

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК

**КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

№ 5 (138), 2019

Частина 2 (серія «Технічні науки»)

DOI:10.30857/1813-6796.2019.5

Наукове фахове видання

Періодичність виходу: 6 разів на рік

Дата заснування: грудень 1999 р.

Київ 2019

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

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

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

№5 (138), 2019

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

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

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

ISSN 1813-6796 print
ISSN 2617-9105 online

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

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

Засновник і видавець:

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

Головний редактор:

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

Заступник

головного редактора:

Злотенко Б. М., д.т.н., професор

Відповідальний секретар:

Василенко В. М., к.т.н.

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

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

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:

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

тел./факс: +38 (044) 256-29-86

e-mail: vistnuk@knutd.edu.ua

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

Рекомендовано до друку Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну, протокол № 1 від 23.10.2019 р.

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

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

BULLETIN

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

**Issue 5 (138), 2019 Part 2.
Technical Science Series**

DOI:10.30857/1813-6796.2019.5

Scientific Specialized Edition

Issued: 6 times a year

Founded: December, 1999

Kyiv 2019

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

KYIV NATIONAL UNIVERSITY OF TECHNOLOGIES AND DESIGN

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

№5 (138), 2019

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

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

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

ISSN 1813-6796 print
ISSN 2617-9105 online

The journal is registered in ISSN International Centre, Paris.

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

Owner and Publisher:

Kyiv National University of Technologies and Design
Ukraine, 01011, Kyiv, 2, Nemyrovych-Danchenka, Str.

Editor-in- Chief:

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

Deputy Editor:

Borys M. Zlotenko - Dr., professor

Executive secretary:

Viktoria M. Vasylenko - PhD

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

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

EDITORIAL OFFICE:

01011, Ukraine, Kyiv, 2, 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 № 1, originating date 23.10.2019.

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

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

ЗМІСТ

МЕХАТРОННІ СИСТЕМИ. РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ

1. **БЕРЕЗІН Л. М.** До розрахунку геометричних параметрів податливих граней клинів 9
2. **ЗАЛЮБОВСЬКИЙ М. Г., ПАНАСЮК І. В., МАЛИШЕВ В. В.** Експериментальне визначення енергії необхідної для відділення металевих деталей від ливників 17
3. **ЯГАНОВ П. О., РЕДЬКО І. В.** Регресійна модель простору станів теплового комфорту 26
4. **ШАХНОВСЬКИЙ А. М., КВІТКА О. О., ОВСЯНКИНА В. О.** Практика передпроектних досліджень під час проектування технологічних схем водного господарства 35
5. **РОМАНЮК О. О., РЯБЕНКО В. В.** Способи стимулювання збереження тепла та енергії в Україні й інших країнах 43
6. **ЛАЗАРЄВА Д. В., КУРГАН І. В.** Вільні коливання ортотропних пластин 53

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ІНДУСТРІЇ МОДИ, ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТЕКСТИЛЮ, ОДЯГУ ТА ВЗУТТЯ

7. **СМУКАЛО К., ZAKORA O., ZASHCHERKINA N., YARYNA O.** Hairiness as a surface property of textile 62

ХІМІЧНІ ТА БІОФАРМАЦЕВТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

8. **НОВАК Д. С., ПЛАВАН В. П., ГУЛЕНКО Ю. В., СТІХІЛАС В. О.** Розробка антистатичних і напівпровідникових композицій поліетилен/поліанілін та полівінілхлорид/поліанілін 71
9. **ТАРАН Н. А., КАЛАФАТ К. В., ВАХІТОВА Л. М., ПЛАВАН В. П.** Оптимізація експлуатаційних властивостей вогнезахисного полімерного інтумесцентного покриття 79
10. **ОСАДЧУК С. А., НЫРКОВА Л. И., ФАТЕЕВ Ю. Ф.** Особенности катодных и анодных реакций на углеродистой стали в зависимости от глубины погружения в нейтральный раствор 87
11. **САЛІЙ О. О., КУРИШКО Г. Г., ГОРОПАЦЬКА О. О., ДЕРКАЧ М. В.** Вибір складу буферної системи для очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом 97
12. **РЕЗАНОВА Н. М., БУДАШ Ю. О., ДАВИДЕНКО М. О., КОВАЛЬЧУК А. В.** Вплив добавок нанорозмірного оксиду алюмінію на структуру та реологічні властивості суміші поліпропілен/співполіамід 107
13. **ЗАБІЯКА Н. А., БАЙРАЧНИЙ В. Б.** Вплив кінетичних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення сплаву АК7 в лужних розчинах з домішками активаторів 115
14. **БУДАШ Ю.О., СТУПА В.І., ЛУБСЬКА М.В., ПУШКАРЕНКО К.В., СИЛЕНКО І. П.** Визначення розмірних характеристик частинок глинопорошків як нанонаповнювачів полімерних композицій 122
15. **ІСКАНДАРОВ Р. Ш., СОВА Н. В., ПУШКАРЬОВ Д. В., ДЕБЕЛИЙ Б. С., САВЧЕНКО Б. М.** Вплив орієнтаційного витягування на властивості сумішей полієфірів ПЕТg/ПЕТ 132
16. **БУТЕНКО О.О., МІСЮРА А.І., МАМУНЯ Є.П., БАРСУКОВ В.З., ХОМЕНКО В.Г.** Термомеханічний аналіз електропровідних композитних матеріалів на основі полівінілбутиралу 141
17. **ТАРАСЕНКО Н.В., ПЛАВАН В.П., БУДАШ Ю.О., КОЛЯДА М.К., РАЧИНСЬКА О.В.** Дослідження хемосорбційних властивостей волокнистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Fe³⁺ 150

УДК 677.055.621

БЕРЕЗІН Л. М.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДО РОЗРАХУНКУ ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПОДАТЛИВИХ ГРАНЕЙ КЛИНІВ

Мета. Розробка рекомендацій до розрахунку геометрії клинів з податливою гранню, які мають консольні балки із змінним моментом опору перерізів по їх довжині для забезпечення умови рівної міцності та заданих переміщень.

Методика. Використовується метод пошуку, опису, аналогій та аналізу інформації для аудиту множини можливих рішень стосовно предмету досліджень, напрацювання в області в'язальних механізмів шкарпеткових автоматів та методи поперечних і повздовжніх перерізів з класичних положень опору матеріалів.

Результати. Представлено математичне забезпечення для комплексного підходу проробки клинів різних конструкцій з податливими робочими гранями за критеріями міцності, податливості та мінімізації геометричних розмірів з використанням коефіцієнту форми балки за прогином. Показано переваги балок з рівним опором вздовж її довжини в порівнянні з однорідними балками при сталих розмірах перерізу. Наведено залежності, за якими доцільно визначати розміри кореневого і кінцевого перерізів балки трапецієвидної форми при навантаженні вільного кінця зосередженою силою та формули для обчислення коефіцієнту форми за її прогином з достатньою точністю та зручністю в інженерних розрахунках.

Наукова новизна. Полягає в подальшому розвитку теорії і методології проектування елементів в'язальних систем шкарпеткових автоматів на основі режимів навантаження, габаритних обмежень та вимог технологічного процесу.

Практична значимість. Окреслено коло питань, що сприяє комплексному підходу до удосконалення конструкцій клинів з податливими гранями на основі розрахункових рекомендацій з урахуванням специфіки їх застосування та навантаження. Представлена інформація дозволяє підвищувати якість та ефективність проектних рішень клинів з податливою робочою гранню по забезпеченню вимог за умовам міцності та податливості з використанням показника економічності профілювання перерізу.

Ключові слова: клин, податлива грань, трапецієвидна консоль, проектування, розрахунок.

Вступ. Визначальним фактором надійності в'язального обладнання є значна інтенсивність відмов голок, на яку впливає ударне навантаження при взаємодії з клинами. Переважним напрямком підвищення довговічності голок є удосконалення конструкцій клинів в'язальних систем, передусім застосування клинів з податливими робочими гранями (ПРГ). Відома конструкція клина з ПРГ, яка утворена пазом, що розміщений вздовж робочої грані. В [1] представлено комплексний підхід до розрахунку її геометричних параметрів в залежності від характеристик жорсткості та втомленісної довговічності в детермінованій та ймовірнісній постановках, в [2] – розрахунок ПРГ за заданою рівно надійністю за критерієм міцності. Для збільшення податливості клину запропоновано конструкцію з двома консольними та поперечною балками, в [3] представлено основні положення її геометричного розрахунку. Оскільки в даній конструкції згинаючі моменти змінюються за довжиною консолі, то за підбором її перерізу за найбільшим згинаючим моментом отримували надлишковий запас матеріалу по всім перерізам консолі за виключенням місця закріплення консолі.

Постановка завдання. Для мінімізації розмірів та маси консольної балки, а також для збільшення, в необхідних випадках, її гнучкості, доцільно застосовувати консолі рівного

опору, у яких по всіх перерізах нормальні напруження однакові та не перевищують допустимого. При розрахунках будь-яких пружних елементів враховують дві основні суперечливі вимоги: одночасне забезпечення умови міцності та необхідної податливості. Переважно прямою задачею розрахунку геометричних параметрів консолі, як елементу ПРГ, вважають виконання вимог за податливістю, а вимога за міцністю повинна задовольнятися з необхідним довільним запасом.

Метою статті є розробка рекомендацій до розрахунку геометрії клинів з податливою гранню, які мають консольні балки із змінним моментом опору перерізів по їх довжині для забезпечення умови рівної міцності та заданих переміщень.

Результати дослідження. Об'єктом досліджень обрано конструкцію клину шкарпеткового автомату з податливими гранями та розрахунки його геометричних параметрів, виходячи з габаритних обмежень клину, умов статичної міцності та максимально допустимого прогину.

Розглядаємо консольну балку довжиною l з прямокутним поперечним перерізом, товщиною h та шириною a у випадку симетричного навантаження зосередженою силою F на її вільному кінці. До основних перерізів консолей з рівним опором при зміні їх розмірів за довжиною належать наступні:

- а) із сталою висотою $h(x) = \text{const}$ при зміні ширини $a(x) = \text{var}$;
- б) із сталою шириною $a(x) = \text{const}$ при зміні висоти $h(x) = \text{var}$;
- в) із сталою площею поперечного перерізу, так звана «констера», для якої маємо $a(x)h(x) = a(1)h(1) = \text{const}$, де $a(1)$ та $h(1)$ - геометричні параметри кореневого перерізу консолі в місці її закріплення.

Тип (а) консолей характеризується зміною висоти балки за параболічним законом [4] виду:

$$h(x) = \sqrt{\frac{6F}{b[\sigma]}} \sqrt{x}, \quad (1)$$

що суттєво обмежує їх застосування через ускладнення конструкції клину. Складність профілювання та технологічності виготовлення консолей типу (в) сповна компенсується при забезпеченні міцності композитних балок (зберігає стале число не переріжаних волокон по довжині балки) [5], але не є раціональними для сталевих матеріалів. Надалі розглядаємо тип (а) консолі із сталою товщиною h та зменшенням її ширини $a(x)$ в напрямку вільного кінця.

Оскільки довжина балки в конструкції клину багатократно перевищує її ширину та товщину, то достатньо точне наближення в розрахунках дає звичайна балкова теорія. Тому достатньо враховувати повздовжні нормальні напруження від дії згинаючого моменту, оскільки за енергетичною теорією [6], поправки при згині від зсуву незначні (пропорційні квадрату відношення товщини до довжини балки), але погіршується наочність результатів.

Задану податливість C як відношення прогину вільного кінця консольної балки $v_k(0)$ до навантаження визначають за формулою:

$$C = \frac{v_k(0)}{F} = \frac{4\delta_{vk} l^3}{Ea(1)h^3}, \quad (2)$$

де $\delta_{\kappa} = \frac{\nu_{\kappa}(0)}{\nu(0)}$ - коефіцієнт форми за прогином, який дорівнює відношенню максимального прогину $\nu_{\kappa}(0)$ на кінці κ -ої балки рівного опору до прогину балки $\nu(0)$ з сталими розмірами, які відповідають h та $a(1)$ кореневого перерізу;

E - модуль пружності матеріалу.

Оскільки умова міцності за заданим навантаженням F має вид:

$$\frac{6Fl}{a(1)h^2} \leq \sigma_{kp}, \quad (3)$$

де σ_{kp} - критичне нормальне напруження, як правило, допустиме $[\sigma]$, але можливі інші значення, що забезпечують необхідний запас міцності.

З урахуванням першочергової умови (2) за податливістю, яка висувається виходячи з технологічних міркувань петлеутворення, після підстановки в (3) отримуємо:

$$\sigma_{max} = \frac{3F}{l} \left(\frac{2E^2 C^2}{\delta_{\kappa}^2 a(1)} \right)^{1/3} \leq \sigma_{kp}, \quad (4)$$

що дозволяє визначити ширину в кореновому перерізу $a(1)$ консолі за умовами забезпечення заданої податливості та збереження міцності. Аналіз умови (4) вказує на ефективність використання матеріалів з високою повздовжньою міцністю та з більш низьким модулем пружності E , наприклад, склопластику або на збільшення коефіцієнту форми за прогином δ_{κ} при профілюванні балок рівного опору. Перший варіант представляє окрему задачу, яка виходить за межі тематики та допустимий об'єм даної статті, другий - розглядаємо детальніше.

Враховуючи умову рівномірності виду:

$$\frac{6Fx}{a(x)h^2} = \frac{6Fl}{a(1)h^2}, \quad (5)$$

при $h = h(1) = \text{const}$, маємо $a(x) = a(1)\frac{x}{l}$, тобто ширина консолі змінюється за лінійним законом в залежності від x . Для забезпечення міцності за дотичним напруженням найменш можливу ширину балки визначаємо за умовою:

$$\tau_{max} = \frac{3}{2} \cdot \frac{Q_{max}}{ha_{min}} \leq [\tau]. \quad (6)$$

звідки, враховуючи, що поперечна сила $Q_{max} = F$ маємо $a_{min} \geq \frac{3F}{2h[\tau]}$. Таким чином, дійсний обрис трапецієвидної консольної балки зумовлюють обмеження за умовою міцності ширини $a(1)$ та $a(0) \geq a_{min}$ і задача зводиться до вибору раціонального співвідношення між ними для забезпечення заданої податливості.

Деформацію консолі змінного поперечного перерізу $\nu_{\kappa}(0)$ представляємо через деформацію прямокутної балки сталого перерізу, який повторює кореневий переріз в місці закріплення консолі $\nu(0)$ за вище наведеною формулою:

$$\nu_{\kappa}(0) = \delta_{\kappa} \cdot \nu(0).$$

Очевидно, що при сталій висоті h перерізу для балок рівного опору (рис.1) на величину коефіцієнту δ_{κ} впливає степінь трапецієвидної консолі, яка задається

коефіцієнтом форми $c_k = \frac{a(0)}{a(1)}$. Для точного визначення δ_{vk} застосовують формули, які отримано інтегруванням диференціальних рівнянь пружної лінії балок змінного поперечного перерізу [7]. При цьому момент інерції перерізу балки є функцією $J(x)$, який представляють через еквівалентний $J(1)$ кореневого перерізу та виконують обчислення як для балок з сталим перерізом [4]. Оскільки отримані рівняння є складними в користуванні, наведено табличні значення δ_{vk} , але для декількох вибірових величин c_k . Для спрощеного обчислення коефіцієнту δ_{vk} пропонується використовувати метод поперечних перерізів [8]. Балку розбивають на n однакових пірамід рівної висоти l/n та заміняють i -ту від кінця балки піраміду паралелограмом з сталою висотою та розмірами поперечного перерізу h та $a_i = 0,5(a_{i-1} + a_{i+1})$. За розрахунковою схемою до кінцевого перерізу i -го елемента прикладені поперечна сила F та згинаючий момент $M_i = F \frac{l}{n}(i-1)$, а величини прогинів від їх дії визначаються за класичними рівняннями. Вертикальне переміщення v_i кінцевого перерізу балки внаслідок деформації i -го паралелепіпеда становить $v_i = v_{i-1} + \theta_{i-1}x_{i-1}$, де θ_{i-1} - відповідний кут повороту паралелепіпеда. Тоді повне переміщення кінцевого перерізу балки з шириною $a(0)$ складе $v_k(0) = \sum_{i=1}^n v_i = \delta_{vk}v(0)$, звідки, після певних перетворень, маємо

$$\delta_{vk} = \frac{\sum_{i=1}^n v_i}{v(1)} = 2 \sum_{i=1}^n \frac{3i^2 - 3i + 1}{n^2((1 - c_k)(2i - 1) + 2c_k n)}$$
. Оскільки при великих значеннях n формули стають громіздкими, практично не підвищуючи точність розрахунків, доцільно обмежуватися $n=2$, при якому:

$$\delta_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{7}{3 + c_k} + \frac{1}{1 + 3c_k} \right). \quad (7)$$

Оцінимо визначення δ_{vk} , використовуючи метод повздовжніх перерізів, за яким вихідну балку трапецієвидної форми (рис.1) представляємо балкою сталої ширини $a(0)$ (рис.2, а) та складеною балкою трикутної форми (рис.2, б) з основою $a(1) - a(0)$.

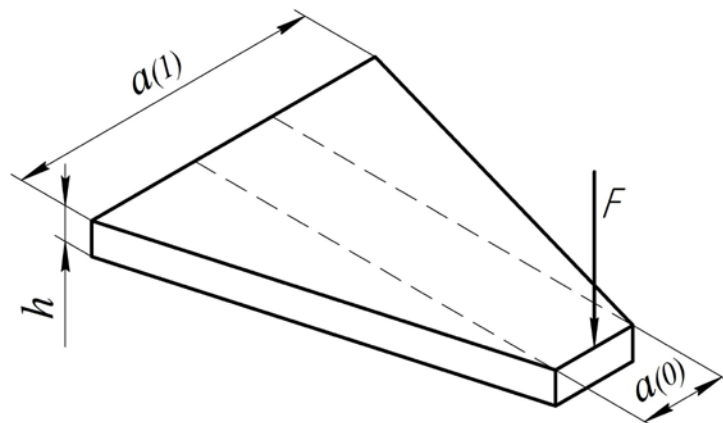


Рис. 1. Консольна балка трапецієвидної форми: $a(1)$, $a(0)$ - ширини кореневого та кінцевого перерізів; h - товщина балки; F - зосереджена сила

За умови $F = F_1 + F_2$ навантаження F_1 та F_2 розподіляємо таким чином, щоб прогин $v_1(0)$ балки сталого перерізу з шириною $a(0)$ та прогин $v_2(0)$ балки трикутної форми в кінцевому перерізі були однакові. Для балки з сталою шириною $a(0)$ маємо $v_1(0) = \frac{4F_1 l^3}{Ea(0)h^3}$. За інтегралом Мора визначаємо прогин вільного кінця балки трикутної форми з жорсткістю виду $J_1(x) = \frac{a(x)h^3}{12} = \left(\frac{x}{l} a(1)\right) \frac{h^3}{12} = J_1 \frac{x}{l}$ при $J_1 = \frac{a(1)h^3}{12}$, який становить $v_2(0) = \frac{F_2 l^3}{2EJ_2}$. Очевидно, що для балки сталого перерізу $v(0) = \frac{Fl^3}{3EJ}$ при рівності $J = J_1$, відношення прогинів становить $\frac{v_2(0)}{v_1(0)} = 1,5$, тобто прогин балки змінного перерізу рівного опору більше від балки зі сталим перерізом та жорсткістю при однакових умовах міцності.

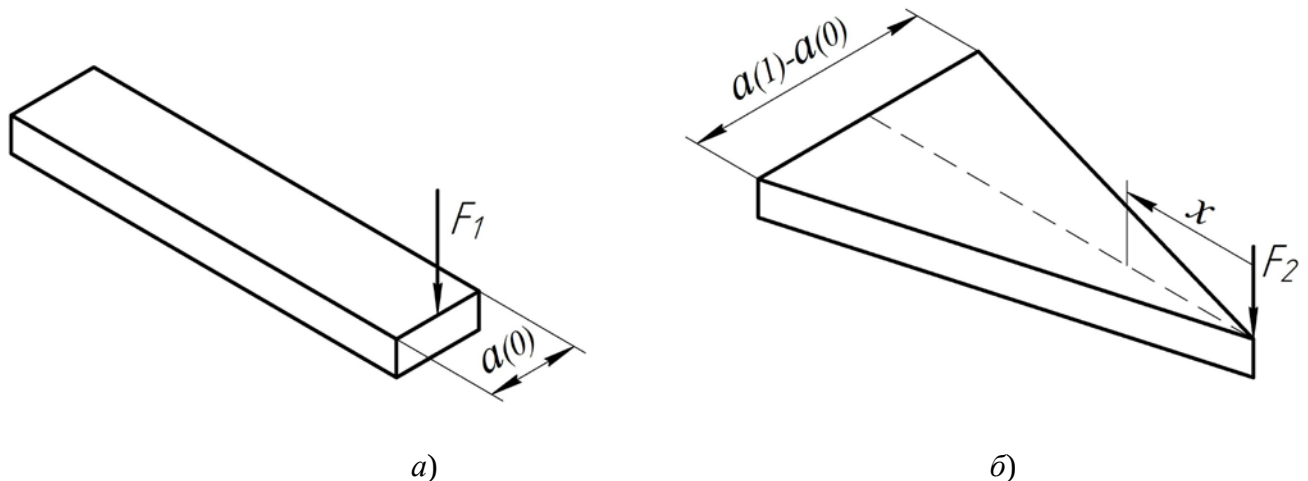


Рис. 2. *а* - балка сталої ширини $a(0)$; *б* - складена балка трикутної форми; F_1 , F_2 - сили сумарної дії сили F

При $v_2(0) = \frac{F_2 l^3}{2EJ_2}$ та $J_2 = \frac{(a(1)-a(0))h^3}{12}$ маємо $v_2(0) = \frac{6F_2 l^3}{E(a(1)-a(0))h^3}$. З рівності $v_1(0) = v_2(0)$ або $\frac{4F_1 l^3}{Ea(0)h^3} = \frac{6F_2 l^3}{E(a(1)-a(0))h^3}$ маємо $\frac{2F_1}{a(0)} = \frac{3F_2}{a(1)-a(0)}$, звідки $F_2 = \frac{2F_1}{3a(0)}(a(1)-a(0))$. За умовою $F = F_1 + F_2 = F_1(1 + \frac{2}{3} \frac{a(1)-a(0)}{a(0)})$ після підстановок і перетворень отримуємо

$$\delta_{vk} = \frac{3a(1)}{a(0)+2a(1)} = \frac{3}{\frac{a(0)}{a(1)}+2} \text{ або остаточно:}$$

$$\delta_{vk} = \frac{3}{c_k + 2}. \quad (8)$$

Розрахунок δ_{vk} при коефіцієнті форми, наприклад $c_k = \frac{a(0)}{a(1)} = \frac{6}{10}$, показує, що похибка обчислень за формулою (7) становить 2,75%, за формулою (8) – 3,01%, що знаходиться в межах допустимого для інженерних розрахунків.

Висновки. Формули (7) та (8) дозволяють при сталій висоті h перерізу консольної балки рівного опору визначати степінь трапецієвидної балки, яка забезпечує виконання вимог за необхідною міцністю та податливістю. З формули (2) очевидно, що зміною коефіцієнта форми за прогином δ_{vi} можна впливати на довжину консольної балки, що актуально при мінімізації розмірів клинів. Окрім того, можливо розрахувати довгу балку з заданою податливістю, яка буде витримувати більшу поперечну силу в порівнянні з короткою. За показником економічності перерізу J/A , де A - площа перерізу профілю, балки рівного опору в порівнянні з балками сталого перерізу дають значне зменшення маси при навантаженні зосередженою силою, яка прикладена до вільного кінця балки.

Література

1. Березін Л. М. Розрахунок податливої грані клину за критеріями жорсткості та довговічності / Л. М. Березін // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Технічні науки. – 2016. – № 3 (98). – С. 68-73.
2. Березін Л. М. Розрахунок податливої грані клину панчішних автоматів за заданою рівно надійністю за критерієм міцності / Л. М. Березін // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Технічні науки. – 2013. – №3. – С.168-172.
3. Березін Л. М. Розрахунок геометричних параметрів податливої грані клину / Л. М. Березін, О. О. Фуркач // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Технічні науки. – 2013. – №1. – С.11-14.
4. Писаренко Г.С. Справочник по сопротивлению материалов / Г. С. Писаренко, А. П. Яковлев, В. В. Матвеев. – К.: Наукова думка, 1988. – 736с.
5. Полилов А. Н. Профилированные и ветвящиеся аналоги многолистовой треугольной реассоры / А. Н. Полилов, Н. А. Татусь, Ш. Тянь // Вестник Перского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. – №4. – С.209-222.
6. Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела / Ю. Н. Работнов. – М.: Наука, 1988. – 712 с
7. Дунаевский Б. И. Расчет сплошных балок, плоских пружин (рессор) переменного поперечного сечения / Б. И. Дунаевский // Вестник машиностроения. – 1981. – №4. – С.36-38.
8. Няшин Ю. И. Равнонапряженные

References

1. Berezin, L. M. (2016). Rozrakhunok podatlyvoi hrani klynu za kryteriiamy zhorstkosti ta dovhovichnosti [Calculation of the flexibility plate of the cam according to the criterial of rigidity and longevity] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 3, 97–102 [in Ukrainian].
2. Berezin, L. M. (2013). Rozrakhunok podatlyvoi hrani klynu panchishnykh avtomativ za zadanoiu rivno nadiinistiu za kryteriim mitsnosti [Calculation of flexibility facet of the cam of sock automats on the set strength reliability] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 3, 168–172 [in Ukrainian].
3. Berezin, L. M., Furcuch O. O. (2013). Rozrakhunok heometrychnykh parametriv podatlyvoi hrani klynu [Calculation of geometric parameters of flexibility facet of the cam] *Visnyk kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu - Bulletin of Kiev National University of Technologies & Design*, Vol. 1, 11–14 [in Ukrainian].
4. Pisarenko, G. S., Yakovlev, A. P., Matveev, V. V. (1988). *Spravochnyk po soprotyvleniyu materyalov* [Material Resistance Reference] Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
5. Polilov, A. N., Tatus, N. A., Tian, Sh. (2018). Profylyrovannyye y vetviashchiesia analohy mnoholystovoi treuholnoi reassory [Shaped and branched analogs of triangle multi-leaf spring] *Bulletin of the Persian National Research Polytechnic University. Mechanics*, Vol. 4, 209–222 [in Russian].
6. Rabotnov, Yu. N. (1988). *Mekhanyka deformyruemoho tverdoho tela* [Mechanics of a deformable solid] Moscow: Science [in Russian].
7. Dunaevsky, B.I. (1981). *Raschet sploshnykh balok, ploskykh pruzhyn (ressor) peremennoho poperechnoho secheniya* [Calculation of continuous beams, flat springs

листовые рессоры / Ю. И. Няшин, М.А. Осипенко, М. Б. Гитман // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. – 2014. – №4. – С.22-26.

(springs) of variable cross section] *Engineering Bulletin*, Vol. 4, 36–38 [in Russian].

8. Nyashin, Yu. I., Osipenko, M.A., Gitman, M. B. (2014). *Ravnonapriazhennyye lystovyye resory* [Equally Stressed Leaf Springs] *Bulletin of Magnitogorsk State Technical University*, Vol. 4, 22–26 [in Russian].

BEREZIN LEONID

PhD, Department of applied mechanics and machines,
lmb07@ukr.net

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2672-6323>

Kyiv National University of Technologies & Design

К РАСЧЕТУ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДАТЛИВЫХ ГРАНЕЙ КЛИНЬЕВ БЕРЕЗИН Л. Н.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Разработка рекомендаций к расчету геометрии клиньев с податливой гранью, которые имеют консольные балки с переменным моментом сопротивления сечения по их длине для обеспечения условия равной прочности и заданных перемещений.

Методика. Используется метод поиска, описания, аналогий и анализа информации для аудита множества возможных решений применительно к предмету исследования, наработки в области вязальных механизмов носочных автоматов и методы поперечных и продольных сечений с классических положений сопротивления материалов.

Результаты. Представлено математическое обеспечение для комплексного подхода проработки клиньев разных конструкций с податливыми рабочими гранями по критерию прочности, податливости и минимизации геометрических размеров с использованием коэффициента формы балки по прогибу. Показано преимущества балок с равным сопротивлением вдоль ее длины в сравнении с однородными балками, имеющими постоянные размеры сечения. Приведены зависимости, по которым целесообразно определять размеры корневого и конечного сечений балки трапецевидной формы при нагрузке свободного конца сосредоточенной силой, а также формулы для вычисления коэффициента формы по ее прогибу с достаточной точностью и удобством в инженерных расчетах.

Научная новизна. Заключается в дальнейшем развитии теории и методологии проектирования элементов вязальных систем носочных автоматов на основе режимов нагружения, габаритных ограничений и требований технологического процесса.

Практическая значимость. Охвачен круг вопросов, которые способствуют комплексному подходу к усовершенствованию конструкций клиньев с податливыми гранями на основе расчетных рекомендаций с учетом специфики их применения и нагружения. Представленная информация позволяет повышать качество и эффективность проектных решений клиньев с податливой рабочей гранью по обеспечению требований по прочности и податливости с использованием показателя экономичности профилирования сечения.

Ключевые слова: клин, податливая грань, трапецевидная консоль, проектирование, расчет.

TO THE CALCULATION OF THE GEOMETRIC PARAMETERS OF FLEXIBLE FACETS OF CAMS

BEREZIN L.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Development of recommendations for calculating the geometry of cams with flexibility facet, which have console beams with variable moment of section resistance along their length for provide strength conditions and specified deflections.

Methodology. Method of search, description, analogous and information analysis is used to audit the many possible decisions regarding the subject of research, the experience in the field of knitting machines of automatic half-hose machine and methods of cross and longitudinal sections from the classical position of resistance of materials.

Findings. Mathematical support for the complex approach of working out of cams of various designs with flexibility working facets according to the criteria of strength, flexibility and minimization of geometric dimensions using the beam shape coefficient of deflections is presented. The advantages of beams with equal resistance along its length in comparison with homogeneous beams having constant section sizes are shown. The dependences are given, which advisable to determine the dimensions of the root and final sections of a trapezoidal beam with a free end load of concentrated force, and also formulas for calculating the shape coefficient by deflection with sufficient accuracy and convenience in engineering calculations.

Originality. Further development of the theory and methodology of designing elements of knitting systems of automatic half-hose machine based on load modes, dimensions restrictions and technological process requirements.

Practical value. Questions are presented that contribute to a comprehensive approach to the improvement of cams designs with flexibility facet based on calculated recommendations, taking into account their specificity. The information helps to improve the quality and efficiency of cam design solutions to meet the requirements for strength and flexibility using the economic index of section.

Keywords: cam, flexibility facet, trapezoid console, design, calculation.

УДК 621.924.7

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

¹Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

²Київський національний університет технологій та дизайну

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НЕОБХІДНОЇ ДЛЯ ВІДДІЛЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ДЕТАЛЕЙ ВІД ЛИВНИКІВ

Мета. Експериментальне визначення енергії та кількості ударних взаємодій з твердою опорною поверхнею відливок замка «блискавка», що необхідні для відділення деталей від ливників, а також отримання відповідних розрахункових залежностей.

Методика. Експериментальне моделювання ударної взаємодії металевих деталей замка «блискавка» з поверхнею робочої ємкості, що реалізувалося шляхом падіння відливок деталей з різної висоти та їх зіткненням з опорною поверхнею.

Результати. На основі проведеного експериментального дослідження отримано математичні залежності, які дають можливість оцінити вплив зміни механічної енергії на інтенсивність відділення металевих деталей замка «блискавка» від ливників. Зокрема встановлено, що зі збільшенням механічної енергії при падінні відливок значно підвищується інтенсивність відділення металевих деталей від ливників. Результати представлено у вигляді графічних та математичних залежностей.

Наукова новизна. Встановлено взаємозв'язок між кінетичною енергією, необхідною для відділення деталей відливок замка «блискавка», в момент зіткнення з твердою поверхнею та загальною площею поперечного перерізу ливникової системи. Визначено залежність між кількістю ударних взаємодій відливок замка «блискавка» з твердою опорною поверхнею, які необхідні для відділення деталей, енергією взаємодії та параметрами відливки.

Практична значимість. Отримані математичні залежності для розрахунку кількості ударних взаємодій відливок замка «блискавка» необхідних для відділення всіх деталей від ливникової системи відповідного типу при падінні з будь-якої обраної висоти. Дані залежності можуть бути використані при виконанні подальших досліджень, зокрема, раціонального визначення часу, що витрачається на виконання даних технологічних операцій.

Ключові слова: відділення від ливників, замок «блискавка», механічна енергія, робоча ємкість.

Вступ. Формоутворення металевих деталей, зокрема деталей замка «Блискавка», відбувається шляхом лиття [1], в результаті якого утворюються, відливки складної геометричної форми. Відливки складаються з ливника та з'єднаних з ним деталей. В подальших етапах обробки реалізується відділення цих деталей від ливників [2]. На переважній більшості підприємств металеві деталі від ливників відділяються методом об'ємної обробки [3] в середині рухомих ємкостей з різним характером руху. Перспективним вважається використання галтувального обладнання з ємкостями, що виконують складний просторовий рух [4, 5].

Постановка завдання. В залежності від типу оброблюваних деталей замка «блискавка», процес відділення від ливників може тримати від 20 хвилин до декількох годин. Інтенсивність виконання даної технологічної операції безпосередньо залежить від кінетичної енергії відливок в момент зіткнення з опорною поверхнею. Таким чином, основним завданням даного дослідження є отримання виразів для розрахунку енергії відливок, що необхідна для реалізації процесу відділення деталей від ливників з достатньою інтенсивністю в обладнанні [6, 7] зі складним просторовим рухом ємкостей.

Результати дослідження. При дослідженні даної технологічної операції в обладнанні зі складним просторовим рухом ємкості, встановлено [8, 9], що основним переміщенням робочого масиву в середині ємкості, в результаті якого відбувається відділення деталей від ливників, є його переміщення вздовж осі ємкості між протилежними її торцями. Інтенсивність відділення деталей від ливників залежить від сили ударної взаємодії відливки, що містять x закріплених деталей, з ємкістю і кількості взаємодій необхідних для відділення деталей. В свою чергу необхідна кількість взаємодій залежить від сили взаємодій (ударів), яка є функцією швидкості переміщення $V_{к.х.}$, маси відливки і таким чином кінетичної енергії $E_{к.х.}$.

Для дослідження впливу $V_{к.х.}$ та $E_{к.х.}$ на інтенсивність відділення деталей замка «блискавка» від ливників було проведено експериментальне дослідження в якому моделювався процес ударної взаємодії відливки зі стінкою робочої ємкості. Експериментальне моделювання процесу взаємодії здійснювалось шляхом скидання відливки на жорстко закріплену металеву опорну поверхню. Експериментальний стенд дозволяв змінювати висоту скидання відливки, таким чином змінювався запас потенційної енергії відливки і, як результат, швидкість та кінетична енергія в момент ударної взаємодії з опорною поверхнею.

Таким чином, було реалізовано падіння відливки з різної висоти на жорстко закріплену металеву опорну поверхню, при цьому, підраховувалося кількість падінь цієї ливникової системи до відділення першої та останньої деталі. Після чого було розраховано кінцеву швидкість $V_{к.х.}$ падіння відливки та її кінетичну енергію E_k в момент зіткнення з опорною поверхнею.

Початкова швидкість падіння кожної ливникової системи x дорівнювала – $V_{н.х.}=0$. В процесі падіння ливникових систем, виконувалася лише робота сили тяжіння $A_{G,x}$ (опір повітря не приймався до уваги). Таким чином, на основі загальновідомої формули [10] закону збереження механічної енергії вирази для визначення кінцевої швидкості падіння відливки та її кінетичної енергії в момент зіткнення з опорною поверхнею матимуть вигляд:

$$V_{к.х.} = \sqrt{2gh_x}, \quad (1)$$

де g – прискорення вільного падіння; m_x – маса ливникової системи типу x , [кг]; h_x – висота падіння ливникової системи типу x , [м]

$$E_{к.х.} = \frac{m_x V_{к.х.}^2}{2}. \quad (2)$$

У ході проведення експерименту використовувалися 3 типи ливникових систем з деталями замка «Блискавка», а саме: ливникова система з 2 закріпленими деталями-корпусами ($m_2=0,013\text{кг}$); ливникова система з 8 закріпленими деталями-корпусами ($m_8=0,036\text{кг}$); ливникова система з 16 закріпленими деталями-закріпками ($m_{16}=0,014\text{кг}$). Фото даних ливникових та деталей, які відокремлення від ливників представлено на рис 1.



Рис. 1. Фото ливникових систем «блискавка» та відокремлених деталей

Для достовірності отриманих результатів були проведені 5 паралельних вимірювань (експериментальних досліджень), тобто, необхідна кількість падін з однакової відповідної висоти h_x визначалася, як середнє арифметичне для 5-ти ливникових систем кожного типу. Така кількість паралельних вимірювань була прийнята для отримання допустимої випадкової помилки (в залежності від систематичної) при довірчій вірогідності 90%.

На основі середньоарифметичного значення кількості падін при 5-ти паралельних дослідках кожної ливникової системи x , за допомогою програми Microsoft Excel-2016 було виконано апроксимацію даних. Таким чином, отримані результати в ході проведення експерименту, зокрема залежності кількості падін ливникових систем від висоти падіння, були представлено графічно на рис. 2 – 4.

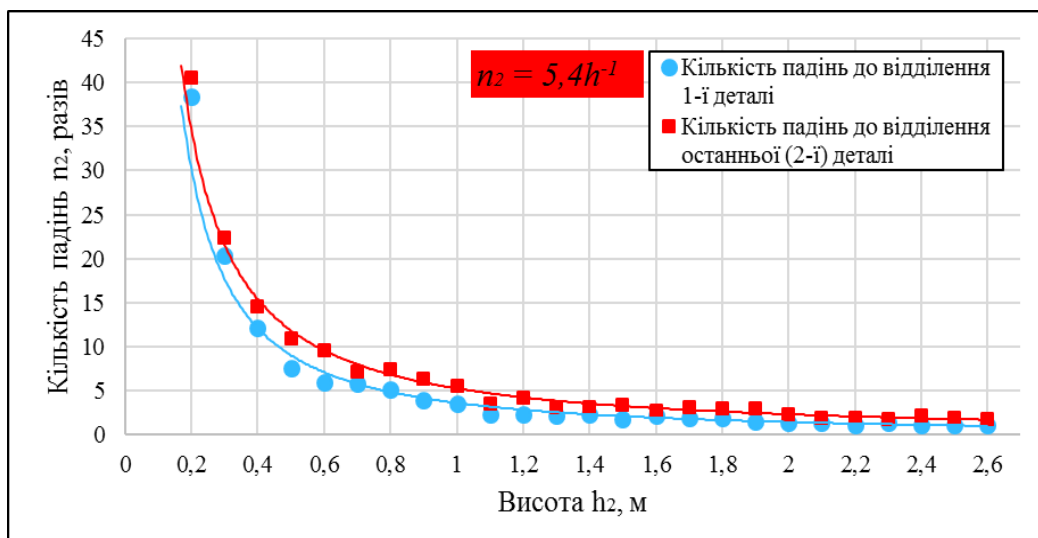


Рис. 2. Графік залежності кількості падін n_2 ливникової системи з 2-ма закріпленими деталями-корпусами до відділення першої та останньої деталі від висоти падіння h_2

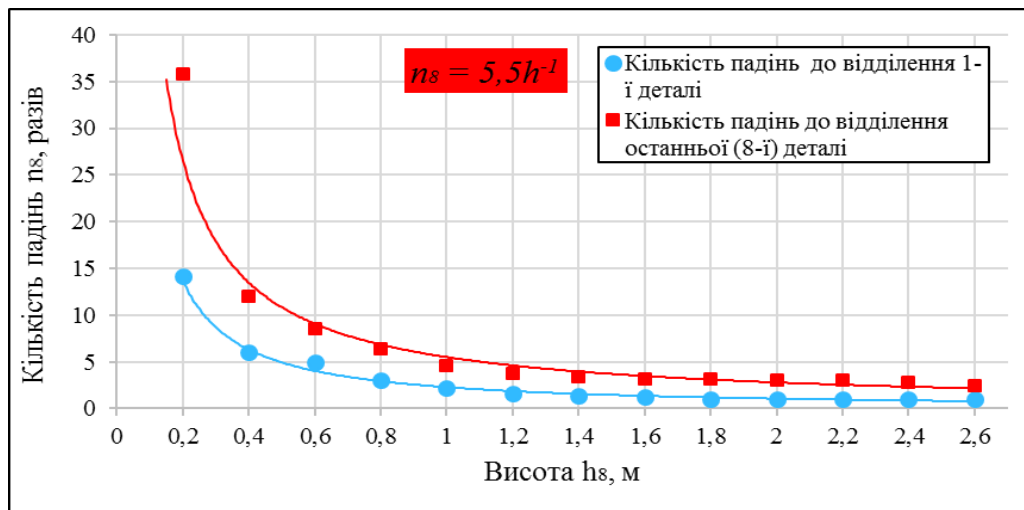


Рис. 3. Графік залежності кількості падінь n_8 ливникової системи з 8-ма закріпленими деталями-корпусами до відділення першої та останньої деталі від висоти падіння h_8

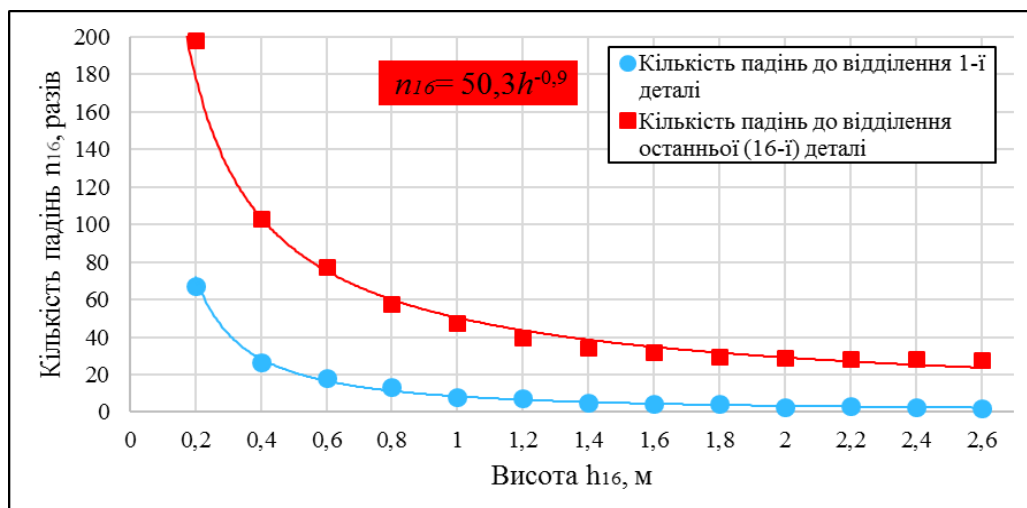


Рис. 4. Графік залежності кількості падінь n_{16} ливникової системи з 16-ма закріпленими деталями-фіксаторами до відділення першої та останньої деталі від висоти падіння h_{16}

На основі апроксимації даних було побудовано криві, що відповідають степеновій функції. Проаналізувавши дані графічні залежності, очевидно, що спочатку, зі збільшенням висоти падіння h_x ливникових систем, прослідковується стрімке зменшення кількості падінь n_x до відділення усіх деталей від ливника. При подальшому збільшенні висоти падіння h_x , зменшення кількості падінь n_x майже не зменшується, асимптотично наближаючись до відповідного сталого значення. Таким чином, для кожного типу ливникових систем x можна встановити відповідну межу висоти $h_{гран.x}$, перевищення якої фактично вже не буде впливати на збільшення інтенсивності відділення деталей від ливників з розрахунку того, що кількість падінь ливникової системи n_x до відділення усіх деталей при цій висоті $h_{гран.x}$ зменшиться не більш ніж на 5% від мінімальної кількості падінь $n_{min.x}$ ливникової системи при найбільшій висоті падіння $h_{max.x}$. Тобто різниця між кількістю падінь n_x при найбільшій висоті $h_{max.x}$ і кількістю падінь n_x при граничній висоті $h_{гран.x}$ не буде перевищувати 5%.

