

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК

**КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

№ 5 (126), 2018

Частина 2 (серія «Технічні науки»)

DOI:10.30857/1813-6796.2018.5

Наукове фахове видання

Періодичність виходу: 6 разів на рік

Дата заснування: грудень 1999 р.

Київ 2018

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)

**№4 (124)
2018**

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

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

Журнал входить до переліку наукових фахових видань України. Наказ МОН України від 13.07.2015 № 747 (додаток 17, рішення щодо продовження) – фаховість із технічних наук.

ISSN 1813-6796

Журнал зареєстровано в Міжнародному центрі періодичних видань (ISSN International Centre, Париж, Франція) 22.12.2004 р.

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:

Каплун В. В., 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 24.10.2018 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 5 (126), 2018 Part 2.
Technical Science Series**

DOI:10.30857/1813-6796.2018.5

Scientific Specialized Edition

Issued: 6 times a year

Founded: December, 1999

Kyiv 2018

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)

**№5 (126)
2018** The state registration of print media is KB № 19330-9130 ПП, 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:
- № 747, originating date 13.07.2015. Fields: technological.

ISSN 1813-6796 The journal is registered in ISSN International Centre, Paris, originating date is 22.12.2004
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, Nemyrovych-Danchenka, Str.

Editor-in- Chief: **Ivan M. Gryshchenko** - Dr., professor, Member of NAPS of Ukraine

Deputy Editor: **Viktor V. Kaplun** - Dr., professor

**Executive
secretary:** **Viktoria M. Vasylenko** - PhD

Scientific fields: 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, Nemyrovych-Danchenka, Str., office 1-252

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

e-mail: vistnuk@knutd.edu.ua

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

Recommendations from Science Council of Kyiv National University of Technologies and Design, Protocol № 3, originating date 24.10.2018.

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. **КАПЛУН В. В., ДОНЧИК Є. М., МАКАРЕВИЧ С. С.** Математична модель визначення умовного динамічного тарифа мікроенергетичної системи з відновлюваними джерелами 9
2. **ШАВЬОЛКІН О. О., СТАНОВСЬКИЙ Є. Ю., ГОМОН Б. В.** Однофазний перетворювальний агрегат комбінованої системи електроживлення з трирівневим інвертором 21
3. **ГОРОБЕЦЬ В. А., ДВОРЖАК В. М.** Розробка і синтез нового механізму транспорту швейної машини 33
4. **СЕБКО В. В., БАБЕНКО В. М., ЗДОРЕНКО В. Г.** Трипараметровий вимірювальний контроль зразка слабоферромагнітної рідини 40
5. **ДЄЄВ К. С.** Модель абстрактного мережевого пакетного фільтра з можливістю класифікації однорангової взаємодії 48
6. **БЕРЕЗІН Л. М., РУБАНКА М. М.** Розрахунки деталей на надійність та довговічність за критерієм втомленісної міцності 56

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ІНДУСТРІЇ МОДИ, ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТЕКСТИЛЮ, ОДЯГУ ТА ВЗУТТЯ

7. **ЩУЦЬКА Г. В., СУПРУН Н. П.** Вологоперенос в багатошарових перев'язочних засобах 63
8. **СЕМЕШКО О. Я., САРІБЄКОВА Ю. Г.** Дослідження впливу переплетення на світлостійкість забарвлень бавовняного трикотажу 72

ХІМІЧНІ ТА БІОФАРМАЦЕВТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

9. **ЧЕРНИШ О. В., МАКЄЄВА І. С., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.** Полімерні зв'язуючі матеріали на водній та спиртовій основі для електродів електрохімічних конденсаторів 80
10. **ЛІСОВСЬКИЙ І. В., КОЗАРЕНКО О. А.** Електрохімічні характеристики механохімічно одержаних нанокompозитів на основі поліаніліну та графену як електродів суперконденсаторів 89
11. **НИРКОВА Л. І., ГАВРИЛІШИНА О. В., БОРИСЕНКО Ю. В.** Електрохімічні та корозійно-механічні властивості трубної сталі різної категорії міцності в модельному ґрунтовому електроліті 99
12. **РЕЗАНОВА Н. М., САД А. Ю.** Вплив нанонаповнювача на реологічні властивості розплавів полімерів та їх сумішей 106
13. **БЕССАРАБОВ В. І., ВАХІТОВА Л. М., КУЗЬМІНА Г. І., БАУЛА О. П., ЛІСОВИЙ В. М., ЗДЕРКО Н. П.** Розробка методу оцінки ефективності деконтамінації фосфорорганічних сполук 114

УДК 621.314

КАПЛУН В. В.^{*}, ДОНЧИК Є. М.^{**}, МАКАРЕВИЧ С. С.^{***}

Київський національний університет технологій та дизайну*

ТОВ «Сімкорд», м. Харків**

Національний університет біоресурсів та природокористування України***

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ВИЗНАЧЕННЯ УМОВНОГО ДИНАМІЧНОГО ТАРИФА МІКРОЕНЕРГЕТИЧНОЇ СИСТЕМИ З ВІДНОВЛЮВАНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ

Мета. Розроблення теоретичних основ управління процесами генерації, накопичення і споживання електроенергії у мікроенергетичній системі при детермінованому добовому графіку електроспоживання з декількома джерелами на основі одного критерію - умовного динамічного тарифу.

Методика. З огляду на дискретний і комбінаторний характер математичних задач для систем такого роду, застосовані принципи структурування, декомпозиції, а також методи дискретної оптимізації, теорії множин, алгебри матриць.

Результати. У роботі обґрунтовано основні положення методу математичного моделювання функціонування мікроенергетичної системи з традиційними і поновлюваними джерелами та її оптимізації на основі умовного динамічного тарифу з використанням спектрального аналізу. Показано, що створення електроенергетичних комплексів на основі взаємно-інтегрованих розподілених джерел електроенергії (традиційних і відновлюваних) потребує використання автоматизованих систем управління з урахуванням топології, базових і змішаних режимів функціонування, контролю генерації і споживання електроенергії.

Наукова новизна. Вперше запропоновано використання математичної моделі функціонування мікроенергетичної системи з взаємно-інтегрованими розподіленими джерелами електроенергії і комп'ютерними системами управління з урахуванням топології, контролю генерації і споживання електроенергії на основі спектрального аналізу, що дало змогу оптимізувати такі електротехнічні комплекси за одним критерієм – умовним динамічним тарифом.

Практична значимість. Одержані результати створюють передумови для вирішення завдань, пов'язаних із математичним моделюванням функціонування складних багатокомпонентних систем, визначення процедур аналізу їх ефективності та оптимальності, удосконалення алгоритмів управління, створення відповідного програмного забезпечення.

Ключові слова: мікроенергетична система, традиційні та поновлювані джерела енергії, умовний динамічний тариф, спектральний аналіз.

Вступ. Сучасні мікроенергетичні системи, в тому числі і локальних об'єктів, перспективно розглядати, як енергоінформаційні комплекси, у яких підвищення рівня енергоефективності досягається за рахунок нової організації управління їх функціонуванням. При цьому передбачається, що вирішення цього наукового завдання буде покладене в основу забезпечення надійності електроживлення, гарантованої якості енергії, можливості її акумулювання, управління міжсистемними перетіканнями, сегментації та ієрархії силових енергетичних та інформаційних потоків, прийняття оптимальних управлінських рішень (поточних і перспективних).

Однозначно, що подальший розвиток *smart grid* дозволить вирішувати нові завдання оптимального управління функціонуванням електроенергетичними системами комбінованого типу зі значною часткою джерел розподіленої генерації. Навіть досяжний на сьогодні рівень використання ІТ для технічного забезпечення інтелектуального моніторингу, обліку та управління технологічними процесами у електричних мережах є достатнім для

впровадження нових ринкових механізмів ціноутворення в енергетичній сфері. [1] Ключовим завданням на даному етапі є не тільки оптимізація роботи енергосистем, а і формування технічних і економічних передумов залучення до реалізації нових принципів управління енергосистемою споживачів на основі динамічного ціноутворення на електроенергію в режимі реального часу [1,2].

В роботі запропонований метод формування алгоритмів управління енергобалансом мікроенергетичної системи з відновлюваними джерелами шляхом впровадження інтелектуальної системи управління на основі добового прогнозування рівнів генерації джерел, визначення ємності накопичувача для забезпечення заданого графіка електроспоживання, включення в структуру енергетичного модуля таких джерел, які б забезпечили мінімальні експлуатаційні витрати на електрозабезпечення локального об'єкта. На першому етапі завдання полягає в розробці теоретичних основ управління процесами генерації, накопичення і споживання електроенергії при детермінованому добовому графіку електроспоживання з трьома джерелами: зовнішня енергосистема, вітросонячна установка та автономна електростанція з двигуном внутрішнього згоряння на основі одного критерію - умовного динамічного тарифу. Умовний динамічний тариф (УДТ) - це інтегральний показник наведеної поточної вартості електроенергії на основний шині перед розподілом між споживачами локального об'єкта, який формується на основі реальної собівартості електроенергії кожного з джерел, що входять в енергетичний модуль мікро-мережі. Умовою визначення УДТ на заданому інтервалі часу є прогноз незмінності вартості електроенергії та ймовірність, з якою цей прогноз здійснюється на обраному інтервалі часу [1].

Одним із можливих способів прогнозування УДТ може бути метод стохастичного управління. Даний метод базується на наступних припущеннях [3]:

- динаміка процесу описується лінійними диференціальними рівняннями, є одна вхідна і одна вихідна змінна;
- збурення можуть бути стаціонарними гауссівськими процесами з дрібно-раціональними спектральними щільностями.

На початковій стадії необхідно мати деякі експериментальні дані, які характеризують величину збурень, що зустрічаються в процесі експлуатації мікроенергетичної системи. В даному випадку, за допомогою звичайного спектрального аналізу можна визначити характер флуктуацій (чи є флуктуації стаціонарними або нестаціонарними процесами). Так само можна визначити і розподіл можливих збурень. При експлуатації системи можуть виникати так звані «порушення», які призводять до великих відхилень параметрів (значне відхилення напруги, скачки струму, викликані ненормальними або аварійними режимами роботи мікроенергетичної системи і ін.). Так, причинами «порушень» можуть бути деякі особливості роботи окремих компонентів системи, таких як зовнішня мережа електроживлення, традиційні і відновлювані джерела, автоматизована система управління, зміна характеру електроспоживання і т.д. Треба зауважити, що «порушення» можуть бути викликані також несправностями компонентів системи. Процес функціонування мікроенергетичної системи може так само характеризуватися значним коливаннями попиту на електроенергію. У даній роботі приймаємо умову, що добовий графік електроспоживання заданий споживачем і виконується.

Постановка завдання. Як зазначалось вище, необхідно дослідити флуктуації наявних параметрів, визначити їх числові характеристики (математичне сподівання, дисперсію і т.і.). При прогнозуванні УДТ на параметри системи, що входять в цільову функцію (функцію вартості) повинні будуть накладені деякі обмеження. Крім обмежень, прийнятих для використання у моделюванні, УДТ повинен бути обраний з точки зору мінімізації дисперсії вихідних параметрів системи, таких як загальна споживана потужність, електричні параметри мікромережі, диференціальних тарифів зовнішньої мережі і їх часових зон і т.п. Таким чином, для коректної постановки завдання необхідно дати описати динаміки процесу формування енергетичного балансу мікроенергосистеми з декількома джерелами.

У якості вхідних параметрів для математичної моделі прогнозування енергоспоживання, які впливають на УДТ, приймаємо встановлену потужність джерел електроенергії та вид первинної енергії, яка використовується у генеруючих установках. Так, потужність генерації сонячної батареї залежить від інтенсивності (потужності) сонячного випромінювання. Сонячне випромінювання має явну циклічність і стохастичну складову, яка носить як сезонний, так і добовий характер. Сезонна циклічність обумовлена зміною кількості сонячних днів і інтенсивності випромінювання, добова - тривалістю світлового дня. Однак, поряд з циклічністю, в процесі зміни потужності сонячного випромінювання присутній випадкова (стохастична) складова, пов'язана з раптовою зміною погоди. Подібні міркування справедливі і для процесу генерації електроенергії вітроенергетичною установкою з тією лише різницею, що відсутня яскраво виражена добова циклічність. Безумовно, УДТ залежить від інтенсивності споживання (попиту) на електроенергію в мікроенергетичній системі, яка також залежить і від добової, і від сезонної циклічності. Крім того, математична модель повинна включати коефіцієнти, уточнюючий відповідний енергетичний потенціал сонця і вітру для різних кліматичних зон. Сформовані за таким принципом статистичні дані будуть використовуватися в якості вхідних параметрів.

У першому наближенні приймаємо, що взаємозв'язок між вхідними параметрами буде лінійним. Тоді для опису зміни параметрів можна використовувати моделі у вигляді диференціальних рівнянь, що зв'язують зміни на вході і виході [3-5]. Диференціальні рівняння запишемо в дискретно-різницевого вигляді:

$$\nabla y(t) = \frac{b_0 + b_1 q^{-1} + \dots + b_{n-1} q^{n-1}}{1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_n q^{-n}} \nabla u(t - k) + \lambda \frac{1 + c_1 q^{-1} + \dots + c_n q^{n-1}}{1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_n q^{-n}} e(t), \quad (1)$$

де $\nabla(t) = y(t) - y(t - 1)$,

$e(t)$ – послідовність розподілів (це може бути білий шум, віннеровський процес і ін.),

$q^n x(t) = x(t + n)$ – оператор зсуву,

$u(t)$ – вхідні параметри,

$y(t)$ – вихідний параметр (у нашому випадку – умовний динамічний тариф),

$$u(t) = \sum_{i=1}^k u_i(t),$$

$u_i(t)$ – вхідні параметри, $i = \overline{1, k}$.

В якості вхідних параметрів приймаємо зміну потужності джерел живлення і зміну інтенсивності споживання електроенергії на відповідному інтервалі часу.

Інтенсивність споживання електроенергії залежить від типу і кількості споживачів, параметри яких можна використовувати в якості вхідних у моделі (1).

Рівняння (1) можна переписати у вигляді:

$$y(t) = \frac{b_0 + b_1 q^{-1} + \dots + b_{n-1} q^{n-1}}{1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_n q^{-n}} u(t - k) + \lambda \frac{1 + c_1 q^{-1} + \dots + c_n q^{-n}}{(1 - q^{-1})(1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_n q^{-n})} e(t), \quad (2)$$

де λ – параметр оцінювання функції максимуму подібності.

Важливою при вирішенні поставленого завдання є процедура ідентифікації [6,7], яка здійснюється послідовно: спочатку для системи 1-го порядку, потім 2-го і т.д.

Математична модель визначення оптимальної ємності акумуляторних батарей від q -го числа джерел енергії. Для формування принципів алгоритмізації оцінювання функцій спектральної щільності використані підходи, викладені у [8,9]. У якості вхідних процесів обрані потужності автономних джерел, що змінюються в часі $N_i(t), i = \overline{1, q}$. Розроблена модель дозволяє управляти рівнем заряду акумуляторних батарей, використовуючи вартісну пріоритетність наявних джерел енергії. Статистичні характеристики процесу «заряд-розряд» акумуляторних батарей істотно впливають на формування динамічного тарифу мікроенергосистеми.

Нехай число джерел живлення - q . Кожне з наявних джерел здатне генерувати певну кількість електроенергії за обраний проміжок часу. Представимо цей процес наступною залежністю: $X_i(t), i = \overline{1, q}$. Тоді процес функціонування мікроенергосистеми можна представити у вигляді моделі з декількома входами $X_i(t), i = \overline{1, q}$ і одним виходом Y . У нашому випадку вхідні процеси є впорядкованим набором умовних вхідних процесів, які можуть обчислюються як фінітні перетворення Фур'є. При довільному i підрядковий індекс $i (i - 1)!$ означає, що i -й вхідний процес обумовлений попередніми $i - 1$ процесами, тобто лінійні внески $x_1(t), x_2(t), \dots$ аж до $x_{i-1}(t)$ виключені з $x_i(t)$. В оптимальних частотних характеристиках перший індекс позначає вхід, другий - вихід.

Таким чином, для підвищення ефективності мікроенергосистеми необхідна оптимізація ємності акумуляторних батарей в залежності від графіка електроспоживання в цілому (як функції зміни потужності споживачів $N(t)$ у часі. У нашому випадку критерієм ефективності є мінімальний УДТ мікроенергосистеми.

При q вхідних процесах можна побудувати $q!$ різних упорядкованих умовних моделей з кількома входами і одним виходом (шляхом перестановки). Система визначається в частотній області

$$Y = \sum_{i=1}^q L_{i,y} \cdot X_{i(i-1)!} + N.$$

Якщо вихідний процес Y та шум N - як $(q + 1)$ -й процес, обумовлений попередніми q процесами, то $N = X(q + 1)q!$ і буде мати місце:

$$X_{(q+1)} = \sum_{i=1}^q L_{i,(q+1)} \cdot X_{i,(i-1)!} + X_{(q+1) \cdot q!}.$$

Важливе значення мають різні підмножини умов. Для перших r умовних вхідних процесів можна записати при $r \in q$:

$$X_{(q+1)} = \sum_{i=1}^r L_{i,(q+1)} \cdot X_{i,(i-1)!} + X_{(q+1) \cdot r!}.$$

Тоді алгоритм умовного перетворення Фур'є можна представити:

$$X_{j \cdot r!} = X_{j \cdot (r-1)!} - L_{r,j} \cdot X_{r \cdot (r-1)!}.$$

Введемо поняття взаємної спектральної щільності

$$G_{ij}(f) = G_{x_i x_j}(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} E[X_i(f)X_j(f)],$$

де $X_i(f) = \int_0^T x_i(t) e^{-j2\pi f t} dt$ - фінітні перетворення Фур'є окремої реалізації $x_i(t)$, $X_i^*(f)$ - величина комплексно сполучена $X_i(f)$, $E[x]$ - математичне сподівання x .

Результат для вихідного процесу $y(t)$ одержуємо шляхом заміни $x_{q+1}(t)$ на $y(t)$. Тоді записуємо розширену спектральну матрицю (матр. 1):

$$\begin{pmatrix} G_{1,1} & G_{1,2} & G_{1,3} & \cdots & G_{1,q-1} & G_{1,q} & G_{1,y} \\ G_{2,1} & G_{2,2} & G_{2,3} & \cdots & G_{2,q-1} & G_{2,q} & G_{2,y} \\ G_{3,1} & G_{3,2} & G_{3,3} & \cdots & G_{3,q-1} & G_{3,q} & G_{3,y} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{q-1,1} & G_{q-1,2} & G_{q-1,3} & \cdots & G_{q-1,q-1} & G_{q-1,q} & G_{q-1,y} \\ G_{q,1} & G_{q,2} & G_{q,3} & \cdots & G_{q,q-1} & G_{q,q} & G_{q,y} \\ G_{y,1} & G_{y,2} & G_{y,3} & \cdots & G_{y,q-1} & G_{y,q} & G_{y,y} \end{pmatrix}$$

Матриця 1.

Алгоритм оцінювання функцій умовної спектральної щільності за допомогою тільки алгебраїчних операцій реалізується в такий спосіб: для будь-яких значень $j \geq i$ та $r < j$ де $i = 1, 2, \dots, q, q + 1; r = 1, 2, \dots, q$, і на будь-якій фіксованій частоті f_k маємо:

$$G_{i,j,r!}(f_k) = G_{i,j \cdot (r-1)!}(f_k) - L_{r,j}(f_k) \cdot G_{i,r \cdot (r-1)!}(f_k),$$

$$L_{r,j}(f_k) = \frac{G_{r,j \cdot (r-1)!}(f_k)}{G_{r,r \cdot (r-1)!}(f_k)} \quad (3)$$

Починаючи зі значення $r = 1$, кожний наступний член розраховується за значенням попереднього. При $r = 1$ формула (3) дає можливість обчислити для кожної частоти:

$$G_{i,j-1} = G_{i,j} - L_{1,j} \cdot G_{i,1}, L_{1,j} = \frac{G_{1,j}}{G_{1,1}}, \quad (4)$$

$$i, j = 2, 3, \dots, q, q + 1.$$

Члени L_{ij} обчислюються за елементами першого рядка матриці взаємних спектральних щільностей (матр. 1). Рівності (3) визначають функції виду $\{G_{i,j-1}\}$ через $\{G_{i,j}\}$. При $j = q + 1 = y$ маємо:

$$G_{i,y-1} = G_{i,y} - L_{1,y} \cdot G_{i,1} \quad (5)$$

В результаті для кожної частоти f_k одержуємо умовну спектральну матрицю $\{G_{i,j-1}\}$ розмірністю $q \times q$.

При $r = 2$ для кожної частоти f_k маємо:

$$G_{i,j-2!} = G_{i,j-1} - L_{2,j} \cdot G_{i,2-1}, L_{2,j} = \frac{G_{2,j-1}}{G_{2,2-1}}, \quad (6)$$

Члени виду $L_{2,j}$ обчислюються за елементами першого рядка матриці (матр. 2). Рівності (6) визначають функції виду $\{G_{i,j-2}\}$ через $\{G_{i,j-1}\}$. При $j = q + 1 = y$ одержуємо:

$$G_{i,y-2!} = G_{i,y-1} - L_{2,y} \cdot G_{i,2-1}, L_{2,y} = \frac{G_{2,y-1}}{G_{2,2-1}},$$

$$\begin{pmatrix} G_{2,2-1} & G_{2,3-1} & \dots & G_{2,(q-1)-1} & G_{2,q-1} & G_{2,y-1} \\ G_{3,2-1} & G_{3,3-1} & \dots & G_{3,(q-1)-1} & G_{3,q-1} & G_{3,y-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ G_{(q-1,2)-1} & G_{(q-1,3)-1} & \dots & G_{(q-1,(q-1)-1} & G_{(q-1,q)-1} & G_{(q-1,y)-1} \\ G_{q,2-1} & G_{q,3-1} & \dots & G_{q,(q-1)-1} & G_{q,q-1} & G_{q,y-1} \\ G_{y,2-1} & G_{y,3-1} & \dots & G_{y,(q-1)-1} & G_{y,q-1} & G_{y,y-1} \end{pmatrix}.$$

Матриця 2.

В результаті для кожної частоти f_k одержуємо умовну спектральну матрицю $\{G_{i,j-2!}\}$ з розмірністю $(q - 1) \times (q - 1)$.

При $r = 3$ кожної частоти f_k маємо:

$$G_{i,j-3!} = G_{i,j-2!} - L_{3,j} \cdot G_{i,3-2!}, L_{3,j} = \frac{G_{3,j-2!}}{G_{3,3-2!}},$$

$$i, j = 4, 5, \dots, q, q + 1.$$

В цьому випадку члени L_{3j} знаходимо за елементами першого рядка матриці (матр. 3). Функції виду $\{G_{i,j-3!}\}$ визначається через $\{G_{i,j-2!}\}$ і т. д.

$$\begin{pmatrix} G_{3,3 \cdot 2!} & \cdots & G_{3,(q-1) \cdot 2!} & G_{3,q \cdot 2!} & G_{3,y \cdot 2!} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ G_{(q-1),3 \cdot 2!} & \cdots & G_{(q-1),(q-1) \cdot 2!} & G_{(q-1,q \cdot 2!} & G_{(q-1,y \cdot 2!} \\ G_{q,3 \cdot 2!} & \cdots & G_{q,(q-1) \cdot 2!} & G_{q,q \cdot 2!} & G_{q,y \cdot 2!} \\ G_{y,3 \cdot 2!} & \cdots & G_{y,(q-1) \cdot 2!} & G_{y,q \cdot 2!} & G_{y,y \cdot 2!} \end{pmatrix}.$$

Матриця 3.

Обчислення повторюємо і через $q - 2$ кроків та одержуємо у відповідності з (1) функції

$$G_{i,j \cdot (q-2)!} = G_{i,j \cdot (q-3)!} - L_{(q-2),j} \cdot G_{i,(q-2) \cdot (q-3)!}, L_{(q-2),j} = \frac{G_{(q-2),j \cdot (q-3)!}}{G_{(q-2),(q-2) \cdot (q-3)!}},$$

$$i, j = q - 1, q, q + 1.$$

При цьому, на кожній частоті f_k формується умовна спектральна матриця $\{G_{i,j \cdot (q-2)!}\}$ розмірністю (3×3) .

На $(q - 1)$ -му кроці з формули (1) маємо:

$$G_{i,j \cdot (q-1)!} = G_{i,j \cdot (q-2)!} - L_{(q-1),j} \cdot G_{i,(q-1) \cdot (q-2)!}, \quad (7)$$

$$L_{(q-1),j} = \frac{G_{(q-1),j \cdot (q-2)!}}{G_{(q-1),(q-1) \cdot (q-2)!}}, i, j = q, q + 1$$

Члени вигляду $L_{(q-1),j}$ обчислюються за елементами першого рядка матриці 4.

$$\begin{pmatrix} G_{q-1,(q-1) \cdot (q-2)!} & G_{q-1,q \cdot (q-2)!} & G_{q-1,y \cdot (q-2)!} \\ G_{q,(q-1) \cdot (q-2)!} & G_{q,q \cdot (q-2)!} & G_{q,y \cdot (q-2)!} \\ G_{y,(q-1) \cdot (q-2)!} & G_{y,q \cdot (q-2)!} & G_{y,y \cdot (q-2)!} \end{pmatrix}.$$

Матриця 4.

Рівність (7) формує на кожній частоті f_k умовну спектральну матрицю $\{G_{i,j \cdot (q-1)!}\}$ розмірністю (2×2) . На q -му кроці одержуємо у відповідності з формулою (3) для кожної частоти f_k скалярну функцію:

$$G_{y,y \cdot q!} = G_{y,y \cdot (q-1)!} - L_{q,y} \cdot G_{y,q \cdot (q-1)!},$$

$$L_{q,y} = \frac{G_{q,y \cdot (q-1)!}}{G_{q,q \cdot (q-1)!}}.$$

де $G_{y,y \cdot q!}$ – спектр вихідного шуму в моделі з q вхідними процесами і одним вихідним процесом. Всі виміряні спектри можуть бути представлені на кожній частоті у вигляді функцій, які мають фізичний зміст:

$$G_{j,j} = \sum_{i=1}^j |L_{i,j}|^2 G_{i,i-(i-1)!}.$$

Таким чином, ми послідовно вираховуємо із загального спектру ті частоти, на яких ємність накопичувальної батареї достатня для забезпечення безперервну роботу мікроенергосистеми. Для таких реалізацій будемо мати певний частотний спектр.

Проілюструємо це на деяких прикладах.

Приклад 1. Припустимо, що кореляція між джерелами енергії $x_1(t)$ та $x_2(t)$ проявляється у деякому взаємному впливі $x_1(t)$ на $x_2(t)$. Необхідно визначити оптимальний лінійний вклад $x_1(t)$ в $x_2(t)$; позначимо його $x_{2:1}(t)$, а умовний (залишковий процес) - $x_{2-1}(t)$. Тоді $x_2(t) = x_{2:1}(t) + x_{2-1}(t)$.

Перейдемо до перетворень Фур'є і одержимо $x_2(f) = x_{2:1}(f) + x_{2-1}(f)$,

де $x_{2:1}(f) = L_{1,2}(f) + X_1(f)$, $L_{1,2}(f) = \frac{G_{1,2}(f)}{G_{1,1}(f)}$ визначає оптимальний

лінійний прогноз $x_2(t)$ по $x_1(t)$.

Приклад 2. Розглянемо інший процес, обумовлений використанням в мікроенергосистемі з трьома джерелами (рис. 1).

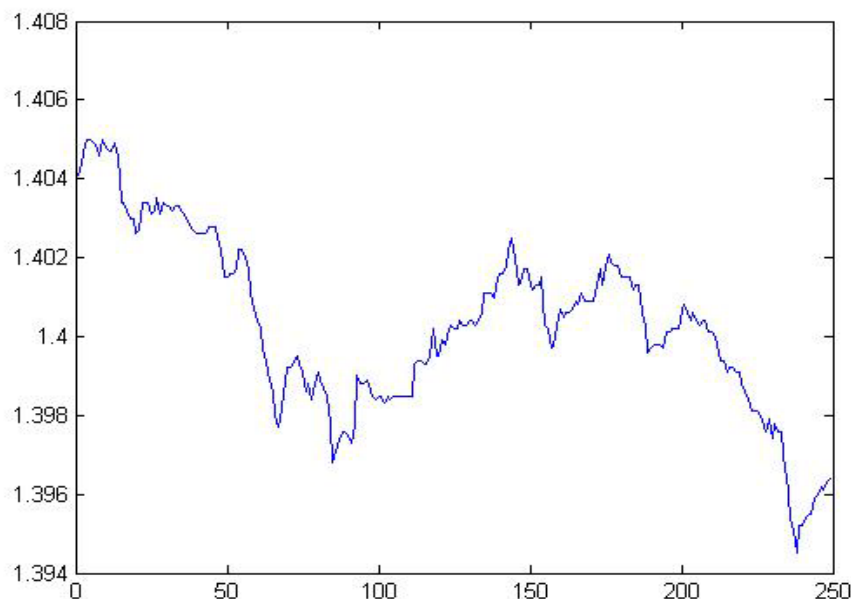


Рис. 1. Спектральна щільність перешкод (шумів), присутніх в системі з трьома джерелами

Тоді шум, обумовлений першим процесом, можна представити наступним чином:

$$\begin{pmatrix} G_{1,1} & G_{1,2} & G_{1,3} & G_{1,y} \\ G_{2,1} & G_{2,2} & G_{2,3} & G_{2,y} \\ G_{3,1} & G_{3,2} & G_{3,3} & G_{3,y} \\ G_{y,1} & G_{y,2} & G_{y,3} & G_{y,y} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} G_{2,2-1} & G_{2,3-1} & G_{2,y-1} \\ G_{3,2-1} & G_{3,3-1} & G_{3,y-1} \\ G_{y,2-1} & G_{y,3-1} & G_{y,y-1} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} G_{3,3-2!} & G_{3,y-2!} \\ G_{y,3-2!} & G_{y,y-2!} \end{pmatrix} \rightarrow G_{y,y-2!}.$$

В результаті ми отримуємо спектральну щільність перешкод (шумів), присутніх в

нашій системі. Маючи спектральну щільність шумів, можемо виділити таку складову в нашій системі, яка не є білим шумом.

Структурно-алгоритмічна оптимізація мікроенергетичної системи з декількома джерелами. Представимо мікроенергосистему як сукупність елементів, кожен з яких має свою передавальну функцію $H_j(q), j = 1, \dots, m$, де q – оператор зсуву [10].

В результаті ми отримуємо спектральну щільність перешкод (шумів), присутніх в нашій системі. Маючи спектральну щільність шумів, можемо виділити таку складову в нашій системі, яка не є білим шумом.

Розглянемо процес формування умовного УДТ мікроенергосистеми з декількома джерелами енергії і детермінованим графіком електроспоживання (рис. 2). Нехай $X(t)$ – потужність джерел живлення, а $Y(t)$ – умовний динамічний тариф, який також є функцією часу. Під функцією $A(q)$ мається на увазі залежність, яка відображає закон формування умовного динамічного тарифу.

Функції $H(q)$ і $K(q)$ можуть бути представлені у вигляді:

$$H(q) = \frac{b_0 + b_1 q^{-1} + \dots + b_{n-1} q^{-n+1}}{1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_n q^{-n}},$$

$$K(q) = \frac{c_0 + c_1 q^{-1} + \dots + c_{m-1} q^{-m+1}}{d_0 + d_1 q^{-1} + \dots + d_m q^{-m}},$$

де $q^n x(t) = x(t + n)$ – оператор зсуву.

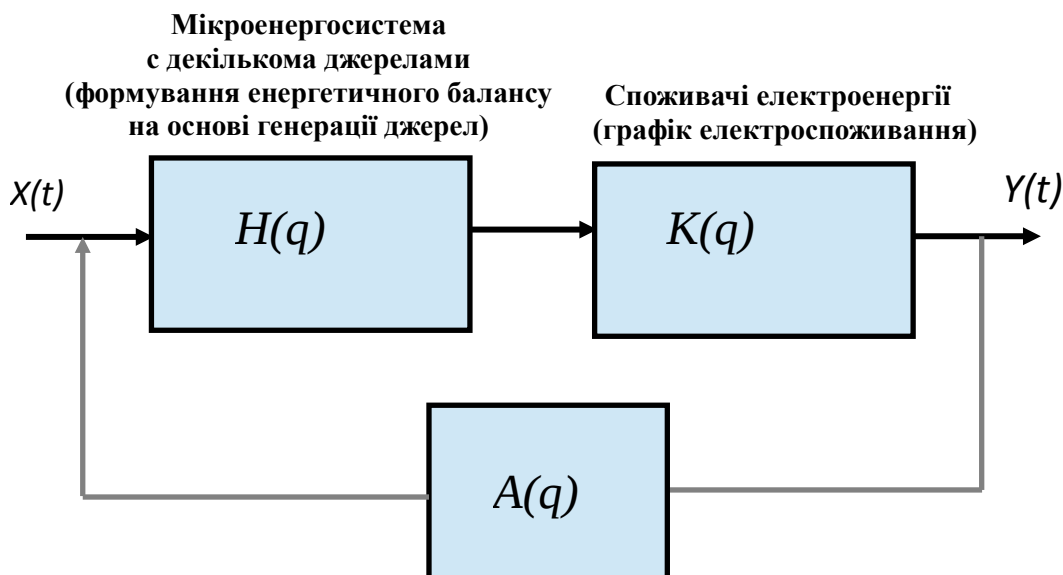


Рис. 2. Структурна схема процесу формування умовного динамічного тарифу

В процесі моделювання проводимо ідентифікацію моделі першого порядку, починаючи з точки $n = 1$. Перший крок алгоритму ідентифікації дає можливість оцінювати параметри за методом найменших квадратів. Потім це оцінювання послідовно поліпшуються

доти, поки функція втрат не стане мінімальною, тобто поки не буде одержана оцінка за методом максимуму правдоподібності.

Висновки. Розроблено метод математичного моделювання багатокомпонентної мікроенергетичної системи з традиційними і поновлюваними джерелами на основі використанням спектрального аналізу. Запропонована математична модель дозволяє здійснювати як короткостроковий так і довгостроковий прогноз генерації електроенергії в мікроенергосистемі з декількома традиційними і поновлюваними джерелами з урахуванням процесів генерації, накопичення і споживання електроенергії за умов детермінованого добового графіка електроспоживання та прийняття оптимальних управлінських рішень користувачем на основі одного критерію - умовного динамічного тарифу. Дослідивши флуктуації вхідних і вихідних параметрів системи, обґрунтована можливість прогнозування умовного динамічного тарифу як цільової функції (функції вартості) при мінімізації дисперсії вихідних параметрів системи. Запропонований інтегральний показник наведеної поточної вартості електроенергії формується на основі реальної собівартості електроенергії кожного з джерел, що входять в енергетичний модуль мікроенергосистеми. Розроблена модель дозволяє також оптимізувати ємність акумуляторних батарей, використовуючи вартісну пріоритетність джерел енергії, що входять в енергетичний модуль мікроенергосистеми. Статистичні характеристики процесу «заряду-розряду» акумуляторних батарей істотно впливають на формування динамічного тарифу мікроенергетичної системи і надійність електроживлення.

Література

1. Каплун В. В., Павлов П. А., Штепа В. Н. Моделирование динамической стоимости электроэнергии в микроэнергетической системе с распределенными источниками в синхронном режиме // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки. - 2017. - № 3 (110). - С. 11-24.
2. Osypenko V., Kaplun V. On Modeling-Based Elements of an Intelligent System for Cost-Effective Dispatching of Energy Islands with Photovoltaic Sources // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Комп'ютерні науки та інформаційні технології (CSIT-2018)». Том 1. – Львів : Видавництво «Вежа і Ко», 2018 . – 540
3. Astrom K. J., Bohlin T., Wensmark S., Automatic Construction of Linear Stochastic Dynamic Models for Stationary industrial Processes with Random Disturbances using Operating Records, Tech. Paper TP 18.150, IBM Nordic Laboratory (1965).
4. Priestley MB. Spectral analysis and time series, volume 1: Univariate series, volume 2: Multivariate series, prediction and control. London (UK): Academic Press; 1987. Fifth printing.
5. Bendat J, Piersol AG. Random data: Analysis and measurement procedures. New York (NY): Wiley; 1986.

References

- 1.Kaplun V. V., Pavlov P. A., Shtepa V.N. *Modelyrovanye dynamycheskoi stoymosty elektrozenerhiyu v mykroenerhetycheskoi systeme s raspredelennymy ystochnykamy v synkhronnom rezhyme* [Simulation of dynamic electricity pricing in mikrogrid with distributed sources in synchronous mode] «Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design» 2017 Tom 3 (110). P. 11--24.
- 2.Osypenko V., Kaplun V. On Modeling-Based Elements of an Intelligent System for Cost-Effective Dispatching of Energy Islands with Photovoltaic Sources // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Комп'ютерні науки та інформаційні технології (CSIT-2018)». Том 1. – Львів : Видавництво «Вежа і Ко», 2018 . – 540
3. Astrom K.J., Bohlin T., Wensmark S., Automatic Construction of Linear Stochastic Dynamic Models for Stationary industrial Processes with Random Disturbances using Operating Records, Tech. Paper TP 18.150, IBM Nordic Laboratory (1965).
- 4.Priestley MB. Spectral analysis and time series, volume 1: Univariate series, volume 2: Multivariate series, prediction and control. London (UK): Academic Press; 1987. Fifth printing.
- 5.Bendat J, Piersol AG. Random data: Analysis and measurement procedures. New York (NY): Wiley;

6. Priestley MB. Non-linear and non-stationary time series analysis. London (UK): Academic Press; 1988.
7. Corotis RB, Vanmarcke EH, Cornell CA. First passage of nonstationary random processes. Journal of Engineering Mechanics Division, ASME 1972;98(EM2):401–14.
8. Barbato M, Conte JP. Spectral characteristics of non-stationary stochastic processes: Theory and applications to linear structural systems. Report SSR-07-23. La Jolla (CA): University of California at San Diego; 2007.
9. Privalsky V. E., Protsenko I. G., Fogel G. A. The sampling variability of autoregressive spectral estimates for hydrometeorological processes, Transactions of the 1st World Congress of the Bernoulli Society for Mathematical Statistics and Probability, Tashkent, September 1986, VNU Science Press, Utrecht, 1987.
10. Hamming R. W., Digital filters, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, New Jersey, 1983.
- 1986.
6. Priestley MB. Non-linear and non-stationary time series analysis. London (UK): Academic Press; 1988.
7. Corotis RB, Vanmarcke EH, Cornell CA. First passage of nonstationary random processes. Journal of Engineering Mechanics Division, ASME 1972;98(EM2):401–14.
8. Barbato M, Conte JP. Spectral characteristics of non-stationary stochastic processes: Theory and applications to linear structural systems. Report SSR-07-23. La Jolla (CA): University of California at San Diego; 2007.
9. Privalsky V. E., Protsenko I. G., Fogel G. A. The sampling variability of autoregressive spectral estimates for hydrometeorological processes, Transactions of the 1st World Congress of the Bernoulli Society for Mathematical Statistics and Probability, Tashkent, September 1986, VNU Science Press, Utrecht, 1987.
10. Hamming R. W., Digital filters, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, New Jersey, 1983.

KAPLUN VIKTOR

kaplun.v@knutd.edu.ua

ORCID: 0000-0001-7040-9344

Researcher ID: B-8704-2017

Pro-Rector for Research and Innovation,
Kiev National University of Technologies & Design

DONCHIK E. M.

Simkord Ltd., Kharkiv

MAKAREVICH S. S.

National University of Life and Environmental Sciences of
Ukraine

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВНОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ТАРИФА МИРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ВОЗОБНОВЛЯЕМЫМИ ИСТОЧНИКАМИ

КАПЛУН В. В. * ДОНЧИК Е. М. **, МАКАРЕВИЧ С. С. ***

*Киевский национальный университет технологий и дизайна**

*ООО «Симкорд», г. Харьков ***

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины ****

Цель. Разработка теоретических основ управления процессами генерации, накопления и потребления электроэнергии в микроэнергетической системе при детерминированном суточном графике электропотребления с несколькими источниками на основе одного критерия - условного динамического тарифа.

Методика. Учитывая дискретный и комбинаторный характер математических задач для систем такого рода, применены принципы структурирования, декомпозиции, а также методы дискретной оптимизации, теории множеств, алгебры матриц.

Результаты. В работе обоснованы основные положения метода математического моделирования функционирования микроэнергетической системы с традиционными и возобновляемыми источниками и ее оптимизации на основе условного динамического тарифа с использованием спектрального анализа. Показано, что создание электротехнических комплексов на основе взаимно интегрированных распределенных источников электроэнергии (традиционных и возобновляемых) требует использование автоматизированных систем управления с учетом топологии, базовых и смешанных режимов функционирования, контроля генерации и потребления электроэнергии.

Научная новизна. Впервые предложено использование математической модели функционирования микроэнергетической системы с взаимно-интегрированными распределенными источниками электроэнергии и компьютерными системами управления с учетом топологии, контроля генерации и потребления электроэнергии на основе спектрального анализа, что позволило оптимизировать такие электротехнические комплексы по одному критерию - условному динамическому тарифу.

Практическая значимость. Полученные результаты создают предпосылки для решения задач, связанных с математическим моделированием функционирования сложных многокомпонентных систем, определение процедур анализа их эффективности и оптимальности, совершенствование алгоритмов управления, создание соответствующего программного обеспечения.

Ключевые слова: микроэнергетическая система, традиционные и возобновляемые источники энергии, условный динамический тариф, спектральный анализ.

MATHEMATICAL MODEL OF ELECTRICITY DINAMIC PRISING IN MIRO GRIG WITH RENEWABLE SOURCES

KAPLUN V. V. *, DONCHIK E. M. **, MAKAREVICH S. S. ***

Kyiv National University of Technologies and Design*

Simkord Ltd., Kharkiv **

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine***

Purpose. Development of theoretical bases for managing the processes of generation, accumulation and consumption of electricity in the microenergy system with a deterministic daily electricity consumption schedule with several sources based on one criterion - the conditional dynamic tariff.

Methodology. Given the discrete and combinatorial nature of mathematical problems for systems of this kind, the principles of structuring, decomposition, as well as methods of discrete optimization, set theory, matrix algebra, are applied.

Results. The paper substantiates the main provisions of the method of mathematical modelling of the functioning of the micro-energy system with traditional and renewable sources and its optimization based on the conditional dynamic tariff using spectral analysis. It is shown that the creation of electrical systems based on mutually integrated distributed sources of electricity (traditional and renewable) requires the use of automated control systems taking into account the topology, basic and mixed modes of operation, control of generation and consumption of electricity.

Originality. For the first time, it was proposed to use a mathematical model of the functioning of a micro grid with mutually integrated distributed sources of electricity and computer control systems with regard to topology, control of generation and consumption of electricity based on spectral analysis, which made it possible to optimize such electricity complexes according to one criterion - conditional dynamic tariff.

Practical significance. The obtained results create prerequisites for solving problems related to mathematical modelling of the operation of complex multicomponent systems, the definition of procedures for analyzing their effectiveness and optimality, the improvement of control algorithms, the creation of appropriate software.

Keywords: micro grid, traditional and renewable energy sources, conditional dynamic tariff, spectral analysis.

УДК 621.314.26

ШАВЬОЛКІН О. О., СТАНОВСЬКИЙ Є. Ю., ГОМОН Б. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ОДНОФАЗНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЛЬНИЙ АГРЕГАТ КОМБІНОВАНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕКТРОЖИВЛЕННЯ З ТРИРІВНЕВИМ ІНВЕРТОРОМ

Мета. Удосконалення принципу формування вихідного струму перетворювального агрегату з трирівневим мережевим інвертором, що за рахунок зменшення похибки сприятиме підвищенню якості струму в точці підключення до мережі.

Методика. Синтез структури системи керування перетворювача на базі аналізу процесів у електричних колах та використання комп'ютерного моделювання.

Результати. Обґрунтовано залежності для визначення амплітуди пульсацій струму, похибки відпрацьовування струму; визначені шляхи забезпечення близького до нуля значення відхилення струму за період модуляції з уніполярною ШІМ; залежність заданого значення відхилення для релейного регулятора струму за постійної частоти перемикання ключів; структура і відповідні параметри контуру регулювання струму з комбінуванням ШІМ та релейного регулювання; здійснено оцінку щодо можливостей схеми з урахуванням втрат енергії в ключах; розроблено комп'ютерну модель системи: «перетворювальний агрегат з сонячною батареєю, мережа і навантаження».

Наукова новизна. Удосконалено метод формування струму однофазного трирівневого мережевого інвертора за відхиленням струму від заданого значення із забезпеченням близького до нуля середнього значення відхилення струму за період модуляції, встановлено відповідні залежності для його реалізації за уніполярною ШІМ та в комбінації з використанням релейного регулятора струму. Запропонована структура системи керування мережевим інвертором з комбінованим формуванням струму.

Практична значимість. Отримані рішення є основою для проектування перетворювачів комбінованих систем електроживлення з поновлювальними джерелами електроенергії.

Ключові слова: напівмостовий трирівневий мережевий інвертор, ШІМ, релейний регулятор струму, втрати енергії в ключах, фазове автотроювання частоти, коефіцієнт гармонік, моделювання.

Вступ. Останнім часом широкого розповсюдження набувають рішення щодо перетворювальних агрегатів (ПА) систем електроживлення з поновлювальними джерелами електроенергії (ПДЕ), які працюють паралельно з централізованою мережею змінного струму (ЦМ) [1÷8]. Це стосується і комбінованих систем електроживлення (КСЕ) локальних об'єктів (котеджів, міні-готелів, малих підприємств та інш.), де за незначної потужності власного споживання використовують однофазні перетворювальні агрегати (ПА). В якості базової схеми для мережевого автономного інвертора напруги (АІН), зазвичай, розглядається дворівнева мостова схема [1, 7, 8]. Разом з тим, певні вади має напівмостова схема трирівневого (NPC) АІН [6] з фіксувальними діодами, що дозволяє використовувати дві фотоелектричні сонячні батареї (СБ) із заземленням їхньої спільної точки. Це спрощує систему захисту ПА порівняно з мостовою схемою, коли кола СБ повинні бути ізольовані від землі. Типовим рішенням є підключення СБ до входу АІН через перетворювач постійної напруги (ПН), що узгоджує значення напруги СБ, яка змінюється в широких межах [8], із значенням, потрібним на вході АІН.

Підвищення ефективності використання ПА останнім часом пов'язують з їхнім цілодобовим використанням [1÷8] для підтримання близького до одиниці коефіцієнта потужності у точці підключення до ЦМ. За цього маємо багатфункціональний мережевий

інвертор, що суміщає функцію силового активного фільтра (САФ), а у разі відсутності генерації енергії ПДЕ використовується як САФ, компенсуючи вплив на ЦМ власного навантаження локального об'єкту. Реалізація функції САФ, зазвичай, передбачає використання мережевого АІН в режимі джерела струму, що досягається в системі керування струмом, яка замкнена за відхиленням вихідного струму АІН i_C від заданого значення i_C^* . За цього зовнішній регулятор згідно потужності, що генерується ПДЕ і потужності навантаження визначає завдання струму мережі I_{Im}^* (активної складової). Надалі з урахуванням струму навантаження i_H формується завдання миттєвого значення струму АІН. Основними рішеннями при реалізації контуру регулювання струму (КРС) є використання релейного регулювання струму (PPC) [1, 2, 6] з близькою до нуля похибкою відпрацьовування струму або ШІМ з постійною частотою модуляції [1, 3, 5÷8].

Розбудова КРС з використанням ШІМ достатньо різноманітна, спільним є блок ШІМ модуляції. Так в [5] у прямому каналі відхилення струму ($\Delta i = i_C^* - i_C$) подається до блоку ШІМ через пропорційно-інтегральний (ПІ) регулятор струму, в [1] до вихідної напруги регулятора струму додається напруга пропорційна вихідній напрузі АІН, в [1] до виходу регулятора струму через відповідні елементи додаються напруги, що пропорційні i_C^* , i_C та напрузі мережі u_1 . В [1] також наведено рішення, де Δi подається на вхід блок ШІМ безпосередньо. В [8] показана можливість компенсації похибки струму за основною гармонікою без використання регуляторів у прямому каналі КРС. За цього розглядається ШІМ з модулюючою напругою трикутної форми симетричної відносно нуля, що ускладнює залежність похибки струму і характер компенсуючої напруги, яка формується згідно напрузі мережі. Не враховується значення напруги на вході АІН, наявність зсуву фаз напруги і першої гармоніки вихідної напруги АІН знижує ефективність компенсації похибки. За цього принципи реалізації здебільшого декларуються та відсутні залежності необхідні для його реалізації. В [1] розглянуто рішення, де формується струм мережі і використовується КРС мережі з ПІ регулятором. Порівняно з генерувальними АІН, в яких формується синусоїдальний струм і похибка за основною гармонікою компенсується зовнішнім регулятором, в КРС з нелінійним навантаженням струм мережевого АІН несинусоїдальний, а наявність похибки призводить до спотворення струму, що формується в мережі, про що свідчать осцилограми наведені в [3, 4]. Це ускладнює питання забезпечення відповідності гармонійного складу струму стандартам МЕК.

