the burning time of a tissue surface] State standard. [in Russian]
18. Koblyakov, A. I., Kukin, G. N., & Solovev, A. N. (1986). Laboratornyi praktikum po textil'nomy materialovedeniyu uchebnik dlya vuzov. [Lab workshop on textile materials science]. М.: Legprombytizdat, 263 [in Russian].

SMYKALO KATERYNA

Master of Technology and Textile Design
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9670-6563>
ResearcherID: E-7755-2017
Kherson National Technical University

ZAKORA OKSANA

Department of Expertise, Technology and Textile
Design,
zoksw@ukr.net
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6760-2370>
Kherson National Technical University

ОЦЕНКА ВОРСИСТОСТИ ТКАНЕЙ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ СМЫКАЛО Е. А., ЗАКОРА О. В.

Херсонский национальный технический университет

Цель. Разработать метод для объективного определения показателя ворсистости тканей.

Методика. В работе использованы аналитический и экспериментальный методы исследования. Аналитический метод позволил обосновать выбор метода исследования ворсистости тканей. В качестве экспериментального метода исследования применен весовой метод определения показателя ворсистости тканей с использованием прикладной компьютерной программы ToupView.

Результаты. Данные научных исследований показали, что оценка ворсистости тканей является необходимым условием для разработки оптимальных технологических режимов производства и прогнозирования поверхностных свойств тканей. Анализ современных методов исследования ворсистости тканей позволил обосновать и выбрать весовой метод, порядок которого включает: получение увеличенного изображения поверхности ткани и определения реального диаметра ворсинок средствами прикладной компьютерной программы; удаления ворсинок с поверхности ткани термическим способом; определение массы удаленного ворса как разницы между начальной массой образцов ткани и массой ткани без ворса; расчет количественного показателя ворсистости ткани. Полученный количественный показатель называется индексом ворсистости ткани и показывает суммарную длину ворса, которая отнесена к единице площади ткани.

Научная новизна. Разработан весовой метод определения показателя ворсистости тканей и впервые предложен количественный показатель – индекс ворсистости ткани.

Практическая значимость. Предложенный метод определения ворсистости тканей не требует специального оборудования и может быть использован в производственных и лабораторных условиях. Объективную оценку ткани по индексу ворсистости можно использовать при проведении сравнительного анализа тканей, имеющих различный характер и степень ворсистости, в процедуре экспертизы тканей и при проектировании тканей с заданными поверхностными свойствами.

Ключевые слова: весовой метод, индекс ворсистости, поверхностные свойства, диаметр волокна.

EVALUATION OF FABRIC HAIRINESS BY WEIGHING METHOD SMYKALO K., ZAKORA O.

Kherson national technical university

Purpose. The aim of the study is to develop a methodology for the objective determination of tissue hairiness indicator.

Methodology. The study used analytical and experimental research methods. The weight method for studying the hairiness of tissues was substantiated by the analytical method. As an experimental research method, the weighing method for determining tissue hair indices using the ToupView computer program was used.

Findings. The research results showed that the assessment of tissue hairiness is a prerequisite for the development of optimal technological modes of production and prediction of the surface properties of tissues. The analysis of modern methods for studying the hairiness of tissues has become the criterion for choosing the weight method, the developed algorithm of which includes: obtaining an enlarged image of the surface of the tissue and determining the real diameter of the villi by means of an applied computer program; thermally removed villi from the surface of the fabric; determination of the mass of the removed pile as the difference between the initial mass of tissue samples and the mass of tissue without pile; calculation of a quantitative indicator of tissue hairiness. The obtained quantitative indicator is named the fabric hairiness index and shows the total pile length, which is related to the unit area of the tissue.

Originality. A weighing method for determining fabric hairiness indicators was developed, and a quantitative indicator, the tissue hairiness index, was first proposed.

Practical value. The proposed method for determining the hairiness of tissues does not require special equipment and can be used in production and laboratory conditions. An objective assessment of tissue by the hairiness index can be used in a comparative analysis of tissues of various nature and degree of hairiness, in the examination of tissues and in the design of fabrics with specified surface properties.

Key words: weight method, hairiness index, surface properties, fiber diameter.

УДК 677.075

ІВАНОВ І. О., СУПРУН Н. П., ВАЩЕНКО Ю. О.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІГІЄНИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ НАТІЛЬНОЇ ЛІКАРНЯНОЇ БІЛИЗНИ

Мета. Дослідження впливу особливостей сировинного складу і структури традиційних та інноваційних текстильних матеріалів білизняного призначення на їх гігієнічні властивості.

Методика. Теоретичні та експериментальні дослідження базуються на основних положеннях текстильного матеріалознавства. При проведенні експериментальних досліджень використані сучасні стандартизовані методи визначення гігієнічних властивостей текстильних матеріалів, а також методики, спеціально розроблені з урахуванням особливостей умов експлуатації натільної лікарняної білизни.

Результати. Визначено особливості умов експлуатації та основні функції натільного лікарняного одягу. Проведено порівняльний аналіз гігієнічних властивостей традиційних та сучасних тканин для натільної лікарняної білизни. З використанням стандартизованих методів і розроблених методик, адаптованих до особливостей умов використання виробів, експериментально визначено показники, які характеризують процеси водопоглинання матеріалів. На базі отриманих значень показників якості проведена комплексна оцінка здатності матеріалів до трансферу вологи та повітря з розрахунком середньоарифметичного комплексного показника якості. Це дозволило визначити матеріал, оптимальний за властивостями, що забезпечує термофізіологічний комфорт при експлуатації лікарняної натільної білизни.

Наукова новизна. З використанням розроблених методик, що враховують специфіку умов експлуатації, проведено порівняльний аналіз гігієнічних властивостей традиційних та інноваційних матеріалів для натільної лікарняної білизни.

Практична значимість. Запропонований новий асортимент текстильних матеріалів для натільної лікарняної білизни з урахуванням особливостей вимог та експлуатаційної ситуації споживання.

Ключові слова: натільна лікарняна білизна, гігієнічні властивості, вологопоглинання, транспорт вологи.

Вступ. В стаціонарних лікувальних закладах для забезпечення санітарно-гігієнічного і протиепідемічного режимів та попередження розповсюдження внутрішньолікарняних інфекцій передбачено обов'язкове використання лікарняної білизни [1,2]. Натільна лікарняна білизна, до якої відносяться сорочки, піжами та халати, представляє собою текстильні вироби багаторазового застосування, призначені для забезпечення комфортного та гігієнічного перебування пацієнта під час лікування. Обмеженість існуючого вітчизняного асортименту даного виду одягу знижує рівень надання медичної допомоги і реабілітації та істотно впливає на можливість використання високих медичних технологій при лікуванні, що зумовлює актуальність інноваційних розробок в цій галузі. Проблемами збереження здоров'я людини все частіше опікуються не тільки лікарі, але і спеціалісти в області конструювання одягу. Створенням комфортного і естетичного лікарняного одягу, який відносять до адаптивного, з функціонально-конструктивними елементами, що полегшують проведення медичних процедур у хворих, останнім часом активно займаються як науковці, так і великі фірми-виробники [3-15]. Адаптивний одяг визначається як спеціально розроблений одяг для людей з обмеженою рухливістю (тимчасовою або постійною), для

літніх людей, інвалідів, лежачих хворих та пацієнтів після операції, які можуть зазнавати труднощів з переодяганням [12]. Його використання полегшує для медичного персоналу та осіб, які доглядають за хворими, процеси одягання, роздягання і переодягання лежачих пацієнтів, забезпечує легкий доступ до різних частин тіла, що дозволяє здійснювати медичні або гігієнічні процедури максимально зручно і швидко, не роздягаючи пацієнта повністю. У порівнянні із звичайним побутовим, адаптивний одяг має задовольняти ряду специфічних вимог, які визначаються особливостями протікання конкретного захворювання та методами його лікування. В залежності від характеру недуги розробляються різні стилі та встановлюються конструктивні особливості адаптивного одягу (Рис.1).



Рис.1. Приклади конструктивних рішень лікарняного одягу

Конфекціювання матеріалів для адаптивного одягу – складний комплексний процес, який об'єднує в собі рішення медичних, гігієнічних, технічних і соціальних задач. У хворих пацієнтів, які більшу частину часу проводять у ліжку, шкіра стає більш чутливою до температури навколишнього повітря, при лежанні вона потерпає від здавлювання тканин тіла (м'язи, кістки і ін.), піддається значному впливу від тертя з білизною, дії поту, сечі та інших несприятливих факторів, у результаті чого можуть з'явитися попірлості, пролежні та ін. Послаблення циркуляції крові та більш низьке виробництво тепла тілом призводить до потреби у додатковій теплоізоляції. Тому лежачі хворі часто мерзнуть, погано переносять провітрювання в кімнаті, процедури зміни натільної і постільної білизни. Аналіз умов експлуатації натільного лікарняного одягу в клініках дозволив визначити його такі основні функції:

- забезпечення комфортного мікроклімату підодягового простору;
- захист від несприятливих умов середовища лікарні (зміна мікроклімату, біологічних факторів, шкідливих хімічних речовин і т.п.);
- захист від механічних пошкоджень (травми, подразнення, пролежні);
- забезпечення зручності при проведенні різних медичних процедур;
- забезпечення психологічного комфорту хворого.

Матеріали натільного лікарняного одягу, перш за все, повинні забезпечувати нормальне функціонування організму - вільно поглинати та відводити рідку та пароподібну вологу з поверхні тіла, захищати організм від охолодження, перегрівання та забруднення, очищати шкіру від поту та жиру. Крім того, вони мають бути стійкими до багаторазового прання, витирання, механічних деформацій, бути легкими, м'якими на дотик, не містити токсичних і алергічних речовин. Важливим фактором є ціна виробу, що визначає доступність адаптивного одягу для широкого кола споживачів.

Постановка завдання. Лікарняна білизна довгі роки традиційно виготовлялася з бавовняних, лляних, а пізніше - із змісових тканин. Відмінністю цих матеріалів є хороші

гігієнічні властивості – висока гігроскопічність, капілярність, водовбиральна здатність. Вони досить міцні, витримують велике число циклів стерилізації. До недоліків можна віднести їх здатність до утворення великої кількості пилу в результаті тертя, який є джерелом забруднення та викликає алергічні реакції у хворих, а також рихлість структури, яка не обмежує обмін продуктів життєдіяльності людини між хворим та навколишнім середовищем. Поява на вітчизняному ринку текстилю з інноваційних видів волокон може значно розширити асортимент тканин для виготовлення лікарняної білизни. Особливу увагу привертають тканини, виготовлені з бамбука, волокон Тенсел, зважаючи на низку набутих властивостей, які позиціонуються виробниками цих матеріалів. Дослідження показали, що матеріали з бамбука порівняно з традиційними бавовняними мають ряд переваг, а саме [16,17] підвищену, завдяки пористій структурі волокон, гігроскопічність, антимікробні властивості, зумовлені наявністю природного компоненту “bamboo kun”, що запобігає розмноженню патогенних мікроорганізмів, високу м’якість, драпірувальність та інші цінні споживчі якості. До перспективних інноваційних матеріалів, які можуть використовуватися для білизняних виробів, можна також віднести тканини з волокна Тенсел (Tencel®), яке виготовляють з деревини евкаліпта. Ці матеріали характеризуються високою гігроскопічністю, міцністю, м’якістю, приємністю на дотик, бактеріостатичністю [18].

Метою дослідження є вивчення впливу особливостей сировинного складу і структури традиційних та інноваційних тканин білизняного призначення на їх гігієнічні властивості.

Результати досліджень. Об’єктом дослідження є тканини для натільної лікарняної білизни, які розрізняються за сировинним складом і структурними характеристиками (Табл.1).

Таблиця 1

Структурні характеристики тканин, обраних для досліджень

№ зразка	Вміст складників сировинного складу, [%]	USB – зображення тканин	Поверхнева густина, Ms ,г/м	Товщина, мм	Число ниток на 100 мм P_o/P_y	Лінійна густина ниток, T_f , [текс], по основі /по утку	Поверхня заповнення, E_s [%]	Поверхня пористість, R_s [%]
1	бамбук - 100		114	0,21	350/320	16,2/17,2	74	26
2	Тенсел - 100		154	0,23	470/290	20/19,3	89	11
3	льон - 100		148	0,41	210/220	42,4/30	76	24
4	бавовна -100		110	0,31	260/220	20/26,3	75	25
5	бавовна -50, ВПЕ -50		80	0,29	280/360	15,3/20	77	23

Поверхнева густина, число ниток по основі та утку 100 мм визначено за ГОСТ 3811–72, товщину полотен встановлено при тиску 200 Па згідно ДСТУ ISO 5084:2004. За методиками ГОСТ 3816–81 (ISO 811-81) визначено показники вологостійкості, W [%] та капілярності. Важливою характеристикою гігієнічних властивостей текстильних матеріалів є їх повітропроникність. Цей показник в значній мірі визначає параметри підодягового мікроклімату (температуру, вологість, концентрацію вуглекислого газу), від яких залежать процеси теплообміну людини та її самопочуття. Значення коефіцієнта повітропроникності досліджуваних зразків тканин корелюють з величинами поверхневого заповнення і, відповідно, наскрізної пористості. Найбільшу величину B_h має зразок 1 бамбукової тканини ($R_s = 26$ %), найменшу – зразок 2 тканини із волокна Тенсел з високою щільністю ткацтва ($R_s = 11$ %).

Ключовим чинником забезпечення термofізіологічного комфорту при використанні натільної ліжкарняної білизни є трансфер вологи тканиною, з якої вона виготовлена. Процеси поглинання, передачі та десорбції вологи зумовлені особливостями сировинного складу та будови текстильного матеріалу. Оцінка вологопровідності є вельми актуальним завданням у розробці моделі вологопереносу, прогнозуванні властивостей і виборі матеріалів для одягу, що надасть можливість забезпечити необхідні показники комфортності виробу за рахунок регулювання сировинного складу і структурних характеристик. Здатність текстильного матеріалу вбирати воду при безпосередньому контакті з рідким середовищем характеризується показниками капілярності і водопоглинання. Капілярність, яка визначається за стандартизованою методикою і оцінюється висотою h підйому рідини за одну годину в пробі, зануреній одним кінцем в рідину, характеризує процеси поглинання вологи повздовжніми капілярами матеріалу. Отримані значення (Рис.2) свідчать про те, що найбільше значення капілярності має бавовняна тканина (зразок 4), найнижчі – і по основі, і по утку – змісова (зразок 5); в усіх досліджуваних зразків цей показник по основі вище, ніж по утку. Найшвидше піднімається рідина, особливо в перші 20 хвилин (Рис.2), в бавовняній тканині та тканині із волокон Тенсел (по основі), дуже повільно проходить цей процес у змісовій тканині (зразок 5).

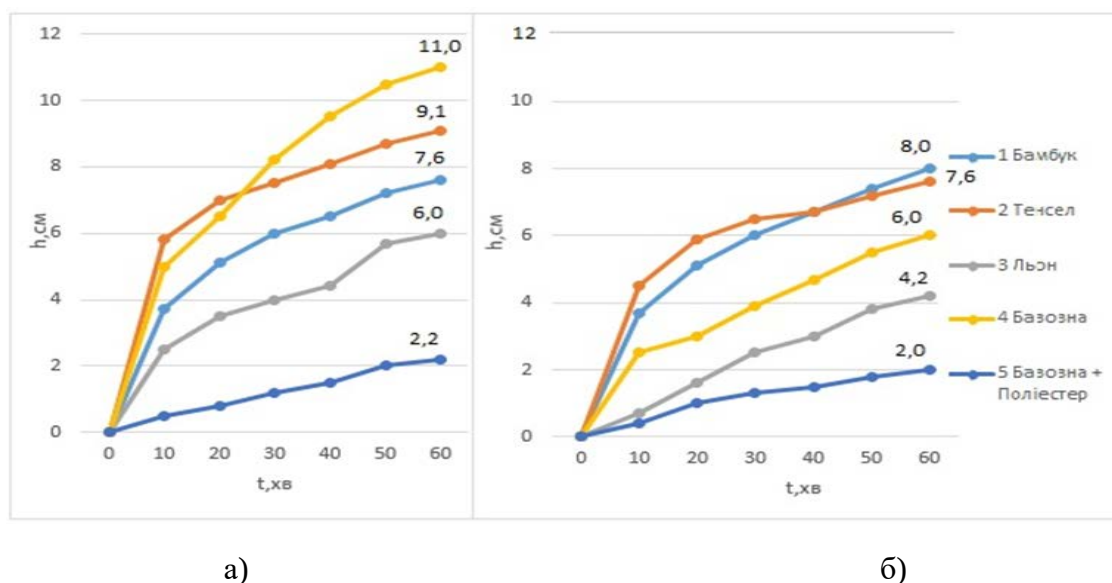


Рис. 2. Графіки капілярності досліджуваних тканин: а) по основі, б) по утку

В умовах потовиділення швидко вбирання вологи є найефективнішим процесом збереження відчуття комфорту. При використанні в одязі матеріалів з високими вологовбиральними властивостями піт з поверхні шкіри швидко розповсюджується по всій структурі тканини, що забезпечує відчуття сухості. Показники вологоємності, визначені за стандартизованою методикою, для досліджуваних матеріалів доволі значно розрізняються (Табл.2) - здатність бамбукової тканини (зразок 1) утримувати в своїй структурі воду вдвічі й більше перевищує цей показник порівняно з іншими зразками. Таку особливість зумовлює унікальна структура бамбукових волокон, які мають рихлу структуру з наявністю значного об'єму пор [16].

Таблиця 2

Гігієнічні властивості досліджуваних тканин

Номер зразка	Вміст складників сировинного складу, [%]	Коефіцієнт повітропроникності, B_h [дм ³ /м ² с]	Вологоємність, W, [%]	Вологоємність при горизонт. зволоженні, W_T [%]	Площа розтікання краплі, S, мм ²
1	бамбук - 100	629	200	169	940
2	Тенсел -100	300	87	88	1760
3	льон - 100	492	113	109	80
4	бавовна -100	567	104	105	1260
5	бавовна -50, ВПЕ -50	321	80	68	314

При взаємодії з вологою зразка 1 волокна сорбують значну кількість води, відчутно збільшуються в поперечних розмірах, чому сприяє наявність досить великого об'єму наскрізних міжниткових пор. Слід зазначити, що вологоємність бамбукової тканини з набагато щільнішою структурою, яка виготовлена не полотняним, а сатиновим переплетенням, є значно меншою і складає 68% [19]. Найменшу вологоємність має змісова тканина (зразок 5). Для усіх зразків інтенсивний процес водопоглинання проходить, в основному, на перших хвилинах. Надалі рідина накопичується більш повільно і через півгодини майже для усіх зразків виходить на рівень максимального насичення, який практично вже не змінюється (Рис.3, а).

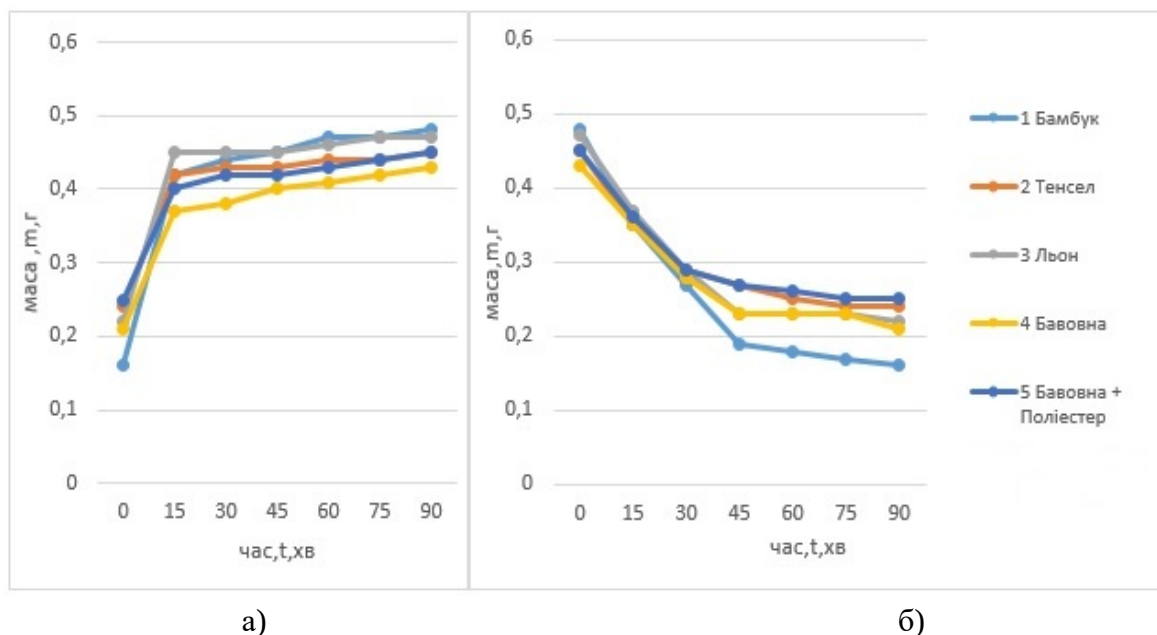


Рис. 3. Зміна маси зразків при визначенні вологості (а), висушуванні (б)

Для забезпечення комфортності використання білизняних виробів, крім здатності матеріалів сорбувати рідку вологу, вагомим показником їх якості є інтенсивність процесу вологовіддачі, яка визначається швидкістю висихання – чим вона вище, тим менше потрібно хворій людині витрачати енергії на нагрівання і випаровування вологи. Час висихання τ_v [хв] для характеристики вологовіддачі визначено за кривими кінетики висихання проб матеріалів після дослідження вологопоглинання. Надлишок води з поверхні проби видаляли шляхом віджимання валиком проби, яку розміщували між трьома шарами фільтрувального паперу з обох боків. Потім проби висушували до досягнення постійної маси за кімнатної температури, причому через кожні 10 хвилин проводилось їх зважування за допомогою аналітичних терез. Криві кінетики висушування (Рис.3, б) свідчать про те, що найшвидше (за півгодини) висихає змісова тканина, для усіх інших процес висихання складає приблизно 45 хвилин.

Матеріали лікарняної натільної білизни лежачих хворих зволожуються, переважно, при горизонтальному контакті з джерелом зволоження (спітнілою шкірою), знаходячись під тиском тіла. З метою визначення показників водовбиральності в умовах, які імітують цей процес, нами проведено наступні дослід. На підложку з мікрофібри, рівномірно зволоженої до повного насичення структури, розташовану в чашці Петрі, розміщувався зразок досліджуваної тканини, розміри якого відповідали діаметру ємності. Зверху через тонкий шар скляної прокладки, накладався вантаж (Рис.4, а). Величина вантажу розраховувалась, виходячи із даних, отриманих [20] при вимірюванні значення тиску, з яким тіло лежачої людини діє на предмети постільної білизни. Це значення складало 5000 Па. Кількість води, що поглинається пробєю матеріалу, фіксувалася у часі за допомогою аналітичних терез через кожні 5 хвилин. Різниця мас сухого та зволоженого матеріалу для кожного кроку вимірювань дозволила робити висновок щодо динамічної характеристики вологопоглинання досліджуваного матеріалу. Відмінності вимірювань ніде не перевищували ± 3 одиниці у другій значущій цифрі після коми, що визначає рівень точності отриманих даних.

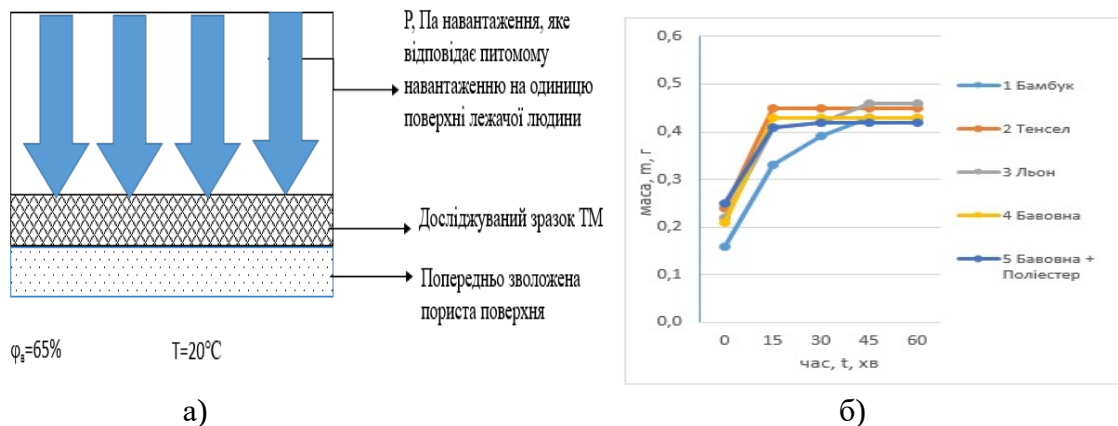


Рис. 4. Схема проведення дослідження (а) та отримані експериментальні криві кінетики вологопоглинання (б)

Отримані в даних умовах досліду криві кінетики вологопоглинання (Рис.4,б) свідчать про те, що швидкість досягнення максимального вологонасичення у досліджуваних зразках тканин, порівняно із визначенням при зануренні їх у воду, збільшилась і складає до півгодини. Значення W при даному способі зволоження для усіх зразків, крім зразка 1, практично співпадають з тими, що визначені за стандартизованою методикою (Табл.2). Тільки для бамбукової тканини вологоємність зменшилась в 1,2 рази. Вочевидь, це може бути пов'язане з тим, що під дією тиску об'єм пор в рихлих волокнах бамбуку значно зменшується.

У якості додаткового показника для оцінки здатності матеріалів до вологопоглинання при горизонтальному контакті з джерелом зволоження часто використовують показник «площа розтікання краплі». Для тканин різного сировинного складу здатність до розподілу рідини порами, розташованими в горизонтальному положенні та під кутом відносно джерела зволоження, суттєво розрізняється (Табл.2.) Найбільшу площу розтікання краплі має зразок 2, достатньо велике значення S демонструє зразок 4 з бавовняної тканини і зовсім незначний ареал створюється після розповсюдження краплі в структурі льняної тканини.

З використанням отриманих значень показників якості, за загальноприйнятою методикою [21], проведено комплексну оцінку здатності матеріалів до трансферу вологи та повітря, з розрахунком середньоарифметичного комплексного показника K_i . За базові значення для показників якості приймалися найкращі серед тих, що отримані для досліджуваних матеріалів. Згідно проведених розрахунків, найвище значення K_i має бамбукова тканина (зразок 1), друге місце займає бавовняна тканина (зразок 4), найнижчий комплексний показник якості у тканини з волокон Тенсел (зразок 2).

Висновки. Проведений аналіз засвідчив, що доповнення показників, отриманих стандартизованими методами, які характеризують взаємодію матеріалів з рідкою вологою, методиками, адаптованими до особливостей умов використання виробів, більш повно характеризує гігієнічні властивості тканин для лікарняної натільної білизни з урахуванням особливостей умов експлуатації. Це дозволило визначити матеріал, оптимальний за властивостями, що забезпечує термофізіологічний комфорт при використанні лікарняної натільної білизни.

Література

1. Про затвердження Інструкції зі збору, сортування, транспортування, зберігання, дезінфекції та прання білизни у закладах охорони здоров'я. [Електронний ресурс] : Наказ МОЗ України №293 від 30.04.2014 Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0556-14>
2. Mitchell A, Spencer M., Edmiston C. Role of healthcare apparel and other healthcare textiles in the transmission of pathogens: a review of the literature. *J Hosp. Infect.* 2015. V.90. Issue 4. P. 285 – 292.
3. Супрун Н.П., Власенко В.І., Арабулі С.І. Текстиль та багатофункціональні текстильні композиційні матеріали у виробках для інвалідів та важко хворих. Київ. КНУТД. 2011. 360 с.
4. Супрун Н.П. Основні аспекти розробки сучасного шпитального одягу. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну.* 2017. № 4 (112). С. 124 – 129.
5. Ілінська Д. О., Захарова Е. А., Рой Є. В. Проектні розробки одягу для урологічних хворих. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки.* 2014. № 3. С. 258 – 261.
6. Харлова О.Н., Соколовская И.Ю., Горбунова О.В. Методика оценки эргономичности больничной одежды. *Известия ВУЗов. Технология легкой пром.* 2006. №3. С. 94 – 96.
7. Мокеева Н.С., Глушкова Т.В., Харлова О.Н., Дударева С.В. Концепция разработки одежды для людей с различными заболеваниями *Швейная промышленность.* 2003. № 2. С.30 – 31.
8. Мокеева Н.С. Глушкова Т.В., Харлова, Дударева С.В., Сазонова О.В. Разработка одежды для людей, больных диабетом. *Швейная промышленность.* 2003. № 2. С. 32 – 33.
9. Захватова Е.В. Тихонова Т.П. Определение зон, влияющих на оздоровление человека, в лечебно-профилактических изделиях. *Швейная промышленность.* 2007. № 6. С. 56 – 57.
10. Bergbom I., Pettersson M., Mattsson E. Patient clothing – Practical solution or means of imposing anonymity. *Journal of Hospital & Medical Management.* 2017. V.3. Issue 3. P.1 – 6.
11. Iltanen S., Topo P. Object elicitation in

References

1. Nakaz MOZ Ukrayiny vid 30.04.2014 №293 Pro zatverdzhennya Instruktsiyi zi zboru, sortuvannya, transportuvannya, zberihannya, dezinfektsiyi ta prannya bilyzny u zakladakh okhorony zdorov'ya. [Order of the Ministry of Health of Ukraine dated 30.04.2014 No. 293 On approval of the Instruction on collection, sorting, transportation, storage, disinfection and laundry in health care establishments]. Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0556-14> [in Ukrainian].
2. Mitchell A, Spencer M., Edmiston C. (2015). Role of healthcare apparel and other healthcare textiles in the transmission of pathogens: a review of the literature. *J Hosp. Infect.* V.90. Issue 4. P. 285 – 292. [in English].
3. Suprun N.P., Vlasenko V.I., Arabuli S.I. (2011). Tekstyl' ta bahatofunktsional'ni tekstyl'ni kompozytsiyni materialy u vyrobakh dlya invalidiv ta vazhko khvorykh [Textiles and textile multifunctional composite materials in products for the disabled and seriously ill]. Kyiv. KNUITD. 360 p. [in Ukrainian].
4. Suprun N.P. (2017). Osnovni aspekty rozrobky suchasnoho shpytal'noho odyahu [The main aspects of the development of modern hospital clothing] *Visnyk Kyivskoho natsional'noho universytetu tekhnolohiy ta dyzaynu.* № 4 (112). - С. 124 – 129. [in Ukrainian].
5. Ilins'ka D. O., Zakharova E. A., Roy YE. V. (2014). Proektni rozrobky odyahu dlya urolohichnykh khvorykh [Design development of clothing for urological patients] *Visnyk Khmel'nyts'koho natsional'noho universytetu. Tekhnichni nauky.* № 3. S. 258 – 261. [in Ukrainian].
6. Kharlova O.N., Sokolovskaya I.YU., Gorbunova O.V. (2006). Metodika otsenki ergonomichnosti bol'nichnoy odezhdy [Methodology for evaluating the ergonomics of hospital clothing] *Izvestiya VUZov. Tekhnologiya legkoy prom.* №3. p. 94 – 96. [in Russian].
7. Mokeyeva N.S., Glushkova T.V., Kharlova O.N., Dudareva C.B. (2003). Kontseptsiya razrabotki odezhdy dlya lyudey s razlichnymi zabolevaniyami [The concept of developing clothes for people with various diseases] *Shveytnaya promyshlennost.* № 2. S.30 – 31. [in Russian].
8. Mokeyeva N.S. Glushkova T.V., Kharlova, Dudareva S.V., Sazonova O.V. (2003). Razrabotka odezhdy dlya lyudey, bol'nykh diabetom. [Development of clothing for people with diabetom] *Shveytnaya promyshlennost.* № 2. p. 32 – 33. [in Russian].
9. Zakhvatova Ye.V. Tikhonova T.P. (2007) Opredeleniye zon, vliyayushchikh na ozdorovleniye cheloveka, v lechbeno-profilakticheskikh izdeliyakh [Determination of areas affecting human health improvement in health-care products] *Shveytnaya promyshlennost.* № 6. p. 56 – 57. [in Russian].
10. Bergbom I., Pettersson M., Mattsson E. Patient clothing – Practical solution or means of imposing

interviews about clothing design, ageing and dementia. *J. of Design Research*. 2015. V.13. N2. P. 167-185.

12. Edvardsson D. Balancing between being a person and being a patient – A qualitative study of wearing patient clothing. *International Journal of Nursing Studies*. 2009. V. 46, Issue 1. P.4-11.

13. Topo P, Iltanen-Tähkävuori S. Scripting patienthood with patient clothing. *Soc Sci Med* . 2010. V.70. Issue 11. P.1682 – 1689.

14. Режим доступу: <https://alzstore.ru/adaptive/body/>

15. Режим доступу: <https://www.silverts.com/adaptive-clothes/>

16. Waite M. Sustainable Textiles: the Role of Bamboo and a Comparison of Bamboo Textile properties (Part II). *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*. 2010. V.6. №3 .P.1 – 22.

17. Nayak L., Mishra S.P. Prospect of bamboo as a renewable textile fiber, historical overview, labeling, controversies and regulation. *Fash. Text*. 2016. № 2. P.17-23.

18. Firgo H., Schuster K., Suchomel F., Männer J., Burrow T., Abu-Rous M. The functional properties of TENCEL® - a current update. *Lenzinger Berichte*. 2006. V. 85. P. 22 – 30

19. Арабулі С.І., Супрун Н.П., Очеретна Л., Арабулі А.Т., Кучеренко В.І. Порівняльний аналіз фізичних властивостей матеріалів для лікарняної постільної білизни. *Вісник КНУТД*. 2019. №2 (132). С. 99 – 107.

20. Ковтун С.І. Розробка та дослідження текстильних композиційних матеріалів для виробів медичного призначення. Автореферат дис. на здобуття наук.ступ.канд.тех.наук . Київ. 2007. С.26.

21. Додонкин Ю.В. Кирюхин С.М. Ассортимент, свойства и оценка качества тканей: М.: Легкая индустрия, 1979. 192 с.

anonymity. *Journal of Hospital & Medical Management*. 2017. V.3. Issue 3. P.1 – 6. [in English].

11. Iltanen S., Topo P. Object elicitation in interviews about clothing design, ageing and dementia. *J. of Design Research*. 2015. V.13. N2. P. 167-185. [in English].

12. Edvardsson D. Balancing between being a person and being a patient – A qualitative study of wearing patient clothing. *International Journal of Nursing Studies*. 2009. V. 46, Issue 1. P.4-11. [in English].

13. Topo P, Iltanen-Tähkävuori S. Scripting patienthood with patient clothing. *Soc. Sci. Med* . 2010. V.70. Issue 11. P.1682 – 1689. [in English].

14. Retrieved from: <https://alzstore.ru/adaptive/body/>

15. Retrieved from: <https://www.silverts.com/adaptive-clothes/>

16. Waite M. Sustainable Textiles: the Role of Bamboo and a Comparison of Bamboo Textile properties (Part II). *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*. 2010. V.6. №3 .P.1 – 22. [in English].

17. Nayak L., Mishra S.P. Prospect of bamboo as a renewable textile fiber, historical overview, labeling, controversies and regulation. *Fash. Text*. 2016. № 2. P.17-23. [in English].

18. Firgo H., Schuster K., Suchomel F., Männer J., Burrow T., Abu-Rous M. The functional properties of TENCEL® - a current update. *Lenzinger Berichte*. 2006. V. 85. P. 22 – 30 [in English].

19. Arabuli S.I., Suprun N.P., Ocheretna L., Arabuli A.T., Kucherenko V.I. Porivnyal'nyy analiz fizychnykh vlastyvostey materialiv dlya likarnyanoyi postil'noyi bilyzny [Comparative analysis of the physical properties of materials for hospital bedding] *Visnyk KNUVD*. 2019. №2 (132). S. 99 – 107. [in Ukrainian].

20. Kovtun S.I. Rozrobka ta doslidzhennya tekstyl'nykh kompozytsiynykh materialiv dlya vyrobiv medychnoho pryznachennya [Development and research of textile composite materials for medical products] *Avtoreferat dys. kand.tekh.nauk*. Kyiv. 2007. p. 26. [in Ukrainian].

21. Dodonkin YU.V. Kiryukhin S.M. (1979) *Assortiment, svoystva i otsenka kachestva tkaney* [Assortment, properties and quality assessment of fabrics] M.: Legkaya industriya [in Russian].

IVANOV I.

Kyiv National University of Technologies & Design

VASHCHENKO YULIA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9556-8210>

Kyiv National University of Technologies & Design

SUPRUN NATALIYA

suprun.knutd@ukr.net

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3937-8399>

Researcher ID: 6701785670

Kyiv National University of Technologies & Design

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТЕЛЬНОГО БОЛЬНИЧНОГО БЕЛЬЯ

ИВАНОВ И. А., СУПРУН Н. П., ВАЩЕНКО Ю. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование влияния особенностей сырьевого состава и структуры традиционных и инновационных текстильных материалов бельевого назначения на их гигиенические свойства.

Методика. Теоретические и экспериментальные исследования базируются на основных положениях текстильного материаловедения. При проведении экспериментальных исследований использованы современные стандартизированные методы определения гигиенических свойств текстильных материалов, а также методики, специально разработанные с учетом особенностей условий эксплуатации нательного больничного белья.

Результаты. Определены особенности условий эксплуатации и основные функции нательного больничного одежды. Проведен сравнительный анализ гигиенических свойств традиционных и современных тканей для нательного больничного белья. С использованием стандартизированных методов и разработанных методик, адаптированных к особенностям условий использования изделий, экспериментально определены показатели, характеризующие процессы водопоглощения материалов. На базе полученных значений показателей качества проведена комплексная оценка способности материалов к трансферу влаги и воздуха с расчетом среднеарифметического комплексного показателя качества. Это позволило определить материал, оптимальный по свойствам, обеспечивает термофизиологический комфорт при эксплуатации больничной нательной одежды.

Научная новизна. С использованием разработанных методик, учитывающих специфику условий эксплуатации, проведен сравнительный анализ гигиенических свойств традиционных и инновационных материалов для нательного больничного белья.

Практическая значимость. Предложен новый ассортимент текстильных материалов для нательного больничного белья с учетом требований и особенностей эксплуатационной ситуации потребления.

Ключевые слова: нательное больничное белье, гигиенические свойства, влагопоглощение, транспорт влаги.

INVESTIGATION OF HYGIENIC PROPERTIES OF MATERIALS FOR HOSPITAL UNDERWEAR

IVANOV I. O., SUPRUN N. P., VASHCHENKO Yu. O.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Investigation of the influence of the peculiarities of raw material composition and structure of traditional and innovative linen textile materials on their hygienic properties.

Methodology. Theoretical and experimental investigations are based on the main positions of textile materials science. In experimental studies, modern standardized methods for determining the hygienic properties of textile materials were used, as well as techniques specially developed taking into account the peculiarities of the operating conditions of underwear.

Results. The peculiarities of the operating conditions and the basic functions of hospital underwear were determined. The comparative analysis of hygienic properties of traditional and modern fabrics for underwear was carried out. Using the standardized and the developed methods, adapted to the peculiarities of the conditions of use of the products, the indicators characterizing the processes of water absorption of the materials were experimentally determined. On the basis of the obtained values of quality indicators, a comprehensive assessment of the ability of materials to transfer moisture and air, with the calculation of the arithmetic complex quality index was done. This allowed to determine the material that is optimal in properties, which provides thermophysiological comfort when operating hospital underwear.

Scientific novelty. Using the developed methods, which take into account the specifics of the operating conditions, a comparative analysis of the hygienic properties of traditional and innovative materials for underwear was carried out.

Practical importance. A new range of textile materials for underwear has been proposed, taking into account the peculiarities of the operational situation of consumption.

Keywords: hospital linen, hygienic properties, moisture absorption, moisture transfer.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.5>

УДК 678.011:53

БУДЬКО О. В.¹, БУТЕНКО О. О.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹,
КОРОТАШ І. В.², ТВЕРДОХЛІБ В. С.¹, БАРСУКОВ В. З.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ПРИРОДНИХ ГРАФІТІВ НА ЕКРАНУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета. Оптимізація складу композиційного матеріалу на основі графіту для підвищення ефективності захистного покриття від впливу електромагнітного випромінювання (ЕМВ).

Методика. Дослідження морфології зразків проводились методами оптичної та електронної мікроскопії. Поверхнева електропровідність визначена чотирьохзондовим методом вимірювання. Ефективність захисту від ЕМВ досліджена за рівнем затухання електромагнітної енергії за зразком в порівнянні з рівнем потужності відбитої електромагнітної хвилі перед зразком.

Результати. Встановлена залежність поверхневої електропровідності та ефективності екранування від гранулометричного складу графіта в композитному матеріалі, його щільності та товщини. Експериментально доведено, що вуглець-графітові покриття з малою щільністю, що містять магнетит, є досить ефективними радіопоглинаючими матеріалами. Щільність покриття залежить від механічної його обробки, а також від полідисперсності графітового матеріалу. Ефективність екранування може бути збільшена за рахунок комбінування шарів покриття різної щільності.

Наукова новизна. В роботі пропонується нова концепція приготування захисних покриттів від ЕМВ, а саме попередній селективний відбір графітового матеріалу з необхідною полідисперсністю та структурою частинок. Особливу увагу приділено отриманню нових композитних вуглець-графітових матеріалів для виготовлення екранів і поглиначів електромагнітного випромінювання. Вперше проведено аналіз радіопоглинаючих властивостей вуглець-графітових покриттів від гранулометричного та хімічного складу графіту.

Практична значимість. Багатофункціональні покриття, які призначені для захисту від електромагнітного випромінювання, можуть мати широкий діапазон застосувань: в військовій та медичній практиці, захисному спеціалізованому одязі, для екранування обладнання, приміщень тощо.

Ключові слова: радіоекрануючі композиційні матеріали, захисні покриття, електромагнітне випромінювання.

Вступ. Кожного року в світі зростає кількість електронного обладнання і як наслідок відбувається різке збільшення рівня ЕМВ в навколишньому середовищі. ЕМВ негативно впливає на здоров'я людини, загрожує інформаційній безпеці, створює проблеми сумісній роботі електронної апаратури. Захист від ЕМВ здійснюють як правило за допомогою спеціальних екранів, принцип роботи яких полягає у відбитті та/або поглинанні енергії падаючих на них електромагнітних хвиль (ЕМХ) [1]. ЕМХ при використанні металевих екранів взаємодіють з електронами поверхневого шару і в значній мірі відбиваються. Товщина цього шару («скін-шару») залежить від електропровідності металу і складає звичайно 0,8-2,0 мкм. Природні графіти також мають високу електропровідність, але на відміну від металів, вони легкі, практично не окислюються при тривалій експлуатації, відносно недорогі, ними технологічно зручніше захищати вироби зі складною формою поверхні. Головна ж перевага полягає в тому, що крім відбиття ЕМХ, вуглецеві матеріали здатні принаймні частково поглинати їх електромагнітну енергію [2-6].