Після проведених арифметичних розрахунків було встановлено граничну висоту $h_{гран.х}$, а також відповідну їй кінцеву швидкість падіння $V_{к.х}$ ливникової системи та її кінетичну енергію $E_{к.х}$ у момент зіткнення з опорною поверхнею, для наступних типів ливникових систем. Ливникова система з 2-ма закріпленими деталями-корпусами: $h_{гран2}=1,32$ м; $V_{к2}=5,08$ м/с; $E_{к2}=0,168$ Дж. Ливникова система з 8-ма закріпленими деталями-корпусами: $h_{гран8}=1,32$ м; $V_{к8}=5,08$ м/с; $E_{к8}=0,465$ Дж. Ливникова система з 16-ма закріпленими деталями-закріпками: $h_{гран16}=1,43$ м; $V_{к16}=5,3$ м/с; $E_{к16}=0,197$ Дж.

Для кривих графіків, які представлені на рис. 2 – 4, можна записати одне загальне рівняння степеневі функції:

$$n_x = n_{x(1)} \cdot h_x^{-1}, \quad (3)$$

де $n_{x(1)}$ – кількість падінь відповідної ливникової системи з висоти 1 м, h_x – відповідна висота падіння.

Окрім кінетичної енергії ливникової системи $E_{к.х}$ в момент одного зіткнення з опорною поверхнею слід оцінювати загальну кінетичну енергію $E_{к.х.загал.}$ ливникової системи, як суму усіх кінетичних енергій $E_{к.х}$ ливникової системи за відповідну кількість падінь n_x , що необхідні для відділення усіх деталей. Загальну кінетичну енергію можна визначити наступним чином:

$$E_{к.х.загал.} = \sum_{i=1}^{i=n_x} E_{к.х} = E_{к.х} \cdot n_x, \quad (4)$$

На інтенсивність відділення деталей від ливників впливає значна кількість факторів, більшість з яких, із вірогідною закономірністю, неможливо спрогнозувати. Однак, очевидний є вплив такого фактору, як площа поперечного перерізу $S_{ПП.х}$ ливникової системи за допомогою якої одна деталь з'єднана з ливником.

Таким чином, на всіх трьох типах ливникових систем було виміряно площу поперечного перерізу $S_{ПП.х}$ частини ливникової системи за допомогою якої одна деталь з'єднана з ливником, яка мала відмінні значення, а також отримано загальну площу поперечного перерізу $S_{ПП.х.загал.}$ усієї ливникової системи, яка визначалася наступним чином:

$$S_{ПП.х.загал.} = S_{ПП.х} \cdot x, \quad (5)$$

де x – загальна кількість деталей, що закріплена на одному ливнику.

Таким чином, для кожного типу ливникових систем було: виміряно площу поперечного перерізу $S_{ПП.х}$, за виразом (5) розраховано загальну площу поперечного перерізу $S_{ПП.х.загал.}$, визначено кінетичну енергію $E_{к.х}$ в момент зіткнення з опорною поверхнею при падінні з висоти $h_x=1$ м, а також, за виразом (4), визначено загальну кінетичну енергію $E_{к.х.загал.}$, що відповідає кількості падінь $n_{x(1)}$ для $h_x=1$ м. Усі дані записані до таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика трьох типів відливків, які досліджуються в експерименті

		Ливникова система з 2 детальми- корпусами	Ливникова система з 8 детальми- корпусами	Ливникова система з 16 детальми-фіксаторами
$S_{ПП.х}$		2,2 мм ²	1,5 мм ²	2,73 мм ²
$S_{ПП.х.загал.}$		4,4 мм ²	12 мм ²	43,7 мм ²
$E_{к.х}$	при $h_x=1$ м	0,128 Дж	0,353 Дж	0,137 Дж
$E_{к.х.загал.}$		0,69 Дж	1,94 Дж	6,89 Дж
$n_{x(1)}$		5,4	5,5	50,3

Далі, на основі аналізу та співставлення між собою експериментальних даних, було виявлено пропорційну залежність між загальною кінетичною енергією $E_{к.х.загал}$ та загальною площею поперечного перерізу $S_{ПП.х.загал}$ ливникових систем одного типу по відношенню до ливникових систем іншого типу. Таким чином, запишемо вираз, у якому пропорційне співставлення буде виконуватися по відношенню до ливникових систем з двома закріпленими деталями-корпусами:

$$E_{к.2.загал} \cdot S_{ПП.х.загал} = E_{к.х.загал} \cdot S_{ПП.2.загал} \quad (6)$$

Відповідно пропорційна залежність буде також справедливою при співставленні між собою добутку кінетичної енергії $E_{к.х}$ відповідної ливникової системи та кількістю падін n_x з відповідної висоти h_x із загальною площею поперечного перерізу ливникової системи $S_{ПП.х.загал}$. У зв'язку з цим, вираз (6), після підстановки рівняння (4), матиме вигляд:

$$E_{к.2} \cdot n_2 \cdot S_{ПП.х.загал} = E_{к.х} \cdot n_x \cdot S_{ПП.2.загал} \quad (7)$$

Виразимо з рівняння (7) кількість падін n_x ливникової системи x , але, при цьому, приймаючи, що падіння відбувалися з висоти 1м:

$$n_{x(1)} = \frac{E_{к.2} \cdot n_{2(1)} \cdot S_{ПП.х.загал}}{E_{к.х} \cdot S_{ПП.2.загал}}, \quad (8)$$

де $n_{x(1)}$ – кількість падін ливникової системи з двома закріпленими деталями-корпусами з висоти 1 м.

Підставимо у вираз (8) в експериментально отриману залежність (3):

$$n_x = \frac{E_{к.2} \cdot n_{2(1)} \cdot S_{ПП.х.загал} \cdot h_x^{-1}}{E_{к.х} \cdot S_{ПП.2.загал}} \quad (9)$$

Далі підставимо у вираз (9) рівняння (2) з урахуванням рівняння (1):

$$n_x = \frac{m_2 \cdot g \cdot h_2 \cdot n_{2(1)} \cdot S_{ПП.х.загал} \cdot h_x^{-1}}{m_x \cdot g \cdot h_x \cdot S_{ПП.2.загал}} \quad (10)$$

Оскільки рівняння (10) отримане на основі пропорційного співставлення даних, зокрема, щодо кількості падін двох типів ливникових систем з однакової висоти, то $h_x = h_2$.

Рівняння (10), після того, як у нього було записано відомі дані для ливникової системи з двома деталями-корпусами, які визначені експериментальним шляхом та виконані подальші арифметичні скорочення, буде мати вигляд:

$$n_x = \frac{0,016 \cdot S_{ПП.х.загал}}{m_x \cdot h_x} \quad (11)$$

Таким чином, за допомогою рівняння (11) можна визначити кількість падін n_x необхідних для відділення всіх деталей від ливникової системи відповідного типу з будь-якої обраної висоти h_x .

Окрім того, запишемо вираз для визначення кінетичної енергії, яка необхідна для відділення деталей від відливок замка «блискавка», в момент зіткнення з твердою поверхнею, вона також залежить від загальної площі поперечного перерізу ливникової системи. Для цього з рівняння (7) виразимо кінетичну енергію $E_{к.х}$ та підставимо значення виразу (2):

$$E_{к.х} = \frac{m_2 \cdot V_2^2 \cdot n_2 \cdot S_{\text{ПП.х.загал.}}}{n_x \cdot S_{\text{ПП.2.загал.}}} \quad (12)$$

Таким чином, отримано рівняння, що дозволяє визначити сумарну кінетичну енергію зіткнень необхідну для відокремлення всіх деталей з відливки в залежності від кінцевої швидкості взаємодії відливки з опорною поверхнею, кількості ударних взаємодій, її маси, а також загальної площі поперечного перерізу ливникової системи.

Висновки:

1. Експериментально досліджено вплив зміни механічної енергії металевих деталей замка «блискавка» на інтенсивність відділення їх від ливників на основі реалізації їх ударної взаємодії з опорною поверхнею.
2. Отримано вираз для розрахунку кількості ударних взаємодій металевих відливок замка «блискавка», необхідних для відділення всіх деталей відповідного типу.
3. Встановлено взаємозв'язок між кінетичною енергією, необхідною для відділення деталей відливок замка «блискавка», в момент зіткнення з твердою поверхнею та загальною площею поперечного перерізу ливникової системи.
4. Визначено залежність між кількістю взаємодій відливок замка «блискавка» з твердою поверхнею, необхідною для відділення деталей, енергією взаємодії та параметрами відливки.

Література

1. Бурмістенков О.П. Виробництво литих деталей та виробів з полімерних матеріалів у взуттєвій та шкіргалантерейній промисловості: монографія / Під заг. ред. В.П. Коновала. – Хмельницький: ХНУ, 2007. – 255 с;
2. Патент №137568, МПК В24В 31/10 (2006.01). Спосіб об'ємної обробки металевих деталей / Залюбовський М.Г., Панасюк І.В., Сухенко А.Г., заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну – №u201904193; заяв. 19.04.2019, опуб. 25.10.2019, бюл. № 20;
3. Першин В.Ф. Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа / Першин В.Ф., Однолько В.Г., Першина С.В. // Монография – М.: Машиностроение, 2009. – 220 с;
4. Патент №126647, МПК В01F 11/00 (2018.01). Машина для обробки деталей / Залюбовський М.Г., Панасюк І.В., заявник та патентовласник Київський національний університет технологій та дизайну - №u201801469; заяв. 15.02.2018, опуб. 25.06.2018, бюл. № 12;
5. Патент №135994, МПК В01F 11/00. Машина для обробки деталей / Залюбовський М.Г., Панасюк І.В., заявник та патентовласник Київський національний університет технологій

References

1. Burmistenkov, O. (2007). *Vyrobnytstvo lytykh detalei ta vyrobiv z polimernykh materialiv u vzuttyevii ta shkirhalantereyinii promyslovosti: monohrafiia* [Manufacture of cast details and articles of polymeric materials in the shoe and leather industry: monograph]. Khmelnytskyi [in Ukraine];
2. Zalyubovskiy M.G, Panasyuk I.V, Sukhenko A.H, inventors (2019). *Sposib ob'iemnoi obrobky metalevykh detalei* [The method of three-dimensional processing of metal parts]. Ukrainian patent, no. 137568.
3. Pershin, V., Odnolko, V., & Pershina, S. (2009). *Pererabotka sypanykh materialov v mashinakh barabannogo tipa* [Processing bulk materials in drum type machines]. Moscow [in Russian];
4. Zalyubovskiy M.G, Panasyuk I.V, inventors (2018). *Mashyna dlia obrobky detalei* [Machine for processing parts]. Ukrainian patent, no. 126647.
5. Zalyubovskiy M.G., Panasyuk I.V., inventors (2019). *Mashyna dlia obrobky detalei* [Machine for processing parts]. Ukrainian patent, no. 135994.
6. Panasyuk, I., Zalyubovskiy, M. (2015). *Vyznachennia zalezhnosti rezhymu rukhu robochoho seredovyshcha u yemkosti zi skladnym rukhom vid kutovoi shvydkosti veduchoho valu* [Determination of the dependence of the mode of motion of the working medium in a container with complex motion on the angular velocity of the drive shaft], *Visnyk Kyiv*

та дизайну - №0201902138; заяв. 04.03.2019, опуб. 25.07.2019, бюл. № 14;

6. Панасюк І.В. Визначення залежності режиму руху робочого середовища у ємкості зі складним рухом від кутової швидкості ведучого валу / І.В. Панасюк, М.Г. Залюбовський // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2015. – №1. – С. 43-52;

7. C. Mayer-Laigle. Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula mixer / C. Mayer-Laigle, C. Gatamel, H. Berthiaux // Chemical Engineering Research and Design Volume 95, March 2015, Pages 248-261;

8. Панасюк І.В. Експериментальне дослідження руху частинки сипкого середовища у робочій ємкості, що здійснює складний рух / І.В.Панасюк, М.Г.Залюбовський // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2014. – №6. – С. 35-42;

9. Залюбовський М. Г. Машина зі складним рухом робочих ємкостей для обробки полімерних деталей: монографія / М. Г. Залюбовський, І. В. Панасюк, В. В. Малишев – К.: Університет «Україна», 2018. – 228 с;

10. Залюбовський М.Г. Визначення кутової швидкості ведучого валу машини для обробки деталей: енергетичний підхід / М.Г. Залюбовський, І.В. Панасюк, В.В. Малишев // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну – 2019. – №4 (136). – С. 57-66;

National University of Technologies & Design – Bulletin of the KNUTD, 1, 43-52 [in Ukraine];

7. Mayer-Laigle C., Gatamel, C., & Berthiaux, H. (2015). Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula mixer. Chemical Engineering Research and Design. [in English];

8. Panasiuk, I., Zaliubovskiy, M. (2014). Eksperementalne doslidzhennia rukhu chastynky sypkoho seredovyscha u robochii yemkosti, shcho zdiisniue skladnyi rukh. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnologii ta dyzainu [Experimental study of the motion of a friable medium particle in a working volume carrying complex movement], Visnyk Kyiv National University of Technologies & Design – Bulletin of the KNUTD, 6, 35-42 [in Ukraine];

9. Zalyubovskiy, M., Panasyuk, I., & Malyshev V. (2007). Mashyny zi skladnym rukhom robochykh yemkosti dlia obrobky polimernykh detalei: monohrafiia [Machines with complex movement of working capacities for processing of polymer parts]. Kyiv [in Ukraine];

10. Zalyubovskiy, M., Panasyuk, I., & Malyshev V. (2019). Vyznachennia kutovoi shvydkosti veduchoho valu mashyny dlia obrobky detalei: enerhetychnyi pidkhid [Determining the angular velocity of the drive shaft of a machine for machining parts: an energy approach], Visnyk KNUTD – Bulletin of the Kyiv National University of Technologies & Design, 4, 57-66 [in Ukraine]

ZALIUBOVSKIY MARK

markzalubovskiy@gmail.com

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

Open University of Human Development «Ukraine»

IGOR PANASYUK

panasjuk1961@gmail.com

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

ResearcherID: D-4255-2017

Kyiv National University of Technologies & Design

MALYSHEV VICTOR

viktor.malyshev.igic@gmail.com

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

Open University of Human Development «Ukraine»

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ОТ ЛИТНИКОВ ЗАЛЮБОВСКИЙ М. Г.¹, ПАНАСЮК И. В.², МАЛЫШЕВ В. В.¹

¹ Открытый международный университет развития человека «Украина»,

² Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Экспериментальное определение энергии и количества ударных взаимодействий с твердой опорной поверхностью отливок замка «молния» необходимых для отделения деталей от литников. Получение соответствующих расчетных зависимостей.

Методика. Экспериментальное моделирование ударного взаимодействия металлических деталей замка «молния» с поверхностью рабочей емкости путем падения отливок деталей из разной высоты с дальнейшим их столкновением с опорной поверхностью.

Результаты. На основе проведенного экспериментального исследования получены математические зависимости, позволяющие оценить влияние изменения механической энергии на интенсивность отделения металлических деталей замка «молния» от литников. В частности, установлено, что с увеличением механической энергии при падении отливок значительно повышается интенсивность отделения металлических деталей от литников.

Научная новизна. Установлена взаимосвязь между кинетической энергией, необходимой для отделения деталей отливок замка «молния», в момент столкновения с твердой поверхностью и общей площадью поперечного сечения литниковой системы. Определена зависимость между количеством ударных взаимодействий отливок замка «молния» с твердой поверхностью, необходимой для отделения деталей, энергией взаимодействия и параметрам отливки.

Практическая значимость. Полученные математические зависимости для расчета количества ударных взаимодействий отливок замка «молния» необходимых для отделения всех деталей от литниковой системы соответствующего типа при падении с любой выбранной высоты. Данные зависимости могут быть использованы при выполнении дальнейших исследований, в частности, рационального определению времени, затрачиваемого на выполнение данных технологических операций.

Ключевые слова: отделение от литников, замок «молния», механическая энергия, рабочая емкость.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ENERGY REQUIRED FOR SEPARATION OF METAL PARTS FROM SPRUES

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

¹ Open University of Human Development «Ukraine»

² Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Experimental determination of the energy and the number of impact interactions with the solid supporting surface of the castings of the «zipper» lock necessary to separate parts from the gate. Getting the corresponding calculated dependencies.

Methodology. Experimental modeling of impact interaction of metal parts of the “zipper” lock with the surface of the working capacity by falling castings of parts from different heights with their further collision with the supporting surface.

Results. Based on the conducted experimental study, mathematical dependences are obtained that allow one to evaluate the effect of changes in mechanical energy on the intensity of separation of metal parts of the lightning lock from the gate. In particular, it was found that with an increase in mechanical energy during the fall of castings, the intensity of separation of metal parts from gates increases significantly.

Scientific novelty. The relationship between the kinetic energy needed to separate the parts of the castings of the “zipper” lock at the moment of collision with a solid surface and the total cross-sectional area of the gating system is established. The relationship between the number of shock interactions of castings of the “zipper” lock with a solid surface, necessary for separating parts, the interaction energy and the casting parameters, is determined.

Practical significance. The obtained mathematical dependences for calculating the number of shock interactions of castings of the “zipper” lock necessary to separate all parts from the gate system of the corresponding type when falling from any chosen height. These dependencies can be used to carry out further research, in particular, to rationally determine the time spent on performing these technological operations.

Key words: separation from gates, “zipper” lock, mechanical energy, working capacity.

УДК 004.032.26

ЯГАНОВ П. О., РЕДЬКО І. В.

Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

РЕГРЕСІЙНА МОДЕЛЬ ПРОСТОРУ СТАНІВ ТЕПЛООВОГО КОМФОРТУ

Мета. Модель багатовимірної гіперпростору станів складної багатофакторної системи «Тепловий комфорт» (ТК) шляхом моделювання індексу теплового комфорту PMV регресійними поліномами.

Методика. Моделювання гіперпростору станів системи теплового комфорту методом регресійного аналізу, математичний аналіз рівнянь регресії, які моделюють індекс теплового комфорту, оптимізація теплового комфорту шляхом визначення координат проекції вектору-образу теплового комфорту на гіперплощини та розв'язку рівняння багатьох змінних.

Результати. Розвиток методів і моделей для формального опису простору станів теплового комфорту людини. Досліджено використання методу регресійного аналізу як інструменту моделювання стану теплового комфорту у багатовимірному гіперпросторі станів системи. Це спростило процедуру розрахунку індексу теплового комфорту PMV та формування команд управління для АСУ тепловим середовищем. Обґрунтовано, що лінійна і квазілінійна модель поверхні станів системи ТК в межах обраних рівнів ТК з достатньою для практичного використання точністю розраховує індекс теплового комфорту PMV.

Наукова новизна. Розвинено і поширено на клас систем теплового комфорту метод регресійного аналізу. Вперше формальна модель простору станів теплового комфорту представлена лінійними і квазілінійними поліномами.

Практична значущість. Модель станів складної багатофакторної системи забезпечення теплового комфорту для людини представлена регресійним поліномом у лінійній і квазілінійній формі, що суттєво спрощує обчислення індексу PMV, класифікації стану теплового комфорту, пошук оптимальних режимів функціонування та формування команд виконавчим пристроєм, які входять до складу АСУ ТК.

Ключові слова: ергономіка теплового середовища, гіперпростір станів системи, моделювання, регресійний аналіз.

Вступ. Аналітична модель станів технічної системи (ТС) є необхідною складовою сучасної інтелектуальної автоматизованої системи управління (АСУ). На її основі здійснюють прогноз динаміки ТС, ідентифікують (визначають) стан ТС, приймають рішення щодо можливих варіантів зміни стану або його підтримки. Проте детальний і всеохоплюючий опис процесів, які відбуваються під час функціонування ТС або технологічних процесів (ТП), формалізований у вигляді математичних рівнянь, може позбавити модель властивості ефективного і зручного інструменту для досліджень, а складність і громіздкість формальної моделі може стати причиною появи випадкових похибок, мультиплікованих самою структурою моделі, на тлі зростання ресурсів для отримання результату. Тому математичні методи і моделі дослідження складних багатофакторних динамічних ТС і ТП повинні бути компромісними в намаганні забезпечити мінімальну похибку апроксимації без надмірної обчислювальної складності. Критеріями оптимальності є точність моделювання, зручність користування, зрозумілий алгоритм математичних перетворень, простота оцінки достовірності отриманих результатів. Модель, як правило, вважається прийнятною для користувача, якщо похибка апроксимації фізичної величини знаходиться в допустимих межах інструментальної похибки вимірювань.

З розвитком комп'ютерних технологій складні алгоритми математичних обчислень не є стримуючим фактором для отримання результату. Наприклад, нейронні мережі з радіальними базисними функціями (РБФ-нейромережі) здатні апроксимувати складну функцію багатьох змінних з наперед заданою точністю [1]. Вони реалізовані у вигляді готових програм у складі відомих пакетів нейро математики, наприклад, MATHLAB [2]. Але для цього кількість нейронів нейромережі може сягати десятків і навіть сотень, а функції активації – гаусіани – утворюють складену вихідну «функцію у функції». Дослідження її, наприклад, на екстремуми породжує нову задачу, яку часто можливо вирішити тільки чисельними методами із залученням спеціальних комп'ютерних програм. Користувач як правило довіряє цим програмам, оскільки часто не має ні можливості, ні особливого бажання занурюватись у верифікацію складних алгоритмів пошуку рішень [3-5].

У той же час традиційні і широко відомі методи можуть стати альтернативою розв'язку деяких дослідницьких задач, заощаджуючи при цьому час і ресурси. До їх числа належить метод регресійного аналізу, за допомогою якого модель станів складної багатофакторної технічної системи моделюють регресійним поліномом у вигляді суперпозиції відносно простих функцій змінних, що адекватно визначає стан системи [6, 7]. Дослідження і аналіз отриманого результату відбувається з використанням визнаних математичних методів перевірки статистичних гіпотез про контрольованість експерименту, про статистичну значущість коефіцієнтів поліному, про адекватність моделі.

Метою даної роботи є дослідження багатовимірної гіперпростору станів системи «Тепловий комфорт» (ТК) шляхом моделювання індексу теплового комфорту PMV [8, 9] регресійними поліномами. Результати дослідження підтверджують, що лінійна і квазілінійна модель поверхні станів системи ТК в межах обраних рівнів ТК з достатньою для практичного використання точністю розраховує індекс теплового комфорту PMV .

Основна частина. Тепловий комфорт спочатку сприймався на інтуїтивному суб'єктивному рівні як теплове середовище, в якому комфортно перебувати людині. Згодом це поняття набуло об'єктивного визначення у результаті проведення численних наукових досліджень з ергономіки теплового середовища. Одна з моделей теплового комфорту дістала міжнародне визнання і була закріплена у державних стандартах багатьох країн світу. В основу досліджень цієї роботи покладено ДСТУ Б EN ISO 7730:2011 «Ергономіка теплового середовища» [9].

В стандарті представлена модель індексу теплового комфорту PMV (« PMV », англ. «*Predicted Mean Vote*») як функція багатьох змінних, а саме, температури навколишнього середовища, швидкості руху повітря, вологості, теплового випромінювання від навколишніх предметів, фізичної активності (метаболізму), термоізоляції одягу. Розрахунок індексу PMV відбувається за формулами, що наводяться нижче [9]:

$$PMV = [0,303 \cdot \exp(-0,036 \cdot M) + 0,028] \cdot \{(M - W) - 3,05 \cdot 10^{-3} \cdot [5733 - 6,99 \cdot (M - W) - p_a] - 0,42 \cdot [(M - W) - 58,15] - 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot M \cdot (5867 - p_a) - 0,0014 \cdot M \cdot (34 - t_a) - 3,96 \cdot 10^{-8} \cdot f_{cl} \cdot [(t_{cl} + 273)^4 - (\bar{t}_r + 273)^4] - f_{cl} \cdot h_c \cdot (t_{cl} - t_a)\},$$

$$\text{де } t_{cl} = 35,7 - 0,028 \cdot (M - W) - I_{cl} \cdot \{3,96 \cdot 10^{-8} \cdot f_{cl} \cdot [(t_{cl} + 273)^4 - (\bar{t}_r + 273)^4] + f_{cl} \cdot h_c \cdot (t_{cl} - t_a)\},$$

$$h_c = \begin{cases} 2,38 \cdot |t_{cl} - t_a|^{0,25} \text{ при } 2,38 \cdot |t_{cl} - t_a|^{0,25} > 12,1 \cdot \sqrt{v_{ar}} \\ 12,1 \cdot \sqrt{v_{ar}} \text{ при } 2,38 \cdot |t_{cl} - t_a|^{0,25} < 12,1 \cdot \sqrt{v_{ar}} \end{cases}$$

$$f_{cl} = \begin{cases} 1,00 + 1,290 \cdot l_{cl} \text{ при } l_{cl} \leq 0,078 \frac{M^2 \cdot K}{Bm} \\ 1,05 + 0,645 \cdot l_{cl} \text{ при } l_{cl} > 0,078 \frac{M^2 \cdot K}{Bm} \end{cases}$$

M — рівень метаболізму, Вт/м²

W — ефективна механічна енергія, Вт/м²

I_{cl} — коефіцієнт теплоізоляції одягу, м² К/Вт

f_{cl} — фактор площі ізоляції одягом

t_a — температура повітря, °С

$\bar{t}_r$ — середня температура випромінювання, °С

v_{ar} — відносна швидкість руху повітря, м/с

p_a — тиск водної пари, Па

h_c — коефіцієнт конвекційного теплообміну, Вт/(м² К)

t_{cl} — температура поверхні одягу, °С

Параметри t_{cl} та h_c обчислюються ітераційно.

З наведеного очевидно, що розрахунок індексу PMV — це складна обчислювальна процедура. Формули (1-1) дають змогу встановити індекс PMV за набором основних змінних, але практично неможливо за відомим індексом PMV визначити температуру навколишнього середовища, швидкість руху повітря, вологість тощо, якщо не застосовувати метод банального перебору. Очевидно, що можливості наведеної вище моделі обмежені у разі її використання в АСУ ТК, оскільки вона не надає можливості формування команд виконавчим пристроям змінювати параметри теплового комфорту.

Основні результати. Для розрахунку індексу PMV необхідно використовувати обчислювальні засоби у вигляді готових комп'ютерних програм. Рекомендації з використання однієї з таких програм на мові BASIC наведено у Додатку D як до міжнародного стандарту ISO 7730:2005 (E) [8], так і ДСТУ Б EN ISO 7730: 2011 [9]. У примітках ДСТУ Б EN ISO 7730: 2011 зазначається, що програма «надає можливість обчислювати PMV ... для заданого набору уведених змінних» [9, с. 35]. На жаль, програма містить неточність: у програмному коді відсутній рядок 490, який забезпечує обчислювання останнього від'ємника у формулі PMV , а саме $f_{cl} \cdot h_c \cdot (t_{cl} - t_a)$. Відсутність цієї команди не дозволяє провести коректні обчислення і верифікувати результат з прикладами, наведеними у таблиці D.1 (Додатку D). Тому у цій роботі здійснено доповнення програми відповідною командою, яка виправила цей недолік. За оновленою програмою обчислено індекс PMV за вхідними змінними, наведеними у таблиці D.1. Додатково виявлено, що з 13-ти результатів 12 співпадають, а результат рядка 7 таблиці D.1 дещо відрізняється від обчисленого. Різниця наведена у таблиці 1.

Таблиця 1.

Розрахунок індексу теплового комфорту

Змінна	$t_a, ^\circ\text{C}$	$\bar{t}_r, ^\circ\text{C}$	$v_{ar}, \text{м/с}$	$RH, \%$	M, met	I_{cl}, clo	$PMV, \text{ум.од.}$
р.7 D.1	23,5	23,5	0,1	40,0	1,2	1,0	0,5
Обчислено	23,5	23,5	0,1	40,0	1,2	1,0	0,357

В усіх наступних розрахунках значення PMV наведено за обчисленнями скорегованої програми на мові *Python*. Вологість RH розрахована за парціального тиску водяної пари у повітрі p_a , що не перевищує 2700 Па. Значення шести основних змінних, наведених у таблиці 2, у межах зазначених діапазонів були отримані за допомогою генератора випадкових чисел. Загальний об'єм досліджуваної вибірки індексу теплового комфорту в межах $PMV = \pm 2$ досягав 8975.

Таблиця 2

Діапазони основних змінних теплового комфорту

Змінна	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
	$t_a, ^\circ\text{C}$	$\bar{t}_r, ^\circ\text{C}$	$v_{ar}, \text{м/с}$	$RH, \%$	$M, \text{Вт/м}^2$	I_{cl}, clo
Макс.	30	40	1,0	80	116	2,0
Мін.	10	10	0,01	40	46	0,5

Рівень метаболізму $0,8 \text{ met} = 46 \text{ Вт/м}^2$ відповідає напівлежачому стану у розслабленій позі, а $2,0 \text{ met} = 116 \text{ Вт/м}^2$ середній рухливій активності. Теплоізоляцію одягу $0,5 \text{ clo} = 0,08 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$ забезпечує легке літнє вбрання (сорочка з короткими рукавами, штани), а $2,0 \text{ clo} = 0,310 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$ відповідає вбранню з піджаком, курткою, шапкою, рукавичками тощо.

Гіперпростір станів системи ТК було розбито на 20 діапазонів від -2 («холодно») до +2 («гаряче»), у кожному з яких досліджено дві форми моделі індексу PMV : лінійну $PMV^1 = b_0 + \sum_{i=1}^6 b_i x_i$ і квазілінійну $PMV^2 = b_0 + \sum_{i=1}^6 b_i x_i + \sum_{i \neq j=1}^6 b_{ij} x_i x_j$. Перша налічує 7 членів регресії, а друга 22. Для кожного з діапазонів індексу PMV , який представлено у таблиці 3, сформована матриця умов X та матриця індексів PMV , що відповідає цим умовам. Коефіцієнти регресії обчислено за матричною формулою [6]:

$$B = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y, \quad (1-2)$$

де X – матриця умов,

X^T – транспонована матриця X ,

$(X^T X)^{-1}$ – обернена матриця добутку матриць X та X^T ,

Y – матриця результатів (матриця індексів PMV , обчислених за формулою 1-1).

Коефіцієнти регресії лінійної моделі PMV^1 , дисперсії моделі $\sigma_{\text{мод}}^2$ лінійної PMV^1 і квазілінійної форми PMV^2 , об'єм вибірки N у кожному з 20-ти діапазонів, наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Результати моделювання станів теплового комфорту

№ діапаз ону PMV	Коефіцієнти регресії PMV^1							PMV^1	PMV^2	N
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	$\sigma_{\text{мод}}^2$	$\sigma_{\text{мод}}^2$	
2,0 ... 1,8	0,755363	0,021652	0,010290	-0,06901	0,001494	0,000872	0,06370	0,003	0,001	252
1,8 ... 1,6	0,594912	0,020778	0,009368	-0,07696	0,001155	0,001664	0,06776	0,003	0,002	336
1,6 ... 1,4	0,397149	0,020908	0,009113	-0,06283	0,001279	0,001756	0,08023	0,003	0,001	403
1,4 ... 1,2	0,180619	0,020931	0,009118	-0,06450	0,001080	0,001917	0,11393	0,003	0,001	452
1,2 ... 1,0	0,222694	0,016988	0,007120	-0,06081	0,000569	0,001837	0,09427	0,003	0,001	470
1,0 ... 0,8	0,099132	0,014099	0,006659	-0,06342	0,000944	0,001931	0,09259	0,003	0,001	493
0,8 ... 0,6	0,056948	0,011930	0,005333	-0,07406	0,000219	0,00194	0,08644	0,003	0,001	530
0,6 ... 0,4	-0,46007	0,017546	0,007233	-0,08413	0,000669	0,002935	0,13676	0,003	0,001	509
0,4 ... 0,2	-0,48542	0,015072	0,006287	-0,08703	0,000434	0,002412	0,12746	0,003	0,001	459
0,2 ... 0,0	-0,60297	0,012044	0,005083	-0,06544	0,000681	0,002431	0,11856	0,003	0,001	452
0,0 ... -0,2	-0,98137	0,014601	0,006523	-0,08694	0,000895	0,003429	0,14767	0,003	0,001	423
-0,2 ... -0,4	-0,87787	0,010564	0,004891	-0,07619	-0,00001	0,002469	0,10531	0,003	0,002	355
-0,4 ... -0,6	-1,07477	0,009807	0,00438	-0,06873	0,000566	0,002481	0,10311	0,003	0,002	348
-0,6 ... -0,8	-0,69827	0,000201	-0,00011	0,001979	-0,00008	-0,00004	0,00412	0,001	0,001	707
-0,8 ... -1,0	-0,93811	0,000476	0,000253	0,000256	0,000365	0,000142	-0,0073	0,003	0,001	630
-1,0 ... -1,2	-1,10509	0,000397	0,000254	-0,00225	-0,00002	-0,00006	-0,00002	0,003	0,002	558
-1,2 ... -1,4	-1,29656	-0,00014	0,000395	-0,00569	-0,00007	-0,00001	0,00233	0,003	0,003	463
-1,4 ... -1,6	-1,49855	-0,00107	0,000223	-0,00167	0,000079	0,000166	0,00012	0,003	0,005	474
-1,6 ... -1,8	-1,76735	0,000197	0,000917	0,002485	0,000203	0,000312	0,00003	0,003	0,002	350
-1,8 ... -2,0	-1,86059	-0,00071	-0,00020	-0,00127	-0,00010	-0,00013	-0,00242	0,003	0,004	311

Обґрунтування результатів. У таблиці 4 наведено значення індексу теплового комфорту PMV , розрахованому за формулою 1-1, з тестової таблиці D.1 Додатку D ДСТУ Б EN ISO 7730:2011 та обчисленими за моделями PMV^1 , PMV^2 . Ці дані свідчать про те, що з прагматичних міркувань достатню точність для апроксимації функції $PMV\{x_i\}$ у кожному з представлених інтервалів забезпечує модель PMV^1 , яка апроксимує індекс теплового комфорту PMV гіперплощиною.

Таблиця 4

Результати обчислення індексу теплового комфорту PMV

Змінна	$t_a, ^\circ\text{C}$	$\bar{t}_r, ^\circ\text{C}$	$v_{ar}, \text{м/с}$	$RH, \%$	$M, \text{Вт/м}^2$	I_{cl}, clo	$PMV, \text{ум.од.}$			
							ф. 1-1	D.1	PMV^1	PMV^2
1	22,0	22,0	0,10	60,00	69,6	0,50	-0,76	-0,75	-0,71	-0,69
2	27,0	27,0	0,10	60,00	69,6	0,50	0,76	0,77	0,71	0,72
3	27,0	27,0	0,30	60,00	69,6	0,50	0,43	0,44	0,50	0,49
4	23,5	25,5	0,10	60,00	69,6	0,50	-0,02	-0,01	-0,11	-0,11
5	23,5	25,5	0,30	60,00	69,6	0,50	-0,61	-0,55	-0,50	-0,55
6	19,0	19,0	0,10	40,00	69,6	1,00	-0,61	-0,60	-0,71	-0,66
7	23,5	23,5	0,10	40,00	69,6	1,00	0,36	0,50*	0,32	0,45
8	23,5	23,5	0,30	40,00	69,6	1,00	0,11	0,12	0,09	0,09
9	23,0	21,0	0,10	40,00	69,6	1,00	0,05	0,05	0,09	0,05
10	23,0	21,0	0,30	40,00	69,6	1,00	-0,17	-0,16	-0,11	-0,14
11	22,0	22,0	0,10	60,00	92,8	0,50	0,04	0,05	0,09	0,03
12	27,0	27,0	0,10	60,00	92,8	0,50	1,17	1,17	1,12	1,12
13	27,0	27,0	0,30	60,00	92,8	0,50	0,95	0,95	0,93	0,93

*Не підтверджується обчисленнями.

Перевага лінійної форми моделі PMV^1 полягає у тому, що вона значно спрощує пошук оптимального режиму забезпечення бажаного теплового комфорту в автоматизованих системах керування мікрокліматом, наприклад, «Розумного дому» (англ. «Smart House»). Зокрема, в Україні чинним є державний стандарт ДСТУ-Н Б В.2.5-37:2008 [10], дія якого поширюється на автоматизовані системи моніторингу та управління будівель і споруд і визначає вимоги до апаратної та програмної складової пристроїв, які забезпечують управління електроживленням, узгодження інтерфейсів і протоколів обміну даними та пристроїв приймання і передачі інформації. Параметри регуляторів повинні мати властивість адаптивності і гнучкості щодо оцінки теплового комфорту конкретним користувачем без надмірного ускладнення алгоритмів керування в умовах певної невизначеності моделі об'єкту управління, захисту від зовнішніх завад, необхідності поєднувати усталеність і гнучкість тощо. Надійність їх функціонування залежить від складності команд та процедур пошуку оптимального рішення. У випадку лінійних моделей ця складність гранично спрощується.

Розглянемо випадок, коли попередня класифікація стану теплового комфорту відбулась [11], і система теплового комфорту перебуває у стані 1, що описується функцією $PMV^1\{x_i^1\}$, з якого потрібно перейти до стану 2, для якого відома функція $PMV^1\{x_i^2\}$. Пошук рішення зводиться до розв'язку рівняння виду:

$$PMV^1 = b_0 + \sum_{i=1}^6 b_i x_i^2 \quad (1-2)$$

де x_i^2 – значення змінних функції $PMV^1\{x_i^2\}$

b_0 – постійна змінна.

Множину розв'язку цього рівняння можна значно звузити, розглянувши деякі змінні як параметри. Наприклад, рівень фізичної активності (метаболізму) met , коефіцієнт термоізоляції одягу clo , температура теплового випромінювання від навколишніх предметів $\bar{t}_r$ користувачу АСУ ТК, як правило, відомі наперед. Тоді залишається визначити потрібну для стану 2 температуру навколишнього середовища, швидкість руху повітря і вологість. З множини допустимих розв'язків обирають той, який найбільш раціональний з точки зору енергетичної доцільності керування виконавчими пристроями. Усі ці розв'язки – це координати точок на площині $PMV^1 = b'_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i^2$ з урахуванням значень рівня фізичної активності (метаболізму) met , коефіцієнту термоізоляції одягу clo , температури теплового випромінювання від навколишніх предметів $\bar{t}_r$, які розглядаються як постійні величини (параметри) і входять до складу постійної змінної b'_0 .

Інший варіант пошуку рішення передбачає встановлення проекції точки з координатами $\{x_i^1\}$, що належить гіперплощині $PMV^1\{x_i^1\}$, на гіперплощину $PMV^1\{x_i^2\}$. Розглядаємо гіперпростір станів теплового комфорту як евклідовий. Координати проекції $\{x_i^2\}$ точки $\{x_i^1\}$ можуть виявитись такими, що будуть цілком прийнятні для користувача або потребуватимуть незначного корегування, а формування команд керування виконавчим пристроєм при цьому значно спрощується [11].

Висновки. В результаті досліджень поверхні станів системи ТК встановлено, що у інтервалах індексу теплового комфорту $PMV \pm 0,1$ формальною моделлю може бути рівняння регресії. Дисперсії апроксимації лінійної і нелінійної форми моделей знаходяться у межах $\sigma^2 = 0,001 \dots 0,005$. Такі моделі з достатньою для практичного використання точністю забезпечують апроксимацію індексу PMV , залежного від температури навколишнього середовища, швидкості руху повітря, вологості, теплового випромінювання від навколишніх предметів, рівня метаболізму, термоізоляції одягу. Це дозволяє розглядати їх як прагматичну альтернативу існуючим моделям з ергономіки теплового середовища, які доповнюють у своїй сукупності об'єктивізм поняття «тепловий комфорт». Встановлення режимів підтримки теплового комфорту для виконавчих пристроїв при цьому спрощується.

Подальші дослідження будуть спрямовані на розвиток модельних уявлень про гіперпростір станів складних багатофакторних систем взагалі і теплового середовища зокрема, класифікацію їх станів, формування команд управління для інтелектуальних АСУ.

Література

1. Каллан Р. Основные концепции нейронных сетей / Р. Каллан; пер. с англ. А.Г. Сивака – М. : Издательский дом «Вильямс», 2001. – 288 с.
2. Медведев В. С. Нейронные сети. MATLAB 6 / В.С. Медведев, В.Г. Потемкин. Под общ. ред. В. Г. Потемкина. – М.: ДИАЛОГ-МИФИ, 2002. – 496 с.
3. Calculation of Predicted mean Vote (PMV), and Predicted Percentage Dissatisfied (PPD) [Electronic Resource]. – Mode of access: URL: <http://www.eat.lth.se/fileadmin/eat/>

References

1. Kallan R. (2001) Osnovnye kontseptsyy neironnykh setei [The essence of Neural Networks]. (A.H. Syvak, Trans.). Moscow: Vyliams.
2. Medvedev, V. S., & Potemkyn, V. H. (2002) Neironnye sety. MATLAB 6 [Neural Networks. MATLAB 6]. V. H. Potemkyn (Ed.). – Moscow: DYALOH-MYFY [in Russian]
3. Calculation of Predicted mean Vote (PMV), and Predicted Percentage Dissatisfied (PPD) [Electronic Resource]. – Mode of access: URL : http://www.eat.lth.se/fileadmin/eat/termisk_miljoe/PMV-PPD.html.
4. CBE Thermal Comfort Tool [Electronic Resource]. – Mode of access: URL: <http://comfort.cbe.berkeley.edu>.