Отже, питання щодо реалізації КРС згідно відхиленню струму взагалі та відносно схеми трирівневого АІН вивчено недостатньо і потребує додаткового дослідження. Перспективним за цього виглядає комбінування ШІМ з релейним регулятором струму (PPC) для зменшення похибки і покращення гармонійного складу струму мережі.

Мета роботи. Удосконалення принципу формування струму однофазного трирівневого інвертора з забезпеченням близького до нуля значення відхилення струму за період модуляції.

Задачі, що підлягають вирішенню:

- на підставі аналізу механізму формування відхилення струму за використанням ШІМ встановити залежності для визначення амплітуди пульсацій струму, похибки відпрацьовування струму та визначити шляхи забезпечення близького до нуля значення відхилення струму за період модуляції для напівмостової схеми трирівневого АІН;

- розробити структуру системи керування для реалізації запропонованих рішень;
- розробити математичну модель і здійснити дослідження запропонованих рішень.

Результати роботи. Розглянемо загальні принципи формування струму відносно напівмостової схеми трирівневого мережевого АІН (рис.1) з вихідним реактором L і ємнісним фільтром (C_ϕ з незначним R_ϕ) у точці підключення до мережі змінного струму з напругою $u_1 = U_{1m} \sin \omega t$ і навантаженням (Load). У вхідному колі ПА використовується два блоки сонячних батарей БС з перетворювачами напруги.

Вихідна напруга АІН приймає значення $u_C = +U, 0, -U$ ($U = aU_{1m}$ – напруга на вході

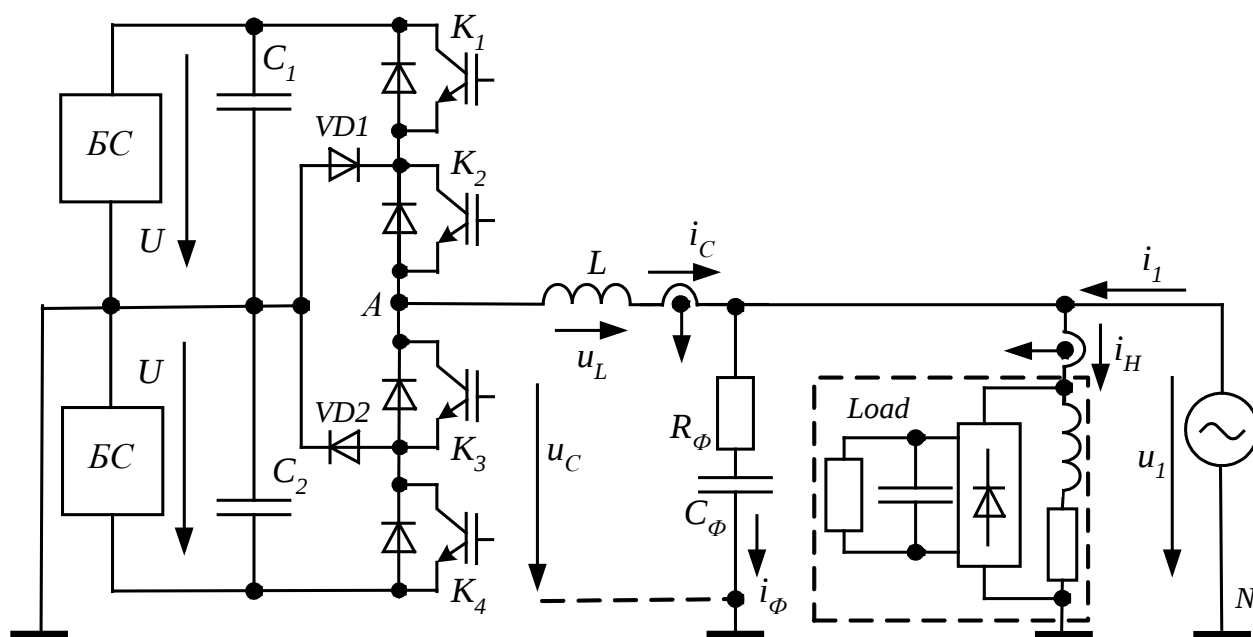


Рис. 1. Структурна схема силових кіл ПА з підключенням до ЦМ і навантаження

АІН, $a > 1$). Розглянемо реалізацію ШІМ із зсувом за рівнем відносно нуля двох модулюючих напруг u_{TP1} і u_{TP2} , що мають одиничну загальну амплітуду відносно нуля (рис.2).

За відсутності будь-яких регуляторів у блоці ШІМ відхилення Δi_C безпосередньо порівнюється за рівнем з модулюючими напругами. За цього позитивне значення відхилення струму Δi_C порівнюється з u_{TP1} , а негативне з u_{TP2} (рис.2). Якщо $\Delta i_C \geq u_{TP1}$, то вмикаються ключі $K1, K2$ і вихідна напруга АІН $u_C = U$, якщо ні, то $K1$ вмикається, вмикається $K2$ або $K3$ і відповідний фіксувальний діод $VD1$ або $VD2$ (залежно від напрямку струму) і $u_C = 0$. Отже, у разі формування позитивної напівхвилі напруги АІН використовується два значення напруги U і 0 (для негативної напівхвилі, відповідно, $-U$ (вмикаються $K3, K4$) і 0 (вмикаються $K2, K3$)) і напруга на реакторі з індуктивністю L приймає два значення:

- для інтервалу, коли вихідна напруга АІН дорівнює $+U$ значення $u_L = U - u_1 = L \frac{di_C}{dt}$ і

струм i_C зростає (початкове відхилення Δi_C відносно певного середнього значення Δi_{CCP} (похибки відпрацювання струму) є позитивним ($i_C^* > i_C$) і зменшується до нуля, а потім стає негативним ($i_C^* < i_C$)) (рис.2);

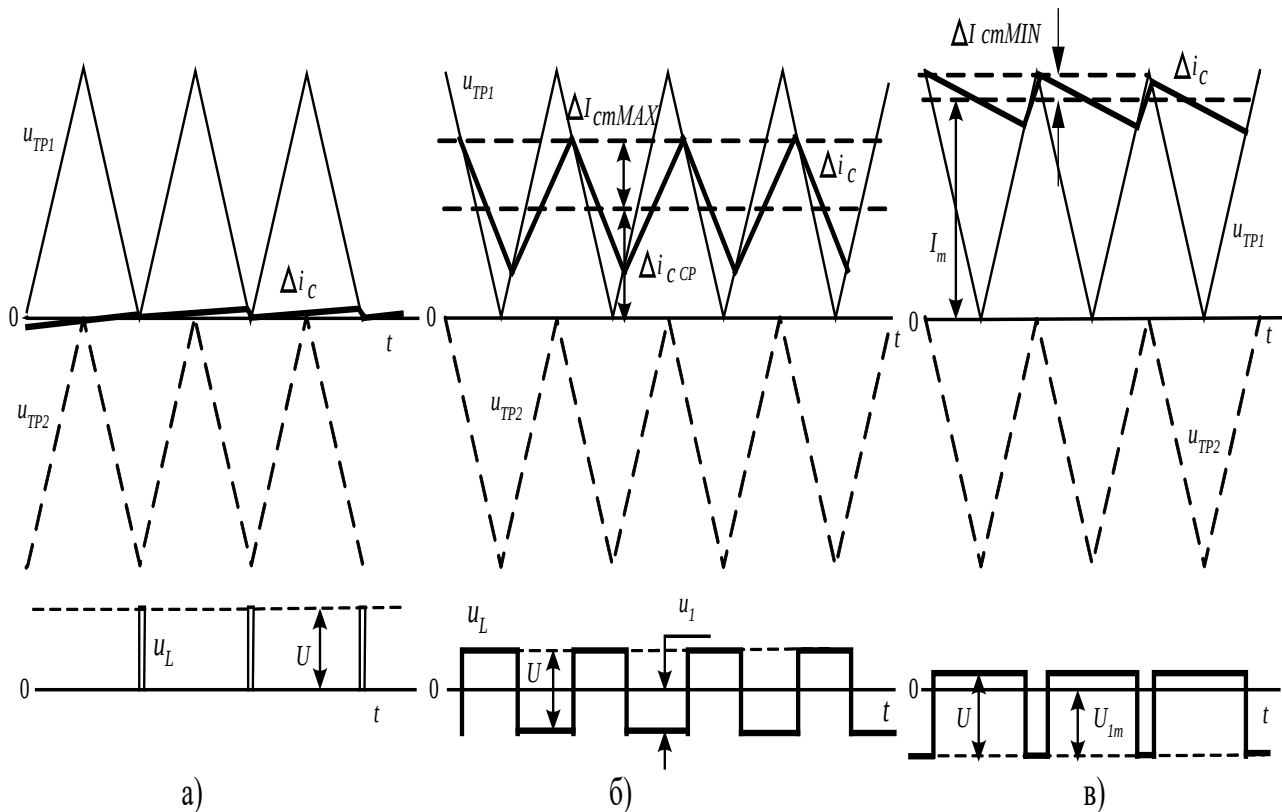


Рис. 2. Визначення пульсацій струму АІН з ШІМ

- для інтервалу, коли вихідна напруга АІН дорівнює 0 значення $u_L = 0 - u_1 = L \frac{di_C}{dt}$ і

струм убиває (відхилення Δi зростає до нуля, а потім стає позитивним). Оскільки частота модуляції достатньо велика, можна вважати, що на інтервалі модуляції напруга мережі і завдання струму незмінні. Отже, струм коливається відносно заданого значення і змінюється за лінійним законом, швидкість його змінювання залежить від значення напруги мережі u_1 і u_C . Вважаємо, що струм АІН і, відповідно, швидкість змінювання струму змінюються за гармонійним законом. Амплітуда пульсацій струму ΔI_{Cm} визначається коефіцієнтом заповнення імпульсів напруги АІН $\gamma = t_{BMPK}/T$ (t_{BMPK} – час вмикання ключа, T – період модуляції) і не залежить від значення струму.

У разі $u_1 \rightarrow 0$ значення $\gamma \rightarrow 0$, відповідно, амплітуда пульсацій струму $\Delta I_{Cm} \rightarrow 0$ (рис.2, а). За цього середнє значення відхилення струму за період модуляції $\Delta i_{CCP}(t) \rightarrow 0$. Із зростанням напруги u_1 швидкість зростання Δi_C збільшується, а убивання зменшується, що у разі

збільшення γ призводить до збільшення $|di_{CCP}(t)| > 0$. Тобто середнє значення $|di_{CCP}(t)|$ поступово зростає.

Значенню $\gamma=0.5$ (рис.2, б), коли амплітуда пульсацій струму є максимальною, відповідає умова $aU_{1m} - U_{1m} \sin \omega t = |-U_{1m} \sin \omega t|$ або $\sin \omega t = \frac{a}{2}$, інакше $\frac{a}{2}U_{1m} = |- \frac{a}{2}U_{1m}|$, за цього

$$\Delta I_{Cm} = \Delta I_{CmMAX} = \frac{aU_{1m}}{8Lf_M}; \quad (1)$$

За напруги $u_L = U_{1m}$ значення γ є максимальним (рис.2, в), його можна знайти згідно умови, що $\int_0^T u_L dt = 0$ (T - період модуляції), або

$$U_{1m}(a-1)\gamma + U_{1m}(0-1)(1-\gamma) = 0.$$

Відповідно

$$\gamma_{MAX} = \frac{1}{a} \quad \text{та} \quad \Delta I_{CmMIN} = \frac{\gamma(a-1)U_{1m}}{2Lf_M}. \quad (2)$$

Разом з тим слід враховувати наступне обмеження стосовно співвідношення швидкості змінювання струму і трикутної напруги $\frac{du_{TP}}{dt} \geq \frac{di_C}{dt}$. Значення $\frac{du_{TP}}{dt} = 2u_{TPm} \cdot f_M$, максимальне значення $\frac{di_C}{dt}$ має місце, коли $u_L = 0 - U_{1m} = -U_{1m}$ і становить $\frac{di_C}{dt} = \frac{U_{1m}}{L}$. Отже $\frac{du_{TP}}{dt} = 2u_{TPm} \cdot f_M \geq \frac{U_{1m}}{L}$, звідки значення частоти модуляції

$$f_M \geq \frac{U_{1m}}{2u_{TPm} \cdot L}. \quad (3)$$

Граничним є режим, коли амплітуда похибки струму I_{Cm} наближається до амплітуди модулюючої напруги u_{TPm} і $\Delta I_{CmMIN} = 0$ за $a=1$. В загальному випадку необхідно виконання умови

$$I_m + \Delta I_{CmMIN} \leq u_{TPm}. \quad (4)$$

У протилежному випадку виникають додаткові (зайві) перемикання ключів інвертора.

Амплітуду модулюючої напруги можна визначити згідно (3), тоді амплітуда основної гармоніки похибки струму відповідно (2) і (4)

$$I_m \leq \frac{U_{1m}}{a2Lf_M}. \quad (5)$$

Або

$$I_m \leq \frac{u_{TPm}}{a}. \quad (6)$$

Максимальна амплітуда пульсацій струму

$$\Delta I_{CmMAX} \leq \frac{a}{4} u_{TPm}. \quad (7)$$

Мінімальне значення амплітуди пульсацій

$$\Delta I_{CmMIN} = \frac{(a-1)}{a} u_{TPm} \cdot \quad (8)$$

Доцільним є перехід до відносного значення амплітуди пульсацій струму до амплітуди I_{MAX} , як $c = \frac{\Delta I_{CmMAX}}{I_{mMAX}}$.

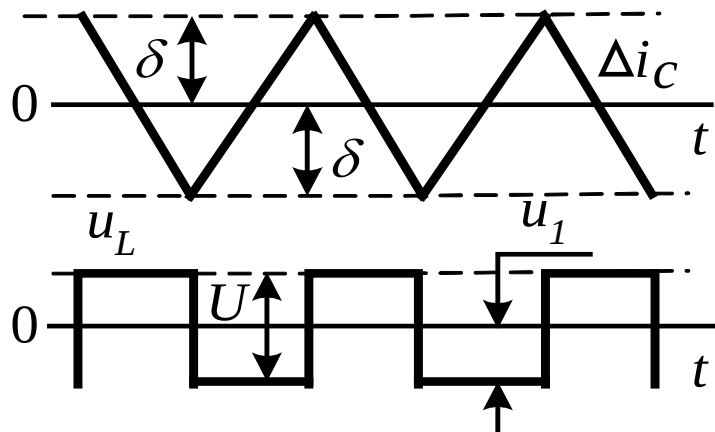


Рис. 3. Пульсації струму за використанням РРС

Аналогічні процеси мають місце за використанням релейного регулятора струму (РРС), що спрацьовує за умовою $|\Delta i_C| \geq \delta$ (рис.3) і в цьому разі $\Delta i_{CCP}(t)=0$. Інша річ, що за постійного значення δ із змінюванням u_1 змінюється di_C / dt і, відповідно, у широких межах змінюється частота перемикачів ключів АІН.

Індуктивність реактора АІН виходячи з відносного значення падіння напруги (за 1-ою гармонікою) для максимального струму АІН I_{MAX} (діюче значення) $b = \frac{U_L}{U_1} = \frac{\omega L \cdot I_{MAX}}{U_1}$ (U_1 - діюче значення напруги мережі) визначимо як

$$L = \frac{b U_{1m}}{\omega \sqrt{2} I_{MAX}} \cdot \quad (9)$$

Згідно (1), (9) отримуємо

$$f_M \geq \frac{a\omega}{8bc} \cdot \quad (10)$$

Отже, розглянутий принцип формування миттєвого струму АІН з ШІМ має суттєвий недолік – похибку за основною гармонікою струму. Так, наприклад, за $a=1.3$ значення $I_m=0.77u_{TPm}$, $\Delta I_{CmMAX}=0.325u_{TPm}$, $\Delta I_{CmMIN}=0.23u_{TPm}$. Якщо прийняти максимальне значення вихідного струму АІН $I_{CmMAX}=25$ А ($I_{CmMAX}=35.35$ А), $b=0.15$, $c=0.05$, частоту модуляції згідно

(10) $f_M=6800$ Гц, то $\Delta I_{CmMAX}=1.77$ А. За цього амплітуда похибки $I_m = \frac{4}{a^2} \Delta I_{CmMAX} = 4.19$ А і зменшити її можна відповідним збільшенням f_M (зменшенням ΔI_{CmMAX}), значення якої

обмежується внаслідок зростання втрат перемикання ключів АІН. У разі синусоїдального струму АІН цю похибку можна компенсувати на вході КРС (що не завжди можливо) або використанням корекції модулюючої напруги згідно виразу

$$u_{TP}^1 = u_{TP} - k u_C^*,$$

де $u_C^* = \sin(\omega t + \theta)$ – відповідає першій гармоніці вихідної напруги АІН, $k = \frac{1}{a}$, θ – кут зсуву u_C^* відносно напруги мережі u_1 .

Проте за суміщенням мережевим АІН функції САФ у разі нелінійного навантаження його струм i_C є несинусоїдальним. Типовим нелінійним навантаженням для локальних об'єктів є некеровані випрямлячі з вихідним ємнісним фільтром у складі оргтехніки та побутових приладів, які споживають струм i_B імпульсної форми. За цього di_B/dt змінюється стрибком і на інтервалах часу, що відповідають провідності діодів, у вихідному струмі АІН з'являються складові похибки струму, що не можуть бути компенсовані розглянутим вище методом. Наявність цієї похибки в струмі АІН призводить до погіршення гармонійного складу струму мережі, що унеможливає забезпечення його відповідності стандартам за малих значень, коли $I_{1m} \leq 0.25 I_{mMAX}$.

З позиції виключення похибки ефективним рішенням є використання РРС. Близьке до постійного значення частоти перемикання ключів f_M (що відповідає (10)) можна отримати, якщо змінювати задане значення відхилення струму РРС згідно залежності

$$\delta_i = \Delta I_{Cmi} = \frac{\gamma_i U_{1m} (a - \sin \omega t_i)}{2L f_M},$$

де δ_i , ΔI_{Cmi} , $\sin \omega t_i$ – значення, що відповідають заданим значенням $\gamma_i = 0 \div \gamma_{MAX}$.

Значення $\sin \omega t_i$ знайти згідно умови, що $\int_0^T u_L dt = 0$ (T – період модуляції), або

$$U_{1m} (a - \sin \omega t) \gamma - U_{1m} \sin \omega t (1 - \gamma) = 0.$$

Звідки $\sin \omega t_i = a \gamma_i$. Природно, що на інтервалах вмикання діодів навантаження частота модуляції буде змінюватись. Також виникає питання щодо спотворення струму мережі за зменшенням частоти перемикання ключів, тому слід вводити обмеження за максимального значення заданого відхилення.

Разом з тим, за наявності зсуву напруги АІН відносно напруги мережі за уніполярної модуляції проблемним є питання щодо формування струму на інтервалах, де полярності напруги і струму є протилежними. Як компромісний варіант, за малих амплітуд струму мережі можна розглядати використання комбінованої структури КРС з перемиканням з ШІМ на РРС. За цього в зоні $\pm 20^\circ$ відносно моменту змінювання полярності завдання струму мережі використовується ШІМ, у подальшому РРС.

Запропонована структура системи керування (рис.4) містить блоки множення БМ1, БМ2, підсумкові пристрої ПП1÷ПП3, підсилювачі П1 і П2 з коефіцієнтами K і k , компаратор С, розподільувач імпульсів керування РІ, генератор модулюючих напруг ГМН, блок фазового автопідстроювання частоти ФАПЧ, перетворювач Фур'є ПФ, формувач сигналів ФС, блок визначення зон роботи БВЗ, релейний регулятор струму РРС, комутатор К.

Згідно сигналу завдання амплітуди струму мережі I_{1m}^* з виходу зовнішнього регулятора напруги РН (підтримує напругу на вході АІН на заданому рівні $U=U^*$) БВЗ визначає метод модуляції. За $I_{1m}^* \geq 0.25I_{1mCMAX}$ використовується ШІМ, за менших значень комбіноване керування з визначенням зон ШІМ і РРС. БМ1 формує синусоїдальний сигнал завдання струму мережі i_1^* , що за генерації енергії ПДЕ у мережу зсунутий по відношенню до напруги u_1 на 180° , а у разі споживання енергії з мережі співпадає за фазою.

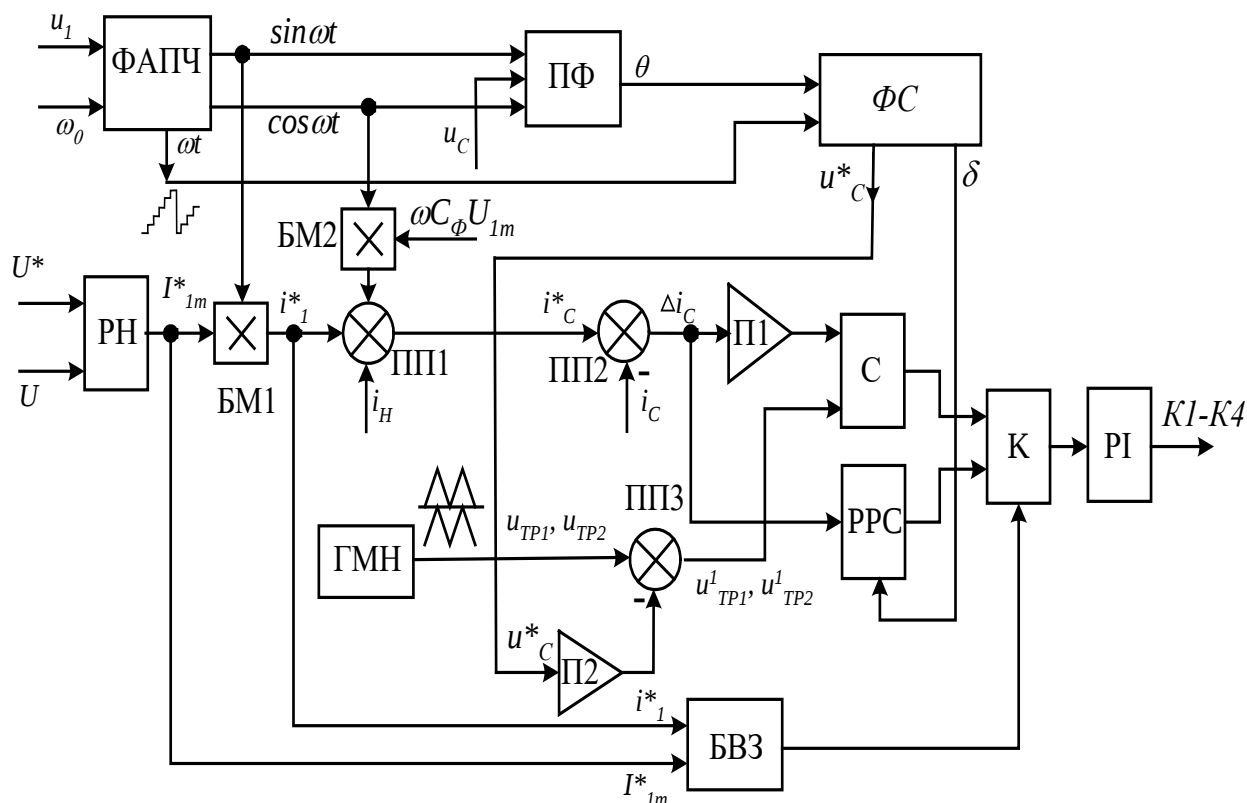


Рис. 4. Структура контуру регулювання струму

Завдання струму мережевого АІН визначається ПП1 з урахуванням струму навантаження i_H і ємнісної складової струму фільтра з амплітудою $I_{Cfm} = \omega C_\Phi U_1$. ПП2 визначає відхилення струму АІН Δi , значення $K\Delta i$ надходить до компаратору С, який здійснює порівняння його за рівнем з модулюючою напругою з виходу ПП3. Також Δi подається на вхід РРС з регульованим відхиленням струму. Вихідні напруги РРС і С подаються на ПІ через комутатор К згідно сигналу БВЗ. Блок ФАПЧ згідно напрузі $u_1 = U_{1m} \sin \omega t$ і заданому значенню кутової частоти ω_0 формує сигнали ωt , $\sin \omega t$, $\cos \omega t$. Блок ПФ визначає кут θ зсуву першої гармоніки напруги АІН u_C , згідно якому в ФС формується значення $u_C^* = \sin(\omega t + \theta)$ і $\delta = f(\omega t)$.

ПІ здійснює узгодження масштабу для відхилення струму на вході блока ШІМ і має коефіцієнт, який для струму у абсолютних величинах з урахуванням того, що $u_{TPm} = 1$ становить

$$K = \frac{a}{4 \cdot \Delta I_{CmMAX}}. \quad (10)$$

Це значення K можна підвищити до значення $K^1 \leq (1.1 \div 1.2)K$, що сприятиме зменшенню похибки струму. За більших значень K в межах періоду модуляції виникають додаткові перемикання ключів, що призводить до збільшення втрат енергії.

Для попередньої оцінки можливостей схеми визначимо значення частоти модуляції, за якої ККД АІН за максимальної потужності не гірше 0.97. Розрахунок втрат потужності в ключах виконано згідно методики [10] за умови, що максимальний вихідний струм мережевого АІН $I_{MAX}=25$ А (амплітуда $I_{mMAX}=35.35$ А), що при одиничному коефіцієнті потужності $\cos\varphi=1$ та $U_1=220$ В відповідає вихідній потужності ПА $P=5.5$ кВт. За цього можна використати IGBT модуль (плече мосту) типа SK70MLI12T4Tr [9] (фірма Semikron). Згідно розрахунку за синусоїдальної форми струму АІН максимальне значення $f_M=12000$ Гц.

Результати моделювання. Для імітаційного моделювання використовувався програмний пакет Matlab. Моделювання здійснено згідно структур на рис.1, рис.4 за нелінійного навантаження (випрямляч з вихідним ємнісним фільтром з потужністю навантаження 900 Вт і RL навантаження) з загальною активною потужністю навантаження $P_H=2.7$ кВт та $\cos\varphi_{(1)}=0.89$. Модель ЦМ містить опір мережі $R=0.02$ Ом, $X_L=0.02$ Ом, параметри фільтра на вході $R_\phi=0.3$ Ом, $C=60$ мкФ. Для визначення втрат енергії в ключах ПА загальна модель доповнена обчислювальним блоком. За цього використовуються каталожні дані обраних приладів та миттєві значення струмів ключів (визначаються в загальній моделі ПА). Значення втрат отримані шляхом моделювання близькі до розрахункових (розходження $\leq 2\%$).

За максимальної потужності 5.5 кВт амплітуда струму мережі $I_{1m}=18.3$ А (з THD=1.7%) і у разі частоти $f_M=12000$ Гц загальні втрати потужності в ключах АІН становлять 167 Вт, що відповідає ККД $\eta=0.97$. Із зменшенням струму при використанні ШІМ припустиме значення THD=3.68% має місце при $I_{1m}=8$ А. За подальшого зниження струму використовувалось комбіноване керування. За цього припустиме значення THD=3.36% досягається для $I_{1m}=3$ А із зменшенням частоти f_M (для ШІМ) до 9000 Гц.

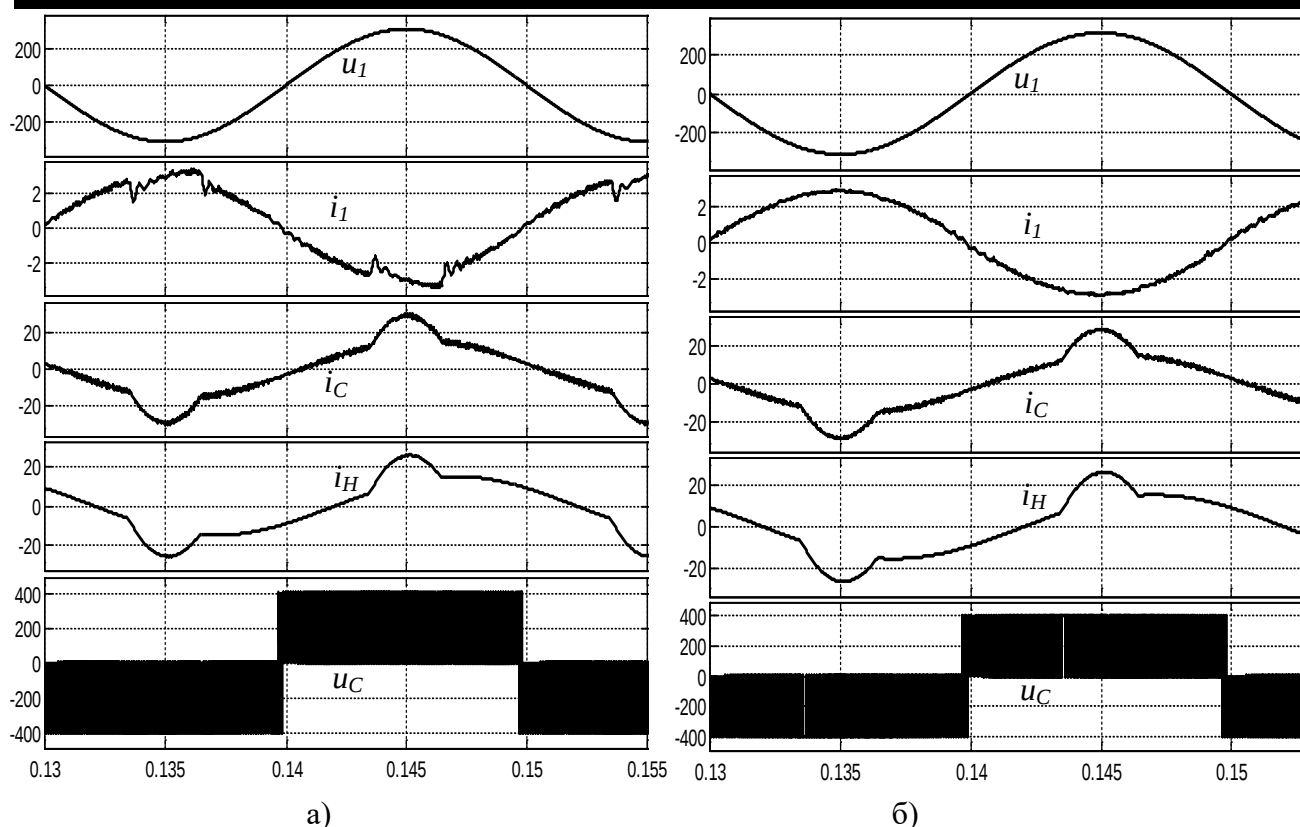


Рис. 5. Осцилограми напруги та струмів:
а) за використанням ШІМ; б) за комбінуванням ШІМ з РРС

Осцилограми напруги мережі u_1 та АПН u_C , струмів мережі i_1 , АПН i_C і навантаження i_H наведені на рис.5 при $I_{lm}=3$ А за використанням ШІМ (THD=12.6%) та за комбінуванням ШІМ з РРС (THD=3.36%). Результати моделювання підтвердили коректність всіх налаштувань для реалізації контуру регулювання струму АПН.

Висновки. Запропонований варіант структури контуру регулювання з комбінованим формуванням струму мережевого трирівневого АПН забезпечує відповідні стандартам показники струму мережі в широкому діапазоні змінювання його амплітуди $(1:0.085)I_{lmMAX}$ з підтриманням близького до одиниці коефіцієнта потужності в точці підключення локального об'єкта до мережі. Результати моделювання системи з використанням програмного пакету Matlab підтверджують працездатність запропонованих рішень. Подальшим напрямком роботи є оптимізація залежності для завдання відхилення для РРС на інтервалах вмикання діодів навантаження.

Література

1. Zheng Zeng. Topologies and control strategies of multi-functional grid-connected inverters for power quality enhancement / Zheng Zeng, Huan Yang, Rongxiang Zhao, Chong Cheng// A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 24, 2013, - pp.223–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.033>.
2. Joaquín Vaquero. Grid-Connected Photovoltaic System with Active Power Filtering Functionality /

References

1. Zheng Zeng, Huan Yang, Rongxiang Zhao, Chong Cheng. Topologies and control strategies of multi-functional grid-connected inverters for power quality enhancement: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 24 (2013), pp.223–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.033>.
2. Joaquín Vaquero, Nimrod Vázquez, Ivan Soriano, Jeziel Vázquez. Grid-Connected Photovoltaic System

Joaquín Vaquero, Nimrod Vázquez, Ivan Soriano, Jeziel Vázquez // Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy. Volume 2018, Article ID 2140797, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/2140797>.

3. Chih-Lung Shen. Grid-Connection Half-Bridge PV Inverter System for Power Flow Controlling and Active Power Filtering / Chih-Lung Shen, Jye-Chau Su // Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy. Volume 2012, Article ID 760791, 8 pages. doi:10.1155/2012/760791.

4. Denizar C. Martins. A Single-Phase Grid-Connected PV System With Active Power Filter / Denizar C. Martins, Kleber C. A. de Souza // INTERNATIONAL JOURNAL of CIRCUITS, SYSTEMS and SIGNAL PROCESSING. Issue 1, Volume 2, 2008.- pp.50-55.

5. Vigneysh T. Grid interconnection of renewable energy sources using multifunctional grid-interactive converters: A fuzzy logic based approach. /T. Vigneysh, N. Kumarappan// Electric Power Systems Research 151.- 2017.- P.359–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsr.2017.06.010>.

6. Huifeng Mao. A Hysteresis Current Controller for Single-Phase Three-Level Voltage Source Inverters / Huifeng Mao, Xu Yang, Zenglu Chen, Zhaoan Wang// IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS, VOL. 27, NO. 7, JULY 2012. – pp.3330-3339. DOI 10.1109/TPEL.2011.2181419.

7. Shavelkin A. Multifunctional converter for single-phase combined power supply systems for local objects with a photovoltaic solar battery /A. Shavelkin, I. Shvedchykova// «Технічна електродинаміка» ІЕД НАН України №5. - 2018. - pp.92–95, DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2018.05.092>.

8. . Шавёлкин А. А. Структуры однофазных преобразовательных агрегатов для комбинированных систем электроснабжения с фотоэлектрическими солнечными батареями / А.А. Шавёлкин // «Технічна електродинаміка» ІЕД НАН України № 2. – 2018. - pp. 39 – 46. DOI:<https://doi.org/10.15407/techned2018.02.039>.

9. SEMIKRON IGBT modules. <https://www.semikron.com/products/product-classes/igbtmodules.html>.

10. Шавьолкін О. О. Енергетична електроніка: навч. посібник / О. О. Шавьолкін.- К.: КНУТД, 2017. – 396 с.

with Active Power Filtering Functionality. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy. Volume 2018, Article ID 2140797, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/2140797>

3. Chih-LungShen andJye-Chau Su. Grid-Connection Half-Bridge PV Inverter System for Power Flow Controlling and Active Power Filtering. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy. Volume 2012, Article ID 760791, 8 pages. doi:10.1155/2012/760791.

4. Denizar C. Martins, Kleber C. A. de Souza. A Single-Phase Grid-Connected PV System With Active Power Filter. INTERNATIONAL JOURNAL of CIRCUITS, SYSTEMS and SIGNAL PROCESSING. Issue 1, Volume 2, 2008.- pp.50-55.

5. Vigneysh T., Kumarappan N. Grid interconnection of renewable energy sources using multifunctional grid-interactive converters: A fuzzy logic based approach. Electric Power Systems Research 151.- 2017.- pp.359–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsr.2017.06.010>.

6. Huifeng Mao, Xu Yang, Zenglu Chen, Zhaoan Wang. A Hysteresis Current Controller for Single-Phase Three-Level Voltage Source Inverters. IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS, VOL. 27, NO. 7, JULY 2012. – p.3330-3339. DOI 10.1109/TPEL.2011.2181419.

7. Shavelkin A., Shvedchykova I. (2018) Multifunctional converter for single-phase combined power supply systems for local objects with a photovoltaic solar battery. «Tekhnichna elektrodinamika» IED NAN Ukrayiny -"Technical electrodynamics" IED of NAS of Ukraine, 5, pp.92–95, DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2018.05.092>.

8. Shavelkin A. A. (2018) Struktury odnofaznykh peretvoryuval'nykh ahrehativ dlya kombinovanykh system elektropostachannya z fotoelektrychnymy sonyachnymy batareyamy [Structures of single-phase converter units for combined power supply systems with photovoltaic solar batteries] «Tekhnichna elektrodinamika» IED NAN Ukrayiny -"Technical electrodynamics" IED of NAS of Ukraine, 2, 39 – 46 [in Russian].

9. SEMIKRON IGBT modules. [https://www. Semi kron.com/products/product-classes/igbtmodules.html](https://www.Semikron.com/products/product-classes/igbtmodules.html).

10. Shav'olkin O. (2017) Enerhetychna elektronika [Power Electronics]. K.: KNUTD [in Ukrainian].

SHAVELKIN ALEXANDER

shavolkin@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3914-0812>

[Researcher ID: T-2652-2018](https://orcid.org/0000-0003-3914-0812)

Kyiv National University of Technologies & Design

STANOVSKY E.YU

Kyiv National University of Technologies & Design

HOMON B.V.

Kyiv National University of Technologies & Design

ОДНОФАЗНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ АГРЕГАТ КОМБИНИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ С ТРЕХУРОВНЕВЫМ ИНВЕРТОРОМ ШАВЁЛКИН А. А., СТАНОВСКИЙ Е. Ю., ГОМОН Б. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Совершенствование принципа формирования выходного тока преобразовательного агрегата с трехуровневым сетевым инвертором, что за счет уменьшения погрешности способствует повышению качества тока в точке подключения к сети.

Методика. Синтез структуры системы управления преобразователя на основе анализа процессов в электрических цепях и использование компьютерного моделирования.

Результаты. Обосновано зависимости для определения амплитуды пульсаций тока, погрешности обработки тока; определены пути обеспечения близкого к нулю значения отклонения тока за период модуляции при унipoлярной ШИМ; зависимость заданного значения отклонения для релейного регулятора тока с постоянной частотой переключения ключей; структура и соответствующие параметры контура регулирования тока с комбинированием ШИМ и релейного регулирования; осуществлена оценка возможностей схемы с учетом потерь энергии в ключах; разработана компьютерная модель системы «преобразовательный агрегат, сеть и нагрузка».

Научная новизна. Усовершенствован метод формирования тока однофазного трехуровневого сетевого инвертора по отклонению тока от заданного значения с обеспечением близкого к нулю среднего значения отклонения тока за период модуляции, установлены соответствующие зависимости для его реализации при унipoлярной ШИМ и в комбинации с использованием релейного регулятора тока. Предложена структура системы управления сетевым инвертором с комбинированным формированием тока.

Практическая значимость. Полученные решения являются основой для проектирования преобразователей комбинированных систем электропитания с возобновляемыми источниками электроэнергии.

Ключевые слова: полумостовой трехуровневый сетевой инвертор, ШИМ, релейный регулятор тока, потери энергии в ключах, фазовая автоподстройка частоты, коэффициент гармоник, моделирование.

SINGLE-PHASE CONVERTER UNIT OF A COMBINED POWER SUPPLY SYSTEM WITH A THREE-LEVEL INVERTER

SHAVOLKIN A. A., STANOVSKY E. YU., HOMON B. V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Improvement of the principle of formation of the output current of the converter unit with a three-level a grid inverter, which by reducing the error contributes to improving the quality of the current at the point of connection to the grid.

Methodology. Synthesis of the converter control system structure based on the analysis of processes in electrical circuits and use of computer simulation.

Findings. The dependencies for determining the amplitude of current pulsations, the error of the formation of current; is defined ways to achieve close to zero, the current deviation for the modulation period with unipolar PWM; the dependence of the specified deviation value for a relay current regulator with a constant key switching frequency; structure and corresponding parameters of the current control loop with a combination of PWM and of relay control of current; evaluation of the circuit capabilities taking into account energy losses in the keys, developed a computer model of the “converter, network and load” system.

Originality. The method of forming a current of a single-phase three-level grids inverter based on current deviation from a reference value has been improved, providing an average current deviation over the modulation period close to zero, corresponding dependencies have been established for its implementation for unipolar PWM and in combination with a relay current controller. The structure of control system of a grid inverter with a combined current formation is proposed.

Practical value. Solutions that are obtained are the basis for the development for converters of combined power supply systems with renewable sources of electricity.

Keywords: half-bridge three-level a grid inverter, PWM, relay current controller, energy losses in keys, phase locked loop, total harmonic distortion, modeling.

УДК 677.057

ГОРОБЕЦЬ В. А., ДВОРЖАК В. М.

Київський національний університет технології та дизайну

РОЗРОБКА І СИНТЕЗ НОВОГО МЕХАНІЗМУ ТРАНСПОРТУ ШВЕЙНОЇ МАШИНИ

Мета. Розробити нову структуру механізму переміщення матеріалів швейної машини, яка забезпечує якісне переміщення та виконати визначення його кінематичних параметрів.

Методика. Об'єктом дослідження служать типовий та розроблений авторами механізм переміщення матеріалів швейних машин. Для визначення параметрів нового механізму застосовуються відомі методи оптимізаційного кінематичного синтезу важільних механізмів.

Результати. Отримані нова структура механізму переміщення матеріалів швейної машини, математичні моделі, що описують функції положення рухомих ланок та характерних точок. Виконані комбінований оптимізаційний кінематичний синтез механізму, комп'ютерне моделювання механізму в програмі Mathcad. Побудовані суміщені графіки траєкторій типового та нового механізмів переміщення матеріалів швейної машини.

Наукова новизна. Створена нова схема механізму переміщення матеріалів, яка забезпечує одночасний вихід всіх зубців транспортуючої рейки над поверхнею голкової пластини, а також аналогічне опускання їх після переміщення матеріалу. Вперше отримані значення кінематичних параметрів даного механізму.

Практична значимість. Застосування нового механізму переміщення матеріалів забезпечує якісне виконання процесу переміщення, без пошкодження матеріалу, та стабільність довжини стібка.

Ключові слова: механізм переміщення матеріалів, структурний синтез, кінематичний синтез, шарнірний паралелограм.

Вступ. Механізми переміщення матеріалів належать до найбільш складних механізмів швейного обладнання. Вони містять два, а в човникових швейних машинах навіть три кінематичні ланцюги (вертикального та горизонтального переміщення транспортуючого органу, а також кінематичний ланцюг реверса та регулювання довжини стібка).

Головною проблемою при роботі цих механізмів є те, що при еліпсоподібній траєкторії транспортуючої рейки її робоча поверхня є фактично миттєвою дотичною до даної кривої. Тому траєкторії переднього і заднього зубців рейки суттєво відрізняються (рис. 1) [1]. Таким чином, в переміщенні і деформації матеріалу кожний зуб рейки бере різну участь, оскільки заглиблюється в матеріал кожен на свою глибину, що призводить до пошкодження матеріалу і нестабільності довжини стібка. Щоб уникнути останнього явища доводиться збільшувати заглиблення зубців у матеріал, що в сучасних швидкісних швейних машинах (кутова швидкість головного вала $\omega_1 = 400 \text{ c}^{-1}$) призводить до «підскоку» притискної лапки та її зависання над матеріалом, що, в свою чергу, суттєво погіршує якість транспортування матеріалу [2-4]. Оптимізація параметрів типових механізмів транспорту суттєвого ефекту не дає суттєвого ефекту [5], оскільки неможливо отримати однакові траєкторії різних точок.

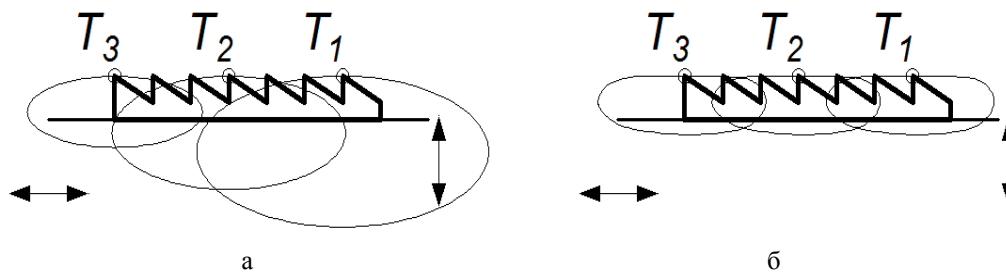


Рис. 1. Трасекторії різних зубців транспортуючої рейки:
а – в типовому механізмі; б – в запропонованому механізмі

Постановка завдання. Задачею роботи є розробка такого механізму, в якому забезпечується одночасний вихід всіх зубців транспортуючої рейки над поверхнею голкової пластини, а також аналогічне опускання їх після переміщення матеріалу (рис. 16), а також визначення його кінематичних параметрів.

Результати дослідження. Вирішення поставленої задачі досягається введенням в механізм додаткового коромисла, яке утворює з переднім коромислом ланцюга вертикальних переміщень зубчастої рейки так званий «шарнірний паралелограм» [6], а також шатуна, який своїми головками поєднаний з переднім коромислом кінематичного ланцюга горизонтальних переміщень рейки та шатуном, на якому закріплена рейка, та шатуна, який поступальною кінематичною парою з'єднаний з шатуном рейки, а обертальними кінематичними парами – з коромислами (рис. 3).

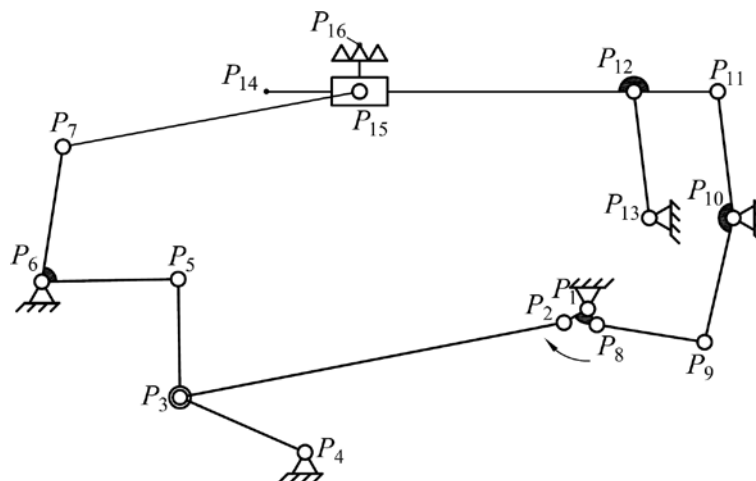


Рис. 2. Кінематична схема нового механізму переміщення матеріалів

В цьому випадку (якщо не розглядати ті частини кінематичних ланцюгів механізму, що не відрізняються від аналогічних частин в типовому механізмі переміщення матеріалів), ведуче коромисло 1 за допомогою коромисла 2, що має однакову довжину з коромислом 1, передає плоско-паралельний рух шатуну 3.

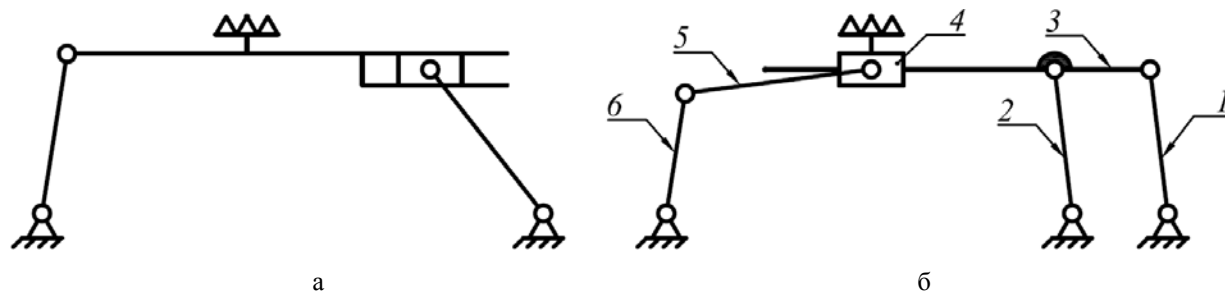


Рис. 3. Робочі частини кінематичних ланцюгів механізму переміщення матеріалів:
а – типового; б – запропонованого

При цьому всі точки шатуна 3 рухаються по однакових траєкторіях. Оскільки шатун 3 з'єднаний з шатуном рейки 4 поступальною парою, то характер руху шатуна 4 буде аналогічний. Відрізнятись будуть тільки величина горизонтальних переміщень точок цих ланок, оскільки шатун рейки їх отримує від коромисла 6 та шатуна 5.

Таким чином траєкторії всіх зубців рейки, що закріплена на шатуні 4, теж будуть однакові.

Для визначення кінематичних параметрів нового механізму застосовуємо комбінований оптимізаційний метод синтезу механізмів [7], що містить елементи як випадкового так і спрямованого пошуку.

За вхідні параметри (тобто задані) приймаємо положення валів переміщення та підйому швейної машини, для якої проектуємо механізм та, довжини їх передніх коромисел. Відповідно це координати точок P_1, P_4, P_6, P_{10} та довжини ланок $L_{1_2}, L_{2_3}, L_{3_4}, L_{3_5}, L_{1_8}, L_{8_9}, L_{9_{10}}$.