Графіт відноситься до дисперсних матеріалів, тому при виготовленні з них екранів та покриттів додатково використовують полімерне зв'язуюче. В композитних полімер-

графітових матеріалах потрібно враховувати асиметричну провідність графіту. Електропровідність вздовж графенових шарів більш ніж в 200 разів перевищує електропровідність в перпендикулярному до них напрямку [7]. Тому можна прогнозувати, що електропровідність композитного матеріалу в значній мірі повинна залежати не тільки від розмірів частинок графіту, але і від їх просторової орієнтації. Для зменшення контактної опору між частинками в композит зазвичай додають подріблений технічний вуглець (сажу) та інші добавки. Таким чином, створення нових сучасних ефективних, доступних і недорогих радіозахисних вуглеграфітових матеріалів є актуальною задачею сьогодення.

Постановка завдання. Оцінити вплив структури та полідисперсності графіту на електропровідність і екрануючі властивості композитних покриттів.

Результати дослідження. Для виготовлення дослідних зразків захисних покриттів в роботі використовувались відчизняні природні графіти Заваллівського комбінату. Дані матеріали відрізнялися розміром, формою часточок (Рис. 1) і присутністю в них мінеральних домішок. В якості полімерного зв'язуючого застосовувався полівінілбутираль [8].

При виготовленні композиційних матеріалів були застосовані графітові матеріали однакової зольності (0,5%), але з різним середнім розміром частинок (d_{50}): а) графіт для виготовлення електродів лужних акумуляторів, $d_{50} \sim 130$ мкм; б) графіти для виготовлення електро вуглецевих виробів, $d_{50} \sim 28$ мкм; в) колоїдно-графітовий препарат, $d_{50} \sim 5$ мкм.

Електропровідність захисних покриттів вимірювалась на постійному струмі найбільш точним чотирьох-електродним методом [9].

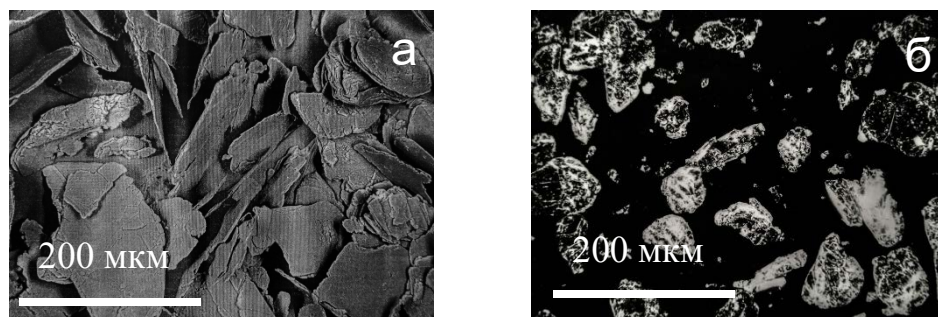


Рис. 1. Морфологія частинок природного Заваллівського графіту:
а) графіт для виготовлення електродів лужних акумуляторів ГАК,
 $d_{50} \sim 130$ мкм;
б) графіти для виготовлення електро вуглецевих виробів, ЕУЗМ,
ї $d_{50} \sim 28$ мкм

При дослідженні електропровідності полімер-графітових композитів встановлено, що із зменшенням розмірів часточок поверхнева електропровідність композитів значно зменшується (з $1,9 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ до $4,1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹). Очевидно, що зі зменшенням розмірів часточок графіту на тому ж самому шляху електронів в композиті збільшується кількість контактів між часточками, що обумовлює суттєве зростання загального перехідного опору.

В роботі вивчався вплив зольності графітів різних марок з приблизно однаковим розміром часточок, на електропровідність композиту. Встановлено, що найбільш забруднені мінеральними домішками тигельний (зольність 7%) та літейний (зольність 13 %) графіти лише незначною мірою збільшують опір композиту в порівнянні з матеріалами на основі малозольного акумуляторного графіту ГАК. Так, електропровідність композитів на основі

літєйного графіту становила $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Вірогідно, цей експериментальний факт обумовлений тим, що основна маса часточок породи знаходиться між базисними площинами сусідніх часточок графіту.

В результаті проведених досліджень було припущено, що для створення ефективних захисних покриттів для ЕМВ з високою електропровідністю бажано використовувати достатньо крупнодисперсні графіти, не зважаючи особливо на ступінь їх очищення, яка суттєво впливає перш за все на їх вартість.

З метою визначення впливу товщини композитного матеріалу на його поверхневу електропровідність, були виготовлені зразки з різною кількістю шарів. Встановлено, що нанесення другого шару дозволяє покращити електропровідність на 26%, нанесення третього – ще на 11%, а додавання четвертого шару збільшило її лише на $\sim 5\%$.

Вивчення радіозахисних властивостей графітів проводилися на зразках з різною кількістю шарів. Для вимірювання радіозахисних властивостей використовували вимірювальну лінію, яка включала високочастотний генератор, хвилевід в який поміщали зразки, а також приймач, за допомогою якого фіксували результати вимірювань. В результаті проведених досліджень було встановлено, що ефективність екранування залежить перш за все від поверхневої електропровідності покриття. Одношаровий композитний екран знижує інтенсивність ЕМВ на 37 ДБ, а двохшаровий – на 44%. Виходячи з отриманих результатів можна зробити висновок про те, що композитні екрани на основі графіту здатні відбивати ЕМХ подібно металевим екранам.

Морфологія захисного покриття товщиною 25-30 мкм досліджувалась за допомогою оптичної мікроскопії. Пошарова структура вивчалась за допомогою скотчу (Рис. 2).

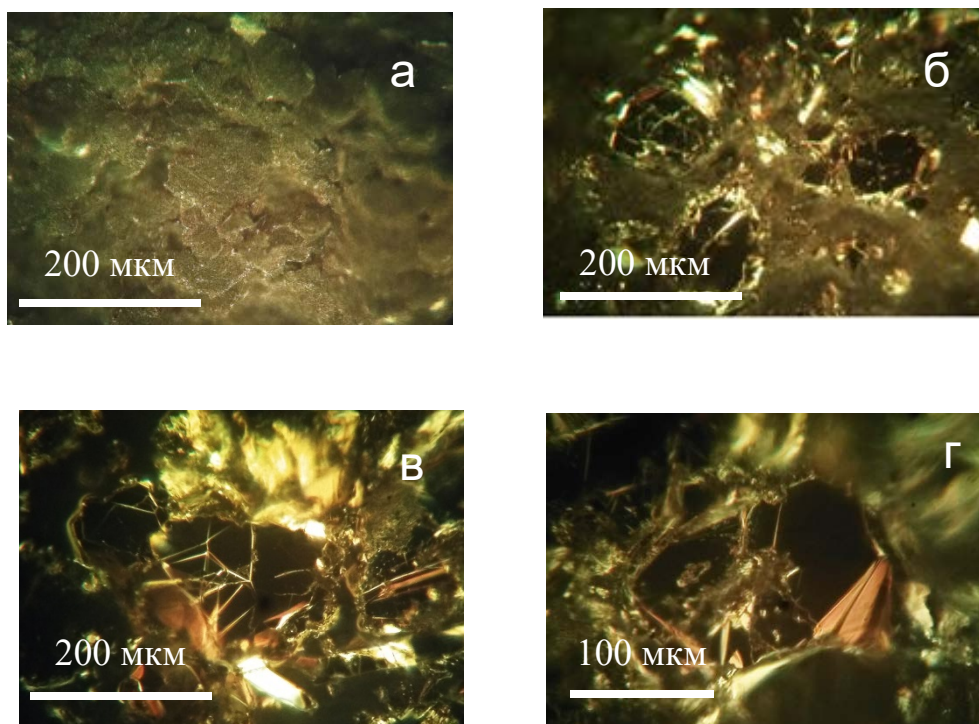


Рис. 2. Пошарова структура захисного покриття(а-поверхня, б- структура, після видалення першого шару, в-частинка, що була видалена з першого шару, г- внутрішня структура покриття)

На поверхні композитного матеріалу (Рис. 2а) проглядаються нечіткі контури плоских часточок графіту, які повністю покриті шаром суміші зв'язуючого полімеру з сажею. Поверхня покриття містить незначну кількість мікротріщин. За допомогою скотча з поверхні захисного покриття пошарово видалялась частина матеріалу. Відірваний перший шар підтверджує шорсткість поверхні (Рис. 2б). В покритті місцями з'являються дзеркально гладкі базисні грані графітових часточок. Схожі часточки, поряд з часточками, що покриті зв'язуючим, можна спостерігати і на видаленому шарі покриття (Рис. 2в). При видаленні шарів покриття скотчем має місце «острівкове» відщеплення композитного матеріалу, а часточки графіту з чіткими базисними гранями присутні як у середині покриття, так і на поверхні композиту, відіраного скотчем.

Проаналізувавши Рис. 2, приходимо до такого висновку: по-перше, «острівковий» відрив матеріалу пов'язаний з нерівномірним розташуванням мікропустот в композиційному матеріалі, що виникають в процесі випаровування розчинника полімерного зв'язуючого; по-друге, гладка поверхня часточок графіту, яка з'являється при руйнуванні зразка, свідчить або про погану адгезію зв'язуючого до неї, або про розщеплення часточки вздовж графенових шарів. Підтвердженням існування першого припущення є відсутність зв'язуючого на гранях, розташованих під кутом до поверхні, та лише незначні залишки зв'язуючого на горизонтальній базовій поверхні часточки (Рис. 2г). І нарешті, крупно дисперсні часточки графіту, розмір яких досягає 150 мкм, розташовані переважно паралельно поверхні покриття, що має товщину 25-30 мкм. Цей факт, безумовно, сприяє зростанню поверхневій електропровідності композиту.

Оскільки часточки графітів не мають чіткої прямокутної форми, між ними завжди присутні пустоти. Їх ущільнення може бути досягнуте методом прокатки між валками (Рис. 3). Очевидно, що поруватість покриття можна зменшити при застосуванні матеріалів з полідисперсним розподілом часточок.

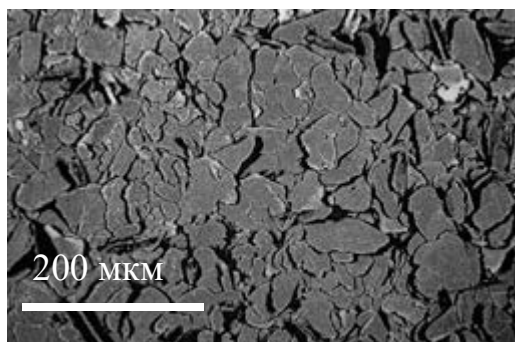


Рис. 3. Структура графітового матеріалу після прокатки

Як і слід було очікувати, товщина композитного покриття після прокатки зменшилась практично в 2 рази, а за рахунок покращення електричних контактів між часточками та додаткової їх орієнтації поверхнева електропровідність підвищилася майже в 3 рази. Такі структурні зміни безумовно позитивно впливають на ефективність екранування композитних покриттів (Рис. 4).

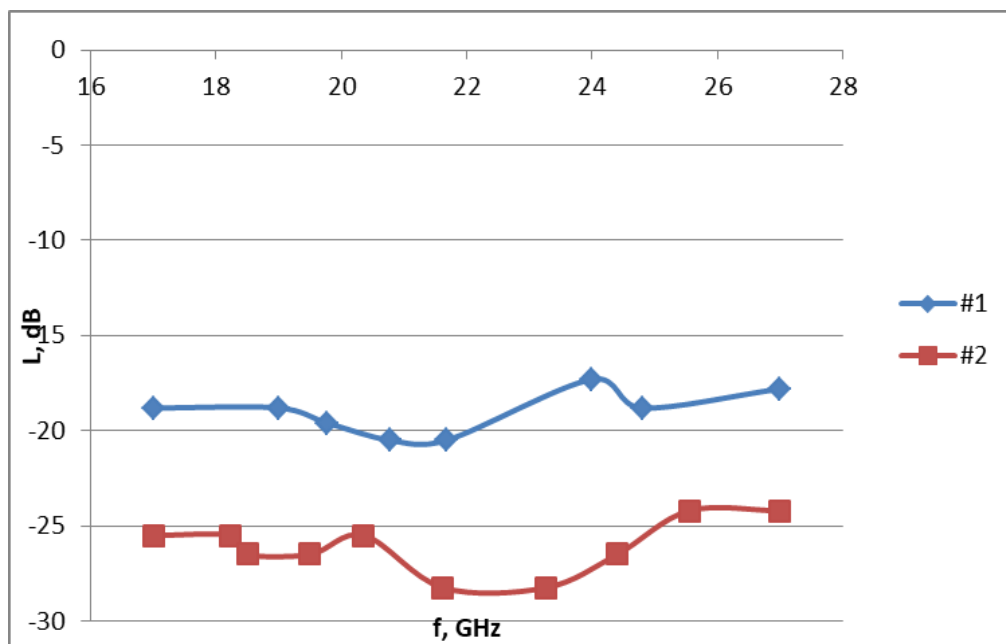


Рис. 4а. Ефективність екранування покриття до (#1) і після (#2) прокатки

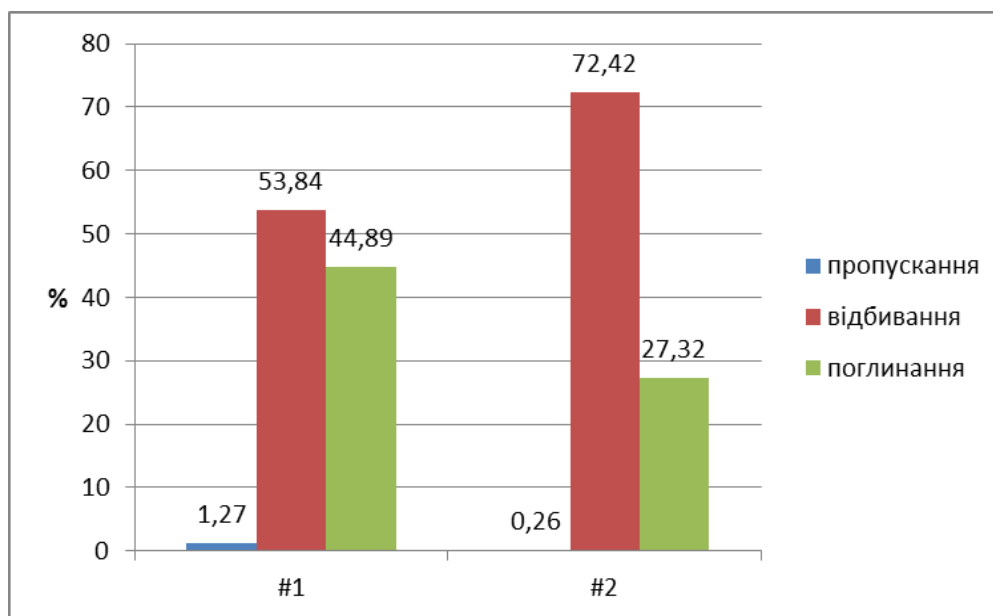


Рис. 4б. Співвідношення енергій пропускання, поглинання, відбиття ЕМВ через покриття до (#1) і після (#2) прокатки

Необхідною умовою розробки радіопоглинаючих матеріалів є достатньо низький коефіцієнт відбиття ЕМВ. В непрокатаному покритті виконується дана умова (Рис. 4б), що дає можливість віднести його до радіопоглинаючого. Однак прокатане покриття має порівняно меншу ефективність поглинання ЕМВ, яка складає 27,3% при товщині матеріалу ~50мкм, в порівнянні з 44,89 % для непрокатаного покриття товщиною ~90 мкм. Покращити поглинання можна за рахунок збільшення товщини прокатаного покриття, або його комбінування з непрокатаним. Посадження непрокатаного і щільного шару покриття дає

можливість отримати радіопоглинаючий матеріал з низьким коефіцієнтом відбиття, великим рівнем поглинання ЕМВ і порівняно невеликою його товщиною.

При експлуатації електропровідних композитних матеріалів на основі графітів необхідно враховувати особливий температурний коефіцієнт розширення цих вуглецевих часточок. При нагріванні до 427 °С вони розширюються в напрямі, перпендикулярному графеновим площинам і стискаються вздовж їх. Тепло, що виділяється працюючою апаратурою, може призвести до порушення електричних контактів між частками графіту та ускладнити перехід електронів. Очевидно, що в захисних екранах, працюючих при підвищених температурах, бажано застосовувати дрібнодисперсні графіти.

Покращити властивоті поглинання ЕМВ покриттям можна за рахунок матеріалів з високою діелектричною та магнітною проникністю. До таких матеріалів можна віднести магнетит (Fe_3O_4) [10].

В проведених дослідях був використаний магнетит, подрібнений за допомогою фарботерки та ультразвукового (УЗ) диспергування (Рис. 5)

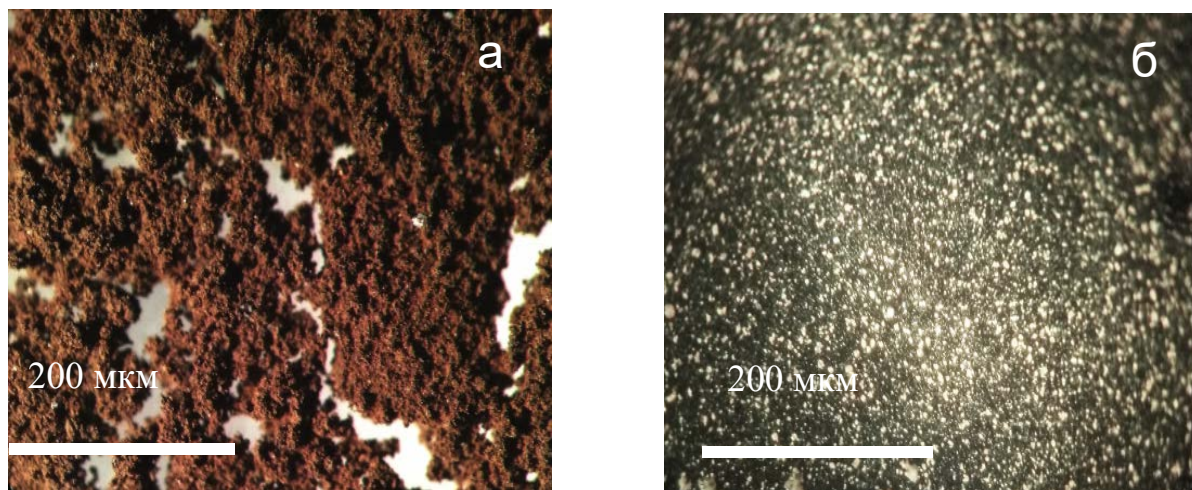


Рис. 5. Частки подрібненого магнетиту (а-фарботеркою, б-ультразвуком)

Сухі суміші порошків компонентів композиційних матеріалів з магнетитом (17% за масою) та без нього були досліджені на магнітну сприйнятливості методом Фарадея, який базується на зміні маси порошку в магнітному полі. Питома магнітна сприйнятливості зразка з вмістом магнетиту виявилась на два порядки вищою, ніж у стандартного (відповідно $1115 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ та $11,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Враховуючи, що поглинання електромагнітної енергії залежить від товщині матеріалу, досліджувались зразки з різною кількістю шарів захисного покриття, що містили магнетит (Рис. 6).

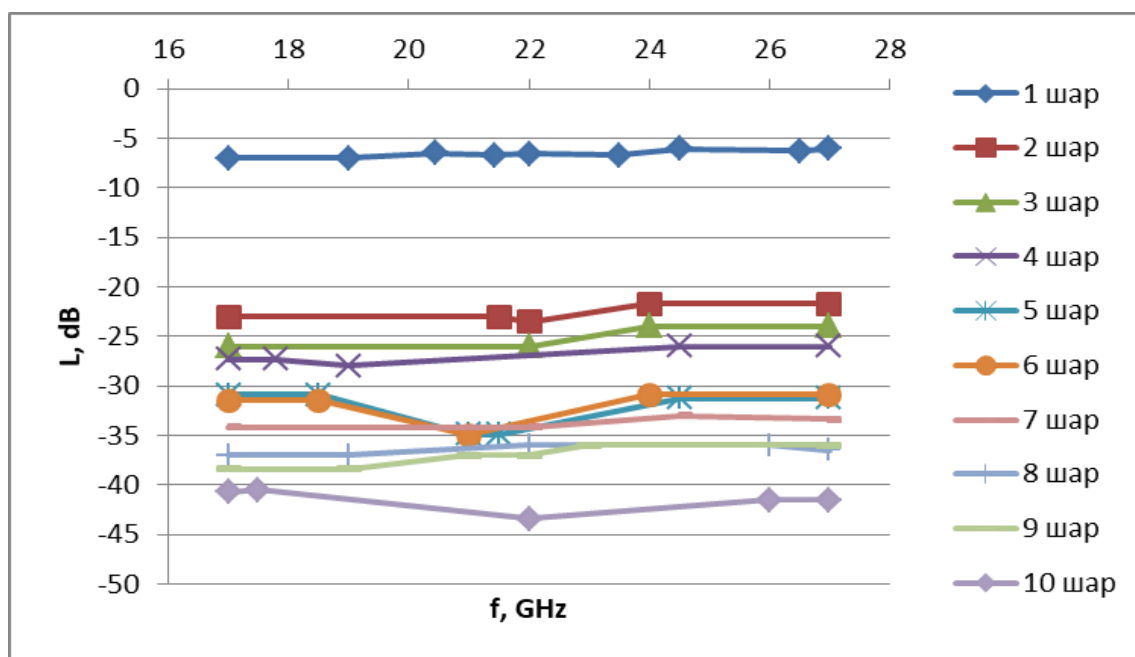


Рис. 6. Ефективність послаблення енергії ЕМВ в залежності від товщини (кількості шарів) екрануючого покриття

Як видно з рис.6, по мірі збільшення кількості шарів покриття, спостерігається спочатку дуже різке (1-2 шари), а потім – поступове (3-10 шари) послаблення вихідного сигналу ЕМВ, що, на наш погляд, свідчить про зростання саме поглинання ЕМВ покриттям. Мікроскопічні дослідження показали, що в тонких (одношарових) покриттях присутня значна кількість дрібних наскрізних пустот, які послаблюють ефективність екранування.

Висновки. Малоочищені зразки графіту, особливо з домішками оксидів заліза, можна успішно використовувати як недорогий і ефективний наповнювач для радіозахисних матеріалів. На основі проведених досліджень покриттів різної щільності встановлено, що малоущільнені покриття є достатньо ефективними радіопоглинаючими матеріалами. Отже, перспективним для створення екранів від ЕМВ може бути комбінування пористої та щільної структури в одному пакеті. Щільність та ефективність покриття залежить від механічної обробки, а також від забезпечення полідисперсності графітового матеріалу, оскільки максимально поглинають електромагнітну енергію ті часточки, розмір яких дорівнює половині довжини падаючої хвилі.

Література

1. Электромагнитные экраны на основе наноструктурированных углеродосодержащих материалов / Е. С. Белоусова и другие. - Минск: Бестпринт, 2018. - 317 с.
2. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A.A. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. J. Appl. Phys.

References

1. E. S. Belousova. (2018). Elektromagnitnye ekrany na osnove nanostrukturirovannykh uglerodoso derzhashchikh materialov [Electromagnetic screens based on nanostructured carbon-containing materials]. Minsk: Bestprint [in Russian].
2. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A. (2002). Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. J. Appl. Phys. 92. 876.

2002;92:876.

3. Chung D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. Carbon 2001;39:279–285.

4. Al-Saleh M.H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Synth. Metals 2015;205:78–84.

5. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites. Compos. Sci. Technol. 2015;114:94–102.

6. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu, Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content, Carbon 133 (2018) 435-445.

7. А.Р. Уббеладе, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения.-М.:Мир, 1965, -256 с.

8. Барсуков В.З., Сеник І.В., Хоменко В.Г., Савченко Б.М., Крюкова О.А. Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від ЕМВ та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстраті, Патент України на винахід, №117949, 2018.

9. Luschevkin G.A. Methods for studying the electrical properties of polymers. Moscow: Publishing house chemistry.-1988.-P.19-21

10. Ю. К. Конверистый. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. –М.: Наука, 1982, 164 с.

3. Chung D.D.L. (2001). Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. Carbon. 39. 279–285.

4. Al-Saleh M.H. (2015). Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. Synth. Metals. 205. 78–84.

5. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. (2015). Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano composites. Compos. Sci. Technol. 114. 94–102.

6. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu. (2018). Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content. Carbon. 133. 435-445.

7. A.R. Ubbelade, F.A. L'yuis. (1965). Графит и его кристаллические соединения [Graphite and its crystalline compounds]. M: MID [in Russian].

8. Barsukov V.Z., Senyk I.V., Khomenko V.H., Savchenko B.M., Kriukova O.A. (2018). Kompozytsiia dlia formuvannia kompozytsiinoho materialu dlia zakhystu vid EMV ta sposib oderzhannia kompozytsiinoho materialu na substrati [Composition for forming a composite material for protection against EMP and method for producing a composite material on a substrate]. Patent of Ukraine for invention №117949 [in Ukrainian].

9. Luschevkin G.A. (1988). Methods for studying the electrical properties of polymers. Moscow: Publishing house chemistry.19-21.

10. Yu. K. Konveristyy. (1982). Materialy, pogloshchayushchie SVCh-izlucheniya [Materials that absorb microwave radiation]. M.: Science [in Russian].

BUTENKO OKSANA

ResearcherID: AAH-4024-2019

ORCID: orcid.org/0000-0002-4513-3355

Kyiv National University of Technologies and Design

BARSUKOV VIACHESLAV

ResearcherID: O-6308-2017

Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8590938100>

ORCID: orcid.org/0000-0002-3041-2474

Kyiv National University of Technologies and Design

TVERDOHLIB VIKTOR

tverdohlib.vs@knutd.edu.ua

ORCID: orcid.org/0000-0002-5764-9842

Kyiv National University of Technologies and Design

KOROTASH IGOR

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7801460412#top>

Scopus Author ID: 7801460412

G.V. Kurdyumov Institute of Metallophysics of NAS of Ukraine

KNOMENKO VOLODYMYR

Scopus Author ID: 7004402598

ResearcherID: X-2214-2018

ORCID: orcid.org/0000-0003-0013-8010

Kyiv National University of Technologies and Design

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ НА ЭКРАНИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

БУДЬКО О. В.¹, БУТЕНКО О. А.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹, КОРОТАШ И. В.²,
ТВЕРДОХЛЕБ В. С.¹, БАРСУКОВ В. З.¹

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины

Цель. Оптимизация состава композиционного материала на основе графита для повышения эффективности защитного покрытия от электромагнитного излучения (ЭМИ).

Методика. Исследования морфологии образцов проводились методами оптической и электронной микроскопии. Поверхностная электропроводность определена четырехзондовым методом измерения. Эффективность защиты от электромагнитного излучения исследована по уровню затухания электромагнитной энергии через образец в сравнении с уровнем мощности отраженной электромагнитной волны перед образцом.

Результаты. Установлена зависимость поверхностной электропроводности и эффективности экранирования от гранулометрического состава графита в композитном материале, а также его плотности и толщины. Экспериментально доказано, малоплотные углерод-графитовые покрытия, содержащие магнетит, являются достаточно эффективными радиопоглощающими материалами. Плотность покрытия зависит от механической его обработки, а также от полидисперсности графитового материала. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет комбинирования слоев покрытия разной плотности.

Научная новизна. В работе предлагается новая концепция подготовки защитных покрытий от ЭМВ, а именно предварительный селективный отбор графитового материала с необходимой полидисперсностью и структурой частиц. Особое внимание уделено получению новых композитных углерод-графитовых материалов для изготовления экранов и поглотителей электромагнитного излучения. Впервые проведен анализ радиопоглощающих свойств углерод-графитовых покрытий от гранулометрического и химического состава графита.

Практическая значимость. Многофункциональные композитные покрытия для защиты от электромагнитного излучения могут иметь широкий диапазон применений: в военной и медицинской практике, защитной специализированной одежде, для экранирования оборудования, помещений и тому подобное.

Ключевые слова: радиоекранирующие композиционные материалы, защитные покрытия, электромагнитное излучение.

INFLUENCE OF NATURAL GRAPHITE MORPHOLOGY ON ELECTROMAGNETIC SHIELDING OF COMPOSITE MATERIALS

BUD'KO O.V.¹, BUTENKO O.A.¹, KHOMENKO V.G.¹, KOROTASH I.V.²,
TVERDOKHLIB V.S.¹, BARSUKOV V.Z.¹

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²G.V. Kurdyumov Institute of Metallophysics of NAS of Ukraine

Purpose. Optimization of composition for a composite material based on graphite was done in order to increase the effectiveness of electromagnetic shielding.

Methodology. Morphological studies were carried out by optical and electron microscopy. Surface conductivity was determined by a four-probe measurement method. The effectiveness of electromagnetic shielding was studied by the level of attenuation of electromagnetic energy through the sample and the power level of the reflected electromagnetic wave in front of the sample.

Results. The dependence of surface conductivity and the efficiency of electromagnetic shielding on the particle size distribution of graphite in a composite material, as well as its density and thickness, has been established. It was experimentally approved that low-density carbon-graphite coatings containing magnetite were sufficiently effective for electromagnetic shielding. The density of the coating depends on their mechanical processing, as well as on the polydispersity of the graphite material. Shielding efficiency can be enhanced by combining layers of different density.

Scientific novelty. A new concept for the manufacture of protective coatings for electromagnetic shielding was proposed taking in the account characteristics of graphite material such as polydispersity and particle structure. Particular attention was paid to the production of new carbon-graphite composites for the manufacture of screens and absorbers of electromagnetic radiation. The radio-absorbing properties of carbon-graphite coatings with different granulometric and chemical composition were analyzed for the first time.

Practical value. Multifunctional composite coatings for electromagnetic shielding can have a wide range of applications such as following: in the military and medical practice, specialized protective clothing, in screens for shielding equipment, rooms, and others.

Keywords: radio-shielding composite materials, protective coatings, electromagnetic shielding.

UDC 615.072:
615.456.1

SALIY O. O., KURYSHKO H. H., MOMOTENKO A. S.,
PALCHEVSKA T. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

VALIDATION RESEARCHES OF THE PRODUCTION PROCESS OF THE GLUCOSE MEDICINE INFUSION SOLUTION

Goal. The purpose of the work is to carry out validation researches of the technological process of production of glucose solution for infusions using the bracketing approach for batches of different volumes and fullness the filling of containers.

Techniques. The object of the research is the manufacturing process for the manufacture of glucose infusion solution 50 mg / ml. Data collection was carried out on the basis of series production protocols, protocols for analysis of raw materials and supplies, intermediate and finished products, series packaging protocols, other protocol and registration documentation of the drug production process. Validation studies were carried out at all stages of the technological process with the determination of critical parameters, confirming the quality of the product under the investigated parameters and the reproducibility of the results when the initial parameters were changed, such as: preparation of raw materials, solution preparation, filtration of solution, filling and capping of vials, sterilization, inspection, packaging.

Results. The technological scheme for the production of the drug Glucose solution for infusion of 50 mg / ml was determined. Validation studies and data collection were carried out on 3 industrial series, determined by the bracketing method: 2000 l with a dosage of 200 ml of medicine per bottle (min. series size, min. dosage), 5000 l and a filling volume of 400 ml (min. series size for bottles of 400 ml), 10000 l with packaging in bottles of 500 ml (max. series size, max. dosage).

The obtained research results indicate the reproducibility and normativity of the quality indicators of intermediate and finished products in accordance with the regulatory documentation and declared acceptance criteria for all investigated release forms of 200 ml, 400 ml and 500 ml in glass bottles. The results of validation examinations of the technological process for preparing a solution for glucose infusion solution of 50 mg / ml is representative of the intermediate parameters of drug production and are determined to be satisfactory to ensure stable quality indicators.

Scientific novelty. The results of validation researches were obtained using a scientifically based approach to the selection of limit values, risk analysis and determination of critical parameters.

Practical value. The results of the study are of practical importance for organizing the validation of the technological process for the production of medicines with several dosages, volumes of production series, various sizes of container filling, in order to reduce the number of tests to save resources and time.

Key words: technological process, validation, bracketing approach, acceptance criteria.

Introduction. To this date, glucose remains an indispensable medicinal preparation for deintoxication to remove toxins from the body, to monitoring of filling of physiological fluid losses, and is an easily absorbed source of valuable nutrition that increases the body's energy reserves and improves its function, especially in extreme medicine. For infusion solutions, as dosage drug formulations for parenteral administration, special requirements (apyrogenicity, sterility, stability, absence of mechanical inclusions) are wanted, as well as specific requirements that need to be implemented into the technological processes of specific technological stages, inasmuch during introducing into the blood channel parenteral drugs should perform their functional purpose, as well as they have to completely eliminate from the body without accumulating [1].

In the industrial production of parenteral medicinal products, should be taken into account: ISO standards, guidelines and requirements of good manufacturing practice [2, 3] - GMP requirements for sterile drugs, in particular: identification of points related to minimization of

contamination risks; microbiological - pyrogenic objects; general requirements for pharmaceutical production - greening, air locks; sterile materials, staffing requirements; separate areas for operations: component preparation, product preparation, filling, sealing, sterilization, etc.; purity level; filtered air; laminar airflow, air flow rate, number of air changes, air samples; compliance with standards; workplace and environment; technology; barriers and automated systems [4].

The organization of the production of infusion solutions requires special approaches to ensure the quality and special sterility of drug preparations that are designed to support the life's activity of cells, organs and physiological properties of human blood. Therefore, an effectively organized validation of technological processes by international standards is an obligate component of the life cycle of drug preparation production, one of the processes in the quality management system of modern pharmaceutical companies and combines the approaches outlined in the rules of Good Manufacturing Practice (GMP) and ISO standards 9001 [2, 3]. Validation of technological processes in accordance with the requirements of good manufacturing practice is carried out with the purpose of documented confirmation that the process carried out within the established parameters can occur with adequate efficiency and reproducibility for the production of the medicinal product in accordance with previously established specifications and quality indicators [5].

Solutions for glucose based infusions are commercially produced in glass or polymeric containers of various volumes: 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, 2000 ml, 3000 ml, 5000 ml. The sizes of batches can collect from 1000 liters to 15000 liters or even more. Considering the fact that on the pharmaceutical enterprise are possible several sizes of production batches in manufacturing and a large number of possible variants of prepacking are used, were determined that carrying out complete validation of a glucose infusion solution of 50 mg / ml is quite complex and requires proper provision of the validation process with the necessary resources - specialized equipment, highly qualified specialists and considerable costs for conducting experiments. Therefore, it is appropriate to use a bracketing method that will solve the problem of excessive costs in order to save resources during the organizing the process for serial production of the drug preparation, and to facilitate the validation during the scaling of the process [6].

In instructions of various regulatory authorities are not provided clear guidance on the number of series for validation studies or certain methods for determination and justifying of the number of industrial batches of medicinal products having several sizes of batches in manufacturing and the large number of possible dosage options. But the critical aspect is rationalisation of the number of the series based on knowledge of the drug and process, large-scale/clinical manufacturing experience, control strategy, overall process risk, and statistical assurance/confidence [7]. Leading guides of the process validation recommend approaches contained using bracketing in case of the manufacturing of drug preparations in containers of different sizes or for different filling completeness for the same system container / closure. In the case of the validation of technology of preparation with several doses, using of bracketing is only possible provided that the composition of preparation with the several doses is identical or very similar. Scheme / protocol of research, which provides during the validation of the experiment process only those series, ewhich are characterized by the limit values of certain predefined and substantiated characteristics, such as force of action (dosage), batch size, packing size, provides that validation for any limit values is representative for intermediate values [5, 8].

Analysis of recent studies and publications has shown that general requirements for the organization of validation of technological processes of drug preparation manufacturing are shown in a number of regulatory documents [3, 5, 8]. Was developed the algorithm of validation of technological process of production of sterile medicine drugs with determination of critical parameters of technological process and establishment of tolerable deviations of quality indicators [9, 10]. In the literature are briefly presented validation tests of model series of the medicine drug Pharnasulin H, solution for injection, 100 IU / ml in vials and cartridges of 3 ml. As a confirmation of the predicted results of the implementation, was described a scheme of validation of the technological process of industrial manufacturing of Sinart preparation, solution for injections 200 mg / ml [1]. In foreign publications, information of the results of validation experiments of solutions for parenteral using is very limited. Thus the ranges of technology process parameters for injectable solutions, which have to be validated, at enterprise Hikma, USA, have been developed in accordance with standards and guidelines [11, 12]. However, an analysis of recent literary data has proved that there is an absence of validation studies in scientific publications, which were conducted within the production processes of sterile infusion solutions, in particular using the bracketing approach.

Statement of the problem. The purpose of the work is to conduct validation studies of the technological process of manufacturing of glucose solution for infusions using the bracketing approach for batches of different volumes and fullness filling of containers.

Research materials and methods. The object of the study is the manufacturing process of producing a solution for glucose infusions of 50 mg / ml. A validation plan using the bracketing approach was developed based on the data obtained from the industrial production series. Validation researches were carried out at all stages of the process with the determination of critical parameters that would confirm the product quality by the under studied parameter and the reproducibility of the results in case of changing the initial parameters, namely: preparation of raw materials, solution preparation, filtration of solution, filling and sealing of vials, sterilization, inspection, marking, packaging.

Data were collected on the basis of batch production protocols, protocols for analysis of initial feedstock and materials, intermediate and finished production, batch packing protocols, other protocol and registration documentation of the manufacturing of a glucose solution for infusion of 50 mg / ml.

The solution for infusion was prepared by the following technology: glucose is weighed and mass by weight is controlled. Water for injection of a predetermined temperature and a portion of glucose are taken into the reactor. The solution is stirred at a certain speed of the stirrer until complete dissolution of the active substance. Prepared solution is controlled according to the specification for intermediate products. After accordance with the results of the control with the established quality indicators, the solution is submitted for filtration. The prepared solution is filtered on the filtration equipment through a cascade of filters with a pore diameter of 0.6 μm and 0.22 μm , while the temperature of the solution and the pressure on the filters are controled. The filtered solution is poured into vials and sealed. The vials are sterilized in an autoclave according to the pharmacopoeial regime at 121 ° C for 15 minutes [13]. Control of the hermiticity of the vials and the absence of mechanical inclusions in the solution is carried out on the automatic inspection machine of lines of inspection, marking and packaging, at that controlling the hermiticity of the

vials, the absence of visible mechanical inclusions in the solution, the appearance of the vials. Marking and packaging of vials is carried out on the line of inspection, marking and packaging.

Research results. For the development of a validation plan using the bracketing method, a variety of batch sizes and packing was taken into account, namely the industrial release of a medicinal product in 200 ml, 400 ml and 500 ml glass vials, which are produced in a size of industrial series of 2000 l - for volume of filling in primary packaging in 200 ml, 5000 l for containers of all sizes, and 10000 l for 400 ml and 500 ml vials. For the selection of the extreme points of the parameters, all risks for the accuracy of the validation and quality assurance of the product were evaluated, and the choice of batch size (maximum or minimum) was stipulated, which ensured the reliability of the results and their reproducibility in case of changing these parameters. Technological chart of manufacturing of glucose drug preparation, solution for infusions, is presented in Fig. 1. The solution for all types of packing is prepared according to one scheme and using one technological equipment. The difference in the parameters in stage 3 "Filling and sealing the vials", where the working time and the amount of output depends on the size of the batch and the volume of the container.

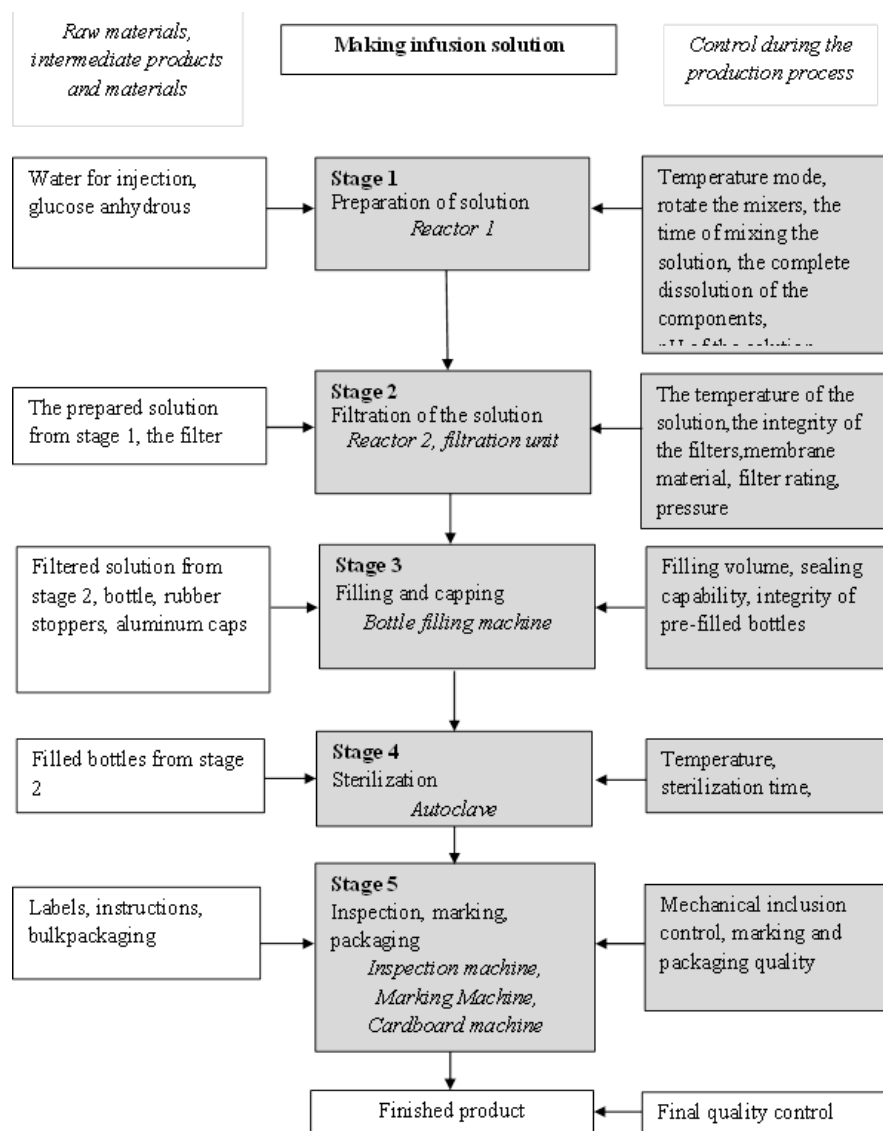


Fig. 1. Technological scheme of the production of glucose 50 mg / ml, solution for infusions

* It is indicated with gray colour the critical stages and critical points of control in the manufacturing process

Inasmuch as the validation is performed in "the worst case scenario", differentiated for each product and batch size, therefore specific characteristics, parameters and their ranges have been established for successful validation work, with the observance of which the technological process is stable and reproducible (Table 1).