Termisk_miljoe/ PMV-PPD.html.

4. CBE Thermal Comfort Tool [Electronic Resource]. – Mode of access: URL: <http://comfort.cbe.berkeley.edu>.

5. Weiwei Liu. A neural network evaluation model for individual thermal comfort / Liu Weiwei, Lian Zhiwei, Zhao Bo // Energy and Buildings. – 2007. – Vol. 39. – P. 1115–1122.

6. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ. Книга 1. / Н Дрейпер, Г. Смит; пер. с англ. Ю.П. Адлер, В.Г. Горский – М.: Финансы и статистика, 1986. — 366 с.

7. Фёрстер Э., Рёнтц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа / Э. Фёрстер, Б. Рёнтц; пер. с нем. В.М. Ивановой – М.: Финансы и статистика, 2008. – 267 с.

8. ISO 7730:2005 (E). Ergonomics of the thermal environment - Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria.

9. Ергономіка теплового середовища. Аналітичне визначення та інтерпретація теплового комфорту на основі розрахунків показників PMV і PPD і критеріїв локального теплового комфорту (EN ISO 7730:2011, IDT): ДСТУ Б EN ISO 7730: 2011. – [чинний від 01.07.2013]. – К.: – Мінрегіон України, 2012. – 64 с.

10. Інженерне обладнання будинків і споруд. Настанова з проектування, монтажування та експлуатації автоматизованих систем моніторингу та управління будівлями і спорудами: ДСТУ-Н Б В.2.5-37:2008 [чинний від 01.10.2008]. – Київ Мінрегіонбуд України, 2008. – 14 с.

11. Яганов П.О. Персептронний класифікатор теплового комфорту / П.О. Яганов П.О., І.В. Редько // Вісник КНУТД. – 2018. – № 6 (128). – С. 29 - 38.

5. Weiwei Liu. A neural network evaluation model for individual thermal comfort / Liu Weiwei, Lian Zhiwei, Zhao Bo // Energy and Buildings, 39 (2007). P. 1115–1122.

6. Dreiper N., & Smyt H. (1986) *Prykladnoi rehressyonnyi analyz. Knyha 1* [Applied Regression Analysis. Book 1] (Y.P. Adler, V.G. Gorsky, Trans). Moscow: Fynansy y statystyka.

7. Förster E., & Rönz B. (2008) *Metody korreliatsyonnoho y rehressyonnoho analyza* [Methoden der Korrelations- und Regressionsanalyse]. (V.M. Yvanova, Trans.). Moscow: Fynansy y statystyka.

8. ISO 7730:2005 (E). Ergonomics of the thermal environment - Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria.

9. *Erhonomika teplovoho seredovyscha. Analychne vyznachennia ta interpretatsiia teplovoho komfortu na osnovi rozrakhunkiv pokaznykiv PMV i PPD i kryteriiv lokalnoho teplovoho komfortu* [State Standart. Ergonomics of the thermal environment - Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria (EN ISO 7730:2011, IDT)]: DSTU B EN ISO 7730: 2011. – [chynnyi vid 01.07.2013]. – Kyiv. – Minrehion Ukrainy, 2012. – 64 p.

10. *Inzhenerne obladnannia budynkiv i sporud. Nastanova z proektuvannia, montuvannia ta ekspluatatsii avtomatyzovanykh system monitorynhu ta upravlinnia budivliamy i sporudamy* [State Standart. Engineering equipment of buildings and structures. Instruction on the design, installation and operation of automated systems for monitoring and control of buildings and structures]: DSTU-N B V.2.5-37:2008 [chynnyi vid 01.10.2008]. – Kyiv. – Minrehionbud Ukrainy, 2008. – 14 p.

11. Yahanov P.O., Redko I.V. (2018) *Perseptronnyi klasyfikator teplovoho komfortu*. [Perceptron classifier of thermal comfort] Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design (128), p. 29 – 38 [in Ukraine].

YAHANOV P. O.

pityeryahanov@gmail.com,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7358-9846>

Researcher ID: J-3449-2017

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute»

RED'KO I. V.

redkoigor@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3121-1412>

Researcher ID: J-7576-2017

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute»

РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТРАНСТВА СОСТОЯНИЙ ТЕПЛООВОГО КОМФОРТА

ЯГАНОВ П. А., РЕДЬКО И. В.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Цель. Модель многомерного гиперпространства состояний сложной многофакторной системы «Тепловой комфорт» ТК путем моделирования индекса теплового комфорта PMV регрессионными полиномами.

Методика. Моделирование гиперпространства состояний системы методом регрессионного анализа, математический анализ уравнений регрессии, которые моделируют индекс теплового комфорта, оптимизация теплового комфорта определением координат проекции вектора-образа теплового комфорта на гиперплоскость состояния и решение уравнения со многими переменными.

Результаты. Развитие методов и моделей для формального описания пространства состояний теплового комфорта человека. Исследовано использование метода регрессионного анализа как инструмента моделирования состояния теплового комфорта в многомерном гиперпространстве состояний системы. Упрощена процедура расчета индекса теплового комфорта PMV и формирование команд управления для АСУ тепловой среды. Обосновано, что линейная и квазилинейная модель поверхности состояний системы ТК в пределах выбранных интервалов ТК с достаточной для практического использования точностью рассчитывает индекс теплового комфорта PMV.

Научная новизна. Развито и распространено на класс систем теплового комфорта метод регрессионного анализа. Впервые формальная модель пространства состояний теплового комфорта представлена линейными и квазилинейными полиномами.

Практическая значимость. Модель состояний сложной многофакторной системы обеспечения теплового комфорта для человека представлена регрессионными полиномами в линейной и квазилинейной форме, что существенно упрощает вычисление индекса PMV, классификацию состояния теплового комфорта, поиск оптимальных режимов функционирования и формирования команд исполнительным устройствам, которые входят в состав АСУ ТК.

Ключевые слова: эргономика тепловой среды, гиперпространство состояний системы, моделирование, регрессионный анализ.

REGRESSION MODEL OF SPACE OF HEAT COMFORT STATES

YAHANOV P. O., RED'KO I. V.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute»

Purpose. A model of multidimensional hyperspace of states of the complex multifactor system «Thermal comfort» (TC) modeling of the index of thermal comfort PMV by regression polynomials.

Methodology. Modeling the hyperspace of system states by the method of regression analysis, mathematical analysis of regression equations that model the thermal comfort index, optimization of thermal comfort by determining the coordinates of the projection of the vector image of thermal comfort onto a state hyperplane and solving an equation with many variables.

Findings. Development of methods and models for a formal description of the space of states of human thermal comfort. The use of the method of regression analysis as a tool for modeling the state of thermal comfort in multidimensional hyperspace of system states is investigated. The procedure for calculating the PMV thermal comfort index and the formation of control commands for ACS of the thermal environment have been simplified. It is proved that a linear and quasilinear model of the state surface of the TC system within the selected TC intervals with sufficient accuracy for practical use calculates the PMV thermal comfort index.

Originality. The regression analysis method is developed and extended to the class of thermal comfort systems. For the first time, a formal model of the space of states of thermal comfort is represented by linear and quasilinear polynomials.

Practical value. The state model of a complex multifactor system for providing thermal comfort for a person is represented by regression polynomials in a linear and quasilinear form, which greatly simplifies the calculation of the PMV index, classification of the state of thermal comfort, the search for optimal operating modes and command formation for actuators that are part of the ACS of the TC.

Key words: ergonomics of the thermal environment, hyperspace of system states, modeling, regression analysis.

УДК 628.17+330.
101.52(075.8)

ШАХНОВСЬКИЙ А. М., КВІТКА О. О., ОВСЯНКИНА В. О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

ПРАКТИКА ПЕРЕДПРОЕКТНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПІД ЧАС ПРОЕКТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА

Мета. Удосконалення процесу підготування початкових проектних даних на етапі попереднього проектування сталих технологічних схем водного господарства під час проектування та модернізації промислових підприємств. Ефективний синтез оптимальних технологічних систем на основі парадигми інтеграції процесів вимагає, насамперед, належної якості початкових даних для проектування.

Методика. Запропоновано науково обґрунтовані засади збирання і опрацювання початкових даних на основі методів математичної статистики.

Результати. Розроблено процедури підготування вихідних даних для проектування (насамперед, для створення проектів із модернізації промислових підприємств). Метою зазначених процедур є, зокрема, складання водних балансів, параметрична ідентифікація математичних моделей складових частин водного господарства та ін.

Наукова новизна. Поставлено проблему збирання та опрацювання «вихідних даних» для проектного розрахунку схем водного господарства в умовах відсутності систематичного накопичення такої інформації на підприємстві. Запропонований системний науковий підхід на основі методів математичної статистики забезпечує формалізацію знань, необхідну для створення систем автоматизованого проектування сталих технологічних схем водного господарства.

Практична значимість. Для цілей підтримки прийняття рішень на етапі передпроектних досліджень було розроблено програмне забезпечення як компонент системи автоматизованого проектування сталих технологічних схем водного господарства на принципах інтеграції процесів у відповідності до парадигми сталого розвитку. Запропоновані концепції апріорного аналізу вихідної інформації для цілей проектування проілюстровано промисловим прикладом. У якості прикладу представлено ідентифікацію математичних моделей одиниць водоспоживання ділянки водного господарства фармацевтичного підприємства.

Ключові слова: водне господарство, стале проектування, підготування початкових даних, структурна оптимізація, математична модель, статистичні методи.

Вступ. Практика проектування та модернізації промислових підприємств передбачає синтез ефективної хіміко-технологічної системи (ХТС), що покликана забезпечити високу продуктивність, низькі експлуатаційні витрати, низьке споживання ресурсів, вимоги екологічної безпечності, додержання належних умов праці, тощо. Створення проекту у згаданих умовах передбачає використання спеціальних процедур, методів, програмного забезпечення для автоматизації проектування. Так звана «інтеграція процесів» (process integration, ПІ) – фундаментальна парадигма, призначена забезпечити належний рівень енерго- та ресурсоефективності об'єкта проектування. Інтеграція процесів передбачає розгляд проектованої ХТС в цілому, з всебічним врахуванням процесів і обладнання, матеріальних та енергетичних потоків системи у їх взаємодії. У певному розумінні, ПІ протистоїть незалежному оптимальному проектуванню компонентів ХТС. Інтеграція технологічних процесів дозволяє використовувати «внутрішні резерви» технології

(наприклад, нагрівання реагентів з використанням надлишкової теплоти продуктів реакції [1]).

Внаслідок поширення концепції сталого розвитку пріоритети проектування промислових підприємств дещо змінилися. «Проектування ХТС на засадах сталого розвитку» або «стале проектування» нині слід тлумачити як систему «... проектних заходів, які ведуть до економічного зростання, охорони навколишнього середовища та соціального прогресу для поточного покоління, не зачіпаючи потенціал майбутніх поколінь» [2].

Необхідність урахування парадигми сталого розвитку поряд із специфічними особливостями вітчизняного промислового виробництва (включаючи економічний стан та рівень технологічної оснащеності) робить актуальною задачу сталого проектування та модернізації («retrofit design») систем водного господарства промислових підприємств.

Запропоновано багато підходів на основі концепцій інтеграції процесів та структурної оптимізації до сталого технологічного проектування схем водного господарства, як складової підсистеми виробничого підприємства [3]. При цьому, незалежно від запропонованого підходу, проблема збирання та накопичення потрібних для подальших розрахунків даних є критично важливою. Адекватність «вхідних» початкових даних для розрахунку безпосередньо визначає ефективність рішень, що можуть бути запропоновані на наступних етапах проектування. Під збиранням даних для проектування розуміємо насамперед складання балансу водоспоживання та водовідведення, структурну та параметричну ідентифікацію математичного опису складових частин схем водного господарства.

Досвід показує, що проблема збирання на виробництві даних для проектування (модернізації) є неординарною проблемою, насамперед через те, що потрібна інформація не завжди визнається за важливу керівництвом підприємства (тобто фахівцями з експлуатації виробництва); вказані дані часто не підлягають регулярному контролю; подекуди виявляються неповними, неузгодженими, і т.п. Тому процес збирання та накопичення «вхідних даних» для розрахунку схем водного господарства вимагає системного наукового підходу із застосуванням специфічних методів «видобування даних і знань» («data mining and knowledge discovery») [4, 5].

Постановка завдання. Дана стаття присвячена аналізу практичних аспектів збирання та опрацювання «вхідних даних» для проектного розрахунку схем водного господарства в умовах відсутності систематичного накопичення такої інформації на підприємстві. Задачею дослідження є розроблення системного наукового підходу на основі методів математичної статистики, що забезпечував би формалізацію знань, необхідну для створення систем автоматизованого проектування сталих технологічних схем водного господарства.

Результати дослідження:

1. Аналіз даних на етапі передпроектних досліджень. Використовувані авторами методи збирання інформації можна умовно розділити на «непрямі» («за нормою») методи та методи безпосереднього вимірювання («за фактом») стану технологічної схеми.

Під «непрямими» методами збирання інформації розуміємо аналіз наявної (на підприємстві та у сховищах інформації) технічної документації (технологічні регламенти, протоколи випробувань, технічні паспорти апаратів тощо). Очевидним недоліком вказаного способу збирання даних є його теоретичний характер: «непрямі» методи переважно

дозволяють визначити стан технології (витрати, склад потоків, тощо) «за нормою». Визначені таким чином характеристики можуть суттєво відрізнятися від фактичних. Адаптувати результати теоретичних розвідок до конкретного випадку модернізації підприємства дає змогу опитування експертів–виробничників. Опитування експертів виявилось слухним, зокрема, під час поділу забруднюючих домішок у схемі водоспоживання на технологічні групи (передпроектної кластеризації забруднювачів), під час відсіювання порівняно незначимих забруднювачих домішок (передпроектної дискримінації забруднювачів), при об'єднанні процесів-водоспоживачів у групи, тощо. Так, з метою оцінки значимості забруднюючих домішок та їх ранжування і групування може бути використано опитування думок експертів та статистичні процедури узагальнення експертної інформації (рангову кореляцію і т.п.) [6]. Для задач опитування було використано комп'ютерні форми опитування на основі розроблених раніше аркушів опитування [7]. Зауважимо, що використання аркушів опитування цілком відповідає практиці проектування схем водного господарства – див. наприклад, [8].

2. Ідентифікація математичних моделей складових частин водного господарства.

Комп'ютерно-інтегрований розрахунок та оптимізація підсистем водного господарства базується на адекватних математичних моделях процесів споживання, відведення та очищення води. Побудова згаданих моделей передбачає, зокрема, визначення параметрів моделей (параметричну ідентифікацію) за результатами експериментальних досліджень. Зокрема, найпростішою моделлю процесу-водоспоживача є рівняння матеріального балансу цього технологічного процесу. У припущенні про відсутність систематичних похибок вимірювання, про стаціонарність процесів водоспоживання, тощо, ідентифікація даної моделі зводиться до знаходження параметру масового навантаження m_{ci} (1). При цьому значення величин $C_{C,BX}$, $C_{C,BIX}$, f можуть бути отримані безпосереднім вимірюванням.

$$m_{ci} = f(C_{C,BX} - C_{C,BIX}), c = \overline{1, Nc}, i = \overline{1, No}, \quad (1)$$

де m_{ci} – масове навантаження за забруднювачем c (масове навантаження – характеристика масообміну; кількість маси даної забруднюючої домішки, яка має перейти з технологічного потоку до води при заданій витраті води); f – масова витрата води; $C_{C,BX}$, $C_{C,BIX}$ – концентрації забруднювача у воді на вході та на виході з процесу-водоспоживача; No – кількість споживачів води; Nc – кількість груп забруднювачів.

Усереднюючи за часом значення вимірів для потреб параметричної ідентифікації моделей водоспоживачів, автори виходили з відомого факту, що в разі, коли генеральна сукупність, з якої взято вибірку, є розподіленою нормально, вибіркове середнє є ефективною оцінкою генерального середнього. Аргументовано судити про відповідність (або невідповідність) даних вибірки теоретичному нормальному розподілу можна, застосувавши до результатів вимірювання відомі методи встановлення типу закону розподілу вибіркової сукупності (статистичні критерії узгодженості Пірсона, Колмогорова (Колмогорова-Смирнова), Райєна-Джойнера (Шاپіро-Вілка), Андерсона-Дарлінга, тощо [9]). У разі негативного результату статистичної перевірки автори змушені були вдаватися до спеціального апарату опрацювання похибок вимірювання (див., наприклад [10, 11]).

Статистичний аналіз результатів вимірювань для перевірки узгодженості розподілу досліджуваної величини з нормальним законом було виконано у два етапи:

- 1) оціночний (якісний) графічний або графоаналітичний аналіз;
- 2) розрахункова перевірка гіпотези про нормальність розподілу (кількісний аналіз).

Для автоматизації кількісного аналізу експериментальних даних було застосовано програмний пакет супроводження передпроектних досліджень WaterStat, створений авторами у межах дослідницького проекту «Розроблення сталих промислових схем водного господарства». Також у даному дослідженні було використано статистичний пакет Minitab (переважно для графічного аналізу вибірок, а також для верифікації результатів розрахунків у пакеті WaterStat на етапі його відлагоджування).

3. Розрахунковий приклад. Нижче представлено приклад ідентифікації математичних моделей процесів водоспоживання фармацевтичного підприємства. Параметрична ідентифікація моделі автоматичної машини миття тари (водоспоживача) вимагала вимірювання вхідної та вихідної концентрацій забруднювача (завислі речовини) із паралельним вимірюванням витрати води. У відповідності до виразу (1), значення параметру моделі може бути визначене за усередненими значеннями виміряних концентрацій і масової витрати (у разі відповідності статистичного розподілу виміряних величин нормальному розподілу).

На рис 1 проілюстровано застосування поширеного способу графоаналітичної перевірки гіпотези про належність виборки до нормальної сукупності – співставлення результатів вимірювань із теоретичним Гаусівським (нормальним) розподілом. Вказане порівняння у традиційних координатах «частота» – «ймовірність» наведено на рис. 1 а. Емпіричний розподіл величин масового навантаження репрезентовано у вигляді діаграми відносних частот (за згрупованими даними).

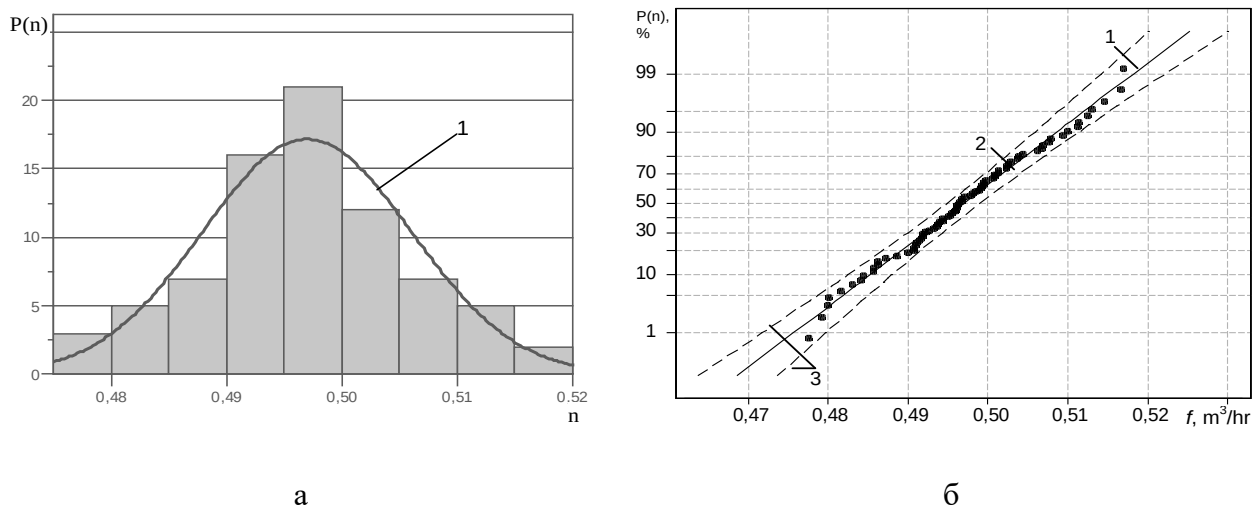


Рис. 1. До графоаналітичного визначення статистичного розподілу параметру моделі водоспоживача: а – діаграма відносних частот масового навантаження (згруповані дані, традиційні координати); б – порівняння емпіричного розподілу значень масового навантаження із теоретичним розподілом (лінеаризовані координати); 1 – емпіричний розподіл (точки); 2 – теоретичний розподіл (лінія); 3 – границі довірчого інтервалу; n_i – частота i -тої варіанти; $P(n)$ – ймовірність; m – параметр моделі (масове навантаження)

Діаграми відносних частот побудовано виходячи із наступних міркувань [8]:

1) Діапазон вимірювань випадкової величини у виборці поділено на d інтервалів, причому значення d обрано за емпіричною формулою $d = 1 + 3,2 \cdot \lg N$.

де N -об'єм вибірки. У даному випадку $d = 7,0647 \approx 7$.

2) Довжини інтервалів взято однаковими $\Delta_q = \frac{m_{\max} - m_{\min}}{d} = \frac{0,5170 - 0,4776}{7,0647} = 0,0056$.

На рис. 1 б представлено порівняння значень масового навантаження із теоретичним Гаусівським розподілом у лінеаризованих координатах (еталонну криву Гауса лінеаризовано шляхом нелінійного перетворення масштабу по вертикальній осі). Варто зауважити: представлений вище «традиційний» графічний підхід видається менш зручним і зрештою менш точним за графоаналітичний підхід на основі «нормального ймовірнісного паперу».

Оскільки очевидно, що на графіку рис. 1 б, емпірична функція розподілу досить добре апроксимується прямою лінією (особливо у центральній частині графіку), можна зробити наближений висновок про нормальний розподіл генеральних сукупностей, із яких узято вибірки.

Розрахункову (кількісну) перевірку гіпотези про нормальність розподілу отриманого варіаційного ряду було здійснено здійснюється за допомогою критерію згоди Пірсона [9, 12].

Розрахункове значення критерію Пірсона $\chi^2_{\text{дiс}} = 6,83$. Теоретичне значення критерію Пірсона (для кількості ступенів свободи $f = 7$ та рівню значимості 5 %) складає $\chi^2_{\text{дiдe}} = 14,067$. Оскільки умова $\chi^2_{\text{дiс}} < \chi^2_{\text{дiдe}}$ виконана, гіпотеза про нормальність закону розподілу величини масового навантаження приймається. Отже, у якості оцінки величини масового навантаження може бути прийняте вибіркове середнє $\bar{m}$ відповідних вимірів.

Висновки. У результаті проведених досліджень було запропоновано процедури підготування вихідних даних для проектування, як складову частину систем сталого автоматизованого проектування технологічних схем водного господарства промислових підприємств. Застосовані у дослідженні методи прикладної статистики дали змогу автоматизувати розрахунки під час складання водних балансів, ідентифікації математичних моделей складових частин водного господарства, та на інших погано формалізованих стадіях передпроектних досліджень. Перспективу подальших досліджень автор вбачають у розширенні концепцій, запропонованих для структурної оптимізації схем водного господарства, на випадок параметричної оптимізації вказаних схем.

Подяки. Автори присвячують цю статтю пам'яті професорів Яцека Марії Єжовського (Жешувський технологічний університет) та Геннадія Олексійовича Статюхи (Національний технічний університет України, «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»).

Представлена стаття є частиною дослідницького проекту «Розроблення сталих промислових схем водного господарства» (номер державної реєстрації 0117U005297).

Література

1. Smith R. Chemical process design / Robin Smith – New York: McGraw-Hill, 1999. – 459 p.
2. El-Halwagi M. Sustainable Design Through Process Integration : 2nd Edition / Mahmoud M. El-Halwagi. – Amsterdam-Oxford-Cambridge: Elsevier, 2017. – 448 p.
3. Shakhnovsky A., Kvitka O. Design of sustainable industrial water networks: 1. Genesis of the systematic methods // Water and water purification technologies. Scientific and technical news. – Kyiv, 2019. – No. 1 (24). – C. 34-44.
4. Santen A., Koot G.L.M., Zullo L.C. Statistical data analysis of a chemical plant // Computers and chemical engineering. – 1997. – V. 21., Suppl. – pp. S1123-S1129. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)87653-3](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87653-3)
5. Sebzalli Y.M., Li R.F., Chen F.Z., Wang X.Z. Knowledge discovery from process operational data for assessment and monitoring of operator's performance // Computers & Chemical Engineering. – Volume 24, Issues 2–7, 15 July 2000, Pages 409-414. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00430-0](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00430-0)
6. Єжовська А., Єжовський Я., Квітка О.О., Статюха Г.О., Шахновський А.М. Збирання та обробка вихідних даних для проектування технологічних схем водоспоживання та водовідведення // Вісник Житомирського державного інженерно-технологічного університету. – 2007. – № 1 (40). – с. 213-218.
7. Рекомендации по составлению опросных листов, протоколов согласований и других документов для заказа оборудования, применяемого в проектах водоснабжения и канализации. БЗ-62. – М.: Госстрой СССР, 1981. – 40 с.
8. Shakhnovsky A., Kvitka A., Statyukha G., Jeżowski J., Jeżowska A. On the statistical analysis of data for the water usage network design // Chemical and process engineering. – 2007. – v. 28. – p. 493-503.
9. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере. Изд. 3-е, перераб. и доп./Под ред. В. Э. Фигурнова — М.: ИНФРА-М, 2002. — 528 с
10. Martins M. A. F., Amaro C. A., Souza L. S., Kalid R/ A., Kiperstok A. New objective function for data reconciliation in water balance from industrial processes // Journal of Cleaner Production, Volume 18, Issue 12, August 2010, Pages 1184-1189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.03.014>

References

1. Smith, R. (1999). *Chemical process design*. New York: McGraw-Hill.
2. El-Halwagi, M. (2017). *Sustainable Design Through Process Integration : 2nd Edition*. Amsterdam-Oxford-Cambridge: Elsevier.
3. Shakhnovsky, A., Kvitka, O. (2019). Design of sustainable industrial water networks: 1. Genesis of the systematic methods. *Water and water purification technologies. Scientific and technical news.*, No. 1 (24), 34-44.
4. Santen, A., Koot, G.L.M., Zullo L.C. (1997). Statistical data analysis of a chemical plant. *Computers and chemical engineering*, V. 21., Suppl, S1123-S1129. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)87653-3](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87653-3)
5. Sebzalli, Y.M., Li, R.F., Chen, F.Z., Wang, X.Z. (2000). Knowledge discovery from process operational data for assessment and monitoring of operator's performance. *Computers & Chemical Engineering*, V. 24, Iss. 2–7, 409-414. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00430-0](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00430-0)
6. Jeżowska, A., Jeżowski, J., Kvitka, O., Statyukha, G., Shakhnovsky, A. (2007). Zbyrannya ta obrobka vykhidnykh danykh dlya proektuvannya tekhnolohichnykh skhem vodospozhyvannya ta vodovidvedennya [Collecting and processing of initial data for industrial water networks design]. *Visnyk Zhytomyrskoho derzhavnoho inzhenerno-tekhnolohichnoho universytetu – Journal of Zhytomyr state technological university*, No 1 (40), 213-218 [in Ukrainian].
7. Rekomendatsii po sostavleniyu oprosnnykh listov, protokolov soglasovaniy i drugikh dokumentov dlya zakaza oborudovaniya, primenyayemogo v proyektakh vodosnabzheniya i kanalizatsii [Recommendations on the preparation of questionnaires, coordination protocols and other documents for ordering equipment used in water supply and sewage projects]. Moscow, 1981. 40 p [in Russian].
8. Shakhnovsky, A., Kvitka, A., Statyukha, G., Jeżowski, J., Jeżowska, A. (2007). On the statistical analysis of data for the water usage network design. *Chemical and process engineering*, v. 28, 493-503.
9. Tyurin, Yu. N. & Makarov, A.A. *Analiz dannykh na komp'yutere* [Computer data analysis], Moscow [in Russian].
10. Martins, M. A. F., Amaro, C. A., Souza, L. S., Kalid, R. A., Kiperstok, A. (2010). New objective function for data reconciliation in water balance from industrial processes. *Journal of Cleaner Production*, V. 18, Iss. 12, 1184-1189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.03.014>

11. Behnami A., Shakerkhatibi M., Dehghanzadeh R., Zoroufchi B. K., Derafshi S. Fatehifar E. The implementation of data reconciliation for evaluating a full-scale petrochemical wastewater treatment plant // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – 23(22). – pp. 22586–22595. DOI: 23. 10.1007/s11356-016-7484-5.
12. Статистический анализ и теория планирования эксперимента : учебное пособие / Н.И. Сидняев. — Москва : Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. — 195 с.

10.1016/j.jclepro.2010.03.014

11. Behnami, A., Shakerkhatibi, M., Dehghanzadeh, R., Zoroufchi, B. K., Derafshi, S., Fatehifar, E. (2016). The implementation of data reconciliation for evaluating a full-scale petrochemical wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22), 22586–22595. DOI: 10.1007/s11356-016-7484-5.

12. Sidnyayev, N.I. (2017). *Statisticheskiiy analiz i teoriya planirovaniya eksperimenta* [Statistical analysis and theory of experimental design]. Moscow [in Russian].

ПРАКТИКА ПРЕДПРОЕКТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА ШАХНОВСКИЙ А. М., КВИТКА А. А., ОВСЯНКИНА В. А.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского»

Цель. Совершенствование процесса подготовки начальных проектных данных на этапе предварительного проектирования устойчивых технологических схем водного хозяйства при проектировании и модернизации промышленных предприятий. Эффективный синтез оптимальных технологических систем на основе парадигмы интеграции процессов требует, в первую очередь, надлежащего качества исходных данных для проектирования.

Методика. Предложены научно обоснованные принципы сбора и обработки исходных данных на основе методов математической статистики.

Результаты. Разработаны процедуры подготовки исходных данных для проектирования (прежде всего, для создания проектов по модернизации промышленных предприятий). Целью указанных процедур является, в частности, составление водных балансов, параметрическая идентификация математических моделей составных частей водного хозяйства и др.

Научная новизна. Поставлена проблема сбора и обработки исходных данных для проектного технологического расчета схем водного хозяйства в условиях отсутствия систематического накопления такой информации на предприятии. Предложенный системный научный подход на основе методов математической статистики обеспечивает формализацию знаний, необходимую для создания систем автоматизированного проектирования устойчивых технологических схем водного хозяйства.

Практическая значимость. Для целей поддержки принятия решений на этапе предпроектных исследований было разработано программное обеспечение как компонент системы автоматизированного проектирования технологических схем водного хозяйства на принципах интеграции процессов в соответствии с парадигмой устойчивого развития. Предложенные концепции априорного анализа исходной информации для целей проектирования проиллюстрированы промышленным примером. В качестве примера представлена идентификация математических моделей единиц водопотребления участка водного хозяйства фармацевтического предприятия.

Ключевые слова: водное хозяйство, устойчивое проектирования, подготовка исходных данных, структурная оптимизация, математическая модель, статистические методы.

PRACTICES OF WATER NETWORKS PRELIMINARY DESIGN STUDIES

SHAKHNOVSKY A. M., KVITKA A. A., OVSYANKINA V. A.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Purpose. Improving the process of initial design data preparation at the stage of preliminary design of sustainable industrial water networks (including natural water and wastewater treatment networks, water usage networks, as well as waste collection & disposal networks). An effective synthesis of optimal chemical-engineering systems based on the process integration paradigm requires, first of all, the proper quality of the initial data for the design.

Methodology. Evidence-based principles for the collection and processing of input data based on methods of mathematical statistics were proposed.

Findings. Procedures for the preparation of initial grassroots/retrofit design data were developed. The purpose of procedures developed was compilation of water balances, parametric identification of mathematical models of water users, water treatment units and other units of the water management networks, etc.

Originality. The problem of collecting and processing the initial data for the industrial water economy networks design (including water usage networks, wastewater collection, disposal and treatment networks as well as water conditioning and purification networks) in the absence of a systematic accumulation of such data at the enterprise was raised. The proposed systematic scientific approach was based on the methods of mathematical statistics. The proposed approach provides the formalization of knowledge for creating computer-aided systems of water economy sustainable design.

Practical value. In order to support decision-making at the preliminary design research stage, the specialized software was developed. The developed software was a component of a computer-aided system of water networks design based on the principles of process integration in accordance with the sustainable development paradigm. The proposed concepts of a priori analysis at the preliminary design stage was illustrated by an industrial case study. As an example, the identification of mathematical models of a pharmaceutical enterprise water usage units was presented.

Keywords: water economy, sustainable design, initial data preparation, structural optimization, mathematical model, statistical methods.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.5>

УДК 621:311:
662.767.004(4-477)

РОМАНЮК О. О., РЯБЕНКО В. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

СПОСОБИ СТИМУЛЮВАННЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ ТЕПЛА ТА ЕНЕРГІЇ В УКРАЇНІ Й ІНШИХ КРАЇНАХ

Мета. Розглянути способи стимулювання збереження тепла та енергії в Україні й інших країнах, на основі аналізу законодавчої бази та практичного досвіду.

Методика. Огляд і аналіз Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», Законів України «Про енергозбереження», «Про фонд енергоефективності», а також практичного досвіду застосування різних способів стимулювання енергозбереження, підвищення ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів суб'єктами господарювання, споживачами у житловій сфері в Україні й інших країнах.

Результати. Запропоновано способи стимулювання збереження тепла та енергії в Україні, які передбачають як систему фінансування проєктів ресурсозбереження, так і способи інформування споживачів про енергоефективність нової техніки (через маркування), будівель, домогосподарств.

Наукова новизна. Визначено основні напрями, які необхідно розвивати для ефективного управління проєктами у сфері енергоефективності, зокрема, ефективне функціонування централізованого теплопостачання; комбіноване вироблення теплової й електричної енергії; використання місцевих відновлювальних енергетичних ресурсів; запровадження ресурсозберігаючих екологічно чистих технологій.

Практична значимість. Розглянуто законодавство, яке передбачає фінансові та інформаційні способи стимулювання збереження енергії та тепла, а також способи фінансового наповнення фонду енергоефективності в Україні та відповідних фондів в інших державах. Функціонування фонду енергоефективності необхідне для надання податкових пільг, субсидій (цільових державних та інших), безповоротного асигнування на різні види робіт по енергозбереженню, для впровадження нових видів енергозберігаючої техніки та технологій.

Ключові слова: енергоефективність, способи стимулювання, тепло, енергія.

Вступ. В Україні з кожним роком все активніше реалізуються проєкти енергозбереження та підвищення енергоефективності. Однак економіка України все ще залишається енергоємною державою, так, наприклад, за 2017 рік було використано близько 31,5 млрд куб. м природного газу, за 2018 рік – 33,4 млрд куб. м [1]. На потреби населення щороку витрачається 17,6 млрд куб. м природного газу [2]. Найбільшим споживачем енергії у виробничій сфері є промисловість, для якої відповідно до Загальної національної програми енергозбереження потенціал енергоефективності становить 58 % від загального потенціалу енергоефективності країни. Крім того, згідно з оцінкою Глобальної стратегії енергозбереження для України, за програмою EU/TACIS, потенціал енергоефективності проєктів для промислових підприємств малого бізнесу становить близько 19% та середнього бізнесу – 15% [3].

У невиробничій сфері значний потенціал для проєктів енергозбереження має житлово-комунальне господарство. Останнім часом саме проєкти енергозбереження будівель та споруд, що належать до невиробничої сфери є привабливим для фінансування через те, що мають короткий термін окупності інвестицій, надійність технічних рішень та зацікавленість потенційних партнерів України. Крім того, основний пріоритет для житлово-комунального господарства мають проєкти покращення енергоефективності систем подачі води та стоків, а

також модернізації мереж теплорозподілення зі встановленням попередньо ізольованих труб [4].

Прикладами проєктів, які реалізуються в Україні є наступні кредитні програми [5]. Програма ЄІБ (Європейського інвестиційного банку) «Розвиток муніципальної інфраструктури України», за якою кошти кредиту призначені для модернізації інфраструктури житлово-комунального господарства України у сфері теплопостачання, водопостачання та водовідведення, енергоефективності будівель, зовнішнього освітлення населених пунктів, поводження з побутовими відходами. Програма НЕФКО (Північна екологічна фінансова корпорація) «Енергозбереження», створення з метою реалізації проєктів підвищення енергоефективності у споживанні теплової енергії будівлями, що належать до державної та комунальної власності. Програма НЕФКО «DemoUkraineDN» (Демо-Україна) створена спільно з Міністерством регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України з метою фінансування проєктів модернізації систем теплопостачання в Україні.

Крім того, в Україні діють проєкти ЄБРР (Європейського банку реконструкції та розвитку) в державному секторі: фінансування транспортної системи, підвищення рівня безпеки руху, закупівля нового пасажирського рухомого складу; приведення до європейського рівня транспортно-експлуатаційного складу автомобільних доріг; підвищення надійності електропостачання споживачів центральної України; оновлення обладнання гідроелектростанцій [5].

Існують також грантові програми, проєкти Державного фонду регіонального розвитку (ДФРР), який є ключовим фінансовим інструментом впровадження Державної стратегії регіонального розвитку, проєкти, на які можуть виділятися кошти з місцевих бюджетів, та спеціальні енергоефективні кредитні продукти українських банків [5]. Набуває популярності в Україні запровадження енергосервісних контрактів, що відкриває нові можливості для залучення інвестицій до впровадження енергозберігаючих заходів у закладах бюджетної сфери.

Незважаючи на запровадження в останні роки інвестиційних проєктів по енергозбереженню та підвищенню енергоефективності проблеми збереження енергії та тепла залишаються актуальним в Україні.

Постановка завдання. Метою роботи є розглянути способи стимулювання збереження тепла та енергії, що застосовуються в Україні й інших країнах, на основі аналізу законодавчої бази та практичного досвіду.

Результати досліджень. Основною умовою для запровадження енергозберігаючих проєктів у різних сферах є наявність загальної стратегії енергозбереження, а також відповідної нормативно-правової бази. Основним документом державної енергетичної політики, що визначає загальні цілі довгострокового розвитку енергетичного сектору країни, завдання та механізми реалізації державної енергетичної політики, є Енергетична стратегія України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність». На період до 2035 року Стратегія виходить з необхідності реалізації економічної політики, спрямованої на забезпечення економічного зростання та підвищення добробуту громадян України. Рушієм зростання в промисловості мають стати сектори, які мають нижчу

енергоємність та використовують технологічні процеси, що характеризуються високою енергетичною ефективністю [6].

Поштовхом для розвитку та реалізації процесу енергозбереження може бути не тільки наявність жорстких вимог, регламентів, штрафів, заборон, а перш за все дія потужних економічних стимулів, які сприятимуть постійному попиту на енергозберігаючі технології та формуванню громадянської позиції: економити енергію та тепло вигідно, і це є нормою життя.

Для стимулювання енергозбереження в Законі України «Про енергозбереження» (стаття 16) передбачено:

- надання податкових пільг підприємствам – виробникам енергозберігаючого обладнання, техніки і матеріалів, засобів вимірювання, контролю та управління витратами паливно-енергетичних ресурсів, виробникам обладнання для використання нетрадиційних та поновлюваних джерел енергії і альтернативних видів палива;
- надання податкових пільг підприємствам, які використовують устаткування, що працює на нетрадиційних та поновлюваних джерелах енергії, альтернативних видах палива;
- пріоритетного кредитування заходів щодо забезпечення раціонального використання та економії паливно-енергетичних ресурсів;
- встановлення підвищених норм амортизації енергозберігаючих основних фондів;
- цільових державних та інших субсидій і безповоротного асигнування на виконання пошукових науково-дослідних робіт у сфері енергозберігаючих технологій і нетрадиційних видів енергії, на виробництво та освоєння нових видів енергозберігаючої техніки та технологій.
- Кабінетом Міністрів України встановлюється [7]:
- порядок пріоритетного кредитування заходів щодо забезпечення раціонального використання та економії паливно-енергетичних ресурсів, використання нетрадиційних та поновлюваних джерел енергії, виробництва альтернативних видів палива;
- перелік видів енергозберігаючого обладнання, до яких застосовуються підвищені норми амортизації;
- порядок надання державних субсидій та здійснення безповоротного асигнування.

Розміри податкових, кредитних та інших пільг встановлюються згідно з законодавством України. Компенсація збитків кредитних установ від зменшення позикового відсотка проводиться за рахунок коштів фонду енергозбереження [7].

Відповідно до Закону України «Про фонд енергоефективності» (стаття 18) заходи з енергоефективності щодо введених в експлуатацію будівель повинні бути рентабельними, економічно обґрунтованими та сприяти досягненню цілей, визначених законодавством у сфері енергоефективності.

Часткове відшкодування вартості заходів із термомодернізації здійснюється, за умови наявності сертифіката енергетичної ефективності будівель, з метою визначення економічно та технічно доцільного рівня їх енергетичної ефективності, якщо інше не передбачено цим Законом. Перелік заходів з енергоефективності, вартість яких може бути частково відшкодована в рамках програм Фонду, визначається Наглядовою радою за поданням Дирекції та оприлюднюється на офіційному веб-сайті Фонду [8].

Відповідно до статті 19 Закону України «Про фонд енергоефективності» Фонд надає перевагу підтримці проєктів, обладнанню та матеріалам, енергоефективність яких є вищою за мінімальні стандарти і норми, встановлені законом, або вищою за середні значення, доступні на ринку (якщо мінімальні стандарти і норми не встановлені). Метою діяльності Фонду є досягнення середнього рівня економії споживання енергетичних ресурсів за сукупністю всіх проєктів, що фінансуються Фондом або спільно з Фондом, принаймні у 20 відсотків. Мінімальні цільові рівні економії споживання енергетичних ресурсів для певних проєктів можуть встановлюватися залежно від типу, характеру, розміру та інших параметрів проєкту.

Повномасштабний запуск фонду енергоефективності відбувся 3.09.2019 року, внаслідок якого кожен із 31,5 тис. ОСББ України, які бажають зробити свої будинки більш енергоефективними, можуть взяти участь у Програмі комплексної модернізації багатопверхівок «Енергодім». Мешканці можуть обрати один із варіантів комплексних заходів: пакет «Легкий» – дозволить зменшити споживання теплової енергії в середньому на 20 %, пакет «Комплексний» – на 60% від поточного споживання, що зменшить витрати родин на оплату комунальних послуг. Програма «Енергодім» передбачає часткове відшкодування витрат на заходи з енергоефективності у розмірі 40% вартості прийнятих заходів (або робіт) для пакету «Легкий» та 50% для пакету «Комплексний» [9].