Вихідними (тими, що підлягають визначенню) будуть довжини коромисел шарнірного паралелограма $L_{10_{11}}, L_{11_{12}}, L_{12_{13}}$, коромисла L_{6_7} , шатуна $L_{7_{15}}$ та координати стійки P_{13} (рис. 2), до якої приєднується нове коромисло 2 (рис. 3), що одночасно визначають також і місце його приєднання до шатуна 3.

Додаткові умови синтезу (обмеження) будуть полягати в обмеженні довжини коромисел $L_{10_{11}}, L_{12_{13}}$, шатуна $L_{7_{15}}$, і координат стійки P_{13} (рис. 2) з умови конструктивних міркувань та величина кута тиску α в кінематичній парі P_{12} , яка повинна забезпечувати нормальну роботу механізму ($\alpha_{\text{допустиме}} = 45^\circ - 60^\circ$).

За функцію мети приймемо величину відхилення площини зубчастої рейки від горизонтального положення, яку можна виразити наступною залежністю:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n |y_{T_1} - y_{T_3}| \rightarrow \min.$$

де y_{T_1}, y_{T_3} – миттєві координати крайніх зубців рейки (рис. 4);

n – число інтервалів ($n = 360$).

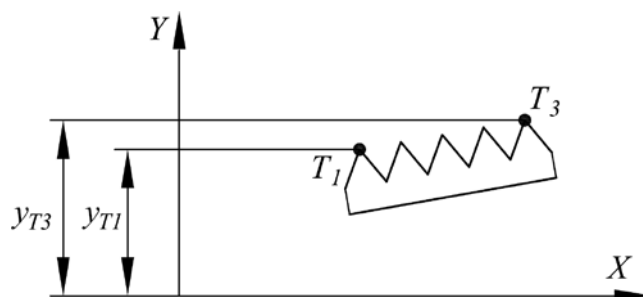


Рис. 4. Визначення функції мети

Суть комбінованого методу пошуку полягає в послідовному довільному виборі значень вихідних параметрів і визначенні величини Δ .

При цьому довільні значення вихідних параметрів задаються в різних частинах області пошуку. Після порівняння значень Δ комбінований пошук триває в тій частині, де значення Δ найменше.

Функцію положення зубчастої рейки (точка P_{16}) визначаємо, використовуючи обчислювальний блок та користуючись програмою Mathcad [8].

Визначимо радіуси-вектори характерних точок механізму – центрів обертових кінематичних пар ланок механізму $P_2, P_3, P_5, P_7, P_8, P_9, P_{11}, P_{12}, P_{15}$ та робочої точки P_{16} в проекціях на осі правої системи координат (ПСК) залежно від кута повороту головного вала φ_1 (кривошипа ланки L_{1-2}). Заданими є довжини ланок L_{i-j} , координати стояків $P_1 := (P_{1X} \ P_{1Y} \ 0)^T$, $P_4 := (P_{4X} \ P_{4Y} \ 0)^T$, $P_6 := (P_{6X} \ P_{6Y} \ 0)^T$, $P_{10} := (P_{10X} \ P_{10Y} \ 0)^T$, $P_{13} := (P_{13X} \ P_{13Y} \ 0)^T$ та кути, які характеризують конструктивне виконання коромисел $U_{5-6-7}, U_{9-10-11}$ та шатуна $U_{11-12-14}$. При складанні обчислювального блоку було прийнято, що вектори-ланки позначаються P_{i-j} (в індексі i вказує на точку початку вектора, j – на його кінець), $P_{i-j}(\varphi_1) := P_j(\varphi_1) - P_i(\varphi_1)$; кути позначаються U_{i-j-k} (в індексі i та j вказують на точки кінців векторів, між якими визначається кут, k – на їхній спільний початок (вершину кута),

$$U_{i-j-k} := \arccos \left(\frac{L_{i-j}^2 + L_{j-k}^2 - L_{i-k}^2}{2 \cdot L_{i-j} \cdot L_{j-k}} \right).$$

$$P_2(\varphi_1) := P_1 + T_Z(\varphi_1) \cdot \text{Ort}(e_X) \cdot L_{1-2}; \quad (1)$$

$$P_3(\varphi_1) := P_4 + T_Z(U_{2-4-3}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(P_{4-2}(\varphi_1)) \cdot L_{3-4}; \quad (2)$$

$$P_5(\varphi_1) := P_6 + T_Z(U_{3-6-5}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(P_{6-3}(\varphi_1)) \cdot L_{5-6}; \quad (3)$$

$$P_7(\varphi_1) := P_6 + T_Z(U_{5-6-7}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(P_{6-5}(\varphi_1)) \cdot L_{6-7}; \quad (4)$$

$$P_8(\varphi_1) := P_1 + T_Z(\varphi_1 + U_{2-1-8}) \cdot \text{Ort}(P_{1-2}(\varphi_1)) \cdot L_{1-8}; \quad (5)$$

$$P_9(\varphi_1) := P_{10} + T_Z(U_{8-10-9}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(P_{10-8}(\varphi_1)) \cdot L_{9-10}; \quad (6)$$

$$P_{11}(\varphi_1) := P_{10} + T_Z(U_{9-10-11}) \cdot \text{Ort}(P_{10-9}(\varphi_1)) \cdot L_{10-11}; \quad (7)$$

$$P_{12}(\varphi_1) := P_{13} + T_Z(U_{11-13-12}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(P_{13-11}(\varphi_1)) \cdot L_{12-13}; \quad (8)$$

$$P_{14}(\varphi_1) := P_{12}(\varphi_1) + T_Z(U_{11-12-14}(\varphi_1)) \cdot \text{Ort}(-P_{11-12}(\varphi_1)) \cdot L_{12-14}; \quad (9)$$

$$P_{15}(\varphi_1) := P_7(\varphi_1) + T_z \left(\arccos \left(\frac{|(P_{7_12}(\varphi_1) \times \text{Ort}(P_{12_15}(\varphi_1)))_z|}{L_{7_15}} \right) \right) \cdot \dots ; \quad (10)$$

$$\cdot \text{Ort} \left(T_z \left(\frac{\pi}{2} \right) \cdot \text{Ort}(P_{12_15}(\varphi_1)) \cdot |(P_{7_12}(\varphi_1) \times \text{Ort}(P_{12_15}(\varphi_1)))_z| \right) \cdot L_{7_15}$$

$$P_{16}(\varphi_1) := P_{15}(\varphi_1) + T_z \left(-\frac{\pi}{2} \right) \cdot \text{Ort}(P_{12_15}(\varphi_1)) \cdot L_{15_16} \cdot \quad (11)$$

У виразах (1)-(11) $T_z(\alpha_i)$ – матриця повороту вектора на кут α_i навколо осі Z; $\text{Ort}(P_{i_j})$ – орт вектора P_{i_j} .

Отримані значення параметрів механізму переміщення матеріалів приведені у таблиці.*

Таблиця

Параметри механізму переміщення матеріалів

Метричні параметри	L_{1_2}	L_{2_3}	L_{3_4}	L_{3_5}	L_{5_6}, L_{6_7}	L_{1_8}	L_{8_9}	L_{9_10}	L_{10_11}, L_{12_13}	L_{11_12}	L_{15_16}
Значення, мм	3	70	28	22,6	24	2	26	24	18	10	7
Кутові параметри	$U_{2_1_8}$		$U_{5_6_7}$		$U_{9_10_11}$		$U_{11_12_14}$		–		
Значення, градуси	68		100		–170		0		–		
Координати стійок	P_1		P_4		P_6		P_{10}		P_{13}		
Значення, мм	(0;0;0)		(–45;–30;0)		(–95;4,3;0)		(24;12,8;0)		(14;12,8;0)		

Отримана в результаті синтезу траєкторія середнього зуба T_a рейки в порівнянні з аналогічною траєкторією типового механізму приведена на рис. 5.

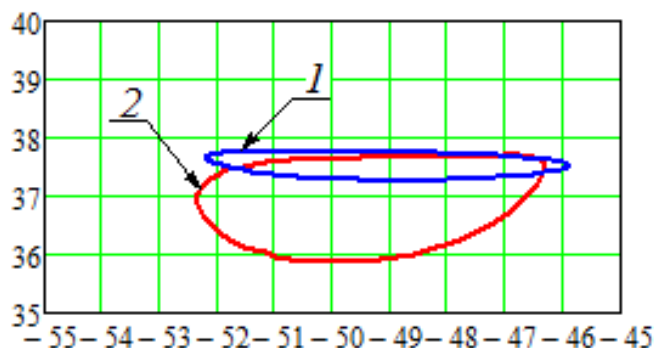


Рис. 5. Графіки траєкторій середнього зуба T_a рейки механізмів:
а – типового; б – запропонованого

Висновки. По-перше, як видно з рис. 5 новий механізм забезпечує практично паралельний вихід зубчастої рейки над площиною голкової пластини при транспортуванні

* У виконанні розрахунків значну участь брав студент Савченко Д. О.

матеріалів, що суттєво покращує якість процесу зшивання. По-друге, оскільки в новому механізмі величина вертикальних переміщень рейки в кілька разів менша, ніж в типовому, то при цьому крім покращення експлуатаційних показників (в першу чергу зменшення зносу) даний механізм безумовно має кращі динамічні характеристики, кількісні показники яких будуть визначені в подальших дослідженнях.

Література

1. Фридлянд М. П. Исследование и проектирование однореечных механизмов перемещения сшиваемых материалов швейных машин : автореф. дис. на здобуття наук, ступеня канд. техн. наук : спец. 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы (легкая промышленность)» / М. П. Фридлянд. – М.: МТИЛП, 1974. – 362 с.
2. Горобец В. А. Исследование работы упругого элемента механизма транспортирования швейной машины / В. А. Горобец, Ю. Ю. Щербань, М. С. Носов // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 1986. – № 6. – С. 95-98.
3. Горобец В. А. Определение посадки материала при скоростном режиме транспортирования на швейных машинах / В. А. Горобец, Ю. Ю. Щербань, М. С. Носов // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 1988. – № 2. – С. 119-121.
4. Горобец В. А. Сравнительный анализ механизмов перемещения материала швейных машин / В. А. Горобец, Ю. Ю. Щербань, М. С. Носов // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 1989. – № 6. – С. 106-109.
5. Горобец В. А. Разработка механизма перемещения материала скоростных швейных машин / В. А. Горобец, Ю. Ю. Щербань, М. С. Носов // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 1990. – № 1. – С. 103-105.
6. Артоболевский И. И. Теория механизмов и машин / И. И. Артоболевский – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 640 с.
7. Левицкая О. Н. Курс теории механизмов и машин / О. Н. Левицкая, Н. И. Левицкий – М.: «Высшая школа», 1978. – 270 с.
8. Дворжак В. М. Аналітичне дослідження динаміки типових двокривошипних механізмів технологічних машин легкої промисловості / В. М. Дворжак // Вісник КНУТД. Технічні науки. – 2017. – № 5. – С. 54-64.

References

1. Fridlyand V. P. (1974). *Issledovanie i proektirovanie odnoreechnykh mekhanizmov peremescheniya sshivaemykh materialov shveynykh mashin* [Research and design of single-line mechanisms for moving stitched materials of sewing machines]. – Moscow: MTSLP [in Russian].
2. Gorobets V. A., Scherban Yu. Yu., Nosov M. S. (1986). *Issledovanie raboty uprugogo elementa mekhanizma transportirovaniya shveynoy mashiny* [Study of the work of the elastic element of the mechanism of transportation of a sewing machine]. – Moscow: News of high schools. Light industrial technology [in Russian].
3. Gorobets V. A., Scherban Yu. Yu., Nosov M. S. (1988). *Opreделение posadki materiala pri skorostnom rezhime transportirovan* [Determination of material planting at high-speed transportation mode on sewing machines]. – Moscow: News of high schools. Light industrial technology [in Russian].
4. Gorobets V. A., Scherban Yu. Yu., Nosov M. S. (1989). *Sravnitel'nyy analiz mekhanizmov peremescheniya materiala shveynykh mashin* [Comparative analysis of the mechanisms of movement of material sewing machines]. – Moscow: News of high schools. Light industrial technology [in Russian].
5. Gorobets V. A., Scherban Yu. Yu., Nosov M. S. (1989). *Razrabotka mekhanizma peremescheniya materiala skorostnykh shveynykh mashin* [Development of a material transfer mechanism for high-speed sewing machines]. – Moscow: News of high schools. Light industrial technology [in Russian].
6. Artobolevskiy, I. I. (1988). *Teoriya mekhanizmov i mashin* [Theory of mechanisms and machines]. Moscow: Nauka [in Russian].
7. Levitskaya O. N., Levitskiy N. I. (1978). *Kurs teorii mekhanizmov i mashin* [The course of the theory of mechanisms and machines]. – Moscow: Vysshaya shkola [in Russian].
8. Dvorzhak V. M. (2017). *Analitichne doslidzhennia dynamiky typovykh dvokryvoshypnykh mekhanizmiv tekhnologichnykh mashyn lehkoi promyslovosti* [Analytical study of dynamics of typical two-crank mechanisms of technological light industry machines]. Kyiv: Bulletin of the KNUTD [in Ukrainian].

HOROBETS VASYL

va1948@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5174-3224>

DVORZHAK VOLODYMYR

v_dvorjak@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1693-9106>; Researcher ID: P-5907-

РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ НОВОГО МЕХАНИЗМА ТРАНСПОРТА ШВЕЙНОЙ МАШИНЫ

ГОРОБЕЦ В. А., ДВОРЖАК В. М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Разработать новую структуру механизма перемещения материалов швейной машины, которая обеспечивает качественное перемещение, и выполнить определение его кинематических параметров.

Методика. Объектом исследования служит типовой и разработанный авторами механизм перемещения материалов швейных машин. Для определения параметров нового механизма применяются известные методы оптимизационного кинематического синтеза рычажных механизмов.

Результаты. Получена новая структура механизма перемещения материалов швейной машины, математические модели, описывающие функции положения подвижных звеньев и характерных точек. Выполнены комбинированный оптимизационный кинематический синтез механизма, компьютерное моделирование механизма в программе Mathcad. Построены совмещенные графики траекторий типового и нового механизмов перемещения материалов швейной машины.

Научная новизна. Создана новая схема механизма перемещения материалов, которая обеспечивает одновременный выход всех зубьев транспортирующей рейки над поверхностью игольной пластины, а также аналогичное опускание их после перемещения материала. Впервые получены значения кинематических параметров данного механизма.

Практическая значимость. Применение нового механизма перемещения материалов обеспечивает качественное выполнение процесса перемещения, без повреждения материала, и стабильность длины стежка.

Ключевые слова: механизм перемещения материалов, структурный синтез, кинематический синтез, шарнирный параллелограмм.

DEVELOPMENT AND SYNTHESIS OF A NEW MECHANISM OF A SEAT MACHINE TRANSPORT

GOROBETS V. A., DVORZHAK V. M.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. To develop a new structure of the movement mechanism of the sewing machine materials, which provides a qualitative movement and perform a determination of its kinematic parameters.

Methodology. The object of the study is a typical and developed by the authors mechanism for moving materials sewing machines. To determine the parameters of the new mechanism, known methods of optimization kinematic synthesis of lever mechanisms are used.

Findings. A new structure has been obtained for the movement mechanism of sewing machine materials, mathematical models describing the functions of the position of moving links and characteristic points. The combined optimization kinematic synthesis of the mechanism, computer simulation of the mechanism in the Mathcad program are performed. The combined graphics of the trajectories of the standard and new mechanisms for moving materials of the sewing machine are built.

Originality. A new mechanism of movement of materials has been created that ensures the simultaneous output of all the teeth of the transport rack above the surface of the needle plate, as well as the similar lowering of them after moving the material. The combined optimization method of synthesis based on random and directional search for the determination of kinematic parameters of a new mechanism is proposed.

Practical Value. A new scheme of the mechanism for moving materials has been created, which ensures the simultaneous release of all the teeth of the transporting rail over the surface of the needle plate, as well as their similar lowering after the material has been moved. For the first time, the values of the kinematic parameters of this mechanism.

Keywords: mechanism of material movement, structural synthesis, kinematic synthesis, hinge parallelogram.

УДК 620.179

СЕБКО В. В.,* БАБЕНКО В. М.,* ЗДОРЕНКО В. Г.**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Київський національний університет технологій та дизайну

ТРИПАРАМЕТРОВИЙ ВИМІРЮВАЛЬНИЙ КОНТРОЛЬ ЗРАЗКА СЛАБОФЕРОМАГНІТНОЇ РІДИНИ

Мета. Метою статті є дослідження універсальних функцій перетворення теплового контактного електромагнітного перетворювача (ТКЕП) зі зразками слабоферромагнітних рідин у поперечному магнітному полі

Методика. Використана методика дослідження трипараметрового електромагнітного методу вимірювального контролю зразків параметрів слабоферромагнітних рідин при застосуванні теплового ТКЕП.

Результати. На основі запропонованих універсальних функцій перетворення теплового ТКЕП, отримано основні співвідношення, які описують трипараметровий метод вимірювального контролю відносної магнітної проникності μ , питомої електричної провідності σ і температури t зразка, що контролюється.

Наукова новизна. Розвинуті теоретичні положення роботи теплового ТКЕП зі зразком слабоферромагнітної рідини, що піддається нагріванню у процесі контролю, задля імітації промислових умов експлуатації рідин, зберігання та транспортування, під час вимірювального контролю відносної магнітної проникності μ , питомої електричної провідності σ і температури t зразка слабоферромагнітної рідини, що контролюється.

Практична значимість. Розроблено алгоритм реалізації вимірювального контролю відносної магнітної проникності μ , питомої електричної провідності σ і температури t зразка слабоферромагнітної рідини, що контролюється, на основі вимірювань та аналізу сигналів теплового трипараметрового ТКЕП.

Ключові слова: слабоферромагнітна рідина, зразок, нагрівання, корелювальні параметри, температура, питомий електричний опір, магнітна проникність, трипараметровий метод вимірювального контролю, різницевий сигнал, тепловий контактний електромагнітний перетворювач.

Вступ. На теперішній час особливе значення у сучасній промисловості набувають дослідження магнітних рідин. Застосування магнітних рідин має тенденцію до подальшого поширення особливо в останній час, у зв'язку з безперервним розвитком машинобудівної галузі. При цьому, завдяки поєднуванню магнітними рідинами текучості, а також здатності до взаємодії з джерелами зовнішніх магнітних полів, досліджувані рідини мають необхідні хіміко-технологічні, механіко-магнітні, термомагнітні та термоелектричні властивості, що у свою чергу, надає можливість їх подальшого використання, у якості робочого середовища, у занурювальних електродвигунах, екологічних апаратах для очищення водних середовищ від нафтопродуктів, вальницях вимірювальних пристроїв, у якості демпферів приладів вимірювальної техніки і робочих тіл механічних пристроїв [1-4].

Властивості магнітних рідин, у багатьох випадках, визначаються властивостями диспергованих часток, їхньою електричною та магнітною взаємодією та пов'язаною з нею структурною будовою усієї досліджуваної системи. Слід визначити, що найважливіші властивості магнітних рідин, пов'язано насамперед з наявністю в них агрегатів визначеного типу, виникнення яких, у свою чергу, пов'язують зі взаємодією зовнішніх магнітних полів з

механічною, магнітною та електричною взаємодією між однойменними дисперсними частками досліджуваної моделі [1-4]. Всі ці обставини ставлять в ряд найбільш актуальних проблему створення й вдосконалення приладів та методів визначення магнітних, електричних, та температурних параметрів магнітних рідин, які застосовуються у машинобудівній галузі. Таким чином, якість магнітних рідин, оцінюють за значеннями відносної магнітної проникності μ_r , питомої електричної провідності σ та температури t , всі ці параметри, що корелюють поміж собою, включають до себе інформацію стосовно стану магнітної рідини в процесі виготовлення, застосування та експлуатації. Вимірювальний контроль електромагнітних та температурних параметрів, дозволяє також встановлювати раціональні критерії якості виготовлення магнітних рідин, стосовно підбору необхідних рідких основ і поверхнево-активних речовин (ПАР) [1-4]. Таким чином, сумісне визначення μ_r , σ і t , дозволяє здійснювати не тільки відбраковування магнітних рідин, а й операційний контроль в процесі виготовлення, застосування та експлуатації, а також відпрацювання оптимальної технології задля отримання продукції високої якості. Слід визначити, що для багатопараметрового контролю фізико-механічних характеристик рідинних середовищ, за своїми технічними характеристиками має безсумнівні переваги тепловий контактний електромагнітний перетворювач (ТКЕП), який використовує поперечне магнітне поле [5-7]. Ідея використання ТКЕП, стосовно вимірювального контролю параметрів провідних рідинних середовищ [8], заснована на тому, що під час проходження струму, створюється магнітне поле, при цьому дисперговані феромагнітні частинки, які потрапляють або знаходяться (у результаті створення методом диспергування часток магнітного матеріалу, магнітної рідини) [1-4], мають властивості притягання поміж собою та створюють монолітну структуру стрижня. Одночасно властивості ПАР, наприклад, на основі трансформаторного мастила [1-4], є можливим контролювати за допомогою безконтактних електромагнітних перетворювачів [8, 9]. Таким чином, основною ідеєю реалізації вимірювального контролю фізико-механічних параметрів на базі контактних електромагнітних методів, вважають те що скляна трубка (або пробниця), яка містить зразок магнітної рідини й за якою проходить струм, у даному випадку є тепловим електромагнітним перетворювачем і зразком рідини, що контролюється [5-7]. При цьому, індуктивність L та електричний опір R ТКЕП, залежать від геометричних, магнітних, електричних і температурних параметрів зразку рідини, що досліджується [8]. Досліджувану модель ТКЕП – зразок магнітної рідини, можна характеризувати системою рівнянь

$$\begin{cases} L_m = f(\mu_r, \sigma_t, a, t), \\ R_n = f(\mu_r, \sigma_t, a, t), \\ \sigma_t = \frac{\sigma_1}{1 + \frac{\alpha}{1 + \alpha t_1}(t - t_1)}. \end{cases} \quad (1)$$

Слід визначити, що застосування теплового ТКЕП для контролю магнітних рідин, обумовлено не тільки відносно спрощеною схемною реалізацією, а й відсутністю впливу розмагнетчувального фактору на результати вимірювального контролю, що надає можливість підвищити вірогідність контролю фізико-механічних параметрів магнітної рідини. У свою

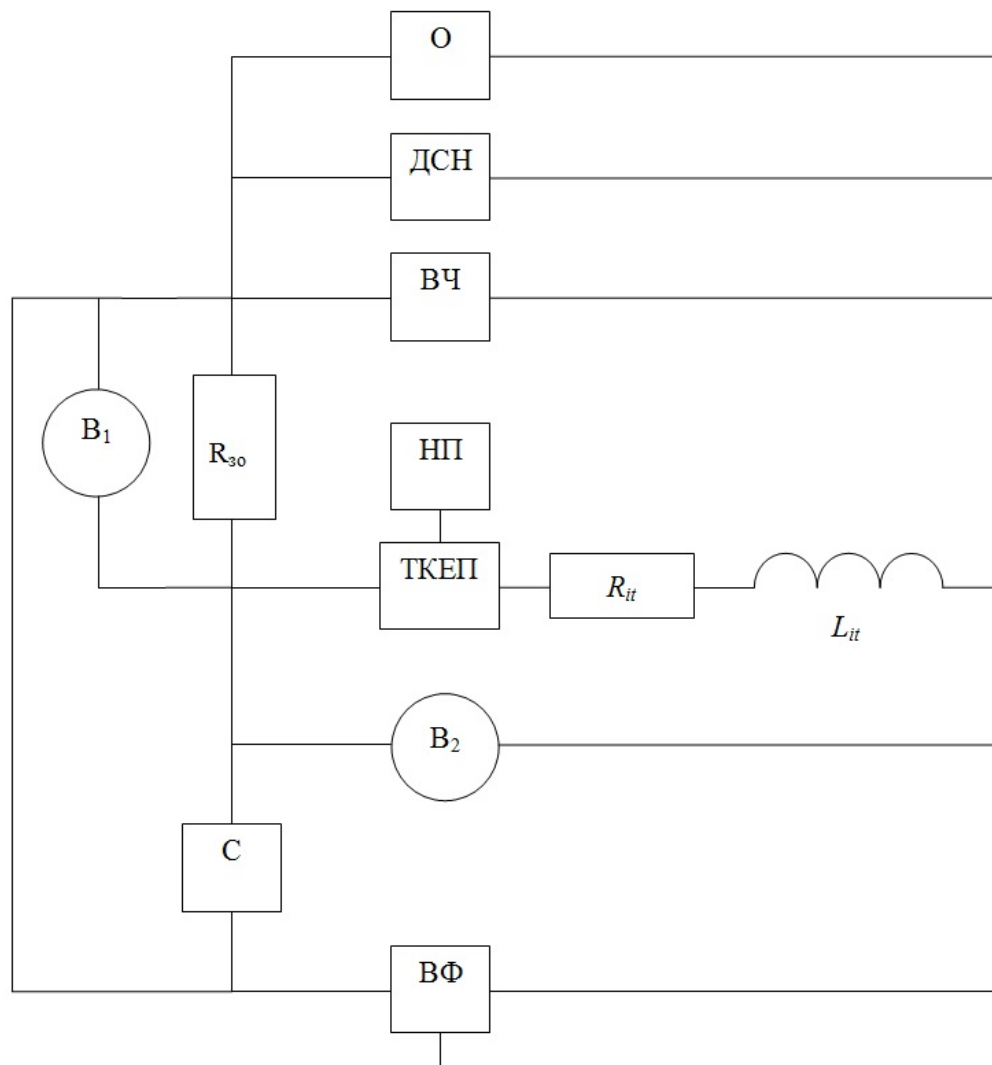
чергу, застосування безконтактних електромагнітних перетворювачів (трансформаторного і параметричного), потребує використання достатньо протяжних електромагнітних перетворювачів і пробниць зі досліджуваними зразками задля створення однорідного магнітного поля у самому перетворювачі та усунення впливу розмагнетчуального фактору на результати вимірювального контролю характеристик μ_r , σ і t рідини. При цьому, урахування впливу вихрових струмів, призводить до необхідності сумісного вимірювального контролю магнітних, електричних та температурних параметрів рідини, що контролюється, одним і тим же ТКЕП, оскільки електромагнітні параметри надають рівноцінний внесок у компоненти сигналу ТКЕП, а збільшення температури магнітної рідини призводить до змінення індуктивності L та електричного опору R ТКЕП, що можна помилково вважати результатом спричинення зростання магнітних часток у рідині, що досліджується. Слід визначити, що змінення температури призводить до додаткового внеску у компоненти сигналів ТКЕП. У практиці машинобудування та складних систем приладобудування, застосовують магнітні рідини з різними значеннями μ_r , наприклад, магнітні рідини з водною основою, використовуються під час моніторингу стану водойм у приладах, які застосовують для очищення штучних і природних водойм та водосховищ від плям, які утворюються в результаті викидів нафтопродуктів. Таким чином, виникає важлива наукова і практична проблема, сутність якої полягає у створенні контактних електромагнітних методів вимірювального контролю магнітних, електричних та температурних параметрів слабоферромагнітних рідин, за допомогою ТКЕП, який використовує поперечне магнітне поле та являє собою одночасно електромагнітний контактний перетворювач та зразок слабоферромагнітної рідини.

Постановка завдання. Метою статті є дослідження універсальних функцій перетворення теплового контактного електромагнітного перетворювача (ТКЕП) зі зразками слабоферромагнітних рідин у поперечному магнітному полі. Для досягнення мети роботи, необхідно вирішити наступні питання:

1. Дослідити електромагнітний контактний трипараметровий метод вимірювального контролю відносної магнітної проникності μ_r , питомої електричної провідності σ та температури t .
2. Отримати нові універсальні функції перетворення ТКЕП, які дозволяють контролювати значення μ_r , σ і t за допомогою сумісних або селективних чинників.

Результати дослідження. Скориставшись результатами робіт [5-7], далі необхідно дослідити контактний трипараметровий метод вимірювального контролю магнітних, електричних та температурних параметрів слабоферромагнітної рідини. Теорію роботи теплових ТКЕП, засновано на аналізі взаємодії магнітного поля, яке створюється за допомогою зовнішнього джерела, з магнітним полем вихрових струмів, які наводяться у зразку слабоферромагнітної рідини. При цьому для теплових ТКЕП від температури t залежать не тільки μ_r і σ , а й індуктивність та опір зразка слабоферромагнітної рідини. На рис.1, з урахуванням схемних реалізацій робіт [5-10], наведено схему теплового ТКЕП зі зразком слабоферромагнітної рідини. Схема містить до себе: ТКЕП, який виконує одночасно функцію теплового контактного електромагнітного перетворювача і являє собою зразок слабоферромагнітної рідини, що контролюється, O – осцилограф, ДСН – джерело синусоїдальної напруги, ВЧ – вимірювач частоти, $B1$ і $B2$ – вольтметри, R_{30} – зразковий опір,

С – самопис двоканальний для контролю форми струму I та напруги U зразка рідини, що контролюється, ВФ – вимірювач фазового кута поміж струмом I та напругою U рідини, НП – нагрівальний пристрій. Таким чином, ТКЕП, являє собою скляну трубку, яка має радіус $a = 12$ мм і довжину $l = 0,6$ м, по торцях скляної трубки передбачено увід електродів для струму I , який підводиться з ДСН. В схемі на рис.1, ТКЕП представлено у вигляді послідовно увімкненого опору R_{it} та індуктивності L_{it} [5-7]. Таким чином за допомогою ТКЕП, як показано на рисунку, здійснюються вимірювання струму I , напруги U та фазового кута зсуву φ зразка слабоферромагнітної рідини, що контролюється, при цьому напруженість магнітного поля на зразку, не повинна перевищувати 130 А/м.



Функціональна схема теплового ТКЕП для вимірювального контролю μ_{rb} , σ_t і t параметрів зразку слабоферромагнітної рідини

Схема передбачає нагрівання зразка у процесі контролю, за допомогою нагрівального пристрою НП, задля підвищення вірогідності контролю електромагнітних параметрів зразка слабоферромагнітної рідини. У якості контрольних методів вимірювання температури,

передбачено застосування нікелевих терморезисторів – НТ, які мають високу точність і чутливість.

Таким чином, алгоритм вимірювального контролю зразка слабоферомагнітної рідини наступний: спочатку за допомогою моста змінного струму визначають електричний опір R_0 , зразка слабоферомагнітної рідини, що контролюється, після цього знаючи струм I і напругу U_t на кінцях пробниці, що досліджується, знаходять опір R_{it} , при частоті магнітного поля $f = 12$ КГц, знаходять нормований опір зразка $R_{нт}$ рідини за формулою

$$R_{нт} = \frac{R_t I}{U_n} \quad (2)$$

Після цього, застосувавши залежність $R_{нт} = f(x)$, з урахуванням нагрівання зразка рідини, знаходять узагальнений магнітний параметр x_t (див. табл.1).

Сумарну індуктивність зразка рідини, знаходять за формулою

$$L_{\Sigma} = \frac{U_{нт}}{I \cdot 2\pi f_t} \sin \varphi_t \quad (3)$$

Далі, визначають зовнішню індуктивність зразка слабоферомагнітної рідини за формулою

$$L_e = \frac{\mu_0 l}{2\pi} \left(\ln \frac{2l}{a} - 1 + \frac{4a}{\pi l} - \frac{a^2}{l^2} \right) \quad (4)$$

Внутрішню індуктивність L_{it} , зразка слабоферомагнітної рідини, знаходять з виразу

$$L_{it} = L_{\Sigma t} - L_e \quad (5)$$

Далі за залежністю $L_{інхт} = f(R_{нт})$, для зразка слабоферомагнітної рідини (див. табл.1), знаходять нормовану внутрішню індуктивність $L_{інхт}$, яку обумовлено проходженням магнітного потоку, через квадратну одиничну площину, зі стороною, яка дорівнює глибині проникнення δ магнітного поля, у зразок слабоферомагнітної рідини, який піддається нагріванню у процесі контролю

Питому електричну провідність зразку σ_t , знаходять за формулою

$$\sigma = x^2 L_0 L_{ін} / (2\pi a^2 \mu_0 f (L_{\Sigma t}) - (L_e)) \quad (6)$$

Температуру зразка слабоферомагнітної рідини t , знаходять з виразу

$$t = \frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \left[\left(\frac{\sigma_1 x_t^2 \cdot L_{інт} L_0}{a^2 \cdot \mu_0 \omega (L_{\Sigma t} - L_e)} - 1 \right) \right] + t_1 \quad (7)$$

Відносну магнітну проникність $\mu_{нт}$ зразка слабоферомагнітної рідини знаходять за залежністю $\mu_{нт} = f(x_t)$, (див. табл.1). В табл.1, наведено універсальні функції перетворення $R_{нт} = f(x)$, $L_{інхт} = f(R_{нт})$ і $\mu_{нт} = f(x_t)$

Таблиця 1

Універсальні функції перетворення теплового ТКЕП зі зразком слабоферомагнітної рідини $R_{нт} = f(x)$, $L_{інхт} = f(R_{нт})$ і $\mu_{нт} = f(x_t)$

x	$R_{нт}$	$L_{інхт}$	$\mu_{нт}$
1,35	0,9910	1,8354	2,11
1,37	0,9904	1,8879	2,18
1,39	0,9902	1,9409	2,24
1,41	0,9896	1,9971	2,30
1,46	0,9879	2,1079	2,39
1,49	0,9875	2,1638	2,54
1,56	0,9836	2,3681	2,74
1,64	0,9819	2,6897	2,98

Продовження таблиці 1

1,71	0,9780	2,8493	3,28
1,82	0,9739	3,1913	3,72
1,93	0,9689	3,6530	4,18
2,04	0,9597	3,9522	4,75
2,16	0,9503	4,4312	5,00

Таким чином, досліджуваний метод вимірювального контролю, який засновано на універсальних функціях перетворення $R_{нт} = f(x)$, $L_{инт} = f(R_{нт})$ і $\mu_{т} = f(x_t)$ дозволяє визначати параметри μ , σ і t зразків слабоферомагнітних рідин, за допомогою як сумісних так і роздільних засобів.

Висновки. Результати, які наведено у даній статті, дозволяють визначити коло завдань для вирішення важливої наукової і практичної проблеми, сутність якої полягає у створенні контактних електромагнітних методів вимірювального контролю магнітних, електричних та температурних параметрів слабоферомагнітних рідин, за допомогою ТКЕП, який використовує поперечне магнітне поле та являє собою одночасно електромагнітний контактний перетворювач та зразок слабоферомагнітної рідини. В рамках дослідження цієї проблеми запропоновано трипараметровий електромагнітний метод сумісного вимірювального контролю параметрів μ , σ і t слабоферомагнітних рідин. На основі запропонованих універсальних функцій перетворення теплового ТКЕП: $R_{нт} = f(x)$, $L_{инт} = f(R_{нт})$ і $\mu_{т} = f(x_t)$, отримано основні співвідношення, які описують алгоритм реалізації трипараметрового методу вимірювального контролю відносної магнітної проникності μ , питомої електричної провідності σ та температури t . Знайдено числові значення функцій перетворення теплового ТКЕП зі зразком слабоферомагнітної рідини.

Перспективи подальших досліджень полягають у встановленні раціональних критеріїв якості виготовлення магнітних рідин широкого асортименту, на основі контактних і безконтактних теплових перетворювачів, при розрахунках і проектуванні автоматизованих пристроїв контролю та керування процесами виготовлення слабоферомагнітних та феромагнітних рідин.

Література

1. Справочник химика/ [Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е. и др.]. – Л.: Изд-во "Химия". – 1964. – 1067 с.
2. Баштовой В. Г. Введение в термомеханику магнитных жидкостей/ Баштовой В.Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. – Москва. – Наука и техника. – 1985. – 188 с.
3. Фертман В. Е. Магнитные жидкости/ Фертман В. Е. – Естественная конвекция и теплообмен. – Минск. – Наука и техника. – 1978. – 208 с.
4. Гогосов В. В., Налетова В. А., Шапошникова Г. А. Гидродинамика намагничивающихся жидкостей // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. механика жидкости и газа. – М.: ВИНТИ. – 1981. – Т 16. – С.

References

1. Spravochnik khimika/ [Nikol'skiy B. P., Grigorov O. N., Pozin M. E. i dr.]. – L.: Izd-vo "Khimiya". – 1067 p. 1964.
2. Bashtovoy V. G., Vvedenie v termomekhaniku magnitnykh zhidkostey/ Bashtovoy V. G., Berkovskiy B. M., Vislovich A. N. Moskva. Nauka i tekhnika. – 1985. – 188 p.
3. Fertman V. E. Magnitnye zhidkosti/ Fertman V. E. – Estestvennaya konvektsiya i teploobmen. – Minsk. – Nauka i tekhnika. – 1978. – 208 p.
4. Gogosov V. V., Naletova V. A., Shaposhnikova G. A. Gidrodinamika namagnichivayushchikhsya zhidkostey // Itogi nauki i tekhniki VINITI. Ser. mekhanika zhidkosti i gaza. – M.: VINITI. 1981

76–208.

5. Себко В. П., Львов С. Г., Бабак В. П. Контактный двухпараметровый контроль цилиндрических изделий // Труды Международной научно-практической конференции "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков: ХГПУ. – 1997. – Ч. 3. – С. 5–7.

6. Себко В. П., Пушай И. А. Определение электромагнитных параметров цилиндрического изделия контактным вихретоковым методом // Вестник Национального технического университета "Харьковский политехнический институт". – Харьков: НТУ "ХПИ". – 2003. – Вып. 10. – С. 255–257.

7. Себко В. В. Определение параметров ферромагнитной жидкости с помощью контактного рабочего преобразователя КРП // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2006. – Вип. 44. – С. 15–24.

8. Себко В. В., Здоренко В. Г. Метод неруйнівного контролю зразка водного розчину адипінової кислоти // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – Київ: КНУТД, 2016. – №1 (94). – С. 121–127.

9. Себко В. В., Верба А. Ю. Бесконтактный комплексный многопараметровый вихретоковый контроль образцов слабоферромагнитных и ферромагнитных жидких сред // Електротехніка і електромеханіка. – Харків: НТУ "ХПІ", 2011. – №1. – С. 53–57

10. Себко В. В., Новожилова Т. Б., Мисик В. С., Кучеренко Д. А., Нзиока А. М. Определение четырех параметров пробы контролируемой магнитной жидкости с помощью теплового трансформаторного вихретокового преобразователя (ТВП) // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2011. – Вип. 48. – С. 140–150.

11. Федотов А. В. Расчет и проектирование индуктивных измерительных устройств/ Федотов А.В. – М.: Машиностроение, 1979. – 176 с.

Tom 16. P. 76–208.

5. Sebko V. P., L'vov S. G., Babak V. P. Kontaktnyy dvukhparametrovyy kontrol' tsilindricheskikh izdeliy // Trudy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii Informatsionnye tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, obrazovanie, zdorov'ye. – Khar'kov: KhGPU. 1997. Tom. 3. P. 5–7.

6. Sebko V. P., Pushay I. A. Opredelenie elektromagnitnykh parametrov tsilindricheskogo izdeliya kontaktnym vikhretokovym metodom // Vestnik Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta Khar'kovskiy politekhnicheskii institut. – Khar'kov: NTU KhPI. 2003. Tom. 10. P. 255–257.

7. Sebko V. V. Opredelenie parametrov ferromagnitnoy zhidkosti s pomoshch'yu kontaktnogo rabocheho preobrazovatelya KRP. Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Kharkivskiy politekhnichnyi instytut. – Kharkiv: NTU KhPI. 2006. Tom. 44. p. 15–24.

8. Sebko V. V., Zdorenko V. H. Metod neruivnogo kontroliu zrazka vodnoho rozchynu adypinovoї kysloty // Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. – Kyiv: KNUITD, 2016. – №1 (94).p. 121–12.

9. Sebko V. V., Verba A. Yu. Beskontaktnyy kompleksnyy mnogoparametrovyy vikhretokovyy kontrol' obraztsov slaboferromagnitnykh i ferromagnitnykh zhidkikh sred. Elektrotekhnika i elektromekhanika. – Kharkiv: NTU KhPI, 2011. №1. p. 53–57.

10. Sebko V. V., Novozhilova T. B., Misik V. S., Kucherenko D. A., Nzioka A. M. Opredelenie chetyrekh parametrov proby kontroliruemoy magnitnoy zhidkosti s pomoshch'yu teplovogo transformatornogo vikhretokovogo preobrazovatelya (TVP) // Visnyk Natsional'nogo tekhnichnoho universytetu Kharkivskiy politekhnichnyi institut. Kharkiv: NTU KhPI, 2011. Vyp. 48. p. 140–150.

11. Fedotov A. V. Raschet i proektirovanie induktivnykh izmeritel'nykh ustroystv Fedotov A. V. – M.: Mashinostroenie, 1979. – 176 p.

SEBKO V.
vadim.sebko@gmail.com
National Technical University "Kharkiv Polytechnic
Institute"

ZDORENKO V.
alzd123@meta.ua
ORCID: 0000-0001-6508-4290
Kiev National University of Technologies & Design

BABENKO V.M.
National Technical University «Kharkiv Polytechnic
Institute»

ТРЕХПАРАМЕТРОВЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ ОБРАЗЦА
СЛАБОФЕРРОМАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ
СЕБКО В. В.*, БАБЕНКО В. М.*, ЗДОРЕНКО В. Г.**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

**Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Целью статьи является исследование универсальных функций преобразования теплового контактного электромагнитного преобразователя (ТКЭП) с образцами слабоферромагнитных жидкостей в поперечном магнитном поле.

Методика. Использована методика исследования трехпараметрового электромагнитного метода измерительного контроля образцов параметров слабоферромагнитных жидкостей при применении теплового ТКЭП.

Результаты. На основе предложенных универсальных функций преобразования теплового ТКЭП, получено основные соотношения, описывающие трехпараметровый метод измерительного контроля относительной магнитной проницаемости μ_r , удельной электрической проводимости σ и температуры t контролируемого образца.

Научная новизна. Развита теоретическая постановка работы теплового ТКЭП с образцом слабоферромагнитной жидкости, которая подвергается нагреву в процессе контроля, для имитации промышленных условий эксплуатации жидкостей, хранения и транспортировки, во время измерительного контроля относительной магнитной проницаемости μ_r , удельной электрической проводимости σ и температуры t образца контролируемой слабоферромагнитной жидкости.

Практическая значимость. Разработан алгоритм реализации измерительного контроля относительной магнитной проницаемости μ_r , удельной электрической проводимости σ и температуры t образца слабоферромагнитной контролируемой жидкости на основе измерений и анализа сигналов теплового трехпараметрового ТКЭП.

Ключевые слова: слабоферромагнитная жидкость, образец, нагрев, коррелированные параметры, температура, удельное электрическое сопротивление, магнитная проницаемость, трехпараметровый метод измерительного контроля, разностный сигнал, тепловой контактный электромагнитный преобразователь.

THREE-PARAMETER MEASUREMENT CONTROL OF A LOW-FERROMAGNETIC LIQUID
PATTERN

SEBKO V. V.*, BABENKO V. M.*, ZDORENKO V. G.**

* National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

** Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. The aim of the article is to study the universal functions of conversion of thermal contact electromagnetic Converter (TCEC) with samples of weakly ferromagnetic liquids in a transverse magnetic field.

Methodology. The technique used for the study three-parameter electromagnetic method of measuring control samples parameters low-ferromagnetic liquids when applying the thermal TCEP.

Findings. Based on the proposed generic functions convert the thermal TCEP received basic relationships describing three-parameter method measuring the control of the relative magnetic permeability μ_r , the specific electrical conductivity σ , and the temperature t of the controlled sample.

Originality. The theoretical position of the thermal TCEP with a sample of a weakly ferromagnetic liquid, which is heated in the process of control, to simulate the industrial conditions of operation of liquids, storage and transportation, during the measurement control of the relative magnetic permeability is developed μ_r , the specific electrical conductivity σ , and the temperature t of the sample of the weakly ferromagnetic fluid, which is controlled.

Practical value. An algorithm for realizing the measurement of the relative magnetic permeability μ_r , the specific electrical conductivity σ and the temperature t of the sample of the weakly ferromagnetic fluid controlled on the basis of measurements and analysis of signals of the thermal three-parameter TCEC is developed.

Key words: low-ferromagnetic fluid, sample, heating, correlation parameters, temperature, specific electrical resistance, magnetic permeability, three-parameter method of measuring control, differential signal, thermal contact electromagnetic converter.

УДК 004.77:519.2

ДЄЄВ К. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

МОДЕЛЬ АБСТРАКТНОГО МЕРЕЖЕВОГО ПАКЕТНОГО ФІЛЬТРА З МОЖЛИВІСТЮ КЛАСИФІКАЦІЇ ОДНОРАНГОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Мета. Розробити математичну модель абстрактного мережевого пакетного фільтра з можливістю класифікації однорангової взаємодії.

Методика. Використано математичне моделювання, імітаційне моделювання для методу групового врахування аргументів та методи математичної статистики. В роботі перевіряється ефективність запропонованих моделей та методів шляхом підрахунку метрик роботи класифікатора однорангової взаємодії. Поєднання різних підходів при синтезі правил мережевого фільтра дозволяє абстрагуватись від протоколів транспортного рівня, опис правил проводиться у вигляді бінарного дерева по якому проводиться пошук за приналежністю мережевого пакету до класу однорангової взаємодії.

Результати. В роботі запропоновано математичну модель абстрактного мережевого пакетного фільтра, що дозволяє проводити гнучку тарифну політику в мережах загального призначення. Під тарифною політикою мається на увазі можливість створення обмежень для ряду користувачів які створюють найбільші об'єми інформаційних потоків тим самим впливаючи на інших учасників мережевого сегменту. Встановлення ефективної процедури боротьби з таким явищем дозволить підвищити якість наданих послуг та мінімізує можливість перевищення рівня дозволеної смуги пропускання. Використання абстрактного мережевого фільтра може бути поєднано з системою моніторингу процесу роботи мультисервісної мережі, тим самим забезпечуючи системний підхід у виявленні проблем та порушень політики доступу.

Наукова новизна. Запропонована модель за рахунок комбінаційного поєднання методів дозволяє виявляти однорангову взаємодію з підвищеною точністю. Особливого значення набуває процес створення правил класифікації, можливе використання зовнішніх інструментів, що надають сигнатури взаємодії прикладних додатків.

Практична значимість. Результати теоретичних досліджень були реалізовані у вигляді окремого програмного модуля системи класифікації для автоматичного визначення параметрів взаємодії додатків в одноранговій мережі. Процес навчання класифікаційної мережі проводиться в автоматичному режимі чим досягається повна автономність системи.

Ключові слова: однорангова мережа, управління мережами, мережеві пакети.

Вступ. Використання апарату методу групового врахування аргументів [1] (МГУА) дозволило розробити математичну модель абстрактного мережевого пакетного фільтра з можливістю класифікації однорангової взаємодії [2]. За схемою реалізації алгоритми МГУА схожі на процес навчання систем розпізнавання зображень, що загалом використовують формалізовані залежності між параметрами системи за допомогою перцептронів чи нейромереж. Зазвичай для простих моделей можна отримати точний аналітичний розв'язок, але для складних систем, якими є мережеві класифікатори, отримати аналітичне рішення інколи взагалі неможливо [3-5]. У цьому випадку використовується імітаційне моделювання [7].

Постановка завдання. Методи математичного моделювання припускають заміну досліджуваної системи або процесів відповідною математичною моделлю зі збереженням основних її характеристик [6]. Для визначення структури і параметрів моделі МГУА [1] використовують динамічні алгоритми уточнення моделі, у випадку коли структура попередньо відома, можуть застосовуватися алгоритми параметричної ідентифікації [6-7].

Алгоритми побудови моделей дозволяють створювати моделі досліджуваних процесів з високою точністю, але ці моделі є нефізичними, їх структура заздалегідь невідома і в процесі побудови моделі може постійно змінюватися. Для нефізичних моделей мережевого трафіку у розглянутому випадку з одноранговою взаємодією та відповідною класифікацією [2], МГУА забезпечує найефективніше використання обчислювальних ресурсів. Індуктивні методи дають унікальну можливість автоматично знаходити взаємозалежності в даних, вибирати оптимальну структуру моделі, підвищувати точність класифікації у застосованих алгоритмах тощо.

Результати досліджень. Запропонована математична модель виконана в формі поліноміальних функцій представлення пакетного заголовка та протокольних повідомлень мережевого рівня [2]. В цьому випадку обробка граничних умов щодо ідентифікації однорангової взаємодії є шляхом вибору та визначення структури моделі з застосуванням непараметричних методів. У непараметричних методах, в завдання яких входить задача ідентифікації [7], визначення вхідних параметрів перестає бути ключовим, але натомість функцій трансформації представляють удосконалену модель. В цьому випадку відомо, що рівняння лінійної стаціонарної моделі (1) можна виразити за допомогою лінійного оператора, врахувавши наявність точок мінімуму на тестовій послідовності навчальної вибірки:

$$y(t) = \int_n^t h(\varepsilon) \cdot x(t-\varepsilon) d(\varepsilon), \quad (1)$$

де $h(\varepsilon)$ - перехідна функція при значеннях заголовків кожного окремого мережевого пакета $x(t)$ та функції ідентифікації $y(t)$ навчальної вибірки $t \in T$, T - інтервал між вибірками.