Table 1

Scheme of validation of industrial series characterized by limit values of defined and validated characteristics, such as batch size and container volume

Production	Critical limit values		Critical quality attribute	Acceptance criteria
	Batch size	Container volume		
Preparation of solution	2000 l (min for 200 ml) 10000 l (max for 400 ml, 500 ml)	-	Description	Transparent colorless liquid
			Transparency	It must be transparent
			Color	It must be colorless
			pH	From 4.0 to 6.5
			Quantitative content	Not less than 47.5 mg and not more than 52.5 mg in 1 ml
Filtration, filling and capping of vials	5000 liters (max for dosing 200 ml)	200 ml (min)	Bioloading of the solution before sterilization	Not more than 10 CFU / 100 ml
			Extractable volume	Not less than 100,0 ml
Sterilization	10000 l or 20000 vials (max)	500 ml (max)	Sterilization time	At least 15 minutes
			Sterilization temperature	121 ° C-124 ° C
			Sterility of the solution	Must be sterile
Inspection, marking, packaging	(max) 25 thousand v. 200 ml or 25 thousand v. 400 ml, or 20 thousand v. 500 ml each	All volumes 200 ml 400 ml 500 ml	Impermeability	They must be airtight
			No visible particles in solution	Almost none
			Appearance	Must appropriate

As can be seen from the data in Table 1, industrial series with limit values of 2 parameters were selected for validation researches - the batch size and filling capacity of the container (dosage), namely a series with a production size of 2000 l with a dosage of 200 ml per vial (min - batch size, min - dosage), 5000 l and filling volume 400 ml (min - batch size for 400 ml vials), 10000 l with packing into 500 ml vials (max - batch size, max - dosage) . Were determined that the selected limit values are representative of the series with intermediate values. Critical elements of the manufacturing process are identified during the risk assessment:

- Validation of the "Solution Preparation" stage: the preparation process is exactly the same for all volumes of the batch. Sampling was performed from three horizons of solution in the reactor. One sample was taken from each level. The sampling points are presented in Figs. 2.

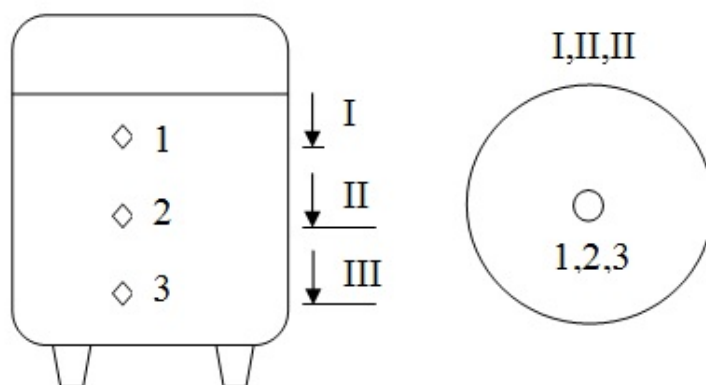


Fig. 2. Scheme of points for collecting samples from the reactor for preparing solution

- Validation of the "Solution Filtration" step: purification of the solution from microorganisms and mechanical inclusions was performed by filtration of the solution through a filter system with a final filter with a pore size not exceeding 0.22 μm .

- Validation of the "Filling and sealing of vials" stage: tests were performed for the maximum produced series volume for all doses of vials 200 ml, 400 ml and 500 ml vials. Sampling was carried out at regular intervals during the bottling of a series of preparation for validation exams according to the indicator "Extractable volume". Also selected one vial from the each batch to determine the "Bioburden solution before sterilization".

- Validation of the "Sterilization" stage: one sample of at least 20 vials of each batch of preparation was selected to monitor the "Sterility Indicator".

- Validation of the "Inspection, Marking, Packaging" stage: Researches of the process of the "Control of the hermeticity of the vials" were performed for 100 ml and 400 ml marginal volumes of packing within the qualification of the inspection machine. During the validation of the process "Control of vials on mechanical impurities" were prepared Knapp-series of 250 vials, 80 of which had a known load of mechanical impurities. The Knapp series was viewed 10 times by operators, then checked on an inspection machine.

The results of the validation studies at the "Solution Preparation" stage show the uniformity of the solution throughout the reactor volume (Fig. 3).

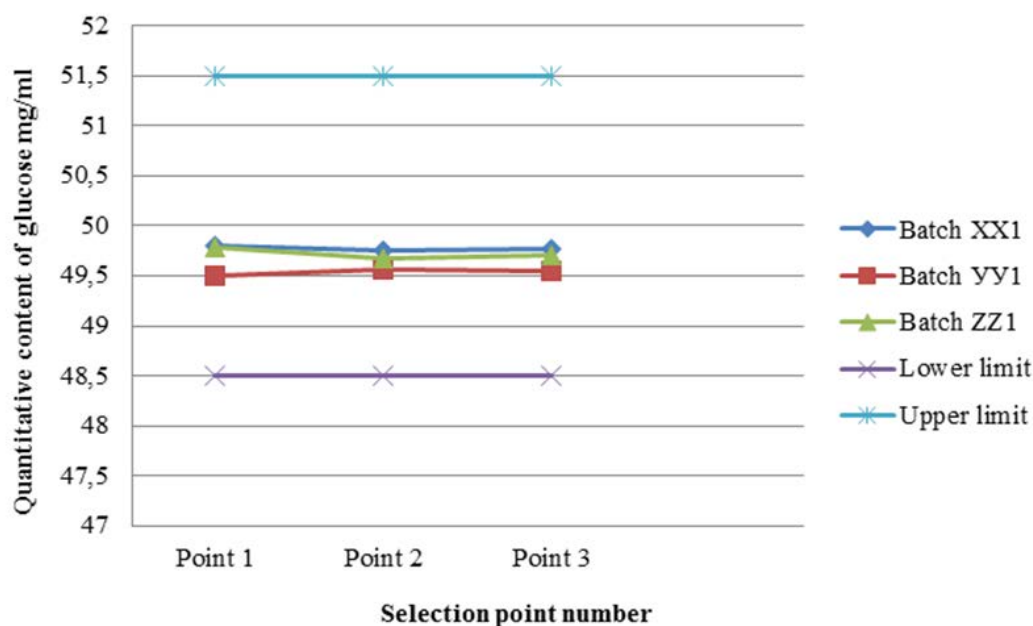


Fig. 3. The results of the analysis of quantitative determination of glucose at the sampling points in the prepared solution

The value of the relative standard deviation (RSD) is much smaller than the allowable value and are approximate enough to each other during the determination of the active substance. The results of validation researches are presented in Table 2.

Table 2

Control points in the manufacturing process and summary test results obtained during the validation of the process of manufacturing glucose infusion solution 50 mg / ml

Production	Parameter	Units	Acceptance criteria	Batch XX1 2000 l	Batch YY1 5000 l	Batch ZZ1 10000 l
Preparation of solution	Weight of glucose monohydrate	kg	Accordingly TI/SMP	548,85	548,85	329,31
	Mass of water for injection	kg		9620,0	9620,0	5772,0
	Water temperature for injection in the reactor before loading of glucose monohydrate	°C	Not higher than 60-65	60	60	60
	Mixing time after loading Glucose monohydrate	min	Not less than 20	20	20	20
	Rotate of the mixer	rpm	60	60	60	60
	Water temperature for injection in the reactor after cooling	°C	20-25	23	24	23
	Rotate of the mixer	rpm	60	60	60	60
	Quantitative glucose content	mg / ml	From 48.5 to 51.5	49,8	49,5	49,8
Preparation of	pH	-	From 4.0 to 6.5	6,1	6,0	6,0

solution	Transparency	-	The solution should be transparent	+	+	+
	Color	-	The solution should be colorless	+	+	+
Solution filtration	Filter element rating (F4) on pre-filter	Mm	Not more than 0.45	0,6	0,6	0,6
	Filter element rating (F5) of the final filter	Mm	Not more than 0.2	0,2	0,2	0,2
Filling and sealing of vials	Control of the extractable volume of the drug	G	Not less than the above	214,9-219,4	409,5-415,4	509,3-515,3
	Control of the extractable volume of the drug	Мl	Not less than the above	206,9-217,4	405,9-415,3	504,7-518,5
	Bioloading	-	≤10 CFU / 100 ml	App.	App.	App.
Sterilization of vials	Temperature	°C	121+3	122	122	122
	Sterilization time	Min	15	15	15	15
	Pressure	Bar _a	3,2	3,2	3,2	3,2
	Sterility	-	Must be sterile	App.	App.	App.
Control of impermeability, mechanical inclusions and appearance of vials	Absence of mechanical inclusions and impermeability of vials	-	According to TI/SMP	App.	App.	App.
Marking of vials	Control on labels conformity of the image of the pharmaceutical code according to the sample, in IP / PP	-	According to PI/SPP	App.	App.	App.
	Control of conformity of batches number and expiration date in IP / PP and on labels			App.	App.	App.
	Controls the definition of the batch and the expiration date on the label			App.	App.	App.
	Quality control of labeling on the vial, incl. orientation of the label on the bottle (vertical)			App.	App.	App.
	Control of conformity of the pharmaceutical code on the label and in the IU / PU			App.	App.	App.
	Control of conformity of the name of the drug, its concentration and volume on the group labels in accordance with the stated in the IU / PU			App.	App.	App.

Group vial packing	Controls the definition of the batch and the expiration date group label	-	According to PI/SPP	App.	App.	App.
	Control of the presence of instructions in group packing			App.	App.	App.
	Control of conformity of the pharmaceutical code to the instructions and the IU / PU			App.	App.	App.
	Control the number of vials in a group box			App.	App.	App.
Quality control finished product	Quantitative glucose content	mg / ml	From 48.5 to 51.5	49,7	49,9	50,0
	pH	-	From 4.0 to 6.5	6,1	6,0	6,0
	5-hydroxy-methylfurfural and related impurities	-	The optical density is not more than 0.25	0,0505	0,0675	0,0635
	Control of the extractable volume of the drug	ml	Not less than the above	AA= 212,8 Min= 206,9 Max= 217,4	AA= 412,2 Min= 407,8 Max= 419,0	AA= 511,8 Min= 505,9 Max= 516,3
		Index	C=0	0	0	0
		Index	Cpl $\geq 1,33$	2,52	1,41	1,98
		RSD	$\leq 6\%$	0,8	1,18	0,8
	Determination of sterility of the solution after the sterilization stage	-	The solution should be sterile	Sterile	Sterile	Sterile

As can be seen from Table 2, the results of the researches indicate the reproducibility and standard nature of the intermediate and finished products in accordance with the guidelines and declared eligibility criteria.

Conclusions. It is determined that a vital medicine drug Glucose solution for infusion is produced in containers of different volumes of filling from 100 ml to 5000 ml. The wide variability of dosage and volume of industrial series complicates carrying out of classical full validation, which requires proper support of the validation process with special equipment, highly qualified specialists and considerable costs to perform full-scale studies.

It was established that the guidelines of the various regulatory authorities do not provide clear guidance on the number of series for validation researches or specific methods for identifying and justifying the number of industrial batches of medicinal products having multiple batch sizes in production and a large number of possible dosage options. Leading guides of technological process validation recommend approaches which use bracketing approach to reduce test volume based on selective studies of production batches in containers of different sizes or different filling completeness.

In the course of the research, the selection of industrial series of manufacturing of medicine drug for validation researches on the limit values of the critical characteristics of the product is substantiated.

The results of the researches show the reproducibility and standardization of quality indicators of intermediate and finished products in accordance with the normative documentation and declared acceptance criteria for all investigated release forms of 200 ml, 400 ml and 500 ml in glass vials. The results of the validation tests of the technological process for the producing of a solution for infusion Glucose 50 mg / ml are representative of the intermediate parameters of production of the medicinal drug and are determined to be satisfactory to ensure stable quality indicators.

Література

1. Гой А.М. Розробка і впровадження універсальної моделі організації виробництва парантеральних лікарських засобів на засадах проектного менеджменту: дис. канд. фарм. наук : 15.00.01 / Харків – 2017. – 258с.
2. Системи управління якістю. Вимоги: (ISO 9001:2015, IDT): ДСТУ ISO 9001:2015 – К.: Держспоживстандарт України, 2016. – 33 с.
3. Настанова СТ-Н МОЗУ 42-4.0:2016 Лікарські засоби. Належна виробнича практика – К.: МОЗ України. – 2016. – 335 с.
4. Гой А.М. Науково-практичні підходи до мінімізації ризиків перехресної контамінації в умовах сумісного виробництва парантеральних лікарських засобів / Гой А.М., Посилкіна О.В., Деренська Я.М. // Соціальна фармація в охороні здоров'я. – 2017. – Т. 3, № 3. – 49-57 с. Режим доступу: <http://dspace.nuph.edu.ua/handle/123456789/13711>
5. Настанова СТ-Н МОЗУ 42-3.5:2016. Валідація процесів. Належна виробнича практика: К.: «Морион», 2016. – С. 23.
6. Салій О.О. Проектування валідаційних іспитів технологічного процесу розчину для інфузій глюкоза 5% / Салій О.О., Момотенко А.С., Пальчевська Т.А. // Сучасна фармація: історія, реалії та перспективи розвитку: матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю, присвяченої 20-й річниці заснування Дня фармацевтичного працівника України, м. Харків, 19-20 вересня 2019 р. : у 2 т. / редкол. : А. А. Котвіцька та ін. – Харків : НФаУ, 2019. – Т. 1. – С. 120-122.
7. Desai K.G. Stage 2 Process Validation: Regulatory Expectation sand Approaches to Determine and Justify the Number of PPQ

References

- 1.Hoi, A.M. (2017) Rozrobka i vprovadzhennia universalnoi modeli orhanizatsii vyrobnytstva paranteralnykh likarskykh zasobiv na zasadakh proektnoho menedzhmentu [Development and implementation of universal model of organization of production of parenteral medicines on the basis of project management]. Candidate's thesis. Kharkiv [in Ukrainian].
- 2.Systemy upravlinnia yakistiu. Vymohy: (ISO 9001:2015, IDT): DSTU ISO 9001:2015 [Quality management systems. Requirements: (ISO 9001: 2015, IDT): DSTU ISO 9001: 2015] State Consumer Standard of Ukraine, 2016. 33 p.
- 3.Nastanova ST-N MOZU 42-4.0:2016 Likarski zasoby. Nalezna vyrobnycha praktyka [Guideline of the ST-N of the Ministry of Health 42-4.0: 2016 Medicines. Good Manufacturing Practice] Ministry of Health of Ukraine., 2016. 335 p.
- 4.Hoi A.M. (2017) Naukovo-praktychni pidkhody do minimizatsii ryzykiv perekhresnoi kontaminatsii v umovakh sumisnoho vyrobnytstva paranteralnykh likarskykh zasobiv [Scientific and practical approaches to minimizing the risks of cross-contamination in the co-production of parenteral drugs] *Sotsialna farmatsiia v okhoroni zdorov'ia – Social pharmacy in health care*, Vol. 3, 3. 49-57 Retrieved from: <http://dspace.nuph.edu.ua/handle/123456789/13711> [in Ukraine].
- 5.Nastanova ST-N MOZU 42-3.5:2016. Validatsiia protsesiv. Nalezna vyrobnycha praktyka [Brain Guidance ST-N 423.5: 2016. Process validation. Good Manufacturing Practice] «Moryon», 2016. 23p.
- 6.Saliy O.O., Momotenko A.S., Palchevska T.A. (2019) Proektuvannia validatsiinykh ispytiv tekhnolohichnoho protsesu rozchynu dlia infuzii hliukoza 5% [Design of validation tests of technological process of solution for glucose infusions 5%] *Suchasna farmatsiia: istoriia, realii ta perspektyvy rozvytku: materialy naukovo-praktychnoi konferentsii z mizhnarodnoi uuchastiu, prysviachenoi 20-i richnytsi zasnuvannia Dnia farmatsevtichnoho pratsivnyka Ukrainy - Modern Pharmacy: History,*

Batches / Kashappa Goud Desai, James D. Colandene, Richard A. Lewis, Douglas P. Nesta // *Pharmaceutical Technology*, 2017. - Vol.41. - N.6 - P.56-61.

8. Guideline on Process Validation for Finished Products—Information and Data to be Provided in Regulatory Submissions. European Medicines Agency – 2016. – 15p.

9. Шестопап О.А. Розробка підходів до валідації технологічного процесу виробництва стерильних лікарських засобів / О.А. Шестопап, Ю.В. Підпружников // *Управління, економіка та забезпечення якості в фармації*. – 2008. – №2, Т.1. – С. 20-25.

10. Sheryl Martin-Moe. A new road map for biopharmaceutical drug product development: Integrating development, validation, and quality by design / Sheryl Martin-Moe, Fredric J. Lim, Rita L. Wong, Alavattam Sreedhara, Jagannathan Sundaram, Samir U. Sane // *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011. – Vol.100. – P.3041-3043.

<https://doi.org/10.1002/jps.22545>.

11. ACM da Silva Luzia. Development to Injectable Drugs: Technology Transfer and Process Validation. / The sistoobtain the Master of Science Degree in Pharmaceutical Engineering 2017. [Електронний ресурс]: Режим доступу: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1689244997257909/MSc.%20Thesis%20%20Carolina%20Myers%20Luzia.pdf>.

12. FDA. Guidance for Industry: Process Validation: General Principles and Practices / Current Good Manufacturing Practices (CGMP) Revision 1. - 2011.

13. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». - 2-е вид. - Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. - Т. 1. - 1128 с. ISBN 978-966-97390-0-1.

Realities and Prospects for Development: Proceedings of a Scientific and Practical Conference with International Participation on the 20th Anniversary of the Day of the Pharmaceutical Worker of Ukraine, Vol.1. 120-122 [in Ukraine].

7.Desai K.G. Stage 2 Process Validation: Regulatory Expectation sand Approaches to Determine and Justify the Number of PPQ Batches / Kashappa Goud Desai, James D. Colandene, Richard A. Lewis, Douglas P. Nesta // *Pharmaceutical Technology*, 2017. - Vol.41. - N.6 - P.56-61.

8.Guideline on Process Validation for Finished Products—Information and Data to be Provided in Regulatory Submissions. European Medicines Agency – 2016. – 15p.

9.Shestopal O.A., Pidpruzhnykov Yu.V. (2008) Rozrobka pidkhodiv do validatsii tekhnolohichnoho protsesu vyrobnytstva steryl'nykh likarskykh zasobiv [Development of approaches for the validation of the technological process for the production of sterile medicines] *Upravlinnia, ekonomika ta zabezpechennia yakosti v farmatsii – Management, Economics and Quality Assurance in Pharmacy*, Vol. 2.1. 20-25 [in Ukraine].

10. Sheryl Martin-Moe. A new roadmap for biopharmaceutical drug product development: Integrating development, validation, and quality by design / Sheryl Martin-Moe, Fredric J. Lim, Rita L. Wong, Alavattam Sreedhara, Jagannathan Sundaram, Samir U. Sane // *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011. – Vol. 100. – P.3041-3043. <https://doi.org/10.1002/jps.22545>.

11. ACM da Silva Luzia. Development of Injectable Drugs: Technology Transfer and Process Validation. / The sistoobtain the Master of Science Degree in Pharmaceutical Engineering 2017. [Elektronnyi resurs]: Rezhym dostupu: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1689244997257909/MSc.%20Thesis%20%20Carolina%20Myers%20Luzia.pdf>.

12. FDA. Guidance for Industry: Process Validation: General Principles and Practices/ Current Good Manufacturing Practices (CGMP) Revision 1. - 2011.

13. Derzhavna Farmakopeia Ukrainy (2015) / Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv». — 2-e vyd. — Kharkiv: Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», Vol. 1., p.1128 [in Ukaraine].

SALIY OLENA

KURISHKO GALINA

Researcher ID: AAC-5721-2019

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7103-2083>

Associate professor Department of Pharmaceutical Industry
Kyiv National University of Technologies and Design

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2024-2088>

Associate professor Department
of Pharmaceutical Industry
Kyiv National University of Technologies and Design

МОМОТЕНКО АЛІНА

<https://orcid.org/0000-0002-6800-1136>
Kyiv National University of Technologies and Design

PALCHEVSKA TETIANA

Researcher ID: C-9436-2017
<https://orcid.org/0000-0002-7101-4317>
Associate professor Department
of Pharmaceutical Industry
Kyiv National University of Technologies and Design

ВАЛІДАЦІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ ГЛЮКОЗА РОЗЧИН ДЛЯ ІНФУЗІЙ

САЛІЙ О. О., КУРИШКО Г. Г., МОМОТЕНКО А. С., ПАЛЬЧЕВСЬКА Т. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Метою роботи є проведення валідаційних досліджень технологічного процесу виробництва розчину глюкози для інфузій із застосуванням підходу брекетингу для серій різних за об'ємом та повноти наповнення контейнерів.

Методики. Об'єктом дослідження є виробничий процес виготовлення розчину для інфузій глюкози 50 мг/мл. Збір даних проведено на підставі протоколів виробництва серій, протоколів аналізу вихідної сировини і матеріалів, проміжної і готової продукції, протоколів упаковки серій, іншої протоколючої та реєстручої документації процесу виробництва лікарського засобу. Валідаційні дослідження проводили на всіх стадіях технологічного процесу з визначенням критичних параметрів, які б підтверджували якість продукту за досліджуванним параметром та відтворюваність результатів при зміні початкових параметрів, а саме: підготовка сировини, приготування розчину, фільтрація розчину, наповнення та укупорка флаконів, стерилізація, інспекція, маркування, пакування.

Результати. Визначена технологічна схема виробництва лікарського засобу Глюкоза розчин для інфузій 50 мг/мл. Граничні значення визначено за критичними параметрами як розмір промислової серії та дозування (об'єм наповнення флакону) лікарського засобу. Валідаційні дослідження та збір даних проведено на 3-х промислових серіях, визначених підходом брекетингу: 2000 л з дозуванням лікарського засобу по 200 мл у флакони (тіп – розмір серії, тіп – дозування), 5000 л та об'єм наповнення 400 мл (тіп – розмір серії для флаконів по 400 мл), 10000 л з фасуванням у флакони по 500 мл (тах – розмір серії, тах – дозування). Отримані результати досліджень свідчать про відтворюваність і стандартність показників якості напівпродукту і готової продукції відповідно до нормативної документації і задекларованих критеріїв прийнятності для всіх досліджуваних форм випуску по 200 мл, 400 мл та 500 мл у скляних флаконах. Дані результатів валідації технологічного процесу виготовлення розчину для інфузій Глюкози 50 мг/мл є репрезентативними для проміжних параметрів виробництва лікарського засобу і визначені як задовільні для забезпечення стабільних показників якості.

Наукова новизна. Результати валідаційних досліджень отримані шляхом науково-обґрунтованого підходу вибору граничних значень, аналізу ризиків та визначення критичних параметрів.

Практична значимість. Отримані результати досліджень мають практичне значення для організації валідації технологічного процесу виробництва лікарських засобів із кількома дозуваннями, об'ємами виробничих серій, різними розмірами наповнення контейнерів, з метою зменшення обсягу випробувань задля економії ресурсів та часу.

Ключові слова: технологічний процес, валідація, підхід із застосуванням брекетингу, критерії прийнятності.

**ВАЛИДАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА
ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА ГЛЮКОЗА РАСТВОР ДЛЯ ИНФУЗИЙ
САЛИЙ Е. А., КУРЫШКО Г. Г., МОМОТЕНКО А. С., ПАЛЬЧЕВСКАЯ Т. А.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Целью работы является проведение валидационных исследований технологического процесса производства раствора глюкозы для инфузий с применением подхода брекетинга для различных серий по объему и полноте наполнения контейнеров.

Методики. Объектом исследования был производственный процесс изготовления раствора для инфузий глюкоза 50 мг / мл. Сбор данных проведен на основании протоколов производства серий, протоколов анализа исходного сырья и материалов, промежуточной и готовой продукции, протоколов упаковки серий, другой протокольной и регистрационной документации процесса производства лекарственного средства. Валидационные исследования проводили на всех стадиях технологического процесса с определением критических параметров, подтверждающих качество продукта по исследуемым параметрам и воспроизводимости результатов при изменении начальных параметров, а именно: подготовка сырья, приготовление раствора, фильтрация раствора, наполнение и укупорка флаконов, стерилизация, инспекция, маркировки, упаковки.

Результаты. Разработана технологическая схема производства лекарственного средства Глюкоза раствор для инфузий 50 мг / мл. Валидационные исследования и сбор данных проведен на 3-х промышленных сериях, определенных подходом брекетинга: 2000 л с дозировкой лекарственного средства по 200 мл во флаконах (tip - размер серии, tip - дозирование), 5000 л и объем наполнения 400 мл (tip - размер серии для флаконов по 400 мл), 10000 л с фасовкой во флаконы по 500 мл (тах - размер серии, тах - дозирование). Полученные результаты исследований свидетельствуют о воспроизводимости и стандартности показателей качества полупродукта и готовой продукции в соответствии с нормативной документацией и задекларированных критериев приемлемости для всех исследуемых форм выпуска по 200 мл, 400 мл и 500 мл в стеклянных флаконах. Данные результатов экзаменов валидации технологического процесса приготовления раствора для инфузий Глюкозы 50 мг/мл является репрезентативными для промежуточных параметров производства лекарственного средства и определены как удовлетворительные для обеспечения стабильных показателей качества.

Научная новизна. Результаты валидационных исследований получены путем научно обоснованного подхода выбора предельных значений, анализа рисков и определения критических параметров.

Практическая значимость. Полученные результаты исследования имеют практическое значение для организации валидации технологического процесса производства лекарственных средств с несколькими дозировками, объемами производственных серий, различными размерами наполнения контейнеров, с целью уменьшения объема испытаний для экономии ресурсов и времени.

Ключевые слова: технологический процесс, валидация, подход с применением брекетинга, критерии приемлемости.

УДК 678.6-1

ПРИСТИНСЬКИЙ С. В.², БУДАШ Ю. О.¹, СТУПА В. І.¹,
ПУСТОВОЙТ І. О.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²ТОВ «Костал Україна»

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕРОБКИ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАМІДНИХ КОМПОЗИЦІЙ МЕТОДОМ ЛИТТЯ ПІД ТИСКОМ

Мета. Порівняльний аналіз основних параметрів переробки методом лиття під тиском та фізико-механічних властивостей полімерних композицій на основі поліаміду 6.6.

Методика. Зразки отримували методом лиття під тиском на литтєвій машині ENGEL E-MAC 170/75. Параметри процесу визначалися емпіричним шляхом для досягнення визначених критеріїв якості. Фізико-механічні властивості оцінювали за показником ударної в'язкості за Шарпі. Статистичну обробку даних та побудову графіків і діаграм виконували за допомогою програми MS Excel.

Результати. В процесі дослідження здійснено порівняльний аналіз основних параметрів процесу лиття під тиском та фізико-механічних властивостей, зокрема ударної в'язкості за Шарпі, отриманих зразків із склонаповненої полімерної композиції на основі поліаміду PA6.6-GFGB30 та матеріалом без скляного наповнювача PA6.6. У ході проведення експерименту та аналізу даних, було виявлено збільшення ударної в'язкості зразків на 43%, відлитих з полімерного композиційного матеріалу PA6-GFGB30 у порівнянні з PA6.6. При цьому параметри процесу, зокрема температури, що безпосередньо впливають на витрати енергетичних ресурсів не зазнали статистично достовірних змін. Серед особливостей у змінах основних параметрів процесу можемо відмітити збільшення тиску перемикавання, зменшення часу дозування тощо. Також зазнали змін швидкісні та лінійні значення технологічного процесу.

Наукова новизна. Вперше був виконаний детальний порівняльний аналіз основних параметрів переробки методом лиття під тиском та фізико-механічних властивостей полімерних композицій на основі поліаміду 6.6.

Практична значимість. Отриманні результати дозволять здійснювати фаховий підхід при виборі полімерних композицій та технологічних параметрів процесу їх переробки методом лиття під тиском.

Ключові слова: лиття під тиском, параметри процесу, ударна в'язкість, наповнені полімерні композиції, поліаміди.

Вступ. У сучасному машинобудівному світі все більше актуальності набуває використання полімерних наповнених композицій, що зумовлено висуванням нових критеріїв якості кінцевого продукту відповідно до IATF 16949:2016, світових законодавчих актів та стандартів щодо безпеки людини та навколишнього середовища DIN EN ISO 14001:2015 [1-4]. З таких композицій виготовляються багато функціональних деталей для автомобілів: перемикачі різних функціоналів, деталі облицювання кузова автомобіля, панелі водія, дверні карти, деталі двигуна, деталі підвіски, декоративні накладки, оздоблення інтер'єру салону.

Фізико-механічні властивості та особливості лиття пластмас під тиском вивчалися та продовжують вивчатися й сьогодні [5-7]. Використання термопластавтоматів дозволяє максимально автоматизувати процес виготовлення необхідних виробів та отримувати високоякісні полімерні вироби при низькому рівні собівартості [8]. Останнім часом набуває

популярності використання полімерних наповнених композицій на основі поліаміду, властивості яких інтенсивно досліджуються [9-12].

Постановка завдання. Мета роботи - порівняльний аналіз основних параметрів переробки методом лиття під тиском та фізико-механічних властивостей полімерних композицій на основі поліаміду 6.6 (РА 6.6).

Об'єкт дослідження – полімерна деталь, яка є частиною автомобільного перемикача з автоматичною коробкою передач. Деталь призначена для утримання друкованої плати, корпусу та безпосередньо кнопки (рис. 1).

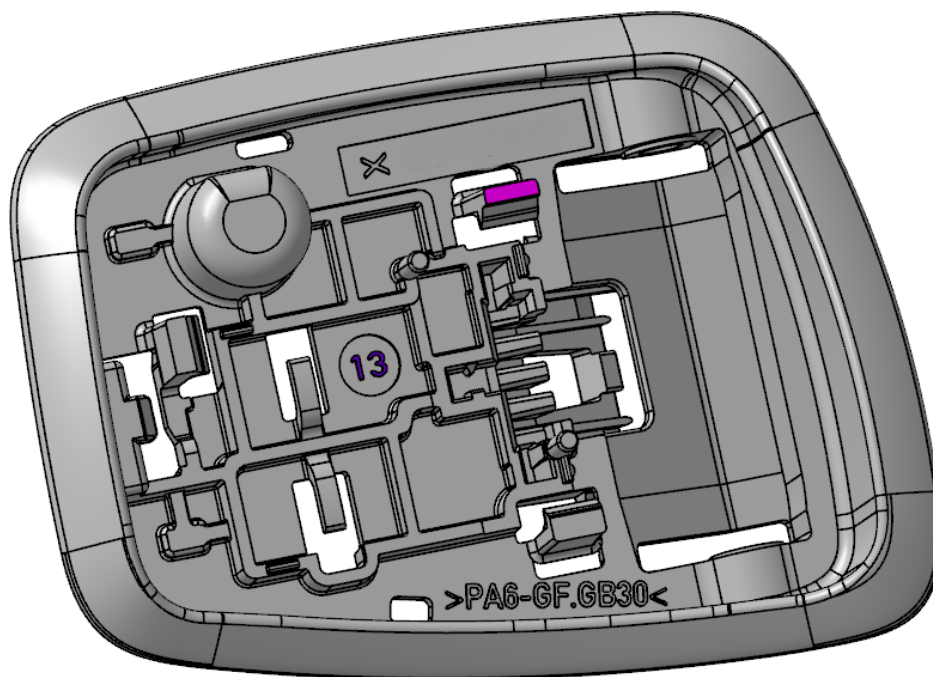


Рис. 1. Загальний вигляд дослідної полімерної деталі

В ході експерименту було відлито методом лиття під тиском 26 деталей, з двох різних марок полімерних композицій на основі РА 6.6: Ultramid A4H (РА6.6) та Durethan BG30X (РА6.6–GFGB30). Властивості даних полімерних композицій наведено в таблиці 1. Перед процесом лиття, полімери просувувались в агрегаті FARRATECH Card 10S до отримання необхідного рівня вологості гранул. Було використано стандартну для даної моделі деталей пресформу із системою гарячих каналів, підтримка температури якої здійснювалась апаратами «НВ-Therm».

Таблиця 1

Основні властивості вихідних полімерів

Показники	Значення		Різниця, %
	Ultramid A4H	Durethan BG 30	
	PA6.6	PA6.6-GF.GB 30	
Вміст склонаповнювача, %	0	≤30	30
Щільність, г/см ³	1,13	1,35	19,5
Водопоглинання при RH = 50%, %	2,5-3,1	2,2	13,6 - 40,9
Міцність при розриві, МПа	85	125	47
Відносне подовження при розриві, %	4,2	1	420
Модуль гнучкості, МПа	5,7	6,2	8,8
Ударна в'язкість за Ізодом, кДж/м ²	5,5	7	27,3
Точка плавлення, °C	260	222	17,1
Температура прогину А, °C	240	190	26,3
Температура сушіння, °C	80	80	0
Температура розплаву, °C	280-300	270-290	3,4 - 3,7
Температура прес-форм, °C	60-80	80-120	33,3 - 50

Як можна бачити, дані матеріали мають суттєво різні властивості, що потребує врахування при визначенні оптимальних параметрів параметри технологічного процесу їх переробки. Зразки для експерименту було отримано на литтєвій машині ENGEL E-MAC 170/75.

Результати досліджень. Експериментальним шляхом було підібрано оптимальні процеси лиття під тиском таким чином, щоб отримати повністю наповнену деталь належної якості відповідно до встановлених критеріїв та стандартів. Попередньо відбулася підготовка та перевірка вологості необхідної кількості висушеного матеріалу. Відливання деталей починали з PA6.6-GFGB30, далі виконували заміну матеріалу на PA6.6 із попередньою промивкою вузла вприскування спеціальними засобами зі зміною параметрів роботи литтєвої машини. Підібрані технологічні параметри для PA6.6 та PA6.6-GFGB30 наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Карта встановлених параметрів процесу лиття під тиском

Параметри процесу	PA6.6	PA6.6 GFGB30	Різниця, %
Температура сушки, °C	80	80	0
Мінімальне зусилля змикання прес форми, кН	450	450	0
I зона нагріву циліндру, °C	285	285	0
II зона нагріву циліндру, °C	280	280	0
III зона нагріву циліндру, °C	275	275	0
IV зона нагріву циліндру, °C	270	270	0
Температура траверси, °C	50	50	0
Час вприскування, с	0,7	0,73	+4,3
Час затримки завантаження матеріалу, с	0,5	0,5	0

Продовження таблиці 2

Час дозування, с	6,4	5,3	-20,8
Час дії тиску підживлення, с	5	5	0
Час охолодження, с	10	10	0
Час циклу, с	20	20	0
Максимальний тиск вприскування, бар	1600	1600	0
Тиск перемикання, бар	925	1400	+51,4
Тиск підживлення, бар	500	500	0
Протитиск, бар	80	80	0
Швидкість вприскування, мм/с	65	46,5	-39,8
Швидкість підживлення, мм/с	16	15	-6,7
Швидкість дозування, %	15	26	+73,3
Хід дозування, мм	40	38	-5,3
Точка перемикання, мм	11,5	10,2	-12,7
Подушка, мм	7,4	8,2	+10,8
Хід декомпресії, мм	5	5	0
Швидкість декомпресії, мм/с	15	15	0

З таблиці 2 можна бачити, що температурний режим не зазнав змін, оскільки було дотримано рекомендацій що до збереження властивостей, наданих виробником матеріалу. В той же час, незважаючи на температурні показники, технологічний процес змінено за наступними параметрами: час вприскування та дозування, тиск перемикання, швидкість вприскування, підживлення та дозування, хід дозування, точка перемикання, подушка. Представлені дані свідчать що температура переробки (включаючи параметри сушіння) не змінилася, отже енергетичні витрати також залишаються без змін.

На рисунку 2 представлена тенденція змін тиску, де спостерігається суттєве підвищення тиску перемикання на 475 бар для полімерної склонаповненої композиції PA6.6-GFGB30, що на 51,4% більше у порівнянні з ненаповненого PA6.6.

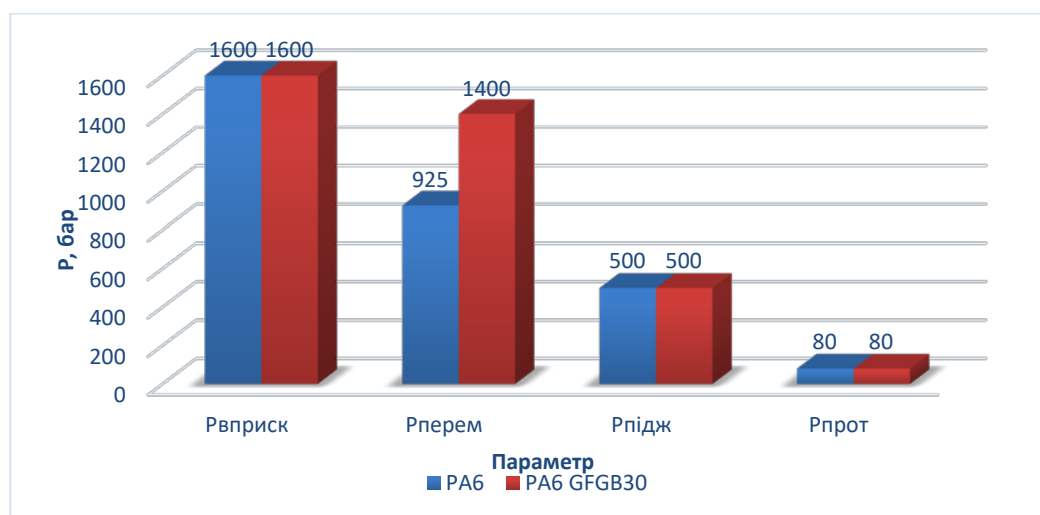


Рис. 2. Порівняльна характеристика параметрів тиску в процесі для PA6.6 та PA6.6-GFGB30

Встановлене підвищення параметрів обумовлено тим, що РА6.6-GFGB30 має на 19,5% більшу щільність у порівнянні з РА6.6 (див. табл. 1), що впливає на реологічні характеристики матеріалу, а саме збільшення в'язкості. Зауважимо також, що тиск підживлення, тиск вприскування та протитиск залишаються без змін. Це обумовлено тим, що в процесі експерименту використовували прес-форму з однаковими геометричними розмірами та литтєвими системами.

Показники, що характеризують тенденції зміни часу представлено на рисунку 3. Аналізуючи отриманні експериментальні дані маємо зазначити, що статистично достовірних змін зазнав параметр часу дозування, а також показник часу вприскування. Час дозування композиції РА6.6-GFGB30 зменшився на 1,1 с, що складає 20,8% по відношенню до РА6.6. При цьому спостерігається незначне збільшення часу вприскування матеріалу РА6.6-GFGB30 на 4,3 % по відношенню до РА6.6.

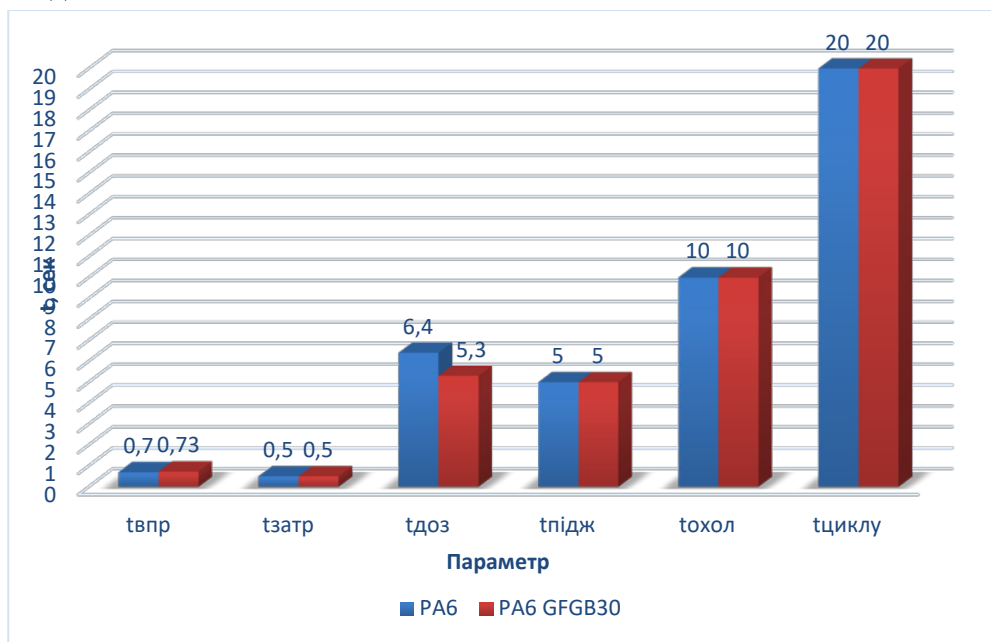


Рис. 3. Порівняльна характеристика параметрів часу в процесі для РА6.6 та РА6.6-GFGB30

Показники, що характеризують тенденції зміни швидкостей технологічного процесу, представлено на рисунку 4, з якого видно, що спостерігаються суттєві зміни швидкостей технологічного процесу для дослідних матеріалів.

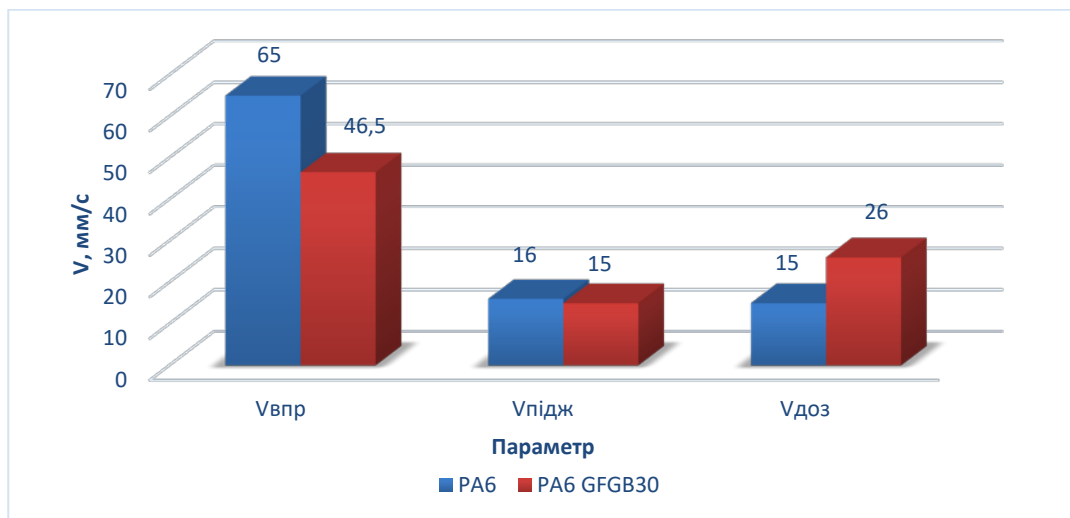


Рис. 4. Порівняльна характеристика параметрів швидкостей процесу лиття під тиском для PA6.6 та PA6 GFGB30

Відбувається зменшення на 39,8% швидкості вприскування та на 6,7% швидкості підживлення в процесі переробки склонаповненої композиції PA6.6 GFGB30 відносно до PA6.6. Натомість, швидкість дозування збільшується на 73,3% для PA6.6 GFGB30 при незмінній частоті оберту шнеку та зменшенні часу дозування (табл. 2, рис. 3).