Якщо в Україні робота фонду енергоефективності лише налагоджується, то в країнах ЄС створені та функціонують фонди енергоефективності або подібні фонди вже тривалий час [10]. Проєкти, які можуть фінансуватися фондами можна сформулювати за наступними ознаками: термомодернізація, реконструкція промислових, державних, житло-комунальних будівель; підвищення енергоефективності освітлення, теплопостачання, технологій промислових підприємств; часткове або повне заміщення енерго- та теплопостачання відновлювальними джерелами енергії; стимулювання когенерації; встановлення засобів обліку; енергоаудит та сертифікація. Способи фінансового наповнення фондів [9, 10] представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Способи фінансування фонду енергоефективності в Україні та подібних фондів в країнах ЄС

Фонд 1	Фінансове наповнення фонду 2
Фонд енергоефективності України	грошові та матеріальні внески засновника; кошти, залучені на безоплатній та безповоротній основі, у тому числі від донорів; кошти, передбачені законом про Державний бюджет України на відповідний рік на виконання програм фонду; інші джерела та доходи, не заборонені законодавством України. Фінансову підтримку фонду також здійснює ЄС та уряду Німеччини. Програма фонду енергоефективності реалізовується у співпраці з Міжнародною фінансовою корпорацією – IFC, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH та Програмою розвитку ООН (ПРООН)
Фонд енергоефективності та відновлювальних джерел Болгарії	пожертви від міжнародних фінансових установ і фондів, болгарських та іноземних фізичних або юридичних осіб; відсотки з поточних рахунків і депозитів фонду; кредити або інші фінансові інструменти, отримані від міжнародних організацій та банків, а також від фізичних та юридичних осіб; внески енергопостачальних компаній та інші доходи сумісних із діяльністю фонду

Продовження табл. 1

1	2
Фонд енергоефективності Республіки Молдова	фінансові асигнування з державного бюджету не менше 10 % обсягу фонду, необхідного для досягнення цілей з енергоефективності та ВДЕ; пожертвування фізичних та юридичних осіб Республіки Молдова або інших країн, зокрема фінансових інститутів і міжнародних фондів; фінансових надходжень, сформованих з відсотків, що накопичуються на поточних рахунках або банківських депозитах фонду, а також відсотків і комісійних з договорів фінансування, укладених із клієнтами фонду; кредитів та інших фінансових інструментів банків або інвесторів, залучених виключно для реалізації цілей фонду
Фонд «Теплові реновації та капітального ремонту» Польщі	кошти державного бюджету в обсязі, який передбачений в Законі про бюджет; відсотки з депозитів фонду в банках; доходи з інвестицій фонду в цінні папери Державного казначейства або Національного банку, а також облігації та векселі, гарантії щодо яких надано Державним казначейством або Національним банком, та цінні папери фондового ринку; благодійні пожертви та спадщина; інші доходи
Фонд енергоефективності Румунії	стартовий капітал у розмірі 10 млн дол. (8 млн дол. – для інвестицій, а також 2 млн дол. – для технічної допомоги) надано в рамках проєкту GEF/IBRD
Фонд захисту довкілля та енергоефективності Хорватії	плата, що стягується відповідно до закону Про фонд та закону Про відходи; кошти від двостороннього та багатостороннього співробітництва; доходи від розпорядження вільними коштами Фонду; кошти бюджету установ місцевого/регіонального самоврядування відповідно до програм спільної реалізації; гранти; для забезпечення адміністративної діяльності фонду: екологічні збори та податки, що сплачуються забруднювачами (податки на викиди CO ₂ , SO ₂ , NO ₂); збори та податки за забруднення довкілля різноманітними відходами/сміттям (безпечними та небезпечними, промисловими та багато ін.); спеціальні податки на авто
Державний екологічний фонд Чехії	збори за скиди стічних вод у поверхневі води, збори за викиди шкідливих речовин у повітря, збори відповідно до Закону про відходи, збори від виведення сільськогосподарської землі з земельного фонду (60 % від загального обсягу), збори за фактичне споживання підземних вод (50 % від загального обсягу), платежі до державного бюджету за видобуток корисних копалин

Відповідно до табл. 1 фінансове наповнення фондів енергоефективності за рахунок коштів держбюджету та міжнародних інвестицій передбачено в Україні, Молдові, Польщі, тоді як основне фінансування фонду Болгарії повинно здійснюватися міжнародними фінансовими установами і фондами, енергопостачальними компаніями.

Позитивний досвід змішаного фінансування енергетичних проєктів (кошти Євросоюзу, міжнародних фондів-донорів, екологічних фондів, бюджету), де вміло використовується система податкових пільг, має Польща [11]. За допомогою державних важелів влада намагається розширювати коло кредиторів для проведення заходів з енергозбереження, що потребують значних коштів і розраховані на тривалу перспективу. Кошти, які накопичуються у фонді за рахунок зборів від населення, використовуються для реалізації недорогих проєктів енергозбереження, підвищення якості опалення, поточний ремонт.

У рамках програми скорочення енергоспоживання на 20 % Шведське енергетичне агентство фінансує проєкт пасивного енергозбереження, за яким реконструюють

муніципальні багатоквартирні будинки, збудовані у 1970 р. і внесені до реєстру на капітальний ремонт [11].

Цікавим є досвід Хорватії та Чехії, відповідно до якого фінансове наповнення Фондів планується за принципом «забруднювач платить», особливо показовим є забезпечення адміністративної діяльності фонду Хорватії за рахунок екологічних зборів та податків (табл. 1). У проєктах, які відбираються фондами Хорватії та Чехії, крім енергоефективної та економічної складової акцент робиться на екологічній складовій. Питання захисту довкілля безпосередньо пов'язане з ефективним використання матеріальних ресурсів, енергії, тепла, оскільки нераціональне їх застосування призводить до збільшення відходів, стоків, викидів в атмосферне повітря забруднюючих речовин.

У Німеччині активну позицію у проведенні конкурсів енергозбереження займає Німецьке енергетичне агентство (DENA) товариство з обмеженою відповідальністю, яке є федеральною структурою. Засновниками DENA є держава і Кредитне відомство поновлення і розвитку (KfW) [10]. Агентство займається моніторингом енерговитрат, аналізом паливно-енергетичного балансу країни та динаміки цін на енергоносії, розробляє стратегію будівництва електричних установок на поновлювальних джерелах енергії, планує модернізацію діючих електростанцій, здійснює торгівлю емісійними квотами, організує спільну реалізацію новітніх проєктів, консультує владні органи з питань ефективного використання енергії, веде активну пропагандистську і роз'яснювальну роботу серед населення. До участі у нових проєктах влада активно залучає приватний капітал, використовуючи для цього такі засоби як організація і проведення конкурсів з реалізації енергозберігаючих кредитів, надання пільг в оподаткуванні та отриманні кредитів.

Найбільш системним і тривалим у енергозбереженні є досвід Данії [11]. Першим кроком у цьому напрямі стало створення системи планування енергопостачання в масштабах країни. Головне завдання першого енергетичного плану (1976 р.) полягало у забезпеченні надійного енергопостачання. Реалізація завдання передбачала виконання заходів із диверсифікації енергопостачання, створення законодавчо-правової бази енергопостачання, введення енергетичних податків, складення карт і схем енергопостачання окремих районів країни. Другий енергетичний план (1981 р.) був направлений на закріплення досягнутих результатів та розвиток енергозбереження у паливному балансі країни, збільшуючи споживання біогазу, соломи, дерев'яної тирси, побутового і промислового сміття, побічного тепла промислових підприємств. Практика засвідчила, що найбільш ефективним з економічної точки зору виявилось комбіноване виробництво тепла і електроенергії, а також використання централізованого теплопостачання мережами з високотехнологічною теплоізоляцією. За часткою центрального опалення Данія сьогодні займає одне із провідних місць у світі. Третій енергетичний план (1990 р.) був продовженням попередніх етапів та урахуванням загострення екологічних проблем. Оскільки на цей час структура теплопостачання країни була досить розвиненою, то основні зусилля зосереджувалися на зменшенні викидів вуглецю в атмосферу. Особливістю теплопостачання Данії є те, що власниками теплопостачальної компанії через муніципалітет є усі споживачі, які підключені і користуються системою. Завдяки цьому населення зацікавлене у підвищенні ефективності і надійності теплокомунікацій, а також у зниженні ціни за надання послуг на теплову енергію.

Прискоренню виходу на ринок ефективного обладнання сприяє добровільний підхід до підвищення енергоефективності продуктів чи процесів, перевагою яких є зниження їх вартості для державного бюджету. Добровільні угоди, які при цьому заключаються, сприяють кооперації між адміністрацією та виробниками, є більш гнучкими, викликають довіру виробників і потребують менше контролю. Поширення добровільні угоди набули в деяких країнах ЄС, а також у Нідерландах і Фінляндії, де в кожному секторі (транспорт, громадський сектор, будівництво, сільське господарство) було підписані угоди з громадськістю [12].

Фінансові ризики з реалізацією проєктів можуть компенсуватися оператору гарантійним фондом у вигляді страхування, пропорційного обсягу проєкту, або фінансування проєкту може здійснюватися третьою стороною. Її зазвичай представляє компанія, яка зацікавлена в запровадженні проєктів енергоефективності без фінансового інтересу від продажу обладнання чи подальшого керівництва створеними системами. За угодою третя сторона фінансує та веде проєкти, спрямовані на скорочення операційних витрат і отримує виплати відповідно до щорічно здійснених заощаджень протягом визначеного часу. Отже, компанія фактично гарантує споживачу результат від реалізованого проєкту. Прикладом таких компаній є енергосервісні компанії (ЕСКО), що пропонують впровадження енергоефективності й як постачальники енергетичних послуг здійснюють управління, координацію та супровід проєкту [12].

Активно долучаючись до участі у системі міжнародних інституцій з питань енергоефективності, впроваджуючи їх досвід, Україна планує до 2035 року реалізовувати різні способи підвищення ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів. Відповідно до Енергетичної стратегії це надання фінансових ресурсів суб'єктам господарювання для потреб технологічної модернізації (розвиток фондового ринку, розширення комерційного кредитування) запровадження механізмів стимулювання енергоефективності у житловій сфері споживачів енергії (надання енергетичних послуг, енергетичний аудит, фінансові інструменти тощо); поширення механізмів підтримки фізичних осіб як кінцевих споживачів енергетичних послуг (кредитування населення на пільгових умовах, надання грантової допомоги, пільгове оподаткування тощо). З метою підвищення суспільної підтримки енергоефективності планується реалізація демонстраційних проєктів енергоефективності (пілотних інвестиційно-інноваційних проєктів в енергетичному комплексі, будівель із нульовим енергоспоживанням тощо), запровадження системи інформаційної підтримки населення з питань енергоефективності домогосподарств.

Висновки. Проведений аналіз законодавчої бази та практичного досвіду застосування різних способів стимулювання збереження тепла та енергії в Україні, а також в інших країнах дозволив визначити основні напрями, які необхідно розвивати для ефективного управління проєктами у сфері енергоефективності, зокрема, ефективне функціонування централізованого теплопостачання; комбіноване вироблення теплової й електричної енергії; використання місцевих відновлювальних енергетичних ресурсів; запровадження ресурсозберігаючих екологічно чистих технологій. Для їх реалізації створюються фонди енергозбереження або подібні до них фонди, які мають різні джерела фінансового наповнення, розвивається система фінансування проєктів ресурсозбереження, яка передбачає

кредитні механізми, субсидії, податкові преференції для суб'єктів господарювання, а також передбачаються енергосервісні контракти, завдяки яким залучаються інвестиції у заходи з енергозбереження та суб'єкти господарювання малого, середнього бізнесу. Для залучення до енергозбереження більшої кількості споживачів здійснюється інформування про енергоефективність нової техніки (через маркування), будівель, оскільки поєднання інформаційних кампаній із схемами субсидування може бути ефективним для запровадження нових технологій.

Література

1. Сайт статистичного збірника «Україна в цифрах 2018» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://ukrstat.org/uk/druk/publicat/kat_u/2019/zb/07/Ukr_cifra_2018_u.pdf.
2. Криштоф Н.С. Енергоефективність – дієвий механізм забезпечення енергетичної безпеки та структурної модернізації економіки України / Н. С. Криштоф // Інвестиції: практика та досвід. – 2017. – № 6. – С. 104–110.
3. Рапцун Н. Рыночный анализ деятельности ЭСКО в Украине. [Электронный ресурс] / Н. Рапцун. Режим доступа: <http://energomanagement.com.ua/data/instruments/enservis/art11.pdf>.
4. Ляхова О.О. Проектне фінансування енергозбереження в Україні / О.О. Ляхова // Ефективна економіка. – 2012. – № 3. Режим доступу: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=997>.
5. Керівництво з питань фінансування заходів з підвищення енергоефективності об'єктів бюджетної сфери Львівської області [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://eef.org.ua/wp-content/uploads/2016/12/Brosh_Kerivnyctvo.pdf.
6. Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» [Електронний ресурс]: Розпорядження Каб. Міністрів України № 605-р. від 18.08.2017 р. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/605-2017-p/conv>.
7. Про енергозбереження [Електронний ресурс]: Закон України № 74/94-ВР від 01.07.1994. – Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/74/94->

References

1. Sait statystychnoho zbirnyka «Ukraine v tsyfrakh 2018» [Site of the statistical collection «Ukraine in numbers 2018»]. ukrstat.org Retrieved from: https://ukrstat.org/uk/druk/publicat/kat_u/2019/zb/07/Ukr_cifra_2018_u.pdf [in Ukrainian].
2. Kryshtof N. S. (2017). Enerhoefektyvnist – diievyi mekhanizm zabezpechennia enerhetychnoi bezpeky ta strukturnoi modernizatsii ekonomiky Ukrainy [Energy efficiency is an effective mechanism for ensuring energy security and structural modernization of Ukraine's economy]. *Investytsii: praktyka ta dosvid – Investment: practice and experience*, 6, 104–110 [in Ukrainian].
3. Raptsun N. Rynochnyy analiz deyatel'nosti ESKO v Ukraine [Market analysis of ESCO activities in Ukraine]. energomanagement.com.ua. Retrieved from: <http://energomanagement.com.ua/data/instruments/enservis/art11.pdf> [in Russian].
4. Liakhova O.O. (2012). Proektne finansuvannia enerhozberezhennia v Ukraini [Project financing of energy saving in Ukraine]. *Efektivna ekonomika – An efficient economy*, 3. Retrieved from: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=997> [in Ukrainian].
5. Kerivnytstvo z pytan finansuvannia zakhodiv z pidvyshchennia enerhoefektyvnosti ob'iektiv biudzhethnoi sfery Lvivskoi oblasti [Guide to Financing Energy Efficiency Measures for the Objects of the Budget Sphere of Lviv Oblast]. eef.org.ua Retrieved from: http://eef.org.ua/wp-content/uploads/2016/12/Brosh_Kerivnyctvo.pdf [in Ukrainian].
6. Rozporiadzhennia Kab. Ministriv Ukrainy № 605-r. vid 18.08.2017 r. «Pro skhvalennia Enerhetychnoi stratehii Ukrainy na period do 2035 roku «Bezpeka, enerhoefektyvnist, konkurentospromozhnist» [Ordinance Cab. Ministers of Ukraine of 18.08.2017 № 605- r. «On approval of the Energy Strategy of Ukraine for the period up to 2035 «Security, energy efficiency, competitiveness»]. (2017, 18 August). zakon.rada.gov.ua Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/605-2017-p/conv> [in Ukrainian].
7. Zakon Ukrainy № 74/94-VR vid 01.07.1994 «Pro enerhozberezhennia» [Law of Ukraine of 01.07.1994 № 74/94-VR «About energy saving»]. (1994, 01 July).

[%D0%B2%D1%80.](#)

8. Про фонд енергоефективності [Електронний ресурс]: Закон України № 2095-VIII-ВР від 08.06.2017. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2095-19>.

9. Фонд енергоефективності презентував програму модернізації житлового фонду України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/ua/news/fond-energoefektivnosti-prezent-uvav-programu-modernizaciyi-zhitlovogo-fondu-ukrayini>.

10. Шумейко А., Огаренко Ю., Ставчук І., Желєзний А. Коментарі та пропозиції НЕЦУ щодо Статуту Державної спеціалізованої установи «Фонд енергоефективності» [Електронний ресурс] / А. Шумейко, Ю. Огаренко, І. Ставчук, А. Желєзний. – Режим доступу: <http://necu.org.ua/wp-content/uploads/Comentari-statut-fondu-energoefektivnosti.pdf>.

11. Використання енергозберігаючих технологій в країнах ЄС: досвід для України. Аналітична записка. Національний інститут стратегічних досліджень [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://ru.niss.gov.ua/articles/262/>.

12. Давидова Ю., Струк В. Досвід Європейського Союзу у сфері підвищення енергоефективності / Ю. Давидова, В. Струк // Збірник наукових праць «Ефективність державного управління». – 2013. – Вип. 34. – С. 165-172.

[zakon4.rada.gov.ua](http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/74/94-%D0%B2%D1%80) Retrieved from: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/74/94-%D0%B2%D1%80> [in Ukrainian].

8. Zakon Ukrainy № 2095-VIII-VR vid 08.06.2017 «Pro fond enerhoefektyvnosti» [Law of Ukraine of 08.06.2017 № 2095-VIII-VR «About the Energy Efficiency Fund»]: (2017, 08 June). [zakon.rada.gov.ua](https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2095-19) Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2095-19> [in Ukrainian].

9. Fond enerhoefektyvnosti prezentuvav prohramu modernizatsii zhytlovoho fondu Ukrainy [The Energy Efficiency Fund presented a program to modernize Ukraine's housing stock]. www.kmu.gov.ua Retrieved from: <https://www.kmu.gov.ua/ua/news/fond-energoefektivnosti-prezentuvav-programu-modernizaciyi-zhitlovogo-fondu-ukrayini> [in Ukrainian].

10. Shumeiko A., Oharenko Yu., Stavchuk I., Zhelieznyi A. Komentari ta propozyysii NETsU shchodo Statutu Derzhavnoi spetsializovanoi ustanovy «Fond enerhoefektyvnosti» [NECU Comments and Proposals on the Statute of the State Specialized Institution «Energy Efficiency Fund»]. necu.org.ua Retrieved from: <http://necu.org.ua/wp-content/uploads/Comentari-statut-fondu-energoefektivnosti.pdf> [in Ukrainian].

11. Use of energy-saving technologies in EU countries: experience for Ukraine. Analytical note. National Institute for Strategic Studies [Vykorystannia enerhozberihaiuchykh tekhnolohii v krainakh YeS: dosvid dlia Ukrainy. Analychna zapyska. Natsionalnyi instytut stratehichnykh doslidzhen]. ru.niss.gov.ua Retrieved from: <http://ru.niss.gov.ua/articles/262/> [in Ukrainian].

12. Davydova Yu., Struk V. (2013). Dosvid Yevropeiskoho Soiuzu u sferi pidvyshchennia enerhoefektyvnosti [European Union experience in improving energy efficiency]. *Zbirnyk naukovykh prats «Efektyvnist derzhavnoho upravlinnia» – Collection of scientific works «Efficiency of public administration»*, 34, 165-172 [in Ukrainian].

ROMANIUK OKSANA

knutdromanuk@gmail.com

Scopus Author ID: 57144479500

<http://orcid.org/0000-0001-9774-9875>

Head of department of Thermal Power

Engineering, Resource Saving and Technogenic Safety,

Kyiv National University of Technologies and Design

RIABENKO VLADYSLAV

knutdromanuk@gmail.com

Kyiv National University of Technologies

and Design

СПОСОБЫ СТИМУЛИРОВАНИЯ СБЕРЕЖЕНИЯ ТЕПЛА И ЭНЕРГИИ В УКРАИНЕ И ДРУГИХ СТРАНАХ

РОМАНИУК О. А., РЯБЕНКО В. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Рассмотреть способы стимулирования сбережения тепла и энергии в Украине и других странах, на основе анализа законодательной базы и практического опыта.

Методика. Обзор и анализ Энергетической стратегии Украины на период до 2035 года «Безопасность, энергоэффективность, конкурентоспособность», Законов Украины «Об энергосбережении», «О фонде энергоэффективности», а также практического опыта применения различных способов стимулирования энергосбережения, повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов субъектами хозяйствования, потребителями в жилищной сфере в Украине и других странах.

Результаты. Предложены способы стимулирования сбережения тепла и энергии в Украине, предусматривающие как систему финансирования проектов ресурсосбережения, так и способы информирования потребителей об энергоэффективности новой техники (с помощью маркировки), зданий, домохозяйств.

Научная новизна. Определены основные направления, которые необходимо развивать для эффективного управления проектам в сфере энергоэффективности, в частности, эффективное функционирование централизованного теплоснабжения; комбинированная выработка тепловой и электрической энергии; использование местных возобновляемых энергетических ресурсов; внедрение ресурсосберегающих экологически чистых технологий.

Практическая значимость. Рассмотрено законодательство, которое предусматривает финансовые и информационные способы стимулирования энергосбережения и тепла, а также способы финансового наполнения фонда энергоэффективности в Украине и соответствующих фондов в других странах. Функционирования фонда энергоэффективности необходимо для предоставления налоговых льгот, субсидий (целевых государственных и других), безвозвратного ассигнования на различные виды работ по энергосбережению, для внедрения новых видов энергосберегающей техники и технологий.

Ключевые слова: энергоэффективность, способы стимулирования, тепло, энергия.

METHODS OF STIMULATION OF HEAT AND ENERGY SAVING IN UKRAINE AND OTHER COUNTRIES

ROMANIUK O. O., RIABENKO V. V

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Consider ways to stimulate heat and energy conservation in Ukraine and other countries, based on an analysis of the legal framework and practical experience.

Methodology. Review and analysis of the Energy Strategy of Ukraine for the period up to 2035 “Security, Energy Efficiency, Competitiveness”, Laws of Ukraine “On Energy Saving”, “On Energy Efficiency Fund”. Review and analysis of the practical experience of applying different ways of stimulating energy saving, improving the efficiency of use of fuel and energy resources by economic entities, consumers in the housing sector in Ukraine and other countries.

Findings. The ways of stimulation of heat and energy conservation in Ukraine are proposed, which envisage both the system of financing of projects of resource saving and ways of informing consumers about the energy efficiency of new equipment (through marking), buildings, households.

Originality. The main directions to be developed for efficient management of energy efficiency projects, in particular, the efficient functioning of district heating; combined production of thermal and electric energy; use of local renewable energy resources; introduction of resource-saving eco-friendly technologies.

Practical value. The legislation, which provides financial and informational ways of stimulating energy and heat conservation, as well as ways of financially filling the energy efficiency fund in Ukraine and the corresponding funds in other countries, is considered. The operation of the Energy Efficiency Fund is necessary for the provision of tax benefits, subsidies (targeted state and others), irrevocable appropriations for various types of energy conservation works, for the introduction of new types of energy saving equipment and technologies.

Keywords: energy efficiency, stimulation methods, heat, energy.

УДК 69.04(075.8)

ЛАЗАРЄВА Д. В.¹, КУРГАН І. В.²

¹Одеська державна академія будівництва та архітектури

²Одеський національний політехнічний університет

ВІЛЬНІ КОЛИВАННЯ ОРТОТРОПНИХ ПЛАСТИН

Мета. Розв'язання завдання про вільні коливання прямокутної ортотропної пластини методами граничних та скінчених елементів за будь-яких граничних умов.

Методика. Перетворення двовимірного диференціального рівняння вільних коливань ортотропної прямокутної пластини до одновимірного. Визначення повної системи його фундаментальних рішень за допомогою чисельно-аналітичного методу граничних елементів. Реалізація алгоритму на прикладі конкретної пластини і порівняння з результатами скінчено-елементного аналізу в ANSYS.

Результати. Отримано рішення задачі про власні коливання прямокутної ортотропної пластини без будь-яких обмежень на характер закріплення її сторін. Отримано трансцендентне частотне рівняння, коріння якого дають повний спектр власних частот. Виконано моделювання та розрахунки ортотропної пластини методом скінчених елементів. Аналіз чисельних результатів, отриманих авторським методом, показує дуже гарну їхню збіжність із результатами скінчено-елементного аналізу. Для пластини із жорстким закріпленням трьох сторін при вільній четвертій стороні розбіжність трохи вище, чим для пластини із шарнірним обпиранням по контуру. При обох варіантах граничних умов спектр частот, обчислених методом граничних елементів, нижче, чим при розрахунках методом скінчених елементів.

Наукова новизна. Отримано аналітичні вирази фундаментальних функцій, які відповідають усім можливим варіантам рішення диференціального рівняння вільних коливань. Вперше наведено рішення завдання про вільні коливання прямокутної ортотропної пластини чисельно-аналітичним методом граничних елементів.

Практична значимість. Результати дозволяють розв'язати задачу про вільні коливання прямокутної ортотропної пластини двома методами за будь-яких граничних умов, в тому числі, і неоднорідних.

Ключові слова: частота, форма коливань, ортотропна пластина, метод граничних елементів, метод скінчених елементів, ANSYS.

Вступ. У сучасних конструкціях все більш широке застосування знаходять анізотропні матеріали, серед яких слід виділити такі, у яких спостерігається відмінність пружних властивостей не у всіх напрямках, а тільки в трьох (іноді в двох) взаємно перпендикулярних напрямках. Ці матеріали називають ортотропними, і вони часто виявляються ефективними у багатьох типах конструкцій, в першу чергу, таких, що мають форму пластин.

В експлуатаційних умовах на пластини можуть діяти не тільки статичні навантаження, але і динамічні, що призводять до виникнення коливань. Основою розв'язання будь-якої задачі динаміки є вивчення власних коливань системи, бо частоти і форми таких коливань характеризують динамічну індивідуальність системи, яка проявляється при всіх інших видах коливань [1, 2]. Для визначення частот і форм власних коливань використовують різні підходи — загальні методи будівельної механіки (методи сил і переміщень) [3], метод скінчених різниць [4], метод скінчених елементів (МСЕ) [5] та ін. Кожний з цих методів має певні недоліки [6], тому пошук інших шляхів розв'язання завдань динаміки залишається актуальним. Таким шляхом може бути застосування чисельно-аналітичного методу граничних елементів (ЧА МГЕ) [7].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Незважаючи на очевидну актуальність проблеми, публікацій на цю тему порівняно мало. З ранніх робіт відзначимо статтю [8], де дається розвиток методу, запропонованого авторами до розрахунків ортотропних оболонок. Показане, що завдання про вільні коливання пластин різного обрису, що мають прямолінійну ортотропію, можуть бути зведені до аналогічних завдань вільних коливань ізотропних пластин. Це досягається введенням спеціального модуля зсуву. Метод ілюструється рядом прикладів. Частотні рівняння поперечних коливань однорідної ортотропної пластини-смуги, вільної від закріплення на протилежних сторонах, отримані в роботі [9].

С.О. Папков запропонував новий асимптотично точний розв'язок завдання про поперечні коливання прямокутної ортотропної пластини з вільними краями [10]. Загальний розв'язок рівняння коливань будується у формі суми рядів Фур'є з невизначеними коефіцієнтами, які зв'язані за допомогою однорідної квазірегулярної нескінченної системи лінійних алгебраїчних рівнянь. Приводяться приклади чисельної реалізації для реальних матеріалів. У статті С.В. Угримова [11] викладений аналітико-чисельний підхід до дослідження відгуку багатопарових ортотропних пластин при імпульсному впливі. Поведінка пластини описана рівняннями тривимірної теорії пружності. Відповідно до пропонованого підходу шукані функції переміщень представляються у вигляді розкладань у ряди Фур'є в тангенціальних напрямках, а похідні від цих функцій у поперечному напрямку замінюються їхнім скінчено-різницевою уявленням. Можливості пропонованого підходу ілюструються на тестовому прикладі розрахунків напружено-деформованого стану в товстій двошаровій пластині при імпульсному навантаженні.

Роботи закордонних авторів побудовані переважно на використанні чисельних методів, причому, найчастіше зустрічається метод скінчених елементів і його модифікації.

Так, в [12] на основі уточнених теорій пластин вільні коливання ортотропних пластин аналізуються з використанням методу диференціального перетворення (DTM) і методу колокацій Тейлора. Завдання вирішується тільки для граничних умов Леві. У статті [13] розглядається аналіз коливань і стійкості товстих ортотропних пластин з використанням скінчених елементів на основі гібридної формули Треффца. Метод скінчених елементів типу Треффца (TFEM) для розв'язку деяких потенційних завдань в ортотропних середовищах використовує К. Янг [14]. Метод граничних елементів у класичній формі використаний в [15]. Тут фундаментальні розв'язки для ортотропних товстих пластин з урахуванням деформації поперечного зсуву отримані за допомогою методу оператора Нормана. Сформульовані граничні інтегральні рівняння, які адаптовані до довільних граничних умов. Наведені приклади чисельної реалізації.

Постановка завдання. Пропонується для розв'язку завдання про вільні коливання прямокутної ортотропної пластинки використовувати чисельно-аналітичний метод граничних елементів (ЧА МГЕ) [7]. Метод заснований на перетворенні інтегральних співвідношень методу початкових параметрів у систему лінійних алгебраїчних рівнянь. Його відрізняє уніфікований підхід до завдань статички, динаміки й стійкості. Відмінність цих трьох класів завдань полягає тільки в різних системах фундаментальних функцій.

Сутність ЧА МГЕ полягає в первісній дискретизації лінійної системи на найпростіші модулі. Після аналізу стану всіх модулів системи виконується їхній синтез і зворотний перехід до розглянутої системи. Під модулем розуміється стрижень — для стрижневих

систем і узагальнений стрижень — для пластинчастих і оболонкових систем. Кожний модуль, як одновимірне фізичне тіло, має тільки дві граничні точки — $x = 0$ і $x = l$. Метод опирається на розв'язок диференціальних рівнянь завдання у формі методу початкових параметрів. Для реалізації розроблених алгоритмів може використовуватися середовище MATLAB, DELPHI або будь-яке інше.

Метою даної роботи є розв'язок завдання про вільні коливання прямокутної ортотропної пластини при будь-яких варіантах граничних умов чисельно-аналітичним методом граничних елементів.

Результати дослідження. Диференціальне рівняння, що описує завдання динаміки ортотропної пластини, у загальному випадку має вигляд

$$\rho h w_t'' + D_1 w_x^{IV} + 2D_3 w_{xy}^{IV} + D_2 w_y^{IV} = q, \quad (1)$$

де w — прогин; ρ — щільність матеріалу; q — динамічне навантаження.

Тут циліндричні жорсткості визначаються, як наведено в [16].

При вільних коливаннях $q = 0$. Тому розв'язок рівняння (1) знайдемо у вигляді

$$w = w(x, y) \cos \omega t, \quad (2)$$

де ω — частота власних коливань.

Тоді (1) буде мати вигляд:

$$D_1 w_x^{IV} + 2D_3 w_{xy}^{IV} + D_2 w_y^{IV} - \rho h \omega^2 w = 0, \quad (3)$$

де $w = w(x, y)$ — функція двох змінних.

Функція $w(x, y)$, що є розв'язком рівняння (3), залежить від двох змінних, тому, згідно алгоритму застосованого методу, потрібно перейти до однієї змінної.

Варіаційне рівняння принципу можливих переміщень для згину ортотропної пластини має вигляд

$$\iint q \delta w dx dy = \iint (D_1 w_x^{IV} + 2D_3 w_{xy}^{IV} + D_2 w_y^{IV}) \delta w dx dy, \quad (4)$$

де δw — варіація можливого переміщення; q — навантаження.

Прогин w , що залежить від двох змінних, можна перетворити у ряд

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i(y) X_i(x). \quad (5)$$

Тут $W_i(y)$ — система функцій змінної y , яку потрібно знайти.

Вважаючи, що пластина має нескінченне число ступенів волі в одному напрямку й один ступінь волі — в іншому, обмежимося варіацією прогину тільки по y :

$$\delta w = X_1(x) \delta W_1(y). \quad (6)$$

Тоді отримаємо

$$\int_0^l \left[\int_0^{l_1} (D_1 w_x^{IV} + 2D_3 w_{xy}^{IV} + D_2 w_y^{IV} - q) X_1(x) dx \right] \delta W_1(y) dy = 0, \quad (7)$$

звідки

$$\int_0^{l_1} (D_1 w_x^{IV} + 2D_3 w_{xy}^{IV} + D_2 w_y^{IV} - q) X_1(x) dx = 0. \quad (8)$$

Це рівняння є розвитком методу Фур'є поділу змінних. Щоб перейти до звичайного диференціального рівняння, помножити обидві частини (8) на $X_1(x)$, а потім проінтегруємо у межах ширини пластини. Функція прогинів w , що залежить від двох змінних, має кінцеве число максимумів і мінімумів та розривів 1-го роду, що забезпечує збіжність ряду (5).

Методи побудови систему функцій $X_i(x)$ наведені у [7].

В результаті отримаємо звичайне диференціальне рівняння

$$W^{IV} - 2r^2 W'' + s^4 W = 0. \quad (9)$$

Тут може бути чотири варіанти корінь відповідного характеристичного рівняння.

Аналітичні вираження фундаментальних функцій для всіх варіантів отримані в [17].

Рівняння власних коливань пластини має вигляд

$$|A_*(\omega)| = 0, \quad (10)$$

де A_* — квадратна матриця значень фундаментальних функцій.

Розв'язок трансцендентного рівняння (10) дозволяє знайти частоти і форми коливань.

Розглянемо **приклади**. Визначимо перші три частоти й форми коливань пластинки, виготовленої з лінійно пружного ортотропного матеріалу, при двох варіантах граничних умов — шарнірне обпирання по всім контуру (варіант 1) і жорстке закріплення пластинки по трьом сторонам при вільній четвертій стороні (варіант 2) (рис. 1).

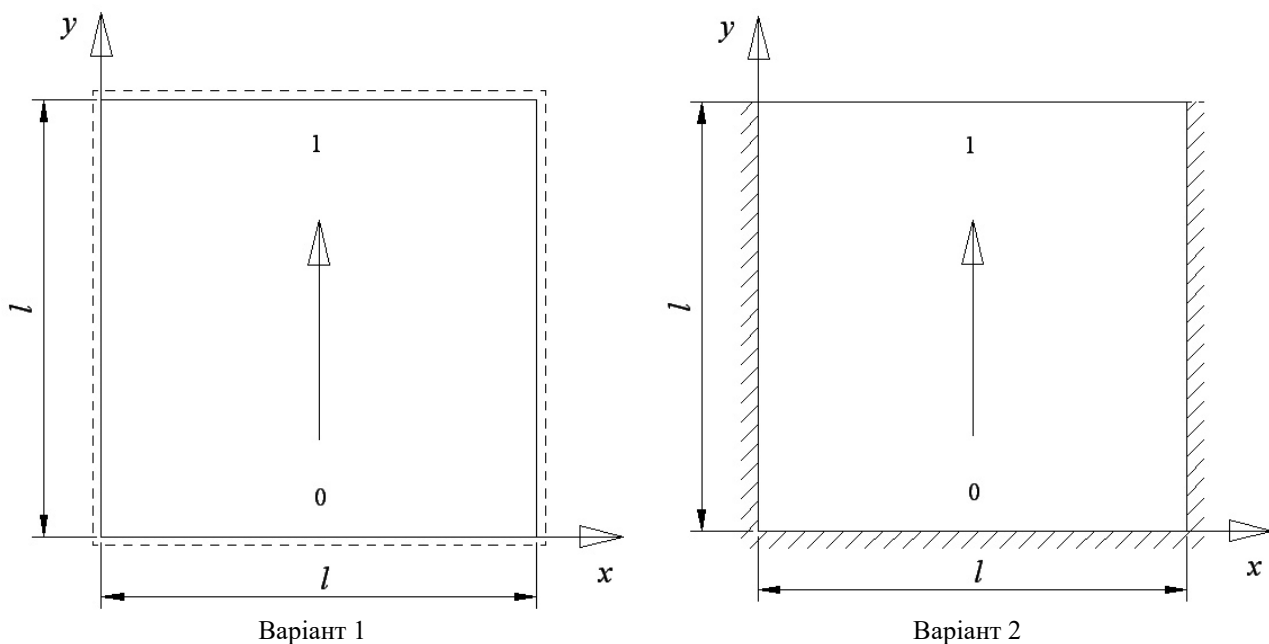


Рис. 1. Два варіанти граничних умов

Вихідні дані для розрахунку: модулі пружності — $E_x = 5 \cdot 10^3$ МПа, $E_y = 200 \cdot 10^3$ МПа, $E_z = 50 \cdot 10^3$ МПа; модулі зсуву — $G_{xy} = 12,5 \cdot 10^3$ МПа, $G_{yz} = 25 \cdot 10^3$ МПа, $G_{xz} = 50 \cdot 10^3$ МПа; коефіцієнти Пуассона — $\mu_{xz} = 0,1$, $\mu_{yz} = 0,15$, $\mu_{xy} = 0,0075$; щільність — $\rho = 2640$ кг/м³.

Чисельну реалізацію алгоритму ЧА МГЕ здійснено у програмі EXCEL. Результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Частоти коливань, обчислені двома методами

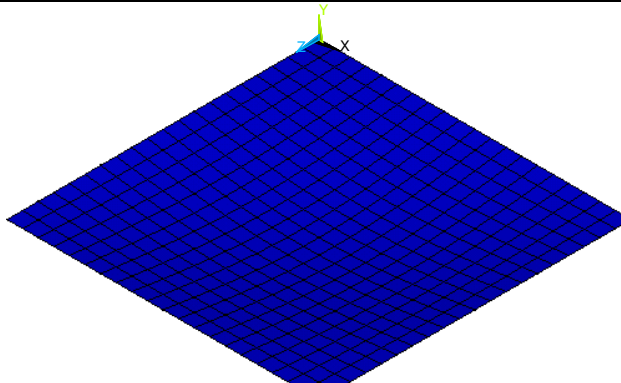
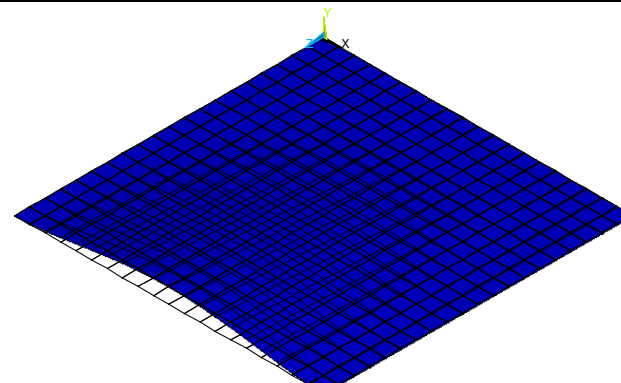
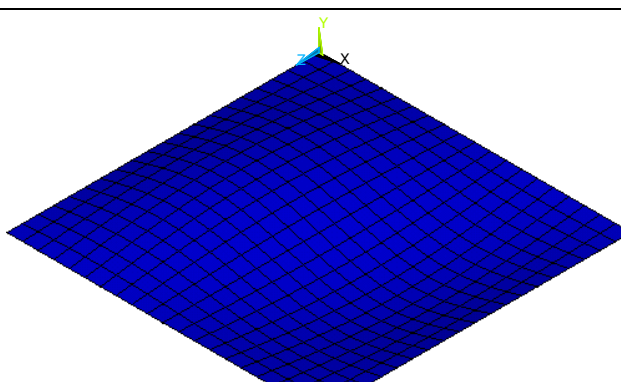
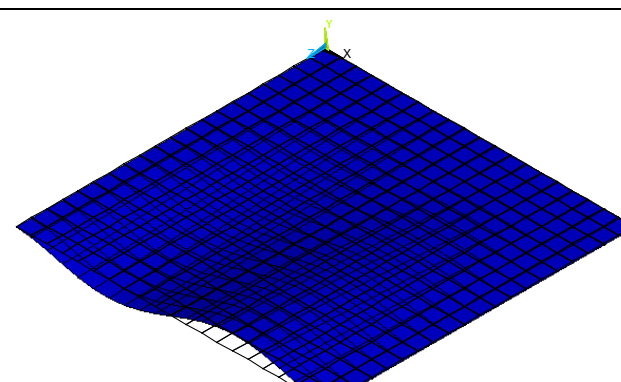
Частоти, с^{-1}	Варіант 1			Варіант 2		
	МГЕ	ANSYS	Розбіжність, %	МГЕ	ANSYS	Розбіжність, %
ω_1	1389,1	1390,8	0,12	772,5	774,2	0,22
ω_2	1909,2	1913,0	0,20	1566,4	1572,2	0,37
ω_3	2850,4	2858,1	0,27	2773,9	2790,2	0,58

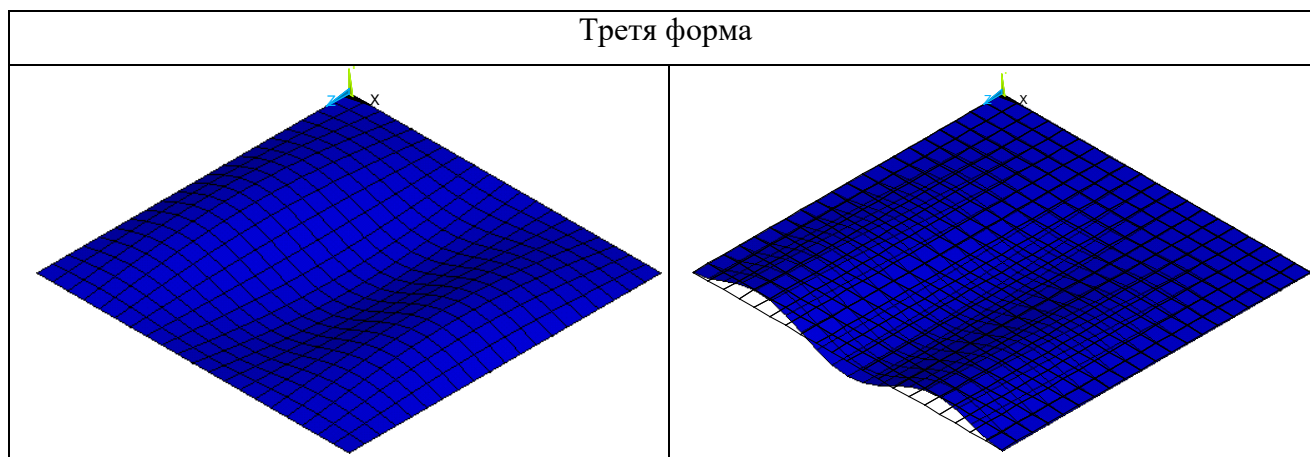
З метою верифікації отриманих результатів виконано моделювання та розрахунок пластин методом скінчених елементів у програмі ANSYS [18]. Результати цих розрахунків та їхня розбіжність з результатами, обчисленими методом граничних елементів, також наведені у табл. 1.