Таким чином розглянута модель може бути виражена в вигляді диференціального рівняння (2):

$$\sum_{i=0}^n a_i \cdot y^i(t) = \sum_{j=0}^m b_j \cdot y^j(t), m < n \quad (2)$$

або вона може бути представлена у вигляді еквівалентного рівняння з передаточною функцією (3):

$$H(p) = \frac{\sum_{j=0}^n b_j p^j(t)}{\sum_{i=0}^n a_i p^i(t)} \quad (3)$$

Якщо в моделі передбачені протокольні параметри за наперед визначеними зміщеннями [5] в пакетних заголовках та вони задовольняють умові (2) то задача ідентифікації [7] визначається наступними параметрами $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ та $b_1, b_2, b_3, \dots, b_m$. У загальному ж випадку, коли існує інформація про структуру математичної моделі, буде використана ідентифікація з параметрами. На противагу цьому, коли не існує ніякої інформації про модель, буде використана ідентифікація без параметрів. Визначення значимих параметрів невідомої моделі легше і простіше отримати проаналізувавши відповідні показники для відомої моделі з визначеними ваговими коефіцієнтами.

В якості точної моделі ідентифікованого об'єкта $y = F(x)$, як правило, вважається безперервний оператор трансформації, в кожному випадку точність ідентифікованої моделі може бути гарантована лише для мережевих пакетів, які мало відрізняються від попереднього тестового набору. Лінійні ідентифіковані моделі можна записати в загальному вигляді у відповідності до функціональної теорії. Для нелінійних операторів немає ніякого загального вигляду. Проте, кожне нелінійне трансформування є інваріантним і безперервний оператор може бути наближеним з заданою точністю за допомогою функціонального полінома (4):

$$y = h_0 + \sum_{i=1}^N h_i(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i) \prod_{r=1}^i x(t - \varepsilon_r) d\varepsilon_1, \dots, d\varepsilon_i \quad (4)$$

де $h_i(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i)$ задовольняє умові $h_i(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i) = 0$, якщо $\varepsilon_j < 0$.

При $j = 1 \div 3$ ці функції називаються ядрами Вольтера. Завдання ідентифікації однорангової взаємодії [7] полягає у визначенні параметрів цих змінних з наведених тестових вибірок та використовуючи багатовимірне перетворення Лапласа (5) в функціональний поліном Вольтера і може бути записане в наступному вигляді:

$$y = h_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2\pi j} \right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} H_i(p_1, \dots, p_i) \cdot \prod_{r=1}^i X(p_r) e^{\sum_{r=1}^i p_r} dp_1, \dots, dp_i \quad (5)$$

де образи ядер Вольтера $H_i(p_1, \dots, p_i)$ відображають багатовимірні функції передачі і записуються у вигляді параметра (6):

$$H_i(p_1, \dots, p_i) = \frac{\sum_{r_1=0}^m \dots \sum_{r_i=0}^m b_{r_1 \dots r_i} p_1^{r_1} \dots p_i^{r_i}}{\sum_{r_1=0}^n \dots \sum_{r_i=0}^n b_{r_1 \dots r_i} p_1^{r_1} \dots p_i^{r_i}} \quad (6)$$

Завданням класифікації мережевих пакетів за типом є ідентифікація цих параметрів і необхідність визначення коефіцієнтів чисельника і знаменника відповідно до експериментальних даних [2]. Слід зазначити, що ця задача вимагає складного розрахунку (з врахуванням багатьох параметрів [4]). У зв'язку з цим доцільним є виконання спрощень щодо нелінійної моделі та граничних умов застосування фільтру мережевого класифікатора [7]. Оптимальний критерій був обраний з наступних функціональних рівнянь записаних у вигляді (7):

$$Q(y, \tilde{y}) = \overline{y(t) - \tilde{y}(t)}^2 \rightarrow \min \quad (7)$$

Особливістю підходу самоорганізації є його успішне функціонування в умовах навантажень, які в кілька разів перевищують показники при стаціонарному режимі роботи класифікатора. Досягнення мінімуму ансамблю критеріїв селекції [8] при формуванні математичної моделі сигналізує про отримання точної моделі. В ансамбль критеріїв селекції включають різні критерії. Поодинокі критерії мають недоліки, які компенсуються їх спільним використанням. Ансамбль критеріїв селекції дозволяє зробити вибір моделі

однозначним. Відбір вихідних параметрів [7] здійснюється за критерієм максимальної точності для попереднього ряду селекції, що був переведений на наступний рівень. Кількість моделей визначається за наступною формулою (8):

$$C_N^2 = \frac{N!}{K! \cdot (N-K)!} \quad (8)$$

Оскільки МГУА [1] є еволюційним методом він реалізує підхід самоорганізації автоматично. Опис досліджуваної системи (9), замінюється власними описами вигляду (10):

$$\begin{aligned} \varphi &= f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i) \\ Y_1 &= f_1(x_1, x_2), y_1 = f_2(x_2, x_3), \dots, y_m = f_1(x_{n-1}, x_n), \text{ де } m = C_n^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$Z_1 = f_1(y_1, y_2), z_1 = f_2(y_2, y_3), \dots, z_p = f_1(x_{m-1}, x_m), \text{ де } p = C_m^2 \quad (10)$$

Способи конструювання опису досліджуваної системи в алгоритмах МГУА відрізняються за типом базисних функцій [11]. Найбільш поширеними є алгоритми, в яких використовуються поліном другого ступеня [9], лінійні поліноми, а також імовірнісні алгоритми [10]. Поліном другого ступеня використовуються в алгоритмах, призначених для побудови моделей складних систем. Алгоритм з лінійним поліномом з чотирма аргументами має вигляд (11):

$$\begin{aligned} Z &= a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_{16}x_{16}, \\ \text{де } x_1 &= x_1, x_2 = x_2, \dots, x_5 = x_1x_2, x_6 = x_1x_3, \dots, x_{16} = x_1x_2x_3x_4 \end{aligned} \quad (11)$$

Можлива заміна вихідного полінома (11) рядами часткових лінійних поліномів (12):

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_0^1 + b_1^1x_1 + b_2^1x_2 \\ Y_2 &= b_0^2 + b_1^2x_3 + b_4^2x_4 \\ Y_8 &= b_0^8 + b_1^8x_{15} + b_2^8x_{16} \end{aligned} \quad (12)$$

Вхідна вибірка даних являє собою набір агрегованих пакетних заголовків мережевої взаємодії [8], яка містить N значень (записів) спостережень множини з P параметрів. Вихідна змінна визначається наперед та залежить від сервісного профілю мережевого трафіку досліджуваної мережі. На наступному рівні перебираються всі моделі відповідно до схеми, зображеної на рис. 1.

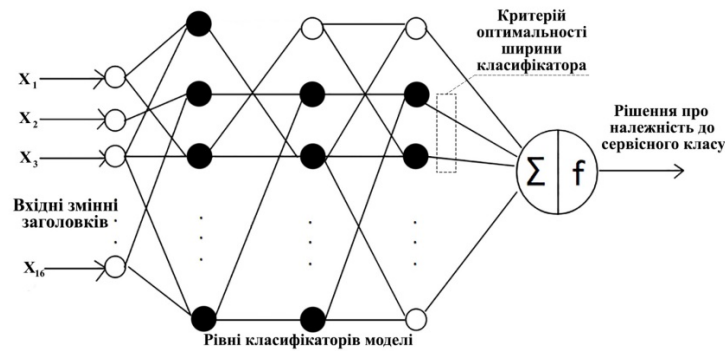


Рис. 1. Схема перебору нелінійних змінних у вхідній вибірці заголовків

У стандартний ансамбль критеріїв селекції зазвичай включають наступні критерії:

- Критерій мінімуму зміщення (13) або критерій несуперечності [3]. Цей критерій дозволяє обрати модель, яка співпадає за своїми характеристиками з моделлю, що була отримана за даними попереднього вимірювального інтервалу.

$$n_{зм.}^2 = \frac{1}{n} \sum_{t \in N} (y_t^A - y_t^B)^2 \rightarrow \min \quad (13)$$

- Критерій регулярності (14) обчислює середньоквадратичне відхилення моделі на перевірочній вибірці [3]:

$$\Delta^2(B) = \frac{\sum_{t \in N} (y_t^P - y_t)^2}{\sum_{t \in N} y_t^2} \rightarrow \min \quad (14)$$

Критерій регулярності використовується при побудові моделей, які використовуються для короткострокового прогнозу. Вплив втрачених змінних можна в наступних розрахунках врахувати через інші змінні. Особливої уваги заслуговує комбінаторний алгоритм МГУА [3], який використано для побудови системи класифікації мережевого трафіку [2] та виділення взаємодії однорангових додатків [6] в окремий сервісний клас [8].

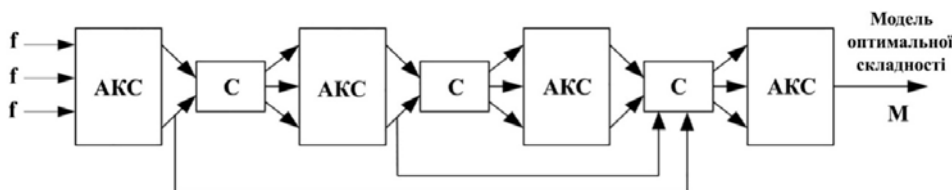


Рис. 2. Визначення оптимальної моделі класифікації мережевих пакетів за МГУА

На рис. 2 зображено схему уточнення моделі магістрального каналу зв'язку на основі заголовків IP за допомогою використання альтернативних засобів аналізу мережевої взаємодії, f - базисні функції, АКС - ансамбль критеріїв селекції, С - механізм комбінування моделей. Результатом такого моделювання є модель оптимальної складності M , яка для трафіку комп'ютерної мережі загального призначення та однорангової взаємодії може ідентифікувати такий обмін і віднести його до відповідного сервісного класу [8].

Висновки. Ключовою відмінністю алгоритмів МГУА порівняно з аналогічними підходами для побудови ефективної системи мережевої класифікації є можливість знаходження оптимальної кількості рівнів ідентифікації в моделі у відповідності до наявних апаратних ресурсів. Отже, перевагою таких алгоритмів є можливість побудови моделей з

урахуванням суб'єктивних особливостей конкретної системи і умов її функціонування, автоматичний вибір структури моделі і її висока ступінь точності. Недоліками таких моделей є відсутність явно вираженого фізичного сенсу, наявність особливостей у проведенні аналізу та труднощі у використанні таких моделей для проведення мережевої класифікації через необхідність застосування аналізу стійкості в режимі реального часу. Таким чином в роботі було обрано в якості еволюційного алгоритму використовувати нейронні мережі з автоматичним навчанням та ряд алгоритмів з самоорганізацією структури зв'язків. У запропонованій моделі будь-які ознаки мережевої взаємодії, що можуть мати вплив на вихідний результат класифікації, використовуються як вхідні аргументи. Інтерпретаційні взаємозв'язки у протокольних заголовках визначаються ще до аналізу даних, формулюючи тим самим набір вхідних змінних. Реалізований алгоритм має багаторядну структуру, завдяки чому можливе використання паралельних обчислень в їх програмній реалізації. На наступний рівень класифікаційного відбору передається не один, а декілька найкращих результатів класифікації мережевої взаємодії, що може використовуватися для підвищення точності моделі чи механізму їх імітаційного моделювання. Отримання моделі абстрактного мережевого пакетного фільтра з можливістю класифікації однорангової взаємодії типу точка-точка складається з кількох етапів, кожен із яких починається означенням ряду селекції, а закінчується формуванням групи найточніших моделей, що й дозволяє отримати точність класифікації з низьким рівнем помилкових спрацьовувань.

Література

1. Ivakhnenko A. G. Polynomial theory of complex systems // IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics. NY, 1971, Dover. Issue 1(4). P. 364 – 378.
2. Бойко Ю. В., Деев К. С. Методи покращення ефективності для систем високошвидкісної класифікації пакетів // Вісник Харківського національного університету. Серія: математичне моделювання, інформаційні технології, автоматизовані системи управління. Харків, 2014. Вип. 1131. С. 5–12.
3. Ivakhnenko A.G., Ivakhnenko G.A. Normative forecasting and optimal control for multidimensional objects using a self-organization of a system of non-physical model // Journal of Automation and Information Sciences c/c of Avtomatika, 1997. Vol. 29. No. 4-5. P. 162-168.
4. Gonzalez N., Rodriguez-Hernandez P. S., Martinez-Alvarez R. P., Gomez A., Villasuso-Barreiro J. Support vector machine detection of peer-to-peer traffic // IEEE International Conf. on Computational Intelligence for Measurement Systems and Applications (CIMSA 2011). Monterey, CA, USA, Sept., 2011. Vol. 10. P. 13–18.
5. Haffner P., Sen S., Spatscheck O., Wang D. Automated construction of application signatures // ACM SIGCOMM Workshop on Mining Network Data

References

1. Ivakhnenko A. G. Polynomial theory of complex systems // IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics. NY, 1971, Dover. Issue 1(4). P. 364 – 378.
2. Boyko Yu. V., Deev K. S. Methods of improvement effectiveness for high-speed packet classifying // Herald of the Kharkov National University. Series: mathematical modeling, information technology, automated control systems. Kharkiv, 2014. Issue 1131. P. 5–12.
3. Ivakhnenko A. G., Ivakhnenko G. A. Normative forecasting and optimal control for multidimensional objects using a self-organization of a system of non-physical model // Journal of Automation and Information Sciences c/c of Avtomatika, 1997. Vol. 29. No. 4-5. P. 162-168.
4. Gonzalez N., Rodriguez-Hernandez P. S., Martinez-Alvarez R. P., Gomez A., Villasuso-Barreiro J. Support vector machine detection of peer-to-peer traffic // IEEE International Conf. on Computational Intelligence for Measurement Systems and Applications (CIMSA 2011). Monterey, CA, USA, Sept., 2011. Vol. 10. P. 13–18.
5. Haffner P., Sen S., Spatscheck O., Wang D. Automated construction of application signatures // ACM SIGCOMM Workshop on Mining Network Data (MineNet '13). Nara, Japan, Feb., 2013. Vol.

- (MineNet '13). Nara, Japan, Feb., 2013. Vol. 20. P. 10–18.
6. Деєв К. С. Вивчення характеру взаємодії типу точка-точка для класифікації мережевого трафіку // Автоматизовані системи управління та прилади автоматики. Харків, 2015. Вип. 163. С. 94–101.
7. Деєв К. С., Бойко Ю. В. Аналіз методів та засобів реалізації пакетної фільтрації для глибокого аналізу мережевих пакетів // Вісник Вінницького політехнічного інституту. Розділ: інформаційні технології та комп'ютерна техніка. Вінниця, 2014. Вип. 6. С. 84–90.
8. Деєв К. С., Бойко Ю. В. Визначення мережевої взаємодії типу точка-точка за допомогою регулярних виразів // Праці Одеського політехнічного університету. Одеса, 2015. Вип. 2 (46). С. 119–123.
9. Sen S., Patsche O. D., Wang Y. Accurate, scalable in-network identification of P2P traffic using application signatures // IEEE Network Operations and Management Symposium (NOMS 2008). Taormina, Sicily, Italy, Oct., 2007. Vol. 22. P. 219–232.
10. Lakhina A., Crovella M., Diot C. Mining anomalies using traffic feature distributions // ACM SIGCOMM Internet Measurement Conf. (IMC 2013). La Jolla, CA, USA, Jul., 2013. Vol. 29. P. 133–144.
11. Schmidt S., Soysal G. M. An intrusion detection based approach for the scalable detection of P2P traffic in the national academic backbone network // Passive and Active Measurement Conf. (PAM 2005). New Orleans, LA, USA, Dec., 2006. Vol. 12. P. 78–89.
20. P. 10–18.
6. Deev K. S. Exploring the nature of the interaction of point-to-point to classify network traffic // Automated control systems and automation devices. Kharkiv, 2015. Issue 163. P. 94–101.
7. Deev K. S., Boyko Yu. V. Analysis of methods and means of realization of packet filtering for deep analyzing of network packets // Bulletin of the Vinnytsya Polytechnic Institute. Vinnytsya, 2014. Issue 6. P. 84–90.
8. Deev K. S., Boyko Yu. V. Determine point-to-point networking interactions using regular expressions // Proceedings of Odessa Polytechnic University. Odessa, 2015. Issue 2(46). P. 119–123.
9. Sen S., Patsche O. D., Wang Y. Accurate, scalable in-network identification of P2P traffic using application signatures // IEEE Network Operations and Management Symposium (NOMS 2008). Taormina, Sicily, Italy, Oct., 2007. Vol. 22. P. 219–232.
10. Lakhina A., Crovella M., Diot C. Mining anomalies using traffic feature distributions // ACM SIGCOMM Internet Measurement Conf. (IMC 2013). La Jolla, CA, USA, Jul., 2013. Vol. 29. P. 133–144.
11. Schmidt S., Soysal G. M. An intrusion detection based approach for the scalable detection of P2P traffic in the national academic backbone network // Passive and Active Measurement Conf. (PAM 2005). New Orleans, LA, USA, Dec., 2006. Vol. 12. P. 78–89.

KONSTANTIN DEEV

kostic2006@ukr.net;

Taras Shevchenko National University of Kyiv

МОДЕЛЬ АБСТРАКТНОГО СЕТЕВОГО ПАКЕТНОГО ФИЛЬТРА С ВОЗМОЖНОСТЬЮ КЛАССИФИКАЦИИ ОДНОРАНГОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕЄВ К. С.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Цель. Разработать математическую модель абстрактного сетевого пакетного фильтра с возможностью классификации однорангового взаимодействия.

Методика. В работе использовано методы математического моделирования, имитационное моделирование для метода группового учета аргументов и методы математической статистики. Проверка эффективности предложенных моделей и методов производится путем подсчета разнообразных метрик работы классификатора однорангового взаимодействия. Сочетание различных подходов при синтезе правил сетевого фильтра позволяет абстрагироваться от протоколов транспортного уровня, описание правил проводится в виде бинарного дерева по которому производится поиск с учетом свойств однорангового взаимодействия.

Результаты. В работе предложена математическая модель абстрактного сетевого пакетного фильтра, что позволяет использовать гибкую тарифную политику в сетях общего назначения. Под тарифной политикой имеется ввиду возможность создания ограничений для ряда

пользователей, которые создают наибольшие объемы информационных потоков, тем самым влияя на других участников сетевого сегмента. Установление эффективной процедуры борьбы с таким явлением позволит повысить качество предоставляемых услуг и минимизирует возможность превышения уровня разрешенной полосы пропускания. Использование абстрактного сетевого фильтра может быть объединено с системой мониторинга процесса работы мультисервисной сети, тем самым обеспечивая системный подход в выявлении проблем и нарушений политики доступа.

Научная новизна. Предложенная модель за счет комбинационного сочетания предложенных методов позволяет идентифицировать одноранговое взаимодействие с повышенной точностью. Особое значение приобретает процесс создания правил фильтра классификации, возможно использование внешних инструментов, предоставляющих сигнатуры взаимодействия прикладных приложений.

Практическая значимость. Результаты теоретических исследований были реализованы в виде отдельного программного модуля системы классификации пакетов для автоматического определения параметров взаимодействия прикладных приложений в одноранговой сети. Процесс обучения классификационной сети производится в автоматическом режиме чем достигается полная автономность системы.

Ключевые слова: одноранговая сеть, управление сетями, сетевые пакеты.

MODELING ABSTRACT NETWORKING FILTER WITH THE ABILITY TO CLASSIFY PEER-TO-PEER INTERACTIONS

DEEV K.

Taras Shevchenko National University of Kyiv

Purpose. Develop a mathematical model of an abstract network packet filter with the ability to classify Peer-to-Peer interactions.

Methodology. Used methods of mathematical modeling, simulation modeling for the method of group method of data handling and methods of mathematical statistics. Verification of effectiveness of the proposed models and methods is performed by comparing various metrics of the classifier of peer-to-peer interaction. The combination of different approaches in the synthesis of network filter rules allows us to abstract from the transport layer protocols, the rules are described as a binary tree that is searched for peer-to-peer interaction properties.

Findings. The paper proposes a mathematical model of an abstract network packet filter, which allows the use of a flexible accounting policy in networks of general purpose. Under the accounting term we meant the possibility of creating restrictions for a number of users who create the largest volumes of information flows, thereby affecting other participants in the network segment. The establishment of an effective procedure to combat this phenomenon will improve the quality of the services provided and minimizes the possibility of exceeding the level of allowed bandwidth. The use of an abstract network filter can be combined with a system for monitoring proper work of a multiservice network, thereby providing a systematic approach in identifying problems and violations of access policies.

Scientific originality. The proposed model by combination of the reviewed methods allow us to identify peer-to-peer interaction with increased accuracy. Particular importance is vital as the process of creating classification filter rules, permits to use external tools that provide interaction signatures of applications.

Practical value. The results of theoretical studies were implemented as a separate software module of the packet classification system for automatically determining the parameters of interaction between applications in a peer-to-peer network. The learning process of the classification network is carried out automatically, which results in complete autonomy of the system.

Keywords: Peer-to-Peer networking, network management, network packets.

УДК 621.82:539.43

БЕРЕЗІН Л. М., РУБАНКА М. М.

Київський національний університет технологій та дизайну

РОЗРАХУНКИ ДЕТАЛЕЙ НА НАДІЙНІСТЬ ТА ДОВГОВІЧНІСТЬ ЗА КРИТЕРІЄМ ВТОМЛЕНІСНОЇ МІЦНОСТІ

Мета. Розробка основних положень визначення еквівалентного напруження за спектром навантажень циліндричних гвинтових пружин запобіжних муфт роторних ножових дробарок з подальшим використанням в розрахунках на надійність та довговічність за критерієм втомленісної міцності.

Методика. Використовуються сучасні методи визначення статистичних характеристик опору втомленості деталей, комп'ютерні методи обробки спектрів навантажень, елементи математичної статистики та теорії ймовірностей.

Результати. Представлені напрацювання для проробки конструкцій запобіжних пружних муфт на надійність та довговічність за критерієм втомленісної міцності при обмежених вихідних даних щодо навантажень та механічних характеристик міцності пружин.

Наукова новизна. Полягає в подальшому розвитку теорії і методології математичного забезпечення проектування деталей машин із заданими характеристиками надійності та довговічності за втомленісною міцністю на основі режимів навантаження.

Практична значимість. Представлена інформація дозволяє підвищувати якість та ефективність проектних рішень по забезпеченню заданої жорсткості пружної запобіжної муфти з підтримкою вимог за надійністю та довговічністю. Рекомендовано нормативний та довідковий супровід стосовно об'єкту досліджень.

Ключові слова: проектування, розрахунок, циліндрична гвинтова пружина, втомленість, надійність, довговічність.

Вступ. Досвід експлуатації роторних ножових дробарок (РНД) засвідчує, що при переробці відходів, які значно відрізняються за розмірами та фізико-механічними властивостями матеріалу, нерідко виникають аварійні режими роботи. Для зменшення пікових та динамічних навантажень в приводі РНД на валу електродвигуна рекомендується встановлювати пружну запобіжну муфту [1], яка містить дві напівмуфти з пальцями, що попарно з'єднані між собою циліндричними гвинтовими пружинами (ЦГП). В [1] також представлено інженерний розрахунок щодо вибору раціональних параметрів нової конструкції пружної запобіжної муфти привода РНД та встановлено, що працездатність муфти передусім залежить від втомленісної міцності ЦГП. В [2] запропоновано положення проробки конструкції на міцність ЦГП за коефіцієнтом запасу втомленісної міцності в традиційній (детермінованій) постановці, які розроблені для деталей загального машинобудування в достатній мірі.

Постановка завдання. Оскільки для ЦГП запобіжних муфт характерним є випадковість навантажень і механічних характеристик міцності, безперечно для забезпечення малих, але достатніх запасів міцності, необхідно виконувати оцінку втомленості за критерієм міцності в ймовірнісній постановці. Розроблені останнім часом ймовірнісні розрахунки міцності дозволяють враховувати випадковість навантаження та різних факторів міцності і перейти від оцінки міцності за коефіцієнтами запасу до оцінок ймовірності безвідмовної роботи та прогнозуванню ресурсу деталей.

Однією із складових обчислення надійності є відомості про статистичні параметри опору втомленості ЦГП, які представлено в [3]. Проте, бракує інформації про спектр

навантажень ЦГП та методики його статистичної обробки для обчислення навантаженості пружин.

Метою статті є розробка основних положень визначення спектру навантажень та відповідного еквівалентного навантаження циліндричних гвинтових пружин запобіжної муфти на основі типових графіків завантаження та дійсних режимів експлуатації роторних ножових дробарок з подальшим використання в розрахунках на втомленісну міцність в ймовірнісній постановці.

Результати дослідження. Специфіка роботи та різнобічні режими експлуатації РНД унеможливають визначення спектру всіх можливих навантажень муфти, які передусім залежать від пружних властивостей матеріалу відходів та діапазону варіювання їх геометричних розмірів. Оскільки найбільша частка загального об'єму відходів припадає на взуттєве виробництво, в якості відходів при експериментальних дослідженнях використовували гуму ОСТ 17-44-82, поліетилен ТУ 6-05-1853- 78 і ПВХ пластикат ТУ 6-05-2074-84. Відходи попередньо подрібнювали дисковими ножицями до прийнятих розмірів для подальшої переробки. Обчислення відповідної жорсткості пружного зв'язку муфти приводу РНД при зміні об'єкту переробки базувалося на результатах попередніх випробувань наведених полімерних матеріалів за деформацією зрізу та полягало в виборі відповідного комплексу ЦГП та їх геометричних і пружних параметрів.

У відповідності до результатів попереднього розрахунку [3] розглядаємо комплект трьох ЦГП класу I (безвідмовний наробіток не менше 10^7 циклів навантаження), розряду 1, за видом – одножильна, розтягу та стиску, позиції 366 з наступними параметри: діаметр дроту (прутка) $d=2$ мм; зовнішній діаметр пружини $D=14$ мм; матеріал прутка – легована, пружина сталь 50ХФА, яка відповідає вимогам високої втомленісної міцності.

В [3] встановлені статистичні параметри опору втомленості ЦГП заданих параметрів, а саме: математичне сподівання $\bar{\tau}_{-1D} = 425$ МПа та коефіцієнт варіації $\nu_{\tau-1D} = 0,106$.

Навантаженість ЦГП опосередковано визначали за величиною моменту опору M_{on} на ведучому валу напівмуфти методом осцилографування [4]. Отримані експериментальні данні були записані за допомогою програмного забезпечення "Disco Application" та збережені у вигляді текстових документів у форматі (.txt) в табличній формі програмного забезпечення «Microsoft Office Excel 2007» та надалі зберігалися у форматі (.xlsx) для подальшої обробки. Осцилограми навантаження ЦГП перевіряли на однотипність процесу навантаження та відсутність тенденції до неперервного зростання або зменшення їх величин, що підтверджує справедливості гіпотез про стаціонарність та ергодичність процесу навантаження.

Перехід від фіксованих значень моменту опору M_{on} до навантажень F в одній пружині з комплексу z пружин муфти виконували за формулою [5]:

$$F = \frac{M_{on} \cos \alpha}{R \cdot z}, \quad (1)$$

де R - радіус розміщення пружин ($R=61$ мм);

α - кут між коловою силою муфти та силою в пружині ($\alpha = 35^\circ$ при $z = 3$).

Слід зазначити, що внаслідок попередньої деформації розтягу ЦГП, муфта працює як жорстка при навантаженнях моментами до $M_{onmin} = 1,83$ Н·м, значення яких при статистичній обробці осцилограм не враховувалися. При перевищенні значення крутного моменту, що

відповідає максимальному куту закручування пружної муфти, відбувається блокування стальних пальців лівої напівмуфти з пальцями правої, тобто муфта так само стає жорсткою та має обмеження навантажень згори.

Представлені реалізації навантаження ЦГП муфти статистично оброблювали шляхом схематизації отриманих кривих експлуатаційних навантажень на ведучому валу напівмуфти за поточними значеннями ординат методом повних циклів [6], тобто замінювали фактичний режим дії окремих навантажень (нестационарний) рівноцінним з сталим навантаженням, яке називають еквівалентним за втомленісним впливом.

Статистичний ряд поточних значень навантажень представляли в виді гістограми їх розподілу, вид якої дозволяє априорі прийняти припущення про нормальний закон розподілу випадкових значень навантажень з наступними параметрами: математичне сподівання еквівалентного навантаження $\bar{F}_{екв} = 75,47$ Н та коефіцієнт варіації навантаження $\nu_F = 0,121$. За інформацією в [7] чисельні значення ν_F стосовно окремих галузей машинобудування знаходяться в межах 0,1...0,15 (більші значення відповідають машинам, які розраховано на невизначеного споживача), що підтверджує правильність розрахунку ν_F .

Еквівалентні дотичні напруження в перерізі ЦГП визначали за формулою:

$$\tau_{екв} = k \frac{8F_{екв} D}{\pi d^3}, \quad (2)$$

де k - коефіцієнт кривизни витків пружини, в якому враховуються додаткові напруження від дії поперечної сили та концентрації напружень (для пружин з прутка круглого перерізу при індексі $C = \frac{D}{d} \geq 4$ маємо:

$$k = \frac{4C-1}{4C+1} + \frac{0,615}{C} = \frac{4 \cdot 7 - 1}{4 \cdot 7 + 1} + \frac{0,615}{7} = 0,931 + 0,088 = 1,02. \quad (3)$$

При підстановці вихідних даних та результату (3) в (2) маємо $\tau_{екв} = 343,2$ МПа. Враховуючи лінійну залежність (2) між еквівалентним навантаженням $F_{екв}$ та відповідним напруженням $\sigma_{екв}$, допускається в розрахунках на опір втомленості коефіцієнт варіації амплітуд напружень ν_a приймати рівним коефіцієнту варіації еквівалентного навантаження ν_F , тобто $\nu_a = 0,121$.

Використовуючи статистичні характеристики навантажень та опору втомленості ЦГП, виконуємо оцінку її надійності за ймовірністю безвідмовної роботи $p(t)$. Попередньо визначаємо квантілі нормального розподілу за формулою [7]:

$$u_p = -\frac{1-n}{\sqrt{n^2 \nu_{-1D}^2 + \nu_a^2}}, \quad (4)$$

де $n = \frac{\tau_{-1D}}{\tau_{екв}} = \frac{425}{343,2} = 1,238$ - коефіцієнт безпеки за середніми значеннями границі

втомленості та амплітуди навантаження ЦГП.

При підстановці раніше отриманих значень маємо $u_p = -1,333$, що дозволяє за табл.1.1 [7] визначити ймовірність безвідмовної роботи ЦГП: $p(u_p = -1,333) = 0,908$.

Враховуючи кількість рівно надійних ЦГП в запобіжній муфті $z=3$ та структурно-логічну схему надійності стосовно комплекту послідовно з'єднаних пружин муфти, ймовірність безвідмовної роботи пружної муфти за критерієм втомленісної міцності складових ЦГП становить:

$$P_{\Sigma} = \prod_{i=1}^3 P_i = P_i^3 = 0,908^3 = 0,75, \quad (5)$$

що є задовільним для механізмів та машин без особливих вимог за надійністю.

За даним розрахунком встановлюється надійність ЦГП без характеристики їх втомленісної довговічності, що унеможливило задавати наперед їх ресурс, наприклад, кратний міжремонтному циклу. Під втомленісною циклічною довговічністю розуміємо ресурс N_i , як сумарне число циклів навантаження при безвідмовній роботі ЦГП до втомленісного руйнування. Її оцінку виконували за рівнянням Веллера - залежності між напруженнями та числами циклів навантаження до втомленісного руйнування:

$$\sigma_i^{m_N} \cdot N_i = \text{const}, \quad (6)$$

де m_N - параметр, який визначає нахил однієї з ділянок кривої втомленості матеріалу. Стосовно дотичних напружень для ЦГП рівняння (6) прийме вид:

$$\tau_{екв}^{m_N} N_P = \tau_{-1Д}^{m_N} \cdot N_G, \quad (7)$$

звідки розрахункова циклічна довговічність ЦГП становить

$$N_P = N_G \left(\frac{\tau_{-1Д}}{\tau_{екв}} \right)^{m_N}, \quad (8)$$

де N_G - число циклів навантаження ЦГП, яке відповідає абсцисі точки перегину кривої втомленості.

Для легованої сталі 50ХФА ЦГП рекомендовано приймати $N_G=2,16 \cdot 10^6$ циклів [8] та $m_N=12,8$ [9].

Ресурс ЦГП в годинах визначають за формулою:

$$T = \frac{N_P}{60n \cdot k}, \quad (9)$$

де n - частота обертання ротору ножової дробарки;

k - кількість різок матеріалу між рухомими ножами ротора та нерухомими ножами корпусу дробарки за один оберт барабану. Величина k залежить від кількості ножів ротора s та наповнення барабану відходами. При $s=3$ усереднене значення $k=2,3$.

Обчислене за (9) значення T відповідає ймовірності в 50%, для T_P при будь-якій ймовірності P в припущенні про нормальний закон розподілу доцільно використовувати залежність виду:

$$T_P = T + u_P \cdot s_T, \quad (10)$$

де s_T - середньо квадратичне відхилення довговічності (ресурсу) деталі в годинах.

За формулою (10) також можна обчислювати відсоткові верхні та нижні границі довірчих інтервалів довговічності.

Висновки. Варіювання жорсткості пружної запобіжної муфти роторної ножової дробарки, на яку впливають фізико-механічні властивості матеріалу та геометричні розміри відходів, відбувається за рахунок зміни комплекту циліндричних гвинтових пружин. Представлені напрацювання сприяють комплексному підходу по забезпеченню заданої жорсткості пружної запобіжної муфти з підтримкою вимог за надійністю і довговічністю та супроводжуються нормативним та довідковим матеріалом стосовно об'єкту досліджень. Результати роботи дозволяють підвищувати якість та ефективність прийнятих рішень при проектуванні обладнання для переробки відходів з раціональними параметрами.

Література

1. Рубанка М. М. Доцільність використання в приводі роторної ножової дробарки пружної запобіжної муфти / М. М. Рубанка, Б. Ф. Піпа, Ю. А. Ковальов // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2014. – № 2 (76). – С. 97–102.
2. Піпа Б. Ф. Аналіз доцільності використання пристрою з пружиною кручення для зниження динамічних навантажень в приводі технологічного обладнання та вибір його параметрів / Б. Ф. Піпа, М. М. Рубанка, С. В. Муzychyshyn // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2014. – № 3 (77). – С. 209–215.
3. Березін Л. М. До розрахунків деталей на міцність в ймовірнісному аспекті / Л. М. Березін, М. М. Рубанка // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2018. – №4 (124). – С.17-25.
4. Рубанка М. М. Експериментальні дослідження динаміки роторної дробарки для переробки відходів легкої промисловості / М. М. Рубанка, В. П. Місяць // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2016. – №1 (94). – С. 27–36.
5. Иванов М. Н. Детали машин / М. Н. Иванов, В. А. Финогоев. – М.: Высш. шк., – 2008. – 408 с.
6. ГОСТ 25.101-83. Расчеты и испытания на прочность. Методы схематизации случайных процессов

References

1. Rubanka, N. N., Pipa, B. F., Misiats, V. P. (2014). Dotsilnist vykorystannia v pryvodi rotornoї nozhovoi drobarky pruzhnoi zapobizhnoi mufty [Expediency of the usage of the resilient preventive muff in drive rotor knife crusher] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 2, 97–102 [in Ukrainian].
2. Pipa, B. F., Rubanka, M. M., S. V. Muzychyshyn S. V. (2014). Analiz dotsilnosti vykorystannia prystroiu z pruzhynoiu kruchennia dla znyzhennia dynamichnykh navantazhen v pryvodi tekhnolohichnoho obladnannia ta vybir yoho parametriv [Analysis of using expediency of the device with twisting spring for decline of dynamic loading in drive of technological equipment and choice of its parameters] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 3, 209–215 [in Ukrainian].
3. Berezin, L. M., Rubanka M. M. (2018). Do rozrakhunkiv detalei na mitsnist v ymovirnisnomu aspekti [To calculate details for strength in the probability aspect] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 4, 17–25 [in Ukrainian].
4. Rubanka M. M., Misiats V. P. (2016). Eksperymentalni doslidzhennia dynamiky rotornoї drobarky dla pererobky vidkhodiv lehkoi promyslovosti [Experimental researches of rotor crusher dynamics are for recycling of light industry wastes] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. , 27–36 [in Ukrainian].
5. Yvanov, M. N., Fynohoev, V. A. (2008). Detaly mashyn [Machine details] Moscow: Visshaya shkola [in Russian].
6. GOST 25.101-83. Raschety i ispytaniya na prochnost. Metody skhematizatsii sluchaynykh protsessov nagruzheniya elementov mashin i konstruktsiy i

нагрузки элементов машин и конструкций и статистического представления результатов. Дата введения 1984-07-01.

7. Решетов Д. Н. Надежность машин / Д. Н. Решетов, А. С. Иванов, В.З. Фадеев. – М.: Высш. шк., 1988. – 238 с.

8. Гребенник В. М. Надежность металлургического оборудования (оценка эксплуатационной надежности и долговечности): Справочник / В. М. Гребенник, В. К. Цапко. – М.: Машиностроение, 1980. – 344 с.

9. Трощенко В. Т. Сопротивление усталости металлов и сплавов: Справочник. Ч.1, 2 / В.Т. Трощенко, Л.А. Сосновский. – К.: Наукова думка, 1987. – 1315 с.

statisticheskogo predstavlenniya rezultatov. [State Standard 25.101-83. Strength calculation and testing. Representation of random loading of machine elements and structures and statistical evaluation of results]. Moscow, Standartinform Publ., 1983. 29 p.

7. Reshetov, D. N., Yvanov, A. S. & Fadeev (1988). Nadezhnost mashyn [Reliability of machines]. Moscow: Visshaya shkola [in Russian].

8. Hrebennyk, V. M., Tsapko, V. K. (1980). Nadezhnost metallurhycheskoho oborudovanyia (otsenka ekspluatatsyonnoi nadezhnosti y dolhovechnosti): Spravochnyk [Reliability of metallurgical equipment (estimation of operational reliability and durability): Handbook] Moscow: Mashynostroenye [in Russian].

9. Troshchenko, V. T., Sosnovskyi, L. A. (1987). Soprotivlenye ustalosty metallov y splavov: Spravochnyk. [Resistance to fatigue of metals and alloys: Handbook. Vols. 1 –2; Vol.2]. Kyiv: Naukova dumka. [in Ukrainian].

BEREZIN LEONID

lnb07@ukr.net

ORCID: orcid.org/0000-0002-2672-6323

Department of applied mechanics and machines
Kyiv National University of Technologies & Design

RUBANKA MYKOLA

nikolayrubanka@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2367-0333>

Department of applied mechanics and machines
Kyiv National University of Technologies & Design

РАСЧЕТЫ ДЕТАЛЕЙ НА НАДЕЖНОСТЬ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПО КРИТЕРИЮ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ БЕРЕЗИН Л. Н., РУБАНКА Н. Н.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Разработка основных положений определения эквивалентного напряжения по спектру нагрузок цилиндрических винтовых пружин предохранительных муфт роторных ножевых дробилок с дальнейшим использованием в расчетах на надежность и долговечность по критерию усталостной прочности.

Методика. Используются современные методы определения статистических характеристик сопротивления усталости деталей, компьютерные методы обработки спектров нагрузок, элементы математической статистики и теории вероятностей.

Результаты. Представлены наработки для проверки конструкций предохранительных упругих муфт на надежность и долговечность по критерию усталостной прочности при ограниченных исходных данных касательно нагрузок и механических характеристик прочности пружин.

Научная новизна. Заключается в дальнейшем развитии теории и методологии математического обеспечения для проектирования деталей машин с заданными характеристиками надежности и долговечности по усталостной прочности на основе спектра нагрузок.

Практическая значимость. Представленная информация позволяет повышать качество и эффективность проектных решений по обеспечению заданной жесткости упругой предохранительной муфты с поддержкой требований по надежности и долговечности. Рекомендовано нормативное и справочное сопровождение касательно объекта исследований.

Ключевые слова: проектирование, расчет, цилиндрическая винтовая пружина, усталость, надежность, долговечность.

CALCULATIONS OF DETAILS IN ORDER TO ESTIMATE THEIR RELIABILITY AND DURABILITY BY CRITERION OF FATIGUE STRENGTH

BEREZIN L. M., RUBANKA M. M.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Development of the basic provisions for determination of the equivalent stress in accordance with the spectrum of the load of cylindrical spiral springs of the overload release clutches of the rotatory impeller breaker mills with the further use of such basic provisions in calculations aimed to estimate reliability and durability of details by criterion of fatigue strength.

Methodology. Up-to-date methods of determination of statistical characteristics of resistance of details fatigue, computer methods of processing of the load spectrums, as well as the elements of mathematical statistics and theory of probability are used.

Findings. Preliminary studies for working out of the design of the overload release clutches in order to estimate their reliability and durability by criterion of fatigue strength at limited initial data on the loads and mechanical characteristics of the strength of springs are presented.

Originality. Lies in the further development of the theory and methodology of mathematical support for the design of the machine details with the specified characteristics of reliability and longevity on base of loads spectrum.

Practical value. The presented information allows increasing the quality and efficiency of the design solutions on the provision of given rigidity of the elastic overload release clutches together with their compliance with the reliability and durability requirements. Significant normative and reference support regarding the object of the research is recommended.

Key words: design, calculation, cylindrical spiral spring, fatigue, reliability, longevity.

УДК 677.017.636

ЩУЦЬКА Г. В., СУПРУН Н. П.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВОЛОГОПЕРЕНОС В БАГАТОШАРОВИХ ПЕРЕВ'ЯЗОЧНИХ ЗАСОБАХ

Мета. Прогнозування властивості багатошарових пакетів перев'язочних засобів здійснювати трансфер лікарських препаратів і метаболічних рідин на основі аналізу закономірностей вологопереносу.

Методика. В процесі експериментальних досліджень проникнення вологи через пакети ранових покриттів, до складу яких у різних варіантах розташування входили матеріали різного сировинного складу і щільності (неткані бавовняні полотна і лляна тканина), були визначені параметри розповсюдження рідини та проаналізовані розміри змоченої зони у верхньому, нижньому та середньому шарах.

Результати. Виявлено, що, починаючи з певної товщини, всередині пакету накопичується більшість рідини, що змінює загальну форму зони змочування. Одержано поверхні змочених зон для різних варіантів пакетів, які демонструють досить яскраво виражений максимум, що розташовується всередині матеріалу. Проведений аналіз динаміки зміни поверхні змоченої зони дозволив сформулювати задачу по визначенню місця розташування додаткового матеріалу в багатошаровому рановому покритті. Це дає змогу акумулювати найбільший об'єм вологи всередині пакету матеріалу, що покращує якість ранового покриття.

Наукова новизна. Проведене дослідження щодо встановлення ефектів додаткового змочування в багатошарових пакетах текстильних матеріалів медичного призначення виявило вперше зафіксований ефект збільшення концентрації рідини всередині таких систем, названий нами «парадокс внутрішньої концентрації». Цей ефект проявляється в тому, що при певних співвідношеннях дискретних параметрів середовища максимальне розповсюдження рідини відбувається не на поверхні матеріалу, а на певній глибині, в місці розташування матеріалу підвищеної щільності. Поява ефекту визначається параметром, що пов'язує геометричні властивості матеріалу і дискретні параметри проходження рідини.

Практична значимість. Досліджені процеси змочування багатошарових перев'язочних матеріалів можуть бути використовувані для прогнозування умов їх реального функціонування, виходячи з вимог експлуатаційної ситуації. Це дозволяє розв'язувати задачі довговічності функціонування пов'язок. Критерієм довговічності може бути недопущення виходу ексудату на поверхню або обмеження площі розтікання ексудату на зовнішній поверхні ранової пов'язки в певних обсягах.

Ключові слова: багатошарові перев'язочні матеріали, вологоперенос, дискретні параметри проходження рідини.

Вступ. У світовій практиці поширюється використання ранових пов'язок з пролонгованою лікувальною та антисептичною дією [1-5]. Питання їх випуску знаходяться в центрі уваги провідних фірм – виробників всіх розвинених країн світу. Важливою особливістю даних засобів є їх багатошаровість, що передбачає комбінацію в пакеті матеріалів з різними властивостями і дозволяє отримувати нові властивості в якості сумарного ефекту. Для матеріалів ранових покриттів основною вимогою є їх здатність до трансферу рідини. Один із шарів такого пакету контактує з раною і, в залежності від вимог, з певною долею інтенсивності пропускає крізь себе рідину. Другий шар накопичує в себе рідину, якою може бути шкідливий ексудат або навпаки, корисні лікарські препарати, що повинні поступати у рану. Третій шар може бути призначений для попередження проникнення вологи крізь нього. В процесі моделювання даний випадок може бути врахований шляхом вибору відповідних граничних умов. Схеми

функціонування вказаних засобів зображені на рис.1. Прогнозування процесів змочування та розтікання рідини в текстильних ранових покриттях важливе для визначення особливостей експлуатації цих виробів. У випадку наявності надійної моделі можна перебачити ступінь і площу намокання і, відповідно, робити висновки про якість і ефективність застосування виробів з досліджуваних матеріалів.

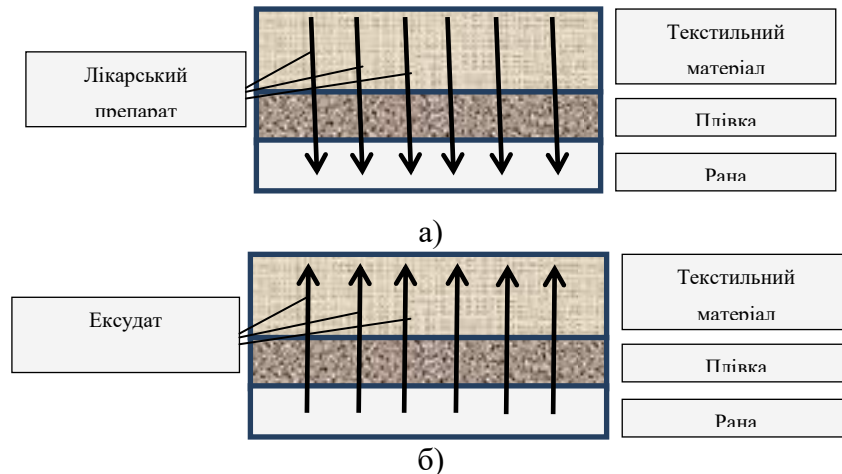


Рис.1. Схема функціонування матеріалу для ранових покриттів: а) з подачею лікарського препарату; б) з видаленням ексудату з рани

Однак відсутність надійних методик прогнозування властивостей таких систем обумовлює, в основному, інтуїтивний підхід до їх розробки та експлуатації [6]. Тому аналіз закономірностей масопереносу лікарських препаратів і метаболічних рідин крізь багатошарові текстильні матеріали медичного призначення є актуальною задачею [7-10]. Метою даної роботи є визначення особливостей проходження рідини скрізь пакети матеріалів медичного призначення та встановлення границь змочених зон.

Постановка завдання. Представлення матеріалів медичного призначення в рамках моделей суцільного середовища представляє досить складну задачу, тому нами запропоновано [6] розглядати тканини, трикотажні, неткані полотна і інші матеріали медичного призначення капілярно-пористої структури в дискретних моделях, що може значно спростити методи їх розрахунків. Об'єктом дослідження є процес трансферу вологи в пакетах матеріалів медичного призначення. З метою оцінки поглинальних властивостей багатошарових перев'язочних матеріалів був проведений експеримент по визначенню змоченої зони в різних шарах пакету ранового покриття. Для моделювання впливу черговості розташування текстильних шарів різної структури з різними вологотрансферними властивостями, нами були використані пакети, до складу яких в різних комбінаціях входили гігроскопічна хірургічна нестерильна бавовняна вата та лляна тканина арт. 07С179, структурні характеристики яких наведені в [6]. Для досліджень було сформовано три види тришарових пакетів: пакет №1 – верхній шар – лляна тканина, середній та нижній – вата; пакет №2 – верхній та нижній шар – вата, середній – лляна тканина; пакет №3 – верхній та середній шар – вата, нижній – лляна тканина.

Крапля підфарбованої дистильованої води наносилась на поверхню пакету багатошарової пов'язки, потім зразок розділявся на шари і в кожному із шарів визначалась

форма і площа змоченої зони. Необхідна кількість проб визначалася, виходячи з заданої гарантійної похибки коефіцієнта варіації, яка складала 5 – 8%.

Результати дослідження. На рис. 2 наведені результати експерименту в варіанті пакету I, коли лляна тканина є верхом ранового покриття. Для проведення аналізу визначався еквівалентний діаметр змоченої зони. Площа цієї зони визначалася методом елементарних квадратів (рис.2, д). Розрахунок еквівалентного діаметра проводився за формулою:

$$D_{ekv} = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}$$

В результаті складну форму поверхні замінювали умовним колом (рис.2,е).