Показники, що характеризують тенденції зміни окремих значень технологічного процесу наведено на рисунку 5.

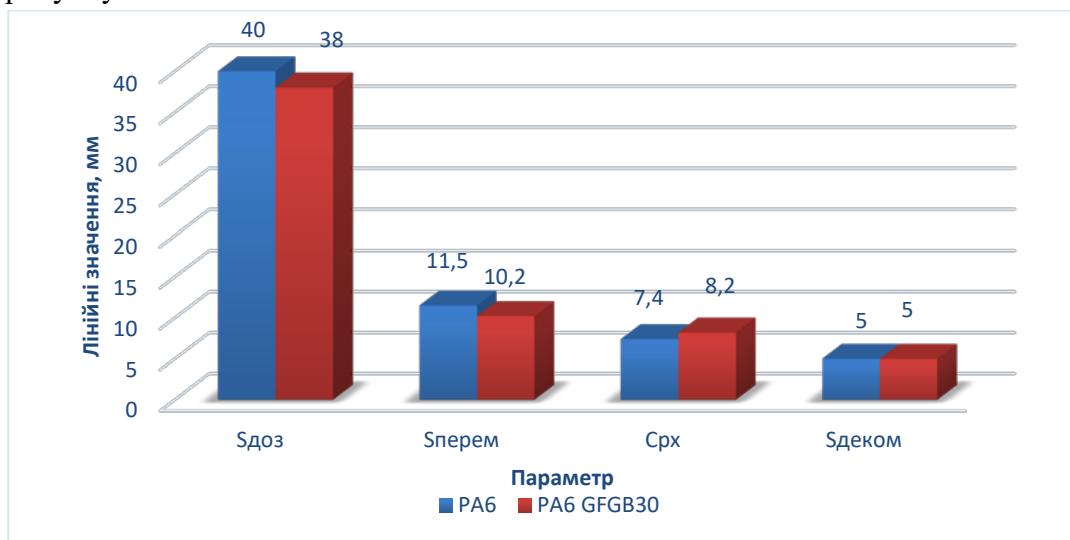


Рис. 5. Порівняльна характеристика параметрів процесу лиття під тиском для PA6.6 та PA6.6-GFGB30

Як видно, відбувається зменшення наступних параметрів процесу для PA6.6-GFGB30 відносно PA6.6: процесу дозування на 2 мм, що складає 5,3%; точки перемикання на 1,3 мм, що складає 12,7%. Такі зміни можна пояснити вибором часового режиму при налаштуванні процесу

на литтєвій машині для досягнення встановленого часу циклу та номінальної ефективності обладнання.

Результати досліджень ударної в'язкості деталей із композиції PA6.6-GFGB30 та ненаповненого полімеру PA6.6 наведені на рисунку 6.

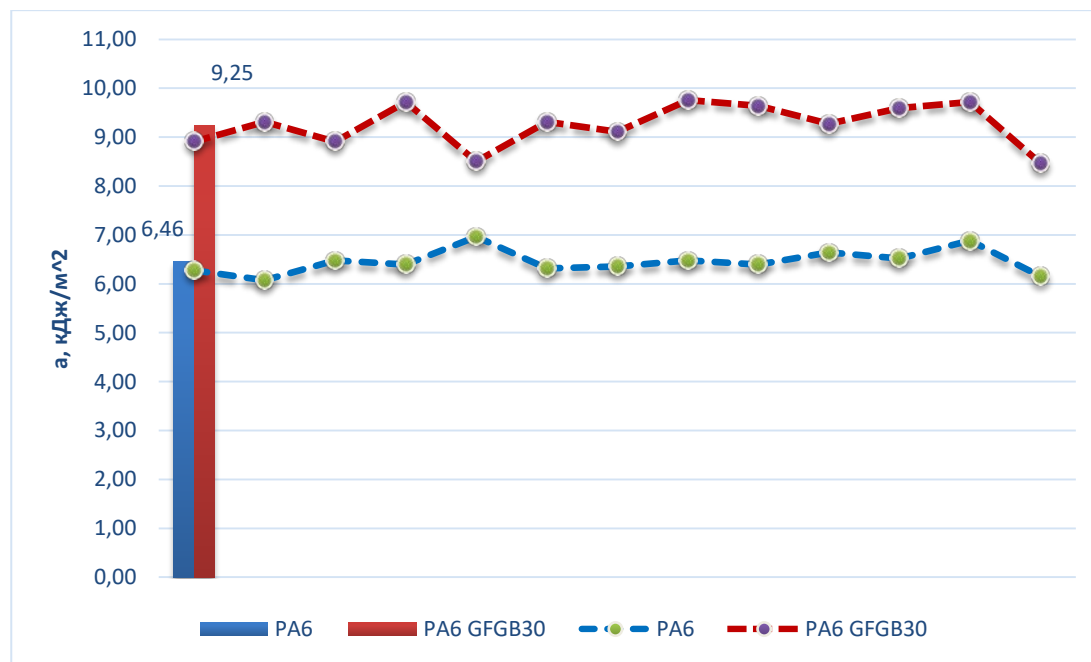


Рис. 6. Порівняння значень ударної в'язкості зразків для PA6.6 та PA6.6-GFGB30

З них видно, що ударна в'язкість зразків із композиції PA6.6-GFGB30 ~ на 43% вища чим для деталей з композиції PA6.6. Таке зростання ударної в'язкості можна пояснити наявністю скловолокон, які створюють армуючий ефект, та значно підвищують фізико-механічні властивості деталей. Як відомо, скловолокна мають міцність до 4,5 ГПа та модуль пружності – до 109,6 ГПа. В процесі проведення експерименту було виявлено, що зразки, які отримані з PA6.6 GFGB30 при ударі маятником зазнавали пошкоджень лише у вигляді тріщини вздовж точки прикладення зусилля. Натомість зразки з PA6.6 зазнавали й руйнівних пошкоджень по всій поверхні з утворенням уламків.

Висновки. Виконано детальне порівняльне дослідження окремих технологічних параметрів процесу переробки методом лиття під тиском звичайних та склонаповнених (30%) композицій на основі поліаміду 6.6.

Встановлена необхідність зміни окремих параметрів процесу лиття під тиском для склонаповненої полімерної композиції PA6.6-GFGB30, а саме встановити значення на рівні: час вприскування – з 0,73 с на 0,7 с; час дозування – з 5,3 с на 6,4 с; тиск перемикавання – з 1400 бар на 925 бар; швидкість вприскування - з 46,5 мм/с на 65 мм/с; швидкість підживлення – з 15 мм/с на 16 мм/с; швидкість дозування – з 26 мм/с на 15 мм/с; хід дозування – з 38 мм на 40 мм, точку перемикавання – з 10,2 мм на 11,5 мм.

Встановлено, що ударна в'язкість зразків із композиції PA6-GFGB30 ~ на 43% вища чим для деталей з композиції PA6.6, що можна пояснити армуючим ефектом скловолокон.

Показана доцільність використання сучасних наповнених поліамідних композицій, що дає змогу отримувати вищій рівень якості продукції із мінімальними змінами параметрів процесу лиття.

Одержані результати дозволять здійснювати фаховий підхід при виборі полімерних композицій та технологічних параметрів процесу їх переробки методом лиття під тиском.

Література

1. Lopes Poliana I. New PMMA-co-EHA glass-filled composites for biomedical applications: Mechanical properties and bioactivity. *Acta biomaterialia*, 2009, 5.1: P. 356-362.
2. Kropka Michael. From UD-tape to final part – a comprehensive approach towards thermoplastic composites. *Procedia CIRP*, 2017, 66: P. 96-100.
3. IATF 16949:2016 (RU) Стандарт системи менеджмента качества автомобильной промышленности. Первое изд., 2016. 63 с.
4. DIN EN ISO 14001:2015 Um welt management systeme. 2015. 81 s.
5. Saad N. The fatigue behavior of composite materials for high-temperature applications. In: *Lightweight Composite Structures in Transport*. Woodhead Publishing, 2016. P. 239-266.
6. Огородов Л.И., Шапкина В.А. Механические характеристики стеклонаполненного полиамида, используемого в противодиффузионных конструкциях. *Вестник Вологодского государственного университета. Серия: Технические науки*. 2. 2018. С. 74-77.
7. Hsiung H.M. et al. Study on Tensile Properties of Nylon 66 Reinforced Composites. *International Conference on Education, Management, Computer and Society*. Atlantis Press, 2016. P. 1660-1663.
8. Славінський В.В. *Машина для лиття під тиском з модернізацією механізму пластикації*. Київ. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. С. 11-12.
9. Bruchmuller Matthias, Julius Geis, Michael Koch. Mechanical property model for fiber filled thermoplastics incorporating surface tension. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2055. 1. AIP Publishing, 2019. P. 700-714.
10. Джурка Г.Ф. Полімерні композиційні матеріали. 2008. 52 с.
11. Kitayama Satoshi, et al. Multi-objective optimization of injection molding process

References

1. Lopes Poliana I. New PMMA-co-EHA glass-filled composites for biomedical applications: Mechanical properties and bioactivity. *Acta biomaterialia*, 2009, 5.1: P. 356-362 [in English].
2. Kropka Michael. From UD-tape to final part – a comprehensive approach towards thermoplastic composites. *Procedia CIRP*, 2017, 66: P. 96-100 [in English].
3. IATF16949:2016 Quality management system requirements for automotive production and relevant service parts organizations. 1st Edition. 2016. 63 p. [in Russian].
4. DIN EN ISO 14001:2015 Environmental management systems. 2015. 81 p. [in German].
5. Saad N. The fatigue behavior of composite materials for high-temperature applications. In: *Lightweight Composite Structures in Transport*. Woodhead Publishing, 2016. P. 239-266 [in English].
6. Ogorodov L., Shapkina V. (2018). Mechanical characteristics of glass-filled polyamide used in anti-filter structures. *Bulletin of the Vologda State University. Series: Engineering*. 2. P. 74-77 [in Russian].
7. Hsiung H.M. et al. (2016). Study on Tensile Properties of Nylon 66 Reinforced Composites. *International Conference on Education, Management, Computer and Society*. Atlantis Press P. 1660-1663 [in English].
8. Slavinsky V. (2019). *Injection molding machine with the modernization of plasticizing mechanism*. BS thesis. Kyiv. KPI them. Igor Sikorsky P. 11-12 [in Ukrainian].
9. Bruchmuller Matthias, Julius Geis, Michael Koch (2019). Mechanical property model for fiber filled thermoplastics incorporating surface tension. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2055. №. 1. AIP Publishing. P. 700-714 [in English].
10. Dzhurka G. (2008). *Polymer composite materials*. 52 p. [in Ukrainian].
11. Kitayama Satoshi, et al. (2017). Multi-objective optimization of injection molding process parameters for

parameters for short cycle time and warpage reduction using conformal cooling channel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 88.5-8. 2017. P. 1735-1744.

12. Mianehrow Hanieh, Ali Abbasian. Energy monitoring of plastic injection molding process running with hydraulic injection molding machines. *Journal of Cleaner Production* 148. 2017. P. 804-810.

short cycle time and warpage reduction using conformal cooling channel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 88.5-8. P. 1735-1744 [in English].

12. Mianehrow Hanieh, Ali Abbasian (2017). Energy monitoring of plastic injection molding process running with hydraulic injection molding machines. *Journal of Cleaner Production* 148. P. 804-810 [in English].

PRYSTYNSKYI SERHII

s.prustynskyi@outlook.com
Manager of injection molding production area at
«Kostal Ukraine» Ltd, Perejaslav,
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the Kyiv National University of
Technologies and Design

BUDASH YURII

ResearcherID: H-6012-2018
Scopus Author ID: 9134072100
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8718-1577>
Department of Applied Ecology, Technology of
Polymers and Chemical Fibers of the Kyiv National
University of Technologies and Design

PUSTOVOIT IRYNA

irinapustovojt154@gmail.com
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the Kyiv National University of
Technologies and Design

STUPA VOLODYMYR

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7312-7905>
Department of Applied Ecology, Technology of
Polymers and Chemical Fibers of the Kyiv National
University of Technologies and Design

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
ПРИСТИНСКИЙ С. В.², БУДАШ Ю. А.¹, СТУПА В.И.¹ ПУСТОВОЙТ И. А.¹**

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²ООО «Костал Украина»

Цель. Сравнительный анализ основных параметров переработки методом литья под давлением и физико-механических свойств полимерных композиций на основе полиамида 6.6.

Методика. Образцы получали методом литья пластмасс под давлением на литьевой машине ENGEL E-MAC 170/75. Параметры процесса определялись эмпирическим путем для достижения определенных критериев качества. Физико-механические свойства оценивали по показателю ударной вязкости по Шарпи. Статистическую обработку данных, построение графиков и диаграмм выполняли при помощи программы MS Excel.

Результаты. В процессе исследования осуществлено сравнительный анализ основных параметров процесса литья под давлением и физико-механических свойств, таких как ударной вязкости, полученных образцов из стеклонаполненной полимерной композиции на основе полиамида PA6.6-GFGB30 и материалом без стеклянного наполнителя PA6.6. В ходе проведения эксперимента и анализа данных, было выявлено увеличение ударной вязкости образцов на 43%, отлитых из полимерного композиционного материала PA6.6-GFGB30 в сравнении с PA6.6. При этом параметры процесса, а именно температуры, которая непосредственно влияет на затраты энергетических ресурсов не получили статистически достоверных изменений. Из особенностей изменений параметров процесса можем отметить увеличение давления переключения, уменьшение времени дозирования, других. Также изменились скоростные и линейные значения технологического процесса.

Научная новизна. Впервые был выполнен детальный сравнительный анализ основных параметров переработки методом литья под давлением и физико-механических свойств полимерных композиций на основе полиамида 6.6.

Практическое значение. Полученные результаты позволяют осуществить профессиональный подход к выбору полимерных композиций и технологических параметров процесса их переработки методом литья под давлением.

Ключевые слова: литье под давлением, параметры процесса, ударная вязкость, наполненные полимерные композиции, полиамиды.

FEATURES OF PROCESSING FILLED POLYAMIDE COMPOSITIONS BY INJECTION MOLDING METHOD

PRYSTYNSKYI S.², BUDASH YU.¹, STUPA V.¹, PUSTOVOIT I.¹

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²«Kostal Ukraine» Ltd

Purpose. Comparative analysis the main parameters of injection molding and the physic-mechanicals properties of polymer compositions based on polyamide 6.6.

Methods. Samples we had obtained by injection molding method at injection molding machine ENGEL E-MAC 170/75. The process parameters had determined empirically to achieve certain quality criteria. Physics and mechanicals properties had evaluated by Sharp impact strength. Statistical data processing, construction of graphs and diagrams had done in MS Excel.

Results. During the researching, had done a comparative analysis of the main parameters of the injection molding process, physical and mechanical properties, such as impact strength of the samples obtained from the glass-filled polymer composition based on polyamide PA6.6-GFGB30 and the material without glass filler PA6.6. During the experiment and data, analysis had revealed an increase in the impact strength of samples by 43%, cast from polymeric composition material PA6.6-GFGB30 in comparison with PA6.6. At the same time the process parameters such as the temperature, which directly affects the energy resources consumption, did not receive statistically significant changes. Among the features of changes in process parameters, we can note an increase in switching pressure, a decrease in the dosing time, and others. In addition, the speed and linear values of the process have changed.

Scientific novelty. For the first time had performed a detailed comparative analysis the main processing parameters by injection molding and the physic-mechanicals properties of polymer compositions based on polyamide 6.6.

Practical meaning. The results will allow a professional approach to the selection of polymer compositions and technological parameters the process of their processing by injection molding.

Key words: injection molding, process parameters, impact strength, filled polymer compositions, polyamides.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.8>

УДК 675.044/.045

ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЄВА О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ЖИРУВАЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ

Мета. Дослідити фізико-хімічні властивості, хімічну природу та особливості взаємодії з колагеном нових жирувальних препаратів різного походження для виявлення серед них ефективних реагентів для ресурсоощадних технологій, орієнтованих на випуск шкіряних виробів з прогнозованими властивостями при зменшенні шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

Методика. Для визначення основних фізико-хімічних властивостей та хімічної природи жирів використано традиційні та сучасні фізико-хімічні методи аналізу (титриметричний, віскозиметричний, інфрачервона спектроскопія), а також візуальне оцінювання.

Результат. У роботі наведено результати визначення хімічної природи та фізико-хімічних властивостей нових жирувальних препаратів – промислових продуктів природного та синтетичного походження: Synthol EW321, синтезований на базі емульгованих синтетичних жирів; Synthol MC, одержаний на базі фосфатованих синтетичних жирів; Sulphirol C, одержаний на основі сульфатованого риб'ячого жиру, стійкий до дії електролітів; напівсинтетична композиція CMX-473, одержана на основі сульфатованих і сульфатованих жирів; синтетична електролітостійка композиція CMX-470, одержана на основі натрієвих солей алкілглітарної кислоти та синтетичних жирів. Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену, обробленого цими жирувальними препаратами. Визначено характер та зміну оптичної густини смуг поглинання функціональних груп білка в залежності від виду застосованого жиру. Встановлено, що досліджувані реагенти взаємодіють переважно із азотовмісними та гідроксильними групами колагену.

Наукова новизна. Досліджено особливості взаємодії у системі «колаген – хімічний реагент» за наявності жирувальних препаратів різного походження, призначених для оброблення шкіри.

Практична значимість. Результати роботи сприятимуть розширенню асортименту та обґрунтованому використанню ефективних хімічних реагентів в інноваційних технологіях виробництва натуральної шкіри.

Ключові слова: шкіряне виробництво, жирувальні препарати, властивості, хімічна природа, ІЧ-спектроскопія.

Вступ. При створенні інноваційних технологій виробництва натуральної шкіри велике значення має наявність інформації щодо хімічної природи та властивостей застосовуваних матеріалів, що значною мірою залежить від вибору методів їх дослідження. Одним з ефективних інструментальних методів аналізу є інфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, основою якої є інфрачервоне випромінювання [1].

Сучасна ІЧ-спектроскопія являє собою експрес-метод встановлення структурних особливостей органічних сполук, тому що саме в діапазоні хвиль довжиною від 0,5 до 1000 мкм проявляються з високою інтенсивністю переходи між коливальними та обертальними рівнями енергії молекул. Це дає змогу визначати у структурі складних речовин ненасичені фрагменти, ароматичні та гетероароматичні ядра, функціональні групи, а також різні типи зв'язків [2]. ІЧ-спектроскопія має ряд переваг перед спектроскопією у видимій та ультрафіолетовій областях, оскільки дозволяє визначати якісний та кількісний склад сумішей без руйнування речовин, уможливує їх застосування у подальших дослідженнях.

Інфрачервоні спектри відрізняються великою індивідуальністю, що дуже важливо при ідентифікації та вивченні будови різних сполук органічної та неорганічної природи. Одним з

найбільш поширених застосувань інфрачервоної спектроскопії є аналіз сумішей та ідентифікація речовин, яку проводять, зазвичай, шляхом порівняння одержаного спектра з електронними базами спектрів [1]. Таким чином, стає зрозумілим, чому останнім часом з'являється все більше публікацій, присвячених ІЧ-спектроскопії матеріалів у різних сферах науки та промисловості. Наприклад, при оцінюванні якості пакувальних матеріалів для хлібобулочних виробів [3] за допомогою цього методу підтверджено роль кожної складової (желатину, модифікованого крохмалю та гліцерину) біорозкладальної плівки у формуванні її фізико-механічних показників. У статті Сарібекієвої Д.Г. і Скрипко Г.А. наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень структурної взаємодії фторорганічних опоряджувальних препаратів з целюлозою, розшифровано ІЧ-спектри досліджуваних текстильних матеріалів [4]. Чимало наукових робіт присвячено вивченню умов одержання, фізико-хімічних властивостей і технологічних можливостей жирів. Так, для ідентифікації якості нативних і грітих харчових жирів розроблено чисельний метод розрізнення непарних спектральних даних, отриманих у середньохвильовій інфрачервоній області, це може бути підставою для створення експертної комп'ютерної системи, здатної проводити експрес-аналіз та контроль якості жирів [5]. У роботі [6] методом ІЧ-спектроскопії досліджено реакцію переетерифікації олій метанолом. Дослідниками отримано ІЧ-спектри та проведено порівняльний аналіз C₁₈-карбонових кислот, їх метилових ефірів, тригліцеридів і продуктів реакції. Показано можливість застосування ІЧ-спектроскопії для виявлення кінетичних закономірностей, механізму повної та часткової переетерифікації рослинних олій. Авторами статті [7] запропоновано методику ІЧ-спектроскопічного визначення ліпідних гідропероксидів у біологічних системах. Співвіднесено основні смуги в ІЧ-спектрах поглинання лінолевої кислоти та її гідропероксиду, обрано аналітичні смуги, придатні для визначення обох сполук в їх сумішах. Показана можливість використання трет-бутилгідропероксиду в якості зовнішнього стандарту для визначення гідропероксидів жирних кислот, розрахована концентрація гідропероксиду лінолевої кислоти у його суміші з лінолевою кислотою, що узгоджується із заданими величинами. За допомогою розробленої методики оцінено кількість гідропероксидних груп у природному кардіоліпіні. Проведено порівняння з результатами, що були отримані незалежним методом активованої хемілюмінесценції.

У шкіряному виробництві жирувальні матеріали зазвичай застосовуються в якості водних емульсій під час жирування. Вони впливають на такі важливі характеристики шкіри, як міцність, розтяжність, гідрофобність, проникність водяної пари та повітря, а також на склад промислових стоків. Для визначення складу та якості жирів застосовують переважно фізико-хімічні методи дослідження. Але все частіше водночас зі стандартними лабораторними методами починають використовувати більш сучасні. Так, індійськими вченими при дослідженні біодеградації жирів на основі лецитину проведено оптимізацію співвідношення живильного середовища та мікроорганізмів, тривалості дії біореактора з використанням методів інфрачервоної та мас-спектроскопії. Результати комплексного аналізу жиру на основі лецитину підтвердили його здатність до біорозкладання, наявність у ньому фосфоліпідів і стійкої насиченої жирної кислоти після аеробного оброблення [8].

З огляду на викладене впливає, що проведення ІЧ-спектроскопічних досліджень поряд з традиційними аналітичними методами надає більш повну інформацію про жирувальні матеріали, що, у свою чергу, сприятиме створенню сучасних, науково

обґрунтованих технологій шкіряного виробництва з використанням цих реагентів.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження фізико-хімічних властивостей, хімічної природи та особливостей взаємодії з колагеном нових жирувальних препаратів різного походження для виявлення серед них ефективних реагентів для розроблення інноваційних технологій, орієнтованих на випуск шкіряних виробів з прогнозованими властивостями при зменшенні шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

Результати дослідження. Під час створення ефективних технологій виробництва натуральної шкіри необхідно знати властивості та хімічну природу призначених для цього реагентів. За завданням промисловості у роботі проаналізовано серію нових жирувальних засобів – промислових продуктів природного та синтетичного походження:

- Synthol EW321, синтезований на базі емульгованих синтетичних жирів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- Synthol MC, одержаний на базі фосфатованих синтетичних жирів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- Sulphirol C, одержаний на основі сульфітованого рибачого жиру, стійкий до дії електролітів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- напівсинтетична композиція CMX-473, одержана на основі сульфованих і сульфатованих жирів (Шебекинская индустриальная химия, Росія);
- синтетична електролітостійка композиція CMX-470, одержана на основі натрієвих солей алкілїантарної кислоти та синтетичних жирів (Шебекинская индустриальная химия, Росія).

Візуально зазначені жири уявляють собою в'язкі рідини білого (Synthol EW321, Synthol MC, CMX-470) або жовтувато-коричневого (Sulphirol C, CMX-473) кольору.

Основні фізико-хімічні характеристики цих реагентів визначали за показниками активності, густини, в'язкості та хімічних констант, а властивості приготованих на їх основі 5 %-вих емульсій типу «масло у воді» – за показниками рН та стійкості у часі.

Експериментально було встановлено (табл. 1), що за активністю досліджувані жири можна розташувати у послідовності: Sulphirol C > Synthol MC > CMX-473 > Synthol EW321 > CMX-470. Найбільшу густину та в'язкість має Sulphirol C, найменшу густину – Synthol EW321, який відрізняється найбільш рідкою консистенцією, а найменшу в'язкість – Synthol MC.

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних жирувальних препаратів

Показник	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphirol C	CMX 473	CMX 470
Активність, %	42,0	65,0	85,0	50,3	32,7
В'язкість, мм ² /с	1,93	0,77	67,69	33,4	17,9
Густина, г/см ³	0,957	0,983	1,029	0,998	1,001
Кислотне число, мг КОН/г	1,5	27,7	36,4	39,2	3,4
Ефірне число, мг КОН/г	23,3	86,9	217,5	93,7	10,3
Число омилення, мг КОН/г	24,8	114,6	253,9	132,9	13,7
Йодне число, мг КОН/100 г	163,5	17,2	1,5	12,7	3,0
рН емульсії	6,5	5,0	5,5	6,5	6,0
Стійкість емульсії, год	1,5	1,5	1,5	1,5	0,45

З літератури [9-11] відомо, що хімічні константи жирів у вигляді чисел йодного,

кислотного, ефірного та омилення є найголовнішими показниками, які характеризують хімічну природу цих матеріалів. Кислотне число обумовлюється кількістю вільних кислот, які містяться у жири та є показником його свіжості. Ефірне характеризує вміст у жири складних ефірів. Число омилення, яке визначає загальну кількість вільних і зв'язаних у гліцеридах кислот, є характерною величиною для ідентифікації жиру: чим нижче число омилення, тим більша молекулярна маса жирних кислот, які входять до складу жиру, і, навпаки, чим вище даний показник, тим менша молекулярна маса цих кислот. Йодне число характеризує ступінь ненасиченості жиру, здатність його до окиснення, висихання, приєднання водню тощо.

З даних табл.1 видно, що найбільше йодне та найменше кислотне числа має жирувальний препарат Synthol EW321. Це вказує на присутність у його структурі значної кількості ненасичених і незначної – незв'язаних жирних кислот. Високу емульгуючу здатність та стабільність препарату можна пояснити наявністю поверхнево-активних речовин, які можуть бути у складі синтетичного жиру [10-11].

Найбільш високе число омилення при найнижчому йодному числі демонструє Sulphirol C, що свідчить про значну кількість насичених естерів жирних кислот, тобто про високу емульгуючу здатність. Високе кислотне число даного препарату можна пояснити наявністю вільних жирних кислот, що притаманне природним жирам [11].

При оцінюванні стабільності 5 %-вих емульсій однаково високу стійкість у часі (1,5 год) виявлено у перших чотирьох жирів. Величина рН цих емульсій знаходиться на рівні 5,0-6,5, що вказує на аніонну природу аналізованих матеріалів.

Для більш докладного вивчення хімічної природи жирувальних матеріалів та особливостей їх взаємодії з колагеном застосували метод ІЧ-спектроскопії. Дослідження виконували на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма BRUCER, Німеччина) з використанням призми (пігулки) броміду калію. Отримані ІЧ-спектри обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [12-14], у якості останнього обрали смуги поглинання при частотах 1334-1378 та 2924-2925 cm^{-1} , які відповідають валентним і деформаційним коливанням CH_3 - та CH_2 -груп і при яких оптична густина D_0 суттєво не змінюється. На підставі аналізу вихідних спектральних кривих (рис. 1) виконали інтерпретацію смуг поглинання [13-17] з визначенням їх відносної оптичної густини D_i/D_0 .

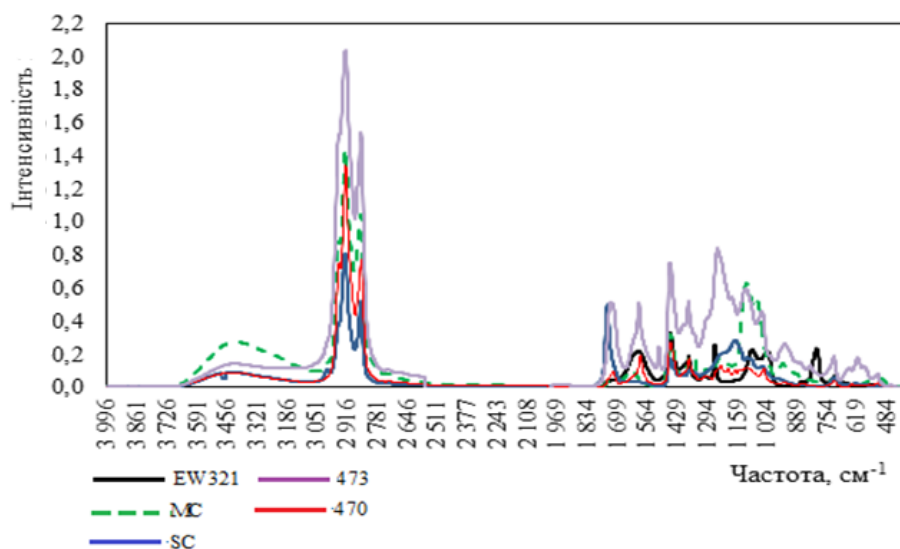


Рис. 1. Вихідні ІЧ-спектри досліджуваних жирувальних препаратів

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних жирувальних препаратів

Інтерпретація смуг поглинання [13-19]		Експериментальні дані **				
1	2	3	4	5	6	7
Частота λ , см ⁻¹ *	Структурні елементи	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphiol C	CMX-473	CMX-470
3600-3200 с, срд, ш	Спирти: ν ОН, зв'язані водневими зв'язками	<u>3436</u> 0,11	<u>3412</u> 0,09	<u>3440</u> 0,06	<u>3426</u> 0,02	<u>3435</u> 0,03
3100-3000 срд, сл	Алкени ν =СН	–	–	<u>3006</u> 0,06	–	–
2962 с 2926 сл 2885-2860 2860-2850 срд	Алкани та алкільні фрагменти: $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_2)$	<u>2955</u> 0,58	<u>2955</u> 0,43	–	–	<u>2953</u> 0,37
		<u>2924</u> 1,00	<u>2925</u> 0,99	<u>2925</u> 1,00	<u>2925</u> 0,98	<u>2924</u> 0,98
		<u>2854</u> 0,57	<u>2855</u> 0,55	<u>2854</u> 0,46	<u>2854</u> 0,59	<u>2853</u> 0,40
1750-1720 с	Естери (складні ефіри) ν С=О	–	–	<u>1745</u> 4,99	<u>1728</u> 1,61	<u>1720</u> 0,43
1680-1600 срд, сл	Алкени ν С=С	<u>1604</u> 1,15	<u>1638</u> 0,39	<u>1656</u> 0,24	<u>1601</u> 1,46	<u>1596</u> 0,85
1525-1475 пер	Ароматичні вуглеводи ν С-С	–	–	–	<u>1511</u> 0,50	–
1460-1370	Алкани δ СН ₃	<u>1462</u> 2,16	<u>1463</u> 1,44	<u>1463</u> 1,17	<u>1462</u> 2,22	<u>1462</u> 1,22
		<u>1395</u> 0,63	–	<u>1416</u> 0,28	–	–
		<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1378</u> 1,00	<u>1377</u> 0,99
1450-1290 сл	Алкени заміщені δ С-Н	<u>1311</u> 0,25	<u>1352</u> 0,41	–	–	<u>1302</u> 0,15
~1290 1299	Етери фосфорної кислоти ν РО Алкани Р-СН ₃	–	<u>1298</u> 0,13	–	–	–
1300-1200 с	Етери (прості ефіри) ν СОС	<u>1260</u> 1,39	<u>1243</u> 0,26	–	<u>1248</u> 2,26	<u>1235</u> 0,25
		–	–	–	–	<u>1202</u> 0,25
1180-1160 с	HSO ₄ [–]	–	–	<u>1167</u> 2,12	<u>1186</u> 1,13	<u>1170</u> 0,19
1150-1050 с	Естери (складні ефіри) ν СОС	–	–	–	–	<u>1150</u> 0,28
		–	<u>1120</u> 2,73	<u>1117</u> 1,27	<u>1120</u> 1,46	<u>1117</u> 0,31
		<u>1094</u> 1,38	<u>1072</u> 2,19	<u>1084</u> 0,84	<u>1051</u> 0,94	–
1150-1050 с 1085-1050 с, срд	Етери (прості ефіри) ν С-О-С Спирти первинні ν ОН	<u>1023</u> 1,36	–	–	–	<u>1039</u> 0,31

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
1100-950	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	–	$\frac{956}{0,35}$	–	–	–
947 сл	Ароматичні сполуки	–	–	–	$\frac{947}{0,45}$	–
890-830 д. сл	Пероксиди $\nu\text{O-O}$	–	$\frac{835}{0,06}$	–	$\frac{830}{0,12}$	$\frac{863}{0,12}$
920-800 сл	Етери (прості ефіри) $\nu\text{C-O-C}$	$\frac{803}{2,14}$	–	–	–	–
740-720 срд	Алкани δCH_2	$\frac{722}{0,37}$	$\frac{722}{0,50}$	$\frac{722}{0,43}$	$\frac{724}{0,44}$	$\frac{722}{0,24}$
680-610 с, срд < 700 сл	SO_4^{2-}	–	–	$\frac{632}{0,09}$	$\frac{652}{0,25}$	$\frac{647}{0,06}$
	Спирти та феноли δOH	–	–	–	$\frac{619}{0,31}$	–

Примітка: * as - асиметричні, s - симетричні, ν - валентні, δ - деформаційні коливання; с - сильна смуга, срд - смуга середньої інтенсивності, сл - слабка смуга, д. сл - дуже слабка смуга, ш - широка смуга, пер - смуга змінної інтенсивності; ** чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0 .

Як видно з рис. 1 і табл. 2, найбільш відмінними частинами спектрів жирувальних препаратів є смуги, розташовані близько 3400, 3000, 2850, 1730, 1600, 1460, 1380, 1280, 1100, 950, 720 cm^{-1} . Це вказує на наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків: О-Н, =CH, -CH, -CH₂, -CH₃, C=C, COH, RCOOR тощо. Крім того, у структурі композиції CMX-473 виявлено ароматичні вуглеводи (1511 та 947 cm^{-1}), препарату Synthol MC – фосфо- (1298 та 956 cm^{-1}), а препаратів Sulphirol C, CMX-473 та CMX-470 – сірковмісні компоненти (в діапазоні 1180-1160 та 652-642 cm^{-1} відповідно).

Встановлено взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот 1680-1600 cm^{-1} , якому відповідають валентні коливання C=C груп алкенів, та йодним числом (рис. 2, а), а також між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот 1750-1720 cm^{-1} , якому відповідають валентні коливання C=O груп складних ефірів, та ефірним числом жиру (рис. 2, б). Це свідчить про достатню коректність інтерпретації спектральних кривих.

Для визначення особливостей взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» застосували волокнистий препарат колагену, який спочатку модифікували хромовим дубителем при витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі 20 °C протягом 1,0 год, а потім ще 1,0 год певним жирувальним препаратом при температурі 50 °C і витраті жиру 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на активну речовину).

Після сушіння та ретельного подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Отримані ІЧ-спектри (рис.3), як і раніше, обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту». Після аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначення їх відносної оптичної густини D_i/D_0 (табл. 3).

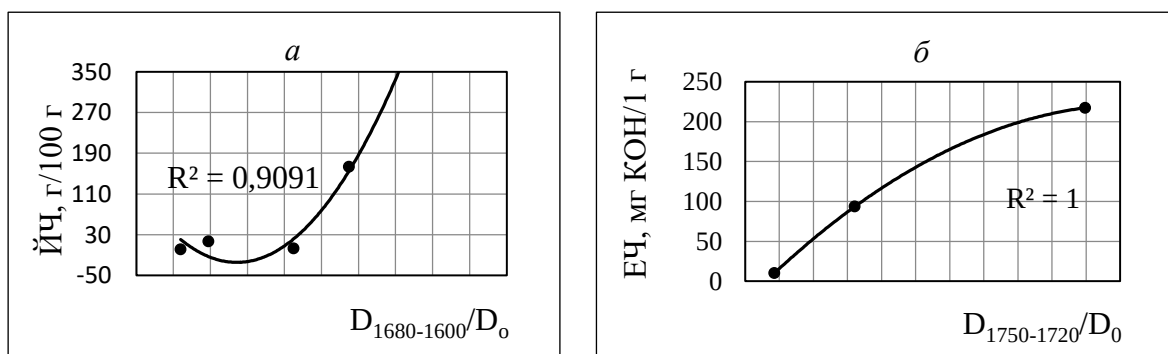


Рис. 2. Взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 та окремими хімічними константами жирувальних препаратів (а - йодне, б - ефірне число)

Після сушіння та ретельного подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Отримані ІЧ-спектри (рис.3), як і раніше, обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту». Після аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначення їх відносної оптичної густини D_i/D_0 (табл. 3).

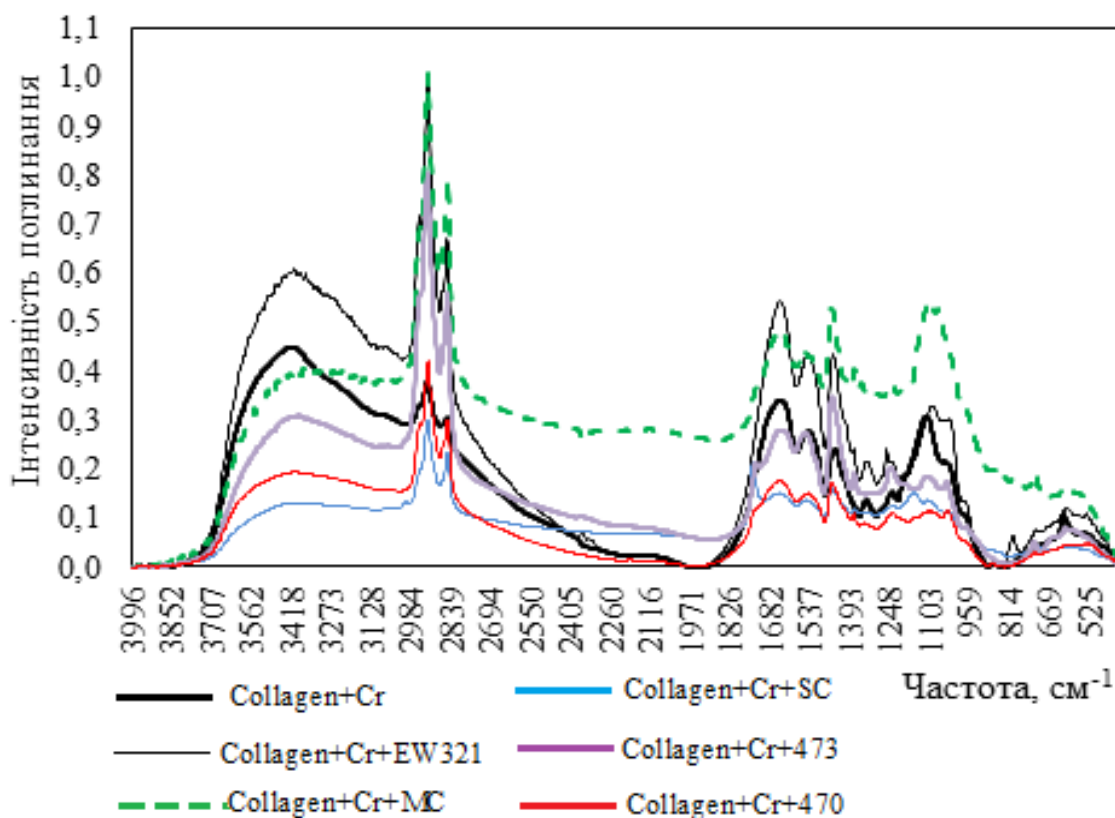


Рис. 3. Вихідні ІЧ-спектри хромованого препарату колагену до та після оброблення жирувальними препаратами

Таблиця 3

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах хромованого препарату колагену до та після оброблення жиром

Інтерпретація смуг поглинання [13-17]	Експериментальні дані *						Зміна оптичної густини Z				
	Collagen + Cr	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3550-3450 ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	<u>3477</u> 2,75	<u>3553</u> 0,91	–	–	–	+	+	–	–	–
3600-3200 с, ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	–	<u>3500</u> 1,25	–	–	–	–	+	–	–	–
3500-3300 пер ν NH ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3460-3420 с Вторинні амід	–	<u>3447</u> 2,97	–	–	–	–	1,99	–	–	–	–
CONHR: ν NH, ν NH ₂ вільна	<u>3431</u> 5,91	<u>3410</u> 2,79	<u>3410</u> 1,22	<u>3436</u> 1,43	<u>3442</u> 1,31	<u>3442</u> 1,84	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21
3600-3200 с, ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	<u>3367</u> 2,44	<u>3376</u> 1,07	–	–	–	+	+	–	–	–
3100-3000 срд, сл Алкени ν =CH	–	–	–	<u>3007</u> 0,38	–	–	–	–	+	–	–
2962 с Алкани ν_{as} CH ₃	<u>2955</u> 2,14	<u>2955</u> 2,38	–	–	–	<u>2954</u> 2,62	0,90	–	–	–	0,81
2926 сл Алкани ν CH ₂	<u>2925</u> 1,00	<u>2924</u> 5,74	<u>2924</u> 5,20	<u>2924</u> 4,42	<u>2925</u> 5,13	<u>2924</u> 6,07	0,17	0,19	0,23	0,20	0,16
2860-2850 срд Алкани ν_s CH ₂	<u>2855</u> 3,14	<u>2854</u> 2,23	<u>2853</u> 3,03	<u>2854</u> 2,48	<u>2854</u> 2,64	<u>2854</u> 2,90	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1750-1720 с Естери ν C=O	–	–	–	<u>1745</u> 7,76	<u>1734</u> 2,22	–	–	–	+	+	–
1665 -1640 с Амід I (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); Карбонільні сполуки, кислоти та їх похідні ν C=O	<u>1643</u> 8,75	<u>1651</u> 8,37	<u>1651</u> 3,37	<u>1658</u> 3,45	<u>1648</u> 3,10	<u>1651</u> 5,40	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62
1680-1600 срд, сл Алкени ν C=C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1560-1530 срд Амід II (40 % δCN , 60 % δNH) Карбонові кислоти COO^-	<u>1544</u> 6,54	<u>1541</u> 2,85	<u>1555</u> 2,10	<u>1555</u> 2,12	<u>1560</u> 2,51	<u>1555</u> 3,42	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1460-1370 Алкани δCH_3	<u>1449</u> 1,21	<u>1455</u> 4,92	<u>1462</u> 3,37	<u>1457</u> 3,05	<u>1457</u> 3,81	<u>1456</u> 3,78	0,25	0,36	0,40	0,32	0,32
1450-1290 сл Алкени заміщені $\delta\text{C}-\text{H}$	–	–	<u>1377</u> 0,58	<u>1378</u> 0,87	<u>1378</u> 0,79	<u>1377</u> 0,89	–	+	+	+	+
1345-1330 сл Алкани δCH_3	<u>1334</u> 1,00	<u>1334</u> 1,03	–	–	–	<u>1338</u> 1,01	0,97	–	–	–	0,99
1260-1230 срд Амід III (10 % νCO , 30 % νCN , 30 % δNH , 10 % $\text{O}=\text{CN}$) Аміни втор., трет. νCN ; Естери νCOC ; Спирти $\delta\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{O}$	<u>1240</u> 9,99	<u>1260</u> 1,20	<u>1247</u> 0,56	<u>1240</u> 0,57	<u>1247</u> 0,78	<u>1241</u> 1,71	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83
1300-1200 с Етери νCOC 1230-1200 срд Спирти втор., трет. $\nu\text{C}=\text{O}$; Дикарбонові кислоти COC 1200-1160 сл Спирти втор.	–	<u>1200</u> 0,35	–	–	–	–	+	–	–	–	–
1150-1050 с Естери νCOC 1200-1160 сл Спирти втор., трет. $\nu=\text{CO}$	–	–	–	<u>1164</u> 2,00	–	–	–	–	+	–	–
1150-1050 с Естери νCOC	<u>1117</u> 0,21	<u>1097</u> 3,80	<u>1104</u> 4,01	<u>1117</u> 1,93	<u>1119</u> 1,00	<u>1113</u> 2,73	0,05	0,05	0,11	0,21	0,08
1120-1030 сл Спирти перв. νCO	–	–	–	–	<u>1041</u> 1,34	<u>1039</u> 3,38	–	–	–	+	+
920-800 сл Етери $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	<u>873</u> 1,82	<u>874</u> 0,31	–	–	–	–	5,90	–	–	–	–
890-830 д. сл Пероксиди $\nu\text{O}-\text{O}$ Транс-алкени νCH	–	<u>801</u> 0,74	–	–	–	–	+	–	–	–	–
740-720 срд Алкани δCH_2	–	–	<u>722</u> 0,58	<u>722</u> 0,57	<u>723</u> 0,33	<u>721</u> 0,43	–	+	+	+	+

Примітка: * чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0 ;



– поява нової
смуги;



– відсутність
смуги

В ІЧ-спектрі вихідного хромованого препарату колагену проявляється кілька відносно

сильних смуг поглинання, які здебільшого відносяться до коливань пептидної групи -CO-NH-, як загального структурного фрагменту молекули білків. В області частот 1640 cm^{-1} спостерігається сильна смуга, яка відноситься до валентного коливання групи CO, вона дістала назву Амід I. Друга характеристична смуга в спектрі колагенвмісного препарату знаходиться поблизу області 1540 cm^{-1} і називається Амід II. Третя характеристична смуга, яка відповідає Амиду III з найбільшим вмістом азоту, розташована в області 1240 cm^{-1} . Інші смуги поглинання в ІЧ-спектрі колагенвмісного препарату знаходяться в діапазоні частот 3400, 2925, 2855, 1450, 1344, 1240, 1117, 873 cm^{-1} , яким відповідають коливання азотовмісних (аміно-, іміно-), амідних, алкільних, гідроксильних, складноефірних та деяких інших угруповань (табл. 3). Після оброблення препарату колагену жиром спостерігається зміна інтенсивності окремих смуг поглинання, яку кількісно визначали за коефіцієнтом Z, що уявляє собою відношення відносної оптичної густини вихідного хромованого препарату колагену до відносної оптичної густини цього ж препарату після оброблення певним жиром: $Z = (D_{i \text{ вих}}/D_0) : (D_{i \text{ оброб}}/D_0)$.