Форми коливань при двох різних граничних умовах наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Форми коливань при різних граничних умовах

Варіант 1	Варіант 2
Перша форма	
	
Друга форма	
	



Висновки. Таким чином, застосування чисельно-аналітичного методу граничних елементів дозволило отримати розв'язок завдання про вільні коливання прямокутної ортотропної пластини без будь-яких обмежень на характер закріплення її сторін. Отримане трансцендентне частотне рівняння, коріння якого дає повний спектр власних частот. Матриця фундаментальних функцій, яка є основою частотного рівняння, — сильно розріджена, що суттєво поліпшує стійкість чисельних операцій і забезпечує високу точність результатів.

Аналіз чисельних результатів, отриманих авторським методом, показує дуже гарну їхню збіжність із результатами скінчено-елементного аналізу. Для пластини із жорстким закріпленням трьох сторін при вільній четвертій стороні розбіжність трохи вище, чим для пластини із шарнірним обпиранням по контуру. Слід також зазначити, що при обох варіантах граничних умов спектр частот, обчислених методом граничних елементів, нижче, чим при розрахунках методом скінчених елементів.

Література

1. Баев, В. К. Теория колебаний: учебное пособие / В. К. Баев. — 2-е изд. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 348 с.
2. Пановко Я.Г. Основы прикладной теории колебаний и удара / Я.Г. Пановко. — М.: УРСС, 2015. — 272 с.
3. Старцева Л.В., Архипов В. Г., Семенов А.А. Строительная механика в примерах и задачах. Учебное издание. — М.: Изд-во АСВ, 2015. — 224 с.
4. Aniskin A., Kovrov A.V., Surianinov M.G., Shyliaiev O.S. Analytical and numerical methods of isotropic, ortotropic and ribbed plates calculation. — Croatia, 2018. — 240 с.
5. Маковкин Г.А., Лихачева С.Ю. Применение МКЭ к решению задач механики деформируемого твердого тела. Учебное пособие. Часть 1. — Н. Новгород: Изд-во

References

1. Baev, V. K. Teoriya kolebanij: uchebnoe posobie / V. K. Baev. Moskva: Izdatelstvo Yurajt, 2019. 348 p. [in Russian].
2. Panovko Ya.G. Osnovy prikladnoj teorii kolebanij i udara / Ya.G. Panovko. M.: URSS, 2015. 272 p. [in Russian].
3. Starceva L.V., Arhipov V. G., Semenov A.A. Stroitel'naya mehanika v primerah i zadachah. Uchebnoe izdanie. M.: Izd-vo ASV, 2015. 224 p. [in Russian].
4. Aniskin A., Kovrov A.V., Surianinov M.G., Shyliaiev O.S. Analytical and numerical methods of isotropic, ortotropic and ribbed plates calculation. Croatia, 2018. 240 p.
5. Makovkin G.A., Lihacheva S.Yu. Primenenie MKE k resheniyu zadach mehaniki deformiruemogo tverdogo tela. Uchebnoe posobie. Chast 1. N. Novgorod: Izd-vo NNGASU, 2012. 71 p. [in Russian].

ННГАСУ, 2012. — 71 с.

6. Теория упругости: основные положения: учеб. пособие / В. В. Стружанов, Н. В. Бурмашева; Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 204 с.

7. Крутий Ю.С., Сур'янінов М.Г., Чучмай О.М. Методи розрахунку циліндричних оболонок — Одеса: ОДАБА, 2018. — 183 с.

8. Андрианов И.В., Данишевский В.В., Иванков А.О. Асимптотические методы в теории колебаний балок и пластин. — Днепропетровск: Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, 2010. — 216 с.

9. Егорычев О.А. Поперечные собственные колебания ортотропной пластины-полосы со свободными краями / Егорычев О.А., Егорычев О.О., Брендэ В.В. // М.: Вестник МГСУ. — 2012. — № 7. — С. 26–30.

10. Papkov S.O. Vibrations of a rectangular orthotropic plate with free edges: Analysis and solution of an infinite system / Papkov S.O. // Acoustical Physics. — 2015. — Vol. 61. — № 2. — P. 136-143.

11. Угримов С. В. Анализ нестационарных колебаний многослойных ортотропных пластин по трехмерной теории / С. В. Угримов // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. — 2015. — Вып. 4. — С. 145 -153.

12. Faisal M. Mukhtar. Free vibration analysis of orthotropic plates by differential transform and Taylor collocation methods based on a refined plate theory / Faisal M. Mukhtar // Archive of Applied Mechanics. — 2017. — Volume 87. — Issue 1. — P. 15-40.

13. J. Petrolito. Vibration and stability analysis of thick orthotropic plates using hybrid-Trefftz elements / J. Petrolito // Applied Mathematical Modelling. — 2014. — Volume 38. — Issue 24. — P. 5858-5869.

14. K.Y. Wang. Trefftz-type FEM for solving orthotropic potential problems / K.Y. Wang, P.C. Li, D.Z. Wang // Latin American Journal of Solids and Structures. — 2014. — 11. — P. 2537-2554.

15. Wang Jianguo. Boundary element method for orthotropic thick plates / Wang Jianguo, Huang

6. Teoriya uprugosti: osnovnye polozheniya: ucheb. posobie / V. V. Struzhanov, N. V. Burmasheva; Ural. feder. un-t. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2019. 204 p. [in Russian].

7. Krutij Yu.S., Sur'yaninov M.G., Chuchmaj O.M. Metodi rozrahunku cilindrichnih obolonok Odesa: ODABA, 2018. 183 p. [in Ukrainian].

8. Andrianov I.V., Danishevskij V.V., Ivankov A.O. Asimptoticheskie metody v teorii kolebanij balok i plastin. Dnepropetrovsk: Pridneprovskaya gosudarstvennaya akademiya stroitelstva i arhitektury, 2010. 216 p. [in Russian].

9. Egorychev, O.A., Egorychev, O.O. (2012). Poperechnye sobstvennye kolebaniya ortotropnoj plastiny-polosy so svobodnymi krayami [Transverse eigenoscillations of an orthotropic plate-strip with free edges]. M.: Vestnik MGSU, № 7., 26 - 30. [in Russian].

10. Papkov, S.O. (2015) Vibrations of a rectangular orthotropic plate with free edges: Analysis and solution of an infinite system. Acoustical Physics, Vol. 61, № 2, 136-143.

11. Ugrimov, S. V. (2015) Analiz nestacionarnyh kolebanij mnogoslojnyh ortotropnyh plastin po trehmernoj teorii [Analysis of unsteady oscillations of multilayer orthotropic plates according to three-dimensional theory]. Voprosy proektirovaniya i proizvodstva konstrukcij letatelnyh apparatov, № 4, 145-153. [in Russian].

12. Faisal, M. Mukhtar. (2017). Free vibration analysis of orthotropic plates by differential transform and Taylor collocation methods based on a refined plate theory. Applied Mathematical Modelling, Vol. 87, Issue 1, 15–40.

13. Petrolito, J. (2014). Vibration and stability analysis of thick orthotropic plates using hybrid-Trefftz elements. Applied Mathematical Modelling, Volume 38, Issue 24, 5858-5869.

14. Wang, K.Y., Li, P.C., Wang, D.Z. (2014) Trefftz-type FEM for solving orthotropic potential problems. Latin American Journal of Solids and Structures, 11, 2537-2554.

15. Wang, Jianguo, Huang, Maokuang. (1991). Boundary element method for orthotropic thick plates. Acta Mechanica Sinica, Vol.7, No.3,

Maokuang // Acta Mechanica Sinica. – 1991. – Vol.7. – No.3. – P. 258–266.
16. Cheng A.H.-D. Poroelasticity. Springer International Publishing, Switzerland, 2016. – 893 p.
17. Балдук П.Г. Fundamental solutions of the problem on ortotropic plates vibrations / П.Г. Балдук, Н.Г. Сурьянинов, Т.С. Маковкина // European Journal of Technical and Natural Science. – 2018. – №2. – С. 29-32.
18. Федорова Н.Н. Основы работы в ANSYS 17 / Н.Н. Федорова, С.А. Вальгер, М.Н. Данилов, Ю.В. Захарова – М.: ДМК Пресс, 2017. – 210 с.

258–266.
16. Cheng A.H.-D. Poroelasticity. Springer International Publishing, Switzerland, 2016. 893 p.
17. Balduk, P.G., Suryaninov, N.G., Makovkina, T.S. (2018). Fundamental solutions of the problem on ortotropic plates vibrations. European Journal of Technical and Natural Science, №2, 29-32.
18. Fedorova, N.N., Valger, S.A., Danilov, M.N., Zaharova, Yu.V. (2017). Osnovy raboty v ANSYS 17. M.: DMK Press. [in Russian].

LAZARIEVA DYNA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5747-2514>
Department of Information Technology and Applied
Mathematics Odessa State Academ
y of Civil Engineering and Architecture

KURHAN IRYNA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0048-3685>
Department of technical means of study
Odessa National Polytechnic University

СВОБОДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОРТОТРОПНЫХ ПЛАСТИН

ЛАЗАРЕВА Д. В.¹, КУРГАН И. В.²

¹Одесская государственная академия строительства и архитектуры

²Одесский национальный политехнический университет

Цель. Решение задачи о свободных колебаниях прямоугольной ортотропной пластины методами граничных и конечных элементов при любых граничных условиях.

Методика. Преобразование двумерного дифференциального уравнения свободных колебаний ортотропной прямоугольной пластины к одномерному. Определение полной системы его фундаментальных решений с помощью численно-аналитического метода граничных элементов. Реализация алгоритма на примере конкретной пластины и сравнение с результатами конечно-элементного анализа в ANSYS.

Результаты. Получено решение задачи о собственных колебаниях прямоугольной ортотропной пластины без любых ограничений на характер закрепления ее сторон. Получено трансцендентное частотное уравнение, корни которого дают полный спектр собственных частот. Выполнено моделирование и расчеты ортотропной пластины методом конечных элементов. Анализ численных результатов, полученных авторским методом, показывает очень хорошую их сходимость с результатами конечно-элементного анализа. Для пластины с жестким закреплением трех сторон при свободной четвертой стороне расхождение несколько выше, чем для пластины с шарнирным опиранием по контуру. При обоих вариантах граничных условий спектр частот, рассчитанных методом граничных элементов, ниже, чем при расчетах методом конечных элементов.

Научная новизна. Получены аналитические выражения фундаментальных функций, которые отвечают всем возможным вариантам решения дифференциального уравнения свободных колебаний. Впервые приведено решение задачи о свободных колебаниях прямоугольной ортотропной пластины численно-аналитическим методом граничных элементов.

Практическая значимость. Результаты позволяют решить задачу о свободных колебаниях прямоугольной ортотропной пластины двумя методами при любых граничных условиях, в том числе, и неоднородных.

Ключевые слова: частота, форма колебаний, ортотропная пластина, метод граничных элементов, метод конечных элементов, ANSYS.

FREE OSCILLATIONS OF ORTHOTROPIC PLATES

LAZARIEVA D. V.¹, KURHAN I. V.²

¹Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

²Odessa National Polytechnic University

Goal. The solution of the problem of free vibrations of a rectangular orthotropic plate by the methods of boundary and finite elements under any boundary conditions.

Methodology. Transformation of the two-dimensional differential equation of free vibrations of an orthotropic rectangular plate to one-dimensional. Determination of the complete system of its fundamental solutions using the numerical-analytical method of boundary elements. Implementation of the algorithm on the example of a specific plate and comparison with the results of finite element analysis in ANSYS.

Results. The solution to the problem of natural vibrations of a rectangular orthotropic plate is obtained without any restrictions on the nature of the fixing of its sides. A transcendental frequency equation is obtained whose roots give the full spectrum of natural frequencies. The modeling and calculations of the orthotropic plate by the finite element method are performed. An analysis of the numerical results obtained by the author's method shows a very good convergence with the results of finite element analysis. For a plate with rigid fastening of three sides with a free fourth side, the discrepancy is slightly higher than for a plate with a hinged support along the contour. Under both variants of the boundary conditions, the frequency spectrum calculated by the boundary element method is lower than in the finite element calculations.

Scientific novelty. Analytical expressions of fundamental functions are obtained that correspond to all possible solutions to the differential equation of free oscillations. For the first time, a solution to the problem of free vibrations of a rectangular orthotropic plate is presented by the numerical-analytical method of boundary elements.

Practical significance. The results allow us to solve the problem of free vibrations of a rectangular orthotropic plate by two methods under any boundary conditions, including inhomogeneous ones.

Keywords: frequency, waveform, orthotropic plate, boundary element method, finite element method, ANSYS.

УДК 677.017

SMYKALO K., ZAKORA O., ZASHCHEPKINA N.,
YARYHA O.

Kherson national technical university

HAIRINESS AS A SURFACE PROPERTY OF TEXTILE

Purpose. Determine the essence of the concept of «surface properties of textiles» and justify the degree of influence of the phenomenon of hairiness of textile materials on the surface properties of textile products.

Methodology. The analytical method is used in this work. The study contains a systematic analysis of scientific publications, the terminology of international standards and modern developments in the field of determining the surface properties of tissues.

Findings. Based on the analysis of scientific research, it was found that various authors refer to the surface properties of textile materials a different set of surface effects, and their analysis through the indicators of tissue hairiness makes this issue relevant. The definition of the general term «surface» has shown that in various branches of science it is interpreted differently depending on the subject and field of study. Textile material science considers the term «supporting surface of the fabric», which needs to be clarified. Analysis of the fibrous structure of the fabric showed a complex structural organization of its surface, which is represented by the relief and various zones of the pile, formed from individual fibers having different locations on the surface of the fabric. As a result, the following terms are formulated: “fabric surface” and “surface properties of fabrics”. A list of surface properties of fabrics has been compiled, where hairiness is presented as an equivalent independent characteristic that simultaneously affects the manifestation of other surface effects.

Originality. For the first time, the terms «fabric surface» and «surface properties of fabrics» are defined and justified. The nomenclature of the surface properties of fabrics is determined, based on the analysis of which it is proved that hairiness is the main characteristic of the fabric surface.

Practical value. The proposed terms for determining the surface of fabrics harmonize the terminology of textile materials science with other branches of science. The study of the effect of hairiness on surface properties opens up new possibilities for expanding the assortment of fabrics and is a promising area in the development of expert methods for assessing the quality of textiles.

Key words: surface, surface properties, characteristics, hairiness, indicator, materials science.

Introduction. Properties of surfaces of textile materials are taken into account when carrying out researches in various spheres of human activity, in particular in the production of clothing and footwear, design, medicine, optics, film industry and many others [1, 5, 15]. This is necessary for a better understanding of the procedure for the interaction of textiles with the environment. The features of this interaction require the attention of researchers, as special types of surface treatment of textiles are widespread, the purpose of which is to obtain various surface effects while preserving the integrity of the textile structure (thermal protection properties, sensory comfort, protection against temperature and radiation, bio-protection and artistic) [2, 4, 7-11]. At the same time in various technologies of surface treatment are processed by substances: from drawing of superfine films to full impregnation of thicker of textile material [3]. From this point of view, it is of scientific interest to define the concept of the surface of textiles and the surface properties of textiles.

Analysis of previous studies. Many scientific works are devoted to the study of the properties of textile materials, ranging from fundamental [4] to well-known modern developments in the field of nanotechnology, neurobiology, etc. [5]. As a result, a list of properties was formed,

which contains the main classes: geometric, mechanical, physical, chemical, biological and organoleptic. These major classes are subdivided into groups, each covering a number of distinctive features of textile materials that manifest themselves with varying effect under appropriate operating conditions. However, the definition of the list of surface properties in this classification is missing, as is the lack of definition of a layer of textile, which means its surface with the definition of its boundaries. Given the fact that a number of textile properties may be due to the same structure characteristics, it is reasonable to assume that surface properties are a collective term by which different researchers understand a different set of properties. For example, the authors of publications [6-7] refer to the surface properties of textiles as wetting, capillarity, breathability, vapor permeability, ability to electrify, and other authors [8-10] name surface properties the following: roughness, friction, softness, shear and profile surface. In the technology of designing fabrics of special purpose surface properties consider touch (haptic) and handle [11], and designers distinguish such features of the surface as shape and color [12]. Social surveys conducted by marketers show that surface characteristics for consumers are color, touch, softness and warmth [13], and the international ISO standard system presents as surface properties a surface profile determined by the method [14]. That is, in this issue there is a lack of consensus of the researchers' opinions. At the same time, there are known scientific works in which the authors analyze surface properties through the indexes of the hairiness of textile materials [10, 15]. It is advisable to assume that the tips of the fibers protruding on the surface of the textile product, forming a pile layer, significantly affect the surface properties. Therefore, the research has actual component and allow determining the place of hairiness in the general system of textile properties.

Setting problem. The main task of this work is to determine the essence of the concept of «surface properties of textiles» and justify the degree of influence of the phenomenon of hairiness of textile materials on the surface properties of textile products.

Results of the study. To begin with defining the surface as a general term of physical science. Solid state physics defines a surface as the area between two phases [16]. In the process of studying the surface, it is considered in combination with both phases. Depending on the subject area of study, the term «surface» is interpreted differently in different fields of science. Present it on a Table 1.

Table 1.

Definition of the term «surface» depending on the subject area of study

Physics of Materials Science	The boundary of the separation between the two contacting phases; an outer zone of a solid or fluid array that is different from the structure and has properties specific to that area only.
Standardization	The boundary between the two contacting environments.
Commodity Science	The contact area of the object with the environment.
Design	An element of a structure that transmits information about the texture of an object.
Textile science	The area of actual contact of the material with the plane of objects under a certain pressure

Different interpretation of the term «surface» is due to the complexity of determining the surface of the body in general. Moreover, it is difficult for textile material, which is an

inhomogeneous amorphous body [4], which has a non-uniform surface that can only be expressed graphically [8]. To determine the surface of the textile material, which is given in Table. 1, the notion of a reference surface was used [17]. The support surface consists of projecting ridges of waves of filaments for smooth fabrics and fibers, which project separately above the surface, for pile fabrics during contact with objects under certain pressure. Since the support surface depends on the pressure, and the textiles can interact with the environment without pressure (for example, the effect of radiation or light), so the term "surface" for the fabric needs clarification. Physically, any surface, as a rule, consists of shape, waviness, and roughness in the wavelength or frequency of the surface particles [18], so it is appropriate for fabrics as fibrous materials to state that fibers are constituents of the entire surface. Let's examine and analyze the fabric on the bend.

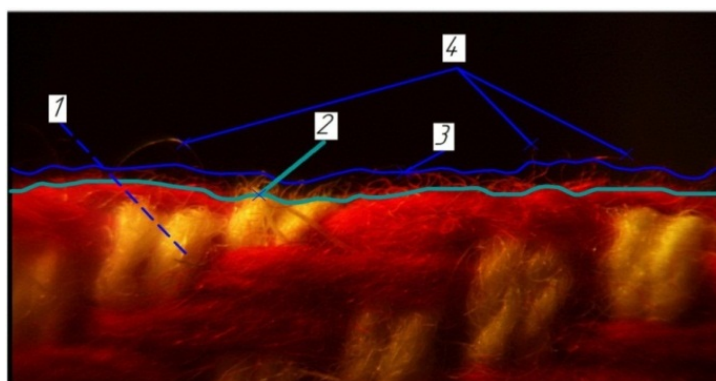


Fig. **Bending of fabric: 1 - body of fabric; 2 - a relief of a fabric; 3 – the outer boundary of the pile zone; 4 - random pile**

Consider the region of tight fit of the filaments between the body of fabric 1, then the outline of the body of the fabric on the bend forms a relief 2, and the ridges of the bending waves of the filaments form waves of relief [14]. The fabric body also includes a zone of dense pile [19]. Between the contacting space (in this case, air) and the relief of the fabric 2 there is a zone of free pile, the outer boundaries of which can change under the influence of the contacting phase, while the relief of the body of the fabric will remain unchanged. Next, in this area are the separate pile 4 (random pile), the impact of which on the surface property can be neglected. According to the terminology of physical materials science [16] zone 2-3, which is located between the relief of the fabric and the space in contact with the fabric, corresponds to the term «surface». Therefore, the term «tissue surface» can be formulated as follows.

The surface of the fabric is a layer formed by the relief of the fabric and fibers protruding from the body of the fabric in the form of villi. From this term, the surface of the fabric follows the term «surface properties».

Surface properties of a fabric are properties whose effect is manifested only in the area of the surface of the fabric (does not penetrate beyond the relief) and does not change its structure. Moreover, the basic structure of the fabric is in equilibrium (state of rest) during the manifestation of the effects of surface properties.

From all the nomenclature of the properties of fabrics used in textile science and the surface properties in physical material science, we present those effects with manifestation only on the surface of the fabric (Table 2).

Table 2.

Surface properties of fabric

The name of the effect	Manifestation	Class of properties of fabrics	Determination method
1	2	3	4
Hairiness	<i>The presence of tips of fibers, loops and loose fibers protruding from the body on the surface of the fabric, which are chaotically arranged and which can be removed without disturbing the basic fabric structure</i>	Geometric (structural); physical (optical)	ISO 10290:2018(en) Textiles – Cotton yarns – Basis for specification; ASTM D5647 Standard guide for measuring hairiness of yarns by the photo-electric apparatus
Luster	The ability of the surface to reflect rays of light	Physical (optical); aesthetic	ISO 2813:2014(en) Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees
The ability to electrify	The ability to generate and accumulate static electricity under certain conditions	Physical	ISO/TR 11610:2004(en) Protective clothing
Dichroism	Changing the color in light that passes in anisotropic bodies, depending on the direction of the light rays (associated with double refraction of rays)	Physical (optical); aesthetic	ISO 15076-1:2010(en) Image technology color management – Architecture, profile format and data structure – Part 1: Based on ICC.1:2010
Contamination of the surface	Diffusion of dust particles upon contact with the surface of the fabric and their deposition or trapping of them from the flow of moving air due to electrical attraction, as well as by transfer from one surface to another	Physical (optical); aesthetic	ISO 11057:2011(en) Air quality – Test method for filtration characterization of cleanable filter media
Adhesion	The ability of the surface to interact with the liquid; the interaction takes place in three phases: surface, liquid and gas	Mechanical	ISO 4920:2012 Textile fabrics – Determination of resistance to surface wetting (spray test); method of lying drop; the Washburn method
Shear	Deformation (change of the outline of the outer boundary) of the surface upon contact with other surfaces	Mechanical	KES-FB Kawabata Evaluation System for Fabrics; EN ISO 14125:1998 Fibre-reinforced plastic composites. Determination of flexural properties.
Cognitive Impact	The perception of the surface of the fabric in its study with the involvement of cognitive mechanisms: attention, memory and thinking	Aesthetic	ISO 13299:2003, Sensory analysis – Methodology – General guidance for establishing a sensory profile, IDT; psychological testing
Color	Subjective characteristic of light wave perception; the ability of human vision to distinguish electromagnetic radiation from wavelengths within the visible range	Optical; aesthetic	ISO 10617:2010 Textiles – Standard data format for colorimetric communication – Textiles and related measurements
Peeling	The ability of tissues to form small balls (saws) from wrapped tips and separate sections of fibers during operation or processing	Mechanical; operational	ISO/DIS 12945 (en) Textiles — Determination of fabric propensity to surface pilling, fuzzing or matting
Figure (image clarity)	Image quality property; reproducibility of small parts, is defined by the minimum distance between them when these details in the image are perceived as separate	Optical; aesthetic	ISO 20471:2013(en) High visibility clothing — Test methods and requirements. organoleptic analysis
Abrasion	A kind of wear that separates particles from the surface during friction	Mechanical; operational	ISO 12947-2:2016 Textiles – Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method – Part 2: Determination of specimen breakdown

Continue Table 2

Thermal conductivity (surface heat)	Surface property to perceive heat and interact (dissipate or accumulate)	Physical	International Standard: ASTM D7984. Test method for measurement of thermal effusivity of fabrics using modified transient plane source (mtps) instrument
Friction	Resistance to moving a surface over another surface when sliding	Mechanical; operational	ASTM D1894; ISO 8295; TAPPI T549
Haptic (touch)	The nature of the fabric surface, which is determined to the touch	Mechanical; operational	ISO 13299:2003, Sensory analysis – Methodology – General guidance for establishing a sensory profile, IDT; KES-F4 Kawabata evaluation system
Texture	Visual characteristic of the surface of the textile product	Optical; aesthetic	ISO 1302:2002(en) Geometrical Product Specifications (GPS) — Indication of surface texture in technical product documentation
Roughness	Characteristics of surface irregularities, expressed in numerical values, which determine the degree of their deviation at the base length from theoretically smooth surfaces of a given geometric shape	Mechanical; operating	ISO 4287:1997. Geometrical product specification (GPS). The structure of the surface. The profile method. Terms, definition and parameters of the structure; KES-F. Kawabata evaluation system - Fabrics

Shown in Table. 2, the list of surface properties is consistent with the nomenclature of international ISO standards [14]. The attribution of one or another surface effect to a particular class of fabric properties corresponds to the basic provisions of textile materials science [20] and confirms the assumption that surface properties are a generic term, and the effect of these properties is manifested as a qualitative characteristic within this class. The presented methods for determining the surface properties of textiles prove the independence of their manifestation. It should be noted that the principle of operation of some surface effect detection methods needs to be adapted to analyze textile materials for better evaluation of the quality of textile products.

In this list of surface effects hairiness is presented as an equivalent independent characteristic. But, as can be seen from the definition of the surface of the fabric, the hairiness is main property, which affects the nature of the manifestation of other surface effects, namely: increased porosity decreases shine, increases dichroism, reduces image clarity, evens out color tone [13], reduces pollution, increases the ability to electrify, adhesion [6]; determines the degree of shear, peeling, abrasion, friction, roughness, texture [4, 8, 10]; the intensity of hairiness influences thermal conductivity, carcasses and cognitive perception [9, 11]. Thus, hairiness can be represented as the main surface characteristic of tissues.

Conclusions. The analysis of scientific literature has shown that researchers working in the field of textile materials science, attribute to various surface effects of the surface properties of textiles. That is, in this issue there is a lack of consensus of the researchers' opinions.

Based on the study of the fibrous structure of the fabric, the terms «fabric surface» and «surface properties of the fabric» are substantiated and proposed.

A list of surface properties of fabrics has been compiled, which is in line with the nomenclature of international ISO standards. It is proved that surface properties are a general term, and their action is manifested as a qualitative characteristic within the main known classes of fabric properties.

It has been determined that hairiness is the main surface property that influences the character of the manifestation of other surface effects of textiles.

Література

1. Whitehouse, D. J. Surfaces and their Measurement / David J. Whitehouse, 2004. – (Elsevier).
2. Inoue M. Surface Friction Properties of Fabrics and Human Skin / Mari Inoue. – Rijeka, Croatia, 2011. – (Tech).
3. Engineering mechanics of composite materials / I. Daniel, O. Ishai, I. Daniel, I. Daniel. // New York: Oxford university press. – 1994. – №3. – С. 256–256.
4. Schick M. Surface Characteristics of Fibers and Textiles / M. Schick. – New York, 1977. – (Routledge). – (10.1201/978020373781).
5. Optimal visuotactile integration for velocity discrimination of self-hand movements / [M. Chancel, C. Blanchard, M. Blanchard та ін.]. // Journal of neurophysiology. – 2016. – №116. – С. 1522–1535.
6. Букина, Ю. А.; Сергеева, Е. А. Методы контроля качества текстильных материалов. Определение физико-механических характеристик и поверхностных свойств. / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №15(11).
7. Lindberg, Joel. Relationship Between Various Surface Properties of Wool Fibers: Part I: Methods for Estimating Wool Fiber Modification. / Joel Lindberg // Textile research journal – 1953. – №23(2). P. 67-76.
8. Semnani, D., et al. Surface roughness measurement of weft knitted fabrics using image processing / D. Semnani // Fibres & Textiles in Eastern Europe – 2011. – №3(86). P.55-59.
9. Kawabata, Suet; Niwa, Masako; Yamashita, Yoshihiro. A guide line for manufacturing “ideal fabrics” / S. Kawabata & other // International Journal of Clothing Science and Technology – 1999. – №11(2/3). P.134-144.
10. Mao, Ningtao; Wang, Yiyi; Qu. Jianguo.

References

1. Whitehouse, D. J. (2004). *Surfaces and their Measurement*. Elsevier. [in English].
2. Inoue, Mari. (2011). Surface Friction Properties of Fabrics and Human Skin. *New Tribological Ways* 10.5772/14712. [in English].
3. Daniel, I. M., Ishai, O., Daniel, I. M., & Daniel, I. (1994). *Engineering mechanics of composite materials* (Vol. 3, pp. 256-256). New York: Oxford university press. [in English].
4. Schick, M. (1977). Surface Characteristics of Fibers and Textiles. *New York: Routledge*, 10.1201/978020373781. [in English].
5. Chancel, M., Blanchard, C., Guerraz, M., Montagnini, A., & Kavounoudias, A. (2016). Optimal visuotactile integration for velocity discrimination of self-hand movements. *Journal of neurophysiology*, 116(3), 1522-1535. [in English].
6. Bukyna, Yu. A., & Serheeva, E. A. (2012). Metody kontrolya kachestva tekstylnykh materiyalov. Opredelenye fizyko-mekhanicheskyykh kharakterystyk y poverkhnostnykh svoystv. [Quality control methods for textile materials. Determination of physical and mechanical characteristics and surface properties]. *Vestnyk Kazanskoho tekhnolohycheskoho unyversyteta*, 15(1). [in Russian].
7. Joel Lindberg. Relationship Between Various Surface Properties of Wool Fibers: Part I: Methods for Estimating Wool Fiber Modification. *Textile Research Journal*, 1953. №23 (2). page(s): 67-76. [in English].
8. Semnani, D., Hasani, H., Behtaj, S., & Ghorbani, E. (2011). Surface roughness measurement of weft knitted fabrics using image processing. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, (3 (86)), 55-59. [in English].
9. Kawabata, S., Niwa, M., & Yamashita, Y. (1999). A guide line for manufacturing “ideal fabrics”. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 11(2/3), 134-144. [in English].
10. Mao, N., Wang, Y., & Qu, J. (2016, June). Smoothness and Roughness: Characteristics of Fabric-to-Fabric Self-Friction Properties. In *The*

Smoothness and Roughness: Characteristics of Fabric-to-Fabric Self-Friction Properties. / The Proceedings of 90th Textile Institute World Conference // The Textile Institute – 2016

11. Rakhin, K. V.; Onkar, Prasad S. Predicting haptic perception of textile texture and analysis between smooth-rough preferences through images // *literatures* – 2018. – №1(3).

12. Мусієнко, В.О. Колір як засіб впливу на людину та вирішення завдань композиції костюма / В.О.Мусієнко // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки – 2017.

13. Hunter, L.; Fan, J. Adding functionality to garments. / L.Hunter, J.Fan // *Textiles and fashion*. Woodhead Publishing – 2015. p.705-737.

14. ISO, EN. 4287 – Geometrical Product Specifications (GPS)–Surface Texture: Profile Method–Terms, Definitions and Surface Texture Parameters. / International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland – 1997.

15. Balci Kilic, Gonca; Okur, Ayşe. Effect of yarn characteristics on surface properties of knitted fabrics / Gonca Balci Kilic& Ayşe Okur // *Textile Research Journal* – 2019. – № 89(12) P.2476-2489.

16. Мамонова, Марина; Прудников, Владимир; Прудникова, Ирина. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы / Litres – 2018.

17. Давыдов, А. Ф. Текстильное материаловедение. – М.: – 1997. — 168 с.

18. Mooneghi, Sara Asghari; Saharkhiz, Siamak; Varkiani, S. Mohammad Hosseini. Surface roughness evaluation of textile fabrics: a literature review / Sara Asghari Mooneghi&other // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* – 2014. – № 9(2). 155892501400900201.

19. Коробова, Т. Н.; Евсеева, Н. В.; Гусев, Б. Н. Оценка качества компьютерного метода измерения радиуса ворсистости пряжи / Т.Н.Коробова и другие // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности* – 2007. – №3. С.17-21.

Proceedings of 90th Textile Institute World Conference. The Textile Institute. [in English].

11.Rakhin, K. V., & Onkar, P. S. (2018). Predicting haptic perception of textile texture and analysis between smooth-rough preferences through images. *literatures*, 1, 3. [in English].

12.Musiienko, V. O. (2017). Kolir yak zasib vplyvu na liudynu ta vyrishennia zavdan kompozytsii kostiuma. [Color as a means of influencing people and solving problems of costume composition]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnologii ta dyzainu. Serii Tekhnichni nauky*. [in Ukrainian].

13.Hunter, L., & Fan, J. (2015). Adding functionality to garments. In *Textiles and fashion* (pp. 705-737). Woodhead Publishing. [in English].

14.ISO, E. 4287 (1998) Geometrical product specifications (GPS)—Surface texture: Profile method—Terms, definitions and surface texture parameters (ISO 4287: 1997). *CEN/CENELEC, Brussels*. [in English].

15.Balci Kilic, G., & Okur, A. (2019). Effect of yarn characteristics on surface properties of knitted fabrics. *Textile Research Journal*, 89(12), 2476-2489. [in English].

16.Mamonova, M., Prudnykov, V., & Prudnykova, Y. (2018). *Fyzyka poverkhnosti. Teoretycheskye modely i eksperymentalnye metody*. [Surface physics. Theoretical models and experimental methods]. Litres. [in Russian].

17.Davydov, A. F. (1997). *Tekstylnoe materiyalovedeniye*. [Textile Materials Science]. [in Russian].

18.Mooneghi, S. A., Saharkhiz, S., & Varkiani, S. M. H. (2014). Surface roughness evaluation of textile fabrics: a literature review. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9(2), 155892501400900201. [in English].

19.Korobova, T. N., Evseeva, N. V., & Gusev, B. N. (2007). Otsenka kachestva kompyuternogo metoda izmereniya radiusa vorsistosti pryazhi [Evaluation of the quality of the computer method for measuring the radius of hairiness of yarn.]. *Izvestiya vyisshih uchebnyih zavedeniy. Tehnologiya tekstilnoy promyshlennosti*, (3), 17-21. [in Russian].

20. Кукин, Г. Н.; Соловьев, А. Н.; Кобляков, А. И. Текстильное материаловедение (волокна и нити). М.: – 1989.

20. Kukin, G. N., Solovev, A. N., & Koblyakov, A. I. (1989). Tekstilnoe materialovedenie (volokna i niti): uchebnik dlya vuzov. [Textile materials science (fibers and threads): a textbook for high schools]. M.: Legprombytizdat, 352. [in Russian].

SMYKALO KATERYNA

ZAKORA OKSANA

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

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

ZASHCHEPKINA NATALIYA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-6632>
National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv
Polytechnic Institute»

ВОРСИСТІСТЬ ЯК ПОВЕРХНЕВА ВЛАСТИВІСТЬ ТЕКСТИЛЮ СМІКАЛО К. О., ЗАКОРА О. В., ЗАЩЕПКИНА Н. М., ЯРИГА О. С.

Херсонський національний технічний університет

Мета. Визначити сутність поняття «поверхневі властивості текстилю» та обґрунтувати ступінь впливу явища ворсистості текстильних матеріалів на поверхневі властивості текстильних виробів.

Методика. У роботі використаний аналітичний метод. Дослідження містить системний аналіз наукових публікацій, термінології міжнародних стандартів та сучасних розробок у сфері визначення властивостей поверхні тканин.

Результати. На основі аналізу наукових досліджень з'ясовано, що різні автори до поверхневих властивостей текстильних матеріалів відносять різний набір поверхневих ефектів, а їх аналіз через показники ворсистості тканин робить дане питання актуальним. Визначення загального терміну «поверхня» показало, що в різних галузях наук воно по-різному інтерпретується в залежності від того, що виступає в якості предметної області дослідження. Текстильне матеріалознавство розглядає термін «опорна поверхня тканини», який потребує уточнення. Аналіз волокнистої будови тканини показав складну структурну організацію її поверхні, яка представлена рельєфом і різними зонами ворсу, утвореними із окремих волокон (ворсинок), що мають різний характер розташування на поверхні тканини. У результаті сформульовані наступні терміни: «поверхня тканини» і «поверхневі властивості тканини». Складений перелік поверхневих властивостей тканин, де ворсистість представлена як рівноцінна незалежна характеристика, що одночасно впливає на характер прояву інших поверхневих ефектів.

Наукова новизна. Вперше визначені та обґрунтовані терміни «поверхня тканини» та «поверхневі властивості тканини». Визначена номенклатура поверхневих властивостей тканин, на основі аналізу якої доведено, що ворсистість є основною характеристикою поверхні тканин.

Практична значимість. Запропоновані терміни для визначення поверхні тканин гармонізують термінологію текстильного матеріалознавства з іншими галузями наук. Дослідження впливу ворсистості на поверхневі властивості відкриває нові можливості для розширення асортименту тканин та є перспективним напрямком у сфері розробки експертних методів оцінювання якості текстилю.

Ключові слова: поверхня, поверхневі властивості, характеристика, ворсистість, показник, матеріалознавство.

ВОРСИСТОСТЬ КАК ПОВЕРХНОСТНОЕ СВОЙСТВО ТЕКСТИЛЯ СМЫКАЛО Е. А., ЗАКОРА О. В., ЗАЩЕПКИНА Н. Н., ЯРЫГА Е. С.

Херсонский национальный технический университет

Цель. Определить сущность понятия «поверхностные свойства текстиля» и обосновать степень влияния явления ворсистости текстильных материалов на поверхностные свойства текстильных изделий.

Методика. В работе использован аналитический метод. Исследование содержит системный анализ научных публикаций, терминологии международных стандартов и современных разработок в сфере определения свойств поверхности тканей.

Результаты. На основе анализа научных исследований установлено, что различные авторы к поверхностным свойствам текстильных материалов относят разный набор поверхностных эффектов, а их анализ через показатели ворсистости тканей делает данный вопрос актуальным. Определение общего термина «поверхность» показало, что в различных отраслях науки он по-разному интерпретируется в зависимости от того, что выступает в качестве предметной области исследования. Текстильное материаловедение рассматривает термин «опорная поверхность ткани», который нуждается в уточнении. Анализ волокнистого строения ткани показал сложную структурную организацию ее поверхности, которая представлена рельефом и различными зонами ворса, образованными из отдельных волокон (ворсинок), имеющих различный характер расположения на поверхности ткани. В результате сформулированы следующие термины: «поверхность ткани» и «поверхностные свойства ткани». Составлен перечень поверхностных свойств тканей, где ворсистость представлена как равноценная независимая характеристика, которая одновременно влияет на характер проявления других поверхностных эффектов.

Научная новизна. Впервые определены и обоснованы термины «поверхность ткани» и «поверхностные свойства ткани». Определена номенклатура поверхностных свойств тканей, на основе анализа которой доказано, что ворсистость является основной характеристикой поверхности тканей.

Практическая значимость. Предложенные термины для определения поверхности тканей гармонизируют терминологию текстильного материаловедения с другими отраслями наук. Исследование влияния ворсистости на поверхностные свойства открывает новые возможности для расширения ассортимента тканей и является перспективным направлением в области разработки экспертных методов оценки качества текстиля.

Ключевые слова: поверхность, поверхностные свойства, характеристика, ворсистость, показатель, материаловедение.

УДК 678.029

НОВАК Д. С., ПЛАВАН В. П., ГУЛЕНКО Ю. В., СТИХІЛАС В. О.
Київський національний університет технологій та дизайну

РОЗРОБКА АНТИСТАТИЧНИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІЕТИЛЕН/ПОЛІАНІЛІН ТА ПОЛІВІНІЛХЛОРИД/ПОЛІАНІЛІН

Мета. Встановлення впливу вмісту поліаніліну на механічні, реологічні та електричні властивості поліетиленових та полівінілхлоридних композицій для виробництва антистатичних і напівпровідникових матеріалів.

Методика. Зразки полімерних композитів отримували у дві стадії: 1) перемішування компонентів у змішувачі типу "диск в диску"; 2) пресування в плівки методом "гарячого пресування". Міцність при розриві, відносне видовження, показник текучості розплаву та питомий об'ємний електричний опір композицій досліджували за стандартними методиками.

Результати. Встановлено, що збільшення об'ємного вмісту поліаніліну в поліетиленовій і полівінілхлоридній матриці призводить до монотонного зменшення показника текучості розплаву, а також міцності при розриві та відносного видовження. При цьому спостерігається значне зменшення питомого об'ємного електричного опору в поліетиленових і полівінілхлоридних композитних плівках, які містять до 30% об. поліаніліну.

Наукова новизна. Встановлено зниження межі міцності при розриві і відносного видовження плівок із композицій, що містять до 30% об. поліаніліну. Це обумовлено зниженням в'язкості розплавів наповнених композицій про що свідчить зменшення показника текучості розплавів поліетиленових композицій від 3 до 2 г / 10 хв, а полівінілхлоридних – від 13 до 3 г / 10 хв. Питомий об'ємний електричний опір закономірно знижується з ростом об'ємної концентрації наповнювача і складає від 10^{14} до 10^2 Ом · м для поліетиленових композицій і від 10^{10} до 10^1 Ом · м для полівінілхлоридних композицій.

Практична значимість. Розроблені композиції на основі поліетилену і полівінілхлориду, наповнені поліаніліном, можуть бути використані для виробництва полімерних виробів з антистатичними і напівпровідниковими властивостями.

Ключові слова. полімерна композиція, поліетилен, полівінілхлорид, поліанілін, питомий об'ємний електричний опір.

Вступ. Традиційні струмопровідні полімерні матеріали є композиціями на основі різних полімерів (термо- або реактопласти) і струмопровідних наповнювачів (вуглецеві матеріали, металеві порошки) [1]. В основному вони застосовуються в антистатичних виробках, електромагнітних захисних покриттях, високоомних резисторах, електричних неметалевих нагрівачах і струмопровідних лаках. Однак існують полімерні матеріали, в яких струмопровідність мають вже самі макромолекули або певним чином побудовані надмолекулярні структури [2]. Нові досягнення в області струмопровідних полімерів пов'язані з методами підвищення струмопровідності шляхом використання сумішей полімерів. Провідність полімерних матеріалів, що містять струмопровідні наповнювачі, може досягати значень від ізоляторів до наближених до металів [3].