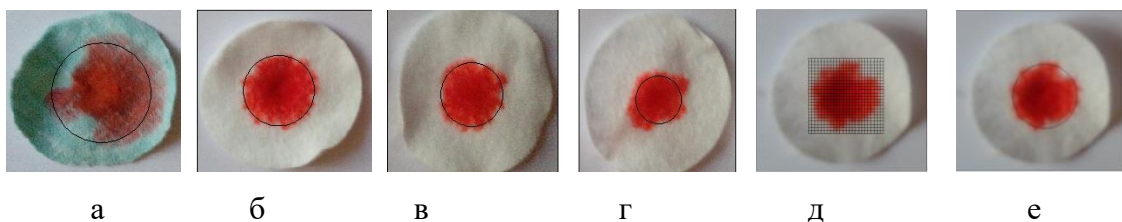


Рис 2. Зони змочування в шарах пакету I при розташуванні тканини у першому (верхньому) шарі: а- 1-й шар, б- 2-й шар, в – 3-й шар, г -4-й шар, д- площа змоченої зони, е – умовне коло

На рис.3 показані кола змочених зон в різних шарах пакету I, які рівномірно зменшуються за розмірами по глибині. Градієнт зниження в місці розташування тканини збільшений, властивості пакету близькі до властивостей одношарового матеріалу.

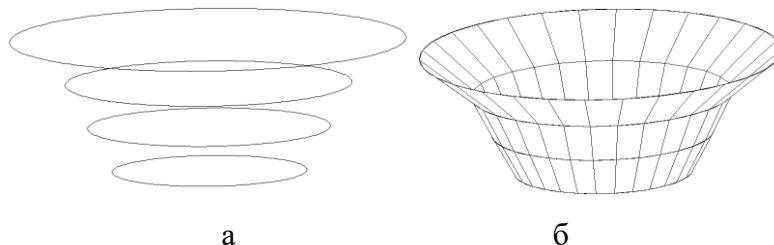


Рис.3. Кола змочених зон в різних шарах (а) та поверхня змоченої зони (б) в пакеті I

В варіанті пакету II при розміщенні лляної тканини у другому шарі картина розтікання принципово змінюється (Рис.4).

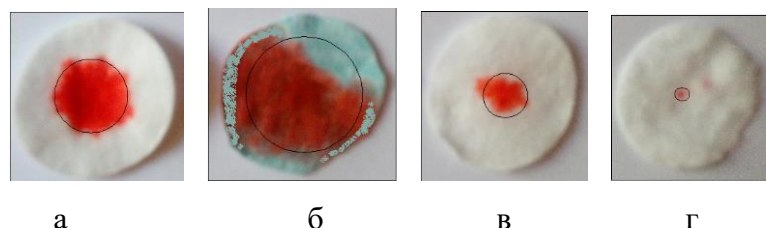


Рис 4. Зони змочування в шарах пакету при розташуванні тканини у другому шарі: а- 1-й шар, б- 2-й шар, в – 3-й шар, г -4-й шар

При цьому ефект збільшення концентрацій всередині матеріалу суттєво зростає, максимум розповсюдження рідини, який має яскраво виражений характер, досягається в пакеті в місці розташування тканини. На рис. 5 показані кола змочених зон в різних шарах пакету II при розташуванні лляної тканини у другому шарі. Подібна картина розтікання по тканині відбувається внаслідок збільшення поверхневої густини і щільності, а також додаткового гальмування рідини матеріалом.

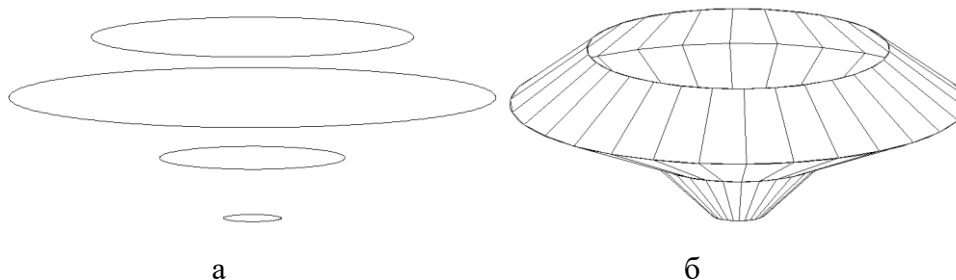


Рис.5. Кола змочених зон на різних шарах (а) та поверхня змоченої зони (б) при розташуванні лляної тканини у другому шарі пакету ранового покриття

При розміщенні тканини в нижній частині (пакет III) ефект збільшення концентрацій нівелюється (Рис. 6). Екстремум спочатку зменшується, а потім зникає зовсім.

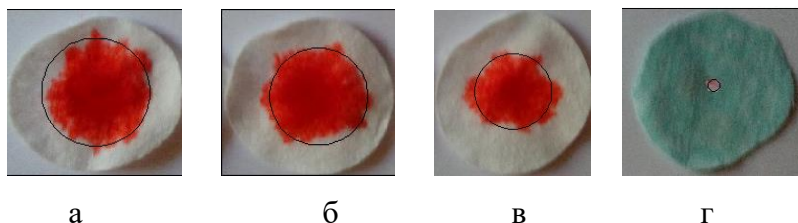


Рис 6. Зони змочування в шарах пакету при розташуванні тканини в нижній частині: а- 1-й шар, б- 2-й шар, в – 3-й шар, г -4-й шар

Поверхня змоченої зони приймає опуклий вигляд (Рис.7), змочування нижньої поверхні практично не спостерігається.

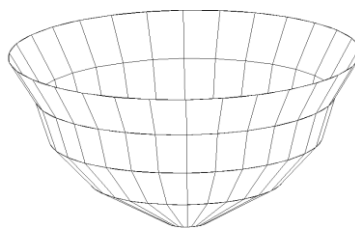


Рис. 7. Поверхня змоченої зони при розташуванні тканини в нижній частині пакету

Очевидно, що наведені ефекти обумовлені різною щільністю матеріалів, що входять в пакети. Для узагальнення одержаних ефектів розглянемо схему пакету ранового покриття у вигляді рис.8.

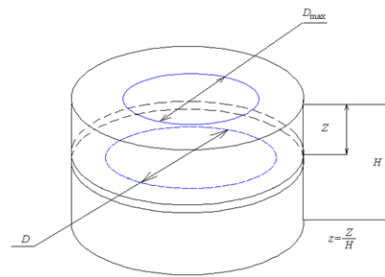


Рис.8. Схема проходження рідини крізь товстий двошаровий матеріал

Означимо $\delta = \frac{T_t}{T_b}$, $\lambda = \frac{D_{\max}}{D}$, де T_t – щільність тканини, T_b – щільність вати. Зміна

розміру максимальної зони розтікання в місці розташування матеріалу в залежності від щільності матеріалу показано на рис.9,а. Залежність може бути апроксимована виразом

$$\lambda = \begin{cases} 1, & \delta < 1,2 \\ 1 + C(1 - e^{-\alpha \cdot (\delta - 1,2)}) & \end{cases}$$

Для даного випадку $\alpha \approx 2,6$.

На рис. 9,б показана зміна максимального розтікання в залежності від розташування матеріалу з підвищеною щільністю. З рисунка видно, що при зміщенні розташування матеріалу ефект досягає свого максимального значення, після чого знижується і зникає.

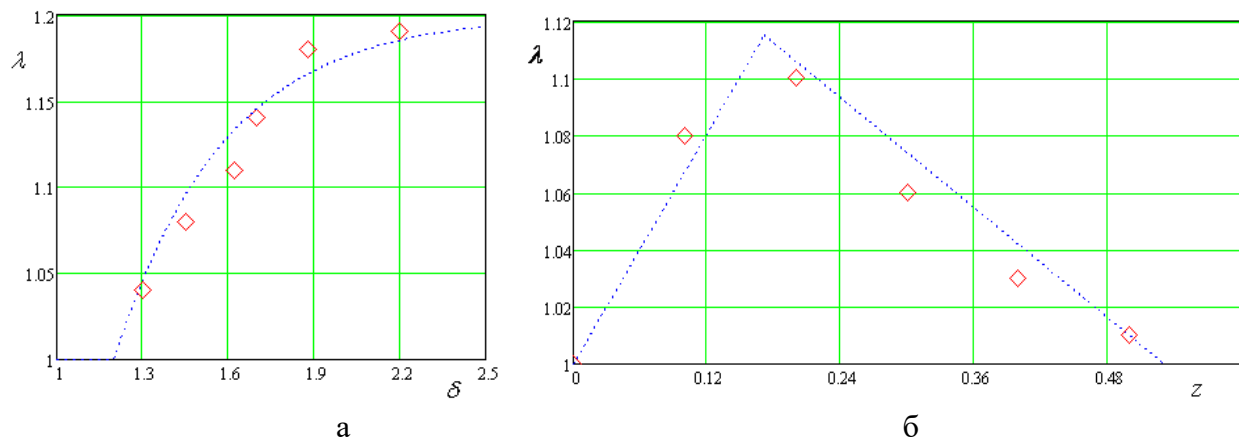


Рис.9. а) - Розмір максимальної зони розтікання; б) - Зміна максимального розтікання в залежності від розташування тканини в пакеті

Таким чином, загальна картина розповсюдження вологи в матеріалі залежить від місця розташування шару з підвищеною щільністю. На рис.10 показані зони рідини в матеріалі в залежності від відносної глибини розташування цього шару z_m . Літерою D на рисунку означено діаметр змоченого кола на певній глибині. Відзначимо, що при збільшенні глибини розташування додаткового шару збільшується зона розтікання на поверхні. Проявляється ефект додаткового змочування, що реалізується в збільшенні змоченої зони всередині матеріалу. причому даний ефект спочатку збільшується, а після досягнення певної глибини починає зменшуватись і зникає.

Аналіз динаміки зміни змоченої зони дає змогу сформулювати задачу по визначенню місця розташування додаткового матеріалу, що дозволяє акумулювати найбільший об'єм вологи всередині пакету матеріалу.

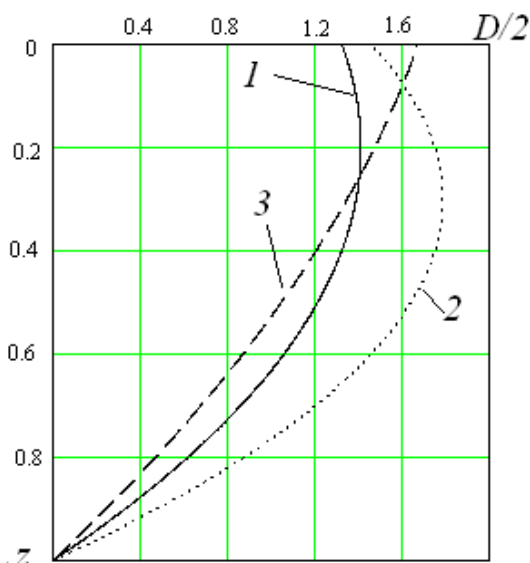


Рис.10. Зони розповсюдження рідини в матеріалі з додатковим шаром (D – діаметр змоченого кола, см, z – відносна глибина розташування додаткового шару): для кр.1 – $z_m=0,2$, для кр.2 – $z_m=0,4$, для кр.3 – $z_m=0,6$

Об'єм змоченої зони матеріалу визначається, як сума елементарних об'ємів в різних шарах матеріалу. У випадку безперервної функції умовного діаметру змоченої зони по глибині, такий об'єм визначається, як інтеграл:

$$V = \frac{\pi}{4} \int_0^1 D(z) dz$$

Залежність об'єму змоченої зони від глибини розташування шару з підвищеною щільністю демонструє досить яскраво виражений максимум (рис.11).

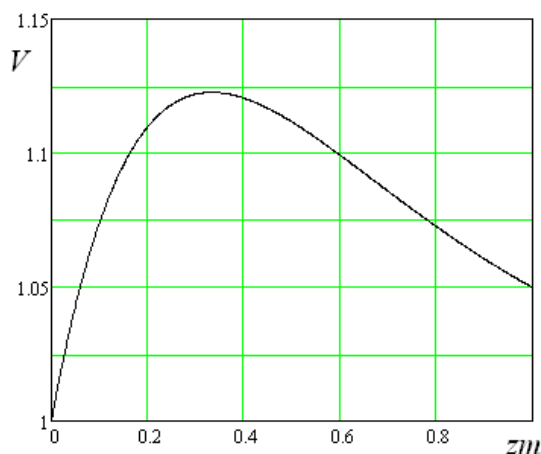


Рис.11. Об'єм змоченої зони в залежності від глибини розташування шару з підвищеною щільністю

Таким чином, глибина розташування z_m в межах 0,3-0,35мм (рис.11) забезпечує вбирання максимальної кількості вологи у порівнянні з іншими варіантами, що дозволяє рекомендувати таку глибину для цілей накопичення рідини в матеріалі. Тобто, при збільшенні товщини матеріалу медичного призначення внаслідок перетікання рідини між шарами з'являються нові ефекти, не передбачені звичайними методами. Починаючи з певної товщини, всередині матеріалу накопичується більшість рідини, яка змінює загальну форму зони змочування.

Висновки. Проведене дослідження виявило вперше зафіксований нами ефект збільшення концентрації рідини всередині багат шарового матеріалу медичного призначення, названий нами парадокс внутрішньої концентрації. Цей ефект проявляється в тому, що при певних співвідношеннях дискретних параметрів середовища максимальне розповсюдження рідини відбувається не на поверхні матеріалу, а на певній глибині. Поява цього ефекту визначається параметром, що пов'язує геометричні властивості матеріалу і дискретні параметри проходження рідини.

Література

1. Andreu V. Smart Dressings Based on Nanostructured Fibers Containing Natural Origin Antimicrobial, Anti-Inflammatory, and Regenerative Compounds / V. Andreu, G. Mendoza, M. Arruebo, S. Irusta // Materials (Basel), 2015. – № 8. – P. 5154–5193.
2. Turner T.D. Advances in wound management /T.D. Turner, R.J. Schmidt, K. G. Harding. – London: John Wiley&Sons, 1986. – 149 p.
3. Абаев Ю. К. Справочник хирурга. Раны и раневая инфекция / Ю.К. Абаев – Ростов на Дону: Феникс, 2006. – 428 с.
4. Sood A. Wound Dressings and Comparative Effectiveness Data / Sood A., Granick M., Tomaselli N. // Adv. Wound Care (New Rochelle), 2014 – № 8. – P. 511–529.
5. Thomas S. Wound management and dressings. – London: The Pharmaceutical Press.- 1990.- p. 326.
6. Щуцька Г. В. Особливості розробки виробів медичного призначення з заданими вологотрансферними властивостями. / Щуцька Г. В., Супрун Н. П. Монографія. –Київ. КНТУД –2018. –250 с.
7. Рябчиков М. Л.. Динаміка проникнення технічних рідин через елементи спецодягу / Рябчиков М. Л.. // Технологічний аудит та резерви виробництва. Технології харчової, легкої та хімічної промисловості. – 2015. - Том 5.- № 4(25) - с.57-60.
8. Рябчиков М. Л. Моделирование реального процесса прохождения жидкости через материалы / Рябчиков М. Л. // Вісник Національного Технічного Університету "Харківський політехнічний інститут". Нові рішення у

References

1. Andreu V. Smart Dressings Based on Nanostructured Fibers Containing Natural Origin Antimicrobial, Anti-Inflammatory, and Regenerative Compounds // V. Andreu., G. Mendoza, M. Arruebo and S. Irusta // Materials (Basel). –2015. – № 8. – P. 5154–5193.
2. Turner T.D. Advances in wound management /T.D. Turner, R.J. Schmidt and K. G. Harding. – London: John Wiley&Sons, 1986. – 149 p.
3. Abayev Y. K. (2006). *Spravochnik khirurga. Rany i ranevaya infektsiya* [Surgeon's guide. Wounds and wound infection]/ Abayev Y.K. Rostov na Donu: Feniks.– 428 p.[in Russian]
4. Sood A. Wound Dressings and Comparative Effectiveness Data / Sood A., Granick M., Tomaselli N. // Adv. Wound Care (New Rochelle), 2014 – № 8. – P. 511–529.
5. Thomas S. Wound management and dressings. – London: The Pharmaceutical Press.- 1990.- p. 326.
6. Shchuts'ka H. V. (2018). *Osoblyvosti rozrobky vyrobiv medychnoho pryznachennya z zadanymy volohotransfernymy vlastyvostyamy*. [Peculiarities of development of medical products with given watertransfer properties]/ Shchuts'ka H. V., Suprun N. P. Monohraf. Kyiv. KNTUD. – 250 p. [in Ukrainian].
7. Ryabchykov M. L. (2015). *Dynamika pronyknennya tekhnichnykh ridyn cherez elementy spetsodyahu*. [Dynamics of penetration of technical fluids through the elements of overalls] /Ryabchykov M. L.// Tekhnolohichnyy audyt ta rezervy vyrobnytstva. Tekhnolohiyi kharchovoyi, lehkoyi ta khimichnoyi promyslovosti. – V 5. – № 4(25). – p.57-60.
8. Ryabchykov M. L.(2015). *Modelyuvannya real'noho protsesu prokhozheni ridyny kriz' materialy* [Modeling of the real process of liquid passing through materials] / Ryabchykov M. L // Visnyk Natsional'noho

сучасних технологіях. – 2015. – № 46. – с.45-49.

9. Van Amber R. R. Thermal and moisture transfer properties of sock fabrics differing in fiber type, yarn and fabric structure / Van Amber R. R., Wilson C.A., Laing R.M, Lowe B.J., Niven B.E. //Textile Research Journal. - 2015 – July , (85). – P. 1269-1280.

10. Lee S. Statistical modeling of water vapor transport through woven fabrics / Lee S., Obendorf S.K //Textile Research Journal – 2012. – February 1,(82).- P. 211-219

Tekhnichnoho Universytetu "Kharkivs'kyi politekhnichnyy instytut". Novi rishennya u suchasnykh tekhnolohiyakh. – № 46. p.45-49.

9. Van Amber R. R. Thermal and moisture transfer properties of sock fabrics differing in fiber type, yarn and fabric structure / Van Amber R. R., Wilson C.A., Laing R.M, Lowe B.J., Niven B.E. //Textile Research Journal. - 2015 – July , (85). – P. 1269-1280.

10. Lee S. Statistical modeling of water vapor transport through woven fabrics / Lee S., Obendorf S.K //Textile Research Journal – 2012. – February 1,(82).- P. 211-219

SCHUTSKAYA ANNA

polischuka.kkpl@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7182-8556>

Department of design and technologies of leather products,

Kyiv National University of Technologies & Design

SUPRUN NATALIYA

suprun.knutd@ukr.net

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

Researcher ID: 6701785670

Department of Materials Science and Textile Examination,
Kyiv National University of Technologies & Design

ВЛАГОПЕРЕНОС В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ СРЕДСТВАХ ЩУЦКАЯ А. В., СУПРУН Н. П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Прогнозирование свойства многослойных пакетов перевязочных средств осуществлять трансфер лекарственных препаратов и метаболитических жидкостей на основе анализа закономерностей влагопереноса.

Методика. В процессе экспериментальных исследований проникновения влаги через пакеты раневых покрытий, в состав которых в разных вариантах расположения входили материалы различного сырьевого состава и плотности (нетканые хлопчатобумажные полотна и льняная ткань), были определены параметры распространения жидкости и проанализированы размеры смоченной зоны в верхнем, нижнем и среднем слоях.

Результаты. Выявлено, что, начиная с определенной толщины, внутри пакета накапливается большинство жидкости, что изменяет общую форму зоны смачивания. Получены поверхности смоченных зон для различных вариантов пакетов, которые демонстрируют достаточно ярко выраженный максимум, располагающийся внутри материала. Проведенный анализ динамики изменения поверхности смоченной зоны дал возможность сформулировать задачу по определению расположения дополнительного материала в многослойном раневом покрытии. Это позволяет аккумулировать наибольший объем влаги внутри пакета материала, улучшает качество раневого покрытия.

Научная новизна. Проведенное исследование по установлению эффектов дополнительного смачивания во многослойных пакетах текстильных материалов медицинского назначения выявило впервые зафиксированный эффект увеличения концентрации жидкости внутри таких систем, названный нами «парадокс внутренней концентрации». Этот эффект проявляется в том, что при определенных соотношениях дискретных параметров среды максимальное распространение жидкости происходит не на поверхности материала, а на определенной глубине, в месте расположения материала повышенной плотности. Появление эффекта определяется параметром, связывающим геометрические свойства материала и дискретные параметры прохождения жидкости.

Практическая значимость. Исследованные процессы смачивания многослойных перевязочных материалов могут быть использованы для прогнозирования условий их реального функционирования, исходя из требований эксплуатационной ситуации. Это позволяет решать задачи долговечности функционирования повязок. Критерием долговечности может быть

недопущение выхода экссудата на поверхность или ограничение площади растекания экссудата на внешней поверхности раневой повязки в определенных объемах.

Ключевые слова: многослойные перевязочные материалы, влагоперенос, дискретные параметры прохождения жидкости.

WATER VAPOR TRANSPORT THROUGH MULTILAYER WOUND DRESSINGS

SCHUTSKAYA A. V., SUPRUN N. P.

Kyiv National University of Technologies and Design

Goal. Prediction on the base of analysis of the laws of moisture transfer the property of multilayer packages of wound dressing to carry out the transfer of drugs and metabolic fluids in such systems.

Method. In the course of experimental studies of penetration of moisture through the packages of wound coatings, in which in different variants of the arrangement of used samples with different raw material composition and density (nonwoven cotton fabrics and linen fabric), were determined parameters of distribution of the liquid and the dimensions of the wetted zone in the upper, lower and middle layers

Results. It has been found that, starting with a certain thickness, most of the liquid accumulates within the package, which changes the general shape of the wetting zone. The surfaces of wetted zones for different package variants, which show a fairly pronounced maximum inside the material, are obtained. The analysis of the dynamics of the change of the wetted zone surface allowed to formulate the problem of determining the location of additional material in the multilayer wound covering. This gives the opportunity to accumulate the highest moisture content inside the material package, which improves the quality of wound dressings.

Scientific novelty. A study on the effects of additional wetting in multi-layer packets of textile medical materials has revealed for the first time the effect of increasing the concentration of fluid inside such systems, which we called "paradox of internal concentration". This effect appear in the fact that at certain ratios of discrete environmental parameters, the maximum propagation of the liquid occurs not on the material surface, but at a certain depth, in the place of location of the material of high density. The appearance of the effect is determined by the parameter that binds the geometric properties of the material and the discrete parameters of the liquid passing.

Practical significance. The investigated processes of wetting of multilayer dressing materials can be used to predict conditions of their real functioning, proceeding from the requirements of operational situation. This allows solving problems of durability of bandages. The criterion of longevity may be the prevention of the exhaust outlet to the surface or the restriction of the exhaust emission area on the outer surface of the wound dressing in certain volumes.

Key words: multilayer dressings, moisture transfer, discrete parameters of fluid flow.

УДК 677.017.84

СЕМЕШКО О. Я., САРІБСЬКОВА Ю. Г.

Херсонський національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЕРЕПЛЕТЕННЯ НА СВІТЛОСТІЙКІСТЬ ЗАБАРВЛЕНЬ БАВОВНЯНОГО ТРИКОТАЖУ

Мета. Метою роботи є визначення залежності світлостійкості забарвлень, отриманих активними барвниками, від виду переплетення бавовняного трикотажного полотна.

Методика. Дослідження здійснено з використанням бавовняного трикотажного полотна різних переплетень: гладь, ластик 1+1 та піке. Зразки трикотажу попередньо підготовлено суміщеним способом промивання та пероксидного відбілювання. Фарбування здійснювалось активними барвниками марки Bezaktiv Cosmos S-C періодичним способом. Інсоляцію пофарбованих зразків здійснювали на приладі з ртутно-вольфрамовою лампою. Світлостійкість зразків оцінювали за стандартом BS 1006 UK/TN шляхом визначення кольірних відмінностей через певні проміжки часу за допомогою колориметра.

Результат. У роботі наведені результати дослідження впливу виду переплетення бавовняного трикотажного полотна на стійкість забарвлень активними барвниками до дії світла. Встановлено, що структура поверхні трикотажу по різному впливає на процес вигорання отриманих забарвлень. Доведено, що трикотажне полотно з однорідною гладкою поверхнею менше втрачає колір під дією світла через здатність рівномірно розподіляти енергію і відбивати падаюче світло у порівнянні з трикотажними полотнами з нерівномірною і шорсткою поверхнею. На основі отриманих даних наведено механізм дії світла на трикотаж різних переплетень.

Наукова новизна. Досліджено вплив виду переплетення бавовняного трикотажного полотна на світлостійкість забарвлень, отриманих активними барвниками.

Практична значимість. За результатами дослідження визначено переплетення бавовняного трикотажного полотна, що забезпечують отримання забарвлень активними барвниками з високими показниками стійкості до дії світла, а також переплетення, що при цьому потребує світлозахисної обробки.

Ключові слова: світлостійкість, бавовняний трикотаж, переплетення, активні барвники, фарбування, інсоляція, кольірні відмінності.

Вступ. Бавовняні текстильні вироби завжди користуються надзвичайним попитом у споживачів завдяки унікальним властивостям: гігроскопічності, повітропроникності та високій гігієнічності. Трикотаж стає все більш популярним матеріалом для виготовлення одягу. Так за результатами, що представляє Українська асоціація підприємств легкої промисловості [1], у 2017 р. виробництво, а отже і споживання, одягу з трикотажу більше, ніж з тканин у 1,3 рази.

При фарбуванні бавовняних текстильних матеріалів у даний час віддають перевагу активними барвникам [2-7] завдяки утворенню з целюлозою ковалентних зв'язків, що забезпечують стійкість отриманих забарвлень до мокрих обробок і тертя.

Здатність текстильних матеріалів зберегти свій первісний колір є однією з найважливіших вимог, що висуваються споживачами до одягу. Стійкість і збереження кольору тканин залежить від ряду чинників, як під час виготовлення текстильного матеріалу, так і під час експлуатації готових виробів. Оскільки географічно Україна розташована так, що кількість сонячних днів складає до 320 на рік, дія світла є одним із вагомих факторів, що впливають на зовнішній вигляд одягу незалежно від сезону [8].

Таким чином, вивчення дії світла на пофарбований бавовняний трикотаж є актуальним.

Постановка завдання. Відома робота [9], в якій досліджено вплив заключної обробки бавовняного трикотажного полотна (пом'якшення, біо-, антибактеріальна та водовідштовхуюча обробки) та виду його переплетення на функціональні та гігієнічні властивості текстильного матеріалу.

Стаття [10] присвячена визначенню захисних властивостей від ультрафіолетового випромінювання, а також антибактеріальної активності трикотажних бавовняних полотен у залежності від типу структури, способу підготовки та заключної обробки і наявності оксидів важких металів на текстильному матеріалі.

У дослідженнях [11, 12] наведені результати щодо впливу типу переплетення, щільності, коефіцієнта покриття, порової структури та кольору бавовняної тканини на фактор захисту текстильного матеріалу від ультрафіолету. Встановлено, що саме колір бавовняної тканини найбільше впливає на фактор ультрафіолетового захисту та наведені рекомендації з проектування тканих бавовняних текстильних матеріалів з достатнім показником захисту від ультрафіолету.

Отже, аналіз сучасних наукових робіт, у яких вивчається вплив структури тканин та трикотажу на властивості текстильних матеріалів, свідчить про відсутність досліджень світлостійкості на бавовняному трикотажі різного переплетення.

Мета. Метою роботи є визначення залежності світлостійкості забарвлень, отриманих активними барвниками, від переплетення бавовняного трикотажного полотна.

Матеріали та методи дослідження. Дослідження проводилось з використанням бавовняного трикотажного полотна різного переплетення. Будова, графічне зображення [13, 14] і зовнішній вигляд досліджуваних трикотажних полотен наведені на рис. 1, 2.

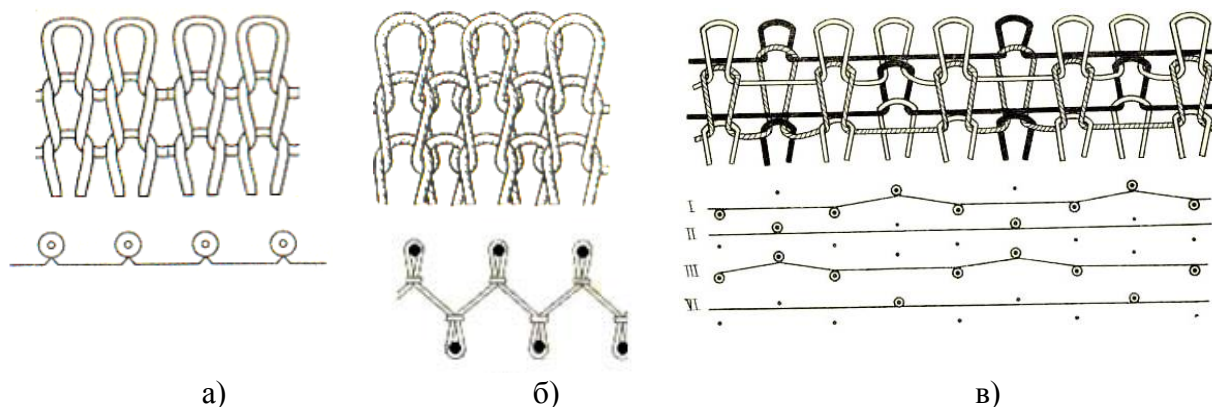


Рис. 1. Будова лицьової сторони та графічне зображення переплетень бавовняного трикотажу:
а) гладь; б) ластик 1+1; в) піке

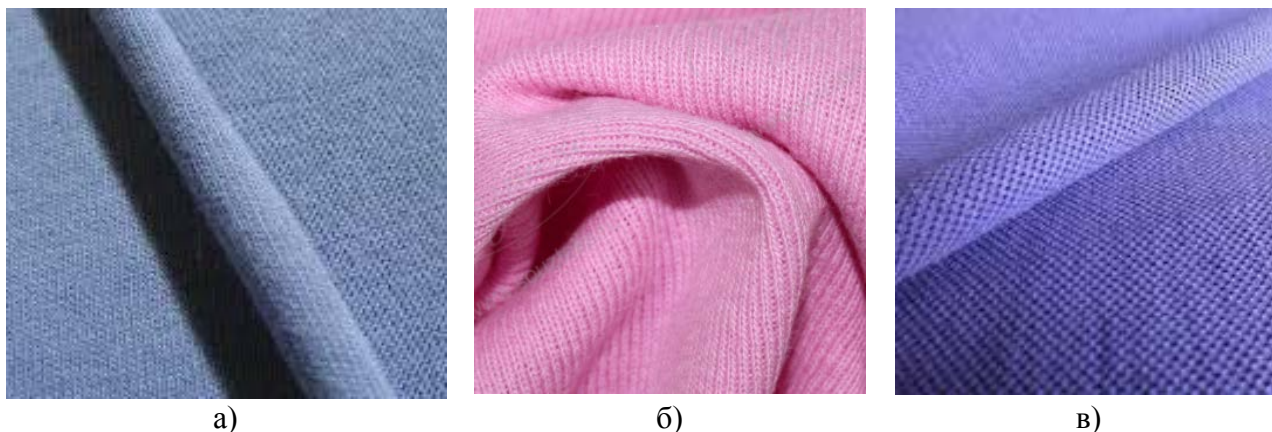


Рис. 2. Зовнішній вигляд бавовняного трикотажу різного переплетення:
а) гладь; б) ластик 1+1; в) піке

Підготовку бавовняного трикотажу здійснено за суміщеним режимом промивання та пероксидного відбілювання, а фарбування виконано активними барвниками марки Bezaktiv Cosmos S-C періодичним способом.

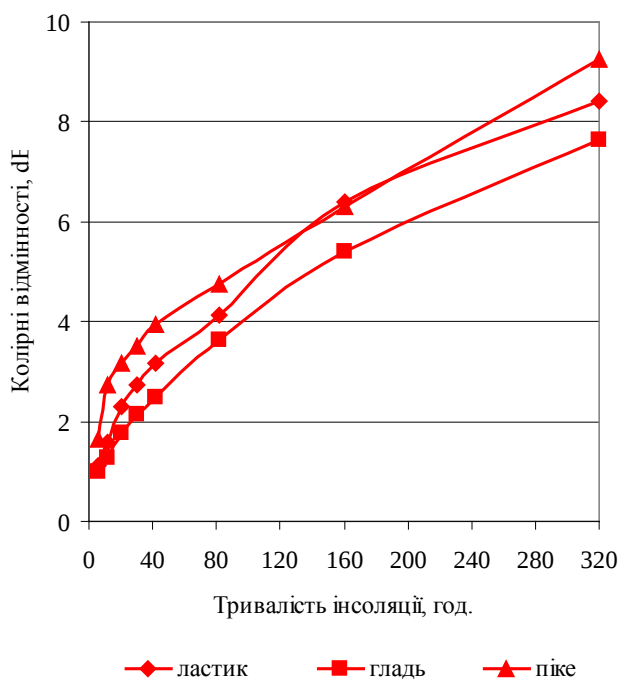
Світлостійкість зразків оцінювали за стандартом BS 1006 UK/TN після інсоляції на приладі з ртутно-вольфрамовою лампою RF 1201 BS («REFOND») та визначення колірних відмінностей на колориметрі PCE-TCR 200.

Результати дослідження впливу переплетення трикотажного полотна на колірні відмінності пофарбованих зразків після опромінення наведені на рис. 3.

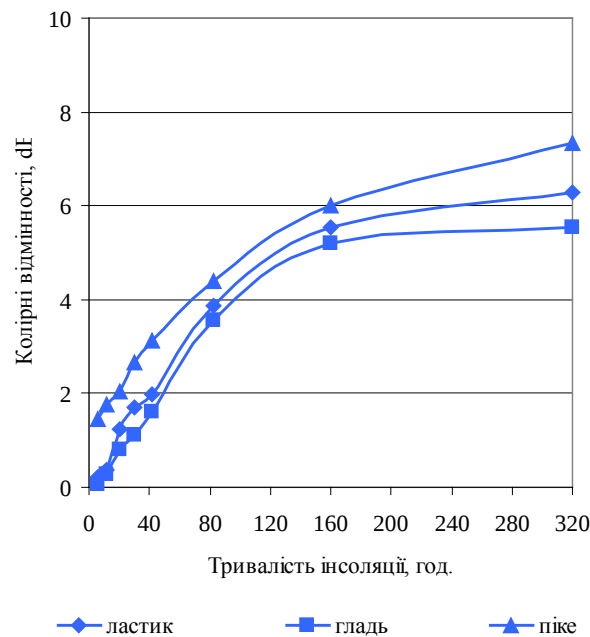
Отримані результати (рис. 3) свідчать, що зі збільшенням часу інсоляції колірні відмінності пофарбованого трикотажу стають більшими, забарвлення вигоряють, відбувається фото деструкція барвників. Найбільше вигоряють забарвлення барвником Bezaktiv Cosmos Rot S-C, а найменше – Bezaktiv Cosmos Blue S-C незалежно від типу переплетення трикотажу.

Переплетення також має вплив на світлостійкість забарвлень активними барвниками на бавовняному трикотажі. Найбільше вигоряють забарвлення на трикотажному полотні переплетення піке. Забарвлений трикотаж переплетення ластик 1+1 і гладь вигоряє менше. Дана залежність дотримується на усіх досліджуваних активних барвниках.

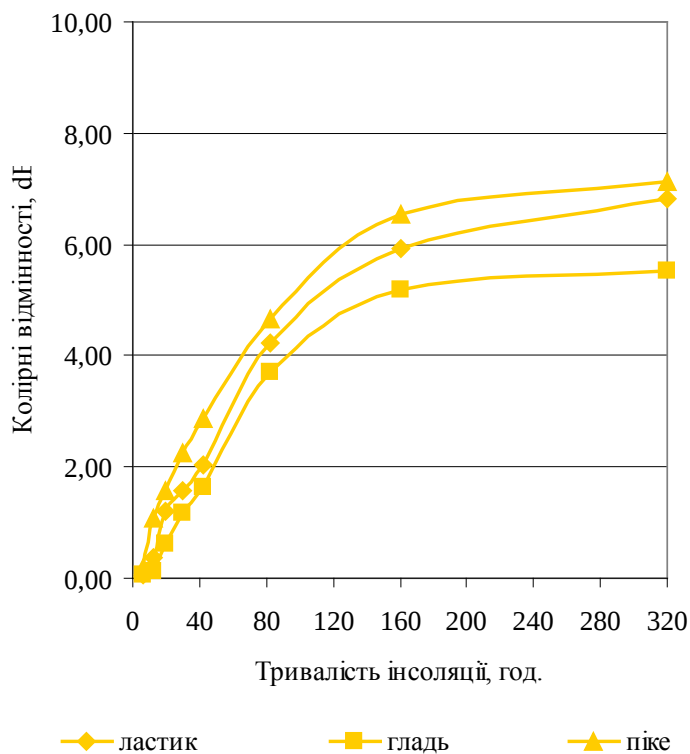
Трикотаж переплетення гладь має гладку поверхню. Трикотаж переплетення ластик має нерівномірну поверхню, на ньому вздовж полотна чергуються виступаючі смужки, що створюють шорстку поверхню. На трикотажному полотні переплетення піке ще більш шорстка поверхня, утворена комірками, які сформовані петлями полотна і чергуються у шаховому порядку.



а)



б)



в)

Рис. 3. Кінетика вигорання забарвлень активними барвниками на бавовняному трикотажі різних переплетенья:
а) Bezaktiv Cosmos Rot S-C; б) Bezaktiv Cosmos Blue S-C; в) Bezaktiv Cosmos Gold S-C

Згідно з отриманими даними, щодо кінетики вигорання забарвлень на рис. 4 наведено схематичне зображення досліджуваних трикотажних полотен та представлено механізм дії світла на них.

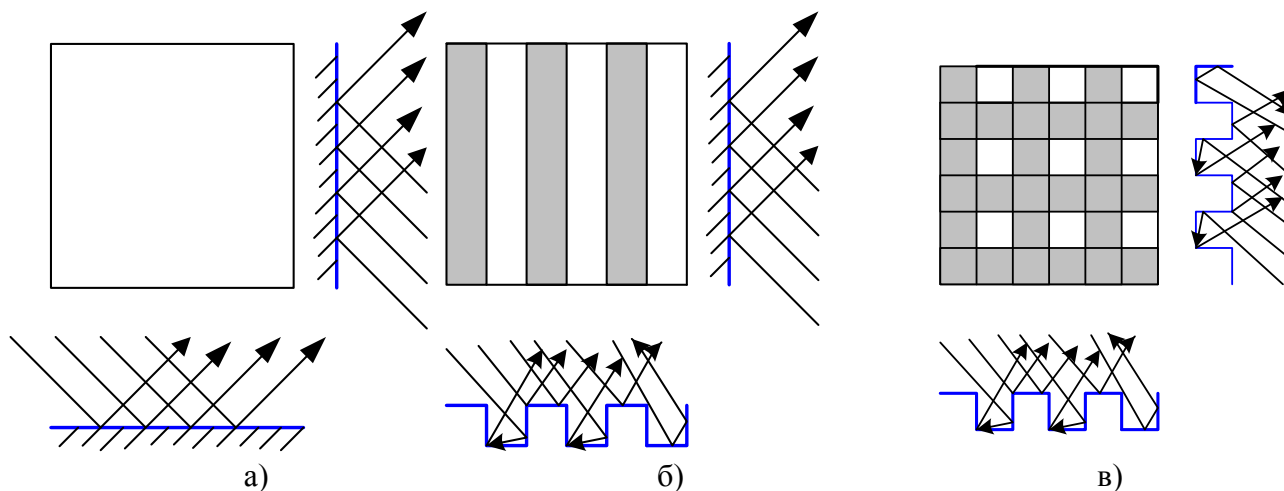


Рис. 4. Механізм дії світла на трикотаж різного переплетення:
а) гладь; б) ластик 1+1; в) піке

Відносно однорідна поверхня трикотажу переплетення гладь рівномірно розподіляє енергію і відбиває більше падаючого світла, ніж трикотажні полотна з нерівномірною шорсткою поверхнею переплетень ластик 1+1 та піке.

Висновки. Встановлено, що переплетення бавовняного трикотажу впливає на кінетику вигорання забарвлень активними барвниками. Трикотаж переплетення гладь має відносно гладку поверхню і здатний відбивати падаюче світло. Трикотажні полотна з більш нерівномірною шорсткою поверхнею ластик 1+1 та піке відбивають менше світла, падаючі промені заломлюються і знову потрапляють на поверхню текстильного матеріалу, що призводить до більшого його вигорання. За стійкістю до дії світла досліджувані переплетення бавовняного трикотажного полотна формують наступний ряд: гладь < ластик 1+1 < піке. На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що трикотажні полотна, які мають нерівномірну шорстку структуру поверхні потребують світлозахисної обробки.

Література

1. Українська асоціація підприємств легкої промисловості. Режим доступу: http://ukrlegprom.org.ua/news/informatsiya-pro-vseukrainskiy-z_izd-legkoi-promislovosti/.
2. Burkinshaw S. The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton / S. Burkinshaw, M. Mignanelli, P. Froehling & M. Bide // Dyes and Pigments. – 2000. – Vol. 47(3). – P. 259-267. doi:10.1016/s0143-7208(00)00053-x.
3. Taylor J.A. The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl and a chloroacetyl amino reactive group / J.A. Taylor, K. Pasha & D.A.

References

1. Ukrayins'ka asotsiatsiya pidpryyemstv lehkoyi promyslovosti [Ukrainian Association of Light Industry Enterprises.]. Retrieved from http://ukrlegprom.org.ua/news/informatsiya-pro-vseukrainskiy-z_izd-legkoi-promislovosti/ [in Ukraine].
2. Burkinshaw S., Mignanelli M., Froehling P. & Bide M. (2000). The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton. Dyes and Pigments, 47(3), 259-267. doi:10.1016/s0143-7208(00)00053-x.
3. Taylor J.A., Pasha K., & Phillips D.A. (2001). The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl

- Phillips // Dyes and Pigments. – 2001. – Vol. 51(2-3). – P. 145-152. doi:10.1016/s0143-7208(01)00065-1.
4. Ahmed N.S.E. The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes / N.S.E. Ahmed // Dyes and Pigments. – 2005. – Vol. 65(3). – P. 221-225. doi:10.1016/j.dyepig.2004.07.014.
5. Lewis D.M. Dyeing cotton with reactive dyes under neutral condition / D.M. Lewis & L.T.T. Vo // Coloration Technology. – 2007. – Vol. 123(5). – P. 306-311. doi:10.1111/j.1478-4408.2007.00099.x.
6. Khatri Z. Cold Pad-Batch dyeing method for cotton fabric dyeing with reactive dyes using ultrasonic energy / Z. Khatri, M.H. Memon, A. Khatri & A. Tanwari // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – Vol. 18(6). – P. 1301-1307. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.04.001.
7. Debasree P. Effect of Alkali Concentration on Dyeing Cotton Knitted Fabrics with Reactive Dyes / P. Debasree, C.D. Subrata, I. Tarikul, Md. Abu Bakar Siddiquee, Md. Abdullah Al Mamun // J. Chem. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 11. – P. 162-167. doi: 10.17265/1934-7375/2017.04.004.
8. Український гідрометеорологічний центр. Режим доступу: https://meteo.gov.ua/ua/33345/climate/climate_stations/.
9. Ibrahim N.A. Effect of Knit Structure and Finishing Treatments on Functional and Comfort Properties of Cotton Knitted Fabrics / N.A. Ibrahim, T.F. Khalifa, M.B. El-Hossamy, T.M. Tawfik // Journal of industrial textiles. – 2010. – Vol. 40, No. 1. – P. 49-64. doi: 10.1177/1528083709357975.
10. Ibrahim N. A. UV-Protecting and Antibacterial Finishing of Cotton Knits / N.A. Ibrahim, M. Gouda, Sh.M. Hussein // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 112(6). – P. 3589-3596. doi 10.1002/app.29669.
11. Dobnik Dubrovski P. Effects of Woven Fabric Construction and Color on Ultraviolet Protection / P. Dobnik Dubrovski, D. Golob // Textile Research Journal. – 2009. – Vol. 79. – P. 351-359. doi: 10.1177/0040517508090490.
12. Dobnik Dubrovski P. Prediction of the Ultraviolet Protection of Cotton Woven Fabrics Dyed with Reactive Dystuffs / P. Dobnik Dubrovski, M. Brezocnik // Fibres & Textiles in Eastern Europe – 2009. – Vol. 17, No. 1 (72). – P. 55-59.
13. Войнаш Л.Г. Товарознавство непродовольчих товарів. Частина 1. / Л.Г. Войнаш, І.О. Дудла, Д.І. Козьмич, Н.В. Павловська: [під ред. Л.Г. Войнаша]. – Київ: НМЦ «Укоопспілка», 2004. – 436 с.
14. Чарковский А. В. Строение и производство трикотажа рисунчатых и комбинированных и a chloroacetyl amino reactive group. Dyes and Pigments, 51(2-3), 145-152. doi:10.1016/s0143-7208(01)00065-1.
4. Ahmed N.S.E. (2005). The use of sodium edate in the dyeing of cotton with reactive dyes. Dyes and Pigments, 65(3), 221-225. doi:10.1016/j.dyepig.2004.07.014.
5. Lewis D.M. & Vo L.T.T. (2007). Dyeing cotton with reactive dyes under neutral conditions. Coloration Technology, 123(5), 306-311. doi:10.1111/j.1478-4408.2007.00099.x.
6. Khatri Z., Memon M. H., Khatri A. & Tanwari A. (2011). Cold Pad-Batch dyeing method for cotton fabric dyeing with reactive dyes using ultrasonic energy. Ultrasonics Sonochemistry, 18(6), 1301-1307. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.04.001.
7. Debasree P., Subrata C.D., Tarikul I., Md. Abu Bakar Siddiquee, Md. Abdullah Al Mamun (2017) Effect of Alkali Concentration on Dyeing Cotton Knitted Fabrics with Reactive Dyes. J. Chem. Chem. Eng. 11, 162-167. doi: 10.17265/1934-7375/2017.04.004.
8. Ukraїns'kiy gıdrometeorologıchniy tsentr [Ukrainian Hydrometeorological Center]. Retrieved from: https://meteo.gov.ua/ua/33345/climate/climate_tations/ [in Ukraine].
9. Ibrahim N. A., Khalifa T. F., El-Hossamy M. B., Tawfik T.M. (2010). Effect of Knit Structure and Finishing Treatments on Functional and Comfort Properties of Cotton Knitted Fabrics. Journal of industrial textiles, 40, 1, 49-64. doi: 10.1177/1528083709357975.
10. Ibrahim N.A., Gouda M., Hussein Sh.M. (2009). UV-Protecting and Antibacterial Finishing of Cotton Knits. Journal of Applied Polymer Science, 112(6), 3589-3596. doi 10.1002/app.29669.
11. Dobnik Dubrovski P., Golob D. (2009). Effects of Woven Fabric Construction and Color on Ultraviolet Protection. Textile Research Journal, 79, 351-359. doi: 10.1177/0040517508090490.
12. Dobnik Dubrovski P., Brezocnik M. (2009). Prediction of the Ultraviolet Protection of Cotton Woven Fabrics Dyed with Reactive Dystuffs. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 17, 1 (72), 55-59.
13. Voynashch, L. G. (2004). Tovaroznavstvo neprodovol'chikh tovarıv. Chastina 1. [Non-food commodity research. Part 1.] / L.G. Voynash, Í.O. Dudla, D.Í. Koz'mich, N.V. Pavlovs'ka: [edited by L.G. Voynash]. Kyiv, Ukraine: NMTS «Ukoopspılka» [in Ukraine].
14. Charkovskiy, A. V. (2006). Stroyeniye i proizvodstvo trikotazha risunchatykh i kombinirovannykh perepleteniy [Structure and production of knitted fabric of patterned and

переплетений / А.В. Чарковский. – Витебск: УО «ВГТУ», 2006. – 416 с. combined weave]. Vitebsk, Byelorussia: UO «VG TU» [in Russian].

SEMESHKO OLGA

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8309-5273>

solgaya@gmail.com

Kherson National Technical University

SARIBYEKOVA YULIA

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6430-6509>

ysaribyekova@gmail.com

Kherson National Technical University

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕПЛЕТЕНИЯ НА СВЕТОСТОЙКОСТЬ ОКРАСОК ХЛОПЧАТОБУМАЖНОГО ТРИКОТАЖА СЕМЕШКО О. Я., САРИБЕКОВА Ю. Г.

Херсонский национальный технический университет

Цель. Определение зависимости светостойкости окрасок, полученных активными красителями, от переплетения хлопчатобумажного трикотажного полотна.

Методика. Исследование осуществлялось с использованием хлопчатобумажного трикотажного полотна различного переплетения: гладь, ластик 1×1 и пике. Образцы трикотажа предварительно были подготовлены совмещенным способом промывки и перекисного отбеливания. Крашение осуществлялось активными красителями марки Bezaktiv Cosmos S-C периодическим способом. Инсоляцию окрашенных образцов осуществляли на приборе с ртутно-вольфрамовой лампой. Светостойкость образцов оценивали по стандарту BS 1006 UK/TN путем определения цветовых различий через определенные промежутки времени с помощью колориметра.