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах модифікованих зразків розглядали як результат взаємодії складових системи «колаген-хімічний реагент», на що вказує збільшення величини показника Z ($Z > 1,0$). Збільшення інтенсивності смуг поглинання, яке визначається наявністю у системі певних функціональних угруповань (зв'язків) застосованих реагентів, відповідало зменшенню цього показника ($Z < 1,0$) [19].

Аналіз одержаних даних виявив, що найбільшим чином оптична густина колагену змінюється в області тих хвильових чисел, яким відповідають коливання гідроксильних та азотовмісних (амінних, імінних, пептидних) груп (табл. 4). Це можна пояснити взаємодією жирувальних препаратів із зазначеними групами. Серед усіх досліджуваних жирувальних препаратів найменшу здатність до взаємодії з колагеном виявив препарат CMX-470, сумарний показник Z якого нижчий від інших препаратів у 1,4-1,8 рази.

Таблиця 4

Найбільш суттєві зміни оптичної густини хромованого колагену при дії жиру

Частота λ , cm^{-1}	Найбільш прийнятні угруповання	Зміна оптичної густини Z ($Z > 1$)				
		Synthol EW321	Synthol MC	Synthol C	CMX-473	CMX-470
3460-3420	Вторинні амідні νNH , νNH_2 вільна	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21
2860-2850	Алкани $\nu_s\text{CH}_2$	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1665 -1640	Амід I (80 % νCO , 10 % νCN , 10 % δNH)	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62
1560-1530	Амід II (40 % δCN , 60 % δNH)	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1338-1334	Спирти, феноли, кислоти δOH	1,39	—	—	—	2,70
1260-1230	Амід III (10 % νCO , 30 % νCN ; 30 % δNH , 10 % $\text{O}=\text{CN}$) Аміни втор., трет. νCN ;	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83
874	Етери $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	5,90	—	—	—	—

Збільшення показника Z в області 2860-2850 cm^{-1} , скоріш за все, обумовлено сумісним потужним коливанням алканів та алкільних фрагментів вуглецевого кістяка як у структурі жиру, так і у структурі колагену.

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах препарату колагену після оброблення жирами при частотах 2962, 2926, 1450-1460, 1100-1120 cm^{-1} є проявом валентних та деформаційних коливань алканів, алкенів та складних ефірів у структурі жирувальних препаратів та колагену.

Висновки. За завданням промисловості досліджено властивості п'яти нових жирувальних препаратів різного походження. За допомогою незалежних методів аналізу (візуального оцінювання, віскозиметричного, титриметричного та деяких інших) визначено такі важливі характеристики цих матеріалів як зовнішній вигляд, густина, в'язкість, хімічні константи. Оскільки дані препарати планується застосовувати для оброблення шкіри, встановлено їх здатність до утворення водних емульсій, величину рН та стійкість емульсій у часі.

На підставі результатів ІЧ-спектроскопічного аналізу встановлено наявність декількох спільних смуг поглинання в спектрах досліджуваних жирів:

- смуга в області хвильових чисел 3412-3440 cm^{-1} , яка характеризує валентні коливання ОН-груп спиртів, зв'язаних водневими зв'язками;
- смуга при частоті 2924-2925 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням алканів та алкільних фрагментів $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$;
- смуга в області 1600-1660 cm^{-1} , яка характеризує валентні коливання $-\text{C}=\text{C}-$ алкенів;
- смуга при частоті 1377 cm^{-1} , вона відображає деформаційні коливання зв'язку $-\text{CH}$ центрального атома гліцеринового фрагмента в жирах;
- смуга в області хвильових чисел 1240-1260 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням СОС етерів, а смуга в області 1117-1120 cm^{-1} – валентним коливанням естерів.

Також виявлено специфічні відмінності у структурі окремих сполук, які обумовлені їх походженням. Так, у спектрі препарату Synthol МС, одержаного на базі фосфатованих синтетичних жирів, в області частот 1298 та 956 cm^{-1} виявлено фосфовмісні компоненти: етери фосфорної кислоти νPO , алкани $\text{P}-\text{CH}_3$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Спільними для препарату Sulphirol С, одержаного на основі сульфатованого рибачого жиру, напівсинтетичної композиції СМХ-473, синтезованої на основі сульфованих і сульфатованих жирів, а також синтетичної електролітостійкої композиція СМХ-470 на основі натрієвих солей алкілентарної кислоти та синтетичних жирів, є наявність спектральних смуг, які характеризують сірковмісні компоненти, наприклад, HSO_4^- при частоті 1180-1170 cm^{-1} . Крім сірковмісних компонентів, у структурі композиції СМХ-473 виявлено ароматичні вуглеводи (1511 та 947 cm^{-1}),

Для встановлення особливостей взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» в присутності жирувальних препаратів проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену, як вихідного, так і обробленого цими матеріалами. Визначено характер та зміну оптичної густини смуг поглинання функціональних груп білка в залежності від виду застосованого жиру. Встановлено, що досліджувані реагенти взаємодіють переважно із азотовмісними та гідроксильними групами колагену.

Слід зазначити, що з усіх досліджуваних жирів найменш прийнятним виявився препарат СМХ-470, оскільки він поступався іншим за показниками активності, стійкості емульсії у часі, а також за спорідненістю з колагеном.

Таким чином, результати виконаного дослідження виявили хімічну природу аналізованих сполук, наявність в їх структурі різноманітних угруповань та зв'язків, здатність до утворення стійких емульсій та взаємодії з білком. Одержана інформація буде використана у подальшому дослідженні з підтвердження доцільності застосування препаратів Synthol EW321, Synthol MC, Sulphirol C та CMX-473 у нових ресурсощадних технологіях виробництва натуральної шкіри.

Література

1. Авилов И. А. Возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения качества и подтверждения подлинности состава масел растительного происхождения. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания*. 2016. № 4. С. 71–74.
2. Крюк Т. В., Транковська Р. С. Сучасні методи експертизи харчових олій. *Товарознавство та інновації: Збірник наукових праць*. Донецьк, 2013. Випуск 5. С. 224–236.
3. Чорна А. І., Шульга О. С., Арсеньєва Л. Ю. Оцінка якості полімерних пакувальних матеріалів для хлібобулочних виробів. *Товарознавчий вісник*. 2016. Випуск 9. С. 157–166.
4. Сарибекова Д. Г., Скрипко Г. А. Изучение методом ИК-спектроскопии механизма придания кислотозащитных свойств фторорганическими препаратами. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 6/6. С. 60–65.
5. Манк В. В., Пешук Л. В., Радзієвська І. Г. Використання інфрачервоної спектроскопії ближнього діапазону для аналізу жирів та їх сумішей. *Харчова промисловість*. 2008. № 6. С. 31–34.
6. Кнерельман Е. И., Яруллин Р. С., Давыдова Г. И., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Матковский П. Е., Алдошин С. М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел). *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 6. С. 68–78.
7. Джатдоева А. А., Полимова А. М., Проскурнина Е. В., Проскурнин М. А., Владимиров Ю. А. Определение липидов и продуктов их окисления методом ИК-спектроскопии. *Аналитическая химия*. 2016. Т. 71, № 6. С. 570–576.
8. Chitra Kalyanaraman, K. Sri Bala Kameswari, V. Sudharsan Varma, R. Priyadharsini and J. Raghava Rao. Biodegradation of lecithin-based fatliqor: optimization of food to microbes' ratio and residence time. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108. № 1. P. 1–10.

References

1. Avylov Y. A. Vozmozhnost yspolzovaniya metoda YK-spektroskopyy dlia opredeleniya kachestva y podtverzhdeniya podlynnosti sostava masel rastytelnogo proyskhozhdeniya. *Tekhnolohyy pyshchevoi y pererabatyvaiushchei promyshlennosti APK – produkty zdorovoho pytanyia*. 2016. № 4. p. 71–74. [in Russian]
2. Kriuk T. V., Trankovska R. S. Suchasni metody ekspertyzy kharchovykh olii. *Tovaroznnavstvo ta innovatsii: Zbirnyk naukovykh prats*. Donetsk, 2013. Vypusk 5. p. 224–236. [in Ukrainian]
3. Chorna A. I., Shulha O. S., Arsenieva L. Yu. Otsinka yakosti polimernykh pakuvalnykh materialiv dlia khlibobulochnykh vyrobiv. *Tovaroznnavchyi visnyk*. 2016. Vypusk 9. p. 157–166. [in Ukrainian]
4. Sarybekova D. H., Skrypko H. A. Yzuchenye metodom YK-spektroskopyy mekhanyzma prydaniiya kyslotozashchytnykh svoistv ftororhanycheskymy preparatamy. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnolohyi*. 2011. № 6/6. p. 60–65. [in Russian]
5. Mank V. V., Peshuk L. V., Radziievska I. H. Vykorystannia infrachervonoii spektroskopii blyzhnogo diapazonu dlia analizu zhyriv ta yikh sumishei. *Kharchova promyslovist*. 2008. № 6. p. 31–34. [in Ukrainian]
6. Knerelman E. Y., Yarullyn R. S., Davydova H. Y., Startseva H. P., Churkyna V. Ya., Matkovskiy P. E., Aldoshyn S. M. Sravnitelnye osobennosti infrakrasnykh spektrov C₁₈-karbonovykh kyslot, ykh metylovyykh efyrov (biodyzelia) y tryhlytserydov (rastytelnykh masel). *Vestnyk Kazanskoho tekhnolohycheskoho universiteta*. 2008. № 6. p. 68–78. [in Russian]
7. Dzhatdоеva A. A., Polymova A. M., Proskurnyna E. V., Proskurnyn M. A., Vladymyrov Yu. A. Opredelenie lypydov y produktov ykh okysleniya metodom YK-spektroskopyy. *Analytycheskaia khymia*. 2016. T. 71, № 6. p. 570–576. [in Russian]
8. Chitra Kalyanaraman, K. Sri Bala Kameswari, V. Sudharsan Varma, R. Priyadharsini and J. Raghava Rao. Biodegradation of lecithin-based fatliqor: optimization of food to microbes ratio and residence time. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108. № 1. p. 1–10.
9. Kubelka V. Zhyry, masla y emulsyy y ykh

9. Кубелка В. *Жиры, масла и эмульсии и их применение в кожевенном производстве*. М. : Гизлеппром, 1957. 236 с.
10. Тютюнников Б. Н. *Химия жиров*. М. : Колос, 1992. 448 с.
11. Левенко П. И. *Жирование и свойства кож*. М. : Легкая индустрия, 1970. 152 с.
12. Миронов В. А., Янковский С. А. *Спектроскопия в органической химии*. М. : Химия, 1984. 232 с.
13. Козуб С. М., Козуб П. А., Рудченко С. О., Тішакова Т. С. Методика обробки інфрачервоних спектрів природних жирів. *Актуальні проблеми сучасної хімії: тези доп. всеукр. конф. молодих науковців* (м. Миколаїв, 20-22 квітня 2017 р.). Миколаїв, 2017. С. 38–39.
14. Тарасевич Б. Н. *ИК спектры основных классов органических соединений*. М. : МГУ, 2012. 55 с.
15. Лирова Б. И. *Применение метода колебательной спектроскопии для изучения полимерных систем*. Екатеринбург: Издательство Уральского ун-та, 2016. 14 с.
16. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. *Органічна хімія*. Львів : Центр Європи, 2009. 868 с.
17. Анисимова Н. А. *Идентификация органических соединений*. Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского государственного ун-та, 2009. 95 с.
18. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide. *Spectrochim. Acta*. A. 1968. V. 24. № 8. P. 965-968.
19. Андреева О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : автореф. дис. докт. техн. наук. : 05.19.05. Київ, 2005. 45 с.
- prymenenye v kozhevennom proizvodstve. М. : Hyzlehprom, 1957. 236 p. [in Russian]
10. Tiutiunnykov B. N. *Khymiya zhyrov*. М. : Kolos, 1992. 448 p. [in Russian]
11. Levenko P. Y. *Zhyrovanye y svoystva kozh*. М. : Lehkaia industriya, 1970. 152 p. [in Russian]
12. Myronov V. A., Yankovskyi S. A. *Spektroskopyia v orhanycheskoi khymyy*. М. : Khymiya, 1984. 232 p. [in Russian]
13. Kozub S. M., Kozub P. A., Rudchenko S. O., Tishakova T. S. Metodyka obrobky infrachervonykh spektriv pryrodnykh zhyriv. Aktualni problemy suchasnoi khimii: Vseukrainska konferentsiia molodykh naukotsiv (Mykolaiv, 20-22 kvitnia 2017 r.). 2017. p. 38–39. [in Ukrainian]
14. Tarasevych B. N. *IK spektry osnovnykh klassov orhanycheskykh soedynenyi*. М. : MHU, 2012. 55 p. [in Russian]
15. Lyrova B. Y. *Prymenenye metoda kolebatelnoi spektroskopyy dlia yzucheniya polymernykh system*. Ekaterinburg: Yzdatelstvo Uralskoho un-ta, 2016. 14 p. [in Russian]
16. Lastukhin Yu. O., Voronov S. A. *Orhanichna khimiia*. Lviv : Tsentr Yevropy, 2009. 868 p.
17. Anysymova N. A. *Ydentyfikatsiya orhanycheskykh soedynenyi*. Horno-Altaiskoho: RYO Horno-Altaiskoho hosudarstvennoho un-ta, 2009. 95 p. [in Russian]
18. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide. *Spectrochim. Acta*. A. 1968. V. 24. № 8. p. 965-968.
19. Andreieva O. A. Naukovi osnovy resursozberihaiuchykh tekhnolohii dublennia ta ozdoblivannia shkir z vykorystanniam polifunktsionalnykh spoluk : avtoref. dys. ... dokt. tekhn. nauk.: 05.19.05. Kyiv, 2005. 45 p. [in Ukrainian]

PERVAIA N. V.

ANDREYEVA O. A.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5086-3926>
Scopus Author ID: 55976214600

Department of Design and Technologies
of Leather Products,
Kyiv National University of Technologies and Design

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8374-2306>
Scopus Author ID: 57189216288

Department of Biotechnology, Leather and Fur,
Kyiv National University of Technologies and Design

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ЖИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЕВА О. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать физико-химические свойства, химическую природу и особенности взаимодействия с коллагеном новых жирующих препаратов различного происхождения для выявления среди них эффективных реагентов для ресурсосберегающих технологий, ориентированных на выпуск изделий из кожи с прогнозируемыми свойствами при уменьшении вредной нагрузки на окружающую среду.

Методика. Для определения основных физико-химических свойств и химической природы жиров использованы традиционные и современные физико-химические методы анализа (титриметрический, вискозиметрический, инфракрасная спектроскопия), а также визуальная оценка.

Результат. В работе приведены результаты определения химической природы и физико-химических свойств новых жирующих препаратов – промышленных продуктов природного и синтетического происхождения: Synthol EW321, синтезированный на основе эмульгированных синтетических жиров; Synthol MC, полученный на основе фосфатированных синтетических жиров; Sulphirol C, полученный на основе сульфитированного рыбьего жира, устойчивый к действию электролитов; полусинтетическая композиция CMX-473, полученная на основе сульфированных и сульфатированных жиров; синтетическая электролистоустойчивая композиция CMX-470, полученная на основе натриевых солей алкилсукциновой кислоты и синтетических жиров. Проведены ИК-спектроскопические исследования волокнистого препарата коллагена, обработанного этими жирующими препаратами. Определен характер и изменение оптической плотности полос поглощения функциональных групп белка в зависимости от вида применяемого жира. Установлено, что исследуемые реагенты взаимодействуют преимущественно с азотсодержащими и гидроксильными группами коллагена.

Научная новизна. Исследованы особенности взаимодействия в системе «коллаген - химический реагент» при наличии жирующих препаратов различного происхождения, предназначенных для обработки кожи.

Практическая значимость. Результаты работы будут способствовать расширению ассортимента и обоснованному применению эффективных химических реагентов в инновационных технологиях производства натуральной кожи.

Ключевые слова: кожевенное производство, жирующие препараты, свойства, химическая природа, ИК-спектроскопия.

PHYSICALCHEMICAL AND IR-SPECTROSCOPIC RESEARCH OF NEW FATLIQUORING PREPARATIONS PERVAIA N. V., ANDREYEVA O. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of physicochemical properties, chemical nature, and interaction with collagen of new fatliquoring preparations of various origins to identify among them effective reagents for resource-saving technologies focused on the production of leather products with predictable properties to reducing the harmful load on the environment.

Methodology. To determine the basic physicochemical properties and chemical nature of fats, traditional and modern physicochemical methods of analysis (titrimetric, viscometric, infrared spectroscopy) were used, as well as visual assessment.

Result. The paper presents the results of determining the chemical nature and physicochemical properties of new fatliquoring preparations - industrial products of natural and synthetic origin: Synthol EW321, synthesized based on emulsified synthetic fats; Synthol MC derived from phosphated synthetic fats; Sulphirol C, based on sulfited fish oil, is resistant to electrolytes; semi-synthetic composition CMX-473, obtained on the basis of sulfonated and sulfated fats; synthetic electrolyte-resistant composition CMX-470, obtained on the basis of sodium salts of alkyl succinic acid and synthetic fats. IR-spectroscopic studies of the fibrous collagen preparation treated with these fatliquoring preparations were carried out. The nature and change in the optical density of the absorption bands of the functional groups of the protein depending on the type of fat used is determined. It was found that the studied reagents interact mainly with nitrogen-containing and hydroxyl groups of collagen.

Scientific novelty. Peculiarities of interaction in the “collagen - chemical reagent” system in the presence of fatliquoring preparations of various origin intended for processing the leather are investigated.

Practical significance. The results of the work will contribute to the expansion of the assortment and the justified use of effective chemical reagents in innovative technologies for the production of leather.

Key words: leather production, fatliquoring preparations, properties, chemical nature, IR spectroscopy.

УДК: 678.7

САЙТАРЛИ С. В.¹, ПЛАВАН В. П.², ДЗЮБЕНКО Л. С.³,
КОРЕНІВСЬКИЙ О. С.², ЄВДОКИМЕНКО Д. М.²

¹ Одеський національний політехнічний університет

² Київський національний університет технологій та дизайну

³ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка

РОЗРОБКА НАПОВНЕНИХ ПОЛІОЛЕФІНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ЛИТТЄВИХ ВИРОБІВ

Мета. Розробити наповнені полімерні композиції на основі поліпропілену з різним вмістом концентрату кальциту як наповнювача та новітнього поліолефінового еластомеру як модифікатору; визначити вплив складу композицій на їхні реологічні та фізико-механічні властивості для виготовлення виробів методом лиття під тиском.

Методика. Значення в'язкості, показників текучості розплаву, межі міцності при розтягуванні, відносного подовження, ударної в'язкості та морозостійкості композицій в залежності від їхнього складу визначено за стандартизованими методиками.

Результат. Виявлено вплив концентрату кальциту як наповнювача та поліолефінового еластомеру як модифікатору на реологічні та фізико-механічні властивості композицій. Зі збільшенням кількості наповнювача погіршуються фізико-механічні властивості наповнених композицій, що нівелюється введенням як модифікатору новітнього поліолефінового еластомеру в кількості 5 % мас. Додавання 5 % мас. поліолефінового еластомеру до наповнених композицій надає їм морозостійкості, при цьому показник ударної в'язкості вище, ніж для композицій без модифікатору, навіть після заморожування протягом 30 діб при -18°C.

Наукова новизна. Встановлено, що додавання наповнювача не збільшує в'язкість композицій, що суперечить традиційній поведінці наповнених систем. Додавання 5 % мас. поліолефінового еластомеру як модифікатору до наповнених до 20 % мас. концентратом кальциту композицій не змінює міцність композицій при розтягуванні, що становить 24 МПа, збільшує відносно подовження в 2 рази, ударну в'язкість в середньому на 8,5 % та морозостійкість композицій після заморожування протягом 30 діб за температури -18°C в середньому на 12,6 %.

Практична значимість. Результати досліджень реологічних та фізико-механічних властивостей дозволяють обрати раціональний склад композицій для досягнення заданих характеристик полімерного матеріалу для виготовлення виробів методом лиття під тиском. Показник течії розплаву композицій підвищується зі збільшенням кількості наповнювача до 50 % мас., що не збільшуватиме виробничі витрати на проведення процесу лиття у порівнянні з ненаповненими композиціями.

Ключові слова: поліпропілен, поліолефіновий еластомер, концентрат кальциту, реологічні властивості, фізико-механічні властивості, литтєві вироби.

Вступ. Лиття під тиском є популярним способом переробки термоеластопластів, що мають широкий спектр застосувань зокрема для деталей кузова автомобіля складних форм [1, 2]. Розширення застосування пластмас в конструкції автомобіля виправдане тим, що в результаті знижується власна маса автомобіля, скорочуються витрати палива, знос деталей і відповідно збільшується корисне навантаження [3].

Поліпропілен (ПП) у вигляді різноманітних модифікацій займає провідні позиції у виготовленні функціональних виробів різного призначення, зокрема в машинобудуванні, завдяки широкому діапазону властивостей і здатності перероблятися практично усіма

способами [4]. Одним із способів поліпшення експлуатаційних властивостей полімерів є їх модифікація різними наповнювачами. Наповнення полімерів дозволяє отримувати матеріали з абсолютно новими експлуатаційними властивостями: введення наповнювачів в полімерні матеріали сприяє їх механічній міцності і твердості, зниженню собівартості, забезпечує надання спеціальних властивостей [5]. З великої кількості мінеральних наповнювачів карбонат кальцію є найбільш використовуваним завдяки доступності, низькій вартості і нетоксичності [6]. Однак, несумісність його високоенергетичної гідрофільної поверхні з низькоенергетичною поверхнею гідрофобних полімерів, таких як поліетилен і поліпропілен, є проблемою, вирішити яку допомагає спеціальна обробка поверхні наповнювача [7].

Для виробів з ПП, що застосовуються у машинобудівній промисловості, важливими є висока ударна в'язкість, міцність та інші показники фізико-механічних властивостей. Одним з напрямків у створенні матеріалів з підвищеною стійкістю до ударів є модифікація наповнених полімерів еластомерами [8, 9]. Ефективність зміцнення термопластів каучукоподібними полімерами обумовлена значним підвищенням енергетичного бар'єру при зіткненні з еластомерними частинками на шляху поширення тріщин [10].

Постановка завдання. Метою роботи є визначення впливу складу полімерних композицій на основі поліпропілену модифікованого поліолефіновим еластомером та наповненого концентратом кальциту на їх реологічні та фізико-механічні властивості для виготовлення виробів методом лиття.

Методологія досліджень. Як полімерну матрицю для виготовлення полімерних композиційних матеріалів використовували гранульований ПП литтєвого типу марки Nipolen P TM 2G («Nipol», Сербія), що являє собою гомополімер з вузьким молекулярно-масовим розподілом (ПТР=26 г/10 хв., густина 910 кг/м³). Як модифікатор поліпропіленових композицій використовували новітній еластомер поліолефіновий (ЕП) марки «Vistamaxx 6202» («ExxonMobil», США), що являє собою блокспівполімер з повторюваних блоків ізотактичного пропілену з нерегулярним розподілом етилену (15%), виготовлений за металоценовою технологією. Використання даного еластомеру в композиції з ПП як модифікатору обумовлено унікальними властивостями ЕП, досягненням більшої ударної міцності та еластичності композицій в порівнянні з чистим полімером [11]. Як наповнювач композицій на основі ПП використовували концентрат кальциту (КК) марки 1ТК («Техноком», Україна) з розміром частинок 2,5 мкм (тах 20 мкм – 1,5 %). До складу КК входить оброблений стеариновою кислотою карбонат кальцію та поліолефін.

Дослідні зразки композицій на основі ПП одержували з розплавів полімерів за допомогою одношнекового екструдера (D=27 мм, L/D=30), з наступним подрібненням екструдатів на дробарці і литтям під тиском на лабораторній литтєвій машині. Склад композицій наведено в табл.

В'язкість (η) розплавів визначали за допомогою капілярного віскозиметра марки МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $(0,1 \div 5,7) \cdot 10^4$ Па за температури 230 °С. Дослідження показника течії розплаву (ПТР) проводили за ГОСТ 11645-73 на приладі «ПРТ» за температури 230 °С і навантаженні 2,16 кгс. Міцність при розтягуванні та відносне подовження поліпропіленових

композицій визначали з використанням розривної машини Р-50 за ДСТУ EN ISO 527-1:2017. Ударну в'язкість за Шарпі без надрізу визначали на маятниковому копрі за ДСТУ EN ISO 179-2:2017.

Таблиця

Склад наповнених модифікованих композицій на основі ПП литтєвого типу

Склад композицій, % мас.		
ПП	Модифікатор ЕП	Наповнювач КК
95	5	0
90	5	5
85	5	10
75	5	20
65	5	30
55	5	40
45	5	50
100	-	-
95	-	5
90	-	10
80	-	20
70	-	30
60	-	40
50	-	50

Морозостійкість зразків поліолефінових наповнених композицій оцінювали після витримки в морозильній камері за температури -18°C протягом 30 діб, після чого вимірювали ударну в'язкість цих зразків за вказаною вище стандартизованою методикою.

Результати досліджень. Результати реологічних досліджень показали нетипову поведінку композицій, яка полягає у відсутності загущення системи твердим наповнювачем. Для поліпшення змочування і реологічних властивостей поверхню КК часто обробляють стеариною кислотою або апретами в кількості 0,5-3 % [12], що сприяє підвищенню сумісності наповнювача з гідрофобним полімером, знижує водопоглинання при зберіганні та позитивно позначається на фізико-механічних характеристиках [13]. Кальцит обробляють стеариною кислотою внаслідок чого утворюється стеарат кальцію, в молекулі якого неполярний ланцюг стеаринової кислоти знаходиться на поверхні [14]. Наявність на поверхні наповнювача довгих вуглеводневих ланцюгів, що мають спорідненість до макромолекул ПП, забезпечує однорідне диспергування наповнювача в розплаві полімеру, а також сприяє різкому зниженню абразивного впливу наповнювача на екструзійне обладнання.

Основним параметром, що характеризує поведінку полімеру у в'язко-текучому стані, є в'язкість. Наповнення завжди призводить до ускладнень при формуванні виробів внаслідок підвищення в'язкості розплаву [15].

Реологічні дослідження розплавів сумішей на основі ПП показали, що в присутності 5 % ЕП в'язкість розплавів наповнених сумішей незначно збільшується (рис. 1), хоча еластомер порівняно з поліпропіленом має ПТР нижче в 2 рази (9,1 г/10хв.), але його загущуюча дія частково нівелюється введенням КК, пластифікованого стеариновою кислотою. Аналогічну нетрадиційну поведінку зниження в'язкості зі збільшенням кількості наповнювача виявлено для композицій на основі екструзійного ПП [16].

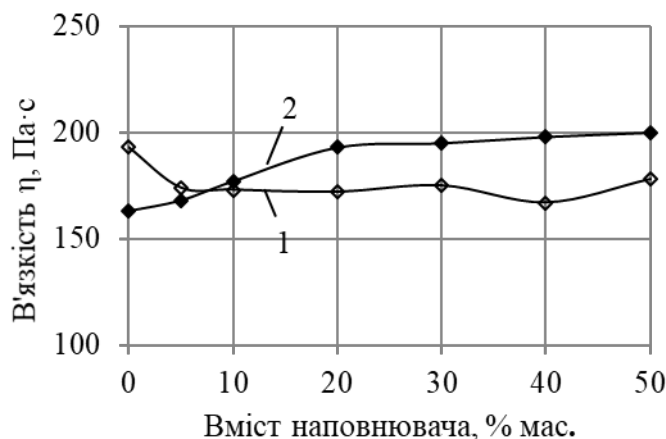


Рис. 1. Вплив вмісту наповнювача на в'язкість (η) композицій на основі ПП: 1 – без ЕП; 2 – з 5% ЕП за напружень зсуву $4,69 \text{ т} \cdot 10^{-4} \text{ Па}$

Основним технологічним фактором з боку полімерної композиції, що визначає процес лиття під тиском є течія термопласту та його температура в нагрівальному циліндрі. Дослідження зміни величини показника текучості розплаву (ПТР) в залежності від складу композицій показало, що при вмісті наповнювача 10 % мас. і вище на підвищення ПТР до вихідного значення впливає саме модифікатор наповнювача – стеаринова кислота (рис.2). Збільшення ПТР композицій з 5 % ЕП пояснюється його пластифікуючою дією та хорошим суміщенням з ПП.

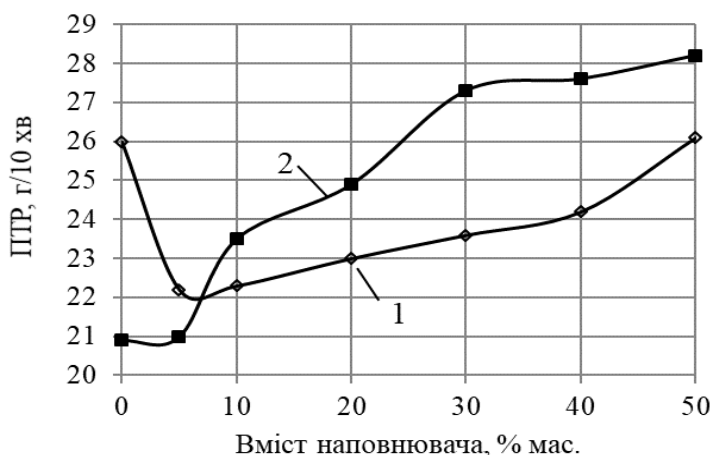


Рис. 2. Вплив вмісту наповнювача на ПТР композицій: 1 – ПП+КК; 2 – ПП+5%ЕП+КК

Результати визначення впливу вмісту наповнювача на міцність при розтягуванні для модифікованих та наповнених композицій на основі ПП показані на рис. 3. Міцність композицій наповнених КК при збільшенні вмісту наповнювача до 10 % мас. збільшується на 28,5 %, а при подальшому наповненні знижується до вихідних показників. При цьому міцність композицій в присутності 5 % мас. ЕП з вмістом 5–50 % мас. наповнювача є сталою на рівні 24 МПа. Наявність 5 % ЕП в композиціях забезпечує збільшення відносного видовження майже вдвічі при збільшенні вмісту наповнювача до 20 % порівняно з ненаповненими композиціями (рис. 3).

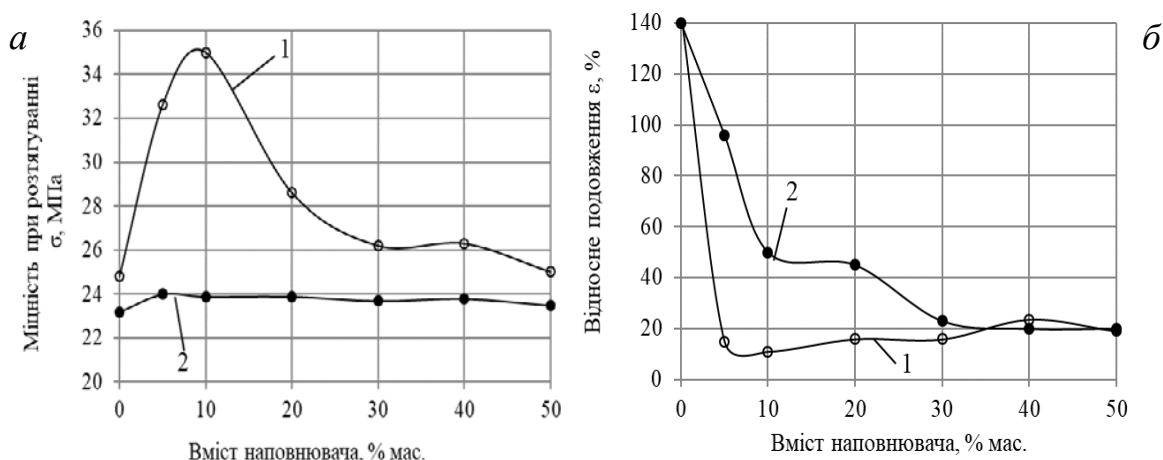


Рис. 3. Залежність міцності (а) і відносного подовження (б) при розтягуванні від вмісту наповнювача в композиціях: 1– ПП+КК; 2 – ПП+5 % ЕП+КК

Так як основними вимогами до композицій, що застосовуються в автомобільній промисловості є висока ударна в'язкість, досліджували залежність ударної в'язкості від кількості наповнювача, а також морозостійкості композицій. При вмісті наповнювача в композиціях 5-10 % мас. ударна в'язкість дещо підвищується (рис. 4), що може бути пов'язано з ефектом нуклеативної активності частинок кальциту при кристалізації ПП. Цей ефект посилюється завдяки пластифікуючій дії поліолефінового еластомеру, а також завдяки утворенню еластомерної фази, що здатна розсіювати енергію удару, тим самим зменшуючи крихкість вихідного полімеру. Збільшення вмісту КК від 20 до 50 % призводить до зростання крихкості матеріалу.

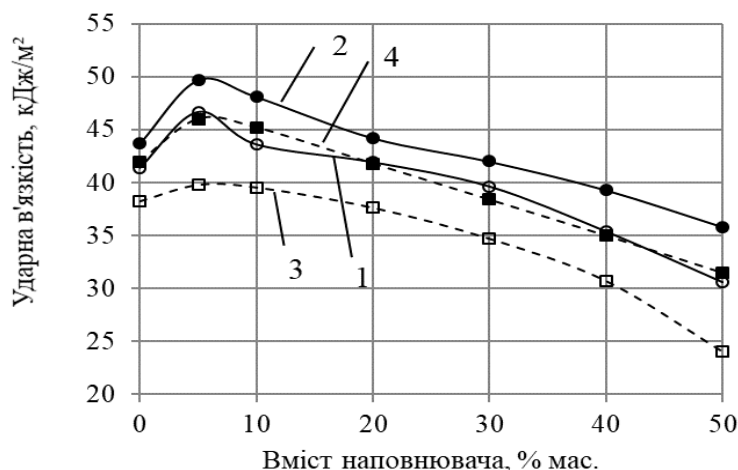


Рис. 4. Вплив вмісту наповнювача на ударну в'язкість композицій: 1 – ПП+КК до заморожування; 2 – ПП+5 % ЕП+КК до заморожування; 3 – ПП+КК після заморожування; 4 – ПП+5 % ЕП+КК після заморожування

Морозостійкість полімерних матеріалів – це здатність зберігати задані фізико-механічні показники і експлуатаційні властивості за температур нижче температури склування для аморфних полімерів або нижче температури крихкості для полімерів, що кристалізуються. Результати досліджень показали, що ударна в'язкість композицій наповнених КК знижується після заморожування. Додавання 5% мас. ЕП до наповнених композицій надає їм морозостійкості, при цьому показник ударної в'язкості вище, ніж для композицій без модифікатору, навіть після заморожування протягом 30 діб при -18°C .

Висновки. За результатами досліджень можна стверджувати, що наявність 5 % мас. поліолефінового еластомеру в наповнених концентратом кальциту композиціях на основі поліпропілену литтєвого типу надає особливих властивостей полімерному матеріалу, зокрема зі збільшенням кількості наповнювача до 50 % мас. показник течії розплаву композицій підвищується, що оптимізує виробничі витрати на проведення процесу лиття у порівнянні з ненаповненими композиціями; міцність при розтягуванні є сталою і становить 24 МПа незалежно від кількості наповнювача в композиції; відносне подовження при наповненні до 20 % мас. концентратом кальциту в 2 рази вище, ніж для композицій без модифікатору; морозостійкість композицій вище, ніж для композицій без модифікатору, навіть після заморожування протягом 30 діб за температури -18°C .

Таким чином, полімерна композиція на основі поліпропілену литтєвого типу, що забезпечує формування комплексу поліпшених властивостей, має містити 5 % мас. поліолефінового еластомеру та 5-20 % мас. наповнювача концентрату кальциту. Розроблені композиції можуть використовуватися для виробництва деталей автомобілів складної форми методом лиття під тиском (корпуси для кабельних з'єднань, деталі інтер'єру авто та ін.).

Література

1. Goodship V. Injection Molding of Thermoplastics. *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*: Waltham, USA, 2016. P. 103–170. doi:10.1016/b978-0-323-34061-8.00004-1.
2. Spontak R.J., Patel, N.P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2000. Vol. 5, №5-6. P. 334–341.
3. Михайлин Ю.А. Применение полимерных материалов в автомобилестроении. *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2000. №4, т. 11. С.1–7.
4. Gahleitner M., Paulik C. Polypropylene and Other Polyolefins. *Brydson's Plastics Materials (Eight Edition)* / M. Gilbert. Oxford, 2017. P. 279–309. doi:10.1016/b978-0-323-35824-8.00011-6.
5. Xanthos M. *Functional Fillers for Plastic*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 537 p.
6. Cheremisinoff N., Rosenfeld P. E. Toxic and Dangerous Properties. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry* / Nicholas P Cheremisinoff and Paul E. Rosenfeld. Oxford, 2011. P. 81-213. doi.org/10.1016/B978-1-4377-7825-0.00003-0.
7. Yang Y.-C., Jeong S.-B., Yang, S.-Y., Chae Y.-B., Kim, H.-S. The Changes in Surface Properties of the Calcite Powder with Stearic Acid Treatment. *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50, №3. P. 695-701.
8. Drobny J.G. Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Elsevier, 2014. P. 209-218. doi.org/10.1016/B978-0-323-22136-8.00007-7.
9. Новак Д.С., Бейко Н.М., Сайтарли С.В. Дослідження термоеластопластів на основі сумішей поліпропілену з еластомером. *Вісник КНУТД*. 2017. №4 (112). С. 136–140.
10. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.
11. Данилова-Волковская Г.М. Исследование свойств полипропилена модифицированного эластомерами. *Пластические массы*. 2005. №5. С. 31-34.
12. Cao Z., Daly M., Clémence L., Geever L. M., Major I., Higginbotham C. L., Devine D. M. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 378. P. 320–329. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.205
13. Deshmukh G. S., Pathak S. U., Peshwe D. R., Ekhe J. D. Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites. *Bulletin of Materials Science*. 2010. Vol. 33. P. 277–284.
14. Коваленко А.Н., Гурова А.В. Вся правда о меловых добавках. *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2015. № 8. С. 6–12.