Поліанілін (ПАНІ) і його похідні (поліаміноарени) вважають одними з найперспективніших спряжених полімерів внаслідок їх високої стабільності, відносно низькій собівартості і різноманітності електричних і оптичних властивостей. Тому саме ці струмопровідні полімери становлять найбільший інтерес для отримання функціональних полімер-полімерних композитів [4, 5].

Постановка завдання. Мета роботи – отримання струмопровідних поліетиленових (ПЕ) і полівінілхлоридних (ПВХ) композицій наповнених ПАНІ і дослідження впливу вмісту наповнювача на їх механічні, реологічні та електричні властивості для виробництва антистатичних і напівпровідникових матеріалів. Для досягнення поставленої в даній роботі мети необхідно було визначити залежності міцності при розриві, відносного видовження, показника текучості розплаву та питомого об'ємного електричного опору композицій на основі ПЕ та ПВХ від вмісту ПАНІ.

Результати досліджень. Об'єктами дослідження є композиційні плівки на основі ПЕ марки 15803-020 і ПВХ марки С-63, наповнені від 5 до 30% об. ПАНІ. Рецептний склад композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Рецептурний склад ПВХ композицій

Компоненти	Вміст компонентів, % об.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПВХ	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
Диоктилфталат	60	55	50	45	40	35	-	-	-	-	-	-
Стеарат кальцію	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-
Основний карбонат свинцю	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-	-	-
ПАНІ	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
ПЕ	-	-	-	-	-	-	95	90	85	80	75	70

Композицію змішували з допомогою лабораторного змішувача, типу "диск в диску", який зображений на рис. 1. Компоненти змішували в камері протягом 5 хвилин (швидкість обертання диска від 200 до 500 оборотів в хвилину) при температурі $(22 \pm 1)^\circ \text{C}$ для ПВХ і при температурі $(160 \pm 0,5)^\circ \text{C}$ для ПЕ композицій. Після змішування композиції пресували в плівки методом "гарячого пресування" при тиску 22 МПа [6].

Дослідження межі міцності при розриві і відносного видовження проведені за стандартними методиками на розривної машині марки РТ-250. Методом капілярної віскозиметрії вивчено вплив ПАНІ на реологічні властивості композицій.

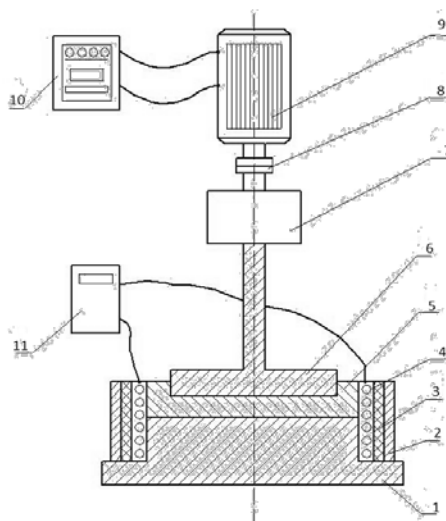


Рис. 1. Установка типу "диск в диску" для виготовлення гомогенізований суміші: 1 - п'ятка; 2 - корпус; 3 - теплоізоляція; 4 - омичний обігрівач; 5 - камера змішування; 6 - диск для змішування; 7 - редуктор приводу диска; 8 - муфта; 9 - електродвигун; 10 - пристрій для регулювання частоти обертання двигуна; 11 - пристрій для управління температурою нагрівача

Для визначення питомого об'ємного електричного опору композицій розроблена установка, яка наведена на рис. 2. Ця установка складається з RLC-метра E7-22 (1), що має функцію передачі показників вимірюваного параметра на комп'ютер, і електродного пристрою (2). Пристрій (2) складається з рамки і електродів, між якими розміщують зразок композиції, яку досліджують.



Рис. 2. Зовнішній вигляд установки для визначення питомої об'ємного електричного опору композицій: 1 - RLC-метр E7-22; 2 - електродний пристрій

Вплив дисперсного наповнювача на міцність наповнених композицій залежить від характеру упаковки частинок, їх розмірів та взаємодії на межі розділу фаз. При розтягуванні матриця деформується з руйнуванням адгезійних зв'язків з наповнювачем, зменшується міцність при розриві і відносне видовження високонаповнених дисперсними частинками полімерних композицій [7].

Залежності межі міцності при розриві і відносного видовження для ПВХ і ПЕ композицій від вмісту ПАНІ наведені на рис. 3 і 4.

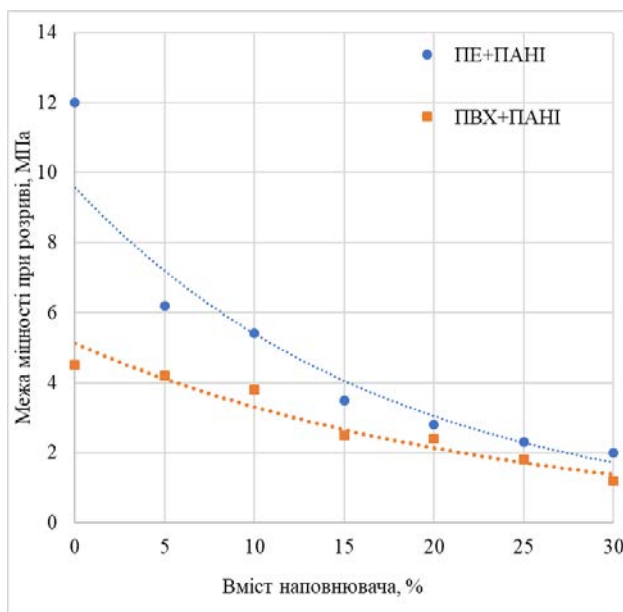


Рис. 3. Залежність межі міцності при розриві від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

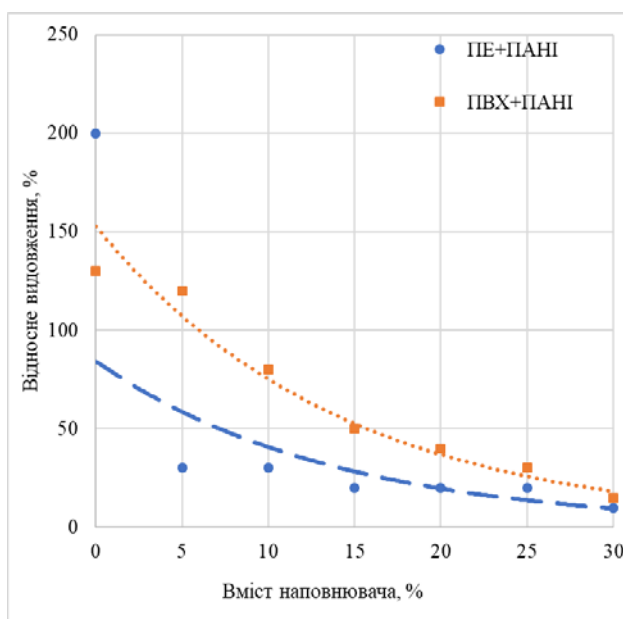


Рис. 4. Залежність відносного видовження від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З наведених залежностей межі міцності при розриві і відносного видовження від вмісту наповнювача випливає, що механічні властивості наповнених ПЕ і ПВХ композицій монотонно зменшуються з підвищенням вмісту ПАНІ, що характерно для наповнених систем.

Встановлено, що вміст наповнювача в досліджуваних композиціях не повинен перевищувати 30% об. При більшому вмісті наповнювача різко погіршуються механічні показники полімерної композиції – утворюється крихкий матеріал, непридатний для експлуатації.

Реологічні характеристики наповнених полімерів залежать від природи наповнювача, його концентрації та характеру взаємодії з полімером. Вивчення цих залежностей дозволяє вибрати наповнювач, встановити його раціональну концентрацію, а також визначити

енергетичне навантаження на обладнання та умови переробки, при яких можуть бути отримані якісні вироби [8]. Вплив наповнювача на в'язкість композиції можна оцінити по залежності показника текучості розплаву (ПТР) від вмісту наповнювача (рис. 5).

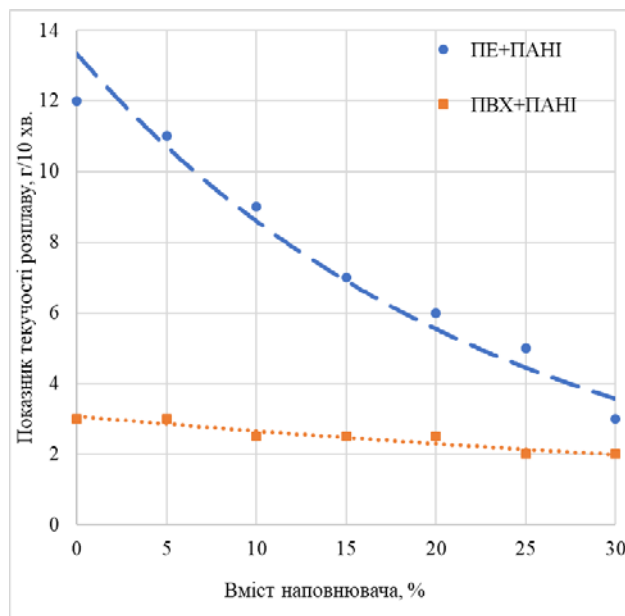


Рис. 5. Залежність показника текучості розплаву від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З цього рисунку випливає, що ПТР з підвищенням вмісту ПАНІ до 30% об. для ПВХ композицій зменшується незначно (від 3 до 2 г / 10 хв.), а для ПЕ композицій спостерігається більш значне зменшення – від 13 до 3 г / 10 хв. Зменшення ПТР свідчить про зростання в'язкості композиції. Зміна реологічних характеристик наповнених систем пояснюється гідродинамічними ефектами і механічними зусиллями матриці. Гідродинамічні ефекти пов'язані з тим, що умови обтікання однієї частинки впливають на характер перебігу дисперсійного середовища поблизу інших частинок, які утворюються макромолекулами і їх асоціатами. Зміна властивостей полімерних композицій відбувається в результаті адсорбційної взаємодії частинок наповнювача з полімером і обмеження молекулярної рухливості ланцюгів в адсорбційному шарі.

Для дослідження струмопровідних властивостей ПЕ і ПВХ композицій, наповнених ПАНІ, визначена залежність питомого об'ємного електричного опору даних композицій від вмісту наповнювача (рис. 6).

З рис. 6 випливає, що для ПЕ і ПВХ композицій з ПАНІ зі збільшенням вмісту наповнювача в інтервалі від 0 до 30% об. їх питомий об'ємний електричний опір монотонно зменшується і підпорядковується експоненційній залежності. Це можна пояснити тим, що струмопровідність полімерних композицій пов'язана з перенесенням зарядів, як в областях струмопровідного компонента, так і через ізолюючі прошарки полімерного діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що призводить до зменшення питомої електричного опору [9].

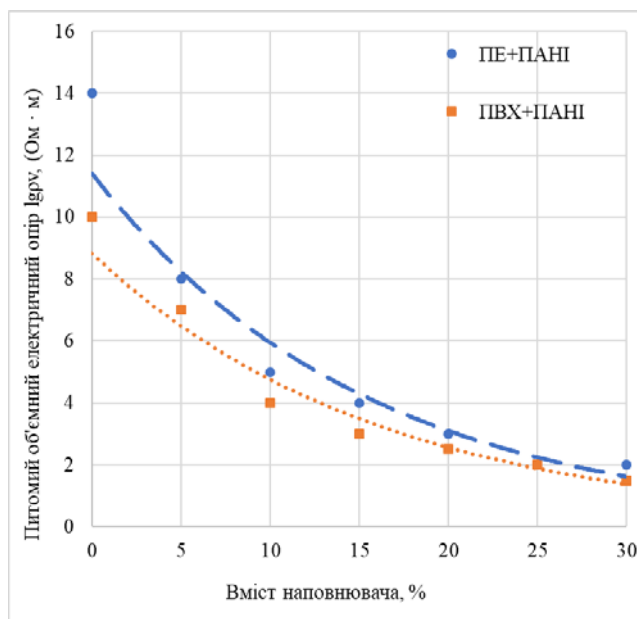


Рис. 6. Залежність питомого об'ємного електричного опору від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З огляду на отримані значення питомого об'ємного електричного опору зазначених полімерних композицій з наповнювачем з ПАНІ, які знаходяться в діапазоні $10^1 - 10^8$ Ом · м, впливає, що вони можуть бути використані в якості антистатичних і напівпровідникових матеріалів [10].

Висновки. Розроблено склад струмопровідних ПЕ і ПВХ композицій з ПАНІ, які переробляли екструзійним методом, і досліджені технологічні параметри цих композицій.

Встановлено, що збільшення вмісту ПАНІ до 30% об. призводить до монотонного зниження межі міцності при розриві і відносного видовження досліджуваних композицій. Показник текучості розплаву в залежності від вмісту ПАНІ в діапазоні від 0 – 30% об. змінюється від 13 до 3 г / 10 хв для ПЕ композицій і від 3 до 2 г / 10 хв для ПВХ композицій.

Визначено, що для полімерних композицій з ПАНІ питомий об'ємний електричний опір зменшується від 10^{14} до 10^2 Ом · м для ПЕ композицій і від 10^{10} до 10^1 Ом · м для ПВХ композицій. Встановлено, що отримані композиції можуть використовуватися в якості антистатичних і напівпровідникових матеріалів.

Література

1. Rupprecht L. Conductive Polymers and Plastics In Industrial Applications // Plastics Design Library a division of William Andrew Inc. – 1999. – P. 274.
2. Motheo A. Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers // InTech. – 2012. – P. 220.
3. Wan M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure // Springer: New York, NY, USA. – 2008. – P. 307.
4. Vilkman M. Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers // VTT publications 744. – 2010. – P. 62.

References

1. Rupprecht L. Conductive Polymers and Plastics In Industrial Applications // Plastics Design Library a division of William Andrew Inc. – 1999. – P. 274.
2. Motheo A. Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers // InTech. – 2012. – P. 220.
3. Wan M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure // Springer: New York, NY, USA. – 2008. – P. 307.
4. Vilkman M. Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers // VTT publications 744. – 2010. – P. 62.

5. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Mykolaychuk O. G., Lutsyk N. Yu., Konopelnyk R. I., Martynyuk G. V. Structure of near order in conducting polyarene films // ICEPOM – 5 Conference Abstracts, Kyiv, 24 – 29 May 2004. – Kyiv: Naukovyi Svit. – 2004. – P. 115–116.
6. Novak D., Budash Y., Bereznenko N.: Graphic modeling of conductive filler spatial distribution in polymer matrix // *Vlakna a textil (Fibres and Textiles)* 23(2). – 2016. – P. 37–42.
7. Tauban M. Impact of Filler Morphology and Distribution on the Mechanical Properties of Filled Elastomers : theory and simulations // *Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]*. Université de Lyon. – 2016. – P. 210.
8. Münstedt H. Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymer Blends // Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. – 2016. – P. 474
9. Budash Y., Novak D., Plavan V. Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers // *Materiale Plastice*. – 53. – no. 4. – 2016. – P. 693.
10. Askeland D. R., Fulay, P. P., Wright, W. J.: *The Science and Engineering of Materials* // SI Edition, Cengage Learning. – 2011. – P. 896.

5. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Mykolaychuk O. G., Lutsyk N. Yu., Konopelnyk R. I., Martynyuk G. V. Structure of near order in conducting polyarene films // ICEPOM – 5 Conference Abstracts, Kyiv, 24 – 29 May 2004. – Kyiv: Naukovyi Svit. – 2004. – P. 115–116.
6. Novak D., Budash Y., Bereznenko N.: Graphic modeling of conductive filler spatial distribution in polymer matrix // *Vlakna a textil (Fibres and Textiles)* 23(2). – 2016. – P. 37–42.
7. Tauban M. Impact of Filler Morphology and Distribution on the Mechanical Properties of Filled Elastomers : theory and simulations // *Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]*. Université de Lyon. – 2016. – P. 210.
8. Münstedt H. Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymer Blends // Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. – 2016. – P. 474
9. Budash Y., Novak D., Plavan V. Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers // *Materiale Plastice*. – 53. – no. 4. – 2016. – P. 693.
10. Askeland D. R., Fulay, P. P., Wright, W. J.: *The Science and Engineering of Materials* // SI Edition, Cengage Learning. – 2011. – P. 896.

NOVAK DMITRIY

Researcher ID: S-6598-2016
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1796-8857>
Scopus ID: 57191836492
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the
Kiev National University of Technologies and Design

PLAVAN VIKTORIIA

Researcher ID: I-5852-2015
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-8962>
Head of Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kiev National University of Technologies and
Design

**STIHILYAS V.
GULENOK YU.**

Kiev National University of Technologies and Design

РАЗРАБОТКА АНТИСТАТИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕН / ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА / ПОЛИАНИЛИНА НОВАК Д. С., ПЛАВАН В. П., ГУЛЕНКО Ю. В., СТИХИЛАС В. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Установление влияния содержания полианилина на механические, реологические и электрические свойства полиэтиленовых и поливинилхлоридных композиций для производства антистатических и полупроводниковых материалов.

Методика. Образцы полимерных композитов получали в две стадии: 1) перемешивание компонентов в смесителе типа "диск в диске"; 2) прессования в пленки методом "горячего прессования". Прочность при разрыве, относительное удлинение, показатель текучести расплава и удельное объемное электрическое сопротивление композиций исследовали по стандартным методикам.

Результаты. Установлено, что увеличение объемного содержания полианилина в полиэтиленовой и поливинилхлоридной матрице приводит к монотонному уменьшению показателя текучести расплава, а также прочности при разрыве и относительного удлинения. При этом наблюдается значительное уменьшение удельного объемного электрического сопротивления в ПЭ и ПВХ композиционных пленках, которые содержат до 30% об. полианилина.

Научная новизна. Установлено снижение предела прочности при разрыве и относительного удлинения пленок из композиций, содержащих до 30% об. полианилина. Это обусловлено снижением вязкости расплавов наполненных композиций о чем свидетельствует уменьшение показателя текучести расплавов полиэтиленовых композиций от 3 до 2 г / 10 мин, а поливинилхлоридных – от 13 до 3 г / 10 мин. Удельное объемное электрическое сопротивление закономерно снижается с ростом объемной концентрации наполнителя и составляет от 10^{14} до 10^2 Ом · м для полиэтиленовых композиций и от 10^{10} до 10^1 Ом · м для поливинилхлоридных композиций.

Практическая значимость. Разработанные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида, наполненные полианилином, могут быть использованы для производства полимерных изделий с антистатическими и полупроводниковыми свойствами.

Ключевые слова. полимерная композиция, полиэтилен, поливинилхлорид, полианилин, удельное объемное электрическое сопротивление.

DEVELOPMENT OF ANTISTATIC AND SEMICONDUCTIVE POLYETHYLENE/POLYANILINE AND POLYVINYL CHLORIDE/POLYANILINE COMPOSITIONS

NOVAK D., PLAVAN V., GULENOK Yu., STIHILYAS V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The effect of the polyaniline content on the mechanical, rheological and electrical properties of polyethylene and polyvinylchloride compositions for the production of antistatic and semiconductive materials was established.

Methodology. Samples of polymer composites were obtained in two stages: 1) mixing of components in a mixer type "disk in disk"; 2) pressing into films by the method of "hot pressing." Tensile strength, relative elongation, melt flow index and specific volume electrical resistance of the compositions were investigated by standard methods.

Results. It was found that an increase in the volume content of polyaniline in the polyethylene and polyvinylchloride matrix leads to a monotonic decrease in the melt flow index, as well as tensile strength and relative elongation. At the same time, there is a significant decrease in the specific volume electrical resistance in polyethylene and polyvinylchloride composite films, which contain up to 30% vol. of polyaniline.

Scientific novelty. The reduction of the tensile strength and the relative elongation of films from compositions containing up to 30% vol. of polyaniline. This is due to the decrease in the viscosity of the melt-filled compositions, as evidenced by the decrease in the flow index of the melt polyethylene compositions from 3 to 2 g / 10 min, and polyvinylchloride – from 13 to 3 g / 10 min. Specific volume electrical resistance naturally decreases with increasing volume concentration of the filler in ranges from 10^{14} to 10^2 Ohm · m for polyethylene compositions and from 10^{10} to 10^1 Ohm · m for polyvinylchloride compositions.

Practical value. The developed polyethylene and polyvinylchloride compositions filled with polyaniline can be used for the production of polymer products with antistatic and semiconductive properties.

Keywords. polymer composition, polyethylene, polyvinyl chloride, polyaniline, specific volume electrical resistivity.

УДК 678.7+
661.174

ТАРАН Н. А.¹, КАЛАФАТ К. В.², ВАХІТОВА Л. М.¹, ПЛАВАН В. П.²

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН
України

²Київський національний університет технологій та дизайну

ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОЛІМЕРНОГО ІНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРИТТЯ

Мета. Вивчення впливу інтумесцентних комплексних сполук на основі амінопохідних 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекану на вогнестійкі властивості та водостійкість співполімеру етилену з вінілацетатом у складі вогнезахисних полімерних композицій.

Методика. Структуру інтумесцентних сполук підтверджено методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії, термогравіметричний аналіз використали для дослідження вогнезахисних властивостей інтумесцентних систем.

Результати. Розроблено методики синтезу інтумесцентних сполук на основі 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекану та карбаміду, меламіну, диціандіаміду і їх сумішей. Доведено, що синтезовані сполуки підвищують вогнестійкі властивості співполімеру етилену з вінілацетатом, проявляють інтумесцентну дію та приймають участь у побудові коксового теплоізоляційного шару. Показано, що водостійкість вогнезахисних систем за участю інтумесцентних комплексних сполук значно вища, ніж систем складу поліфосфат амонію/меламін/пентаеритрит. Коефіцієнт спучення інтумесцентних систем, які містять інтумесцентні сполуки, після гідротермальних впливів зменшується на 10 – 20 %, в той час, як коефіцієнт спучення традиційної інтумесцентної системи в тих же умовах зменшується на 40 %.

Наукова новизна. За результатами прискорених гідротермальних випробувань визначена стійкість полімерних інтумесцентних покриттів за участю інтумесцентних комплексних сполук до дії вологи в умовах перепаду температур.

Практична значимість. Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених інтумесцентних сполук для створення нових вогнезахисних покриттів для деревини з підвищеним терміном експлуатації.

Ключові слова: вогнезахисне полімерне покриття, вогнестійкі властивості, інтумесцентна сполука, гідротермальні випробування, коефіцієнт спучення.

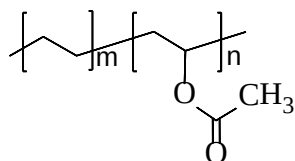
Вступ. Вогнезахист будівельних конструкцій є невід'ємною частиною сучасного будівництва та передбачається нормативними актами та стандартами. Найбільш затребуваним вогнезахисним матеріалом є тонкошарові інтумесцентні (такі, що спучуються) покриття [1, 2]. Традиційна інтумесцентна система зазвичай складається з таких основних компонентів: донор кислоти (фосфати, поліфосфати амонію (APP)); карбонізуючий агент (поліспирти, як правило, пентаеритрит (PER)); газоутворювач (похідні меламіну (MA), диціандіаміду, карбаміду), полімер [3, 4]. Полімерна складова інтумесцентної системи має одне із ключових значень у процесі формування коксового шару [6, 7], який захищає конструкцію протягом певного часу від втрати несучої здатності чи інших критичних станів, що провокують розвиток пожежі. Як плівкоутворювачі в вогнезахисних інтумесцентних покриттях використовуються акрилові співполімери, вінілацетатні та акрилові дисперсії, епоксидні смоли, тощо [4]. У водно-дисперсійних інтумесцентних складах найчастіше застосовуються співполімери етилену з вінілацетатом (EVA).

Окрім вимог щодо термостабільності та вогнестійких властивостей полімеру інтумесцентного покриття однією із функцій полімерного зв'язуючого є забезпечення стійкості покриття до вологи та атмосферних впливів, що підвищує термін експлуатації та розширює умови застосування вогнезахисного матеріалу [1, 4]. Одним із рішень проблеми зниження водорозчинності полімерної ІС може бути використання азот- та фосфоровмісних інтумесцентних комплексних сполук (ІКС) [8, 9], які містять у своєму складі функції донора кислоти, карбонізуючого агенту та газотворювача [10–12].

Літературні дані щодо застосування ІКС в вогнезахисних полімерних композиціях є поодинокими та не систематичними. Тому дослідження інтумесцентних сполук, які містять функції донора кислоти (фосфат), карбонізуючого агенту (поліол) та газотворювача (амін) у складі типового полімерного вогнезахисного покриття, мають значний науковий та практичний інтерес.

Постановка завдання. Метою роботи є вивчення впливу інтумесцентних комплексних сполук на основі амінопохідних 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекану на вогнестійкі властивості та водостійкість співполімеру етилену з вінілацетатом у складі вогнезахисних полімерних композицій.

Матеріали і методи дослідження. В дослідженні використовували 50 %-ну дисперсію співполімеру етиленвінілацетату із вмістом вінілацетату до 17 % – Mowilith LDM 1780 (Clariant, Німеччина) формули:



Для синтезу інтумесцентних комплексних сполук застосовували поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований марки RN-P40, меламін RN-M40 (Roshal Group, РФ), карбамід (ПАТ «Азот», Україна), диціандіамід (AlzChem Group AG, Німеччина), п'ятиокис фосфору (Chem Fine International Co., Ltd., Китай).

Синтез інтумесцентних комплексних сполук, які далі за текстом позначені (1) – (4), проводили за наступною методикою: 3-карбамідо-9-(2',4',6'-триаміно-1'3'5'-триазиніл)-2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекан (4). У трьохгорлу колбу, забезпечену зворотним холодильником і мішалкою, ємністю 1 л вносили 166 г (1,22 моль) пентаеритриту і 200 мл води. При інтенсивному перемішуванні повільно додавали 300 г (1,06 моль) п'ятиокису фосфору. Суміш перемішували протягом 0,5 год при кімнатній температурі та при нагріванні на водяній бані протягом 2 год. Потім суміш охолоджували до кімнатної температури і додавали 65 г (1,08 моль) подрібненого карбаміду та 130 г (1,03 моль) меламіну. При інтенсивному перемішуванні суміш витримували 2 год при 60 °С, фільтрували, промивали охолодженою водою. Осад витримували при температурі 100 °С протягом 5 год. Отримали 463 г (83% від теор.). Знайдено, %: С 27,01; Н 3,51; Р 11,74. Брутто-формула $C_{13}H_{20}N_{16}P_2O_6$. Обчислено, %: С 27,96; Н 3,58; Р 11,11. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3402 (ОН), 3160 (NH_2), 2926-2854 (CH_2), 2361, 1403 (O-P=O), 1718 (C=O), 1632 (=C=), 1558, 1435 (C-N), 1242 (C-O-P=O), 1090 (P=O), 1040 (P-O-C), 892 (N-H).

Аналогічно отримували: інші інтумесцентні сполуки: 3,9-дикарбамідо-2,4,8,10-

тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекан (1). Вихід - 289 г (84% від теор.). Знайдено, %: С 23,72, Н 3,85, Р 16,73. Брутто-формула $C_{11}H_{18}N_{12}P_2O_6$. Обчислено, %: С 24,41; Н 4,07; Р 18,02. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3400 (ОН), 3160 (NH_2), 2934-2860 (CH_2), 2365, 1408 (O-P=O), 1715 (C=O), 1635 (=C=), 1239 (C-O-P=O), 1087 (P=O), 1042 (P-O-C), 897 (N-H).

3,9-ди(2'-дициандіамідо)2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекан (2). Вихід - 360 г (92% від теор.). Знайдено, %: С 27,02; Н 4,15; Р 14,73. Брутто-формула $C_9H_{14}N_8P_2O_6$. Обчислено, %: С 27,55; Н 3,57; Р 15,82. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3405 (ОН), 3167 (NH_2), 2952-2860 (CH_2), 2365, 1408 (O-P=O), 2100 (C=N=N), 1635 (=C=), 1569, 1436 (C-N), 1224 (C-O-P=O), 1069 (P=O), 1041 (P-O-C), 892 (N-H).

3,9-ди(2',4',6'-триаміно-1'3'5'-триазиніл)-2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5]ундекан (4). Вихід - 402 г (87% від теор.). Знайдено, %: С 27,02, Н 4,15, Р 13,73. Брутто-формула $C_{11}H_{18}N_{12}P_2O_6$. Обчислено, %: С 27,73; Н 3,78; Р 13,03. ІЧ-спектр (KBr, cm^{-1}): 3400 (ОН), 3159 (NH_2), 2926-2854 (CH_2), 2361, 1400 (O-P=O), 1632 (=C=), 1558, 1464 (C-N), 1238 (C-O-P=O), 1047 (P-O-C), 890 (N-H).

Приготування інтумесцентних композицій. В бісерний млин вносили 60 г ІКС та 25 г води. Суміш перемішували протягом 0,5 год. До подрібненої ІКС додавали 20 г співполімеру EVA та перемішували протягом 1 год. Отримували суміші (ІКС+ EVA).

Для гідротермальних випробувань 50 г ІКС, 10 г оксиду титану, 25 г води перемішували у бісерному млині протягом 0,5 год. До суміші додавали 20 г співполімеру EVA та перемішували протягом 1 год. Виготовляли зразки ПК-1 – ПК-5 у вигляді плівок розміром 30 x 30 мм та товщиною $(2,0 \pm 0,2)$ мм для двох серій експерименту. Для цього інтумесцентну полімерну композицію наносили на поліетиленову основу, сушили протягом 21 доби. Плівки розміщались у кліматичній камері з відносною вологістю (95 ± 5) %. Температура змінювалась через кожні 30 днів: (5 ± 3) °С та (40 ± 3) °С. Через визначені проміжки часу плівки виймали з кліматичної камери та визначали коефіцієнт спучення.

Визначення коефіцієнта спучення детально описано у роботі [13]. Кисневий індекс визначали на приладі для вимірювання кисневого індексу МТ 252.

Результати дослідження. За методиками, що описані в експериментальній частині, синтезовано ряд інтумесцентних сполук, структурні формули яких наведено на рис. 1.

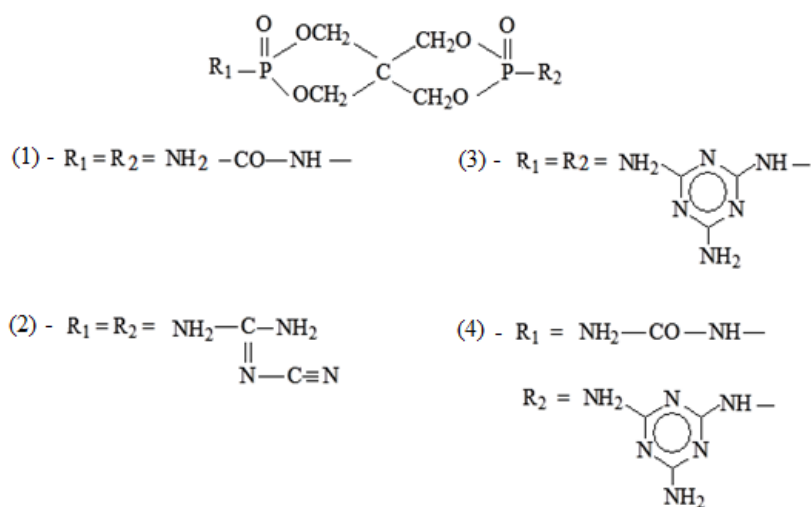


Рис. 1. Структура інтумесцентних сполук (1) – (4)

Ідентичність отриманих сполук доведено методами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії (дані наведено в методиках синтезу відповідних сполук).

Вогнезахисну ефективність отриманих сполук (1) - (4) і композицій складу EVA + сполука ((1) - (4)) при співвідношенні компонентів 1 : 3 (за мас.) оцінювали шляхом визначення об'ємного коефіцієнта спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) та втрати маси зразків Δm (%) в інтервалі температур 100-700 °C. На рис. 2 представлена залежність об'ємного коефіцієнта спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) від температури для описаних вище інтумесцентних сполук (1) - (4).

Як походить з даних рис. 2, найбільшим коефіцієнтом спучення характеризується сполука (4), що містить у своєму складі карбамід та меламін. При цьому вид залежності K від T , представленої на рис. 2.а, (4), демонструє раннє спучення при 200 °C з подальшим стрімким розкладанням коксового шару без стабілізаційної ділянки в інтервалі високих температур. Відсутність стабілізаційної ділянки характерна й для сполуки (1), де як газоутворювач виступає карбамід.

Слід відмітити, що у суміші з EVA високі значення K для сполуки (4) зберігаються в більш широкому температурному інтервалі 300-500 °C (рис. 2.б), а розкладання коксового залишку відбувається досить повільно. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що сполука (4) проявляє найбільший вогнезахисний ефект по відношенню до EVA в порівнянні з іншими дослідженими сполуками, а максимальна величина коефіцієнта спучення як для індивідуальних сполук, так і для суміші з співполімером зменшується у ряду: (4) > (3) > (1) > (2).

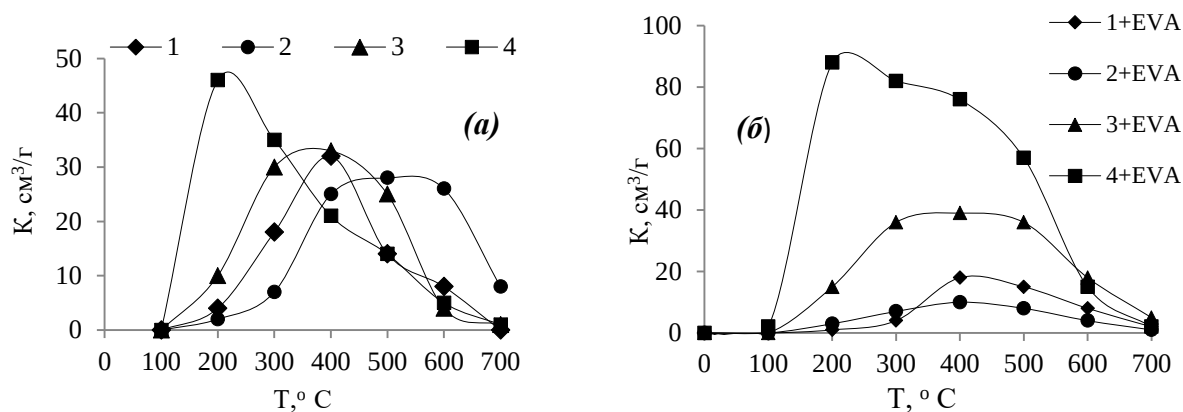


Рис.2. Залежність об'ємного коефіцієнта спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) інтумесцентних сполук (1) - (4) (а) та їх сумішей з полімером EVA (б) від температури T (°C)

Цей висновок не протирічить значенням кисневого індексу (ОІ, табл. 1), який був визначений для сумішей EVA+ІКС (5 : 3 за мас.). Збільшення ОІ за участю інтумесцентних фосфатних сполук обумовлене створенням об'ємного негорючого коксу із зовнішнім екраном фосфатної кислоти, який розділяє піролізну зону від полум'яного тепла і зменшує вивільнення горючих піролізних газів [14].

Таблиця 1.

Порівняння вогнезахисної дії ІКС у системах зі співполімером EVA

Показник	EVA	EVA+1	EVA+2	EVA+3	EVA+4	EVA+APP/MA/PER
ОІ, об.%	18	29	33	39	38	41
100 – Δm , %	5	14	22	18	29	37
$K_{\text{макс}}$, см ³ /г	–	18	10	39	88	35

Порівняння даних з термічної деструкції співполімеру EVA та сумішей EVA + ІКС (рис. 2.б) та рис. 3.б), а також дані табл. 1, однозначно свідчать про суттєву вогнезахисну дію досліджених сполук (1) – (4) по відношенню до EVA: ІКС на 9-24 % збільшують коксовий залишок при температурі 700 °С (табл. 1).

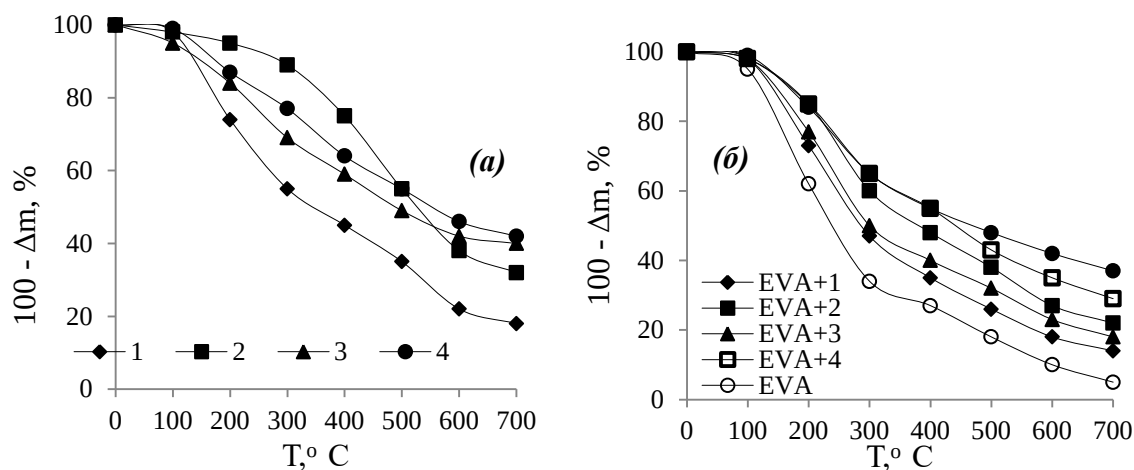


Рис. 3. Результати термогравіметричних досліджень інтумесцентних систем

Для визначення впливу вологи на інтумесцентні покриття, що містять сполуки (1) – (4), були проведені гідротермальні випробування композицій ПК-1 – ПК-5. За даними табл. 2 очевидно, що заміна традиційної інтумесцентної системи APP/MA/PER на інтумесцентну сполуку (1) – (4) підвищує ступінь збереження хімічного складу інтумесцентного покриття про що свідчить рівень зниження значення коефіцієнта спучування K .

Таблиця 2.

Зміна коефіцієнта спучування (K , см³/г) інтумесцентних покриттів після витримки при відносній вологості (95 ± 5) %

Доби	ІС-1	ІС-2	ІС-3	ІС-4	ІС-5
0	22	14	35	74	35
120	18	13	30	67	21
Зниження K , %	18	7	14	9	40

Отримані результати демонструють, перш за все, можливість використання інтумесцентних комплексних сполук у парі з полімером EVA для створення нових вогнезахисних тонкошарових покриттів для деревини, особливо для умов експлуатації, де

можливі перепади температурного режиму та вологості.

Висновки. Встановлено, що синтезовані інтумесцентні сполуки – амінопохідні 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспіро[5,5] ундекану підвищують термостабільність та вогнезахисні властивості співполімеру етилену з вінілацетатом та можуть бути застосовані як антипірени для термопластів поліетиленового типу. Застосування суміші EVA + ІКС є перспективним напрямком при створенні нових інтумесцентних покриттів з підвищеним терміном експлуатації.

Література

1. Wang J. The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coating applied to steel structures. *Coating. Tech. Res.* 2016. V. 13 (1). P. 143-157.
2. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: a review. *J. Fire Sci.* 2016. V. 34. P. 120-163.
3. Ravindra G.P., Khanna A.S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat Technol Res.* 2016. V. 8. P.1-20.
4. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. *Пожаровзрывобезопасность.* 2010. т.19, №8. С.11-58.
5. Hull T. R., Kandola B. K. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. Royal Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House. 2009. 454 p.
6. Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D. Intumescent flame retardants for polymers. II. The polypropylene-ammonium polyphosphate-polyurea system. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983. № 21. P. 3361-3363.
7. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of the mechanism of action. *Thermochimica Acta.* 2006. V. 449. P.16-26.
8. Phosphorus-Containing Flame Retardants from Biobased Chemicals and Their Application in Polyesters and Epoxy Resins / J. Sag et al. *Molecules.* 2019. V. 24. P. 3746-3777.
9. Wang Q.F., Shi W.F. Synthesis and thermal decomposition of a novel hyperbranched polyphosphate ester used for flame retardant systems. *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 1. P. 1289-1290.
10. Bourbigot S., Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mat. Chem.* 2007. № 17. P.2283- 2300.

References

1. Wang J. (2016). The protective effects and aging process of the topcoat of intumescent fire-retardant coating applied to steel structures. *Coating. Tech. Res.* 13(1). 143-157.
2. Mariappan T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: a review. *J. Fire Sci.* 34. 120-163.
3. Ravindra G.P., Khanna A.S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *J. Coat Technol Res.* 8. 1-20.
4. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. (2010). Fiziko-khimiya vspenivayushchikhsya ognезashchitnykh pokrytiy na osnove polifosfata ammoniya [*Physics and chemistry of expandable fire retardant coatings based on ammonium polyphosphate*]. *Pozharovzryvobezopasnost' - Fire and explosion safety.* 19. 8. 11-58. [in Russian].
5. Hull T. R., Kandola B. K. (2009). Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms. Royal Society of Chemistry. Cambridge: Thomas Graham House. 454.
6. Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D. (1983). Intumescent flame retardants for polymers. II. The polypropylene-ammonium polyphosphate-polyurea system. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21. 3361-3363.
7. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. (2006). Intumescent fire protective coating: toward a better understanding of the mechanism of action. *Thermochimica Acta.* 449. 16-26.
8. Ma Z.L., Zhao W.G., Liu Y.F., Shi J.R. (1997). Synthesis and properties of intumescent, phosphorus-containing, flame-retardant polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* 63. 12. 1511-1515.
9. Wang Q.F., Shi W.F. (2006). Synthesis and thermal decomposition of a novel hyper branched polyphosphate ester used for flame retardant systems. *Polym. Degrad. Stab.* 1. 1289-1290.
10. Bourbigot S., Duquesne S. (2007). Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mat. Chem.* 17. 2283- 2300.
11. Ye X., Wang Y., Zhao Zh., Yan H. (2017). A novel hyper branched poly(phosphorodiamidate) with high

11. A novel hyperbranched poly(phosphorodiamidate) with high expansion degree and carbonization efficiency used for improving flame retardancy of APP/PP composites / X. Ye et al. *Polym. Degrad. Stab.* 2017. № 142. P. 29-41.
12. Steinbach T., Wurm F.R. Poly(phosphoester)s: a new platform for degradable polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Ed. 54 (21). P. 6098-6108.
13. Влияние структуры амина на огнезащитную эффективность системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин / Л.Н. Вахитова и др. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* 2014. № 1(22). С. 142-149.
14. Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Fill Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene / B. Dittrich et al. *Polymers.* 2014. № 6. P. 2875-2895.

expansion degree and carbonization efficiency used for improving flame retardancy of APP/PP composites. *Polym. Degrad. Stab.* 142. 29-41.
12. Steinbach T., Wurm F.R. (2015). Poly(phosphoester)s: a new platform for degradable polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (21). 6098-6108.
13. Vakhytova L.N., Taran N.A., Lapushkyn M.P., Rybak V.V., V.L. Dryzhd, Ya.F. Burdyna (2014). Vlyaniye struktury amyna na ohnezashchytnuiu effektivnost systemy polyfosfat ammoniya/pentaerytryt/amyn [The effect of the amine structure on the flame retardant efficiency of the ammonium polyphosphate/ pentaerythritol/amine system]. *Naukovi pratsi DonNTU. Seriya: Khimiia i khimichna tekhnolohiia - Scientific works of DonNTU. Series: Chemistry and Chemical Technology.* 1(22). 142-149. [in Ukrainian].
14. Dittrich B., Wartig K-A., Mülhaupt R., Schartel B. (2014) Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene. *Polymers.* 6. 2875-2895.