Результат. В работе приведены результаты исследования влияния переплетения хлопчатобумажного трикотажного полотна на устойчивость окрасок активными красителями к воздействию света. Установлено, что поверхностная структура трикотажа по-разному влияет на процесс выгорания полученных окрасок. Доказано, что трикотажное полотно с однородной гладкой поверхностью меньше теряет цвет под действием света из-за способности равномерно распределять энергию и отражать падающий свет по сравнению с трикотажными полотнами с неравномерной и шероховатой поверхностью. На основе полученных данных приведены механизм действия света на трикотаж разного переплетения.

Научная новизна. Исследовано влияние переплетения хлопкового трикотажного полотна на светостойкость окрасок, полученных активными красителями.

Практическая значимость. По результатам исследования определены переплетения хлопчатобумажного трикотажного полотна, которые обеспечивают получение окрасок активными красителями с высокими показателями устойчивости к воздействию света, а также переплетения, которые при этом требуют светозащитной обработки.

Ключевые слова: светостойкость, хлопчатобумажный трикотаж, переплетение, активные красители, крашение, инсоляция, цветовые различия.

STUDY OF THE EFFECT OF INTERTWINE ON THE LIGHTFASTNESS OF COLOURS OF COTTON KNITTED FABRICS

SEMESHKO O. YA., SARIBYEKOVA YU. G.

Kherson National Technical University

Purpose. The goal of the work is to determine the dependence of lightfastness of colours obtained by reactive dyes on the interlacing of cotton knitted fabrics.

Methodology. The study was carried out using cotton knitted fabrics of various interlacing: plain, rib knitted fabric 1×1 and pique. Samples of knitted fabric were previously prepared by the combined method of washing and peroxide bleaching. Dyeing was carried out by reactive dyes brand Bezaktiv Cosmos periodically. The insolation of the dyed samples was carried out on a device with a mercury-tungsten lamp. The lightfastness of the samples was evaluated according to BS 1006 UK/TN standard by determining color differences at regular intervals using a colorimeter.

Findings. The paper presents the results of a study of the effect of interlacing of cotton knitted fabric on the resistance of colours obtained by reactive dyes to light. It is established that the surface structure of knitted fabric affects the fading of colours with reactive dyes to varying degrees. It has been proven that a knitted fabric with a uniform smooth surface loses colour less under the action of light due to its ability to evenly distribute energy and reflect incident light compared to knitted fabrics with an uneven and rough surface. Based on the data obtained, the mechanism of the effect of light on knitted fabrics of various interlacing is given.

Originality. The influence of the interlacing of cotton knitted fabric on the lightfastness of colours obtained by reactive dyes was studied.

Practical value. According to the results of the study, interlacing of cotton knitted fabric were determined, which provide colours with reactive dyes with high resistance to light exposure, as well as interlacing, which require light-shielding treatment under the same conditions.

Keywords: lightfastness, cotton knitted fabric, interlacing, reactive dyes, dyeing, colour differences.

УДК 620.168

**ЧЕРНИШ О. В., МАКЄЄВА І. С., ХОМЕНКО В. Г.,
БАРСУКОВ В. З.**

Київський національний університет технологій та дизайну

**ПОЛІМЕРНІ ЗВ'ЯЗУЮЧІ МАТЕРІАЛИ НА ВОДНІЙ ТА
СПИРТОВІЙ ОСНОВІ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
КОНДЕНСАТОРІВ**

Мета. Дослідити можливість використання у хімічних джерелах струму нових полімерних зв'язуючих матеріалів на водній та спиртовій основі. Це, у свою чергу, є досить актуальним питанням здешевлення самого виробництва за рахунок використання нових матеріалів та вдосконалення технологічного процесу, а саме відмовитися від використання дорогих та токсичних органічних розчинників.

Методика. За допомогою циклічної вольтамперометрії, імпедансу та гальваностатичного циклювання досліджені електроди електрохімічних конденсаторів на основі різних полімерних зв'язуючих матеріалів, таких як: полівінілбутираль, полівінілпіролідон, полівініліденфторид та політетрафторетилен. Лабораторні прототипи електрохімічних конденсаторів були виготовлені з використанням комірки «сендвічного» типу.

Результати. Запропоновано використання полівінілпіролідону та полівініліденфториду на водній основі у якості полімерного зв'язуючого електродів електрохімічних конденсаторів. Застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі. Також полівініліденфторид та полівінілпіролідон дозволяють виготовляти електроди ракеľним методом, що не можливо у випадку політетрафторетилену. Використання таких полімерів дозволить автоматизувати процес виготовлення електродів ЕК та значно знизити собівартість ЕК.

Наукова новизна. Вперше розроблений метод виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів на основі полівініліденфториду на водній основі.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані для створення нової технології виробництва електродів та зниження собівартості електрохімічних конденсаторів в цілому. Це висуває розробку екологічно безпечних методів одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів у розряд складних та актуальних науково-технічних задач.

Ключові слова: полімерне зв'язуюче, хімічні джерела струму, імпеданс, циклічна вольтамперометрія, електрохімічний конденсатор.

Вступ. Виробництво електрохімічних конденсаторів (ЕК) потребує великих капітальних вкладень. З одного боку, це пов'язано з екологічною стороною самого виробництва, де основна кількість затрат йде на забезпечення безпечних умов праці персоналу, на уловлювання шкідливих речовин і подальшу їх утилізацію. З другого боку, досить актуальним постає питання здешевлення самого виробництва за рахунок використання нових матеріалів та вдосконалення технологічного процесу, а саме відмову від використання дорогих та токсичних органічних розчинників [1].

Основні наукові дослідження останніх років [2, 3] в області електрохімічних конденсаторів були пов'язані із розробкою нових електрохімічних систем, електродних матеріалів і електролітів. У меншій мірі приділена увага вдосконаленню технології поєднання активного матеріалу і струмовідводу [4, 5]. Ще менше науково-дослідницьких робіт присвячено розробці екологічно безпечних технологій виробництва композитних активних матеріалів конденсаторів, хоча розвиток саме цих двох складових дозволяє забезпечити високі електричні характеристики конденсаторів і суттєво зменшити

собівартість їх виробництва [6]. Це висуває розробку екологічно безпечних методів одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів у розряд складних та актуальних науково-технічних задач.

Постановка завдання. Мета роботи – розробка електродів електрохімічних конденсаторів на основі полімерних зв'язуючих на водній та спиртовій основі.

Об'єкт та методи дослідження. У якості об'єктів дослідження були використані такі полімери як: полівінілбутираль (ПВБ), полівінілпіролідон (ПВП) та суспензія полівініліденфториду (ПВДФ) від компанії Солвей (Бельгія) на водній основі. Лабораторні прототипи електрохімічних конденсаторів були виготовлені з використанням комірки «сендвічного» типу (рис. 1, 2).

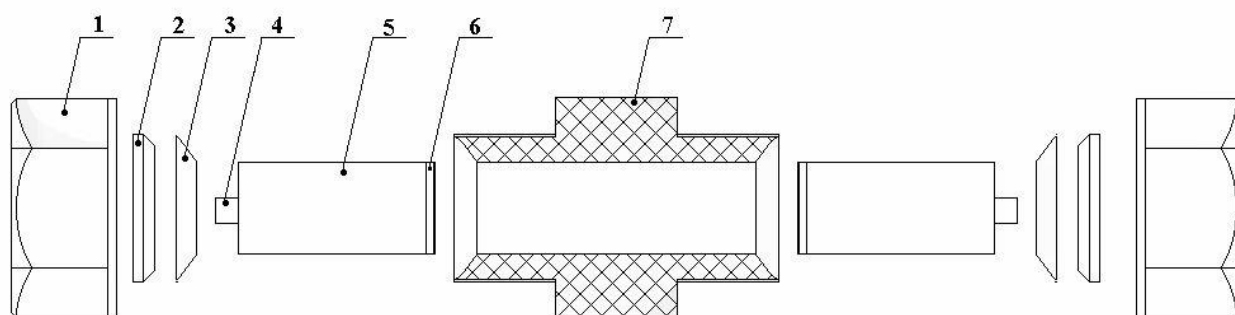


Рис.1. Конструкція двохелектродної комірки лабораторного макету ЕК (1 - гайка; 2,3 – кільця для герметизації; 4, 6 - струмовідвід; 5 - електрод; 7 – корпус)

Зовнішній вигляд макетів ЕК наведений на Рис. 2.



Рис. 2. Двохелектродні лабораторні макети ЕК

Конденсатори такого типу складаються з двох однакових електродів, розділених пористим сепаратором, що містить електроліт [7]. Електроди ЕК виготовлялися зі сталім складом, а відрізнялися лише полімерним зв'язуючим: активний матеріал – 85% активованого вугілля DLC SUPER 50 від компанії Norit; струмопровідна добавка – 10% ацетиленової сажі; полімерне зв'язуюче – 5%.

Дослідження електрохімічних властивостей ЕК проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією.

Визначення ємності конденсаторів було проведено в певному діапазоні напруг (від U_{max} до U_{min}) при постійному струмі 5С. Ємність СК визначена по результатах розряду, що проводились не менше 3-ох разів.

Величина ємності розраховувалась згідно з рівнянням:

$$C_I = \frac{Q_I}{(U_{max} - U_{min})} \quad (1),$$

де C_I – фактична ємність при струмі I ; Q_I – заряд, перенесений при струмі I (в діапазоні між U_{max} і U_{min}).

Питома ємність активного матеріалу ЕК розраховувалась за формулою:

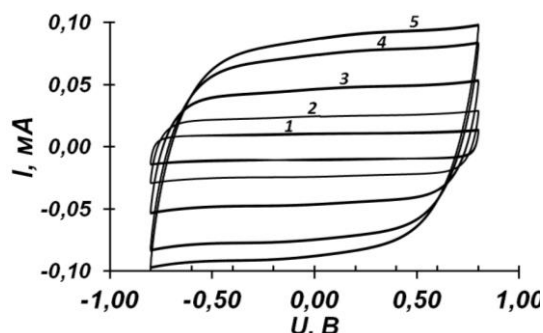
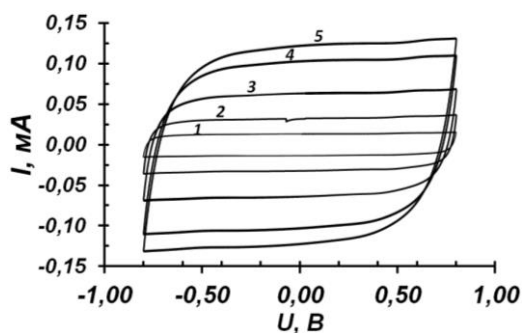
$$C_p = \frac{4 \times C_I}{M} \quad (2),$$

де M – маса активного матеріалу позитивного та негативного електродів.

Зміна номінальної ємності (ΔC) під час тривалого циклування реєструвалась як відносна величина зменшення ємності, виражена у відсотках від початкової ємності C_0 . Розрахунки проведені згідно з рівнянням (2):

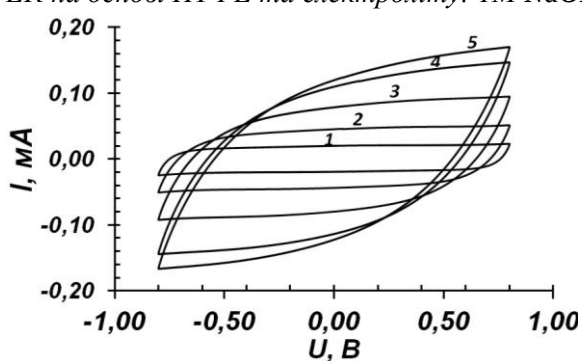
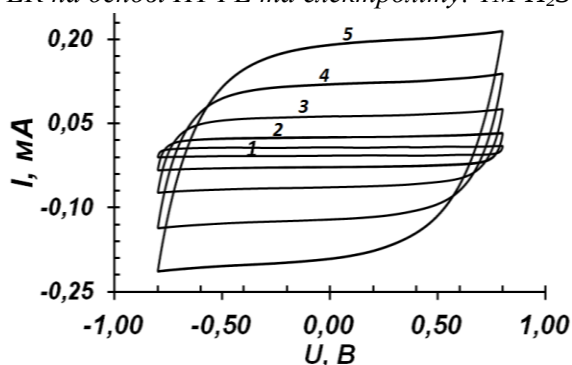
$$\Delta C(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \quad (3).$$

Результати досліджень. Подвійний електролітичний шар на межі поділу електрод/електроліт заряджається та розряджається в процесі роботи конденсатора та визначає енергетичні характеристики ЕК. Полімерне зв'язуюче впливає на характеристики подвійного електролітичного шару та електричні і механічні властивості електродів ЕК. В роботі був досліджений вплив полімерного зв'язуючого на характеристики лабораторних макетів ЕК методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА), гальваностатичного заряду/розряду та імпедансу. У якості еталонного зразка було використане полімерне зв'язуюче політетрафторетилен (ПТФЕ) [8]. Механізм зв'язування полягає в тому, що частинки ПТФЕ внаслідок механічного перемішування піддаються фібрилізації та утворюють довгі, тонкі волокна. За рахунок утворених волокон (фібрил) формується міцна сітка полімеру в електроді. Еластичність та електрохімічна стабільність ПТФЕ надає певні переваги цьому полімерному матеріалу, що обумовлює його широке використання в комерційних зразках ЕК. Однак технологія виготовлення електродів на основі ПТФЕ складна, насамперед з причини неможливості використання високопродуктивного ракульного методу нанесення активного матеріалу на струмовідвід електрода. Електродна маса на основі ПТФЕ одержується у вигляді пасти, яку потрібно запресовувати на струмовідвід з використанням адгезійного перехідного шару. Електродні суспензії на основі полівінілбутиралу, полівінілпіролідону та ПВДФ можуть бути виготовлені у вигляді фарби, яку можна використати для виробництва електродів ракульним методом [9,10].



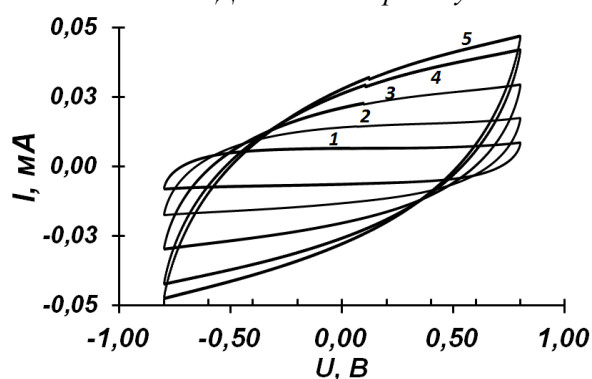
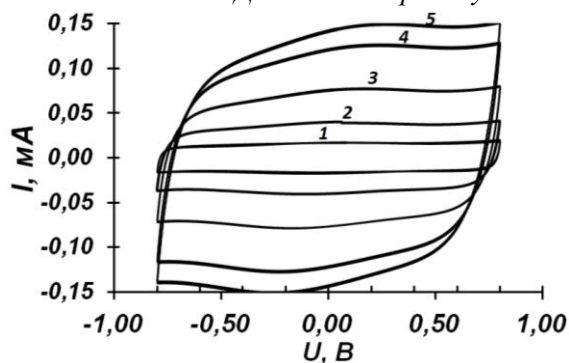
ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М H_2SO_4

ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М NaOH



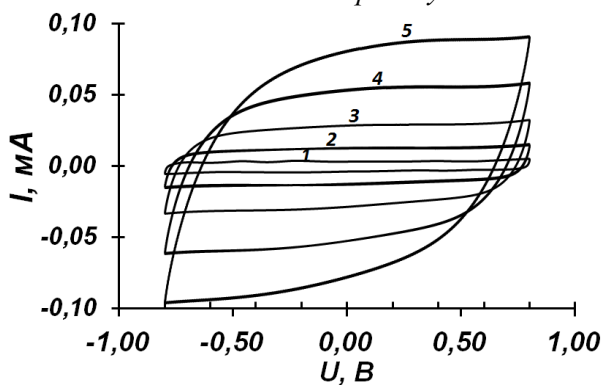
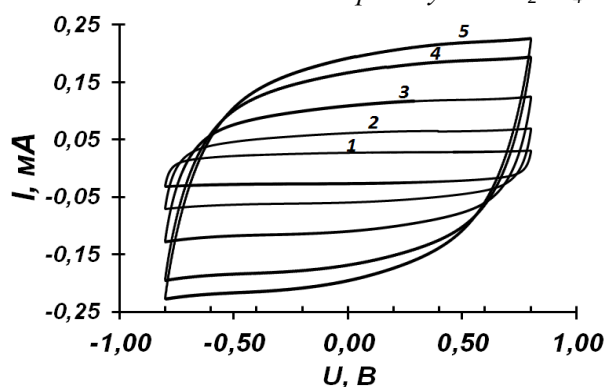
ЕК на основі ПВДФ та електроліту: 1М H_2SO_4

ЕК на основі ПВДФ та електроліту: 1М NaOH



ЕК на основі ПВП та електроліту: 1М H_2SO_4

ЕК на основі ПВП та електроліту: 1М NaOH



ЕК на основі ПВБ та електроліту: 1М H_2SO_4

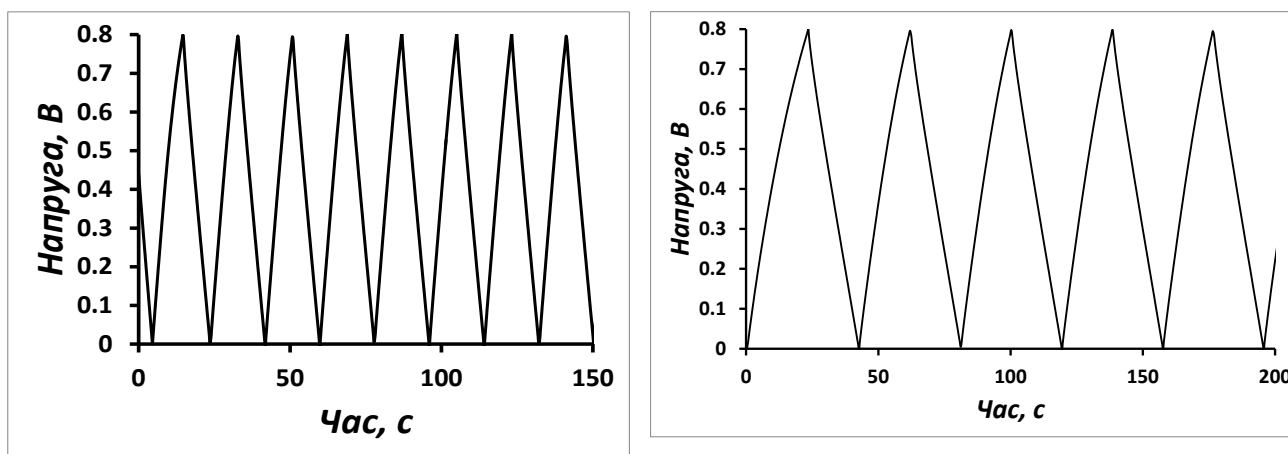
ЕК на основі ПВБ та електроліту: 1М NaOH

Рис. 3. Циклічні вольтамперограми електрохімічних конденсаторів, отримані при швидкості сканування: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200 мВ/с, відповідно

З метою визначення характеристик електродів із різними полімерами були проведені електрохімічні дослідження в області напруги $-0,8 \div 0,8$ В для ЕК з 1М NaOH та H_2SO_4 розчинами в якості електролітів. На Рис. 3 представлені циклічні вольтамперограми ЕК з різною швидкістю сканування. При швидкості сканування 20 мВ/с ЦВА-криві у всіх електролітах, за виключенням ЕК з електродами на основі полівінілбутиралу, показують симетричну, близьку до прямокутної, форму, що є характерним для ємнісної поведінки. При збільшенні швидкості сканування до 200 мВ/с, ЦВА-криві у всіх електролітах (особливо в лужному), за виключенням ЕК з електродами на основі ПТФЕ, мають еліпсоподібну форму, що свідчить про блокування поверхні активованого вугілля полімером та ускладнення процесу перезаряду подвійного електролітичного шару на межі поділу «електрод/електроліт» в процесі швидкого перезаряду конденсатора. Особливо цей процес проявляється в ЕК з електродами на основі ПВБ. На основі одержаних даних (Рис. 3) можна зробити висновок, що ЕК з електродами на основі ПВДФ та ПВД та 1М H_2SO_4 в якості електроліту мають схожі характеристики з ЕК на основі ПТФЕ.

Визначення питомої ємності електродної композиції на основі різних полімерів було проведено гальваностатичним методом в діапазоні напруг від 0 до 0,8 В. Ємність ЕК визначена по результатах розряду. На Рис. 4 показані заряд-розрядні криві конденсатора, електроди якого виготовлені на основі ПТФЕ.

Електрохімічні дослідження показують, що всі конденсатори ведуть себе стабільно при циклуванні сталим струмом заряду - розряду. Розраховані значення ємності електродів макетів симетричних конденсаторів зведені в таблиці 1.



ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М H_2SO_4

ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М NaOH

Рис. 4. Хронопотенціограми для ЕК, що отримані при струмі заряд-розряду 10 мА

Таблиця 1

Характеристики електродів ЕК з різними полімерними зв'язуючими матеріалами

Номер ЕК	Електроліт	Зв'язуюче для електродів ЕК	Робоча напруга ЕК, В	Питома ємність електрода ЕК, Ф/г	Втрата ємності ΔC (%) після 1000 циклів
№1	H ₂ SO ₄	політетрафторетилен	0,8	109	3,5
	NaOH		0,8	80	5,2
№2	H ₂ SO ₄	полівініліденфторид	0,8	100	3,1
	NaOH		0,8	60	4,9
№3	H ₂ SO ₄	полівінілбутираль	0,8	78	7,3
	NaOH		0,8	56	12,9
№4	H ₂ SO ₄	полівінілпіролідон	0,8	104	3,9
	NaOH		0,8	50	5,8

Як видно з таблиці 1, при використанні кислотного електроліту кращі показники ємності мають електродні матеріали з політетрафторетиленом та полівінілпіролідон (ЕК №1 та №4). При використанні лужного електроліту найвище значення ємності має ЕК з електродами на основі полівініліденфториду (ЕК №2). ЕК з електродами на основі полівінілбутиралу (ЕК №3) мають низькі значення ємності і найбільшу її втрату ΔC (%) при циклюванні.

Висока ємність та низький внутрішній опір є ключовими параметрами, що забезпечують високу потужність ЕК. Відомо, що потужність (Р), яку може забезпечити ЕК, пропорційна питомій ємності (С) і зворотно пропорційна величині сталої часу $\tau = RC$. Тому для одержання високих величин розрядної потужності необхідно знижувати значення внутрішнього опору ЕК. Результати вимірювання внутрішнього опору ЕК з кислим електролітом за даними електрохімічної спектроскопії імпедансу наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Внутрішній опір ЕК з електродами на основі різних полімерних зв'язуючих матеріалів

Полімер	Політетрафторетилен	Полівініліденфторид	Полівінілбутираль	Полівінілпіролідон
Опір ЕК, Ом	0,45	0,49	0,55	0,17

Аналізуючи результати експериментів, можна зробити висновок про різний характер взаємодії досліджених полімерів з активованим вугіллям. Полімер, що містить різні функціональні групи може взаємодіяти сильніше з поверхнею вуглецевого матеріалу. Така взаємодія може проявлятися в блокуванні активної поверхні активного матеріалу, що є небажаним для електродів ЕК. Полівінілбутираль з кисневовмісними функціональними групами найбільше блокує поверхню активованого вугілля, що збільшує внутрішній опір ЕК. Відповідно до даних в табл. 2, застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі, що значно покращує характеристики таких ЕК.

Висновки. Питома ємність активного матеріалу електродів ЕК суттєво залежить від типу полімерного зв'язуючого. Окрім вуглецевого матеріалу, не менш важливим фактором є

блокування його поверхні полімером, що впливає на величину ємності та внутрішній опір ЕК. Встановлено, що на заміну політетрафторетилену в комерційних ЕК, перспективним є використання полівініліденфториду та полівінілпіролідону. Показано, що для електродів ЕК з вказаними полімерами забезпечується питома ємність в межах 100 – 109 Ф/г в кислому та 70-80 Ф/г в лужному електролітах, відповідно. Застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі. Також полівініліденфторид та полівінілпіролідон дозволяють виготовляти електроди ракеľним методом, що не можливо у випадку політетрафторетилену. Використання таких полімерів дозволить автоматизувати процес виготовлення електродів ЕК та значно знизити собівартість ЕК.

Література

1. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology/ Andrew Burke // J. Power Sources. – 2000. – Vol. 91. – P. 37-50.
2. Миронюк І. Ф. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів/ І. Ф. Миронюк, В. І. Мандзюк, В. М. Сачко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016 – Т.17. – №2. – С. 262-268.
3. Kötz R. Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests./ R. Kötz, P. W. Ruch, D. Cericola//J. Power Sources. – 2010. – V. 154. – №. 2. – P. 923-928.
4. Черниш О. В. Вплив морфології поверхні алюмінієвого струмовідводу на адгезію електродного матеріалу і опір електрохімічного конденсатора/ О. В. Черниш, В. Г. Хоменко, В. З. Барсуков // Вісник кнутд. – 2016. – №6 (104). – С.188-194.
5. Maletin Y. Carbon based electrochemical double layer capacitors of low internal resistance. / Y. Maletin, V. Strelko, N. Stryzhakova, D. Drobny //Energy and environment research. – 2013. – V.3. – №. 2.
6. Aslan M. Polyvinylpyrrolidone/polyvinyl butyral composite as a stable binder for castable supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes /M. Aslan, D. Weingarth, P. Herbeck-Engel, I. Grobelsek, V. Presser//Journal of Power Sources. – 2015. – V. 279. – P. 323-333.
7. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors/ R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45. –P. 2483-2498.
8. Котенок О. В. Электрофизические свойства системы политетрафторэтилен - углеродные нанотрубки / [О. В. Котенок, С. М. Махно, Г. П. Приходько, Ю. І. Семенов] // Поверхность. — 2009. Вип. 1(16). – С.1-6.
9. Kötz R. Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during

References

- 1.Burke A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. J. Power Sources. №91. 37-50. [in English].
2. Myronyuk I. F., Mandzyuk V. I., Sachko V. M. (2016). Vuglecevi elektrodni materialy dlya elektroximichnykh kondensatoriv. [Carbon electrode materials for electrochemical capacitors]. Fizyka i ximiya tverdogo tila. №2(17). 262-268. [in Ukrainian].
3. Kötz R., Ruch P. W., Cericola D. (2010). Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests. J. Power Sources. №2 (154). 923-928. [in English].
4. Chernysh O. V., Homenko V. G., Barsukov V. Z. (2016). Vplyv morfologiyi poverxni alyuminiyevogo strumovidvodu na adgeziyu elektrodnoho materialu i opir elektroximichnoho kondensatora. [The effect of surface of aluminum current collector on adhesion of electrode material of electrochemical capacitors]. Visnyk knutd. №6 (104). 188-194. [in Ukrainian].
5. Y. Maletin, V. Strelko, N. Stryzhakova, D. Drobny. (2013). Carbon based electrochemical double layer capacitors of low internal resistance. Energy and environment research. №. 2(3). [in English].
6. Aslan M., Weingarth D., Herbeck-Engel P., Grobelsek I., Presser V. (2015). Polyvinylpyrrolidone/polyvinyl butyral composite as a stable binder for castable supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes. Journal of Power Sources. №. 279. P. 323-333. [in English].
7. Kotz R., Carlen M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta. №45. 2483-2498. [in English].
8. O.V. Kotenok, S.M. Mahno, G.P. Prihodko, Yu.I. Cementsov. (2009). Elektrofizicheskie svoystva sistemy politetraftoretilen - ugle rodnyie nanotrubki. [Electrophysical properties of the polytetrafluoroethylene system - carbon nanotubes]. Poverhnost. №1 (16). 1-6. [in Russian].
9. Volkovich Yu. M., Serdyuk T. M. (2002).

accelerated constant load tests. / R. Kötz, P. W. Ruch, D. Cericola//J. Power Sources. – 2010. –V. 154. – №. 2. – P. 923-928.

10. Lestriez B. Functions of polymer in composite electrodes of lithium ion batteries. /B. Lestriez // Comptes Rendus Chimie. – 2010. –V. 13. – №. 11. – P. 1341-1350.

Elektrohimicheskie kondensatoryi. [Electrochemical capacitors]. Elektrohimiya. №9 (38). 1043-1068. [in Russian].

10. Lestriez B. Functions of polymer in composite electrodes of lithium ion batteries. (2010). Comptes Rendus Chimie. №. 11(13). P. 1341-1350. [in English]

BARSUKOV VIACHESLAV

barsukov.vz@knutd.com.ua

ResearcherID: O-6308-2017

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3041-2474>

Kyiv National University of Technologies & Design

KHOMENKO VOLODYMYR

v.khomenko@i.ua

Scopus Author ID: 7004402598

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0013-8010>

Kyiv National University of Technologies & Design

MAKYEYEVA I. S.

Kyiv National University of Technologies & Design

CHERNYSH OKSANA

chernish.ov@knutd.edu.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9402-1595>

Scopus Author ID: 56818919300

Kyiv National University of Technologies & Design

ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ВОДНОЙ И СПИРТОВОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ ЧЕРНЫШ А. В., МАКЕЕВА И. С., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать возможность использования в химических источниках тока новых полимерных связующих материалов на водной и спиртовой основе. Это, в свою очередь, является весьма актуальным вопросом удешевления самого производства за счет использования новых материалов и совершенствования технологического процесса, а именно отказаться от использования дорогих и токсичных органических растворителей.

Методика. С помощью циклической вольтамперометрии, импеданса и гальваностатического циклирования были проведены исследования характеристик электродов электрохимических конденсаторов на основе таких полимерных связующих как поливинилбутираль, поливинилпирролидон и суспензия водорастворимого поливинилиденфторида. Лабораторные прототипы электрохимических конденсаторов были изготовлены с использованием ячейки «сэндвичного» типа.

Результаты. Предложено использование поливинилпирролидона и поливинилиденфторида в качестве полимерного связующего в электродах электрохимических конденсаторов. Применение поливинилпирролидона в электродах ЭК позволяет уменьшить внутреннее сопротивление ЭК вдвое. Также поливинилиденфторид и поливинилпирролидон позволяют изготавливать электроды рапельным методом, что невозможно в случае политетрафторэтилена. Использование таких полимеров позволит автоматизировать процесс изготовления электродов ЭК и значительно снизить себестоимость ЭК.

Научная новизна. Впервые разработан метод изготовления электродов электрохимических конденсаторов на основе поливинилиденфторида на водной основе.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования технологии производств электрохимических конденсаторов. Это выдвигает разработку экологически безопасных методов получения композитных материалов для электрохимических конденсаторов в разряд сложных и актуальных научно-технических задач.

Ключевые слова: полимерное связующее, химические источники тока, сопротивление, циклическая вольтамперометрия, электрохимический конденсатор.

**POLYMERIC BINDERS ON AQUEOUS AND ALCOHOL BASIS FOR
ELECTROCHEMICAL CAPACITORS**
CHERNYSH O. V., MAKYEYEVA I. S., KHOMENKO V. G., BARSUKOV V. Z.
Kyiv National University of Technology and Design

Objectives. Investigation a possibility for application of new polymer binders in electrochemical power sources on water and alcohol basis.

Methodology. The characteristics of electrochemical capacitors based on the polymeric binders such as polyvinylbutyral, polyvinylpyrrolidone and a water suspension of polyvinylidene fluoride were investigated, using the cyclic voltammetry, galvanostatic cycling and impedance spectroscopy. Laboratory prototypes of electrochemical capacitors were made using a "sandwich" type cell.

Results. Polyvinylpyrrolidone and polyvinylidene fluoride as polymer binders for electrochemical capacitors were proposed. The polyvinylpyrrolidone in EC electrodes allows reducing the internal resistance of EC by half. Also, polyvinylidene fluoride and polyvinylpyrrolidone make it possible to manufacture electrodes by the doctor-blade method, which is impossible in the case of polytetrafluoroethylene. The such polymers will automate the process of manufacturing electrodes of EC and significantly reduce the cost of EC.

Originality. A water suspension of polyvinylidene fluoride was considered as a polymeric binder for electrochemical capacitors for the first time.

Practical significance. The results can be used for the development of advanced electrochemical power sources. The development of environmentally friendly methods for producing composite materials for electrochemical capacitors are actual scientific and technical problems.

Keywords: polymer binders, power sources, resistance, cyclic voltammetry, electrochemical capacitor.

УДК: 541.6+541.136:
544.032.2

ЛІСОВСЬКИЙ І. В., КОЗАРЕНКО О. А.

Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського
Національної академії наук України

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ГРАФЕНУ ЯК ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Мета. Вивчити можливість використання механохімічно синтезованих наноконкомпозитів на основі поліаніліну та графену в якості електродних матеріалів для симетричних суперконденсаторів.

Методика. Для досліджень ССК використовувалися методи циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії і імпедансної спектроскопії. Циклування заряду-розряду здійснювали при робочій напрузі 0,65, 1,0 і 1,2 В. Розряд ССК через резистор проводили при послідовному включенні зарядженого ССК в електричний ланцюг з опором 10, 25, 50, 75 або 100 Ом.

Результати. Встановлено, що механохімічно одержаний наноконкомпозит PAni/nG може бути використаний для створення ССК, які здатні зберігати стабільність при циклуванні протягом щонайменше 10000 циклів і забезпечувати питому ємність ~ 360 Ф/г. Оптимальною робочою напругою ССК на основі PAni/nG є 0,65 В. Виявлено, що присутність наночастинок nG в об'ємі PAni обумовлює високу стабільність ССК при тривалому циклуванні, тоді як аналогічні пристрої на основі ch-PAni такою характеристикою не володіють. Показано, що ССК на основі PAni/nG виявляють високі швидкісні характеристики і здатні функціонувати при високих струмових навантаженнях на рівні 30 А/г та забезпечувати при цьому ємність ~ 320 Ф/г, а питома потужність таких ССК на основі PAni/nG може досягати ~ 10 кВт/кг при величині питомої енергії ~ 18 Вт·год/кг.

Наукова новизна. Показана принципова можливість використання механохімічного способу для одержання наноконкомпозитів 2D-матеріалів з поліаніліном. За допомогою комплексу різних взаємодоповнюючих методів досліджень показано, що збільшення питомої ємності, покращення стабільності при циклуванні для досліджених гібридних наноконкомпозитів обумовлено не лише присутністю у їх структурі частинок графену, а і механохімічним способом одержання наноконкомпозитів.

Практична значимість. Результати роботи можна використовувати для конструювання симетричних суперконденсаторів на базі наноконкомпозиту PAni/nG.

Ключові слова: поліанілін, графен, механохімічний метод, симетричні суперконденсатори.

Вступ. Суперконденсатори (СК) мають високу питому потужність і здатні заряджатися та розряджатися значно швидше, ніж акумулятори, що обумовлює їх застосування в транспортних засобах, побутовій електроніці і інших пристроях.^{1,2} СК можна розділити на два основні типи залежно від механізму накопичення заряду¹: (1) конденсатори подвійного електричного шару (ПЕШ), принцип роботи яких заснований на зберіганні заряду за рахунок нефарадеевського процесу зарядки ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт; (2) псевдоємнісні конденсатори, які функціонують за рахунок протікання швидкого оборотного фарадеевського редокс процесу, локалізованого переважно на межі розділу електрод/електроліт.

Зазвичай в якості електродів СК першого типу використовують вуглецеві матеріали з розвиненою поверхнею,^{1,2} тоді як редокс активні матеріали, такі як електропровідні полімери або сполуки перехідних металів, застосовуються в СК, які відносяться до другого типу.^{3,4} Основним недоліком СК першого типу є невисокі значення питомої ємності (до 175 Ф/г у

разі органічного електроліту і не більше 100 Ф/г для водних середовищ), а другого – недовгий термін служби і високий саморазряд.¹⁻⁴

У зв'язку з цим одним з перспективних напрямів створення електродів для СК нового покоління може бути поєднання на нанорозмірному рівні в одному матеріалі компонентів з різним типом зберігання заряду.^{5,6} Методи, які показані в роботах⁷⁻¹⁰ мають невисоку ефективність і потребують використання токсичних реактивів. Таким чином виникає необхідність в розробці "зелених" технологічно простих способів одержання ефективних електродів для СК, одним з яких може стати механохімічний метод, який з успіхом зарекомендував себе раніше.¹¹⁻¹⁴

Постановка завдання. Враховуючи перспективність механохімічного підходу до створення ефективних електродних матеріалів різних електрохімічних пристроїв, в даній роботі нами вивчена можливість використання механохімічного способу для одержання нанокомпозитів на основі PAni і графену, а також застосування таких нанокомпозитів як активних компонент електродів симетричних СК (ССК). Значна увага в роботі приділена дослідженню функціональних характеристик отриманих нанокомпозитів із застосуванням різних електрохімічних методів.

Результати дослідження. Для визначення стабільності роботи ССК на основі одержаних нанокомпозитів нами досліджена можливість їх тривалого циклування заряду-розряду в гальваностатичному режимі. Результати проведених досліджень представлені на рис. 1, з якого випливає, що присутність в об'ємі полімеру частинок nG призводить до значного збільшення не тільки питомої ємності, але і підвищенню стабільності циклування ССК в порівнянні з аналогічним пристроєм на основі вихідного PAni. Так, ССК на основі ch-PAni володіє початковою питомою ємністю ~ 142 Ф/г, яка протягом 50 циклів збільшується до 180 Ф/г з подальшим безперервним зменшенням. Після 2000 циклів питома ємність ССК на основі ch-PAni не перевищує 120 Ф/г. У той же час початкова ємність ССК на основі PAni/nG становить 370 Ф/г, яка при подальшій роботі конденсатора дещо зменшується і стабілізується на рівні 360 Ф/г після 1500 циклів (рис. 1а). Проведені дослідження по можливості використання індивідуального nG в якості активної компоненти ССК показали, що питома ємність такого пристрою не перевищує 2 Ф/г. Важливо відзначити, що ССК на основі PAni/nG проявляє високу стабільність протягом як мінімум 10000 циклів (утримання ємності складає 96%) і тенденція зміни питомої ємності при цьому така, що можна допустити можливість подальшого стабільного циклування зазначеного ССК (рис. 1б).

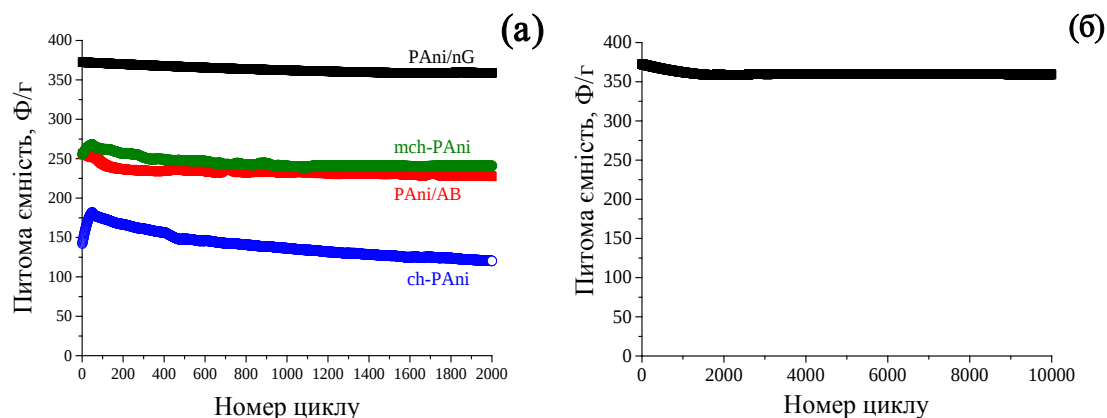


Рис. 1. Залежність питомої розрядної ємності матеріалів на основі PANi протягом 2000 циклів (а); довготривале циклування заряду-розряду нанокompозита PANi/nG (б) при питомому струмі 2 А/г та робочій напрузі 0.65 В

Для більш детального з'ясування, з чим пов'язане збільшення питомої ємності ССК на основі PANi/nG – з механохімічним способом одержання або ж з наявністю в об'ємі полімеру наночастинок nG, – нами також були протестовані ССК на основі механохімічно обробленого ch-PANi (mct-PANi) .

На рис. 1а наведені дані по тривалому циклюванню таких ССК, з яких випливає, що механохімічна обробка PANi призводить як до суттєвого зростання питомої ємності, так і до підвищення стабільності електрохімічного функціонування полімеру. Спостережуваний ефект, очевидно, пов'язаний з дією механічної напруги на структуру полімеру, що, як нами було показано вище, може призводити до підвищення ступеня кристалічності PANi за рахунок упорядкування упаковки макромолекул полімеру. Таке підвищення впорядкованості полімеру, як встановлено в роботі¹¹, сприятливо впливає на його електрохімічні властивості.

З іншого боку, оскільки, як свідчать наведені нами результати досліджень, ємність ССК на основі PANi/nG значно вища, ніж для mct-PANi, то природно припустити, що це може бути обумовлено присутністю в об'ємі полімеру вуглецевого матеріалу. Однак виникає питання, викликано це лише присутністю вуглецю або ж природою вуглецевої складової? У зв'язку з цим нами також були досліджені електрохімічні властивості механохімічно одержаного нанокompозиту PANi/AB, в якому замість nG використовували ацетиленову сажу з аналогічним вмістом вуглецевої компоненти. Як випливає з рис. 1а, питома ємність ССК на основі такого матеріалу досягає значень близьких до таких для mct-PANi, проте істотно поступається характеристикам PANi/nG. Це дає підставу припустити, що високе значення питомої ємності СК на основі PANi/nG обумовлено не тільки механохімічним способом отримання, а й природою вуглецевої компоненти. Наявність nG може сприяти більш ефективній взаємодії між π -системами органічних макромолекул і графенових шарів. Така взаємодія може призводити до підвищення доступності як електронів, так і аніонів-допантів до активних редокс центрів в макромолекулах і обумовлювати збільшення ємності за рахунок фарадеевського процесу.

Важливим для роботи ССК є також визначення оптимальної області його робочої напруги. Як показали результати проведених нами досліджень збільшення робочої напруги

ССК на основі PAni/nG до 1.0 В призводить до зниження стабільності його циклування (втрата ємності ~27% після 2000 циклів), а підвищення до 1.2 В – до різкої втрати стабільності (втрата ємності ~40 % після 2000 циклів), тоді як циклування при робочій напрузі в 0.65 В протягом 2000 циклів призводить до зменшення ємності всього лише на 4%. Таке істотне погіршення електрохімічного поведінки ССК може бути пов'язано з деградацією полімеру в результаті його переокислення і гідролізу.

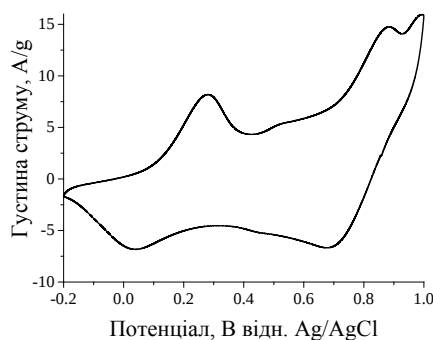


Рис. 2. ЦВА PAni/nG після 50-ти циклів заряд-розряду (швидкість розгортки потенціалу 10 мВ/с)

Висловлене припущення підтверджується вивченням ЦВА PAni/nG і зарядно-розрядних кривих ССК на його основі. На ЦВА нанокompозита PAni/nG присутні піки основних редокс переходів PAni (рис. 2)¹⁵. Анодний пік в області 0.26 В і відповідний катодний пік при 0.08 В обумовлені протіканням редокс переходу між емералдином (ЕМ) і лейкоемералдином (ЛМ). Анодна хвиля в області 0.9 В і зворотна хвиля в області 0.7 У відповідає переходу між ЕМ та перніграніліном (ПМ)¹⁵. На рис. 3 наведені зарядні і розрядні криві кожного з електродів, виміряні відносно Ag/AgCl в різному діапазоні робочих потенціалів. Так, у разі робочої напруги $\Delta E = 0.65$ В (рис. 3а) потенціал позитивного електроду змінюється в діапазоні 0.65-0.33 В, а негативного – 0.33-0.0 В. Це означає, що основною редокс реакцією на аноді є перехід ЛМ $\leftrightarrow$ ЕМ, а на катоді частковий перехід ЕМ $\leftrightarrow$ ПН (рис. 3б). Як відомо, саме процес ЕМ $\leftrightarrow$ ПН призводить до деградаційного гідролізу полімеру в кислому середовищі, тоді як перехід ЛМ $\leftrightarrow$ ЕМ є досить стабільним. Таким чином, в разі PAni позитивний електрод визначає стабільність роботи ССК в цілому. Присутність частинок nG в умовах неповного переходу PAni в стан ПН, а також механохімічний спосіб отримання призводить до стабілізації СК в процесі тривалого циклування (рис. 1б).

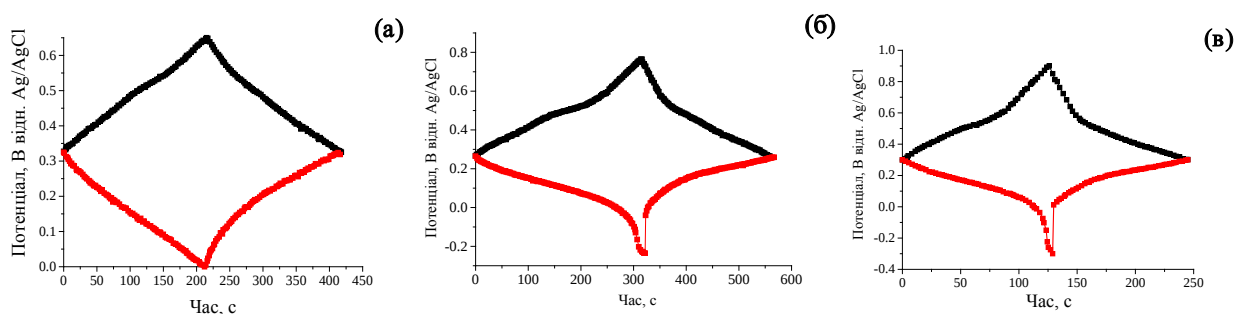
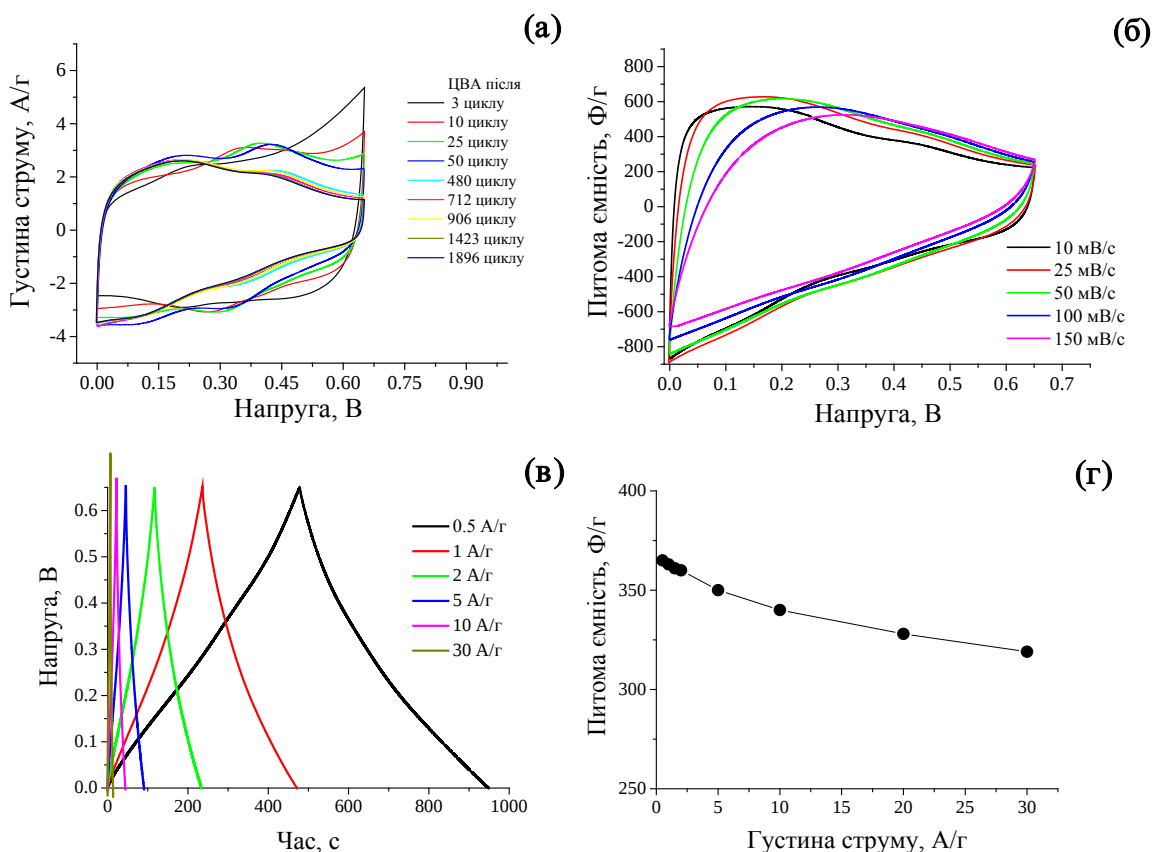


Рис. 3. Зміна потенціалу катода и анода ССК на основі PAni/nG при $\Delta E=0.65$ В (а), $\Delta E=1.0$ В (б) и $\Delta E=1.2$ В (в)

Збільшення робочої напруги до 1.0 і 1.2 В викликає зміщення діапазону потенціалів катоду в 0.77-0.27 В і 0.9-0.3 В, відповідно. Як видно на рис. 3а і 3б це призводить до того, що процес перетворення ЕМ в ПН відбувається в повній мірі порівняно з випадком, коли $\Delta E = 0.65$ В, що обумовлює посилення процесу деградації полімеру і зменшення стабільності ССК протягом тривалого циклування. Крім цього, збільшення робочої напруги ΔE може призводити і до зменшення електропровідності полімеру на аноді при потенціалах нижче 0.0 В, що проявляється в різкому стрибку потенціалу на заряд/розрядних кривих (рис. 3б і 3в). Таким чином, найбільш ефективною розглянутою робочою напругою для ССК на основі PAni/nG є $\Delta E = 0.65$ В.