References

1. Goodship V. (2016) Injection Molding of Thermoplastics. *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*: Waltham, USA.103–170. [in English].
2. Spontak R.J., Patel, N.P. (2000) Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Vol. 5, №5-6. 334–341. [in English].
3. Mikhaylin Yu.A. (2000) Primenenie polimernykh materialov v avtomobilestroenii [The use of polymeric materials in the automotive industry] *Polimernye materialy: izdeliya, oborudovanie, tekhnologii*. №4, t. 11. 1–7. [in Russian].
4. Gahleitner M., Paulik C. (2017) Polypropylene and Other Polyolefins. *Brydson's Plastics Materials (Eight Edition)* / M. Gilbert. Oxford. 279–309. [in English].
5. Xanthos M. (2010) *Functional Fillers for Plastic*. Weinheim: Wiley-VCH. [in English].
6. Cheremisinoff N., Rosenfeld P. E. (2011) Toxic and Dangerous Properties. *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry* / Nicholas P Cheremisinoff and Paul E. Rosenfeld. Oxford. 81-213. [in English].
7. Yang Y.-C., Jeong S.-B., Yang, S.-Y., Chae Y.-B., Kim, H.-S. (2009) The Changes in Surface Properties of the Calcite Powder with Stearic Acid Treatment. *Materials Transactions*. Vol. 50, №3. 695-701. [in English].
8. Drobny J.G. (2014) Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Elsevier. 209-218. [in English].
9. Novak D.S., Beiko N.M., Saitarly S.V. (2017) Doslidzhennia termoelastoplastiv na osnovi sumishei polipropilenu z elastomerom [Research of thermoelastoplastics based on mixtures of polypropylene with an elastomer]. *Visnyk KNUTD*. №4 (112). 136–140. [in Ukrainian].
10. Polimernye smesi. Tom II: Funktsional'nye svoystva [Polymer blends. T.II: Functional properties](2009) / pod red. D.R. Pola i K.B. Baknella / per. s angl. pod red. Kulezneva V.N. Sankt-Peterburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii. [in Russian].
11. Danilova-Volkovskaya G.M. (2005) Issledovanie svoystv polipropilena modifitsirovannogo elastomerami [Investigation of properties of polypropylene modified with elastomers]. *Plasticheskie massy*. №5. 31-34. [in Russian].
12. Cao Z., Daly M., Clémence L., Geever L. M., Major I., Higginbotham C. L., Devine D. M. (2016) Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*. Vol. 378. 320–329. [in English].
13. Deshmukh G. S., Pathak S. U., Peshwe D. R., Ekhe J. D. (2010) Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites. *Bulletin of Materials Science*. Vol. 33. 277–284. [in English].
14. Kovalenko A.N., Gurova A.V. (2015) Vsya pravda o melovykh dobavkakh [The whole truth about chalk additives]. *Polimernye materialy: izdeliya, oborudovanie, tekhnologii*. № 8. 6–12. [in Russian].

15. Liang J.-Z. Impact fracture toughness and flow properties of polypropylene composites. *Polymer Testing*. 2017. Vol. 60. P. 381-387. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.04.022.
16. Saitarly S., Plavan V., Rezanova N., Sova N. Regulation of rheological and mechanical properties of polypropylene compositions for automotive parts. *Technology audit and production reserves*. 2018. Vol. 6/3 (44). P. 9–14.

15. Liang J.-Z. (2017) Impact fracture toughness and flow properties of polypropylene composites. *Polymer Testing*. Vol. 60. 381-387. [in English]
16. Saitarly S., Plavan V., Rezanova N., Sova N. (2018) Regulation of rheological and mechanical properties of polypropylene compositions for automotive parts. *Technology audit and production reserves*. Vol. 6/3 (44). 9–14. [in English].

SAITARLY SVITLANA

Scopus ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?origin=AuthorProfile&authorId=57194466662&zone=>,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1344-444X>

Researcher ID: AAF-7471-2019

Department of Organic and Pharmaceutical Technologies
Odessa National Polytechnic University

DZYUBENKO LIDIYA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4650-5146>

Scopus ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6507399900>

Senior Researcher, Nanomaterials Department
National Academy of Sciences of Ukraine
Chuiko Institute of Surface Chemistry

PLAVAN VIKTORIIA

ResearcherID: I-5852-2015

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-8962>

Department of Applied Ecology, Technology
of Polymers and Chemical Fiber,
Kyiv National University of Technologies and Design

KORENIVSKYI OLEKSANDR

YEVDOKYMENKO DANYLO

Kyiv National University of Technologies and Design

РАЗРАБОТКА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЛИТЬЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ

САЙТАРЛЫ С. В.¹, ПЛАВАН В. П.², ДЗЮБЕНКО Л. С.³,
КОРЕНИВСКИЙ А.², ЕВДОКИМЕНКО Д.²

¹ Одесский национальный политехнический университет

² Киевский национальный университет технологий и дизайна

³ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко

Цель. Разработать наполненные полимерные композиции на основе полипропилена с различным содержанием концентрата кальцита как наполнителя и новейшего полиолефинового эластомера как модификатора; определить влияние состава композиций на их реологические и физико-механические свойства для изготовления изделий методом литья под давлением.

Методика. Значения вязкости, показателей текучести расплава, предела прочности при растяжении, относительного удлинения, ударной вязкости и морозостойкости композиций в зависимости от их состава определены по стандартным методикам.

Результаты. Определено влияние концентрата кальцита как наполнителя и полиолефинового эластомера как модификатора на реологические и физико-механические свойства композиций. С увеличением количества наполнителя ухудшаются физико-механические свойства наполненных композиций, что нивелируется введением в качестве модификатора новейшего полиолефинового эластомера в количестве 5 % масс. Добавление 5 % масс. полиолефинового эластомера в наполненные композиции придает им морозостойкости, при этом показатель ударной вязкости выше, чем для композиций без модификатора, даже после замораживания в течение 30 суток при -18°C.

Научная новизна. Установлено, что добавление наполнителя не увеличивает вязкость композиций, что противоречит традиционному поведению наполненных систем. Добавление 5 % масс.

полиолефинового эластомера к наполненным до 20 % масс. концентратом кальцита композициям не изменяет прочность композиций при растяжении, который составляет 24 МПа, увеличивает относительное удлинение в 2 раза, ударную вязкость в среднем на 8,5 % и морозостойкость композиций после замораживания в течение 30 суток при температуре -18°C в среднем на 12,6 %.

Практическая значимость. Результаты исследований реологических и физико-механических свойств позволяют выбрать рациональный состав композиций для достижения заданных характеристик полимерного материала для изготовления изделий методом литья под давлением. Показатель текучести расплава композиций повышается с увеличением количества наполнителя до 50 % масс., что не увеличит производственные затраты на проведение процесса литья по сравнению с ненаполненными композициями.

Ключевые слова: полипропилен, полиолефиновый эластомер, концентрат кальцита, реологические свойства, физико-механические свойства, литьевые изделия.

DEVELOPMENT OF FILLED POLYOLEFIN COMPOSITIONS FOR INJECTION MOLDED PRODUCTS

SAITARLY S.¹, PLAVAN V.², DZUBENKO L.³, KORENIVSKIY O.², YEVDOKIMENKO D.²

¹ Odessa National Polytechnic University

² Kyiv National University of Technologies and Design

³ Chuiko Institute of Surface Chemistry

Purpose. To develop filled polymer compositions based on polypropylene with different contents of calcite concentrate as a filler and the newest polyolefin elastomer as a modifier; to define the influence of the compositions on their rheological and physico-mechanical properties for production injection molded goods.

Methodology. The values of viscosity, melt flow index, tensile strength, elongation, and impact strength and frost resistance of the compositions depending on their composition are determined by standard methods.

Findings. The influence of calcite concentrate as a filler and polyolefin elastomer as a modifier on the rheological and mechanical properties of compositions has been determined. With an increase in the amount of filler the physical and mechanical properties of the filled compositions are reduce that is offset by introducing the newest polyolefin elastomer as a modifier in amount of 5 wt. %. Addition of 5 wt. % of polyolefin elastomer in the filled composition gives them frost resistance, wherein the impact strength is higher than for compositions without the modifier even after freezing for 30 days at -18°C .

Originality. It has been determined that adding of the filler does not increase the viscosity of the compositions, which contradicts the traditional behavior of filled systems. The addition of 5 wt. % of polyolefin elastomer to the filled compositions with calcite concentrate up to 20 wt.% does not change the tensile strength of the compositions which is 24 MPa, but increases elongation by 2 times, impact strength by an average of 8,5 % and frost resistance after freezing compositions at -18°C for 30 days by an average of 12,6 %.

Practical value. The research results of rheological and physic-mechanical properties allow choosing the rational composition to achieve the desired characteristics of the polymer material for production goods by injection molding. Melt flow index of the compositions increases with increasing amount of filler to 50 wt. %, which does not increase the production costs of the injection molding process in comparison with unfilled compositions.

Keywords: polypropylene, polyolefin elastomer, calcite concentrate, rheological properties, physical and mechanical properties, injection molded products.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.10>

УДК 678.742.3

ІСКАНДАРОВА Р. Ш., СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М.,
П'ЯТНИЧУК І. І., ТАТАРЕНКО В. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ L-ПОЛІЛАКТИДУ

Мета. Встановлення раціональних параметрів процесу адитивного формування композитів на основі полілактиду, наповненого вуглецевим волокном.

Методика. Міцність та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527. Модуль пружності при розтягу – за ASTM D638-10, густину зразків – за PN-EN ISO 1183, мікроскопічні дослідження – за ASTM E2015 - 04(2014). Випробування на ударний згин за Шарпі ISO 179 та ASTM D256. Метод випробування на прогин ISO 178 та ASTM D 790.

Результати. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг порівняно з вихідним L-полілактидом, що зумовлено ефектом армування полімерної матриці волокнистим компонентом. Однак, готові вироби, отримані адитивним формуванням з вуглекомполімерів на основі полілактиду, володіють нижчою ударною в'язкістю та міцністю при розриві, що ймовірно, пов'язано з тим, що вуглецеві волокна короткі (50-60 мкм) та проявляється ефект кавітації для вуглекомполімерів.

Наукова новизна. Встановлено появу ефекту кавітації для вуглекомполімерів, що зумовлено орієнтаційним витягуванням волокнаповненої полімерної суміші при формуванні моноліти. Ефект кавітації зберігається і при адитивному формуванні виробів з вуглекомполімерів внаслідок проходження орієнтаційного витягування суміші на виході з сопла принтеру, хоча і в меншій мірі.

Практична значимість. Встановлено можливість регулювати густину та фізико-механічні властивості виробів з вуглекомполімерів, отриманих методом адитивного формування. Підбір раціональних значень коефіцієнту екструзії та напрямку укладання шарів при адитивному формуванні дозволяє створювати вироби з потрібним комплексом властивостей.

Ключові слова: L-полілактид (PLLA), вуглецеве волокно, адитивне формування, орієнтація волокон, питома міцність.

Вступ. В даний час для отримання виробів з полімерних матеріалів все більшої популярності набирає, так зване, адитивне виробництво або 3D-друк [1]. Завдяки адитивним технологіям стало можливим отримувати об'єкти будь-якого ступеня складності і геометрії, і при цьому в разі скоротити тривалість циклу від ідеї до конкретного виробу, трудоемкість, матеріаломісткість і енергоємність, забезпечити екологічно чисте виробництво. 3D-технології все більше впроваджуються в різні галузі промисловості [2]. У світі на 3D принтерах на даний момент вже виготовляється близько 20% готових виробів, а не прототипів, а до 2020 року, за прогнозами, очікується, що ця цифра досягне 50% [3]

При цьому існуючі на ринку імпортовані полімерні матеріали, пропонувані в основному фірмами - виробниками обладнання, не забезпечують отримання виробів, що витримують істотні навантаження [4]. Вузкий діапазон доступних полімерних матеріалів для 3D-друку конструкційних виробів не тільки в Україні, а й у світі істотно обмежує застосування адитивних технологій, що призводить до неможливості використання в достатній мірі технологічних переваг нового цифрового виробництва для виготовлення конкурентних зразків сучасної техніки. Дослідницька робота в напрямку особливостей застосування полімерних матеріалів в адитивних технологіях залишається дуже обмеженою і стосується в

основному АБС-пластику і полілактиду [5], вироби з яких використовуються в якості демонстраційних зразків, а не в якості функціональних робочих деталей. Перспективним для застосування в FDM-технології (метод пошарового нанесення розплавленої полімерної нитки) є вуглецево-наповнені полімерні матеріали на основі, в даному випадку PLLA [6], який поєднує високу термостійкість, механічну міцність, хімічну стабільність, радіаційну стійкість, біологічну сумісність і є перспективними для використання в машинобудуванні, аерокосмічній, автомобільній, електронній і медичній промисловості [7-8].

Постановка завдання. Метою даної роботи було встановлення раціональних режимів адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA та їх впливу на фізико-механічні властивості сформованих виробів.

Результати дослідження. Для досліджень було використано мононитки PLLA та PLLA-CCF виробництва компанії Monofilament [9]. Мононитка PLLA-CCF містить у своєму складі 10% мас. ультракороткого подрібненого вуглецевого волокна. Поверхня шершава, з нерівностями (рис.1).

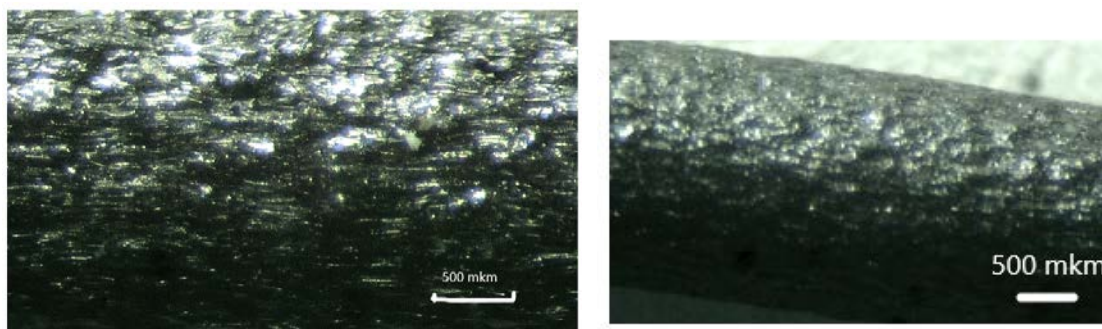


Рис.1. Мікрофотографії поверхні мононитки PLLA-CCF у відбитому світлі

З мікрофотографій видно, що в процесі формування мононитки PLLA-CCF проходить орієнтації вуглецевих волокон вздовж напрямку екструзії (рис.2).

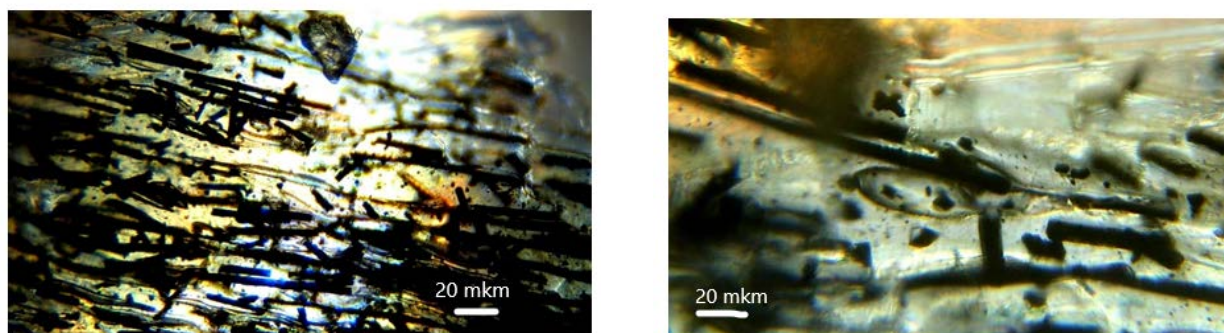


Рис.2. Мікрофотографії повздовжнього зрізу мононитки PLLA-CCF на просвіт

Стандартні зразки для дослідження були отримані шляхом лиття під тиском та адитивним формуванням. Лиття стандартних зразків здійснювали на лабораторній настільній

литтєвій машині при 230°C. Сировиною для лиття слугувала подрібнена монопітка PLLA та PLLA-CCF.

Для отримання стандартних зразків методом адитивного формування, попередньо визначали основні фізичні та реологічні показники монопіток – густину та показник текучості розплаву (табл.1), оскільки правильне налаштування параметрів адитивного формування сильно залежить від вихідних властивостей полімерних монопіток.

$$\rho_{\text{сум}} = x_1 \rho_1 + x_2 \rho_2 \quad (1) [10]$$

де x_1 – масова частка полілактиду; ρ_1 – густина полілактиду, кг/м³; x_2 – масова частка вуглецевого волокна; ρ_2 – густина вуглецевого волокна, кг/м³.

Таблиця 1.

Властивості нитки, що використовувалась для адитивного формування

№	Властивості	Монопітка	
		PLLA	PLLA-CCF
1	Густина, кг/м ³ , (розрахована за формулою (1))	-	1305
2	Густина, кг/м ³ (гідростатичне зважування)	1250	1080
3	ПТР, г/10 хв (190°C, 2,16 кг)	4,25	5,56

Встановлено, що значення густини монопітки PLLA-CCF виміряне методом гідростатичного зважування на 17% нижче за значення густини, розраховане за формулою для суміші. Така особливість зумовлена явищем кавітації, яка відбувається при орієнтації неоднорідного за складом розплаву в процесі отримання монопітки (рис.3).

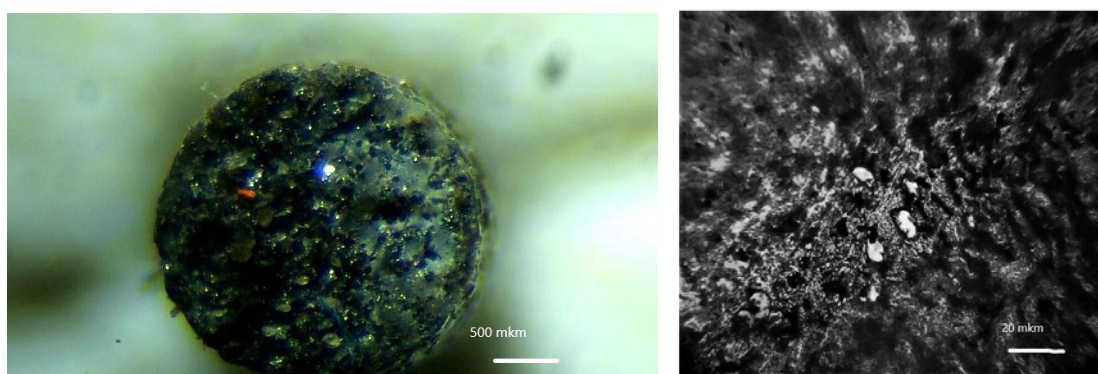


Рис.3. Мікрофотографії поперечного перерізу монопітки PLLA-CCF

Відбувається утворення мікропор (білі плями на фото (рис.3)), що знижує кінцеву густину монопітки. Дану особливість вуглекомполітів потрібно враховувати при налаштуванні параметрів адитивного формування, зокрема коефіцієнту екструзії.

Стандартний зразок, виготовлений адитивним формуванням, був змодельований за допомогою комп'ютерної програми Solid Works. Програмне забезпечення з підтримкою дизайну (CAD) (Solid Works 2016, Dassault Systemes, Waltham, MA) США). Геометрія зразка була визначена ASTM D638-10 як геометрія типу I. Змодельований зразок експортувався з Solid Works як файл стандартної мови Tessellation (STL) та імпортований у відповідний слайсер Simplify 3D. Для адитивного формування стандартного зразка було використано 3D принтер Flashforge Creator Pro (США). G-код для деталей, надрукованих на Creator Pro, створювалися за допомогою програмного забезпечення Simplify 3D (Simplify 3D, David Braam, Ultimaker, Ліцензія на програмне забезпечення LGPLv3).

Під час друку за допомогою Creator Pro використовувались такі змінні управління принтером – табл.2.

Таблиця 2.

Параметри адитивного формування стандартних зразків для випробування

№	Параметри адитивного формування	Значення
1	Висота шару, мм	0,2
2	Шаблон заливки	45/-45
3	Ступінь заповнення, %	100
4	Кількість шарів верхньої оболонки	2
5	Кількість шарів нижньої оболонки	2
6	Кількість шарів в боковій оболонці	4
7	Температура екструдера, °C	215-220
8	Температура столу, °C	80
9	Швидкість друку, мм/с	40-60
10	Коефіцієнт екструзії (подачі)	1,0-1,3

Властивості стандартних зразків для випробування, отриманих різними способами, наведені в табл.3 та табл.4.

Таблиця 3.

Фізико-механічні властивості зразків, отриманих методом лиття під тиском

№	Властивості	Зразки, отримані литтям під тиском	
		PLLA	PLLA-CCF
1	Міцність при розриві, МПа	53,2	73,0
2	Відносне видовження при розриві, %	5,5	3,5
3	Модуль пружності при розриві, МПа	2543,0	4231,0
4	Модуль пружності при згині, МПа	2975,0	4539,0
5	Ударна в'язкість, кДж/м ²	31,0	29,0
6	Питома міцність, кН·м/кг	43,0	63,0
7	Густина, кг/м ³	1230	1160
8	ПТР, г/10 хв	4,5	5.6

Для зразка PLLA-CCF спостерігається суттєве зростання міцності на розрив – на 40%, що зумовлене армуючою дією вуглецевого волокна, не зважаючи на його невелику довжину (50-60 мкм), відповідно відбувається зниження відносного видовження при розриві на 37%. Модуль пружності при розриві та згині суттєво зростають на 66% та 53% відповідно, що є найбільш важливою характеристикою, яка досягається армуванням волокнистим наповнювачем. Ударна в'язкість знижується на 8% завдяки зростанню жорсткості, зумовленої армуванням. Показник питомої міцності (E), розрахований за формулою (2):

$$E = \sigma / \rho, [\text{кН} \cdot \text{м} / \text{кг}] \quad (2)$$

де σ – міцність при розриві, $\text{кН} / \text{м}^2$; ρ – густина, $\text{кг} / \text{м}^3$, теж зростає з 43 до 64.

Густина литевих зразків PLLA-CCF складає $1,16 \text{ г} / \text{см}^3$ і на 6% менше від вихідного PLLA, що ймовірно пов'язано з кавітаційними ефектом. При виготовленні стандартних зразків методом адитивного формування використовували різні коефіцієнти подачі матеріалу (коефіцієнт екструзії), для компенсації густини мононитки PLLA-CCF.

Таблиця 4.

Фізико-механічні властивості зразків, отриманих адитивним формуванням

№	Властивості	Зразки, отримані адитивним формуванням при напрямі орієнтації шарів заповнення $45/45^\circ$ та різних коефіцієнтах екструзії							
		PLLA				PLLA-CCF			
		1,0	1,1	1,2	1,3	1,0	1,1	1,2	1,3
1	Міцність при розриві, МПа	57	60	69	72	46	58	64	70
2	Відносне видовження при розриві, %	4,0	5,5	7,0	7,0	3,0	5,5	5,8	6,8
3	Модуль пружності при розриві, МПа	2235	2308	2374	2404	4215	4321	4396	4412
4	Модуль пружності при згині, МПа	2562	2589	2607	2612	4338	4379	4405	4419
5	Ударна в'язкість, $\text{кДж} / \text{м}^2$	23,7	24,1	24,5	24,6	8,6	9,0	9,5	9,8
6	Питома міцність, $\text{кН} \cdot \text{м} / \text{кг}$	48,0	49,0	56,0	58	40	49	53	57
7	Густина, $\text{кг} / \text{м}^3$	1180	1220	1240	1250	1150	1180	1210	1220

Міцність при розриві для вихідного PLLA зростає від 57 до 72 МПа при збільшенні коефіцієнту екструзії, що пов'язано з більш повним заповненням проміжків між шарами та орієнтацією макромолекул при адитивному формуванні. Для зразків PLLA-CCF спостерігається нижче значення міцності при розриві, порівняно з PLLA, що ймовірно пов'язане з кавітаційними ефектами при адитивному формуванні. Відносне видовження знижується для PLLA-CCF порівняно з PLLA. Модуль пружності при розриві та згині суттєво зростає, ударна в'язкість знижується, внаслідок явища кавітації, викликаного наявністю волокнистого наповнювача в композиті. Питома міцність для обох зразків майже співпадає при коефіцієнті екструзії 1,3. Густина для PLLA зростає зі зростанням

коефіцієнту екструзії, а для PLLA-CCF – значення густини нижче за теоретично розраховане за формулою (1), що є результатом кавітаційного спінювання. Проте, кавітаційні ефекти для PLLA-CCF не впливають на модуль пружності при згині та розтягу, що значно перевищує відповідні значення для PLLA (на 50%).

Висновки. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA – висота шару 0,2 мм, температура екструзії 220°C, швидкість друку 60мм/с, коефіцієнт екструзії 1,3. Досліджено властивості PLLA-CCF в залежності від умов та параметрів адитивного формування. Виявлено кавітаційний ефект для вуглекомполімерів, як у вигляді мононитки так і у вигляді стандартних зразків, отриманих литтям під тиском та адитивним формуванням. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг (4405 МПа та 4396 МПа відповідно), порівняно з вихідним L-полілактидом (2612 МПа та 2404 МПа відповідно). Але через те, що волокна короткі (50-60 мкм) та проявляється ефект кавітації, знижується ударна в'язкість виробів з вуглекомполімерів. Шляхом регулювання коефіцієнту екструзії при адитивному формуванні можливо регулювати густину готових виробів та їх фізико-механічні властивості.

Література

1. Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. New York, NY: Springer, 2015.
2. Liu Z., Lei Q., Xing S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbonfiber-based PLA composites fabricatedby FDM. Journal of Materials Research and Technology. 2019. №8(5). P.3741 - 3751.
3. Arao Y., Fujiura T., Itani S., Tanaka T. Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites. Composites Part B: Engineering. 2015. Volume 68, P. 200-206.
4. Material Matters ALDRICH materials science. Volume 11, Number 2. <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/learning-center/material-matters.html>.
5. Es-Said OS, Foyos J, Noorani R, Mendelson M, Marloth R, Pregger BA. Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. Materials and Manufacturing Processes. 2000;15:107-22.
6. Roberson D.A., Torrado Perez A.R., Shemelya C.M., Rivera A., MacDonald E., Wicker R.B. Comparison of stress concentrator fabrication for 3D printed polymeric charpy impact test specimens. Additive Manufacturing. 2015;7:1-11.119
7. Vega V., Clements J., Lam T., Abad A., Fritz B., Ula N., et al. The Effect of Layer Orientation on the Mechanical Properties and Microstructure of a Polymer. Journal of Materials Engineering and

References

1. Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing. New York, NY: Springer, 2015.
2. Liu Z., Lei Q., Xing S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbonfiber-based PLA composites fabricatedby FDM. Journal of Materials Research and Technology. 2019. №8(5). P.3741 - 3751.
3. Arao Y., Fujiura T., Itani S., Tanaka T. Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites. Composites Part B: Engineering. 2015. Volume 68, P. 200-206.
4. Material Matters ALDRICH materials science. Volume 11, Number 2. <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/learning-center/material-matters.html>.
5. Es-Said OS, Foyos J, Noorani R, Mendelson M, Marloth R, Pregger BA. Effect of Layer Orientation on Mechanical Properties of Rapid Prototyped Samples. Materials and Manufacturing Processes. 2000;15:107-22.
6. Roberson D.A., Torrado Perez A.R., Shemelya C.M., Rivera A., MacDonald E., Wicker R.B. Comparison of stress concentrator fabrication for 3D printed polymeric charpy impact test specimens. Additive Manufacturing. 2015;7:1-11.119
7. Vega V., Clements J., Lam T., Abad A., Fritz B., Ula N., et al. The Effect of Layer Orientation on the Mechanical Properties and Microstructure of a Polymer. Journal of Materials Engineering and

Performance. 2010;20:978-88.

8. Luiz Ferreira R. T., Amatte I. C., Dutra T. A., Bürger D. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol 124, P. 88-100.

9. Monofilament. (<https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernyeplastiki/kompozitsionnye-materialy-dlja-3d-printera/pla-carbon-fiber>).

10. Johnson G., Massoudi K. M., Rajagopal R. Flow of a fluid—solid mixture between flat plates. Chemical Engineering Science, 1991. Volume 46. P.1713-1723.

Performance. 2010;20:978-88.

8. Luiz Ferreira R. T., Amatte I. C., Dutra T. A., Bürger D. Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol 124, P. 88-100.

9. Monofilament. (<https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernyeplastiki/kompozitsionnye-materialy-dlja-3d-printera/pla-carbon-fiber>).

10. Johnson G., Massoudi K. M., Rajagopal R. Flow of a fluid—solid mixture between flat plates. Chemical Engineering Science, 1991. Volume 46. P.1713-1723.

SOVA NADIYA

ResearcherID: 56685569600
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3550-6135>
Department of Applied Ecology,
technology of polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

ISKANDAROV RUSLAN

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2164-0061>
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

SAVCHENKO BOHDAN

ResearcherID: 56685269800
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8636-5734>
Department of Applied Ecology, technology of
polymers and chemical fibers
Kyiv National University of Technologies and Design

АДИТИВНЕ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ L-ПОЛІЛАКТИДУ ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М., П'ЯТНИЧУК І. І., ТАТАРЕНКО В. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Встановлення раціональних параметрів процесу адитивного формування композитів на основі полілактиду, наповненого вуглецевим волокном.

Методика. Міцність та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527. Модуль пружності при розтягу – за ASTM D638-10, густину зразків – за PN-EN ISO 1183, мікроскопічні дослідження – за ASTM E2015 - 04(2014). Випробування на ударний згин за Шарпі ISO 179 та ASTM D256. Метод випробування на прогин ISO 178 и ASTM D 790.

Результати. Встановлено раціональні режими адитивного формування вуглекомполімерів на основі PLLA. Композити з вуглецевим волокном володіють значно більшими значеннями модуля пружності на згин та розтяг порівняно з вихідним L-полілактидом, що зумовлено ефектом армування полімерної матриці волокнистим компонентом. Однак готові вироби отримані адитивним формуванням з вуглекомполімерів на основі полілактиду володіють нижчою ударною в'язкістю та міцністю при розриві, що ймовірно пов'язано з тим, що вуглецеві волокна короткі (50-60мкм) та проявляється ефект кавітації для вуглекомполімерів.

Наукова новизна. Встановлено появу ефекту кавітації для вуглекомполімерів, що зумовлено орієнтаційним витягуванням волокнонаповненої полімерної суміші при формуванні мононитки. Ефект кавітації зберігається і при адитивному формуванні виробів з вуглекомполімерів внаслідок проходження орієнтаційного витягування суміші на виході з сопла принтеру, хоча і в меншій мірі.

Практична значимість. Встановлено можливість регулювати густину та фізико-механічні властивості виробів з вуглекомполімерів, отриманих методом адитивного формування. Підбір раціональних значення коефіцієнту екструзії та напрямку шарів при адитивному формуванні дозволяє створювати вироби з потрібним комплексом властивостей.

Ключові слова: L-полілактид (PLLA), вуглецеве волокно, адитивне формування, орієнтація волокон, питома міцність.

ADDITIVE MANUFACTURING OF CARBON FIBRE COMPOSITES BASED ON L-POLYLACTIDE

ISKANDAROV R. Sh., SOVA N. V., SAVCHENKO B. M.,
PIATNYCHUK I. I., TATARENKO V. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of the FFF additive manufacturing process of composite material based on L – polylactide (PLLA) with ultra-short carbon fibers.

Methodology. Tensile strength and elongation at break for all test specimens were determined according to ISO 527. Tensile modulus - ASTM D638-10, specimen density - PN-EN ISO 1183, microscopic examination - according to ASTM E2015 - 04 (2014). Charpy Shock Tests ISO 179 and ASTM D256. Bending test method ISO 178 and ASTM D 790.

Findings. The rational modes of FFF additive manufacturing (AM) of carbon fiber composite based on PLLA was established. Properties of carbon fiber PLLA and unfilled PLLA was determined for AM formed samples and injection molded samples. Carbon fiber composites have significantly higher flexural and tensile module values compared to the original L-polylactide, which is due to the effect of polymer matrix reinforcement by the fibrous component. However, finished products obtained by AM PLLA carbon composite have a lower impact strength and tensile strength, which is likely to be due to the fact that the carbon fibers are short (50-60 mkm) and have a cavitations effect during injection molding and AM. Density of carbon fiber filled PLLA was lower the theoretically calculated value for filament material as well for injection molded and AM formed samples. Density reduction probably the main cause of impact properties deterioration due to cavity forming around carbon fibers. Density and tensile properties of AM formed samples can be changed by AM slicing parameter – extrusion multiplier.

Originality. Cavitation effect for carbon fiber composites observed for PLLA composite in form AM filament, injection molded parts and AM formed samples. Cavity forming was confirmed by optical microscopy and density measurement. Possible reason for cavity forming is orientation deformation of the fiber in polymer matrix during the formation of the filament. The effect of cavitation also persists in the AM of products from carbon composites due to the passage of the orientation at the exit of the printer nozzle.

Practical value. The possibility of regulating the density and physical and mechanical properties of carbon composite products obtained by the additive manufacturing method has been established. Selection of rational values of the extrusion multiplier and the direction of the layers in the additive molding allows you to create products with the desired complex of properties.

Keywords: L-polylactide (PLLA), carbon fiber, additive manufacturing, fiber orientation, specific strength.

УДК 620.193.2

ОСАДЧУК С. О.¹, НИРКОВА Л. І.¹, БУКЕТ О. І.²

¹ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України

²НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сикорського»

ВПЛИВ ЧИСЛА ЕЛЕКТРОДНИХ ПАР НА ПОХИБКУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ДАВАЧА ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ

Мета. Дослідити вплив числа електродних пар багатоелектродних коповерхневих електрохімічних давачів поляризаційного опору на похибку вимірювання поляризаційного опору, і, відповідно, швидкості корозії в атмосферних умовах.

Методика. Метод поляризаційного опору. Визначення площі контакту електродів з алюмінієвою основою методом одержання відбитку на плоскій поверхні. Графічне моделювання поверхні контакту чутливого елементу зі сталевих електродів до анодованої алюмінієвої основи.

Результати. Представлені результати дослідження впливу числа електродних пар багатоелектродного коповерхневого електрохімічного давача поляризаційного опору, чутливий елемент якого виготовлений зі сталі та розміщений на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі, на похибку вимірювання швидкості корозії в атмосферних умовах. Показано, що при визначенні швидкості корозії методом поляризаційного опору збільшення числа пар електродів давача від однієї до чотирьох підвищує відтворюваність результатів вимірювання та їх збіжність з даними масометрії. Зважаючи на форму відбитків чотирипарного чутливого елементу графічно змодельована площа поверхні контакту чутливого елементу восьмипарного давача з алюмінієвою основою. При моделюванні враховано, що конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів, що пояснює причину збільшення похибки вимірювань зі збільшенням числа пар електродів. Збільшення числа пар від однієї до чотирьох і далі до восьми знижує частку поверхні достатньо щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою від 100 % до ~ 50 % і далі до ~30 %. Виявлено екстремальну залежність похибки вимірювань від числа пар електродів внаслідок збільшення площі робочої поверхні електродів та зниження при цьому площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою. Встановлено, що чотири пари електродів для представленої конструкції давача є оптимальним.

Наукова новизна. Встановлено, що причиною росту похибки вимірювання поляризаційного опору в атмосферних умовах та, відповідно, швидкості корозії з використанням електрохімічних багатоелектродних коповерхневих давачів поляризаційного опору при збільшенні числа електродних пар (від однієї до восьми) є зниження частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою (приблизно в два-три рази). Інша тенденція, яка веде до зменшення похибки – зниження похибки задавання відповідної поляризації при збільшенні сумарної площі електродів. Показано, екстремальну залежність цієї похибки від числа електродних пар з мінімумом для чотирипарного давача.

Практична значимість. Вирішено проблему удавано неконтрольованої зміни похибки вимірювання за допомогою давача поляризаційного опору розглянутої конструкції та визначено оптимальну кількість електродних пар (чотири). Застосування такого давача дозволить оцінювати корозивність атмосферного повітряного середовища відносно відповідальних металевих конструкцій та їх корозійний стан в локальних корозійно-небезпечних місцях зі стабільною й мінімальною похибкою.

Ключові слова: метод поляризаційного опору, атмосферна корозія, багатоелектродний давач поляризаційного опору, коповерхневі електроди, похибка вимірювання швидкості корозії, оптимальне число електродних пар.

Вступ. Для моніторингу корозивності техногенних середовищ застосовують різні методи, в тому числі, електрохімічні. Методи електрохімічного моніторингу досить універсальні і дозволяють швидко отримувати інформацію про корозійний процес, з високою

точністю та чутливістю реагувати на зміну корозивності середовища завдяки чому дозволяють передбачати утворення корозійних пошкоджень на ранніх стадіях [1].

Не зважаючи на те, що метод поляризаційного опору заснований на складній електрохімічній теорії, для цілей промислових вимірювань застосовують певні спрощення. До електродів, які знаходяться у розчині подається невелика напруга (як правило, 10 мВ). Струм, необхідний для підтримування певного зсуву напруги, безпосередньо пов'язаний з перебігом корозійного процесу на поверхні електрода в розчині. Тому вимірювання поляризаційного опору й наступне визначення дійсних корозійних втрат дозволяє встановити сталу пропорційність між цими параметрами й у подальшому одержувати інформацію про швидкість корозії лише за величиною поляризаційного опору [2].

Перевага методу поляризаційного опору, на відміну від методів масометрії та електричного опору, полягає в тому, що вимірювання швидкості корозії проводиться *in situ* практично миттєво, не потребує значних втрат металу для визначення швидкості корозії і забезпечує оперативний збір інформації [2].

Для контролю атмосферної корозії промислових об'єктів, сухих відсіків літаків, під захисними покриттями тощо застосовують давачі поляризаційного опору, зокрема багатоелектродні. Давач поляризаційного опору компанії *Analatom Ins.* мініатюрний, має двопарну конфігурацію електродів, забезпечує швидке вимірювання швидкості корозії, призначений для корозійного моніторингу в атмосферних умовах промислових трубопроводів, мостів, будівельних конструкцій, літаків, військової техніки, в тому числі, під захисним покриттям, як окремо [3], так і у складі давачів комбінованого моніторингу [4]. Чутливий елемент давача містить два електроди з одного матеріалу товщиною від 150 до 250 мкм, які виготовляють методом фотолітографії [5]. Одночасне оцінювання корозивності середовища за допомогою двадцяти чотирьох таких давачів забезпечує масив статистичних даних достатній, зважаючи на теорію імовірності, для прогнозування корозійних процесів [4]. Але, зменшення товщини електродів підвищує з часом похибку вимірювань внаслідок більш швидкого їх руйнування через корозію [3].

Luna Innovations Incorporated виготовляє модуль з давачами, змонтованими в одному вузлі, що дозволяє проводити контроль комплексу параметрів навколишнього середовища (швидкість та потенціал корозії, електричний опір, відносну вологість, вміст хлоридів тощо) для оцінювання його корозивності [6, 7].

Багатоелектродні давачі *nanoCorr* компанії *Corr Instruments* [8] з вуглецевої сталі розроблено для моніторингу у реальному часі корозивності різних середовищ, в тому числі, вологих газових, [9, 10]. Нижня межа чутливості давача $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік [11].

Однак, в літературі обмежені дані не тільки щодо основних характеристик давачів, в тому числі багатоелектродних (вимірюваних струмів, констант тощо), але й бракує інтерпретації отриманих експериментальних результатів та похибок вимірювання в умовах підтримування вологості повітря нижче критичної як засобу захисту металевих конструкцій в замкнутих об'ємах та за умови утворення градієнта температур між окремими ділянками металоконструкції та повітрям.

Постановка задачі. Мета роботи полягала у визначенні впливу числа електродних пар на похибку вимірювання поляризаційного опору атмосферної корозії сталі коповерхневим давачем та оптимізація його конструкції при мінімізації кількості реальних експериментів шляхом їх попереднього планування згідно з результатами моделювання

процесу отримання аналітичного відгуку давача на зміну корозивності атмосфери без спроб оцінювати похибку визначення швидкості корозії за величиною поляризаційного опору.

Методика експерименту. Застосовано метод поляризаційного опору при потенціостатичній поляризації електродів. Дійсну поверхню контакту чутливого елемента з теплопровідною алюмінієвою основою (призначеною для вирівнювання різниці температур поверхні давача і контрольованої конструкції) визначали методом отримання відбитків на плоскій поверхні листа фільтрувального паперу із застосуванням тонера лазерного принтера. Під листом паперу розміщували лист вакуумної гуми для збільшення чіткості відбитків.

Результати дослідження. У попередніх роботах [12, 13] представлено електрохімічний коповерхневий чотирипарний давач поляризаційного опору. Особливістю давача є розміщення чутливого елемента з чотирьох електродних пар, виготовлених зі сталі Ст3, на теплопровідній алюмінієвій основі. Розмір одного сталевго електроду – (3×50) мм. Перші електроди кожної пари з'єднані між собою електрично послідовно, як і їх протиелектроди, а кожне з'єднання поляризується відповідно як катод або анод. Давач розроблений для вимірювання швидкості корозії в атмосферних умовах з пониженою відносною вологістю. Крім того, наведені результати вимірювань швидкості корозії за допомогою давача, розміщеного на поверхні конструкції, за наявності градієнта температур між його поверхнею та повітрям.

Основні джерела похибок у вимірюванні швидкості корозії методом поляризаційного опору, висвітлені в роботах [1, 14-18], є такими:

- нелінійність поляризаційної кривої в області потенціалу корозії;
- близькість потенціалу корозії до рівноважних потенціалів спряжених реакцій;
- неточність у визначенні коефіцієнта пропорційності між швидкістю корозії та поляризаційним опором;
- швидка мимовільна зміна потенціалу корозії;
- високий омичний опір середовища.

Зокрема, авторами [19, 20] показано, що розходження значень швидкості корозії визначених методами поляризаційного опору та масометрії пояснюється утворенням та накопиченням на поверхні металу електрохімічно активних оксигідроксидів заліза, виявлених методами інфрачервоної спектроскопії та дифракції рентгенівських променів. Частка струму, що йде на електрохімічні перетворення продуктів корозії, згідно з результатами вимірювання поляризаційного опору, збільшується з часом до 64 % [20].

У загальному вигляді приймається, що при вимірюванні поляризаційного опору сталевго електрода, який кородує у водному нейтральному середовищі, відбувається незначна катодна та анодна поляризація (до 10-15 мВ). Катодний струм йде на відновлення кисню, анодний – на окиснення заліза до заліза (II). Вважають, що продукти корозії заліза не беруть участі в електрохімічних процесах. Інші автори дотримуються думки, що плівки продуктів корозії мають складну структуру та постійно зазнають перетворень, і головне, деякі сполуки проявляють електрохімічну активність. Таким чином, струм витрачається на процеси, що не враховуються при виведенні теоретичних рівнянь, а тому визначений поляризаційний опір буде нижчим. Неправильно визначене значення швидкості корозії може призвести до невірної прогнозування корозійної поведінки, введення надлишкової кількості інгібіторів та інших небажаних наслідків [20].

Однак, вищезазначені похибки можна в деякій мірі зменшити, застосовуючи різні методичні підходи, як один з них, наприклад, збільшення кількості електродних пар давача. За результатами комплексу проведених експериментальних досліджень [12, 13, 21, 22] показано (рис. 1), що при визначенні швидкості корозії методом поляризаційного опору збільшення кількості пар електродів давача від одної до чотирьох суттєво підвищує збіжність результатів вимірювання з даними масометрії.