TARAN NADEZHDA

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=15119449100>

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4638-3241>

Department of Nucleophilic Reaction Research

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv

VAKHITOVA LIUBOV

ResearcherID: J-9402-2016

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4727-9961>

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8443383300>

Nucleophilic Reaction Research

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv

PLAVAN VIKTORIIA

ResearcherID: I-5852-2015

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

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

KALAFAT KOSTYANTYN

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5038-0601>

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57193029711>

Department of Applied Ecology, Technology of Polymers and Chemical Fibers

Kyiv National University of Technologies and Design

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО ИНТУМЕСЦЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ

ТАРАН Н. А.¹, КАЛАФАТ К. В.², ВАХИТОВА Л. М.¹, ПЛАВАН В. П.²

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

²Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Изучение влияния интумесцентных комплексных соединений на основе аминопроизводных 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспиро[5,5]ундекана на огнестойкие свойства и водостойкость сополимера этилена с винилацетатом в составе огнезащитных полимерных композиций.

Методика. Структуру интумесцентных соединений подтверждено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, огнезащитные свойства интумесцентных систем исследовали с привлечением метода термогравиметрического анализа.

Результаты. Разработаны методики синтеза интумесцентных соединений на основе 2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспиро[5,5]ундекана и карбамида, меламина, дициандиамида, а также их смесей. Доказано, что синтезированные соединения повышают огнестойкие свойства сополимера этилена с винилацетатом, проявляют интумесцентное действие и принимают участие в построении коксового теплоизоляционного слоя. Показано, что водостойкость огнезащитных систем с участием интумесцентных комплексных соединений значительно выше, чем для систем состава полифосфат аммония/меламин/пентаэритрит. Коэффициент вспучивания интумесцентных систем, содержащих интумесцентные соединения, после гидротермальных воздействий уменьшается на 10 - 20%, в то время, как коэффициент вспучивания традиционной интумесцентной системы в тех же условиях уменьшается на 40%.

Научная новизна. По результатам ускоренных гидротермальных испытаний определена устойчивость полимерных интумесцентных покрытий с участием интумесцентных комплексных соединений к действию влаги в условиях перепада температур.

Практическая значимость. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения исследованных интумесцентных соединений для создания новых технологий интумесцентных покрытий для древесины с повышенным сроком эксплуатации.

Ключевые слова: огнезащитное полимерное покрытие, огнестойкие свойства, интумесцентное соединение, гидротермальные испытания, коэффициент вспучивания.

OPTIMIZATION OF PERFORMANCE PROPERTIES OF FLAME RETARDANT POLYMERIC INTUMESCENT COATING

TARAN N. A.¹, KALAFAT K. V.², VAKHITOVA L. M.¹, PLAVAN V. P.²

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry NAS of Ukraine

²Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. Study of the effect of intumescent complex compounds on the basis of aminoderivatives of 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecane on the flame retardant properties and water resistance of the ethylene vinyl acetate copolymer in the flame retardant polymer compositions.

Methodology. The structure of intumescent compounds has been confirmed by the methods of elemental analysis and IR spectroscopy, the flame retardant properties of the intumescent systems have been investigated using the method of thermogravimetric analysis.

Findings. Methods of synthesis of intumescent compounds based on 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecane and urea, melamine, dicyandiamide and mixtures there of have been developed. The synthesized compounds have been shown to enhance the flame retardant properties of the ethylene vinyl acetate copolymer, exhibit an intumescent effect and participate in the construction of a char thermal insulation layer. It has been shown that the water resistance of fire retardant systems with the participation of intumescent complex compounds is much higher than the systems of ammonium polyphosphate / melamine / pentaerythritol composition. The expansion coefficient of intumescent systems containing of intumescent compounds to decrease by 10 - 20% after hydrothermal effects, while, as the expansion coefficient of the traditional intumescent system in the same conditions is reduced by 40%.

Originality. According to the results of accelerated hydrothermal tests, the stability of polymeric intumescent coatings with the participation of intumescent complex compounds to the action of moisture under conditions of temperature difference was determined.

Practical value. The obtained results indicate the prospect of using the investigated intumescent compounds for the creation of new technologies of intumescent coatings for wood with a long operation life.

Keywords: flame retardant polymer coating, flame retardant properties, intumescent compound, hydrothermal tests, expansion coefficient

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.10>

УДК 620.193

ОСАДЧУК С. А.¹, НЫРКОВА Л. И.¹, ФАТЕЕВ Ю. Ф.²

¹ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского»

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНЫХ И АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ ПОГРУЖЕНИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫЙ РАСТВОР

Цель. Исследование влияния глубины погружения образцов на скорость коррозии стали Ст3 в 3 % растворе NaCl.

Методика. Моделирование атмосферной коррозии (влажной и мокрой) проводили погружением образца стали Ст3 размером (50×10×2) мм в нейтральный раствор 3 % NaCl на разную глубину. Подведением нижней границы рабочей поверхности образца до уровня раствора (около 0 мм) моделировали влажную коррозию, погружением на глубину 2 мм (до верхней границы) – мокрую коррозию, на 10 мм от верхней границы – объем электролита. Разработанный метод позволил проводить электрохимические исследования методом поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала $5 \cdot 10^{-4}$ В/с. Рабочим электродом служил образец из стали Ст3 размером (10×50×2) мм. На образце выделяли рабочую поверхность (10×2) мм, остальную часть поверхности изолировали неэлектропроводным лаком.

Результаты. Представлены результаты исследования влияния глубины погружения образцов в раствор электролита на скорость коррозии стали Ст3. Погружение образцов в 3 % раствор хлорида натрия на глубину от 0 до 10 мм позволило смоделировать условия влажной и мокрой атмосферной коррозии металла. На основе определения скорости частных электродных реакций, протекающих на электроде, было установлено, что скорость коррозии стали Ст3 определяется величиной предельного диффузионного тока. Показано, что с уменьшением глубины погружения величина предельного тока увеличивается примерно в четыре раза. Установлено, что скорость катодной реакции зависит, как от градиента концентрации кислорода в слоях раствора, находящихся на разном расстоянии от границы раствор/воздух, так и от скорости его диффузии к поверхности металла. Поскольку метод поляризационного сопротивления позволяет измерять токи, более низкие, чем токи восстановления кислорода в тонких пленках раствора, его можно использовать для оценки скорости атмосферной коррозии стали.

Научная новизна. На основе моделирования влажной и мокрой коррозии установлено влияние изменения глубины погружения образцов на скорость катодной реакции на стали Ст3 в 3 % растворе хлорида натрия. При уменьшении глубины погружения от 10 до 0 мм плотность катодного (предельного диффузионного) тока увеличивается от 0,51 до 2 А/м².

Практическая значимость. Предложенный метод моделирования атмосферной коррозии можно использовать для электрохимических исследований в тонких пленках влаги разной толщины, образующихся на поверхности образцов металлов и электродов датчиков. Показана возможность применения метода поляризационного сопротивления в атмосферных условиях.

Ключевые слова: стальные металлоконструкции, тонкая пленка влаги, диффузионный контроль, метод поляризационных кривых, метод поляризационного сопротивления, атмосферная коррозия.

Вступление. Атмосферная коррозия – процесс разрушения металлов и сплавов, возникающий при протекании на его поверхности электрохимических и химических реакций. Атмосферную коррозию можно классифицировать по степени увлажнения металлической поверхности: сухую, влажную и мокрую [1]. Скорость процесса зависит от влажности воздуха, загрязнения атмосферы, гигроскопичности продуктов коррозии [2, 3].

Влажная атмосферная коррозия протекает по электрохимическому механизму при относительной влажности менее 100 % при наличии на поверхности металлов тонких пленок влаги. Мокрая коррозия по механизму схожа с электрохимической коррозией при полном погружении металла в электролит, протекает при относительной влажности около 100 %, когда возможна капельная конденсация или непосредственное увлажнение поверхности металла (дождь, брызги морской или речной воды) [1].

Для контроля коррозии промышленных атмосфер, применяют методы массометрии, поляризационного сопротивления и резистивный. Преимуществом метода поляризационного сопротивления является возможность контроля коррозионности сред в реальном времени. Чувствительность метода определяется чувствительностью датчиков [4]. Для оценки применимости метода поляризационного сопротивления с использованием соответствующих датчиков в атмосферных условиях необходимо изучить особенности коррозии в атмосфере.

Особенности атмосферной коррозии в настоящее время исследованы достаточно широко и, тем не менее, продолжают интенсивно изучаться [5, 6]. Это связано с огромными потерями металла, обусловленными разрушением металлоконструкций под воздействием атмосферных условий.

Поскольку атмосферная коррозия протекает в тонких пленках влаги, толщина которых может изменяться от нескольких монослоев молекул воды до фазовых пленок в десятки и сотни микрон [1], несомненный интерес представляет исследование процессов, протекающих в этих условиях.

Под тонкими пленками влаги скорость атмосферной коррозии металлов и их сварных соединений в значительной степени определяется соотношением скорости парциальных катодной и анодной реакций, которые, в свою очередь, зависят от степени увлажнения поверхности.

При увеличении степени увлажнения поверхности скорость коррозии сначала возрастает, и процесс протекает в адсорбционных пленках влаги. При дальнейшем росте толщины пленки, сопровождающимся образованием фазовых пленок – уменьшается [1]. Такое изменение скорости коррозии обусловлено тем, что в пленках толщиной не более 10 мкм контролирующей стадией является анодное растворение металла, более 10 мкм – восстановление кислорода. Поэтому исследование влияния толщины пленок на соотношение скоростей катодной и анодной реакций и определения скорости атмосферной коррозии является актуальной задачей, решение которой позволит установить предел чувствительности датчиков поляризационного сопротивления в атмосферных условиях.

Постановка задачи. Целью данной работы являлось исследование влияния глубины погружения образцов, что позволило смоделировать толщину слоя влаги на поверхности, на скорость коррозии стали Ст3 в 3 % растворе NaCl.

Методика эксперимента. В этой статье представлен разработанный метод моделирования атмосферной коррозии, позволяющий проводить электрохимические исследования методом поляризационных кривых. Рабочим электродом служил образец из стали Ст3 размером (10×50×2) мм. На образце выделяли рабочую поверхность (10×2) мм, остальную часть поверхности изолировали неэлектропроводным лаком, рис. 1.

Различные виды атмосферной коррозии (влажную, мокрую) моделировали погружением образца стали Ст3 размером (50×10×2) мм в раствор 3 % NaCl на разную

глубину, рис. 1. Подведением нижней границы рабочей поверхности образца до уровня раствора (около 0 мм), рис. 1, а, моделировали влажную коррозию, погружением на глубину 2 мм (до верхней границы) – мокрую коррозию, рис. 1, б. Для сравнения исследования проводили в объеме электролита погружением образца в раствор на глубину 10 мм от верхней границы, рис. 1, в.

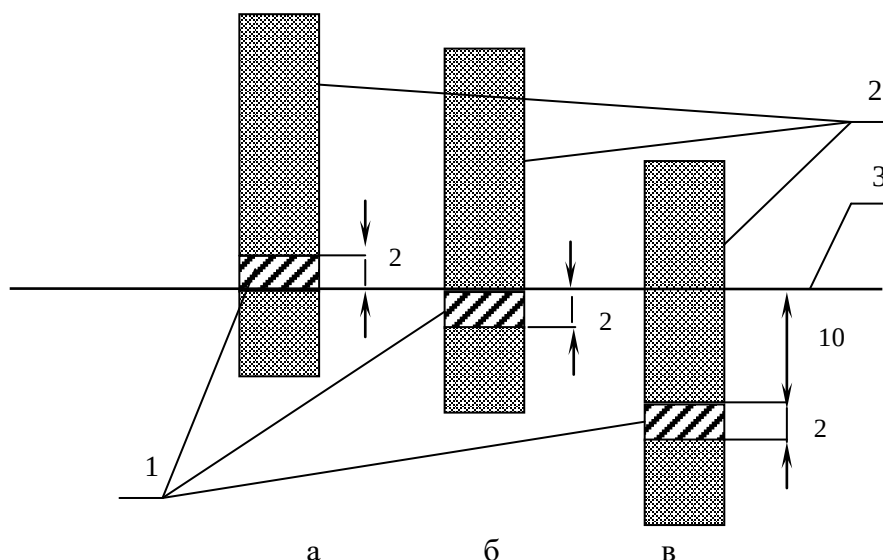


Рис. 1. Схема погружения образцов в раствор 3 % NaCl:

а – до нижней границы рабочей поверхности; б – до верхней границы рабочей поверхности; в – на 10 мм выше верхней границы рабочей поверхности; 1 – рабочая поверхность; 2 – изолированная поверхность; 3 – уровень раствора

Поляризационные кривые снимали в растворе 3 % NaCl с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала $5 \cdot 10^{-4}$ В/с. Рабочим электродом служил образец из стали Ст3 описанный выше. Образцы выдерживали в растворе в течение 1 часа до установления стационарного значения потенциала коррозии. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, в качестве вспомогательного – платиновый. Результаты исследований представляли в полулогарифмических координатах « $\lg i - E$ », где i – плотность тока, E – потенциал (относительно хлорсеребряного электрода сравнения).

Результаты исследования. Потенциал коррозии, при глубине погружения электрода 0, 2 и 10 мм составлял -0,51, -0,55 и -0,56 В, соответственно, т.е. при увеличении глубины погружения создавались более благоприятные условия для растворения стали. Токи (скорости) коррозии, рассчитанные экстраполяцией поляризационных кривых составляли 0,3, 0,08, 0,1 А/м² для глубины погружения образца (0, 2, 10 мм), табл. 1.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые стали Ст3.

Из анализа кривых видно, что при всех глубинах погружения анодный процесс протекает со значительно большей скоростью, чем катодный, рис. 2. При увеличении глубины погружения увеличивается скорость анодного процесса и уменьшается скорость

катодного. Для количественного сравнения их скоростей анализировали плотность тока при поляризации $\pm 0,11$ В.

Из экспериментальных данных (рис. 2 и табл. 1) следует, что при катодной поляризации 0,11 В при погружении образцов на глубину 0, 2, 10 мм плотность катодного тока уменьшалась и составляла 0,71 А/м² (кривая 1), 0,65 А/м² (кривая 2), 0,45 А/м² (кривая 3), соответственно.

Плотность анодного тока при анодной поляризации 0,11 В при таком же погружении наоборот возросла и составляла 3,81 А/м² (кривая 1'), 3,57 А/м² (кривая 2'), 5,79 А/м² (кривая 3'), соответственно.

При глубине погружения 0, 2, 10 мм соотношение плотностей тока при поляризации $\pm 0,11$ В составляло, соответственно, 0,19, 0,18 и 0,08, что указывало на возможное изменение контролирующей стадии процесса коррозии – переход катодного контроля в анодный.

Таблица 1.

Электрохимические характеристики Ст3 в растворе 3 % NaCl

Наименование показателя	Глубина погружения образцов, мм		
	0	2	10
Потенциал коррозии, В	-0,51	-0,55	-0,56
Ток (скорость) коррозии, А/м ²	0,3	0,08	0,1
Плотность катодного тока при поляризации 0,11 В, А/м ²	0,71	0,65	0,45
Предельный диффузионный ток, А/м ²	2,07	1,13	0,51
Предельный диффузионный ток, А/м ² (рассчитанный)	1,9*	0,19**	0,19**
Плотность анодного тока при поляризации 0,11 В, А/м ²	3,81	3,57	5,79
Соотношение плотностей катодного и анодного токов при поляризации $\pm 0,11$ В	0,19	0,18	0,08
При расчетах толщину диффузионного слоя в тонкой пленке влаги принимали равной 100 мкм*, в объеме раствора – 1000 мкм** [7].			

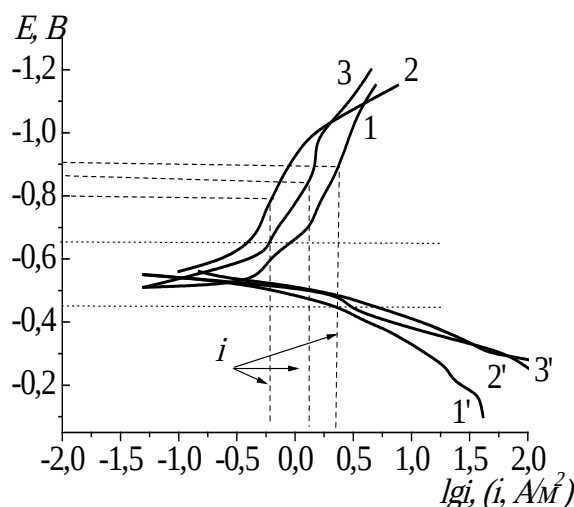


Рис. 2. Катодные (1-3) и анодные (1'-3') поляризационные кривые в 3 % NaCl на стали Ст3 при различной глубине погружения образца: 1, 1' – 0 мм; 2, 2' – 2 мм; 3, 3' – 10 мм

На катодных кривых можно выделить область предельного тока восстановления кислорода (предельного диффузионного). Значения плотности предельных диффузионных токов, определенных из катодных поляризационных кривых, при погружении образцов на указанную выше глубину составляли около 2,0, 1,1, 0,51 А/м², соответственно.

Таким образом, величина предельного диффузионного тока с уменьшением глубины погружения увеличивалась от 0,51 до 2 А/м², что почти в четыре раза больше плотности тока восстановления кислорода в объеме раствора.

Для сопоставления экспериментальных результатов с данными других исследователей рассчитывали предельный диффузионный ток на основе первого закона Фика, в соответствии с которым скорость восстановления кислорода прямо пропорциональна его количеству, диффундирующему через слой воды [7]:

$$j_D = nFD \frac{C_0}{\delta}, \quad (1)$$

где j_D – предельный ток восстановления кислорода, А/см²;

n – количество электронов, 4;

F – число Фарадея, 96500 А·с/моль;

D – коэффициент диффузии кислорода, $1,96 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 18 °С;

C_0 – концентрация кислорода в растворе 3 % NaCl, равная $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ при 25 °С и 1 атм [7];

δ – толщина диффузионного слоя, см.

Из литературы известно, что толщина диффузионного слоя находится в пределах от 10 до 1000 мкм [7]. При толщине влажной пленки 70 мкм толщина диффузионного слоя составляет около 85 % (59,6 мкм), при толщине 30 мкм – около 100 %, а коррозионные процессы в таких пленках протекают со скоростью 2,7 и 6,4 А/м², соответственно [1]. То есть в пленках толщиной не более 30 мкм перенос кислорода будет осуществляться только по диффузному механизму. С увеличением толщины слоя влаги до значений, сопоставимых с объемом электролита – 650 мкм, толщина диффузионного слоя, рассчитанного, и полученного в процессе исследований [1] отличается примерно в 5 раз. В результате проведенных нами расчетов показано, что с уменьшением толщины слоя влаги величина рассчитанного предельного диффузионного тока увеличивается от 0,19 до 1,9 А/м², что почти на порядок больше плотности тока восстановления кислорода в объеме раствора, табл. 1.

Сопоставление значений предельного диффузионного тока, рассчитанного по формуле (1), с экспериментальными данными, определенными из катодных поляризационных кривых, показало, что вычисленные значения близки к экспериментальным для случая, моделирующего условия влажной коррозии (0 мм), а при погружении на глубину 2 и 10 мм – меньше экспериментальных, табл. 1.

Сопоставление изменения скорости коррозии, изменения скорости катодного и анодного процессов при поляризации $\pm 0,11$ В (рис. 3, 4) с глубиной погружения образца в раствор показало, что скорость коррозии зависит от степени увлажнения поверхности (рис. 4). Значительное облегчение катодной реакции восстановления кислорода в тонких пленках влаги и отсутствие при этом заметного торможения анодной реакции обуславливают

высокую скорость коррозии железа в атмосферных условиях [1]. Однако скорость равномерной атмосферной коррозии углеродистой стали редко превышает 0,5 мм/год [1, 3]. При таких скоростях плотность тока составляет около $7,5 \cdot 10^{-2}$ А/м² [9], что меньше приведенных выше значений предельного диффузионного тока [1].

Следует отметить, что определить скорость коррозии из поляризационных кривых в нейтральных средах с достаточной точностью не представляется возможным, вследствие искажения начального участка катодной кривой, что обусловлено не только восстановлением растворенного кислорода, но и оксидов с поверхности металла. Для этих условий скорость коррозии можно оценить по величине предельного диффузионного тока.

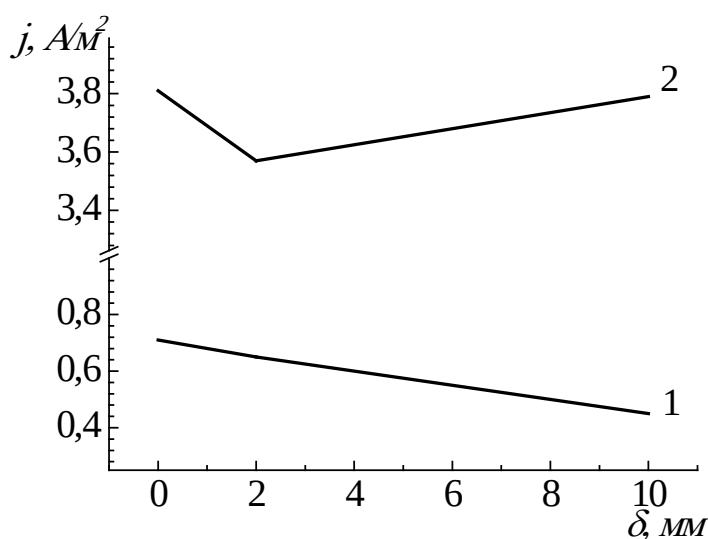


Рис. 3. Изменение плотности катодного (1) и анодного тока (2) в зависимости от глубины погружения образца в раствор 3 % NaCl при поляризации $\pm 0,11$ В

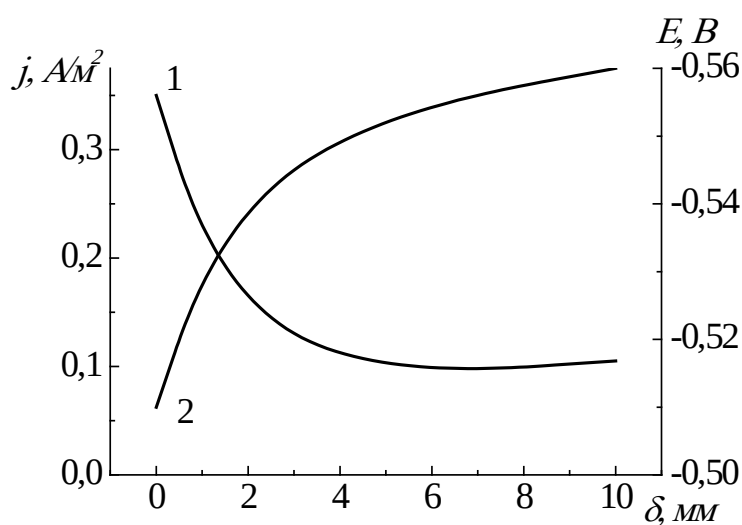


Рис. 4. Изменение скорости коррозии в зависимости от глубины погружения образца: 1 – скорость коррозии; 2 – потенциал коррозии

По данным [1] плотность предельного диффузионного тока при толщине пленки не более 70 мкм составляет около $2,7 \text{ А/м}^2$, по данным проведенного исследования при аналогичных условиях – около 2 А/м^2 , табл. 1. Поэтому, для определения скорости коррозии эффективными могут быть методы, позволяющие измерять токи менее предельного диффузионного – 2 А/м^2 . Одним из таких методов является метод поляризационного сопротивления.

Полученные методом поляризационного сопротивления значения скорости атмосферной коррозии в токовых единицах с помощью многоэлектродного датчика составляли порядка $6,7 \cdot 10^{-6} \dots 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2$ [9], что позволяет отметить эффективность применения метода поляризационного сопротивления в условиях образования как фазовых так и адсорбционных пленок влаги, когда другими методами определить скорость коррозии практически невозможно.

Сопоставление скоростей коррозии в токовых единицах показало, что метод поляризационного сопротивления дает возможность определять малые токи при образовании на поверхности адсорбционных и фазовых пленок, которые по-разному влияют на скорость частных реакций:

- катодной $\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- анодной $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$.

При наличии очень тонкой пленки электролита на поверхности металла наиболее медленно протекает электролитическое восстановление молекулярного кислорода. При полном погружении металла в спокойный электролит торможение катодного процесса связано с затруднением диффузии кислорода к поверхности катода. Затруднение диффузии кислорода вызвано небольшой концентрацией растворенного в электролите кислорода [10]. С уменьшением слоя влаги катодная реакция (восстановление кислорода) всегда ускоряется, а анодная – ионизация металла чаще всего замедляется [1].

В условиях атмосферной коррозии при наличии адсорбционных и фазовых пленок влаги продуктами коррозии являются малорастворимые гидроксиды железа, которые в значительной степени экранируют поверхность металла. Это приводит к образованию пленок продуктов коррозии, вызывает торможение как катодной реакции вследствие замедления диффузии кислорода к поверхности металла, так и анодной в результате торможения переноса ионов металла через пленку. При погружении металла в объем раствора продуктами коррозии являются не только гидроксиды, но и оксигидроксиды железа, имеющие более рыхлую структуру и в меньшей степени тормозящие процесс диффузии кислорода и ионов железа $\text{Fe}^{2+,3+}$, чем гидроксиды.

Таким образом, при изменении глубины погружения образца от 0 до 2 мм (т.е. при переходе от «влажной» к «мокрой» коррозии) происходит изменение контролирующей стадии процесса.

Проведенные исследования показали возможность моделирования условий влажной и мокрой коррозии, при которых на поверхности образцов металлов и электродов датчиков образуются пленки влаги разной толщины.

Выводы:

1. Вольт-амперные измерения на стали Ст3 в 3% растворе NaCl показали, что независимо от глубины погружения электрода в раствор (0...10) мм контролирующей

стадией процесса является процесс диффузии кислорода к поверхности металла, который в значительной степени определяется не градиентом концентрации кислорода в растворе, а толщиной поверхностной пленки.

2. В нейтральной среде скорость коррозии можно оценить по величине катодного тока восстановления кислорода. Показано, что с уменьшением глубины погружения образцов величина предельного диффузионного тока увеличивается от 0,51 до 2 А/м², что позволило установить предел чувствительности датчиков поляризационного сопротивления по плотности тока.

3. Для определения скорости атмосферной коррозии стали Ст3 может быть использован метод поляризационного сопротивления, который позволяет измерять токи меньше чем предельные диффузионные.

Література

1. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. – М., Изд-во Академии наук. – 1960. – 372 с.
2. ISO 12944-2:1998. Paints and varnishes . Corrosion protection of steel structures by protective paint systems. Part 2: Classification of environments.
3. Коррозия : Справ. изд. / под. ред. Шрайера Л. Л.; пер. с англ. М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
4. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – Київ, Академперіодика, 2007. – 323 с.
5. Шель Н. В., Осетров А. Ю., Зарапина И. В. Особенности кинетики электродных процессов и коррозии стали в жидкой и газовой фазах с высоким содержанием SO₂. *Вестник ТГУ*. – Т. 18. Вып. 5, 2013. – С. 2252–2254.
6. Михайловский Ю. Н., Стрекалов П. В., Баландина Т. С. Начальные стадии атмосферной коррозии металлов при отрицательных и положительных температурах влажного воздуха. // *Защита металлов*. – 1976. – Т. 12, № 5. – С. 513–518.
7. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
8. Содержание растворенного кислорода в воде: Методические указания / Составитель Кузьмина И.А. – НовГУ, Великий Новгород, 2007. – 12 с. : Режим доступа : <http://window.edu.ru/resource/029/48029/files/novsu062.pdf>
9. Осадчук С. А., Ныркова Л. И., Рыбаков А. А. Методика мониторинга и

References

1. Rozenfel'd I. L. (1960) *Atmosfernaya korrozziya metallov* [Atmospheric corrosion of metals]. Moskva: Izd-vo Akademii nauk.
2. ISO 12944-2:1998. Paints and varnishes . Corrosion protection of steel structures by protective paint systems. Part 2: Classification of environments.
3. Shrayer L. L. (Ed.). (1982). *Korroziya* [Corrosion]. Moskva: Metallurgiya.
4. Chviruk V. P., Poliakov S. H., Herasymenko Yu. S. (2008). *Elektrokhimichniy monitorynh tekhnohennykh seredovysch* [Electrochemical monitoring of man-made environments]. Kyiv: Akadempriodyka, [in Ukrainian].
5. Shel' N. V., Osetrov A. Yu., Zarpina I. V. (2013). *Osobennosti kinetiki elektrodnykh protsessov i korrozii stali v zhidkoy i gazovoy fazakh s vysokim soderzhaniem SO₂* [The peculiarity of the kinetics of electrode processes of steel corrosion in the liquid and gas phases with a high content of SO₂]. *Vestnik TGU – Bulletin TGU*, 18(5), 2252-2254, [in Russian].
6. Mikhaylovskiy Yu. N., Strekalov P. V., Balandina T. S. (1976). *Nachal'nye stadii atmosferno korrozii metallov pri otritsatel'nykh i polozhitel'nykh temperaturakh vlazhnogo vozdukha* [The initial stages of atmospheric corrosion of metals at negative and positive temperatures of humid air]. *Zashchita metallov*. – Protection of metals, 12(5), 513-518, [in Russian].
7. Zhuk N. P. (1976). *Kurs teorii korrozii i zashchity metallov* [Course of the corrosion and metal protection theory]. Moskva: Metallurgiya.
8. Kuz'mina I.A. (2007). *Soderzhanie rastvorennogo kisloroda v vode: Metodicheskie ukazaniya* [Content of dissolved oxygen in water: Guidans]. NovGU, Velikiy Novgorod. Retrieved from <http://window.edu.ru/resource/029/48029/files/novsu062.pdf> [in Russian].
9. Osadchuk S. A., Nyrkova L. I., Rybakov A. A. (2013). *Metodika monitoringa i prognozirovaniya zashchity metallokonstruktsiy ot atmosferno korrozii / Fundamental'nye i prikladnye problemy nauki*.

прогнозирования защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии / Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Материалы VIII Международного симпозиума. – Москва, 2013. – Т.4. – С. 3–11.
10 Мальцева Г. Н. Под редакцией д. т. н., профессора С. Н. Виноградова. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 211 с.

Materialy VIII Mezhdunarodnogo simpoziuma [Monitoring technique and forecasting of protection of metal structures from atmospheric corrosion. Fundamental and applied problems of science. Materials of the VIII International Symposium, 2013]. Moscow, Russia. Vol. 4. 3-11, [in Russian].
10 Mal'tseva G. N., Vinogradov S. N. (Ed.). (2000). *Korroziya i zashchita oborudovaniya ot korrozii: Ucheb. posobie* [Corrosion and protection of equipment: Tutorial]. Penza: Izd-vo Penz. gos. un-ta, [in Russian].

OSADCHUK SVETLANA

NYRKOVA LYUDMILA

ResearcherID: 5215010000

ResearcherID: 6506092726

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-0151>

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

Department of welding of oil and gas pipes

Chief of department «Welding of oil and gas pipes»,

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv

FATEEV YURIY

yuriifatieiev@gmail.com

Academic department of Technology of

Electrochemical Manufactures

National Technical University of Ukraine «Igor

Sykorsky Kyiv Polytechnic Institute»

ОСОБЛИВОСТІ КАТОДНОЇ ТА АНОДНОЇ РЕАКЦІЙ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ ЗАЛЕЖНО ВІД ГЛИБИНИ ЗАНУРЕННЯ В НЕЙТРАЛЬНИЙ РОЗЧИН

ОСАДЧУК С. О.¹, НИРКОВА Л. І.¹, ФАТЄЄВ Ю. Ф.²

¹ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Мета. Дослідження впливу глибини занурення зразків на швидкість корозії сталі Ст3 в 3% розчині NaCl.

Методика. Моделювання вологої та мокрої атмосферної корозії. Метод поляризаційних кривих. Моделювання атмосферної корозії (вологої та мокрої) проводили зануренням зразків сталі Ст3 розміром (50×10×2) мм у нейтральний розчин 3 % NaCl на різну глибину. Підведенням нижньої границі робочої поверхні зразка до рівня розчину (близько 0 мм) моделювали вологу корозію, зануренням на глибину 2 мм (до верхньої границі) – мокру корозію, на 10 мм від верхньої границі – об'єм електроліту. Розроблений метод дозволив проводити електрохімічні дослідження методом поляризаційних кривих. Поляризаційні криві знімали в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу $5 \cdot 10^{-4}$ В/с. Робочим електродом служив зразок зі сталі Ст3 розміром (10×50×2) мм. На зразку виділяли робочу поверхню (10×2) мм, іншу частину поверхні ізолювали неелектропровідним лаком.

Результати. Представлені результати дослідження впливу глибини занурення зразків у розчин електроліту на швидкість корозії сталі Ст3. Занурення зразків в 3 % розчин хлориду натрію на глибину від 0 до 10 мм дозволило змодельовати умови вологої та мокрої атмосферної корозії металу. На основі визначення швидкості часткових електродних реакцій які перебігають на електроді встановлено, що швидкість корозії сталі Ст3 визначається величиною граничного дифузійного струму. Показано, що величина граничного струму зі зменшенням глибини занурення збільшується приблизно в чотири рази. Встановлено, що швидкість катодної реакції залежить як від градієнта концентрації кисню в шарах розчину, що знаходяться на різній відстані від границі розчин/повітря, так і від швидкості його дифузії до поверхні металу. Оскільки метод

поляризаційного опору дозволяє вимірювати струми, менші ніж струми відновлення кисню в тонких плівках розчину, то він може бути використаний для оцінки швидкості атмосферної корозії сталі.

Наукова новизна. На основі моделювання вологої та мокрої корозії встановлено вплив зміни глибини занурення зразків на швидкість катодної реакції на сталі Ст3 в 3 % розчині хлориду натрію. При зменшенні глибини занурення від 10 до 0 мм густина катодного (граничного дифузійного) струму збільшується від 0,51 до 2 А/м².

Практична значимість. Запропонований метод моделювання атмосферної корозії можна використовувати для електрохімічних досліджень в тонких плівках вологої різної товщини, що утворюються на поверхні зразків металів і електродів давачів. Показана можливість застосування методу поляризаційного опору в атмосферних умовах.

Ключові слова: сталеві металоконструкції, тонка плівка вологої, дифузійний контроль, метод поляризаційних кривих, метод поляризаційного опору, атмосферна корозія.

THE PECULIARITIES OF CATHODIC AND ANODIC REACTIONS ON CARBON STEEL DEPENDING ON THE DEPTH OF IMMERSION INTO A NEUTRAL SOLUTION OSADCHUK S.¹, NYRKOVA L.¹, FATEEV Yu.²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Purpose. The investigation of the depth immersion of the specimens on corrosion rate of steel St3 in 3 % NaCl solution.

Methodology. Simulation of atmospheric corrosion (humid and wet) was performed by immersing of a steel sample by the size of (50×10×2) mm in a neutral solution of 3% NaCl at different depths. By leading the lower boundary of the working surface of the sample to the level of the solution (about 0 mm), humid corrosion was simulated, submerged to a depth of 2 mm (up to the upper boundary), wet corrosion, and 10 mm from the upper boundary - the electrolyte volume. The developed method allowed to carry out electrochemical researches by the method of polarization curves. The polarization curves were measured in the potentiodynamic mode with the potential scanning rate of 5·10⁻⁴ V/s. The working electrode was a sample of steel St3 by the size (10×50×2) mm. A work surface (10×2) mm was separated on the sample, the rest of the surface was isolated with a non-conductive varnish.

Results. The results of the investigation of the effect of depth immersion of samples into electrolyte solution on corrosion rate of St3 steel are presented. The conditions of "humid" and "wet" atmospheric corrosion of the metal were simulated by the immersion of samples on a depth from 0 to 10 mm into 3% sodium chloride solution. It was found, that on the base on determination of the rate of particular electrode reactions occurring on the electrode at various depths of its immersion into the solution, the corrosion rate of steel St3 was determined by the value of the limiting diffusion current.

It was shown that the value of limiting current increases from 0.51 to 2 A/m² with decreasing of the film thickness. It has been established that the cathodic process rate depends both on the concentration of oxygen in the layers of the solution, which are at different distances from the solution/air boundary, and on the speed of its diffusion to the metal surface. Because the method of polarization resistance allows to measure the currents smaller than the currents of oxygen reduction in thin films of the solution, it can be used to estimate the rate of atmospheric corrosion of steel.

Scientific originality. Based on simulation of humid and wet atmospheric corrosion the effect of immersion depth of the specimens on the cathodic reaction rate of steel St3 in 3 % NaCl solution was established. The cathodic current density (limit diffusion current) is raised from 0,51 to 2 A/m² under decreasing of immersion depth.

Practical value. The suggested method of simulation of atmospheric corrosion may be used for electrochemical investigations in thin films of moisture of different thickness which are form on the metals and sensors surfaces. The possibility of application of polarization resistance method for atmospheric conditions was presented.

Key words: steel structures, thin film of moisture, diffusion control, the polarization curves method, the polarization resistance technique, atmospheric corrosion.

УДК 615.457.1

САЛІЙ О. О.¹, КУРИШКО Г. Г.¹, ГОРОПАЦЬКА О. О.¹,
ДЕРКАЧ М. В.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²ТОВ «БІОТЕСТЛАБ»

ВИБІР СКЛАДУ БУФЕРНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ОЧНИХ КРАПЕЛЬ З ТЕТРАГІДРОЗОЛІНУ ГІДРОХЛОРИДОМ

Мета. Метою роботи є розробка оптимального складу допоміжних речовин для очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом та дослідження місцевоподразнюючої дії вибраного складу очних крапель.

Методика. Об'єктом дослідження є експериментальні розчини очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом із використанням різних комбінацій допоміжних речовин. Оцінку результатів випробувань при виборі складу проводили за фізико-хімічними показниками приготованого розчину очних крапель та при дослідженні стабільності. Оцінку місцевоподразнюючої дії проводили на кролях породи Шинишля на слизовій оболонці ока кроля

Результати. Розроблено оптимальний склад очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом лікарського засобу із застосуванням цитратного буферного розчину. Отриманий розчин за фізико-хімічними властивості являє собою прозорий однорідний водний розчин. Розроблений склад містить (у г): тетрагідрозоліну гідрохлориду – 0,05; бензалконію хлорид – 0,01; дінатрію едетат – 0,01; натрію хлорид – 0,84; цитратний буфер – до рН від 6,2 до 6,5; води для ін'єкцій – до 100 мл. Зразки експериментальної серії очних крапель відповідають вимогам Державної Фармакопеї України (ДФУ) щодо очних лікарських засобів за фізико-хімічними показниками якості як опис, прозорість, осмоляльність, рН розчину, кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду. Результати, отримані при дослідженні стабільності експериментальної серії очних крапель в умовах довгострокового та прискореного зберігання, протягом спостереження 6 місяців, свідчать про незмінність критичних показників якості, таких як опис, прозорість, рН розчину, кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду. Отримані результати визначення місцевоподразнюючої дії на слизову оболонку ока кроля показали, що розроблений склад очних крапель не викликає місцевоподразнюючої дії, відсутня візуальна реакція з боку слизової оболонки ока, рівень ушкоджуючої дії склав 0 балів відповідно до препаратів порівняння.

Наукова новизна. Доведено, що запропонований склад очних крапель відповідає вимогам ДФУ, стабільний та комфортний при застосуванні.

Практична значимість. Отримані результати експерименту мають практичне значення для розробки нових генеричних лікарських засобів.

Ключові слова: протинабрякові та антиалергічні засоби, розробка складу, осмоляльність, місцевоподразнююча дія.

Вступ. В умовах зростання ІТ-технологій, збільшення користувачів персональних комп'ютерів з одного боку та погіршення умов навколишнього середовища з іншого, орган зору постійно зазнає впливу екзогенних факторів. Напружений стан зорової системи, викликане тривалою роботою за комп'ютером на близькому фіксованому відстані, приводить до зорового стомлення, розвитку звичного напруги акомодатії, або спазму акомодатії [1]. Також до істотного зниження гостроти зору часто призводять гострий і особливо затяжний перебіг алергічного кон'юктивіту, який істотно знижує якість життя пацієнтів, і захворювання може супроводжуватися розвитком ускладнень (помутніння рогівки, васкуліту тощо) [2].

Швидкою допомогою при таких становищах є застосування офтальмологічних симптоматичних засобів, які проявляють одночасно проти набрякову та протиалергічну

дію. Увагу клініцистів привертає симпатоміметичний засіб на основі тетрагідрозоліну гідрохлориду (син. тізин, тетризолін), який стимулює альфа-адренорецептори симпатичної нервової системи, в наслідок чого звужуються судини із зменшенням набряку тканин, а також зменшує почервоніння, печіння, подразнення, свербіж, болючість і слезотечу. Досліджена ефективність тетрагідрозоліну гідрохлориду у вигляді 0,1% водного розчину та визначені швидкість дії, ступінь полегшення, тривалість деконгезивної дії та періодичність інстиляції для збереження безперервного полегшення набрякових станів [3]. У дослідженнях, присвячених вивченню фармакодинаміки 0,05% розчину тетризоліну серед здорових осіб, була продемонстрована його ефективність в боротьбі з гістамін-асоційованою гіперемією [4]. В цілому, розчин тетрагідрозоліну гідрохлорид у концентрації 0,05% добре переноситься, але в літературі також зазначаються деякі особливості, що виникають при застосуванні тетризоліну. Відмічено слабкий терапевтичний ефект при лікуванні почервонінні очей, посилення симптомів, пов'язаних з комп'ютерним зоровим синдромом [1]. У порівняльних дослідженнях показників ефективності та побічних дій препаратів OptiZen™ (InnoZen, Inc., полісорбат-80 0,5%) та Visine® Original (Pfizer Consumer Healthcare, тетрагідрозолін г/хл 0,05%) встановлено, що обидва препарати мали аналогічну ефективність для полегшення симптомів зорового дискомфорту. Але споживачі Visine® Original повідомляли про значно більшу частоту тимчасового печіння очей одразу після введення лікарського засобу (28%, 7/25), ніж у споживачів OptiZen™ (4%, 1/24) ($P = 0,05$), що може бути пов'язано з більш м'яким профілем інгредієнтів [5].