Нами проведено вивчення ЦВА для ССК на основі PAni/nG на різних етапах циклування заряду-розряду (рис.4). Як видно з рис. 4а, форма ЦВА на початку циклування і після 2000 циклів відрізняються. Спочатку на ЦВА спостерігається пара оборотних широких піків в області 0.2 В. Однак протягом циклування на кривих ЦВА з'являються додаткові піки, які поступово зміщуються в область більш позитивних потенціалів і після 50 циклу знаходяться при 0.3-0.4 В (рис. 4а). При подальшому циклування інтенсивність зазначених піків зменшується, а інтенсивність піків в області 0.1-0.2 В збільшується. Причина таких змін ЦВА на даний момент не ясна і вимагає подальших більш детальних досліджень. ЦВА суперконденсатора на основі



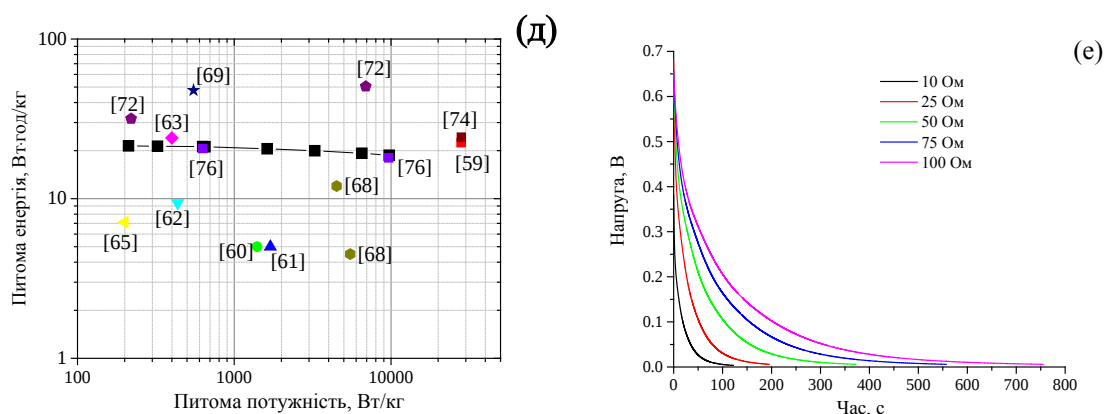


Рис. 4. (а) ЦВА ССК на основі PAni/nG після різних циклів заряду-розряду при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с; (б) ЦВА ССК на основі PAni/nG при різних швидкостях розгортки потенціалу після 2000 циклів заряду-розряду; (в) Заряд-розрядні криві ССК на основі PAni/nG при різних струмових навантаженнях; (г) Залежність питомої ємності ССК на основі PAni/nG від густини струму; (д) Діаграма Рагона для ССК на основі PAni/nG. У дужках вказані статі, в яких були отримані наведені характеристики; (е) залежність робочої напруги від часу ССК на основі PAni/nG при різному зовнішньому навантаженні

PAni/nG стають незмінними вже після 1487 циклу, що знаходиться у відповідності з даними, наведеними на рис. 1. На рис. 4б наведено ЦВА для ССК на основі PAni/nG при різних швидкостях розгортки потенціалу після 2000 циклів заряду-розряду. Як випливає з рисунка, при збільшенні швидкості розгортки потенціалу криві ЦВА практично не змінюють свою форму. Це вказує на те, що редокс процес, а також супутня йому дифузія аніонів-допантів в об'ємі нанокompозиту можуть протікати з досить високою швидкістю, що, ймовірно, обумовлено особливостями будови нанокompозиту PAni/nG. На рис. 4в і 4г також представлені швидкісні характеристики ССК на основі PAni/nG в гальваностатичного режимі при різних струмових навантаженнях, які свідчать про те, що такий ССК може працювати при струмовому навантаженні 30 А/г і при цьому забезпечувати ємність ~ 320 Ф/г.

Згідно діаграмі Рагона¹ питома потужність ССК може досягати ~ 10 кВт/кг при величині питомої енергії ~ 18 Вт·год/кг і робочій напрузі 0.65 В (рис. 4д). Як видно з рис. 4д величини питомої енергії і питомої потужності ССК на основі PAni/nG співставні або навіть мають більше значення в порівняно з аналогічними пристроями на основі композитів PAni з різними вуглецевими матеріалами, розглянутими в літературі раніше¹⁶.

Щоб оцінити роботу ССК на основі PAni/nG в умовах, наближених до реальних, ми досліджували його розряд через резистор з різним опором (рис. 4е). Такий спосіб дозволяє також оцінити питому ємність СК, яку він може віддати при самовільному розряді під навантаженням. Так вдалося встановити, що ССК на основі PAni/nG може віддати ємність ~ 350 Ф/г, що знаходиться у відповідності з даними, отриманими в результаті гальваностатичного заряду-розряду.

Поряд з електрохімічними характеристиками, наведеними вище, нами вивчені імпеданс-спектри ССК на основі PAni/nG і ch-PAni, які були отримані протягом циклування елементів. Як видно з рис. 5а, імпеданс-спектри PAni/nG складаються з похилої лінії у високочастотній області спектра з кутом нахилу, близьким до 45° , що відповідає імпедансу

Варбурга і описує дифузію аніонів-допантів в об'ємі електроду. У низькочастотній області спектр являє собою практично вертикальну лінію, яка відображає ємнісну складову суперконденсатора. Крім того, з спектра (рис. 5а) видно, що в міру циклування опір ССК зменшується, що свідчить про підвищення ефективності роботи пристрою. Після 712 циклу імпеданс-спектри суперконденсатора на основі PAni/nG практично не змінюються, що може бути наслідком стабілізації роботи системи.

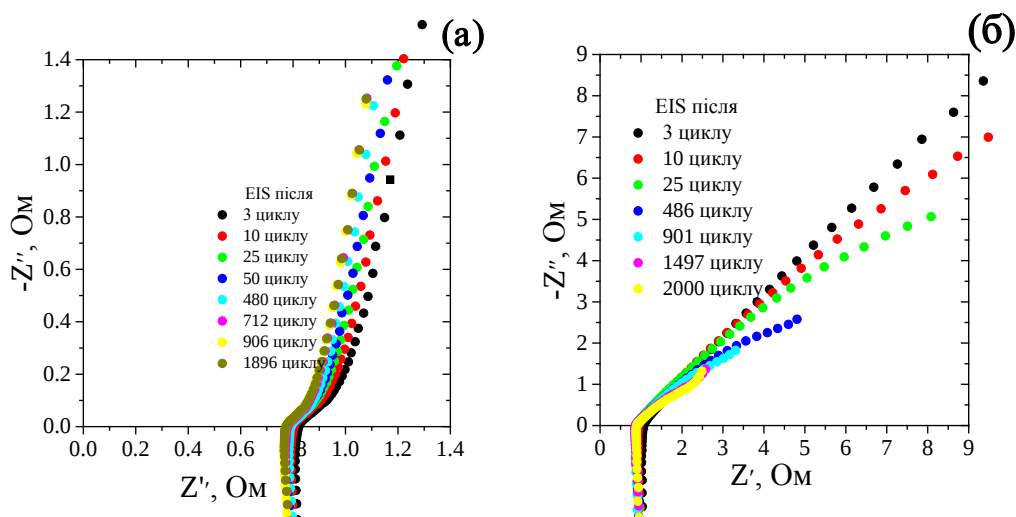


Рис. 5. Імпеданс-спектри ССК на основі PAni/nG (а) і ch-PAni (б) після різних циклів заряду-розряду. Спектри реєстрували у розрядженому стані ССК

Імпеданс-спектри ССК на основі ch-PAni також демонструють зменшення опору в міру циклування заряду-розряду (рис. 5б). Очевидно, така поведінка в цілому є характерною для PAni. Основна відмінність ССК на основі ch-PAni полягає в значно більшому значенні опору в порівнянні з наноккомпозитом PAni / nG, що може бути пов'язано зі структурою полімерних електродів. Як було показано вище, присутність частинок nG впорядковує макромолекули полімеру, що сприяє дифузії аніонів-допантів до редокс-центрів PAni. Макромолекули ch-PAni, цілком ймовірно, закручені в клубки, що значним чином ускладнює масопереніс всередині полімеру. Це знаходить своє відображення у формі імпеданс-спектрів ССК на основі ch-PAni (рис. 5б), на яких спостерігається похила лінія з кутом нахилу $\sim 45^\circ$ і відсутній відгук, характерний для СК, як це має місце для PAni/nG.

Важливою характеристикою СК є їх здатність утримувати накопичений заряд протягом певного часу після розриву ланцюга, що визначається саморозрядом системи. Саморозряд є відомою проблемою суперконденсаторів, особливо в разі пристроїв на основі електропровідних полімерів.⁴ З огляду на це, ми досліджували саморозряд ССК на основі ch-PAni, PAni/AB і PAni/nG і визначили, що присутність частинок вуглецевого матеріалу знижує саморозряд ССК і призводить до втрати накопиченого заряду на рівні 18% для PAni/nG, 20% для PAni/AB і 35% для ch-PAni.

Висновки. За допомогою механохімічного методу вперше одержані наноккомпозити на основі PAni і графену. Встановлено, що механохімічно одержаний наноккомпозит PAni/nG може бути використаний для створення ССК, які здатні стабільно циклуватися протягом як мінімум 10000 циклів і забезпечувати питому ємність ~ 360 Ф/г. Показано, що більш високе

значення питомої ємності ССК на основі PAni/nG в порівнянні з пристроями на основі PAni, отриманого традиційним шляхом, обумовлено не тільки механохімічним способом одержання, а й природою вуглецевої компоненти, що сприяє формуванню специфічної морфології нанокompозиту. Встановлено, що оптимальною робочою напругою ССК на основі PAni/nG є 0.65 В, тоді як збільшення напруги до 1.0 і 1.2 В призводить до втрати стабільності роботи ССК в результаті деградації катода. Виявлено, що присутність наночастинок nG в об'ємі PAni обумовлює високу стабільність ССК при тривалому циклуванні, тоді як аналогічні пристрої на основі ch-PAni такою характеристикою не володіють. Показано, що ССК на основі PAni/nG виявляють високі швидкісні характеристики і здатні функціонувати при високих струмових навантаженнях на рівні 30 А/г та забезпечувати при цьому ємність ~320 Ф/г, а питома потужність таких ССК на основі PAni/nG може досягати ~10 кВт/кг при величині питомої енергії ~18 Вт·год/кг. Показано також, що присутність наночастинок nG в складі нанокompозиту PAni/nG призводить до зменшення саморозряду відповідного ССК на 15%.

Література

1. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J.A.; Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2016**, 58, pp 1189–1206.
2. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(2), pp 797–828.
3. Roldán, S.; Blanco, C.; Granda, M. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angew. Chem.* **2011**, 50 (7), pp 1699 – 1701.
4. Snook, G.A.; Kao, P.; Bes, A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources.* **2011**, 196 (1), pp 1–12.
5. Hong, S.-C.; Sanghoon, K.; Jang, W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized RuO₂/carbon powder as binder-free electrodes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (89), pp 48276–48284.
6. Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; Ting, J.-M. Hydrothermally synthesized RuO₂/Carbon nanofibers composites for use in high-rate supercapacitor electrodes. *Comp. Sci. Technol.* **2012**, 72 (13) – P. 1524–1529.
7. Vonlanthen, D.; Lazarev, P.; See, K.A.; Wudl, F.; Heeger, A.J. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (30), pp 5095–5100.
8. Wang, R.; Han, M.; Zhao Q. et al. Hydrothermal synthesis of nanostructured graphene/polyaniline composites as highcapacitance electrode materials for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2017**, 7, pp 44562.
9. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.* **2011**, 331(6017), pp 568–571.
10. Posudievsky, O.; Khazieieva, O.; Cherepanov, V. et al. Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically

References

1. González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J.A.; Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2016**, 58, pp 1189–1206.
2. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(2), pp 797–828.
3. Roldán, S.; Blanco, C.; Granda, M. et al. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angew. Chem.* **2011**, 50 (7), pp 1699 – 1701.
4. Snook, G.A.; Kao, P.; Bes, A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources.* **2011**, 196 (1), pp 1–12.
5. Hong, S.-C.; Sanghoon, K.; Jang, W.-J. et al. Supercapacitor characteristics of pressurized RuO₂/carbon powder as binder-free electrodes. *RSC Adv.* **2014**, 4 (89), pp 48276–48284.
6. Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; Ting, J.-M. Hydrothermally synthesized RuO₂/Carbon nanofibers composites for use in high-rate supercapacitor electrodes. *Comp. Sci. Technol.* **2012**, 72 (13) – P. 1524–1529.
7. Vonlanthen, D.; Lazarev, P.; See, K.A.; Wudl, F.; Heeger, A.J. A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (30), pp 5095–5100.
8. Wang, R.; Han, M.; Zhao Q. et al. Hydrothermal synthesis of nanostructured graphene/polyaniline composites as highcapacitance electrode materials for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2017**, 7, pp 44562.
9. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science.* **2011**, 331(6017), pp 568–571.
10. Posudievsky, O.; Khazieieva, O.; Cherepanov, V. et al. Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS₂. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1 (39),

delaminated bulk MoS₂. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1 (39), pp 6411–6415.

11. Posudievsky, O.; Kozarenko, O.; Dyadyun, V. et al. Electrochemical performance of mechanochemically prepared polyaniline doped with lithium salt. *Synth. Met.* **2012**, 162 (24), pp 2206 – 2211.

12. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers. *Synth. Met.* **2010**, 160 (1-2), pp 47–51.

13. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline. *Synth. Met.* **2010**, 160 (5-6), pp 462–467.

14. Gutiérrez, A.R.; Vázquez, R.A.; Moggio, I. Mechanochemical synthesis of a phenylenedivinylidenebisquinoline. Optical, morphological and electroluminescence properties. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1086, pp 138–145.

15. Peng, C.; Hu, D.; Chen, G.Z. Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on ‘Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties’. *Chem. Comm.* **2011**, 47 (14), pp 4105–4107.

16. Gawli, Y.; Banerjee, A.; Dhakras, D.; Deo, M.; Bulani, D.; Wadgaonkar, P.; Shelke, M.; Ogale, S. 3D Polyaniline Architecture by Concurrent Inorganic and Organic Acid Doping for Superior and Robust High Rate Supercapacitor Performance. *Sci. Rep.* **2016**, 6, pp 21002.

pp 6411–6415.

11. Posudievsky, O.; Kozarenko, O.; Dyadyun, V. et al. Electrochemical performance of mechanochemically prepared polyaniline doped with lithium salt. *Synth. Met.* **2012**, 162 (24), pp 2206 – 2211.

12. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers. *Synth. Met.* **2010**, 160 (1-2), pp 47–51.

13. Posudievsky, O.; Goncharuk, O.; Pokhodenko, V. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline. *Synth. Met.* **2010**, 160 (5-6), pp 462–467.

14. Gutiérrez, A.R.; Vázquez, R.A.; Moggio, I. Mechanochemical synthesis of a phenylenedivinylidenebisquinoline. Optical, morphological and electroluminescence properties. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1086, pp 138–145.

15. Peng, C.; Hu, D.; Chen, G.Z. Theoretical specific capacitance based on charge storage mechanisms of conducting polymers: Comment on ‘Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties’. *Chem. Comm.* **2011**, 47 (14), pp 4105–4107.

16. Gawli, Y.; Banerjee, A.; Dhakras, D.; Deo, M.; Bulani, D.; Wadgaonkar, P.; Shelke, M.; Ogale, S. 3D Polyaniline Architecture by Concurrent Inorganic and Organic Acid Doping for Superior and Robust High Rate Supercapacitor Performance. *Sci. Rep.* **2016**, 6, pp 21002.

KOZARENKO OLGA

Kozarenko-olga@ukr.net

Researcher ID: 36668746100

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6177-6986>

L.V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

LISOVSKYI IVAN

i-lisovskii@i.ua

L.V. Pisarzhevskii

Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ГРАФЕНА КАК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ЛИСОВСКИЙ И. В., КОЗАРЕНКО О. А.

Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского

Цель. Изучить возможность использования механохимически синтезированных наноконкомпозитов на основе полианилина и графена в качестве электродных материалов для симметричных суперконденсаторов.

Методика. Для исследований ССК использовались методы циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии. Циклирование заряда-разряда осуществляли при рабочем напряжении 0.65, 1.0 и 1.2 В. Разряд ССК через резистор проводили при последовательном включении заряженного ССК в электрическую цепь с сопротивлением 10, 25, 50, 75 или 100 Ом.

Результаты. Установлено, что наноконкомпозит PAni/nG, полученный механохимическим способом, может быть использованный для создания ССК, которые способны сохранять стабильность при циклировании на протяжении минимум 10000 циклов и обеспечивать удельную

емкость ~ 360 Ф/г. Оптимальным рабочим напряжением ССК на основе PAni/nG является 0.65 В. Установлено, что присутствие наночастиц nG в объеме PAni обуславливает высокую стабильность ССК при длительном циклировании, тогда как аналогичные устройства на основе ch-PAni таким свойством не обладают. Показано, что ССК на основе PAni/nG проявляют высокие скоростные характеристики и способны работать при высоких токовых нагрузках на уровне 30 А/г и обеспечивать при этом емкость ~ 320 Ф/г, а удельная мощность таких ССК на основе PAni/nG может достигать ~ 10 кВт/кг при величине удельной энергии ~ 18 Вт ч/кг.

Научная новизна. Показана возможность использования механохимического метода для получения нанокомпозитов 2D-материалов с полианилином. При помощи комплекса различных взаимодополняющих методов исследования показано, что увеличение удельной емкости и улучшение стабильности при циклировании для исследованных гибридных нанокомпозитов обусловлено не только присутствием в их составе частиц графита, а и механохимическим способом получения нанокомпозитов.

Практическая значимость. Результаты работы можно использовать для конструирования симметричных суперконденсаторов на базе нанокомпозита PAni/nG.

Ключевые слова: полианилин, графен, механохимический метод, симметричные суперконденсаторы.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MECHANOCHEMICALLY PREPARED POLYANILINE AND GRAPHENE BASED NANOCOMPOSITES AS ELECTRODES OF SUPERCAPACITORS LISOVSKYI IVAN, KOZARENKO OLHA

L. V. Pisarzhevskii Institute of physical chemistry of NAS of Ukraine

Purpose. To study the possibility of using of mechanochemically synthesized nanocomposites based on polyaniline and graphene as electrode materials for symmetric supercapacitors.

Methodology. Methods of cyclic voltammetry, chronopotentiometry and impedance spectroscopy were used for the SSC research. The charge-discharge cycling was performed at a working voltage of 0.65, 1.0 and 1.2 V. The discharge of SSC through a resistor was performed with the sequential switching of a charged SSC in an electrical circuit with a resistance of 10, 25, 50, 75 or 100 ohms.

Findings. It has been established that the mechanochemically prepared nanocomposite PAni/nG can be used to create SSCs that are able to maintain stability during cycling for at least 10,000 cycles and provide a specific capacity ~ 360 F/g. The optimal operating voltage of the SSCs based on PAni/nG is 0.65 V. Increasing the voltage to 1.0 and 1.2 V leads to loss of stability of the SSCs as a result of degradation of the cathode. It has been found that the presence of nG nanoparticles in the volume of PAni causes a high stability of the SSC during long-term cycling, while similar devices based on ch-PAni do not possess this property. It has been shown that SSCs based on PAni/nG exhibit high speed characteristics and can function at high current loads at 30 A/g and provide a capacity of ~ 320 F/g. The specific power of such PAni/nG based SSCs can reach ~ 10 kW/kg with the specific energy value ~ 18 Wh/kg.

Originality. It has been shown that the mechanochemical method can be used to prepare nanocomposites based on 2D-materials and graphene. Using a complex of various complementary research methods, it has been shown that the increase in specific capacity and improvement in cycling stability for the studied hybrid nanocomposites is caused not only by the presence in their structure of graphene particles, but also by the mechanochemical method of preparing nanocomposites. It promotes the formation of a hybrid material structure that prevents degradation of a polymer at charge-discharge in an acidic medium.

Practical value. The results of the work can be used to construct symmetric supercapacitors based on PAni/nG nanocomposites.

Keywords: polyaniline, graphene, mechanochemical method, symmetric supercapacitors.

УДК 620.193.013:
620.194.22

НИРКОВА Л. І.^{*}, ГАВРИЛІШИНА О. В.^{**},
БОРИСЕНКО Ю. В.^{**}

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України^{*}
Київський національний університет технологій та дизайну^{**}

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРУБНОЇ СТАЛІ РІЗНОЇ КАТЕГОРІЇ МІЦНОСТІ В МОДЕЛЬНОМУ ГРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Мета. Встановити вплив категорії міцності трубної сталі на електрохімічні та корозійно-механічні властивості в умовах сумісного впливу постійної деформації та захисного потенціалу у слабколужному середовищі.

Методика. Застосовували стандартні методи: метод масометрії, потенціометрії, поляризаційних кривих, методику досліджень стійкості проти корозійного розтріскування при постійній деформації за катодного потенціалу.

Результати. В модельному ґрунтовому електроліті анодне розчинення сталі обох категорій контролюється дифузією кисню, про що свідчать значення тафелевських нахилів. Відмічене полегшення виділення водню для сталі Х80 порівняно зі сталлю Х70. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна.

Наукова новизна. За результатами порівняльних випробувань встановлено, що у слабколужному розчині швидкість анодного розчинення сталей Х80 та Х70 контролюється дифузією кисню. Відмічене полегшення виділення водню для сталі Х80 з підвищеними показниками міцності порівняно зі сталлю Х70.

Практична значимість. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна. Розвиток міжкристалітної корозії в металі труби є більш небезпечним під час експлуатації, оскільки може призвести до розтріскування під дією розтягуючих напружень.

Ключові слова: трубна сталь категорії Х70 та Х80, масометрія, потенціометрія, метод поляризаційних кривих, катодний потенціал, електрохімічна корозія, корозія під напруженням.

Вступ. Використання труб зі сталі підвищеної міцності в теперішній час набуває все більшого розповсюдження, як в видобувній промисловості, так і в газотранспортній системі. Катодна поляризація, яка застосовується для електрохімічного захисту магістральних трубопроводів, у тому числі, з трубної сталі підвищеної міцності у середовищах з рН, близькими до нейтральних, викликає наводнювання, що, у разі прикладення розтягувальних напружень, сприяє втраті пластичності сталі тим більше, чим більше її міцність [1-5]. Дислокації та включення, зокрема оксид алюмінію, титану, кремнію, карбід заліза тощо є пастками для атомів водню, і можуть сприяти утворенню тріщин навіть за відсутності зовнішнього розтягувального напруження [6-7]. Як правило при рН, близьких до нейтральних, механізм електрохімічної корозії зварних з'єднань зі сталі, у тому числі підвищеної міцності, суттєво не змінюється ні при наводнюванні, ні при напруженні, ні за сумісного впливу обох чинників: наводнювання лише змінює локальну активність розчинення зварного з'єднання, підвищення напруження сприяє прискоренню анодного процесу у вершині тріщини [8].

Постановка завдання. Одним з головних стратегічних шляхів розвитку трубного виробництва на сучасному етапі є вирішення проблем безпеки та надійності експлуатації трубної продукції, що можливо в умовах гарантії необхідного рівня властивостей труб. В

останні роки наявні дані про те, що труби з листів контрольованої прокатки є більш схильними до корозійного розтріскування порівняно, наприклад, з трубами після нормалізації і термічної обробки. Стійкість проти корозійного розтріскування є структурно-чутливою характеристикою, тому додаткове зміцнення сталі заданого хімічного складу може привести до зниження її стійкості проти розтріскування внаслідок підвищення ступеня структурної неоднорідності.

Нажаль, на теперішній час, результатів саме порівняльних досліджень щодо корозійної стійкості сталі різної міцності, з метою визначення перспектив заміни однієї сталі іншою, недостатньо. У зв'язку з вищевикладеним, основною метою роботи є встановлення особливостей електрохімічних та корозійно-механічних властивостей таких сталей.

Результати дослідження. Дослідження проводили на трубній сталі категорії X70 та X80 з межами міцності 640 МПа і 691 МПа, відповідно, яка застосовується для виготовлення труб для сучасних магістральних газопроводів. Робочим розчином обирали модельний ґрунтовий електроліт (МГЕ) складу, г/л: 0,037 KCl + 0,559 NaHCO₃ + 0,008CaCl₂ + 0,089 MgSO₄, рН 8,2 [9]. Швидкість корозії визначали за стандартною методикою згідно з ГОСТ 9.908 [8]. Поляризаційні криві знімали в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгорнення потенціалу 5×10^{-4} В/с при повному зануренні у МГЕ. Стійкість трубної сталі різного рівня міцності до корозійного розтріскування визначали при постійній деформації $0,95\sigma_T$ (σ_T - границя текучості сталі) [11] за наведеного захисного потенціалу -1,5 В (відносно хлорсрібного електроду порівняння) після витримування впродовж тривалого часу (1 рік) в МГЕ.

За результатами корозійних досліджень встановлено, що вид корозії сталі різної міцності оцінено, як суцільну рівномірну згідно з ГОСТ 9.908. Швидкість корозії сталі X80 незначно більше (0,0227 мм/рік) порівняно зі сталлю X70 (0,0216 мм/рік) (табл.1).

Таблиця 1

Корозійні та електрохімічні властивості трубної сталі категорій X70 та X80 у МГЕ

Швидкість корозії, мм/рік		Потенціал корозії, В		Тафелевський нахил, В		Потенціал початку виділення водню, В	
X70	X80	X70	X80	X70	X80	X70	X80
0,0216	0,0227	-0,687	-0,684	0,111	0,074	-0,950	-0,850

Електрохімічні властивості сталей визначали з катодних та анодних поляризаційних кривих, наведених на рис. 1, з яких обчислювали електрохімічні параметри (таблиця 1).

Для досліджуваних сталей в умовах вільного доступу кисню закономірності анодної і катодної поведінки не відрізняються в широкому діапазоні потенціалів.

Встановлено, що для сталі більшої міцності X80 властиве незначно більш швидке анодне розчинення при незмінності механізму анодного процесу, (рис. 1 (крива 2)), на що вказує нахил анодної поляризаційної кривої. За катодної поляризації для сталі X80 відмічене полегшення виділення водню порівняно зі сталлю X70: потенціали початку виділення водню дорівнюють -0,850 В і -0,950 В, відповідно, (рис. 1 (криві 1' і 2')). Цю особливість катодної поведінки треба брати до уваги під час вибору максимальних захисних потенціалів трубопроводів з цієї сталі.

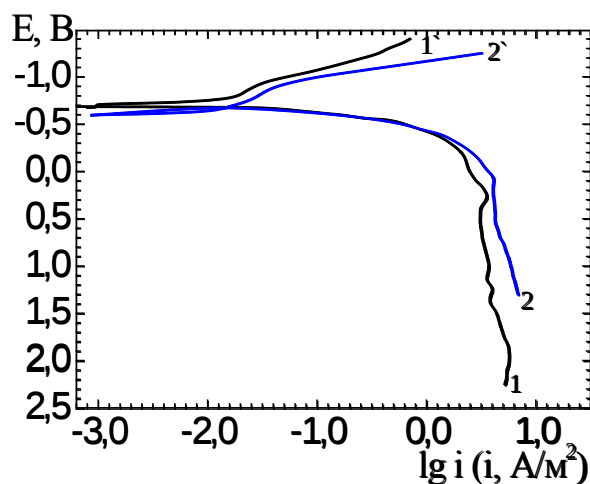
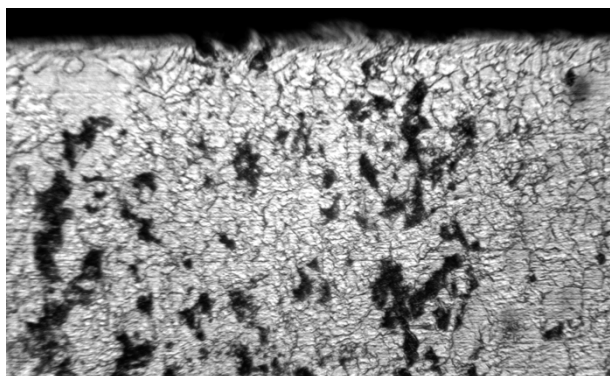
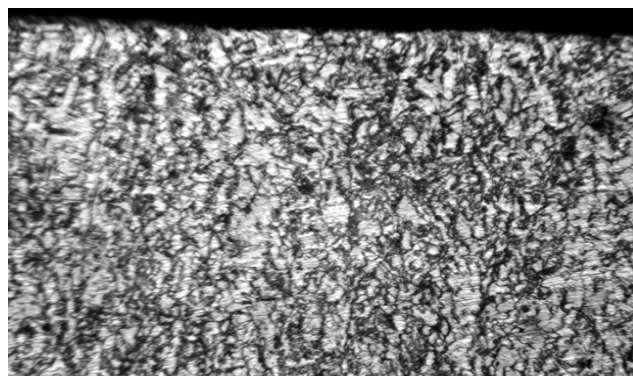


Рис. 1. Поляризаційні криві трубної сталі X70 (1) та X80 (2) за кімнатної температури у МГЕ

Для формування більш повного уявлення щодо поведінки цих сталей в умовах, що наближаються до експлуатаційних, проведено дослідження їх корозійної стійкості за впливу постійної деформації та катодної поляризації. За результатами досліджень (рис. 2), встановлено, що в біляповерхневих шарах сталі X70 утворилися корозійні дефекти глибиною від 0,007 мм до 0,01 мм (рис. 2, а).



а



б

Рис. 2. Мікроструктура металу біляповерхневих шарів зразків зі сталі X70 (а) та X80 (б) після корозійно-механічних випробувань у МГЕ за катодного потенціалу -1,5 В (х.с.е.), $\times 500$ (травлення в ніталі)

В біляповерхневих шарах зразків в структурі сталі X70 фіксується деформування-викривлення зерен фериту на глибину від 0,017 мм до 0,023 мм. У цій зоні також виявлені локальні, в основному, одиничні, корозійні виразки глибиною від 0,013 мм до 0,02 мм. На поверхні зразка простежуються окремі ділянки підповерхневої корозії, довжина яких становить від 0,116 мм до 0,281 мм, глибина – від 0,01 мм до 0,017 мм, а також локальні ділянки міжкристалітної корозії, яка розповсюджується на довжину 0,132 мм та глибину 0,43 мм (рис. 3, а). Це може бути пов'язано із проникненням атомарного водню, що утворюється під час розкладення МГЕ за катодного потенціалу, в кристалічну ґратку металу. Атомарний

гідроген здатний проходити вглиб металу по границях зерен, накопичуватися, рекомбінувати та розширювати границі, по яких в сталь починає проникати електроліт, що обумовлює такого виду корозійне ураження. Транскристалітних тріщин в біляповерхневих шарах зразків зі сталі Х70 після не виявлено.

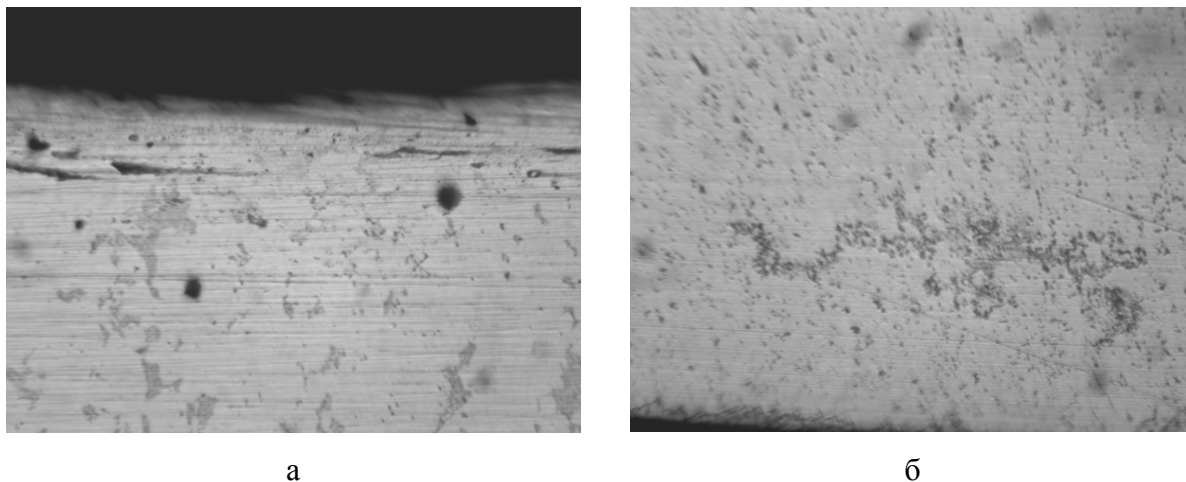


Рис. 3. Локальна корозія в біляповерхневих шарах сталі Х70 (а) і сталі Х80 (б) після корозійно-механічних випробувань в МГЕ, $\times 500$ (травлення в пікралі)

В біляповерхневих шарах зразків зі сталі Х80 також виявлено достатньо рівномірну поверхневу корозію глибиною від 0,005 мм до 0,007 мм (рис. 2, б). В біляповерхневих шарах цих зразків не вдалось зафіксувати глибину деформування – викривлення окремих зерен, оскільки власне структура сталі Х80 являє собою бейніто-феритні зерна різної орієнтації. У цій зоні, крім загальної поверхневої корозії, інших видів корозії не виявлено (рис. 3, б).

Таким чином, на основі проведених досліджень сталі різного рівня міцності, а саме Х70 та Х80, в середовищах різної агресивності встановлено:

- в біляповерхневих шарах транскристалітні тріщини відсутні;
- виявлено деякі відмінності у характері корозійних уражень біляповерхневих шарів досліджуваних сталей: для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для сталі Х80 – міжкристалітна корозія.

Висновки. За результатами корозійних та електрохімічних досліджень встановлено, що у модельному ґрунтовому електроліті (рН 8,2) швидкість корозії сталі Х80 незначно вище, в порівнянні зі сталлю Х70 (0,0227 мм/рік для Х80 і 0,0216 мм/рік для Х70). Анодне розчинення сталі обох категорій контролюється дифузією кисню, про що свідчать значення тафелевських нахилів. Відмічено полегшення виділення водню сталі Х80 порівняно з Х70: потенціали початку відновлення водню дорівнюють -0,850 В та -0,950 В, відповідно. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна. Розвиток міжкристалітної корозії в металі труби є більш небезпечним під час експлуатації, оскільки може призвести до розтріскування під дією розтягуючих напруг.

Література

1. D. Hardie, E. Charles, A. Lopez. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels/ Corrosion Science. – V. 48, Issue 12. –2006. – P. 4378-4385.
2. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel/ E. Ramirez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patino, J.A. Juarez-Islas// Corrosion Science. – V.50, Issue 12. – 2008. – P. 3534-3541.
3. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments/ N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler, R.T. Condon, A.E. Stevenson, A.J. Slifka// Corrosion Science. – V. 59. – 2012. – P. 1–9.
4. H.B. Xue, Y.F. Cheng. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking/ Corrosion Science. – V. 53, Issue 4. – 2011. – P. 1201–1208.
5. J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluvinae. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength/Corrosion Science. – V. 52, Issue 5. – 2010. – P. 1554–1559.
6. C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking/ International Journal of Hydrogen Energy. – V. 34, Issue 24. – 2009. – P. 9879–9884.
7. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel /F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, J.H. Cheng, Z.H. Lu, X.G. Li // Materials Science and Engineering: A. – V. 527, Issue 26. – 2010. – P. 6997–7001.
8. G.A. Zhang, Y.F. Cheng. Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution// Corrosion Science. – V. 51, Issue 8. – 2009. – P. 1714–1724.
9. Szklarska-Smialowska K Z., Xia Z., Rebak R.B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions/ Corrosion. –Vol.50. – No.5. – 1994. – P.334-338.
- 10.ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – [Введен 1987-01-

References

1. D. Hardie, E. Charles, A. Lopez. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels/ Corrosion Science. – V. 48, Issue 12. –2006. – P. 4378-4385.
2. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel/ E. Ramirez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patino, J.A. Juarez-Islas// Corrosion Science. – V.50, Issue 12. – 2008. – P. 3534-3541.
3. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments/ N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson, A. J. Slifka// Corrosion Science. – V. 59. – 2012. – P. 1–9.
4. H.B. Xue, Y.F. Cheng. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking/ Corrosion Science. – V. 53, Issue 4. – 2011. – P. 1201–1208.
5. J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluvinae. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength/Corrosion Science. – V. 52, Issue 5. – 2010. – P. 1554–1559.
6. C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li, Y.F. Cheng. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking/ International Journal of Hydrogen Energy. – V. 34, Issue 24. – 2009. – P. 9879–9884.
7. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel /F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, J.H. Cheng, Z.H. Lu, X.G. Li // Materials Science and Engineering: A. – V. 527, Issue 26. – 2010. – P. 6997–7001.
8. G.A. Zhang, Y.F. Cheng. Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution// Corrosion Science. – V. 51, Issue 8. – 2009. – P. 1714–1724.
9. Szklarska-Smialowska K Z., Xia Z., Rebak R.B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions/ Corrosion. – Vol.50. – No.5. – 1994. – P.334-338.
10. GOST 9.908-85 Edinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia. Metally i splavy. Metody opredeleniya pokazateley korrozii i korrozionnoy stoykosti [State Standard 9.908-85 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for determining corrosion and corrosion resistance]. – [Entered 1987-01-01]. – M.: Interstate Standard 1999. – 79 p.[in Russian]
11. GOST 9.901.2-89 Edinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia. Metally i splavy. Ispytaniya na korrozionnoe rastreskivanie obraztsov v vide

01]. – М.: Межгосударственный стандарт 1999. – 79 с.
11.ГОСТ 9.901.2-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса. 1999. – 79 с.

izognutogo brusa [State Standard 9.901.2-89 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Tests for corrosion cracking of samples in the form of a bent beam]. – 1999. – 79 p. [in Russian]

NYRKOVA LYUDMILA

lnyrkova@gmail.com

ResearcherID: 6506092726

<http://orcid.org/0000-0003-3917-9063>

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kiev, department of welding of oil and gas pipes

BORYSENKO YULIYA

boria95@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1639-0205>

Department of Electrochemical Power Engineering & Chemistry
Kyiv National University of Technologies & Design

HAVRYLISHYNA OLHA

olgagavrilishina@bk.ru

Department of Electrochemical Power Engineering & Chemistry
Kyiv National University of Technologies & Design

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИЙНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУБНОЙ СТАЛИ РАЗНОЙ КАТЕГОРИИ ПРОЧНОСТИ В МОДЕЛЬНОМ ГРУНТОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

НЫРКОВА Л. И. *, ГАВРИЛИШИНА О. В. **, БОРИСЕНКО Ю. В. **

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

²Киевський національний університет технологій і дизайну

Цель. Установить влияние категории прочности трубной стали на электрохимические и коррозионно-механические свойства в условиях совместного влияния постоянной деформации и защитного потенциала в слабощелочной среде.

Методика. Использовали стандартные методы: метод массометрии, потенциометрии, поляризационных кривых, методику исследований стойкости против коррозионного растрескивания при постоянной деформации при катодном потенциале.

Результаты. В модельном грунтовом электролите анодное растворение стали обеих категорий контролируется диффузией кислорода, о чем свидетельствуют значения tafelевских наклонов. Отмечено облегчение выделения водорода для стали X80 по сравнению со сталью X70. В условиях постоянной деформации для стали X70 более свойственна подповерхностная коррозия, а для X80 – межкристаллитная.

Научная новизна. По результатам сравнительных исследований установлено, что в слабощелочном растворе скорость анодного растворения сталей X80 и X70 контролируется диффузией кислорода. Отмечено облегчение выделения водорода для стали X80 с повышенными показателями прочности по сравнению со сталью X70.

Практическая значимость. В условиях постоянной деформации для стали X70 более свойственна подповерхностная коррозия, а для X80 – межкристаллитная. Развитие межкристаллитной коррозии в металле трубы является более опасным в процессе эксплуатации, поскольку может привести к растрескиванию под действием растягивающих напряжений.

Ключевые слова: трубная сталь категории X70 и X80, массометрия, потенциометрия, метод поляризационных кривых, катодный потенциал, электрохимическая коррозия, коррозия под напряжением

**ELECTROCHEMICAL AND CORROSION-MECHANICAL PROPERTIES OF PIPE
STEEL OF DIFFERENT STRENGTH LEVEL IN MODEL SOIL ELECTROLYTE
NYRKOVA L. I. *, HAVRYLISHYNA O. V. **, BORYSENKO Yu. V. ****

¹Ye.O. Paton Electric-Welding Institute of the NAS of Ukraine

²Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Determine the influence of the strength category of the pipe steel on the electrochemical and corrosion-mechanical properties under the conditions of the combined effect of constant deformation and protective potential in a weakly alkaline environment.

Methodology. The standard methods were used: the massometry method, the potentiometry, the polarization curves, the method for investigating the resistance to corrosion cracking under constant deformation at the cathode potential.

Results. The rate-control reaction of anodic dissolution of both steel in model soil electrolyte is oxygen diffusion, on what the values of Tafel slopes point out. It was noted that hydrogen reducing on X80 steel carry on easier than on X70 steel. Under conditions of constant deformation for X70 steel, the undersurface corrosion is more typical for X80 steel – intergranular corrosion.

Originality According to the results of comparative tests it was established that the rate of anodic dissolution of X80 and X70 steel is controlled by oxygen diffusion in a slightly alkaline solution. It was noted that hydrogen reducing carry on easier on X80 steel than on X70 steel.

Practical value. Under conditions of constant deformation, for steel X70 subsurface corrosion is more characteristic, and for X80 steel –intergranular corrosion is more typical. The propagation of intergranular corrosion in steel is more dangerous during in operation, as it may cause to cracking under strain stress.

Key words. X70 and X80 pipe steel, massometry, potentiometry, polarization curves method, cathodic potential, electrochemical corrosion, stress corrosion

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА Н. М., САД А. Ю.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ НАНОНАПОВНЮВАЧА НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ СУМІШЕЙ

Мета. Дослідження впливу добавок нанорозмірного оксиду алюмінію на закономірності течії розплавів поліпропілену (ПП) та суміші ПП/співполіамід (СПА).

Методика. Суміші одержували попереднім введенням нанонаповнювача в розплав ПП з подальшим змішуванням гранул зі СПА на черв'ячно-дисковому екструдері. В'язкість (η) розплавів досліджували методом капілярної віскозиметрії, а еластичність – за величиною рівноважного розбухання екструдатів. Здатність розплавів до поздовжньої деформації оцінювали максимальним ступенем витяжки.

Результати. Встановлено, що ефективна в'язкість і здатність до поздовжньої деформації розплаву ПП очікувано зростають, а еластичність – зменшується в усьому дослідженому діапазоні концентрацій нанодобавки. Введення наночастинок Al_2O_3 в суміш ПП/СПА зумовлює зменшення η розплаву. За вмісту наповнювача в композиції 0,1 мас. % має місце так званий ефект малих добавок: в'язкість зростає до максимального значення. Показано, що модифіковані системи характеризуються підвищеними еластичністю і прядомістю, що обумовлено зміною процесів структуроутворення ПП в матриці СПА під дією нанодобавки.

Наукова новизна. Зменшення в'язкості розплавів нанонаповнених композицій, порівняно з вихідними компонентами, свідчить про зміну механізму їх течії – перехід від переміщення сегментів макромолекул полімерів в потоці до стратифікованого (пошарового) руху окремих фаз.

Практична значимість. Встановлені закономірності течії нанонаповнених сумішей сприятимуть правильному вибору технологічних параметрів їх переробки, а також можуть бути використані при модернізації існуючого та проектуванні нового технологічного обладнання.

Ключові слова: полімери, суміші, нанодобавка, в'язкість, еластичність

Вступ. Одним із простих та ефективних методів створення матеріалів з унікальними властивостями без синтезу нових полімерів є їх змішування та введення нанонаповнювачів. На сьогодні пріоритетною є розробка нового класу полімерних наповнених композитів, в яких компонент дисперсної фази за течії утворює мікро- або нанофібрили в матриці іншого компоненту [1-3]. Композити з діаметрами (d) волокон (10-100) мкм називаються мікрофібрилярними (MFC), а з $d = (100-1000)$ нм – нанофібрилярними (NFC) [1]. При цьому має місце самоармування, що спрощує виробництво, у порівнянні з традиційним наповненням полімерів волокнами, а ефект модифікації значно вищий. Утворення фібрил компонентом дисперсної фази в дисперсійному середовищі *in situ* є також одним із методів одержання надтонких волокон та нових волокнистих матеріалів шляхом екстракції матричного полімеру із MFC та NFC. Так, біодеградабельний волокнистий матеріал медичного призначення із фібрил полімолочної кислоти (ПМК) з розмірами від 400 нм до 1 мкм отримали переробкою суміші ПМК/полівініловий спирт складу 40/60 мас. % [4]. Важливим чинником при створенні вказаної морфології в сумішах полімерів є відповідний ступінь сумісності компонентів. Підвищенню взаємодії між фазами та вдосконаленню матрично-фібрилярної структури сприяє введення в суміш третього компоненту – нанонаповнювача або компатибілізатора [2-7]. Так, переробкою розплавів нанонаповнених сумішей поліпропілен/співполіамід у композиційні мононитки і плівки з подальшим видаленням СПА водним розчином етилового спирту були одержані комплексні нитки з

високою питомою поверхнею і гігієнічними властивостями на рівні натуральних волокон [5,6] та прецизійні фільтрувальні матеріали [7].

Постановка завдання. Особливістю переробки полімерних систем є необхідність переведу їх у в'язко-текучий стан та надання розплаву чи розчину необхідної форми з подальшим охолодженням і затвердінням виробу. Проте полімерні рідини характеризуються рядом специфічних особливостей, що не дозволяє використати закономірності класичної науки про течію низькомолекулярних речовин для їх опису. Так, в основі гідромеханіки лежить модель в'язкої рідини Ньютона, згідно з якою напруга зсуву (τ) є прямо пропорційною швидкості деформації ($\dot{\gamma}$): $\tau = \eta \dot{\gamma}$, де коефіцієнт пропорційності η називають в'язкістю. Для розплавів високомолекулярних сполук характерною є так звана аномалія в'язкості, тобто відхилення від вказаного закону Ньютона, яка пов'язана з внутрішньою надмолекулярною структурою розплавів полімерів. Характер течії таких систем підпорядковується ступеневому закону: $\tau = \eta \dot{\gamma}^n$, де n – ступінь відхилення від ньютонівської течії. Наповнення полімерів дисперсними наночастинками, як правило, супроводжується підвищенням η системи. В той же час для розплавів термопластів з невеликими добавками На-монтмориллоніту і детонаційних алмазів встановлено ефект зниження в'язкості [8]. Незважаючи на велику кількість публікацій щодо течії розплавів полімерів, модифікованих нанодобавками, наші знання в цій галузі недостатні. Нанонаповнені полімерні суміші є ще більш складними об'єктами для дослідження. На сьогодні формування виробів із полімерів здійснюється методами екструзії і лиття під тиском. З огляду на це, доцільним є вивчення реологічної поведінки вихідних та модифікованих розплавів полімерів з метою встановлення основних закономірностей їх течії як чинника, що впливає на технологічні параметри переробки.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації нанорозмірного оксиду алюмінію на закономірності течії розплавів ПП та суміші ПП/СПА.