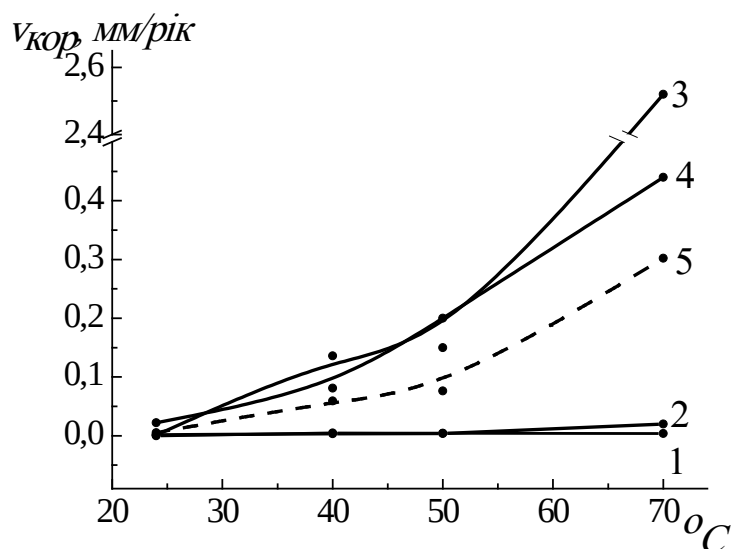


Рис. 1. Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі, визначеної методом поляризаційного опору за допомогою давачів різних моделей та масометрії, від температури, за відносної вологості повітря 100 %: 1 – давач модель №1 (1 пара); 2 – давач модель №2 (1 пара); 3 – давач модель №3 (2 пари); 4 – давач модель №4 (4 пари); 5 – методом масометрії

Розходження результатів вимірювань методом поляризаційного опору з результатами масометрії можна пояснити, розглянувши розподіл струму та густини струму по поверхні коповерхневого давача при потенціостатичній поляризації. Якщо поверхню електродів розбити на окремі ділянки (рис. 2), то, як показано на рис. 3, відповідно до правила Кірхгофа, густина струму на ділянці 1 має бути більшою, ніж на більш віддаленій ділянці 2 внаслідок збільшення суми омичних опорів при подовженні шляху переміщення носіїв заряду будь-якої природи. Повне аналітичне рішення задачі обчислення результатів визначення поляризаційного опору передбачає умову наближення площі ділянок типу 1 і 2 до нуля. Тому існує потреба обґрунтування похибки вимірювання поляризаційного опору, що є нетривіальною задачею, яка, однак, не входить до задач цієї роботи.

На рис. 3 наведено спрощене обґрунтування необхідності зменшення ширини електродів, яке забезпечує зниження похибки визначення поляризаційного опору. Вимірюють завжди силу струму, який розподіляється по площі електроду. Діюча густина струму задається менше верхньої допустимої межі (рис. 3, а), що визначена з рис. 2. Згідно з законами електрохімічної кінетики поляризацію пов'язують саме з густиною струму, а обраний метод обмежує задану поляризацію величиною в кілька десятків мілівольт. При цьому, електронний прилад, що реєструє струмовий відгук електродної пари на потенціостатичну поляризацію, має нижню межу вимірювання саме струму, означену на рис. 3, б. Тоді, очевидно, є потреба обмежити площу електродів до розмірів лише першої

ділянки для того, щоб виключити ту віддалену частину поверхні електрода, яка не дає помітного внеску у значення вимірюваного струму. Спрощення, наведене на рис. 3, б, полягає також у тому, що графічно не розглядається сумування струмів з окремих ділянок, або дані рисунку можна трактувати так, що $I_{\min}$ вже є результатом сумування прилеглих до ізолюючого прошарку ділянок. При цьому варто відмітити, що чіткого пояснення причини збільшення похибки визначення поляризаційного опору R_p за умови збільшення ширини електродів поки що не існує, хоча експериментальні дані дають однозначне цьому підтвердження [12, 21-23].

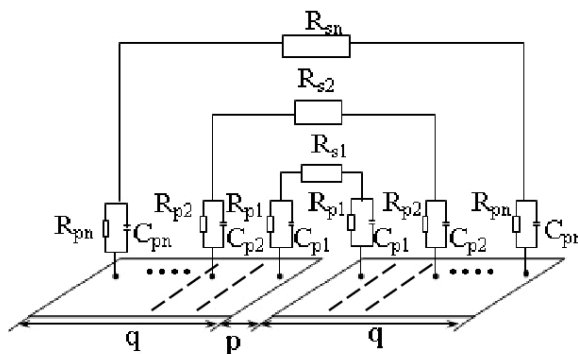


Рис. 2. Схема двоелектродної системи з коповерхневим розміщенням електродів для диференціювання поверхні давача [1]

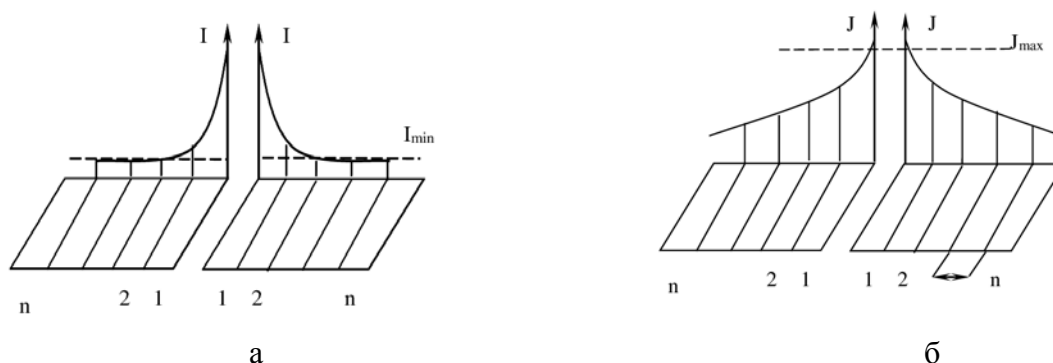


Рис. 3. Схематичне зображення зміни струму (а) та густини струму (б) за поляризації 0,01 В на ділянках електродів однопарного давача

Виходячи з вище сказаного, можна сформулювати технічне протиріччя двоелектродного коповерхневого давача поляризаційного опору:

- з одного боку, для зниження похибки вимірювання необхідно зменшувати ширину електродів давачів (параметр q з рис. 2);
- з іншого боку, нижня межа вимірювання струму поляризації $I_{\min}$ (рис. 3, б), яка визначається параметрами електронних приладів, вимагає збільшення площі робочої поверхні електродів, щоб за незмінної потенціостатичної поляризації отримати найбільший вимірюваний струмовий сигнал.

Вирішити це технічне протиріччя шляхом збільшення довжини електродів неможливо, оскільки очікуване збільшення їх площі супроводжується проблемами монтажу давача на реальних об'єктах контролю, поверхня яких в загальному випадку, особливо при збільшенні масштабів, має розглядатися як криволінійна. Тому було запропоновано

збільшувати кількість пар відносно коротких електродів з технічно допустимою шириною робочої поверхні.

Дані рис. 3 не можуть однозначно вказувати на те, що чотири пари електродів є оптимальною їх кількістю. Оптимум визначається, з одного боку, описаною вище тенденцією до зниження похибки вимірювання поляризаційного опору при збільшенні сумарної площі електродних пар за мінімізації ширини самих електродів. З іншого боку, похибка вимірювань має зростати при збільшенні числа пар електродів більш інтенсивно, коли кількість пар більше чотирьох. Адже монтаж чутливого елементу, в якому більше чотирьох електродних пар, викликає технічні труднощі. Одне з таких ускладнень – нещільне прилягання давача до поверхні алюмінієвої основи, внаслідок чого втрачається ідентичність умов вимірювання поляризаційного опору до умов корозії контрольованої конструкції при зміні температури і відносної вологості повітря.

Оскільки складність виготовлення давачів з більшою ніж чотири кількістю пар електродів зростає внаслідок великих матеріальних затрат на досягнення щільного контакту чутливого елементу з алюмінієвою основою, то результати можливих дослідів моделювали виходячи з форми відбитка чутливого елемента на плоскій поверхні.

На рис. 4 наведено відбитки, чутливого елемента чотирипарного давача на поверхні фільтрувального паперу. Оскільки відбитки робили з різною силою натискання, то внаслідок цього площа контакту змінювалася, особливо з застосуванням підкладки з вакуумної гуми. Таким чином, вдалося виявити загальну для всіх відбитків особливість – наявність вираженого тризонного контакту поверхні давача і площини паперу, за якого щонайменше один кут чутливого елемента відстає від площини відбитку (рис. 4). Відбитки чутливих елементів з більшим і меншим числом електродних пар відсутні, оскільки на момент отримання чіткого пояснення другої тенденції впливу на похибку вимірювань всі чутливі елементи з числом електродів окрім чотирьох були розмонтовані.

Отриманий результат цілком відповідає евклідовій геометрії, тобто криволінійна поверхня має стабільно контактувати з площиною лише у трьох точках. Розміри чутливого елемента з восьми електродних пар повинні бути (50×50) мм, а чутливий елемент з чотирьох – близько (50×25) мм. Відповідно, граничний результат цього експерименту, екстрапольований на восьмипарний давач, можна представити на рис. 5. З рисунку видно, що прямокутний у проекції чутливий елемент щільно контактує з поверхнею теплопровідної алюмінієвої основи лише по частині своєї площі, яка знаходиться під кривими 1 (для чотирипарного) і 2 (для восьмипарного).

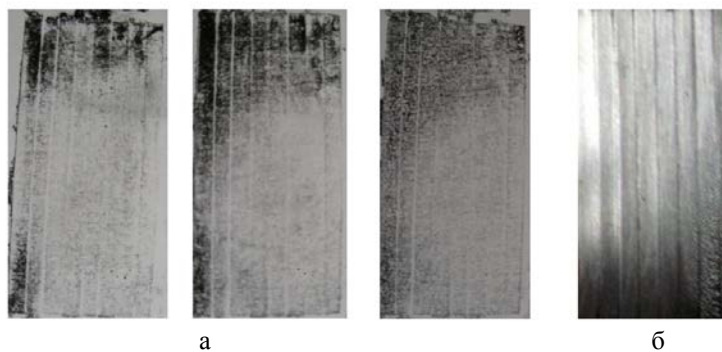


Рис. 4. Фото відбитків чутливого елемента чотирипарного давача, отриманих з різною силою натискання (а) та зовнішній вигляд поверхні пакету електродів після експонування в корозивному середовищі впродовж 3 годин (б)

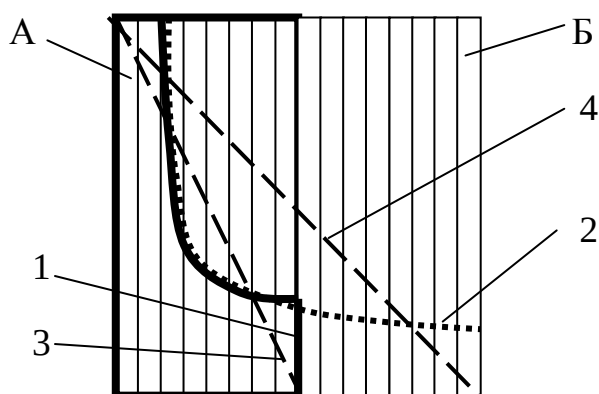


Рис. 5. Модель поверхні щільного контакту чутливого елементу давачів з чотирма (А) і вісьмома (Б) парами електродів: 1, 2 – площа під кривими А та Б, відповідно; 3, 4 – діагоналі чутливих елементів давачів з чотирма і вісьмома парами електродів (для візуалізації величини половини поверхні чутливого елементу)

Зважаючи на форму відбитків з рис. 4 може бути змодельована площа поверхні контакту пакетів електродів з алюмінієвою основою. При моделюванні враховано, що конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів.

Таким чином, моделювання поверхні теплопередачі від алюмінію до сталевих електродів на рис. 4, 5 пояснює причину збільшення похибки вимірювань зі збільшенням числа пар електродів. Збільшення числа пар від однієї до чотирьох і далі до восьми знижує частку поверхні достатньо щільного контакту електродного пакету з алюмінієвою основою від 100 % до близько 50 % і далі до ~30 %. Загалом, вплив обох тенденцій (збільшення площі робочої поверхні електродів, з одного боку, та зниження при цьому площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою, з іншого) на екстремальну залежність похибки вимірювань від числа пар електродів наведено на рис. 6.

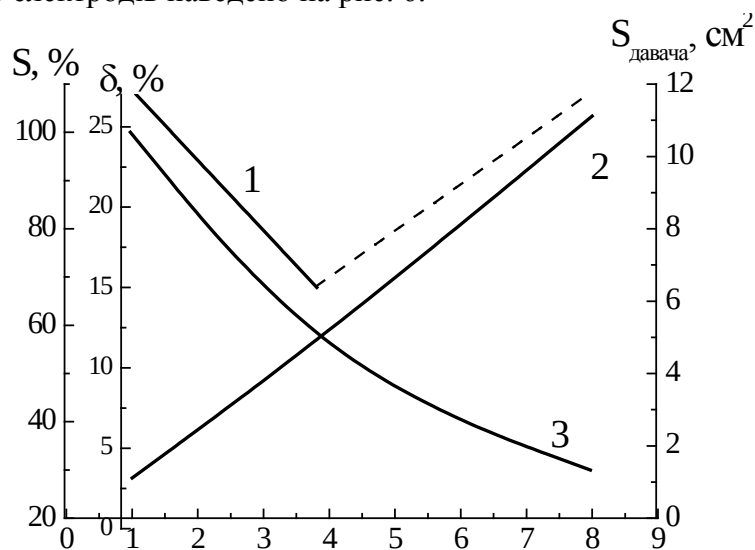


Рис. 6. Залежність похибки вимірювань поляризаційного опору (1) від кількості електродних пар (n) з урахуванням тенденцій зменшення площі поверхні контакту електродів з алюмінієвою основою (2) та збільшення їх площі робочої поверхні (3). Штриховою лінією позначено очікувані результати непроведених дослідів

Можна припустити, що збільшення точності виконання багатоелектродних чутливих елементів, використання інших клейових композицій між чутливим елементом і основою, збільшення теплопровідності цих композицій із застосуванням досвіду виготовлення теплопровідних паст для потужних діодів, транзисторів і процесорів, а також підвищення надійності кріплень дозволить збільшити допустиме число пар електродів, а відповідно – знизити похибку вимірювань більш повільних корозійних процесів.

Вплив зменшення частки поверхні теплообміну зі збільшенням числа електродних пар полягає у зростанні запізнення зміни температури поверхні давача порівняно зі зміною температури поверхні металоконструкції, корозійний стан якої досліджують за швидкістю корозії в локальних місцях. Тобто, у перехідний час зміни температури повітря відносно температури металоконструкції, давач надає неадекватні дані. Таким чином, необгрунтоване збільшення числа електродних пар може повністю знецінити результати корозійного моніторингу.

Варто вказати також на ще одну можливу причину зниження похибки вимірювань поляризаційного опору зі збільшенням числа електродів, з якої витікає можливість подальшого удосконалення давача. При виготовленні пакету електроди між собою склеювали композицією на основі епоксидної смоли, гідрофільність якої відрізняється від гідрофільності матеріалу електродів. Зважаючи на відношення ширини електродів і електроізолюючого прошарку та їх дійсну ширину, деякі краплі конденсату, що періодично утворюються на поверхні давача, повинні мати не сферичну форму. Проте, зі збільшенням числа пар електродів і збільшенням довжини ліній прилягання електродів до електроізолюючого прошарку, ця проблема повинна статистично нівелюватися. Можливо, що використання гідрофільних ізоляційних матеріалів, або гідрофілізація відкритої поверхні електроізолюючого прошарку сприятиме подальшому зниженню похибки вимірювань.

Висновки.

1. Встановлено, що похибка вимірювання швидкості атмосферної корозії за допомогою коповерхневих давачів поляризаційного опору має екстремальну з мінімумом залежність від числа електродних пар (від однієї до восьми) з оптимумом при чотирипарному виконанні давача. Оптимум встановлено за результатами порівняння експериментальних даних з результатами графічного моделювання поведінки багатопарних давачів.

2. Екстремальний характер залежності при збільшенні числа пар електродів пояснюється впливом на похибку вимірювання двох взаємопротилежних тенденцій: з одного боку, зменшення ефективної площі щільного контакту чутливого елементу до алюмінієвої основи – колектора теплового потоку (приблизно в два і три рази при чотири- і восьмипарному виконанні, відповідно); з іншого боку – зниження похибки поляризації електродів та вимірювання струму при збільшенні сумарної їх площі.

3. Можливою причиною похибок вимірювання може бути спотворення форми і розміру крапель вологи внаслідок різниці гідрофільності матеріалів електродів та ізолюючого прошарку.

4. Зниженню похибок вимірювання поляризаційного опору сприятиме удосконалення конструкції давачів, підвищення гідрофільності ізолюючого прошарку між електродами або

гідрофілізація його відкритої поверхні, та збільшення теплопровідності прошарку між чутливим елементом та алюмінієвою основою.

Література

1. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – Київ, Академперіодика, 2007. – 323 с.
2. Introduction to Corrosion Monitoring. – 8 p. – Режим доступу: [https://www.alspi.com/corrosion\(intro\).pdf](https://www.alspi.com/corrosion(intro).pdf) (дата звернення: 28.12.2019).
3. Real-Time Corrosion Monitoring of Aircraft Structures with Prognostic Applications. / Brown D., Darr D., Morse J., Laskowski B. Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society. – 2012. – 12 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2012/phmc_12_018.pdf (дата звернення: 14.07.2019).
4. Harris S. J., Hebborn M., Mishon M. Corrosion Sensors to Reduce Aircraft Maintenance. Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies (RTO-MP-AVT-144). – 2011. – 10 p. – Режим доступу: <https://www.sto.nato.int/Pages/default.aspx> (дата звернення: 01.07.2019).
5. A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. / Brown D.W. et al. Annual conference of the prognostics and health management society. – 2014. – 11 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (дата звернення: 20.07.2019).
6. A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. / Brown D.W. et al. Annual conference of the prognostics and health management society. – 2014. – 11 p. – Режим доступу: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (дата звернення: 20.07.2019).
7. Friedersdorf F., Demo J., Averett J. Smart Sensor Network for Aircraft Corrosion Monitoring. Report. – 2010. – 23 p. – Режим доступу: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a532651.pdf> (дата звернення: 16.07.2019).
8. CORR INSTRUMENTS. URL: <http://www.corrinstruments.com/ins/corprobes.html> (дата звернення: 19.07.2019).
9. Xiaodong Sun. Online monitoring of corrosion under cathodic protection conditions utilizing

References

1. Chviruk V. P., Poliakov S. H., Herasymenko Yu. S. (2008). *Elektrokhimichni monitorynh tekhnohennykh seredovyshch* [Electrochemical monitoring of man-made environments]. Kyiv, Akadempriodyka, [in Ukrainian].
2. Introduction to Corrosion Monitoring. 8 p. Retrieved from: [https://www.alspi.com/corrosion\(intro\).pdf](https://www.alspi.com/corrosion(intro).pdf)
3. Real-Time Corrosion Monitoring of Aircraft Structures with Prognostic Applications. Brown D et al. (2012). *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*. 12 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2012/phmc_12_018.pdf
4. Harris S. J., Hebborn M., Mishon M. (2011). Corrosion Sensors to Reduce Aircraft Maintenance. Enhanced Aircraft Platform Availability Through Advanced Maintenance Concepts and Technologies (RTO-MP-AVT-144). 10 p. Retrieved from: <https://www.sto.nato.int/Pages/default.aspx>
5. Brown D.W. et al. (2014). A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. *Annual conference of the prognostics and health management society*. 11 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf (data zvernennia: 20.07.2019).
6. Brown D.W. et al. (2014). A Novel Linear Polarization Resistance Corrosion Sensing Methodology for Aircraft Structure. *Annual conference of the prognostics and health management society*. 11 p. Retrieved from: https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_033.pdf
7. Friedersdorf F., Demo J., Averett J. (2010). Smart Sensor Network for Aircraft Corrosion Monitoring. Report. 23 p. Retrieved from: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a532651.pdf> (data zvernennia: 16.07.2019).
8. CORR INSTRUMENTS. URL: <http://www.corrinstruments.com/ins/corprobes.html>
9. Xiaodong Sun. (2004). Online monitoring of corrosion under cathodic protection conditions utilizing coupled multielectrode sensors. *NACE International. Corrosion*. Paper no. 04094. 13 p. Retrieved from: http://corrinstruments.com/pdf/Cathodic_Protection_04094.pdf
10. Yang L., Sridhar N. (2006). Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review. *NACE International*.

coupled multielectrode sensors. NACE International. Corrosion/2004. Paper № 04094. – 13 p. – Режим доступу: http://corrinstruments.com/pdf/Cathodic_Protection_04094.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

10. Yang L., Sridhar N. Coupled multielectrode array systems and sensors for real-time corrosion monitoring – a review. NACE International. Corrosion/2006. Paper № 06681. – 46 p. – Режим доступу: http://www.zinoglobal.com/wp-content/uploads/2016/12/Yang_NACE_2006_06681_Review.pdf (дата звернення: 20.07.2019).

11. Friedersdorf F., Demo J., Garrett J. Sensor Suite for Aircraft Corrosion Monitoring. Materials Performance. Corrosion Innovation of the Awards. 2017 Award Nomination. – 12 p. – Режим доступу: <https://businessdocbox.com/Metals/82248702-2017-award-nomination.html> (дата звернення: 19.07.2019).

12. Ниркова Л.І., Осадчук С.О., Мельничук С.Л., Гапула Н.О., Яковенко Г.М., винахідники. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках. Український патент, № 70510, 2012.

13. Осадчук С., Ниркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry : Monograph / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv : KNUTD, 2016. – С. 166–170. – Режим доступу: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/8873>

14. Фонтана М., Стэйл Р. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее / Пер.с англ. Под. ред. Синявского В. С. М. : Металлургия, 1980. – Т.6. – 272 с.

15. Сорокин В. И., Герасименко Ю. С., Эгерт О.И. Зависимость коэффициента пропорциональности между скоростью коррозии и поляризационным сопротивлением от марки углеродистой стали. Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 263–265.

16. Герасименко М. А., Сорокин В. И., Герасименко Ю. С. Наклоны тefелевских прямых для железа в кислых средах и их использование в методе поляризационного сопротивления. Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 5. – С. 745–748.

17. Определение наклона анодной поляризационной кривой железа в нейтральных средах методом поляризационного сопротивления / Герасименко Ю. С., Кулешова Н. Ф., Сорокин

Corrosion. Paper no. 06681. 46 p. Retrieved from: http://www.zinoglobal.com/wp-content/uploads/2016/12/Yang_NACE_2006_06681_Review.pdf

11. Friedersdorf F., Demo J., Garrett J. (2017). Sensor Suite for Aircraft Corrosion Monitoring. *Materials Performance*. Corrosion Innovation of the Awards. Award Nomination. 12 p. Retrieved from: <https://businessdocbox.com/Metals/82248702-2017-award-nomination.html>

12. Nyrkova L. I., Osadchuk S. O., Melnychuk S. L., Hapula N. O., Yakovenko H. M. (2012). Davach dlia vymiriuvannia shvydkosti korozii v tonkykh plivkakh [Sensor for measuring of the corrosion rate in thin films]. Ukrainian patent, no. 70510.

13. Osadchuk S., Nyrkova L., Melnychuk S. (2016). Vlyanye kolychestva elektrodnykh par na chuvstvytelnost elektrokhimicheskikh datchykov skorosti atmosfernoi korrozii [The effect of electrodes pairs number on the sensitivity of electrochemical sensors of atmospheric corrosion rate]. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry. Monograph. Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z.* Kyiv. KNUTD. 166–170. Retrieved from: <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/8873> [in Ukrainian].

14. Fontana M., Stjejl R. (1980). *Dostizheniya nauki o korrozii i tehnologii zashhity ot nee* [Advances in corrosion science and protection technology against it]. Per.s angl. Pod. red. Sinjavskogo V. S. M. Metallurgiya. 6, 272 p. [in Russian].

15. Sorokin V. I., Gerasimenko Ju. S., Jegert O. I. (1985). *Zavisimost' koefficienta proporcional'nosti mezhdu skorost'ju korrozii i poljarizacionnym soprotivleniem ot marki uglerodistoj stali* [Dependence of the proportionality coefficient between the corrosion rate and polarization resistance on the grade of carbon steel]. *Zashhita metallov*. 21 (2), 263–265 [in Russian].

16. Gerasimenko M. O., Sorokin V. I., Gerasimenko Ju. S. (1982). *Naklony tefelevskih prjamyh dlja zheleza v kislyh sredah i ih ispol'zovanie v metode poljarizacionnogo soprotivlenija* [Slopes of the Tefel lines for iron in acidic media and their use in the polarization resistance method]. *Zashhita metallov*. 18(5), 745–748 [in Russian].

17. Herasymenko Yu. S., Kuleshova N. F., Sorokyn V. Y., Herasymenko M. O. (1985). *Opredelenie naklona anodnoj poljarizacionnoj krivoj zheleza v nejtral'nyh sredah metodom poljarizacionnogo soprotivlenija* [Determination of the slope of the anodic polarization curve of iron in neutral environment by the polarization resistance method]. *Zashhita metallov*. 3, 398–402 [in Russian].

18. Kuznetsov V. A., Poliakov S. H., Hrasymenko Yu.

- В. И., Герасименко М. А. Защита металлов. – 1985. – № 3. – С. 398–402.
18. Применение метода поляризационного сопротивления для исследования атмосферной коррозии / Кузнецов В. А., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С., Котлов Ю. Г. Защита металлов. – 1976. – Т. 12, № 2. – С. 234–238.
19. Y. Zou, J. Wang, Y.Y. Zheng. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science* 53 (2011) 208–216.
20. Г. С. Васильев, А. В. Бровченко, Ю. С. Герасименко. Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді. // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2013. – № 13. – С. 201–211. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VSUNU_2013_13_33
21. Поляков С.Г., Ниркова Л.І., Осадчук С.О., Мельничук С.Л., Гапула Н.О., Яковенко Г.М., винахідники. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій. Український патент, № 62693, 2011.
22. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. та ін. Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спецвипуск № 9. – С. 334–339.
23. Investigation of the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel under the Conditions of Formation of Adsorption and Phase Moisture Films / Nyrkova L. I. et al. *Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, Issue 5. – P. 687–693.
- S., Kotlov Yu. H. (1985). *Primenenie metoda poljarizacionnogo sosprotivlenija dlja issledovanija atmosfernoj korrozii* [Application of the polarization resistance method for the study of atmospheric corrosion]. *Zashhita metallov*. 12(2), 234–238 [in Russian].
19. Y. Zou, J. Wang, Y.Y. Zheng. (2011). Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science*. 53, 208–216.
20. H. S. Vasyliiev, A. V. Brovchenko, Yu. S. Herasymenko. (2013). Vplyv produktiv korozii na vymiriuvannia poliaryzatsiinoho oporu u kholodnii vodohinnii vodi [Influence of corrosion products on the measurement of polarization resistance in cold water]. *Visnyk Skhidnoukrainskoho natsionalnoho universytetu imeni Volodymyra Dalia*. 13, 201–211. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VSUNU_2013_13_33 [in Ukrainian].
21. Poliakov S. H., Nyrkova L. I., Osadchuk S. O., Melnychuk S. L., Hapula N. O., Yakovenko H. M. (2011). Davach dlja vymiriuvannia shvydkosti atmosfernoi korozii metalevykh konstruktсии [Sensor for measurement of atmospheric corrosion rate of metal constructions]. Ukrainian patent, no. 62693.
22. L. Nyrkova, S. Osadchuk, S. Melnychuk, N. Hapula, O. Tupchiienko. (2012). Metodichnyi pidkhid do vyznachennia shvydkosti atmosfernoi korozii metalevykh konstruktсии metodom poliaryzatsiinoho oporu [Methodical approach to the determination of the atmospheric corrosion rate of metal structures by the polarization resistance method]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*. Spetsvypusk. 9, 334–339 [in Ukrainian].
23. Nyrkova L. I. et al. (2013). Investigation of the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel under the Conditions of Formation of Adsorption and Phase Moisture Films. *Materials Science*. 48 (5), 687–693.

OSADCHUK SVETLANA

ResearcherID: 5215010000

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-0151>

Department of welding of oil and gas pipes

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine,
Kyiv

NYRKOVA LYUDMILA

ResearcherID: 6506092726

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3917-9063>

Chief of department «Welding of oil
and gas pipes»,

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS
of Ukraine, Kyiv

BUKET OLEKSANDR

ResearcherID: I-4083-2018

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9609-5013>

Academic department of Technology of Electrochemical Manufactures
National Technical University of Ukraine «Igor Sykorsky Kyiv Polytechnic Institute»

ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПАР НА ПОГРЕШНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

ОСАДЧУК С. А.¹, НЫРКОВА Л. И.¹, БУКЕТ А. И.²

¹ІЭС ім. Е. О. Патона НАН України

²НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сикорського»

Цель. Исследовать влияние числа электродных пар многоэлектродных коповерхностных электрохимических датчиков поляризационного сопротивления на погрешность измерения поляризационного сопротивления, и, соответственно, скорости коррозии в атмосферных условиях.

Методика. Метод поляризационного сопротивления. Определение площади контакта электродов с алюминиевой основой методом получения отпечатка на плоской поверхности. Графическое моделирование поверхности контакта чувствительного элемента из стальных электродов к анодированной алюминиевой основе.

Результаты. Представлены результаты исследования влияния числа электродных пар многоэлектродного коповерхностного электрохимического датчика поляризационного сопротивления, чувствительный элемент которого изготовлен из стали и размещен на теплопроводной анодированной алюминиевой основе, на погрешность измерения скорости коррозии в атмосферных условиях. Показано, что при определении скорости коррозии методом поляризационного сопротивления увеличение числа пар электродов датчика от одной до четырех повышает воспроизводимость результатов измерения и их сходимость с данными массометрии. Учитывая форму отпечатков четырехпарного чувствительного элемента, графически смоделирована площадь поверхности контакта чувствительного элемента восьмипарного датчика с алюминиевой основой. При моделировании учтено, что конструктивной особенностью датчика является возможность полного контакта с основанием одной пары электродов, что объясняет причину увеличения погрешности измерений с увеличением числа пар электродов. Увеличение числа пар от одной до четырех и далее до восьми снижает долю поверхности достаточно плотного контакта чувствительного элемента с алюминиевой основой от 100 % до ~50 % и далее до ~30 %. Выявлено экстремальную зависимость погрешности измерений от числа пар электродов, что обусловлено увеличением площади рабочей поверхности электродов и снижением при этом площади плотного контакта с алюминиевой теплопроводной основой. Установлено, что четыре пары электродов для представленной конструкции датчика оптимально.

Научная новизна. Установлено, что причиной возрастания погрешности измерения поляризационного сопротивления в атмосферных условиях и, соответственно, скорости коррозии при использовании электрохимических многоэлектродных коповерхностных датчиков поляризационного сопротивления с увеличением числа электродных пар (от одной до восьми) является уменьшение доли поверхности достаточно плотного контакта чувствительного элемента с алюминиевой основой (примерно в два-три раза). Другая тенденция, приводящая к уменьшению погрешности – снижение погрешности задания соответствующей поляризации при увеличении суммарной площади электродов. Показано, что зависимость этой погрешности от числа электродных пар – экстремальна с минимумом для четырехпарного датчика

Практическая значимость. Решена проблема неконтролируемого изменения погрешности измерения с помощью датчика поляризационного сопротивления рассматриваемой конструкции и определено оптимальное число электродных пар (четыре). Применение такого датчика позволит оценивать коррозионность атмосферной воздушной среды относительно ответственных металлических конструкций и их коррозионное состояние в локальных коррозионно-опасных местах со стабильной и минимальной погрешностью.

Ключевые слова: метод поляризационного сопротивления, атмосферная коррозия, многоэлектродный датчик поляризационного сопротивления, коповерхностные электроды, погрешность измерения скорости коррозии, оптимальное число электродных пар.

Визначено технічне протиірччя однопарного (двохелектродного) коповерхневого давача поляризаційного опору стосовно зниження похибки вимірювання швидкості корозії: внаслідок зменшення ширини електродів та одночасного збільшення цієї площі для підвищення величини струмового відгуку електродів на поляризацію.

THE INFLUENCE OF THE NUMBER OF ELECTRODE PAIRS ON THE ERROR OF
THE ELECTROCHEMICAL POLARIZATION RESISTANCE SENSOR FOR
MEASURING THE RATE OF ATMOSPHERIC CORROSION

OSADCHUK S. A.¹, NYRKOVA L. I.¹, BUKET O. I.²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Purpose. Investigate the influence of the number of electrode pairs of multi-electrode co-surface electrochemical polarization resistance sensors on the error of measurement of polarization resistance, and, accordingly, on the corrosion rate under atmospheric conditions.

Methodology. Method of polarization resistance. Determination of the contact area of electrodes with the aluminum substrate by the method of obtaining a print on a flat surface. Graphical modeling of the contact surface of the sensing element from the steel electrodes to the anodized aluminum substrate.

Results. Investigation results of the influence of the electrode pairs number of multielectrode cosurface electrochemical polarization resistance sensor, sensing element of which is steel-made and is located on the thermoconductive anodized aluminum substrate, on the measurement error of corrosion rate in atmospheric conditions are presented. It was shown that in determining of the corrosion rate by polarization resistance method the increasing of the electrode pairs number of sensor from one to four increases the reproducibility of measurement results and their convergence with the gravimetric data. Taking into account the form of prints of four-pair sensitive element, the area of surface contact of sensitive element of eight-pair sensor with aluminum substrate was graphically simulated. It was taken into account during modeling, that the design feature of the sensor is a possibility of full contact of one pair of the electrodes with the substrate, which explains the reason of measurement error increasing with increasing the number of electrodes' pairs. Increasing the pairs number from one to four and then to eight decreases the part of surface of sufficiently tight contact of sensitive element with aluminum substrate from 100% to ~50% and further up to ~30 %. The extreme dependence of the measurement error on the number of electrodes pairs due to the increasing area of the working surface of the electrodes and reducing the area of tight contact with the aluminum heat-conducting base was revealed. It was found that four electrodes pairs for the presented sensor design is optimal.

Scientific originality. It was established that the reason of increasing of the error of polarization resistance measurement under atmospheric conditions and, accordingly, the corrosion rate, by using the electrochemical multi-electrode co-surface sensors of polarization resistance under increasing the electrode pairs number (from one to eight) is the decreasing in the surface part of a sufficiently dense contact of the sensitive element (about two or three times). Another tendency that leads to decreasing in error is decreasing in the error of setting the corresponding polarization while increasing the total area of the electrodes. The extreme dependence of this error on the number of electrode pairs with a minimum for a four-pair sensor is shown.

Practical value. The problem of uncontrolled variation of the measurement error by using the polarization resistance sensor of the considered construction was solved and the optimal number of electrode pairs (four) was determined. Using such of a sensor will allow to evaluate the corrosivity of the atmospheric air environment with respect to the responsible metal structures and their corrosion state in local corrosion-dangerous places with stable and minimal error.

Key words: polarization resistance method, atmospheric corrosion, multielectrode polarization resistance sensor, cosurface electrodes, error of corrosion rate evaluating, optimal number of electrode pairs.

УДК 661.961.99

ПАТЛУН Д. В.¹, ЩЕРБАКОВА Л. Г.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ТА НАКОПИЧЕННЯ ВОДНЮ СПЛАВАМИ ТИПУ АВ₅ ПРИ КОНТАКТНОМУ ЗАРЯДІ З ЦИНКОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Мета. Метою даної роботи було визначення оптимального складу водень-сорбуючого сплаву типу АВ₅ для ефективного утворення та акумулювання водню при контактному заряді з цинковим анодом.

Методика. Структуру та фазовий склад сплавів, отриманих аргонно-дуговою плавкою, досліджували рентгенофазовим аналізом. Для проведення електрохімічних досліджень виготовляли композитні електроди із суміші порошку сплаву ($d < 40$ мкм) та міді (чистотою 99,9%) у співвідношенні 1 до 3. Електрохімічні характеристики досліджували методами вольтамперометрії, хронопотенціо- та хроноамперометрії у стандартній трьохелектродній комірі з Pt (або Zn) протиелектродом та ртутно-оксидним (Hg/HgO) електродом порівняння. Ємність сплавів за воднем досліджували методом гальваностатичного циклювання струмом $100 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$.

Результати. Проведений порівняльний аналіз ефективності контактного заряду електродів із водень-сорбуючих сплавів типу АВ₅ у парі з Zn-анодом. В першу чергу досліджена принципова можливість та ефективність заряду таким способом електроду, виготовленого із вихідного сплаву LaNi₅. Показано, що для сплаву LaNi_{5-x}M_x (де М – Co, Al, Mn) електрохімічні та сорбційні властивості суттєво залежать від природи та вмісту замісника. За результатами досліджень отримано багатокомпонентних сплавів MnNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4} та показано, що він володіє гарними властивостями і може бути використаний для контактної отримання водню.

Наукова новизна. Вперше використано метод контактної зарядки (внутрішнього електролізу) для отримання на накопичення водню інтерметалічними сплавами типу АВ₅. Показана залежність складу сплаву на ефективність такого методу заряду.

Практична значимість. Запропоновано новий метод отримання і акумулювання водню, що не потребує джерела електричного струму. Такий метод може бути використаний для резервного або аварійного заряду нікель-метал-гідридних акумуляторів. Висока чистота отриманого водню дозволяє використовувати його для паливних елементів або хімічного синтезу.

Ключові слова: електрохімія, отримання водню, зберігання водню, водень-сорбуючі сплави.

Вступ. Водень широко використовується в багатьох сферах людської діяльності, особливе місце він займає як ефективний і екологічно чистий енергоносіє. Майже 95% всього водню, що виробляється у світі, отримують з невідновлюваної сировини: природного газу, нафти, вугілля, що само по собі є суттєвим недоліком. Крім того, якість такого водню низька, а підвищення його чистоти потребує додаткових технологічних і енергетичних витрат.

Одним із основних методів отримання чистого водню є електроліз водних розчинів. Основними недоліками цього методу є високе споживання електроенергії і складність конструкції електролізерів. Запропонований нами метод отримання водню долає ці труднощі, оскільки він взагалі не вимагає електричної енергії та використання високотехнологічних комірок. Він заснований на явищі внутрішнього електролізу, суть якого полягає в

самодовільному протіканні окисно-відновної електрохімічної реакції, яка відбувається в коротко - замкнутому гальванічному елементі.

Термодинамічна можливість протікання такої реакції та її кінетика в першу чергу залежать від хімічної природи пари анод-катод. У якості позитивного електроду нами були обрані сплави-сорбенти водню – метал-гідриди (МН). Основна перевага їх використання – це можливість накопичувати та безпечно зберігати водень безпосередньо в процесі його виділення (заряду). Серед великої кількості типів водень-сорбуючих сполук було запропоновано використовувати похідні LaNi_5 (AB_5), тому що вони легко активуються, володіють низкою перенапругою виділення H_2 (нижче, ніж на Pt) [1], високою швидкістю сорбції/десорбції водню та ємністю за воднем [2,3]. Оскільки використання метал-гідридних катодів можливе лише в сильно-лужному середовищі ($> 6\text{M KOH}$), тому в якості анодного матеріалу нами запропоновано використовувати цинк, завдяки його високій електрохімічній активності ($E^\circ = -1,26\text{ В}$) та досить низькому саморозряду. Схема проведення контактного заряду та основні електродні реакції зображені на рис. 1.

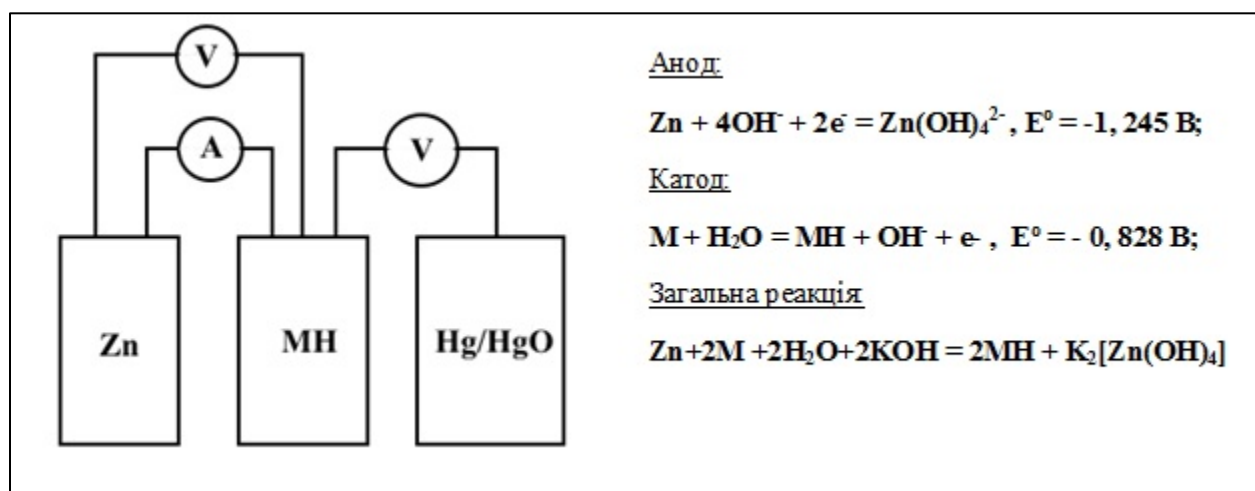


Рис. 1. Схема проведення контактної зарядки електродів та основні електродні реакції

Для використання у якості вихідного сплаву методом аргонно-дугової плавки було отримано зразок сплаву LaNi_5 . Аналіз структури і фазового складу (методом дифракції рентгенівського випромінювання - РФА) дозволив встановити, що отриманий сплав дійсно відповідає типу AB_5 (гексагональна ґратка CaCu_5) і є однофазним. Дослідження електродів, виготовлених із отриманого сплаву, проводили в трьохелектродній комірці з Pt протиелектром та ртутно-оксидним (Hg/HgO) електродом порівняння в 30% розчині KOH . Визначення кінетичних параметрів процесу сорбції водню методом ступеневої потенціостатичної поляризації показало, що процес поглинання водню лімітується одноелектронною стадією переносу ($b = 130,0\text{ мВ}$), густина струму обміну складає $0,28\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Визначення максимальної ємності сплаву за воднем показало, що таку ємність $C_{\text{max}} = 230\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, електрод досягає вже на 6-му циклі.

Важливою характеристикою водень-сорбуючих матеріалів є парціальний тиск водню в об'ємі сплаву, від величини якого залежить швидкість саморозряду електродів. Методом імпульсного гальваностатичного заряду було знайдено значення рівноважного потенціалу гідридуутворення $-0,98$ В (відносно Hg/HgO), а потім перераховано у значення тиску за формулою:

$$-nF\Delta E = RT \ln(p_{\text{ривн}}/p_0), \quad (1)$$

де ΔE – значення перенапруги електроду, В; p_0 – атмосферний тиск, бар; $p_{\text{ривн}}$ – парціальний тиск водню у сплаві, бар.

Отримане значення $7,57$ бар перевищує значення атмосферного тиску ($1,01325$ бар) і свідчить, що ефективно зберігати водень без суттєвих втрат такий сплав не може.