Результати та їх обговорення. Дослідження проведені з використанням термодинамічно несумісної суміші поліпропілен/співполіамід складу 30/70 мас. %. Як дисперсну фазу вибрали ізотактичний поліпропілен марки А-7 (ТУ 6-05-1756-78), а як дисперсійне середовище – спирторозчинний співполіамід (співполімер капролактаму і гексаметиленадипінату у співвідношенні 50:50) марки ПА-6/66 (ОСТ 6-05-438-78). Вихідні полімери мають близькі температури плавлення – 169 і 170 °С відповідно. Модифікацію суміші здійснювали за допомогою оксиду алюмінію (Al_2O_3) з питомою поверхнею 109 м²/г. Концентрація (С) нанодобавки в суміші складала (0,1÷3,0) мас. % від маси поліпропілену. Змішування полімерів та введення оксиду здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛГП-25. Нанодобавку попередньо вводили в розплав ПП, а потім одержані гранули ПП/ Al_2O_3 змішували зі СПА. В'язкість розплавів визначали методом капілярної віскозиметрії за допомогою мікровіскозиметра МВ-2 в діапазоні напруг зсуву $\tau = (0,1 \div 5,7) \cdot 10^4$ Па за температури 190 °С. Режим течії розраховували як тангенс кута нахилу дотичної до осі абсцис у даній точці кривої течії. Еластичні властивості оцінювали за величиною розбухання «В» екструдатів, відпалених за методикою [9]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимального ступеня витяжки, який визначали як відношення швидкості прийому струменя до лінійної швидкості розплаву у фільтрі (F_{max}).

Однією із важливих властивостей полімерних систем у в'язко-текучому стані є ефективна в'язкість. Для індивідуальних полімерів вона залежить від таких чинників, як хімічна природа, просторова структура молекулярного ланцюга, молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл, умови деформування тощо. Виконані дослідження показали, що вихідні полімери є типовими неньютонівськими рідинами. При цьому вплив швидкості деформації на ефективну в'язкість співполіаміду значно менший, ніж поліпропілену, про що свідчить величина показника «*n*», який характеризує ступінь відхилення від ньютонівського механізму течії (таблиця).

Таблиця.

Реологічні властивості розплавів вихідних полімерів та їх суміші

Назва зразка	В'язкість, Па·с *	Режим течії	Розбухання екструдату*	Ступінь витяжки*, %
ПП	260	2,1	2,0	18000
СПА	740	1,2	1,4	54100
ПП/СПА	160	1,7	5,1	9600

* за напруги зсуву $5,7 \cdot 10^4$ Па

Дані таблиці свідчать, що додавання до співполіаміду поліпропілену з меншою в'язкістю зумовлює закономірне зниження η розплаву композиції, проте це падіння набагато більше, ніж адитивне її значення. Різке зменшення η розплаву сумішей можна пояснити двофазністю системи та зміною структури розплаву.

Термодинамічно несумісні суміші полімерів можна розглядати як особливий клас колоїдних систем типу “полімер в полімері”. Їх специфічність полягає в утворенні між двома компонентами суміші міжфазного перехідного шару, властивості якого відрізняються від аналогічних характеристик розплавів полімерів в об'ємі. Нанонаповнені розплави – це суспензії, для яких слід враховувати можливість взаємодії наночастинок (НЧ) між собою, а також з функціональними групами макромолекул полімеру. При цьому для сумішей полімерів важливе значення має можливість вибіркової локалізації наночастинок в одній із фаз або на межі їх поділу. Виконані дослідження показали, що введення НЧ оксиду алюмінію порізнному впливає на реологічні властивості розплаву вихідного поліпропілену та суміші ПП/СПА (рис. 1).

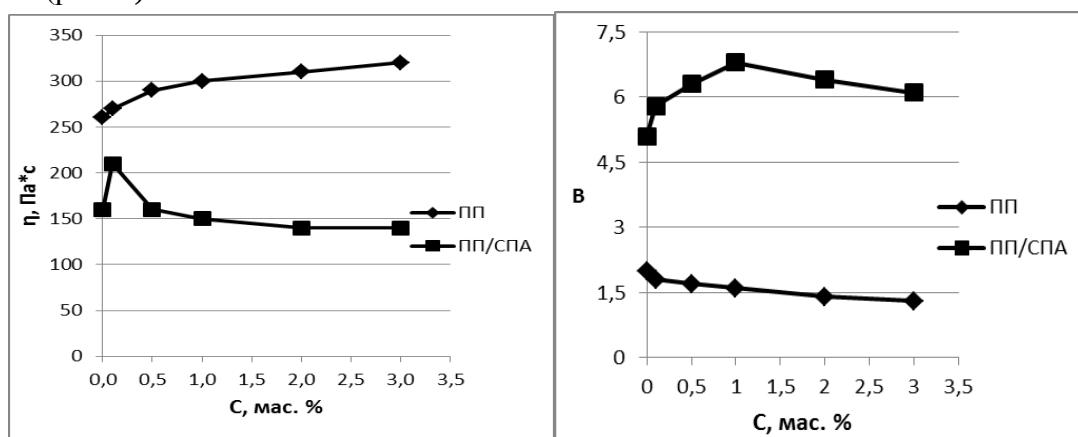


Рис. 1. Вплив концентрації нанодобавки Al_2O_3 на в'язкість розплавів (а) та на розбухання екструдатів (б)

В'язкість розплаву ПП несуттєво зростає в усьому діапазоні концентрацій Al_2O_3 (рис. 1а). Відомо, що високі величини в'язкості мають місце, коли наповнювач активно взаємодіє з макромолекулами полімерної матриці. Для розплаву ПП з добавками оксиду алюмінію η підвищується за рахунок ефекту наповнення розплаву твердою речовиною, оскільки неполярний поліпропілен не взаємодіє з полярними частинками оксиду. Введення нанодобавок в суміш не змінює встановлену закономірність – в'язкість розплавів нанонаповнених систем також падає у порівнянні з η вихідних ПП і СПА (рис. 1а, табл.). При цьому залежність $\eta = f(C)$ має складний характер – за вмісту Al_2O_3 0,1 мас. % величина в'язкості досягає максимального значення, а потім зменшується в усьому дослідженому діапазоні концентрацій оксиду. Встановлена екстремальна залежність в'язкості – склад за вмісту нанонаповнювача 0,1 мас. % може бути пов'язана з ефектом малих добавок, яку автори [10] пояснюють зміною термодинамічних параметрів системи, в першу чергу, термодинамічною сумісністю чи несумісністю компонентів на межі поділу фаз. Різке падіння в'язкості свідчить про зміну механізму течії розплаву композиції – перехід від переміщення сегментів макромолекул полімеру в потоці до стратифікованого (пошарового) руху окремих компонентів. Виділення одного із інгредієнтів в окрему фазу відбувається під дією зсувових і розтягувальних напруг: краплі дисперсної фази втрачають сферичну форму, деформуються в напрямку течії і зливаються з утворенням рідких струменів. Однією з причин зниження в'язкості може бути ковзання компонентів по поверхні поділу фаз внаслідок їх несумісності. По-друге, для реалізації течії суміші з деформівними частинками потрібен менший перепад тисків (що відповідає меншій в'язкості розплаву), ніж за течії індивідуальних полімерів [11]. Зниження в'язкості є важливим і з практичної точки зору, оскільки полегшує переробку сумішей.

В зоні виходу в'язко-пружного розплаву полімеру із формувального отвору з будь-яким профілем має місце явище розбухання: співвідношення діаметрів екструдату і каналу є більшим за одиницю. Зростання поперечного перетину струменю є функцією швидкості зсуву та не узгоджується з класичною механікою низькомолекулярних рідин. Основною причиною цього є накопичення високоеластичних деформацій макромолекулами полімерів і елементами структур компоненту дисперсної фази в матриці з подальшою їх релаксацією по виході із каналу. Відомо, що ці деформації релаксують не миттєво, а впродовж певного часу. Опосередковано їх можна оцінити за показником рівноважного розбухання екструдатів, відпалених у вільному стані [9]. Результати досліджень свідчать, що при введенні наночастинок Al_2O_3 в розплав поліпропілену рівноважні величини «В» зменшуються з ростом вмісту нанодобавки, залишаючись вищими, ніж у вихідного ПП (рис. 1 б). Встановлене зниження пружності розплаву пояснюється обмеженням рухливості ланцюгів макромолекул наночастинок. Значний ріст розбухання екструдатів бі- та трикомпонентних сумішей пов'язаний з деформацією і орієнтацією в напрямку течії як сегментів макромолекул в кожній фазі, так і особливо структур дисперсної фази (рис. 1б), які є новими релаксуючими елементами, характерними тільки для двофазних систем. Максимальний ступінь анізотропії досягається, коли дисперсна фаза утворює рідкі струмені (мікрОВОлокна) безперервної довжини. Як видно із рис. 1б, величини розбухання трикомпонентних композицій більше, ніж на 30 % перевищують аналогічний показник для вихідної суміші. Залежність $B = f(\text{вміст } \text{Al}_2\text{O}_3)$ носить екстремальний характер. Максимум відповідає суміші ПП/СПА/ Al_2O_3 складу

30/70/1 мас. %. Одержані результати можна пояснити утворенням фібрил ПП в матриці СПА та покращенням волокноутворення в присутності нанодобавки, оскільки відомо, що показник «В» досягає максимальних значень, коли мікрОВОлокна є єдиним типом структури в екструдаті, а їх діаметри мінімальні [5-7].

Формування волокон і плівок – це процес одноосного розтягу розплаву. Відомо, що рідини можуть розтягуватися тільки за умови, що їх поздовжня в'язкість більша, ніж зсувова. Для низькомолекулярних речовин характеристикою здатності до розтягу є так звана трутонівська в'язкість, яка дорівнює потрійній зсувовій в'язкості. Високомолекулярні рідини є набагато складнішими, оскільки за їх поздовжньої течії накопичуються пружні деформації. Важливою технологічною характеристикою розплавів полімерів та їх сумішей, яка свідчить про волокноутворюючі властивості, є показник максимального ступеня витяжки $F_{\max}$: чим вища його допустима величина, тим краща здатність матеріалу до переробки або прядомість системи. Одержані результати свідчать, що величина поздовжньої деформації розплавів вихідної та нанонаповнених сумішей різко падає порівняно з $F_{\max}$ вихідних компонентів (табл., рис. 2).

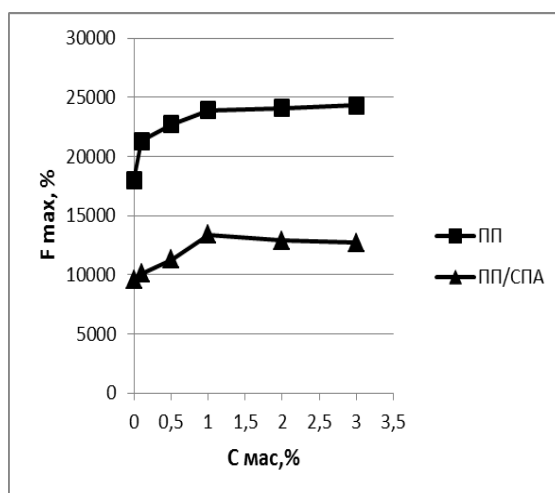


Рис.2. Залежність величини максимального ступеня витяжки струменя розплаву від концентрації нанодобавки Al_2O_3

Мінімальну прядомість має розплав ПП/СПА, що обумовлено несумісністю полімерів та слабкою взаємодією між макромолекулами на межі поділу фаз. Введення нанодобавки в кількості (0,1÷3,0) мас. % супроводжується ростом $F_{\max}$, що може бути пов'язано з утворенням мікрофібрил ПП в матриці СПА. Відомо, що анізотропні структури збільшують здатність розплаву до поздовжньої деформації [11]. Прядомість розплаву поліпропілену, наповненого твердими наночастинками добавки, зростає, що можна пояснити зміною процесів його кристалізації та утворенням більш досконалої надмолекулярної структури.

Висновки. Встановлено, що наночастинки оксиду алюмінію суттєво впливають на реологічні властивості і здатність до переробки розплаву ПП та суміші ПП/СПА. Введення нанодобавки в розплав поліпропілену зумовлює зростання в'язкості і здатності до поздовжньої деформації та зменшення еластичності завдяки ефекту наповнення. В той же час для композицій ПП/СПА/ Al_2O_3 має місце зниження в'язкості та підвищення еластичності

і прядомості розплавів, що може бути пов'язано з виділенням ПП в окрему фазу у вигляді анізотропних структур. Екстремальна залежність величини розбухання від вмісту оксиду алюмінію опосередковано свідчить про вдосконалення процесу волокнуутворення ПП в матриці СПА під дією наночастинок. В практичному аспекті зменшення в'язкості та підвищення здатності до поздовжньої деформації трикомпонентних систем сприятиме полегшенню їх переробки. Подальші дослідження щодо впливу нанорозмірного оксиду алюмінію на фазову морфологію суміші ПП/СПА дозволять створити нові тонковолокнисті матеріали з покращеними характеристиками.

Література

1. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends. – Woodhead Publishing, 2017 – 372 p.
2. Utraki I.a., Wilkie C.A. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. – 2014. – 2373 p.
3. Muralisrinivasan, N. S. Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology. John Wiley & Sons. – 2017. – 571 p.
4. Tran N. H. A, Brünig, H., Landwehr M.A., Vogel R., Heinrich G. Controlling micro- and nanofibrillar morphology of polymer blends in low-speed melt spinning process. Part II: Influences of extrusion rate on morphological changes of PLA/PVA through a capillary die // J. Appl. Polym. Sci. – 2016. – № 133. – P.442-573.
5. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyryov V.M. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers / N.M. // Vlakna a Textil. – 2016. - №4. – P. 3-8.
6. Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P. and O.O. Viltaniuk. The Influence of Nano-Additives on the Formation of Matrix-Fibrillar Structure in the Polymer Mixture Melts and on the properties of Complex threads // Vlakna a Textil. – 2017. – №2. – P. 37-42.
7. Резанова Н.М., Будащ Ю.О., Плаван В.П. Інноваційні волокна, нитки та системи. – К.: КНУТД. – 2017. – 240 с.
8. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Тальрозе Р.В., Кудравцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокмпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303-332.
9. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – Vol. 19, №2. – P.481 - 501.
10. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д.

References

1. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends. – Woodhead Publishing, 2017 – 372 p.
2. Utraki I.a., Wilkie C.A. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. – 2014. – 2373 p.
3. Muralisrinivasan, N. S. Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology. John Wiley & Sons. – 2017. – 571 p.
4. Tran N. H. A, Brünig, H., Landwehr M.A., Vogel R., Heinrich G. Controlling micro- and nanofibrillar morphology of polymer blends in low-speed melt spinning process. Part II: Influences of extrusion rate on morphological changes of PLA/PVA through a capillary die // J. Appl. Polym. Sci. – 2016. – № 133. – R.442-573.
5. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyryov V.M. Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers / N.M. // Vlakna a Textil. – 2016. - №4. – R. 3-8.
6. Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P. and O.O. Viltaniuk. The Influence of Nano-Additives on the Formation of Matrix-Fibrillar Structure in the Polymer Mixture Melts and on the properties of Complex threads // Vlakna a Textil. – 2017. – №2. – R. 37-42.
7. Rezanova N.M., Budash Yu.O., Plavan V.P. Yinnovatsyiinyi volokna, nytky ta systemy. – K.: KNUTD. – 2017. – 240 s.
8. Gerasin V.A., Antipov Y.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Talroze R.V., Kudryavtsev Ya.V. Novye podkhody k sozdaniyu gibridnykh polimernykh nanokompozitov: ot konstruktsionnykh materialov k vysokotekhnologichnym primeneniyyam // Uspekhi khimii. – 2013. – T. 82, № 4. – S. 303-332. [in Russian]
9. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – Vol. 19, №2. – P.481 - 501.
10. Lipatov Yu.S., Nesterov A.Y., Ignatova T.D.

Термодинамические и реологические свойства расплавов смесей полимеров // Высокомолекул. соед. – Сер. А. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 549–554.

11. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. – New York: John Wiley & Sons, Inc. – 2000, V.1. – 618 p.

Termodinamicheskie i reologicheskie svoystva rasplavov smesey polimerov // Vysokomolekul. soedin. – Ser. A. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 549–554.

11. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. – New York: John Wiley & Sons, Inc. – 2000, V.1. – 618 p.

REZANOVA NATALIA

mfibers@ukr.net

ResearcherID: 6603468432

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7956-3767>
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the Kyiv National University of
Technology and Design

SAD ALYONA

alona.sad.2014@mail.ru

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

ВЛИЯНИЕ НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ РЕЗАНОВА Н.М., САД А.Ю.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование влияния добавок наноразмерного оксида алюминия на закономерности течения расплавов полипропилена (ПП) и смеси ПП/сополиамид(СПА).

Методика. Смеси получали предварительным введением нанополнителя в расплав ПП с дальнейшим смешением гранул с СПА на червячно-дисковом экструдере. Вязкость (η) расплавов исследовали методом капиллярной вискозиметрии, а эластичность – по величине равновесного разбухания экструдатов. Способность расплавов к продольной деформации оценивали максимальной степенью вытяжки.

Результаты. Установлено, что эффективная вязкость и способность к продольной деформации расплава ПП ожидаемо возрастают, а эластичность – уменьшается во всем исследованном диапазоне концентраций нанодобавки. Введение наночастиц Al_2O_3 в смесь ПП/СПА обуславливает снижение η расплава. При содержании наполнителя 0,1 масс. % имеет место так называемый эффект малых добавок: вязкость растет до максимальной величины. Показано, что модифицированные системы характеризуются повышенными эластичностью и прядомостью, что связано со сменой процессов структурообразования ПП в матрице СПА под действием нанодобавки.

Научная новизна. Уменьшение вязкости расплавов нанонаполненных композиций, в сравнении с исходными компонентами, свидетельствует об изменении механизма их течения – переход от перемещения сегментов макромолекул полимеров в потоке к стратифицированному (послойному) движению отдельных фаз.

Практическое значение. Установленные закономерности течения нанонаполненных смесей будут способствовать правильному выбору технологических параметров их переработки, а также могут быть использованы при модернизации существующего и проектировании нового технологического оборудования.

Ключевые слова: полимеры, смеси, нанодобавка, вязкость, эластичность.

THE INFLUENCE OF NANO-FILLER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF
POLYMER MELTS AND BLENDS
REZANOVA N. M., SAD A. Y.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Studying the influence of additives of nano-sized aluminium oxide on the patterns of Polypropylene (PP) and mixture PP/CPA (copolyamide) melt flow.

Methodology. The mixtures were obtained by the prior injection of the nano-filler to the PP melt with the further mixing of granula with CPA on the worm-disk extruder. Viscosity (η) of melts was examined by the method of capillary viscometry and the elasticity was studied by value of extrudate equilibrium swelling. The melts ability to longitudinal deformation was evaluated by the maximum stretch rating.

Findings. It was established that effective viscosity and ability to longitudinal deformation of PP melt expectedly increase, while elasticity decreases in all the range of the nano-additives concentration. The injection of nano-particles Al_2O_3 into the PP/CPA mixture preconditions the decrease of the melt viscosity. In the content of additive in 0,1 weight % the so-called effect of small additives takes place, meaning that the viscosity reaches the maximum value. It was shown that modified systems are characterized with the increased elasticity and spinning value, which is connected with the change of the processes of structure-formation of PP in CPA matrix under the influence of the nano-additive.

Originality. The decrease of viscosity of melts of nano-filled compositions in comparison to original elements bears evidence of the modification of the mechanism of their flow, meaning the transition from the move of segments of macromolecules in the flow to the stratified (layer-by-layer) move of separate phases.

Practical value. The established patterns of nano-filled mixtures flow will contribute to the right choice of technological parameters of their processing, as well as they may be used in the process of modernizing the existing technological equipment and designing the new one.

Key words: polymers, mixtures, nano-additive, viscosity, elasticity.

УДК 615.1:66.06
:504.5

БЕССАРАБОВ В. І.^{*}, ВАХІТОВА Л. М.^{**}, КУЗЬМІНА Г. І.^{*},
БАУЛА О. П.^{*}, ЛІСОВИЙ В. М.^{*}, ЗДЕРКО Н. П.^{*}

^{*}Київський національний університет технології та дизайну

^{**}Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України

РОЗРОБКА МЕТОДУ ОЦІНКИ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕКОНТАМІНАЦІЇ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета. Розробка методу оцінки ефективності деконтамінації з точки зору інтегрального впливу продуктів розщеплення токсичної речовини на організм людини.

Методика. Модельною речовиною характерної хімічної структури та токсикологічної характеристики обрано параоксон. В якості модельної системи для визначення токсичності параоксону та продуктів його лужного гідролізу використовували реакцію інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини. Визначення активності бутирилхолінестерази проводилось *ex vivo* спектрофотометрично за модифікованим методом Еллмана.

Результати. Встановлено, що продукти лужного гідролізу параоксону майже в 85 разів є менш ефективним інгібітором бутирилхолінестерази сироватки крові людини, ніж параоксон. Показано, що аналіз кінетики інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини в умовах *ex vivo* можна вважати перспективним кількісним способом оцінки ефективності методу деконтамінації токсичних фосфорорганічних сполук з точки зору впливу на організм людини продуктів розщеплення.

Наукова новизна. Вперше запропоновано метод комплексної кількісної оцінки ефективності систем деконтамінації фосфорорганічних сполук з точки зору інтегрального впливу продуктів розщеплення токсичної речовини на організм людини.

Практична значимість. На підставі оцінки впливу продуктів розщеплення фосфорорганічних речовин на бутирилхолінестеразу сироватки крові людини може бути обрано найбільш ефективний метод хімічної деконтамінації токсичної речовини, об'єктивно оцінено підходи та системи дегазації ще на етапі розробки, запропоновано способи корекції складу миючих деконтамінаційних засобів для технологічного обладнання в хімічній та фармацевтичній галузях.

Ключові слова: деконтамінація, фосфорорганічні сполуки, ефективність, метод оцінки, бутирилхолінестераза, токсичні речовини.

Вступ. Незважаючи на основні положення «Конвенції про заборону хімічної зброї» - угоди з контролю за озброєннями, яка діє з 1997 р та забороняє виробництво, накопичення і використання хімічної зброї, тільки за останній рік зафіксовані резонансні випадки застосування фосфорорганічних сполук для отруєння військових та цивільного населення (Східна Гута, Сирія; Солсбері, Великобританія) [1].

Активне застосування пестицидів призвело до того, що всі агропромислові країни стикаються з проблемами відходів цих речовин та заражень у результаті аварійних випадків. У розвинених країнах проблеми відходів та забруднень фосфорорганічними пестицидами та активними фармацевтичними інгредієнтами в основному обумовлені зараженням стічних вод, рециркуляцією або ліквідацією упаковки після використання пестицидів та фармацевтичних препаратів, а також з ремедіацією забруднених ґрунтів [2].

Методи знезараження отруйних фосфорорганічних речовин тісно пов'язані та мають спільні риси зі способами знищення хімічної зброї нервово-паралітичного типу (VX, GB та GD) [3]. Хімічні технології руйнування фосфорорганічних сполук базуються на процесах гідролізу у водних розчинах лугів, окисному хлоруванні гіпохлоритом натрію [4], алкохолізі

моноетаноламіном або бутилатом калію [5, 6] з подальшим термічним бітумуванням сольових концентратів та їх складуванням. Знезараження розчином гіпохлориту натрію може використовуватися тільки при низькій концентрації реагенту (0,5% для персоналу і 5% для обладнання), що не забезпечує необхідної швидкості розпаду фосфорорганічних сполук [7]. Гідроксид натрію з помірною швидкістю розщеплює фосфорорганічні естери до відповідних фосфонових кислот, але небезпечен з точки зору подразнення та опіків шкіри та очей. Суміші гіпохлоритів та лугів характеризується високою ефективністю при знезараженні фосфорорганічних токсичних речовин, але також небезпечні для людини [8]. Крім того, для руйнування фосфорорганічних сполук використовуються фенолят натрію, хлорамін в спиртовому розчині, перманганат калію [6]. Доказано, що збільшити швидкість розкладання фосфорорганічних речовин можливо шляхом застосування α -нуклеофілів, типовим представником яких є пероксид аніон HOO^- та його похідні [9 – 11].

Постановка завдання. При оцінюванні ефективності деконтамінаційних систем практично всі автори розглядають тільки відсоток руйнування вихідного екотоксиканта та, інколи, потенційну теоретичну екологічну безпечність можливих продуктів [2, 5]. Практично ніколи не оцінюється сумарна токсикологічна характеристика та безпечність для організму людини суміші продуктів руйнування фосфорорганічних токсичних речовин, що і повинно бути, як ми вважаємо, основною метою дегазації. Тому метою цього дослідження стала розробка методу оцінки ефективності деконтамінації з точки зору інтегрального впливу продуктів розщеплення токсичної речовини на організм людини.

Матеріали та методи дослідження. Використовували параоксон (Sigma-Aldrich, Inc., Німеччина) (модельна фосфорорганічна сполука), луг KOH (Lachema, Чеська Республіка), 1,4-діоксан (Alfa Aesar, Німеччина) без попереднього очищення. Для приготування розчинів використовували високочисту воду 1 класу.

Для проведення кінетичного дослідження використовували таке обладнання: рН-метр «рН-150 МИ» (ТОВ «Вимірювальна техніка», Російська Федерація); скануючий УФ-спектрофотометр «OPTIZEN POP» (Mecasys, Південна Корея); лабораторну установку водопідготовки RO-4 (Werner, Німеччина); установку для отримання високочистої води 1 класу Sartorius Stedim biotech Arium H2O pro DI-T (Sartorius, Німеччина); аналітичні ваги AccuLab ALC 110.4 (Sartorius, Німеччина); водяний термостат Brookfield TC-200 з системою охолодження Brookfield TC-350 (Brookfield, Сполучені Штати Америки).

Робочий 0,001 М розчин параоксону готували шляхом розчинення в 1,4-діоксані. В якості деконтамінаційного використовували надлишок розчину KOH у воді з $\text{pH}=12,7$. Деконтамінаційну суміш витримували в темному місці при 25 °С протягом 24 годин, після чого відбирали аліквоти суміші продуктів лужного розпаду токсичної речовини.

В якості модельної системи для визначення токсичності параоксону та продуктів його лужного гідролізу використовували реакцію інгібування бутирилхолінестерази (ХЕ) сироватки крові людини. Визначення активності ХЕ проводилось *ex vivo* спектрофотометрично за модифікованим методом Еллмана. Даний метод базується на використанні здатності тіохоліну – продукту реакції розщеплення ХЕ бутирилтіохолін йодиду – відновлювати зафарбований в жовтий колір калій гексаціаноферат (III) до практично незабарвленого калій гексаціаноферату (II). Це дозволяє проводити пряму фотометричну реєстрацію швидкості ферментативної реакції. Швидкість зниження оптичної

густини реакційного розчину при довжині хвилі 405 нм пропорційна активності ХЕ в аналізованому зразку.

Реактиви - реактив А: буфер фосфатний 7,6 рН – 90 ммоль/л, гексаціаноферат калію (III) – 2,4 ммоль/л; реактив Б: бутирилтіохолін йодид – 30 ммоль/л; розчин імовірного інгібітору ХЕ (параоксон – 0,0025, 0,005, 0,01 мкМ (кінцеві); продукти лужного гідролізу параоксону – 1, 2, 4 мкМ (кінцеві)), зразок сироватки крові людини.

Для проведення дослідження використовували контрольну сироватку ЛІОНОРМ ГУМ Н (Чехія, Erba Lachema s.r.o.), виготовлену з сироватки людини у вигляді ліофілізату зі значеннями параметрів, що відповідають нормальним або помірно підвищеним величинам. Відновлення ліофілізату: флакон обережно відкривали, не допускаючи втрати ліофілізату. У флакон додавали точно 5,0 мл води І класу. Флакон щільно закривали, перемішували круговими рухами і залишали стояти (при температурі +25 °С) 30 хвилин, впродовж яких кілька разів обережно перемішували. Через 30 хвилин гомогенний розчин готовий до аналізу. З реконструйованою сироваткою поводитись як з нативною сироваткою або кров'ю. Після розведення сироватка стабільна (за паспортом виробника): 12 годин при (+15 – +25) °С; 5 днів при (+2 – +8) °С; 1 місяць при (–25 – –15) °С, за умови, що сироватка заморожувалась один раз.

Як субстрат використовували бутирилтіохолін йодид (ТСІ, Японія). Для приготування розчину використовувався фосфатний буфер 7,6 рН, 90 ммоль/л. Буфер готували за наступним прописом:

С: 0,09 М розчин NaH_2PO_4 (12,51 г в 1 л); Д: 0,09 М розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (32,26 г в 1 л). Для приготування 200 мл фосфатного буферу використовували: 13 мл розчину С + 87 мл розчину Д + 100 мл високоочищеної води.

Визначення активності бутирилхолінестерази сироватки крові людини проводили за наступною методикою: налаштовували спектрофотометр на нуль відносно води очищеної, за довжиною хвилі 405 нм, товщиною оптичного шару 1 см та за температури 37 °С; вносили в кювету реагент А. Додавали до кювети з реагентом А 30 мкл зразку сироватки. Кювету зі зразком інкубували протягом 5 хвилин за температури 37 °С у термостаті для кювет DB-10С. Додавали до кювети зі зразком реагент Б. Виміряли абсорбцію розчину проти води очищеної за довжиною хвилі 405 нм, товщиною оптичного шару 1 см та за температури 37 °С. Проводили вісім вимірів з різними концентраціями субстрату. Кожен вимір повторювали три рази.

Параметри досліду: довжина хвилі - 405 нм; час - 7 хвилин; інтервал - 30 секунд. Розрахунок кінетичних параметрів інгібування проводили відповідно до стандартних методик та кінетичних моделей у програмному пакеті SigmaPlot 12.5.

Результати дослідження. Вибір в якості модельної системи для визначення токсичності параоксону та продуктів його лужного гідролізу реакції інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини обумовлено тим фактом, що основний токсичний ефект від дії фосфорорганічних сполук на організм людини безпосередньо пов'язаний з інгібуванням як ацетилхолінестерази, так і бутирилхолінестерази. Бутирилхолінестераза присутня практично у всіх органах і тканинах організму як компонент сироватки крові.

Для визначення найбільш прийнятної кінетичної моделі та відповідного типу інгібування проведено серію розрахунків в різних умовах з ранжируванням результатів за критерієм значення коефіцієнту кореляції R^2 .

Найпридатнішою за критерієм значення коефіцієнту кореляції R^2 (0,9856) є модель Mixed (Partial), тобто змішаного (часткового) інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини параоксоном в умовах *ex vivo*.

Рівняння розрахунку швидкості ферментативного каталізу в умовах змішаного інгібування можна описати наступним чином:

$$V = V_{max} \cdot ((1 + \frac{\beta[i]}{\alpha \cdot K_i}) / (1 + \frac{[i]}{\alpha \cdot K_i}) / (1 + (\frac{K_m}{[S]} \cdot ((1 + \frac{[i]}{K_i}) / (1 + \frac{[i]}{\alpha \cdot K_i})))))) \quad (1)$$

де K_m , K_i – константи Міхаеліса та інгібування відповідно.

Змішане (часткове) інгібування зустрічається в тому випадку, коли інгібітор зв'язується як у активному центрі ферменту, так і зовні, а фермент–субстратний комплекс зберігає часткову активність у порівнянні з нативним ферментом.

За літературними даними параоксон може інгібувати бутирилхолінестеразу також шляхом утворення ковалентних зв'язків з ферментом, однак для коректного співставлення ефекту з наслідками дії продуктів лужного гідролізу речовини було прийнято до розгляду тільки модель Mixed (Partial) інгібування.

Ефект інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини параоксоном показано на рис. 1. При цьому $IC_{50} = 0,0426 \pm 0,0030$ мкМ.

При дослідженні кінетики інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини продуктами лужного гідролізу параоксону встановлено, що найпридатнішою за критерієм значення коефіцієнту кореляції R^2 (0,8929) є також модель Mixed (Partial), тобто змішаного (часткового) інгібування в умовах *ex vivo*.

Залежність швидкості перетворення субстрату бутирилхолінестеразою від його початкової концентрації та концентрації інгібітора (продуктів лужного гідролізу параоксону) в координатах рівняння Міхаеліса–Ментен показано на рис. 2. Концентрація напівмаксимального інгібування при цьому $IC_{50} = 3,62 \pm 0,13$ мкМ.

Michaelis-Menten

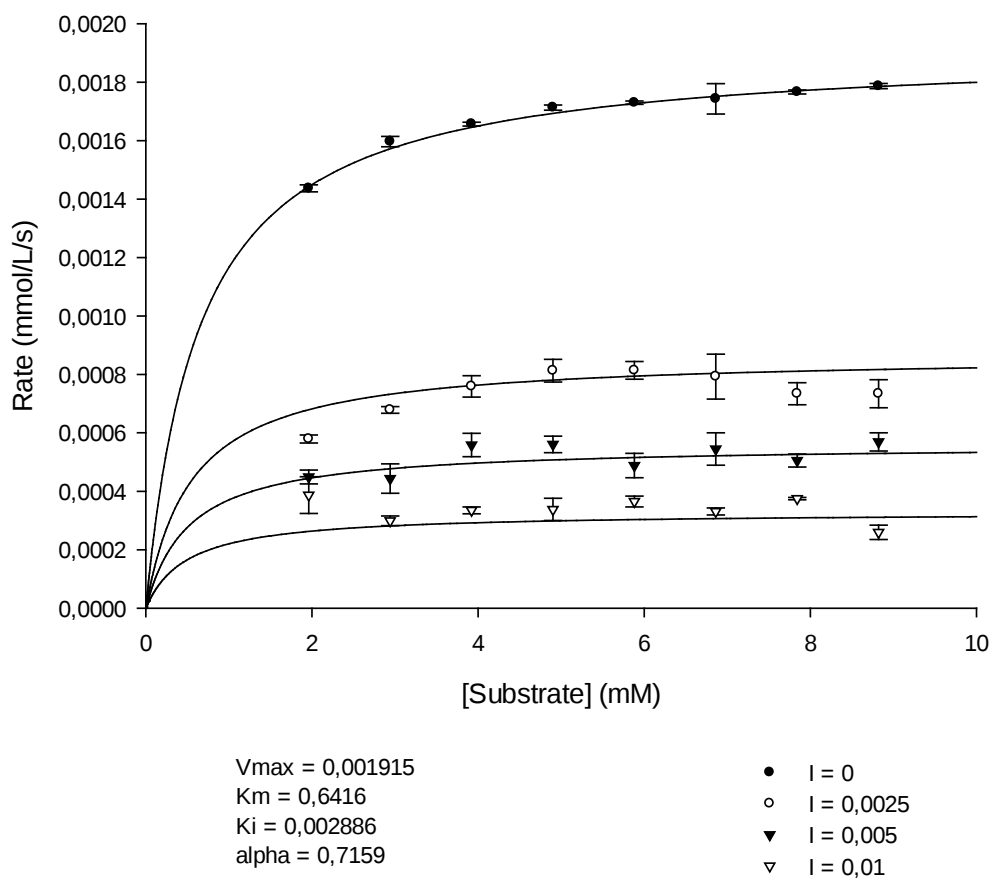


Рис. 1. Залежність швидкості перетворення субстрату бутирилхолінестеразою від його початкової концентрації та концентрації інгібітора (параоксону) в координатах рівняння Міхаеліса–Ментен

Таким чином, аналіз результатів спектрофотометричного дослідження кінетики інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини параоксоном та продуктами його лужного гідролізу в умовах *ex vivo* дозволяє зробити припущення, що як параоксон, так і продукти його деконтамінації пригнічують фермент за змішаним (частковим) механізмом. Можливо, що параоксон, як і продукти його лужного гідролізу, як інгібітори зв'язуються як у активному центрі ферменту, так і зовні, а фермент–субстратний комплекс зберігає часткову активність у порівнянні з нативним ферментом.

Michaelis-Menten

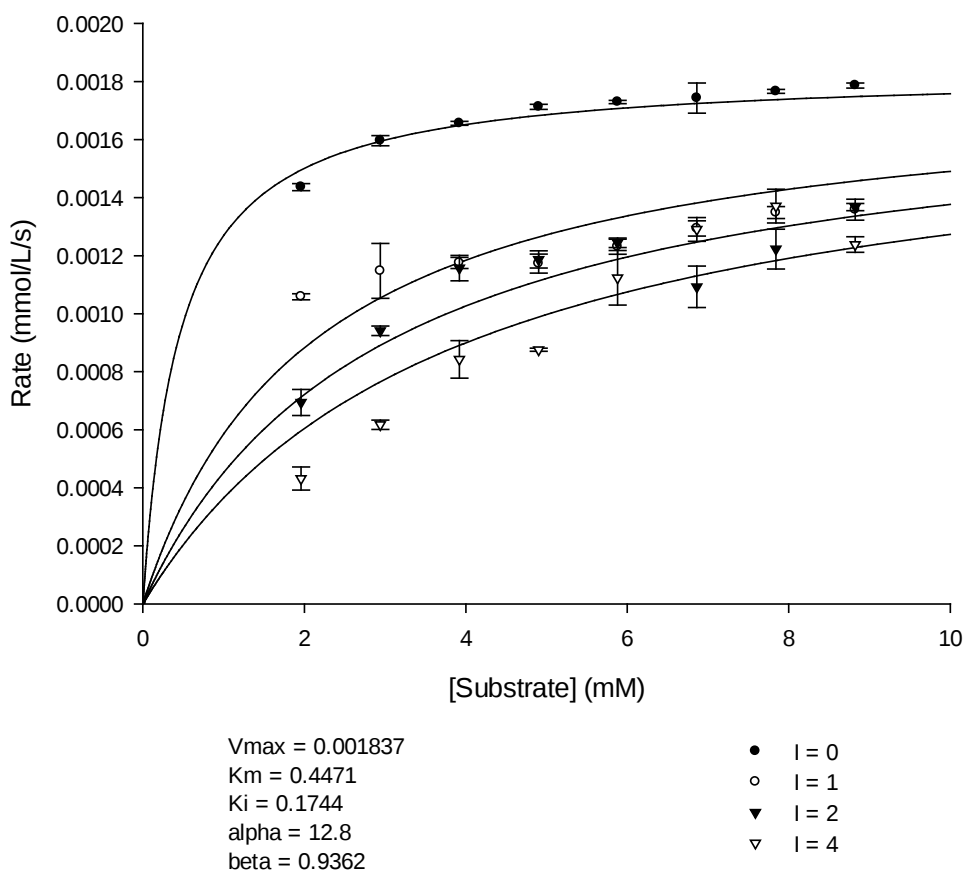


Рис. 2. Залежність швидкості перетворення субстрату бутирилхолінестеразою від його початкової концентрації та концентрації інгібітора (продуктів лужного гідролізу параоксону) в координатах рівняння Міхаеліса–Ментен

Одночасно встановлено, що продукти лужного гідролізу параоксону майже в 85 разів є менш ефективним інгібітором бутирилхолінестерази сироватки крові людини, ніж параоксон: $IC_{50} = 0,0426 \pm 0,0030$ мкМ для параоксону, $IC_{50} = 3,62 \pm 0,13$ мкМ для продуктів лужного гідролізу параоксону.

Висновки. Аналіз кінетики інгібування бутирилхолінестерази сироватки крові людини в умовах *ex vivo* можна вважати перспективним кількісним способом оцінки ефективності методу деконтамінації токсичних фосфорорганічних сполук з точки зору впливу на організм людини продуктів розщеплення. Продукти лужного гідролізу параоксону майже в 85 разів є менш ефективним інгібітором бутирилхолінестерази сироватки крові людини, ніж параоксон.

Подальші розвідки у напрямку створення способу комплексної кількісної оцінки безпечності продуктів деконтамінації фосфорорганічних сполук будуть спрямовані на дослідження речовин, що утворюються при розщепленні модельних екотоксикантів в системах дегазації різного складу.

Подяка. Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ держ. реєстр. НДР 0116U004574).

Література

1. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons. 2005. 181 p. URL: http://phttps://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CWC/CWC_en.pdf (дата звернення: 07.09.2018).
2. Capoun T., Krykorkova J. Comparison of Selected Methods for Individual Decontamination of Chemical Warfare Agents // *Toxics*. 2014. Vol. 2. P. 307–326. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics2020307>.
3. Sharma N. Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study / N. Sharma, R. Kakkar // *Review Article Adv. Mat. Lett.* 2013. Vol. 4(7). P. 508–521.
4. Affam A.C., Chaudhuri M., Kutty S.R.M. Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution // *Journal of Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 5, Issue 6. P. 407–418. doi: <https://doi.org/10.3923/jest.2012.407.418>
5. Sahu C., Das A.K. Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and α nucleophiles: a theoretical study // *Journal of Chemical Sciences*. 2017. Vol. 129, Issue 8. P. 1301–1317. doi: <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1322-2>
6. Decontamination of Chemical Warfare Agents / Singh B. et al. *Defence Science Journal*. 2010. Vol. 60, Issue 4. P. 428–441. doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.60.487>.
7. Tuorinsky S.D., Caneva D.C., Sidell F.R. Triage of chemical casualties / Chemical aspects of chemical warfare. Walter Reed Army Medical Center Borden Institute. Washington DC, 2009. P. 511–526.
8. Decontamination of organophosphorus compounds: towards new alternatives/ Poirier L. et al. *Annales Pharmaceutiques Francaises*. 2017. Vol. 75 (3). P. 209–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2017.01.004>
9. Decontamination of methylparathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate / Vakhitova L. et al. *Eastern-European Journal of Enterprise technologies*. 2017. Vol. 6. Issue 10 (90). P. 31–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119495>
10. Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment / Bessarabov V.

References

1. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction. (2005). Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons. 181. URL: http://phttps://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CWC/CWC_en.pdf.
2. Capoun, T., Krykorkova, J. (2014). Comparison of Selected Methods for Individual Decontamination of Chemical Warfare Agents, *Toxics*, 2, 307–326. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics2020307>
3. Sharma N. (2013). Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, *Review Article Adv. Mat. Lett.*, Vol. 4(7), P. 508–521.
4. Affam, A.C., Chaudhuri, M., Kutty, S.R.M. (2012). Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, 5 (6), 407–418. doi: <https://doi.org/10.3923/jest.2012.407.418>
5. Sahu, C., Das, A.K. (2017). Solvolysis of organophosphorus pesticide parathion with simple and α nucleophiles: a theoretical study. *Journal of Chemical Sciences*, 129 (8), 1301–1317. doi: <https://doi.org/10.1007/s12039-017-1322-2>
6. Singh, B., Prasad, G.K., Pandey, K.S., Danikhel, R.K., Vijayaraghavan, R. (2010). Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Defence Science Journal*, 60 (4), 428–441. doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.60.487>
7. Tuorinsky, S.D., Caneva, D.C., Sidell, F.R. (2009). Triage of chemical casualties. Chemical aspects of chemical warfare. Walter Reed Army Medical Center Borden Institute. Washington DC, 511–526.
8. Poirier L., Jacquet P., Chabrière E., Elias M., Daude D. (2017). Decontamination of organophosphorus compounds: towards new alternatives. *Annales Pharmaceutiques Francaises*, 75 (3), 209–226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2017.01.004>
9. Vakhitova, L., Bessarabov, V., Taran, N., Kuzmina, G., Zagoriy, G., Baula, O., Popov, A. (2017). Decontamination of methylparathion in activated nucleophilic systems based on carbamide peroxisolvate. *Eastern-European Journal of Enterprise technologies*, 6 (10 (90)), 31–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119495>
10. Bessarabov, V., Vakhitova, L., Kuzmina, G., Zagoriy, G., Baula, O. (2017). Development of micellar system for the decontamination of organophosphorus compounds to clean technological equipment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(6 (85)), 42–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.119495>

et al. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 1, Issue 6 (85). P. 42–49. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.92034>
11. Degradation of the Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic Surfactants and α -Nucleophilic Reagents / Han X. et al. Langmuir. 2006. 22. P.9009–9017. doi: <https://doi.org/10.1021/la060641t>

10.15587/1729-4061.2017.92034

11. Han, X., Balakrishnan, V. K., van Loon, G. W., Buncel, E. (2006). Degradation of the Pesticide Fenitrothion as Mediated by Cationic Surfactants and α -Nucleophilic Reagents. Langmuir, 22, 9009–9017. doi: <https://doi.org/10.1021/la060641t>

BESSARABOV VOLODYMYR

bessarabov.vi@knutd.com.ua

ResearcherID: D-3425-2017

ORCID: orcid.org/0000-0003-0637-1729

Kyiv National University of Technology and Design

BAULA OLHA

baula.op@knutd.com.ua

ResearcherID: 57193357927

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4305-6517>

Kyiv National University of Technology and Design

LISOVYI VADYM

v.lisovyi@kyivpharma.eu

ResearcherID: A-7184-2019

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4305-6517>

<https://orcid.org/0000-0002-8038-0650>

Kyiv National University of Technology and Design.

VAKHITOVA LIUBOV

L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

ResearcherID: J-9402-2016

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>

Kyiv National University of Technology and Design

KUZMINA GALINA

galina_kuzmina@ukr.net

ResearcherID: 57193353594

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0691-8563>

Kyiv National University of Technology and Design

ZDERKO NAZAR

n.zderko@kyivpharma.eu

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0549-7672>

Kyiv National University of Technology and Design

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕКОНТАМИНАЦИИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
БЕССАРАБОВ В. И. *, ВАХИТОВА Л. Н. **, КУЗЬМИНА Г. И. *, БАУЛА О. П. *,
ЛИСОВЫЙ В. Н. *, ЗДЕРКО Н. П. ***

**Киевский национальный университет технологии и дизайна*

***Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины*

Цель. Разработка метода оценки эффективности деконтаминации с точки зрения интегрального воздействия продуктов расщепления токсичного вещества на организм человека.

Методика. Модельным веществом характерной химической структуры и токсикологической характеристики избран параоксон. В качестве модельной системы для определения токсичности параоксона и продуктов его щелочного гидролиза использовали реакцию ингибирования бутирилхолинэстеразы сыворотки крови человека. Определение активности бутирилхолинэстеразы проводилось *ex vivo* спектрофотометрически по модифицированному методу Элмана.

Результаты. Установлено, что продукты щелочного гидролиза параоксона являются почти в 85 раз менее эффективным ингибитором бутирилхолинэстеразы сыворотки крови человека, чем параоксон. Показано, что анализ кинетики ингибирования бутирилхолинэстеразы сыворотки крови человека в условиях *ex vivo* можно считать перспективным количественным способом оценки эффективности метода деконтаминации токсичных фосфорорганических соединений с точки зрения воздействия на организм человека продуктов расщепления.

Научная новизна. Впервые предложен метод комплексной количественной оценки эффективности систем деконтаминации фосфорорганических соединений с точки зрения интегрального воздействия продуктов расщепления токсичного вещества на организм человека.

Практическая значимость. На основании оценки влияния продуктов расщепления фосфорорганических веществ на бутирилхолинэстеразу сыворотки крови человека может быть выбран наиболее эффективный метод химической деконтаминации токсичного вещества, объективно оценены подходы и системы дегазации еще на этапе разработки, предложены способы

коррекции состава моющих деcontаминационных средств для технологического оборудования в химической и фармацевтической отраслях.

Ключевые слова: деcontаминация, фосфорорганические соединения, эффективность, метод оценки, бутирилхолинэстераза, токсичные вещества.

**DEVELOPMENT OF METHOD OF ESTIMATION EFFICIENCY OF
DECONTAMINATION OF PHOSPHORORGANIC COMPOUNDS
BESSARABOV V. I.^{*}, VAKHITOVA L. M.^{**}, KUZMINA G. I.^{*}, BAULA O. P.^{*},
LISOVYI V. M.^{*}, ZDERKO N. P.^{*}**

^{*}Kyiv National University of Technology and Design

^{**}L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine

Purpose. Development of a method for evaluating the efficiency of decontamination in terms of the integral effects of the splitting of toxic substances on the human body.

Methodology. Paraoxon is the model substance of the characteristic chemical structure and toxicological characteristics. As a model system for determining the toxicity of paraoxone and its alkaline hydrolysis products, the inhibition of human serum butyrylcholinesterase was used. Determination of butyrylcholinesterase activity was performed *ex vivo* spectrophotometrically using the modified Ellman method.

Findings. It has been found that products of alkaline hydrolysis of paraoxone are almost 85 times less effective butyrylcholinesterase inhibitors of human serum than paraoxon. It was shown that the analysis of kinetics of inhibition of human blood serum butyrylcholinesterase in *ex vivo* conditions can be considered a promising quantitative method for assessing the effectiveness of the decontamination method of toxic organophosphorus compounds from the point of view of the effects on the human organism of cleavage products.

Originality. For the first time, the method of complex quantitative assessment of the efficiency of decontamination systems of organophosphorus compounds from the point of view of the integral effects of the splitting of toxic substances on the human body has been proposed.

Practical value. Based on the evaluation of the effect of phosphorus organic compounds on the inhibition of butyrylcholinesterase in human blood serum, the most effective method for chemical decontamination of toxic substances can be selected, objectively evaluated approaches and degassing systems at the development stage, methods for correcting the composition of detergent decontamination agents for technological equipment in chemical and pharmaceutical industries.

Key words: decontamination, organophosphorus compounds, efficacy, evaluation method, butyrylcholinesterase, toxic substances.