Проведено три цикли контактного заряду з цинковим анодом. Треба відзначити, що з кожним наступним зарядом значення перенапруги η зменшується, а струму заряду (струму контактного замикання) – збільшується (450 , 860 та 1150 $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сплаву для перших трьох циклів). Гальваностатичний розряд струмом 100 $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ показав, що у перших трьох циклах контактного заряду електрод поглинає відповідно 155 , 207 та 216 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Проведене дослідження сорбційних, електрохімічних властивостей та контактного заряду електроду із сплаву LaNi_5 показало, що його використання є недоцільним завдяки достатньо поганим характеристикам (низька ємність, високий саморозряд).

Для покращення властивостей електродів було досліджено вплив легування вихідного сплаву LaNi_5 кобальтом, алюмінієм та манганом у кількості 0.5 атомів. Методом РФА доведено, що отримані сплави є однофазними та дійсно відповідають типу AB_5 . Характеристики структури досліджуваних сплавів представлені в табл.1. Збільшення параметрів (об'єму) елементарної комірки можна пояснити збільшенням радіусу атомів-замісників у ряду r_{Ni} (124 пм) $< r_{\text{Co}}$ (125 пм) $< r_{\text{Mn}}$ (127 пм) $< r_{\text{Al}}$ (143 пм).

Таблиця 1

Характеристики структури водень-сорбуючих сплавів типу AB_5

Сплав	Параметри комірки, А°		Об'єм комірки, V, (А°) ³	V/V _{LaNi5} , %	Просторова група
	а	с			
LaNi_5	5,0099	3,9826	86,565	-	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	5,0282	3,9816	87,450	1,01	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	5,0476	4,0358	89,047	2,77	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$	5,0468	4,0358	88,151	1,80	P6 / mmm
$\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$	5,0433	4,0618	89,468	3,30	P6 / mmm

Проведені дослідження електрохімічних властивостей сплавів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ показують, що легування сплаву LaNi_5 впливає на кінетику сорбції/десорбції водню. У ряду $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5} < \text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5} < \text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ спостерігаємо суттєве підвищення швидкості як

катодного, так і анодного процесів (табл. 2.). Аналіз залежностей $I_{\text{піку}} - v^{0.5}$ [4] свідчить, що для усіх представлених сплавів процес десорбції водню відбувається зі змішаним дифузійно-кінетичним контролем.

Дослідження сорбції водню сплавами складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ показує, що введення у вихідний сплав Al та Mn суттєво підвищує максимальну ємність сплаву (C_{max} : 299 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, 306 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$) на відміну від сплаву, що містить кобальт ($C_{\text{max}} = 250 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$). Проте, як відомо з літературних джерел, введення навіть невеликої його кількості (від 0,7 атомів) підвищує циклічну стійкість на порядки [5, 6].

Відзначаємо також значний вплив легування на величину тиску абсорбованого водню. Так, введення кобальту зменшує його в 4 рази (1,86 бар), проте навіть така суттєва зміна не виключає можливості стрімкого саморозряду електроду, оскільки тиск водню перевищує атмосферний [7]. В свою чергу, введення алюмінію та мангану зменшує тиск ще більше – майже в 11 разів (0,65 бар для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ та 0,67 бар для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$). Таким чином, можна вважати, що додавання у сплав невеликої кількості Al та Mn (до 0,5 атомів) є необхідним для того, щоби суттєво зменшити самодовільну десорбцію накопиченого водню.

На рис. 2. зображено дослідження ефективності контактного отримання і накопичення електродів із водень-сорбуючих сплавів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$. Аналіз перебігу заряду у першому циклі (у вигляді залежностей $E_{\text{МН}}$ від часу - (рис 2.а)) свідчить про те, що додавання у сплав добавок Al та Co призводить до зменшення перенапруги катодного процесу в порівнянні з вихідним сплавом LaNi_5 , для Mn такий вплив є дещо меншим. Спостерігаємо також зміну характеру хронопотенціометричної кривої в залежності від складу сплаву.

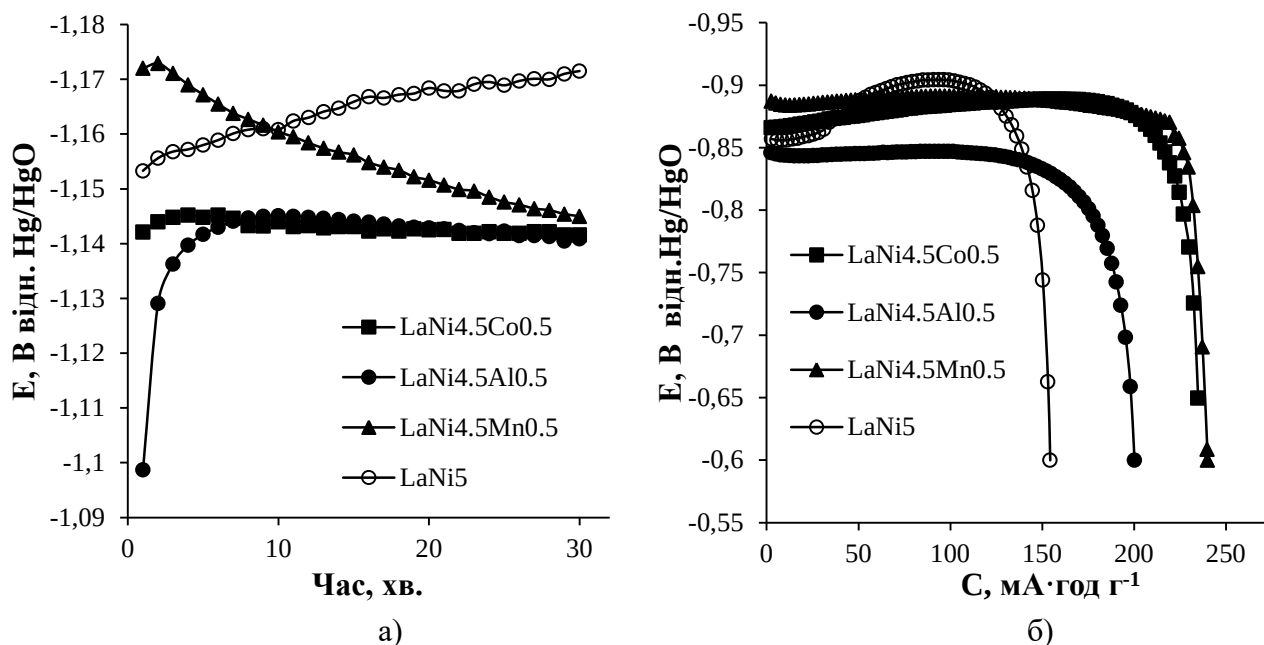


Рис. 2. Хронопотенціометричні криві контактного заряду електродів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (а) та гальваностатичне визначення ефективності такого заряду (б)

Вимірювання зарядного струму показало, що він мало змінюється в процесі заряду і в середньому рівний: $440 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$, $500 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$, $510 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$.

Визначення кількості абсорбованого електродами водню зображено на рис. 2 (б). Найбільший ефект підвищення ємності порівняно з вихідним сплавом спостерігаємо при легуванні Mn ($240 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) та Co ($234 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$). Тобто, вже після 30 хвилин контакту з Zn у першому циклі електроди поглинають 78% та 94% своєї максимальної ємності. Для електроду зі сплаву $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ збільшення ємності не таке суттєве (на 30%).

Отже, проведенні дослідження свідчать, що легування вихідного сплаву LaNi_5 суттєво впливає на електрохімічні та сорбційні характеристики сплавів. Так, при введенні лише 0,5 атомів Al чи Mn спостерігаємо суттєво підвищення кінетики сорбції водню, збільшення ємності та зменшення рівноважного тиску. Однак, як відомо з літературних джерел, основним недоліком таких сплавів є низька циклічна стійкість [8, 9], тому при виготовленні промислових комерційних сплавів необхідне додавання домішок, що підвищують цикlostійкість, однією з яких є кобальт.

За результатами попередніх досліджень було визначено масовий склад багатокомпонентного сплаву, який би поєднував переваги кожного з компонентів. Для того, щоб зменшити загальну собівартість сплаву, було запропоновано замінити дорогий лантан на суміш рідкоземельних металів – мішметал (Mm) складу 22 % La, 54 % Ce, 5,5% Pr, 16% Nd.

Сплав $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ було виготовлено аргонно-дуговим плавленням та досліджено його фазовий склад. Аналіз методом РФА показав, що зразок є однофазним, а збільшення параметрів комірки є найбільшим серед представлених сплавів. Це може бути пов'язано як з індивідуальним впливом кожного з легуючих компонентів, так і з заміною La на Mm.

Таблиця 2

Порівняння основних електрохімічних властивостей досліджуваних сплавів

Сплав	$i_0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P_{\text{H}_2}, \text{ бар}$	$C_{\text{max}}, \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (n циклу)	$C_{\text{конт}}, \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (1)	$I_{\text{конт}}, \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$
LaNi_5	0,28	7,57	230 (6)	155	440
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$	1,86	1,86	250 (5)	234	500
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$	3,16	0,65	299 (2)	200	440
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$	8,91	0,67	306 (1)	240	510
$\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$	0,18	0,82	293 (8)	2 239 (7ц)	280 560 (7ц)

Проведено дослідження швидкості протікання катодного і анодного процесів на електродах, виготовлених з отриманого сплаву. З отриманих даних можна констатувати, що в порівнянні з трикомпонентними сплавами, процес сорбції та десорбції водню на

багатокомпонентних сплавах протікає набагато повільніше ($i_0 = -0,18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), процес розряду контролюється дифузією водню в об'ємі сплаву.

Визначення максимальної ємності та її зміни в процесі циклювання показало, що в перших циклах поглинання водню (струмом $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) протікає з високою перенапругою та низьким виходом за струмом, завдяки цьому розрядна ємність низька. Лише у 8-ому циклі сплав досягає своєї максимальної ємності $293 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$, зниження якої за перші 20 циклів майже не відбувається.

Методом імпульсного заряду отримано залежність потенціалу електроду у квазі-рівноважному стані від кількості поглинутого водню, а також отримано значення парціального тиску водню у сплаві – $0,82 \text{ бар}$. Таким чином, очевидно, що наявність у сплаві Mn та Al суттєво впливає на величину тиску водню, що призводить до зменшення саморозряду електроду [10].

Результати дослідження контактного заряду електродів із сплаву $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ показано на рис. 3. Залежність потенціалу електроду від часу заряду показує, що зі збільшенням числа циклів перенапруга процесу зменшується приблизно на 60 mV за 7 циклів, проте характер перебігу зарядної кривої суттєво не змінюється. Також відзначаємо зростання струму заряду: $280 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 1-й цикл, $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 4-й цикл, $560 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 7-й цикл. Визначення кількості абсорбованого при заряді водню (рис. 3 б) свідчить про те, що в першому циклі електрод практично не заряджається (вихід за струмом $1,4 \%$), у четвертому ефективність процесу дещо зростає (вихід за струмом 28%), а вже у сьомому циклі електрод поглинає близько 82% його C_{max} (вихід за струмом 85%).

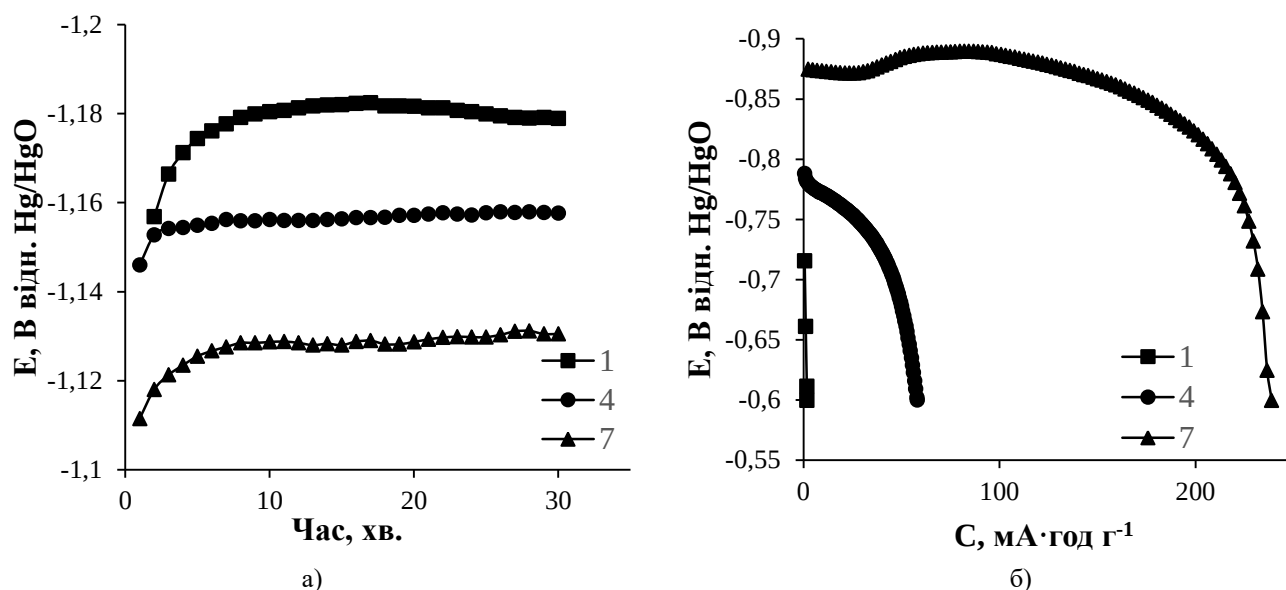


Рис. 3. Хронопотенціометричні криві контактного заряду електродів складу $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ (а) та гальваностатичне визначення ефективності такого заряду (б) для 1, 4 та 7 циклів

Висновки. Таким чином, отриманий нами сплав $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ має свої переваги: висока ємність за воднем, низький рівноважний тиск, дешевизна (в порівнянні з суто

лантановими сплавами). Проте, він має і недоліки, основним з яких є низька швидкість протікання сорбції та десорбції водню на неактивованому електроді. На нашу думку, це і зумовлює низьку ємність на перших циклах як при стандартному режимі заряду, так і при контактному. Електрод, виготовлений з такого сплаву, в 7-ому циклі заряду з цинковим анодом за 30 хв. поглинає майже 82% максимальної ємності за воднем. Таким чином, він може бути використаний у якості активного матеріалу водень-сорбуючих електродів для отримання водню методом контактного заряду та його подальшого акумулювання.

Література

1. Сподарик М.І. Структура, водень-сорбційні та електрохімічні характеристики гідридоутворюючих матеріалів на основі LaNi_5 : дисертація канд. хім. наук: 02.00.04. / НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства. Київ, 2015. 118 с.
2. Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N.E. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. Vol. 18, №. 3. P. 577 – 593.
3. Kumar E., Prakash M., Srinivasa M., Viswanatha B. Structural, hydrogen storage and thermodynamic properties of some mischmetal–nickel alloys with partial substitutions for nickel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 476, №. 1-2. P. 92 – 97.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. /пер. с польск. Б. Я. Каплана. Москва: Мир, 1974. с. 131.
5. Sakai T., Oguro K., Miyamura Hi., Kuriyama N. and ect. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries. *Journal of the Less Common Metals*. 1990. Vol. 161, №. 2. P. 193 – 202.
6. Meli F., Zuttel A., Schlapbach L.. Electrochemical and surface properties of low cost, cobalt –free LaNi_5 -type hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 202, №. 1-2. P. 81 – 87.
7. Jurczyk M., Rajewski W., Majchrzycki W., Wojcik G. Mechanically alloyed MmNi_5 -type materials for metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 290, №. 1–2. P. 262 – 266.
8. Mao L., Shan Z., Yin S., Liu B., Wu F. Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 293. P. 825 – 828.

References

1. Spodaryk M.I. (2015) Struktura, vodensorbtsiini ta elektrokhimichni kharakterystyky hidrydoutvoriuiuchykh materialiv na osnovi LaNi_5 . [Structure, hydrogen storage and electrochemical properties of hydride forming LaNi_5 -based compounds.] Kyiv. [in Ukrainian].
2. Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N.E. (2013). Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. No. 3 (20).577-593 [in English].
3. Kumar E., Prakash M., Srinivasa M., Viswanatha B. (2009) Structural, hydrogen storage and thermodynamic properties of some mischmetal–nickel alloys with partial substitutions for nickel. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2(476). 92-97. [in English]
4. Galyus Z. (1974) Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza. [Theoretical foundations of electrochemical analysis.] Moskva, “Mir”. [in Russian]
5. Sakai T., Oguro K., Miyamura Hi., Kuriyama N.(1990) Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries. *Journal of Alloys and Compound*. No. 2 (161), 193-202. [in English]
6. Meli F., Zuttel A., Schlapbach L.(1993). Electrochemical and surface properties of low cost, cobalt –free LaNi_5 -type hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2 (202), 81-87. [in English].
7. Jurczyk M., Rajewski W., Majchrzycki W., Wojcik G. (1999) Mechanically alloyed MmNi_5 -type materials for metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2 (290). 262 – 266 [in English]
8. Mao L., Shan Z., Yin S., Liu B., Wu F. (1999) Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*.

9. Folonari C., Iemmi G., Manfredi F., Rolle A. Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications. *Journal of the Less Common Metals*. 1980. Vol. 74, №. 2. P. 371 – 378.
10. Hiroshi I., Masayoshi M., Masao M., Yuhio Yu. Electrochemical characterization of absorbed hydrogen in stoichiometric and nonstoichiometric hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42, №. 7. P. 1087 – 1090.

No. 293. 825-828. [in English]

9. Folonari C., Iemmi G., Manfredi F., Rolle A. (1980) Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications. *Journal of the Less Common Metals*. No. 2 (74). 371 -378. [in English]
10. Hiroshi I., Masayoshi M., Masao M., Yuhio Yu. (1997) Electrochemical characterization of absorbed hydrogen in stoichiometric and nonstoichiometric hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta*. No. 7 (42). 1097 – 1090. [in English]

PATLUN DMYTRO

SHCHERBAKOVA LARISA

dimapatlun@gmail.com
Kiev National University of Technologies and Design

larisa_c@ukr.net
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4791-1613>
Institute for Problems of Materials Science of the
Ukrainian NAS

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ ТИПА АВ₅ ПРИ КОНТАКТНОМ ЗАРЯДЕ С ЦИНКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ПАТЛУН Д. В.¹, ЩЕРБАКОВА Л. Г.²

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

Цель. Целью данной работы было определение оптимального состава водород-сорбирующего сплава типа АВ₅ для эффективного образования и аккумулялирования водорода при контактом заряде с цинковым анодом.

Методика. Структура и фазовый состав сплавов, полученных аргоно-дуговой плавкой, исследовали рентгенофазовым анализом. Для проведения электрохимических исследований изготавливали композитные электроды из смеси порошка сплава ($d < 40$ мкм) и меди (чистотой 99,9%) в соотношении 1 к 3. Электрохимические характеристики исследовали методами вольтамперометрии, хронопотенцио- и хроноамперометрии в стандартной трехэлектродной ячейке с Pt (или Zn) противозлектродом и ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения. Емкость сплавов по водороду исследовали методом гальваностатического циклирования током $100 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$.

Результаты. Проведен сравнительный анализ эффективности контактного заряда электродов из водородсорбирующих сплавов типа АВ₅ в паре с Zn-анодом. В первую очередь исследована принципиальная возможность и эффективность заряда таким способ электрода, изготовленного используя исходных сплав LaNi_5 . Показано, что для сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (где M – Co, Al, Mn) электрохимические и сорбционные свойства существенно зависят от природы и количества заместителя. По результатам исследований получено многокомпонентный сплав $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ и показано, что он обладает хорошими способностями и может быть использован для контактного получения водорода.

Научная новизна Впервые использовано метод контактного заряда (внутреннего электролиза) для получения и накопления водорода интерметаллическими сплавами типа АВ₅. Показана зависимость состава сплава на эффективность такого метода заряда.

Практическая значимость. Предложен новый метод получения и аккумуляирования водорода, который не требует источника электрического тока. Такой метод может быть использован для резевого или аварийного заряда никель-металлгидридных аккумуляторов. Высокая чистота получаемого водорода позволяет использовать его для топливных элементов или химического синтеза.

Ключевые слова: электрохимия, получения водорода, хранение водорода, водородсорбирующие сплавы.

THE STUDY OF THE PROCESSES OF HYDROGEN FORMATION AND ACCUMULATION BY AB₅-TYPE ALLOYS UPON THE CONTACT CHARGE WITH A ZINC ELECTRODE

PATLUN D.V.¹, SHCHERBAKOVA L. G.²

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²Institute for Problems of Materials Science of the Ukrainian NAS

Purpose. The purpose of the work was to determine the optimal composition of hydrogen storage alloy AB₅-type for the efficient hydrogen production and accumulation upon the contact charge with a zinc anode.

Methodology. The structure and phase composition of the alloys, which were obtained using argon arc melting, were studied using x-ray phase analysis. To conduct electrochemical studies, composite electrodes were made from a mixture of alloy powder ($d < 40 \mu\text{m}$) and copper (99.9% purity) in a ratio of 1 to 3. Electrochemical properties were studied using voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry in a standard three-electrode cell with a Pt (or Zn) counter electrode and a mercury oxide (Hg / HgO) reference electrode. Hydrogen capacity of the alloys was examined by galvanostatic cycling using $100 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1}$ current.

Results. A comparative analysis of the contact charge efficiency of electrodes made of hydrogen-absorbing alloys of AB₅ alloys paired with a Zn anode was carried out. First of all, we investigated the fundamental possibility and efficiency of a charge in this way of an electrode made using the initial LaNi₅ alloy. It was shown that for LaNi_{5-x}M_x alloys (where M is Co, Al, Mn), the electrochemical and sorption properties substantially depend on the nature and amount of the substituent. Based on the research results, a multicomponent alloy $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ was obtained and it was shown that it has good abilities and can be used for contact hydrogen production.

Originality. The method of contact charge (internal electrolysis) has been first used to obtain hydrogen by AB₅-type intermetallic alloys. We have shown the dependence of the alloy composition on the efficiency of such a charge method.

Practical value. A new method of producing and storing hydrogen is proposed, which does not require an electric energy source. This method can be used for backup or emergency charging of nickel-metal hydride batteries. The high purity of the resulting hydrogen allows it to be used for fuel cells or chemical synthesis.

Key words: electrochemistry, hydrogen production, hydrogen storage, hydrogen storage alloys.

УДК 621.35:547.22:
541.13:541.8:541.127:
678.7:661.1:615.4

ЄФІМОВА І. В.¹, СМІРНОВА О. В.¹, БЕССАРАБОВ В. І.^{1,2}

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України

²Київський національний університет технологій та дизайну

ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ КРАУН-ЕТЕР – KO_2 – РОЗЧИННИК, ЯК ОДИН З МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ СТАБІЛЬНОЇ ФОРМИ АНІОН-РАДИКАЛУ КИСНЮ

Мета. Вивчення реакцій одержання аніон-радикалу кисню: одноелектронного відновлення кисню та комплексоутворення в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник. Дослідження можливості регулювання активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем.

Методика. Аніон-радикал кисню в розчині отримували методом електрохімічного відновлення кисню, а також комплексоутворенням в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник. Контроль за кількістю отриманого аніон-радикалу кисню здійснено спектрофотометричним методом, використовуючи якісну реакцію з тетразолієвим синім, та потенціометричним методом, використовуючи обмінну реакцію з бутілбромідом.

Результати. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню. Показано, що при переході від хімічного способу генерації аніон-радикалу кисню до електрохімічного, активність аніон-радикалу в реакції з алкілгалогенідом незначно збільшується. Спектрофотометрично та потенціометрично визначено кінетичні параметри електрохімічного відновлення кисню в апротонному середовищі, а також процесу комплексоутворення в системі краун-етер – супероксид калію – розчинник.

Наукова новизна. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню з протийонами $(\text{Краун-К})^+$ і $(\text{тетраетиламоній})^+$, у реакції з пропілбромідом в ацетонітрилі.

Практична значимість. Дослідження, що проводились дозволяють обрати оптимальний режим і структуру комплексу - джерела аніон-радикала кисню в залежності від завдання та цілей експерименту. Вивчення реакції комплексоутворення у системі краун-етер – супероксид калію – розчинник, поряд з електрохімічним способом отримання активного кисню, необхідно не тільки з точки зору отримання найбільш стабільної форми аніон-радикала кисню, а й створення модельних систем, що дозволяють аналізувати механізми і закономірності протікання процесів в біологічних системах. Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених супрамолекулярних комплексів, що містять аніон-радикал кисню, для створення антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Ключові слова: супрамолекулярна система, аніон-радикал кисню, 18-краун-6, комплексоутворення, електрохімічне відновлення кисню, спектрофотометрія, потенціометрія.

Вступ. Останні три десятиріччя відзначені значним підвищенням інтересу до дослідження вільнорадикальних процесів за участю аніон-радикала кисню (АРК), який в апротонних середовищах може реагувати як основа, нуклеофіл, відновник сили, та рідше як радикал [1,2]. Існує кілька способів одержання аніон-радикалу кисню (АРК) [3-7]. Тому механізм реакцій за його участю залишається в багатьох випадках дискусійним. Актуальним у цьому зв'язку є питання про роль протийону, з яким аніон-радикал кисню присутній у розчині. Використання реакції комплексоутворення в системі краун-етер – KO_2 – розчинник,

як альтернативний шлях отримання аніон-радикала кисню, стало можливим, завдяки швидкому розвитку хімії макроциклів [8-10]. Краун-сполуки, які за будовою молекул і високою виборчою здатністю до комплексоутворення по відношенню до іонів різних металів, можуть бути відмінними моделями природних іонофорів. Тому вивчення реакції комплексоутворення у системі, що була описана вище, поряд з електрохімічним способом отримання активного кисню, необхідно не тільки з точки зору отримання найбільш стабільної форми аніон-радикала кисню, а й створення модельних систем, що дозволяють аналізувати механізми і закономірності протікання процесів в біологічних системах та розробляти технології створення антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Постановка завдання. Метою даної роботи було вивчення реакцій одержання аніон-радикалу кисню (АРК): одноелектронного відновлення кисню та комплексоутворення в системі краун-етер – KO_2 – розчинник та дослідження можливості регулювання активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем.

Матеріали і методи дослідження. Як розчинники використано ацетонітрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО) та диметилформамід (ДМФА), електроліт – тетраетиламонієва сіль (TEAX, $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}_4^-$). Очистка розчинників, PrBr, BuBr та 18-краун-6 здійснювали методами, описаними раніше [4]. У роботі використовувалися солі KBr, KO_2 марки ЧДА.

Розчини АРК готували методом електрохімічного відновлення кисню відповідно до методики, описаної в [4]. Електрохімічна комірка мала два відсіки, з'єднані скляним фільтром, ртутний катод і платиновий анод. TEAX синтезували з тетраетиламоній бромідом і HClO_4 [6]. Кисень перед надходженням у катодне відділення пропускали через систему пасток: порожня - із сірчаною кислотою – порожня. Кисень продували протягом 2-10 годин при силі струму 1-2 мА. Контроль за ходом електролізу здійснювали методом відбору проб з катодного відділення, використовуючи якісну реакцію з тетразолієвим синім (ТЗС) [4]. По закінченні електролізу, розчин АРК вилучали з катодного відділення і продували аргоном, після чого переносили в кварцеву кювету спектрофотометра M-40 SPECORD UV-VIS і знову продували аргоном. При записі спектрів поглинання кювету порівняння заповнювали розчином електроліту у відповідному розчиннику необхідної концентрації.

Концентрацію АРК, отриманого таким способом, визначали також потенціометрично, використовуючи обмінну реакцію з бутилбромідом [6]. Співвідношення об'ємів АРК та алкилгалогеніду складало 1:2, час реакції – від 30 хв до 24 годин. Потім визначали концентрацію Br^- титруванням 0,01 М розчином AgNO_3 у ДМФА. Кондуктометричні вимірювання проведено на приладі "TESLA" BM-559 RLCG MOST-VOLTMETR. Опір кожного розчину вимірювали в комірках $0,23 \text{ см}^{-1}$ і $0,31 \text{ см}^{-1}$ (робочий об'єм – 5 мл).

Результати дослідження. Нами було вивчено реакцію одноелектронного відновлення кисню:



яка лежить в основі одного з найбільш доступних способів одержання стійкої форми АРК в апротонних середовищах [1]. Методом кондуктометрії досліджено також

комплексоутворення в системі краун-етер – KO_2 - розчинник, як альтернативний шлях, що призводить до утворення АРК [1,3,4]:



Як і комплексоутворенням, так і за реакцією електрохімічного відновлення кисню отримано АРК, спектральні характеристики якого відповідають літературним [4-6]. Як видно з даних табл.1, час, необхідний для отримання розчинів АРК оптимальної робочої концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л – від 4 до 6 годин (розчинник – ДМСО, як електроліт – 0,1 М р-р ТЕАПХ). Продукти аргоном, такі розчини стійкі протягом доби.

Таблиця 1.

Результати дослідження реакцій одержання аніон-радикалу кисню електролізом в апротонних розчинниках

Розчинник	Час реакції, год.	Електроліт, 0,1 моль/ л	[АРК]·10 ³ , моль/л		Час зберігання розчину, год.
			а	б	
АН	3,5	ТЕАПХ	0,6	0,6	1
			0,2	0,15	24
			0,006	0,01	48
ДМСО	10	ТЕАПХ	1,6	1,6	1
			1,4	1,5	24
			0,8	0,6	48
ДМСО	4	ТЕАПХ	1,5	1,7	
ДМСО	4	ТЕАВr	0,7	0,5	1
			0,6	0,4	24
ДМФА	4	ТЕАПХ	1,0	0,9	1
			0,7	0,8	24

Примітка: 25 °С; [АРК], моль/ л - концентрація отриманого супероксиданіону визначена: а) - потенціометрично за реакцією з AlkBr, б) - спектрофотометрично.

При проведенні реакції (1) в АН чи ДМФА, час досягнення оптимальної робочої концентрації АРК збільшується, а стійкість тетраетил амоній супероксиду зменшується. У випадку генерування АРК за реакцією (2) також зареєстрована поява смуги з максимумом поглинання при довжині хвилі 249 нм, що відповідає вільному аніон-радикалу. Кінетика утворення АРК по реакції (2) вивчалася також за зміною оптичної густини (D) при 249 нм для системи в АН. Встановлено, що процес комплексоутворення може бути досить добре описаний рівнянням першого порядку у вигляді:

$$\chi = b - ce^{(-kt)} \quad (3)$$

Значення параметрів рівняння, наведених у таблиці 2, визначені з використанням методу найменших квадратів для нелінійних функцій. Отримані дані дозволяють співставити кінетики утворення комплексів у різних розчинниках. Так, початкова швидкість комплексоутворення в ДМСО $k = 0.04$, що на порядок вище, ніж величина $k = 0.003$ в АН. Такі розчини зберігають властивості протягом тижня.

Таблиця 2.

Параметри рівняння (3) для реакції одноелектронного відновлення кисню (1)

C ₀ (KO ₂)	C ₀ (Краун)	b	с	k·10 ³ , хв ⁻¹	коефіцієнт кореляції
10 ³ моль/л					
8,8	6,4	1,78	1,61	4,8	0,991
6,0	7,0	1,47	1,44	2,9	0,999
4,2	2,6	0,88	0,88	3,3	0,971
2,6	4,2	0,48	0,52	8,9	0,994
6,0	12,0	0,57	1,7	2,9	0,996
6,1	7,3	0,22	0,19	38	0,999
11	13	0,29	0,27	69	0,996
70	98	1,05	0,59	166	0,998

Примітка: 1-5 – розчинник АН, 6-8 розчинник ДМСО, 25 °С, 1-4 метод УФ-спектроскопії, $b = D_\infty$, $z = D_\infty - D_0$, 5-8 - метод кондуктометрії, $b = \chi_0 \cdot 10^{-3}$, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$, $z = (\chi_\infty - \chi_0) \cdot 10^{-3} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$.

Даний факт підтверджений вимірюванням електропровідності й оптичної густини ($\chi_{\text{max}} = 250\text{-}252$ нм) стаціонарного розчину. Наявність АРК, крім спектрального методу, було доведено також і з використанням ТЗС.

Перспективним напрямом майбутніх наукових розвідок може бути розробка на базі досліджених супрамолекулярних комплексів технологій отримання нових антиоксидантів для хімічної та фармацевтичної промисловості.

Висновки. Проведено співставлення активності двох різних супрамолекулярних структур, що містять АРК (протийони (Краун- K)⁺ і (ТЕА)⁺), у реакції з PrBr.

Показано, що при переході від хімічного способу генерації АРК (протийон (Краун-К)⁺) до електрохімічного (протийон (ТЕА)⁺) активність аніон-радикалу в реакції з алкілгалогенідом незначно збільшується ($k - 5 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ і $k - 1 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ відповідно) (кінетика досліджуваної реакції підкоряється рівнянню першого порядку: типу $y = y_0 + y_1 \exp(-k_{\text{эфф}} t)$, де $y = D$ чи χ (в залежності від методу вимірювання) за умови, що $[\text{RBr}] \gg [\text{АРК}]$).

Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених супрамолекулярних комплексів, що містять аніон-радикал кисню, для створення нових антиоксидантних систем, які можуть бути використані в якості нових класів антиоксидантів для технічних цілей, медицини і фармації.

Література

1. Wang S.Y., Jiao H.J. Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen // Agric. Food Chem. 2000. Vol. 48. № 11. P. 5677-5684.
2. Antioxidant Activity of Hypericum androsaemum Infusion: Scavenging Activity

References

1. Wang S.Y., Jiao H.J. (2000) Scavenging Capacity of Berry Crops on Superoxide Radicals, Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals, and Singlet Oxygen. Agric. Food Chem. 48. 11. 5677-5684.
2. Valentão P., Fernandes E., Carvalho F. (2002) Antioxidant Activity of Hypericum androsaemum Infusion: Scavenging Activity against Superoxide

against Superoxide Radical, Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid / P. Valentão, E. Fernandes, F. Carvalho [et al] // Biol. Pharm. Bull. 2002. Vol. 25, №10. P.1320-1323.

3. Peover M.E., White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents // Analyt. Sciences. 2004. Vol. 20. P.1465-1466.

4. Опейда И.А., Ефимова И.В., Качурин И.О. Кинетикахемилюминесценции в реакциалкилгалогенидов с O_2^- . // Теор. експерим. хим. 1997. Т.33. N 4. С. 229-233.

5. Afanas'ev I.B., Grabovetskii V.V., Kuprianova N.S. Kinetics and mechanism of the reactions of superoxide ion in solution. Part 5. Kinetics and mechanism of the interaction of superoxide ion with vitamin E and ascorbic acid // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1987. T.33. P.281-285.

6. Сирота Т.В. Использование нитросинеготетразолия в реакцииавтоокисленияадреналина для определенияактивностисупероксиддисмутаза // Биомедицинскаяхимия. 2013. Т. 59. №4. С. 399-410.

7. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа // М.: Мир. Бином. 2003. 608 с.

8. Хираока М. Краун-соединения // М.: Мир. 1986. 368 с.

9. Turgut Y., Demirel N., Ren H.H. Synthesis of novel chiral C2-symmetric diaza-18-crown-6 ether derivatives and their enantioselective recognition of amino acid derivatives // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2006. Vol. 54. P.29-33.

10. Федорова О.А. Супрамолекулярная химия: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2010. 204 с.

Radical, Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid. Biol. Pharm. Bull. 25.10.1320-1323.

3. Peover M.E., White B.S. The Formation of the Superoxide Ion by Electrolysis of Oxygen in Aprotic Solvents. Analyt. Sciences. 2004. Vol. 20. P.1465-1466.

4. Опейда И.А., Ефимова И.В., Качурин И.О. (1997) Kinetikakhemilyuminestsentsiivreaktsiialkilgalogenidov sO_2^- [Chemiluminescence kinetics in the reaction of alkyl halides with O_2^-] // Teoreticheskayaie ksperimenral'nayakhimiya-Theoretical and experimental chemistry. 33. 4. 229-233. [in Russian]

5. Afanas'ev I.B., Grabovetskii V.V., Kuprianova N.S. (1987) Kinetics and mechanism of the reactions of superoxide ion in solution. Part 5. Kinetics and mechanism of the interaction of superoxide ion with vitamin E and ascorbic acid. J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 33. 281-285.

6. Сирота Т.В. (2013) Ispol'zovan iyenitrosinego tetrazoliyavreaktsiiaavtookisleniyaadrenalinadlyaopredele niyaaktivnostisuperoksiddismutazy [The use of nitro blue tetrazolium in the auto-oxidation of adrenaline to determine the activity of superoxide dismutase] // Biomeditsinskayakhimiya-Biomedical chemistry. 59. 4. 399-410. [in Russian]

7. Будников Г.К., Маистренко В.Н., Вясельев М.Р. (2003) Osnovysovremennogoel ektrokhimicheskogo analiza [Fundamentals of modern electrochemical analysis] М.: Мир. Binom- М.: Мир. Binomial. 608 p. [in Russian]

8. Хираока М. (1986) Kraun-soyedineniya [Crowncompound] М.: Мир- М.: World. 368 p. [in Russian]

9. Turgut Y., Demirel N., Ren H.H. (2006) Synthesis of novel chiral C2-symmetric diaza-18-crown-6 ether derivatives and their enantioselective recognition of amino acid derivatives. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 54. 29-33.

10. Федорова О.А. (2010) Supramolekulyarnayakhimiya [SupramolecularChemistry] Ucheb. posobiye. М.: РКХТУ им. Д. И. Менделеева. -Textbook. allowance. М.: RCTU D. I. Mendeleev. 204 p. [in Russian]

EFIMOVA IRYNA

Scopus Author ID: 7005360428
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4374-2990>
Kyiv National University of Technologies and Design

SMIRNOVA OLGA

Scopus Author ID: 57190883897
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4143-7535>
Kyiv National University of Technologies and Design

BESSARABOV VOLODYMYR

Researcher ID: D-3425-2017
Scopus Author ID: 36917184700
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
Kyiv National University of Technologies and Design

ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КРАУН-ЭФИР – KO_2 – РАСТВОРИТЕЛЬ, КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СТАБИЛЬНОЙ ФОРМЫ АНИОН-РАДИКАЛА КИСЛОРОДА

ЕФИМОВА И. В.¹, СМЕРНОВА О. В.¹, БЕССАРАБОВ В. И.^{1,2}

¹Институт физико-органической химии и углеродов им. Л. Литвиненко НАН Украины

²Киевський національний університет технологій і дизайну

Цель. Изучение реакций получения анион-радикала кислорода: одноэлектронного восстановления кислорода и комплексообразования в системе краун-эфир – супероксид калия – растворитель. Исследование возможности регулирования активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода, для создания новых антиоксидантных систем.

Методика. Анион-радикал кислорода в растворе получали методом электрохимического восстановления кислорода, а также комплексообразованием в системе краун-эфир - супероксид калия - растворитель. Контроль за количеством полученного анион-радикала кислорода осуществлено спектрофотометрическим методом, используя качественную реакцию с тетраэтиловым синим, и потенциометрическим методом, используя обменную реакцию с бутилбромидом.

Результаты. Проведено сопоставление активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода. Показано, что при переходе от химического способа генерации анион-радикала кислорода к электрохимическому, активность анион-радикала в реакции с алкилгалогенидом незначительно увеличивается. Спектрофотометрически и потенциометрически определены кинетические параметры электрохимического восстановления кислорода в апротонной среде, а также процесса комплексообразования в системе краун-эфир – супероксид калия – растворитель.

Научная новизна. Проведено сопоставление активности двух различных супрамолекулярных структур, содержащих анион-радикал кислорода с противоионами $(\text{Краун- K})^+$ и $(\text{тетраэтиламмоний})^+$, по реакции с пропилбромидом в ацетонитриле. Определены кинетические параметры.

Практическая значимость. Исследования, которые проводились, позволяют выбрать оптимальный режим и структуру комплекса – источника анион-радикала кислорода в зависимости от задачи и целей эксперимента. Изучение реакции комплексообразования в системе краун-эфир – супероксид калия – растворитель, наряду с электрохимическим способом получения активного кислорода, необходимо не только с точки зрения получения наиболее стабильной формы анион-радикала кислорода, но и для создания модельных систем, позволяющих анализировать механизмы и закономерности протекания процессов в биологических системах. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения исследованных супрамолекулярных комплексов, содержащих анион-радикал кислорода, для создания антиоксидантных систем, которые могут быть использованы в качестве новых классов антиоксидантов для технических целей, медицины и фармации.

Ключевые слова: супрамолекулярная система, анион-радикал кислорода, комплексообразование, 18-краун-6, электрохимическое восстановление кислорода, спектрофотометрия, потенциометрия.

TECHNOLOGIES OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM OF CROWN
ETHER – KO₂ – SOLVENT, AS ONE OF THE METHODS OF OBTAINING A STABLE
ANION-RADICAL OXYGEN FORM

EFIMOVA I. V.¹, SMIRNOVA O. V.¹, BESSARABOV V. I.^{1,2}

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of NAS of Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of reactions of obtaining anion-radical of oxygen: one-electron oxygen reduction and complex formation in the system of crown-ether - potassium superoxide - solvent. Investigation of the possibility of regulating the activity of two different supramolecular structures containing oxygen anion radical to create new antioxidant systems.

Methodology. The oxygen anion radical in solution was obtained by the method of electrochemical oxygen reduction, as well as by complexation in the system of crown ether – potassium superoxide – solvent. The amount of oxygen radical anion obtained was monitored spectrophotometrically using a high-quality reaction with tetrazolium blue and the potentiometric method using an exchange reaction with butyl bromide.

Results. The activity of two different supramolecular structures containing oxygen anion radical is compared. It is shown that in the transition from the chemical method of generation of oxygen anion radical to electrochemical, the activity of the anion radical in the reaction with alkyl halide increases slightly. Spectrophotometrically and potentiometrically determined the kinetic parameters of the electrochemical oxygen reduction in the aprotic medium, as well as the process of complexation in the system of crown ether – potassium superoxide – solvent.

Scientific novelty. The activity of two different supramolecular structures containing anion-radical of oxygen with the (Crown-K)⁺ and (tetraethylammonium)⁺ ions in reaction with propyl bromide in acetonitrile was compared.

Practical significance. The conducted studies allow us to choose the optimal mode and structure of the complex - the sources of oxygen anion radical, depending on the task and goals of the experiment. The study of the complexation reaction in the system of crown ethers - potassium superoxide - solvent, along with the electrochemical method of obtaining active oxygen, is necessary not only in terms of obtaining the most stable form of oxygen anion radical, but also the creation of model systems that allow to analyze the mechanisms and patterns of the processes in biological systems. The obtained results indicate the prospect of using the investigated supramolecular complexes containing oxygen anion radical to create new antioxidant systems that can be used as new classes of antioxidants for engineering, medicine and pharmacy purposes.

Key words: supramolecular system, oxygen anion radical, 18-crown-6, complex formation, electrochemical oxygen ratio, spectrophotometry, potentiometry.