Асортимент лікарських засобів, що містять тетризолін у формі очних крапель на українському ринку представлено препаратами: Візін® виробництва ПАТ Янссен Фармацевтика Н.В. для "Макніл Продактс Лтд", Бельгія / Сполучене Королівство; Віаль® виробництва ПАТ «Фармак; Візоптик виробництва Польфарма С.А., Польща; Офталь виробництва дослідного заводу ГНЦЛЗ, м. Харків. Встановлено, що кількісний вміст тетризоліну та кінцева концентрація для споживача у всіх виробників ідентична, але якісний склад допоміжних речовин суттєво відрізняється, в більшості це відноситься до вибору буферних систем [6]. Основним критерієм вибору буферних компонентів та їх кількостей є збереження балансу між максимально прийнятною буферною ємністю розчину та їх внеском в осмолярність препарату. Величина буферної ємності має бути, з одного боку, достатньо великою, аби забезпечити збереження якості препарату на весь період його зберігання і застосування, з іншого боку – досить низькою, аби не впливати на рН слізної рідини при інстиляції краплі препарату в око [7]. Літературний аналіз показав, що для забезпечення комфортності очних крапель з тетризоліном виробники використовують різні буферні системи - боратну або фосфатну. Застосування різного профілю допоміжних речовин у складі генеричних очних краплях з тетрагідрозоліну гідрохлоридом свідчать, що пошук оптимальних рецептур офтальмологічно прийнятних крапель з тетризоліном, сумісних з тканиною ока, не викликаючих значних або надмірних шкідливих ефектів при контакті з тканиною ока, залишається актуальним напрямком досліджень.

Постановка завдання. Метою роботи є вибір оптимального складу буферної системи для очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом та дослідження місцевоподразнючої дії вибраного складу очних крапель.

Матеріали та методи дослідження. Розробку складу очних крапель проводили з застосуванням активного фармацевтичного інгредієнту (АФІ) тетризоліну гідрохлориду

виробництва «Zentiva, a.s.», Чехія. За своїми фізико-хімічними характеристиками АФІ повністю відповідає вимогам монографії Європейської фармакопеї та являє собою кристалічний порошок білого, або майже білого кольору, легко розчинний в воді та 96% спирті, мало розчинний в хлороформі та майже не розчинний в ефірі [8].

При розробці складу лікарської форми застосовували допоміжні речовини, які за своїми функціональним призначенням широко застосовують у виробництві очних крапель: бензаколоній хлорид, динатрію едетат, натрію хлорид, а також буферні розчини, що регулюють рН середовища та мають важливу роль в розробці оптимального складу для комфортного використання: фосфатний, боратний, цитратний.

Контроль фізико-хімічних показників розчину очних крапель проводили за показниками опис, прозорість, рН, осмоляльність відповідно до вимог загальних статей ДФУ [9].

Кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду визначали методом рідинної хроматографії (ДФУ, 2.2.29) з використанням рідинного хроматографу Waters Alliance, США. Референтними препаратами при проведенні порівняльних досліджень було обрано лікарські засоби Візин® з боратною буферною системою, та Віаль® з фосфатною буферною системою.

Розчини очних крапель готували за наступною методикою: у підготовлений реактор завантажують воду для ін'єкцій (температура 25-30°C) і, при перемішуванні, завантажують розрахункову кількість допоміжних речовин: буферні компоненти, натрію хлорид, динатрію едетат і тетрагідрозоліна гідрохлорид. Перемішують 30 хв. до повного розчинення інгредієнтів. Приготований розчин фільтрують на фільтраційній установці через каскад фільтрів з діаметром пор 1,0 мкм та 0,22 мкм. Профільтрований розчин розливають по флаконам і герметично укупорюють.

Оцінку місцевоподразнюючої дії проводили на кролях породи Шиншила на слизовій оболонці ока кроля [10] на базі віварію ТОВ «БІОТЕСТЛАБ». Віварій обладнаний відповідно до санітарно-гігієнічних норм. Під час експерименту тварини знаходилися у віварії при умовах: температура 19-24°C, вологість не більше 50%, при природному світловому режимі «день-ніч», кожна група тварин знаходилась у окремих клітках, тварини знаходилися на збалансованому кормовому раціоні та вільному доступі до води та корму. Всі процедури з тваринами виконували з дотриманням міжнародних правил і норм біоетики [11].

Дослід проведено на 12 кролях з масою тіла по 2,1-2,8 кг, що пройшли карантин та адаптацію впродовж 5-ти діб. Тварин розподілили на 3 групи (по 4 кролі у групі). Тваринам групи №1 вводили препарат Візин®, групи №2 – Віаль®, групи №3 – експериментальний зразок очних крапель. У кон'юнктивальний мішок правого ока тварин вносили по одній краплі досліджуваних очних крапель, ліве око залишили як контроль. Інстиляцію проводили одноразово в об'ємі 1 крапля (0,05мл) з дотриманням правил асептики, після введення притискали слізно-носовий канал біля внутрішнього кута ока. За тваринами вели спостереження через 15 хвилин, 1 годину і потім щодня впродовж 3 діб. Клінічні прояви при цьому враховували як ступінь гіперемії, набряку, кількість виділень. Оцінку місцевоподразнюючої дії проводили за бальною шкалою [12]: 0 – повна відсутність подразнювальної дії; 1 – слабка виражена ін'єкція судин кон'юнктиви та збільшення капілярів склери; 2 – початкові ознаки запальної реакції кон'юнктиви, сильне почервоніння, слъозотеча та виділення секрету; 3 – виражені запальні явища та пошкодження поверхневих

шарів рогівки при відсутності незворотних змін; 4 – набряк кон'юнктиви очного яблука, з різко вираженим подразненням і запальною реакцією з утворенням пустул, виникненням незворотних змін у вигляді рубців, помутніння рогівки, сліпоты.

Результати дослідження. У склад очних крапель введено тетрагідрозоліну гідрохлорид у концентрації 0,5 мг в 1 мл в перерахунку на 100% суху речовину, що чітко відповідає кількості АФІ в оригінальному референтному препараті. Як консервант у складі препарату визначено бензалконію хлорид. Концентрація бензалконію хлориду чітко відповідає концентрації консерванту в оригінальному референтному препарат, становить 0.1 мг / мл (0.01%) і не вимагає додаткових досліджень. Антиоксидант і комплексоутворювач динатрію едетат пов'язує іони заліза і міді, які знаходяться у воді для ін'єкцій або можуть потрапляти в неї процесі виробництва з обладнання і сировини і сприяють зростанню мікроорганізмів. Визначено кількісний вміст динатрію едетату, який становить 0,1 мг / мл.

Для розробки складу очних крапель з врахуванням вимог, що очні лікарські форми не повинні проявляти дратівної та/або іншого несприятливого впливу на слизову оболонку ока, проведено вибір буферної системи, яка пов'язана з показниками рН та осмоляльності. За критеріями оцінки враховували, що для забезпечення комфортності споживчих властивостей, розчин очних крапель має бути ізотонічним (280-350 мосмоль /кг) і нейтральний водневий показник рН (від 6,2 до 6,5). Для вибору буферної системи досліджено речовини, що регулюють рН середовище. Буферні солі включають лужні метали та / або цитрати.

З метою вибору буферної системи було приготовано експериментальні серії розчинів очних крапель із застосуванням різних комбінацій допоміжних речовин; зразок №1 – фосфатний буфер із застосуванням калієвих солей; зразок №2 – боратний буфер із застосуванням калієвих солей; зразок №3 – цитратний буфер. В таблиці 1 наведено якісний та кількісний склади експериментальних зразків та препаратів порівняння.

Таблиця 1.

Якісний та кількісний склади експериментальних зразків розчинів очних крапель та препаратів порівняння

Складові	Препарат "Візин®"	Препарат «Віаль®»	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
1	2	3	4	5	6
Тетрагідрозоліну г/х	0,05 г	0,05 г	0,05 г	0,05 г	0,05 г
Бензалконію хлорид	0,01 г	0,01 г	0,01 г	0,01 г	0,01 г
Динатрія едетат	0,01 г	0,01 г	0,01 г	0,01 г	0,01 г
Натрія хлорид	0,2 г	0,5 г	0,7 г	0,7 г	0,84 г
Борна кислота	1,2 г	-	-	1,84 г	-
Натрію тетраборат декагідрат	0,06 г	-	-	-	-
Натрію дигідрофосфат, дигідрат	-	0,043 г	-	-	-
Натрію гідрофосфат, додекагідрат	-	0,02 г	-	-	-
Натрію цитрат дигідрат	-	-	-	-	0,45 г

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Кислота лимонна	-	-	-	-	0,54 г
Калію гідрофосфат	-	-	2,5 г	-	-
Калію дигідрофосфат	-	-	0,04 г	-	-
Калію тетраборат	-	-	-	0,14г	-
Вода для ін'єкцій	до 100 мл	до 100 мл	до 100 мл	до 100 мл	до 100 мл

Лікарський засіб тетрагідрозоліну гідрохлорид краплі очні 0,5 мг/мл є водним розчином розчинених речовин, що являє собою однорідну гомогенну стабільну систему. Технологія препарату розроблена з урахуванням властивостей компонентів, що входять до складу. Субстанція тетрагідрозоліна гідрохлориду та всі допоміжні речовини добре розчинні у воді. Але у водному розчині молекула тетрагідрозоліну гідрохлориду є сполукою з досить нестійкою структурою кільця імідазоліну [13]. Для визначення сумісності компонентів та стабільності розчинів з тетрагідрозоліну гідрохлоридом, приготовлені розчини очних крапель зберігали при температурі не вище 25°C і вологості не більше 60% та при прискореному зберіганні в умовах при температурі 40±2 °C і вологості не більше 60% протягом 6 місяців. Очні краплі оцінювали за такими критеріями: опис, прозорість, рН розчину, осмоляльність, кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду. Результати досліджень представлені в Табл. 2 та Табл. 3.

Таблиця 2.

Фізико-хімічні показники якості приготованих розчинів очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом та препаратів порівняння

№ зразку	Показники якості згідно МКЯ				
	Опис	Прозорість	рН	Осмоляльність	Кількісний вміст Тетрагідрозоліну г/хл
	Прозорий однорідний водний розчин	Прозорий ДФУ 2.2.1	Від 6,2 до 6,5 ДФУ 2.2.3	Від 280 до 350 мОсм/кг ДФУ 2.2.35	Від 95,0% до 105,0% ДФУ 2.2.29
Візін®	+	+	6,38	289	101,5
Віаль®	+	+	6,34	325	103,0
1	+	+	6,48	339	100,1
2	+	+	6,46	349	101,8
3	+	+	6,41	298	102,7

«+» - відповідає; «-» - не відповідає;

Як видно з таблиці 2, підібрані буферні системи забезпечили ідентичні значення фізико-хімічних показників якості приготованих експериментальних розчинів у порівнянні з комерційними лікарськими засобами. Дослідження стабільності на протягом 6-ти місяців в умовах прискореного зберігання, представлені у таблиці 3, показали, що кількісний вміст тетрагідрозоліна гідрохлориду у композиції зразку №1 та №2 визначено на значно нижчому рівні у порівнянні з теоретично розрахунковим вмістом при приготуванні розчину та вмістом

діючої речовини у комерційних препаратах і дослідним зразком №3. Падіння кількісного вмісту діючої речовини до 4% та зсув показника рН за межі специфікації у лужну сторону свідчать про гідроліз тетрагідрозоліну гідрохлориду з можливим утворенням специфічної домішки А (α -cyanotetraline). Таким чином для подальших досліджень було обрано розчин очних крапель за прописом №3 з цитратною буферною системою.

Таблиця 3.

Фізико-хімічні показники якості експериментальних розчинів очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом та препаратів порівняння через 6 місяців зберігання в умовах дострокового та прискореного зберігання

№ зразку	Показники якості згідно МКЯ									
	Опис		Прозорість		рН		Осмоляльність		Кількісний вміст Тетрагідрозоліну г/хл	
	Прозорий однорідний водний розчин		Прозорий ДФУ 2.2.1		Від 6,2 до 6,5 ДФУ 2.2.3		Від 280 до 350 мОсм/кг ДФУ 2.2.35		Від 95,0% до 105,0% ДФУ 2.2.29	
	не вище 25°С	40±2°С	не вище 25°С	40±2°С	не вище 25°С	40±2°С	не вище 25°С	40±2°С	не вище 25°С	40±2°С
Візин®	+	+	+	+	6,40	6,45	289	289	101,1	100,4
Віаль®	+	+	+	+	6,32	6,39	325	329	102,5	100,1
1	+	+	+	+	6,50	6,53	339	331	97,6	96,1
2	+	+	+	+	6,49	6,50	349	349	99,5	96,7
3	+	+	+	+	6,39	6,39	298	298	101,7	100,0

«+» - відповідає; «-» - не відповідає;

Результати спостережень місцевоподразнюючої дії показали, що на кінець терміну спостережень всі дослідні тварини були у задовільному стані, вживали корм та воду в нормальній кількості, прояв алергічних реакцій відсутній, загальний стан слизових оболонок очей в нормі, слизові оболонки у віх тварин були прозорі, гладкі, блідо-рожевого кольору з незначним блиском, без пошкоджень. Реакцію слизової оболонки ока, виражену в балах групи з 4-х кролів представлено в Табл. 4.

Таблиця 4.

Вивчення місцевоподразнюючої дії очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом при інстиляції на слизову оболонку ока кролів, в балах групи 4-х кролів

Застосовані очні краплі	Термін спостереження				
	15 хвилин	60 хвилин	24 години	48 годин	72 години
Група №1 Візин®	0/4	0/4	1/4	0/4	0/4
Група №2 Віаль®	0/4	1/4	1/4	0/4	0/4
Група №3 Зразок №3	0/4	0/4	0/4	0/4	0/4

Під час спостереження у одного кроля з групи №2 спостерігали місцевоподразнюючу реакцію - на першу годину спостерігали сльозотечу та дискомфорт в правому оці, на 24

годину загальний стан був задовільний, спостерігалася незначна припухлість під правим оком, на 48 та 72 години тварина була у задовільному стані. Також один кріль з групи №1 проявив ознаки дискомфорту, злегка збудженою поведінкою та спробами почухатися мордою об клітку, без видимих клінічних змін на слизових оболонках очей. На 48 години поведінка та загальний стан нормалізувався, стан тварини на 72 години був задовільний. В дослідній групі №3 всі варини у задовільному стані, вживали корм та воду в достатній кількості, загальний стан слизових оболонок очей в нормі (блідо-рожева з незначним блиском, без пошкоджень), прояви алергічних реакцій відсутні.

Отримані результати визначення місцевоподразнюючої дії показали, що розроблений склад очних крапель на цитратному буферному розчині не викликає місцевоподразнюючої дії, відсутня візуальна реакція з боку слизової оболонки ока, рівень ушкоджуючої дії склав 0 балів відповідно до препаратів порівняння.

Висновки. Розроблено оптимальний склад лікарського засобу у формі очних крапель з тетрагідрозоліну гідрохлоридом із застосуванням цитратного буферного розчину. Отриманий розчин за фізико-хімічними властивостями являє собою прозорий однорідний водний розчин. Розроблений склад містить (у г): тетрагідрозоліну гідрохлориду – 0,05; бензалконію хлорид – 0,01; динатрію едетат – 0,01; натрію хлорид – 0,84; цитратний буфер – рН від 6,2 до 6,5; води для ін'єкцій – до 100 мл.

Зразки експериментальної серії очних крапель відповідають вимогам ДФУ щодо очних лікарських засобів за фізико-хімічними показниками якості як опис, прозорість, осмоляльність, рН розчину, кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду.

Результати, отримані при дослідженні стабільності експериментальної серії очних крапель в умовах довгострокового та прискореного зберігання, протягом 6 місяців свідчать про незмінність критичних показників якості, як опис, прозорість, рН розчину, кількісний вміст тетрагідрозоліну гідрохлориду.

Отримані результати визначення місцевоподразнюючої дії на слизову оболонку ока кроля показали, що розроблений склад очних крапель на цитратному буферному розчині не викликає місцевоподразнюючої дії, відсутня візуальна реакція з боку слизової оболонки ока, рівень ушкоджуючої дії склав 0 балів відповідно до препаратів порівняння.

Література

1. Исакова Е.В. Работа с компьютером и компьютерный зрительный синдром // Вятский медицинский вестник, 2011. - №3-4. – с. 32-35.
2. Зайков С.В., Гришило П.В., Гришило А.П. Сучасні підходи до діагностики та лікування алергічного кон'юнктивіту / Медична газета «Здоров'я України». 2017. №15-16, с. 364-365.
3. Neistadt Isidore. Clinical Trial of Tetrahydrozoline Hydrochloride: A Valuable New Nasal Decongestant // AMA Arch Otolaryngol. 1955, - 62(2). –P.143-144. doi:10.1001/archotol.1955.03830020025005.
4. Gelmi C., Ceccuzzi R. Mydriatic effect of ocular decongestants studied by pupillography.

References

1. Ysakova, E.V. (2011). Rabota s komp'iuterom y komp'iuternyj zrytel'nyj syndrome [Work with a computer and computer visual syndrome] *Viatskyj medytsynskyj vestnyk – Medical newsletter of Vyatka*, 3-4, 32-35.[in Russian].
2. Zajkov, S.V., Hryshylo, P.V., Hryshylo, A.P. (2017). Suchasni pidkhody do diahnostryky ta likuvannia alerhichnoho kon'iuktyvitu [Modern approaches to the diagnosis and treatment of allergic conjunctivitis]. *Medychna hazeta «Zdorov'ia Ukrainy» - Medical newspaper «Health of Ukraine»*, 15-16, 364-365 [in Ukrainian].
3. Neistadt, I. (1955) Clinical Trial of Tetrahydrozoline Hydrochloride: A Valuable New Nasal Decongestant // *AMA Arch Otolaryngol.* - 62(2). – pp.143-144. doi:10.1001/archotol.1955.03830020025005.

- Ophthalmologica 1994; 208(5): 243-246.
5. Francis C. Skilling Jr. Effects of two eye drop products on computer users with subjective ocular discomfort / Francis C. Skilling Jr., Tony A. Weaver, Kenneth P. Kato, Jerry G. Ford, Elyse M. Dussia // Optometry - Journal of the American Optometric Association, 2005. – Vol.76. - Issue 1. – P.47-54. doi:10.1016/s1529-1839(05)70254-2.
6. Корнєва О.О., Салій О.О. Властивості тетрагідрозоліну гідрохлориду та перспективи застосування в офтальмологічній практиці// Тези доповідей XVIII Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», 18-19 квітня, КНУТД, 2019. – Т.1. - С. 524-525.
7. Зинченко О.А., Андрюкова Л.М., Фетісова О.Г., Коваленко С.М. Медико-біологічні показники очних крапель: забезпечення осмолярності при фармацевтичній розробці препаратів // Фармаком, 2012. - №4. – С. 47-53.
8. European pharmacopoeia 9.0 Tetrazoline hydrochloride 01/2008:2101, p. 3749.
9. Державна Фармакопея України : в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». — 2-е вид. — Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. — Т. 1. — 1128 с. ISBN 978-966-97390-0-1.
10. Стефанов О.В. Доклінічні дослідження лікарських засобів: метод. рекомендації. / За ред. чл.-кор. НАМН України О. В. Стефанова. — К.: Авіценна, 2001. — 528 с.
11. Коваленко В.М. Доклінічні дослідження як основа початку проведення клінічних випробувань / Державна установа “Інститут фармакології та токсикології АМН України”, Київ. — 2009. - 194 с.
12. Экспериментальное (доклиническое) изучение новых местноанестезирующих средств: Методические рекомендации. / Мамчур В.И., Коваленко Е.Ю., Степанчук Г.И., Столярчук А.А. ГФЦ МЗ Украины, Киев. - 2003. — 48 с.
13. Stanisz, B. Kinetics of hydrolysis of tetrahydrozoline hydrochloride in aqueous solutions // Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001. - Vol.74. - Issue 1.—P.135–142. <https://doi.org/10.1023/A:1014150427486>.
4. Gelmi, C., Ceccuzzi, R. (1994) Mydriatic effect of ocular decongestants studied by pupillography. Ophthalmologica; 208(5): pp.243-246.
5. Francis, C. Skilling, Jr. (2005) Effects of two eye drop products on computer users with subjective ocular discomfort / Francis C. Skilling Jr., Tony A. Weaver, Kenneth P. Kato, Jerry G. Ford, Elyse M. Dussia // Optometry - Journal of the American Optometric Association, – Vol.76. - Issue 1. – pp. 47-54. doi:10.1016/s1529-1839(05)70254-2.
6. Kornieva, O.O., Saliy, O.O. (2019). Vlastyvosti tetrahydrozolinu hidrokhlorydu ta perspektyvy zastosuvannia v oftalmolohichnii praktytsi [Properties of tetrahydrozoline hydrochloride and prospects for use in ophthalmic practice]. VIII Vseukrainska naukova konferentsia molodykh uchenykh ta studentiv «Naukovi rozrobky molodi na suchasnomu etapi»(18-19 kvitnia) - Research and development of the youth at the present stage. (Vol.2, pp. 524-525), Kyiv: KNUTD [in Ukrainian].
7. Zynchenko, O.A., Andriukova, L.M., Fetisova, O.H., Kovalenko, S.M. (2012) Medyko-biolohichni pokaznyky ochnykh krapel: zabezpechennia osmoliarnosti pry farmatsevychnii rozrobtsi preparativ [Medical-biological indicators of eye drops: ensuring osmolarity in pharmaceutical development of drugs]. Farmakom., - Pharmacom - 4, 47-53. [in Ukrainian].
8. European pharmacopoeia 9.0 Tetrazoline hydrochloride 01/2008:2101. p.3749.
9. Derzhavna Farmakopeia Ukrainy (2015) / Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv». — 2-e vyd. — Kharkiv: Derzhavne pidpriemstvo «Ukrainskyi naukovyi farmakopeinyi tsentr yakosti likarskykh zasobiv», Vol. 1., p.1128 [in Ukarainian].
10. Stefanov, O.V. (2002) Doklinichni doslidzhennya likars'kikh zasobiv [Preclinical Studies of Treatment Methods], Kiev: Avitsena [in Ukrainian].
11. Kovalenko, V.M. (2009) Doklinichni doslidzhennia yak osnova pochatku provedennia klinichnykh vyprobuvan [Preclinical studies as a basis for initiation of clinical trials] Kyiv: Derzhavna ustanova “Instytut farmakolohii ta toksykolohii AMN Ukrainy” , 194 [in Ukrainian].
12. Mamchur, V.I., Kovalenko, E.Y., Stepanchuk, G.I., Stolyarchuk, A.A. (2003) Eksperymentalnoe (doklinicheskoe) izuchenie novykh mestnoanesteziruyushhikh sredstv [Experimental (preclinical) exploring of new local anesthetics]. Metodicheskie rekomendaczii - methodical recommendations, 48 [in Russian].
13. Stanisz, B. (2001) Kinetics of hydrolysis of tetrahydrozoline hydrochloride in aqueous solutions. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 74, 1, 135–142. <https://doi.org/10.1023/A:1014150427486>.

SALIY OLENA

KURISHKO GALINA

Researcher ID: AAC-5721-2019

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

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

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

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

DERKACH M.

GOROPATSKA O.

LLC «BioTestLab»

Kyiv National University of Technologies and Design

ВЫБОР СОСТАВА БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГЛАЗНЫХ КАПЕЛЬ С ТЕТРАГИДРОЗОЛИНА ГИДРОХЛОРИД САЛИЙ Е. А.¹, КУРЫШКО Г. Г.¹, ГОРОПАЦКАЯ Е. А.¹, ДЕРКАЧ М. В.²

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна,

²ООО «БИОТЕСТЛАБ»

Цель. Целью работы является разработка оптимального состава вспомогательных веществ для глазных капель с тетрагидрозолина гидрохлоридом и исследования местно-раздражающего действия выбранного состава глазных капель.

Методика. Объектом исследования являются экспериментальные растворы глазных капель с тетрагидрозолина гидрохлоридом с использованием различных комбинаций вспомогательных веществ. Оценку результатов испытаний при выборе состава проводили по физико-химическим показателям приготовленного раствора глазных капель и при исследовании стабильности. Оценку местно-раздражающего действия проводили на кролях породы Шиншилла на слизистой оболочке глаза кроля.

Результаты. Разработан оптимальный состав глазных капель с тетрагидрозолином гидрохлоридом лекарственного средства с применением цитратного буферного раствора. Полученный раствор по физико-химическим свойствам представляет собой прозрачный однородный водный раствор. Разработанный состав содержит (в г): тетрагидрозолина гидрохлорида - 0,05; бензалкония хлорид - 0,01; динатрия эдетат - 0,01; натрия хлорид - 0,84; цитратный буфер - до pH от 6,2 до 6,5; воды для инъекций - до 100 мл. Образцы экспериментальной серии глазных капель соответствуют требованиям ГФУ по глазным лекарственным средствам за физико-химическими показателями качества как описание, прозрачность, осмоляльность, pH раствора, количественное содержание тетрагидрозолина гидрохлорида. Результаты, полученные при исследованиях стабильности экспериментальной серии глазных капель в условиях долгосрочного и ускоренного хранения, в течение 6 месяцев наблюдения свидетельствуют о неизменности критических показателей качества, как описание, прозрачность, pH раствора, количественное содержание тетрагидрозолина гидрохлорида. Полученные результаты определения местно-раздражающего действия на слизистую оболочку глаза кроля показали, что разработанный состав глазных капель не вызывает местно-раздражающего действия, отсутствует визуальная реакция со стороны слизистой оболочки глаза, уровень повреждающего действия составил 0 баллов соответственно препаратам сравнения.

Научная новизна. Показано, что предложенный состав глазных капель соответствует требованиям ГФУ, стабильный и комфортный в применении.

Практическая значимость. Полученные результаты эксперимента имеют практическое значение для разработки новых генерических лекарственных средств.

Ключевые слова: противоотечные и антиаллергические средства, разработка состава, осмоляльность, местно-раздражающее действие.

CHOOSING THE BUFFER SYSTEM FORMULATION FOR EYE DROPS WITH TETRAHYDROZOLINE HYDROCHLORIDE

SALIY O.¹, KURYSHKO H.H.¹, GOROPATSKA O.¹, DERKACH M.²

¹Kyiv National University Technologies and Design

²LLC «BioTestLab»

Purpose. The purpose of this article is developing the optimal formulation of excipients for eye drops with tetrahydrosoline hydrochloride and researching of the locally irritating effect of the selected formulation of eye drops.

Methodology. The objects of the research are experimental solutions of eye drops with tetrahydrosoline hydrochloride using different combinations of excipients. Evaluation of test results in the selection of the formulation was performed according to the physico-chemical parameters of the prepared eye drops solution along with researching of stability. Assessment of the local irritation was performed on Chinchilla rabbits, particularly on the mucous membrane of the rabbit's eye.

Results. The optimal formulation of the eye drops with tetrahydrosoline hydrochloride of a medicinal product using citrate buffer solution was developed. The result solution represents a clear homogeneous aqueous solution to physical and chemical properties. The developed formulation contains (in grams): tetrahydrosoline hydrochloride - 0.05; benzalkonium chloride - 0.01; disodium edetate - 0.01; sodium chloride - 0.84; citrate buffer - to a pH of 6.2 to 6.5; injection water - up to 100 ml. Samples of the experimental series of eye drops meet the requirements of HFC on ophthalmic drugs in terms of physico-chemical quality indicators as description, transparency, osmolality, pH of the solution, quantitative content of tetrahydrazoline hydrochloride. The results obtained in the research of stability of the eye drops experimental series throughout a long-term and accelerated storage during 6-months observation indicate the invariance of critical quality indicators, such as description, transparency, pH of the solution and the quantitative content of tetrahydrazoline hydrochloride. The results of determining the locally irritant effect on the mucous membrane of the rabbit's eye showed that developed formulation of the eye drops does not cause any local irritation, neither visual reaction from the mucous membrane of the eye. The damaging effect level was 0 points in comparison with the other drugs.

Scientific novelty. It is proved that the proposed formulation of eye drops meets the requirements of SPhU, stable and comfortable to use.

Practical value. The results of this experiment have a practical importance for development of new generic drugs.

Key words: anti-edema and anti-allergic agents, development of the composition, osmolality, local irritantation.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.12>

УДК 677.027-
19.001

РЕЗАНОВА Н. М., БУДАШ Ю. О., ДАВИДЕНКО М. О.,
КОВАЛЬЧУК А. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ДОБАВОК НАНОРОЗМІРНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ НА СТРУКТУРУ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ ПОЛІПРОПІЛЕН/СПІВПОЛІАМІД

Мета. Дослідження впливу концентрації наночастинок оксиду алюмінію на мікро- та макрореологічні властивості розплаву суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) для регулювання морфології нанонаповнених композитів.

Методика. Вихідні полімери і нанодобавку змішували у розплаві на черв'ячно-дисковому екструдері. Ступінь диспергування компоненту дисперсної фази в матриці оцінювали за мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів сумішей. Типи структур ПП та їх розмірні характеристики вивчали за допомогою оптичного мікроскопу. Ефективну в'язкість розплавів визначали за допомогою мікровіскозиметра МВ-2, а еластичність розраховували як відношення діаметрів екструдату та фільєри.

Результати. Показано, що введення в суміш ПП/СПА (0,1÷3,0) мас. % наночастинок Al_2O_3 дає можливість керувати процесом структуроутворення компоненту дисперсної фази. При цьому зменшується середній діаметр ПП мікрофібрил та зростає їх масова доля. Максимальний ефект досягнуто за вмісту нанодобавки 1,0 мас. %. Встановлено, що макрореологічні властивості розплавів нанонаповнених систем визначаються їх морфологією. Формування анізотропних структур (ПП мікрофібрил) з меншими діаметрами обумовлює падіння в'язкості та зростання еластичності розплавів сумішей, на відміну від аналогічних показників для ПП і СПА.

Наукова новизна. Показано, що наночастинок оксиду алюмінію не впливають на тип морфології термодинамічно несумісної суміші ПП/СПА – в нанонаповнених композиціях, як і у вихідній, утворюється мікрофібрилярна структура. Модифікуюча дія нанодобавки проявляється у формуванні більшої кількості ПП мікрофібрил та зменшенні їх розмірних характеристик.

Практична значимість. Досліджена нанодобавка не перешкоджає стабільній переробці суміші ПП/СПА у волокна і плівки на екструзійному обладнанні та не ускладнює процес екстракції матричного полімеру із композиційних екструдатів. Введення наночастинок Al_2O_3 дозволить одержувати композиційні вироби та тонковолокнисті матеріали з покращеними характеристиками за рахунок регулювання фазової морфології.

Ключові слова: полімери, суміші, наночастинок, морфологія, в'язкість, еластичність.

Вступ. Ключовим напрямком розвитку сучасної науки і техніки в галузі технології полімерів є розробка нових матеріалів із зазделегідь визначеними характеристиками. Змішування полімерів та введення нанонаповнювачів різної хімічної природи, геометричної форми та розмірів дозволяє вирішувати цю проблему. Використання речовин в наностані забезпечує полімерним композитам нові функціональні властивості, а саме: підвищення міцності та пружності [1,2], надання електричних [3], сорбційних [2], антимікробних характеристик [4], здатності самоочищатися [5] тощо. При цьому модифікація полімерних виробів відбувається як за рахунок комбінації властивостей полімерів і нанонаповнювачів, так і регулюванням мікроструктури композитів. Нанодобавки можуть сприяти підвищенню ступеню диспергування компоненту дисперсної фази або його огрубінню, обумовлювати об'єднання крапель у рідкі струмені, утворювати безперервні структури чи домени неправильної форми [6]. Морфологія системи значною мірою визначається концентрацією добавки, хімічною природою функціональних груп на її поверхні та переважним

розташуванням наночастинок (НЧ) в об'ємі одного із компонентів або на межі поділу фаз. Оптимальне розміщення НЧ в полімерних композиціях дозволяє регулювати властивості виробів на їх основі та надавати комплекс нових наперед заданих характеристик.

Постановка завдання. Важливим питанням при розробці нанонаповнених полімерних композитів є формування певної морфології компонентами гетерогенної системи та визначення шляхів керування нею. За умови переробки розплавів термодинамічно несумісних сумішей полімерів на екструзійному обладнанні зсувова течія сприяє деформації крапель компоненту дисперсної фази та формуванню в безперервній матриці різних типів структур: еліпсоїди, циліндри, плівки тощо. Композити, в яких дисперсна фаза утворює *in situ* мікро- або нанофібрили в матриці іншого полімеру, інтенсивно досліджуються і знаходять широке застосування завдяки комплексу нових часто унікальних властивостей [1,2,4,7-9]. Мікро- і нанофібрилярні композити можуть бути використані як напівфабрикати для виробництва широкого спектру тонковолокнистих матеріалів. Технологія виробництва штапельних мікроволокон, комплексних ниток та прецизійних фільтрувальних матеріалів шляхом переробки розплавів сумішей полімерів з подальшою екстракцією матричного полімеру із композиційних ниток і плівок описана в роботі [2]. Нитки із ПП мікрофібрил, одержані із нанонаповненої суміші поліпропілен/співполіамід, проявляють бактерицидну дію, характеризуються підвищеними механічними показниками та високим рівнем поглинання води (майже як у природних волокон) [2,4,7]. Із багат шарових композиційних плівок, сформованих методом 3D друку, виготовлено нетканий тонковолокнистий матеріал, який може використовуватися як прецизійні фільтри (їх затримуюча здатність за частинками розміром 0,3-1,0 мкм складає майже 100 %) [8]. При створенні мікрофібрилярних композитів важливим є визначення шляхів вдосконалення їх структури, одним із методів якого може бути введення в розплав композиції міжфазних модифікаторів – компатибілізаторів та нанодобавок.

Мета роботи – дослідження впливу концентрації наночастинок оксиду алюмінію на мікро- та макрореологічні властивості розплаву суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА) для регулювання морфології нанонаповнених композитів.

Результати та їх обговорення. Для приготування суміші ПП/СПА використали промислові зразки полімерів: поліпропілен марки «Ліпол» А7-74К (дисперсна фаза) і спирторозчинний співполіамід (співполімер капролактаму і солі АГ) марки ПА-6/66-4 (дисперсійне середовище), реологічні характеристики яких наведені в роботі [10]. Нанодобавка – пірогенний оксид алюмінію із вмістом Al_2O_3 – 90,7 мас. % і питомою поверхнею 109 м²/г. Співвідношення компонентів в суміші ПП/СПА 30/70 мас. %, вміст наномодифікатора – (0,1÷3,0) мас. %. Інгредієнти композиції змішували на екструдері марки ЛПП-25, при цьому спочатку наночастинок Al_2O_3 додавали в розплав ПП. Реологічні властивості бі- і трикомпонентних систем визначали за методиками, описаними в [10,11]. Ступінь диспергування поліпропілену в матриці оцінювали за мікрофотографіями поперечних зрізів екструдатів. Для визначення типу структур, які утворює ПП в СПА, матричний компонент екстрагували із композиційних стренг водним розчином етилового спирту. Структуроутворення оцінювали шляхом вимірювання під мікроскопом МБД-15 розміру всіх типів структур ПП та підрахунку їх кількості [7]. Експериментальні дані

обробляли методами математичної статистики та розраховували середній діаметр мікрофібрил (d) і масову долю кожного типу структури.

Відомо, що властивості полімерних дисперсій і виробів на їх основі значною мірою залежать від макрореологічних характеристик компонентів (в'язкість і еластичність) та структури, яку утворює полімер дисперсної фази в матриці. Морфологія екструдатів сумішей полімерів визначається перебігом ряду мікрореологічних процесів, що відбуваються з краплями дисперсної фази за течії розплаву – диспергування, коалесценція, деформація та міграція. Ступінь прояву кожного із них залежить від реологічних властивостей, співвідношення компонентів суміші, хімічної природи та вмісту добавки тощо.

Дослідження мікроструктури екструдатів композицій показали, що додавання наночастинок оксиду алюмінію в розплав суміші ПП/СПА дозволяє регулювати її морфологію (рис., табл.1). Із мікрофотографій поперечних зрізів екструдатів видно, що у вихідній суміші ПП грубо диспергований. Введення в систему (0,1÷3,0) мас. % добавки сприяє підвищенню ступеню диспергування та однорідності розподілу частинок полімеру дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

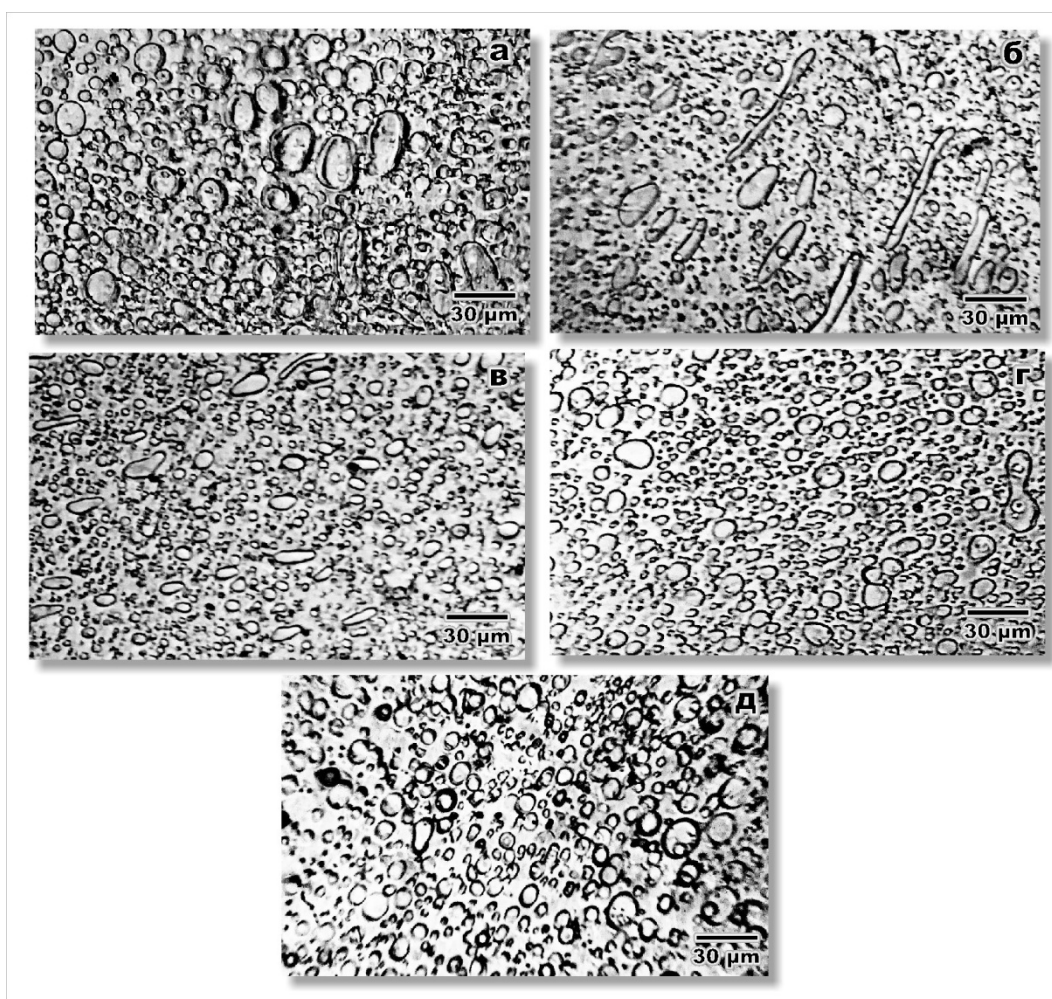


Рис. Мікрофотографії поперечних зрізів екструдатів сумішей з різним вмістом оксиду алюмінію, мас. % :
а) 0; б) 0,1; в) 0,5; г) 1,0, д) 3,0

Після екстракції співполіаміду із композиційних екструдатів отримали пучки ПП мікрофібрил. Це свідчить про те, що структура екструдатів являє собою суцільну фазу

дисперсійного середовища, наповненого тонкими струменями дисперсної фази. Кількісні мікроскопічні дослідження показали, що мікрофібрили є переважаючим типом структури в екструдатах вихідної і нанопоповнених сумішей. Поряд з цим, поліпропілен утворює також невелику кількість плівок та частинок (табл. 1). Введення нанорозмірного оксиду алюмінію в розплав суміші впливає на морфологію трикомпонентних систем в напрямку зменшення діаметрів ПП мікрофібрил та зростання їх масової долі в усьому діапазоні концентрацій добавки. Модифікуюча дія нанопоповнювача, перш за все, пов'язана із його впливом на в'язко-пружні характеристики вихідних компонентів та на перебіг явищ на межі їх поділу. Відомо, що зміна співвідношення в'язкостей розплавів дисперсної фази і матриці (η_1/η_2) та їх еластичностей (B_1/B_2) може змістити рівновагу в процесах деформації, розпаду і коалесценції крапель [1,2,12].

Таблиця 1

Характеристики мікроструктури екструдатів вихідної та модифікованих сумішей

Вміст Al_2O_3 , мас. %	Мікрофібрили		Частинки		Плівки, мас. %
	d , мкм	мас. %	d , мкм	мас. %	
0	4,0	82,7	4,0	8,3	9,0
0,1	3,2	85,6	3,0	6,1	8,3
0,5	2,7	90,7	2,8	2,5	6,8
1,0	2,2	94,9	1,8	1,0	4,1
3,0	3,0	92,2	3,2	3,4	4,4

Дослідження впливу концентрації наночастинок оксиду алюмінію на реологічні властивості розплаву вихідного поліпропілену показали, що його в'язкість (η_1) закономірно зростає в усьому діапазоні вмісту добавки через структурування розплаву наночастинами. В той же час еластичність модифікованого розплаву ПП зменшується, судячи з рівноважних величин розбухання (B_1) (табл.2).

Таблиця 2

Вплив концентрації Al_2O_3 на в'язко-пружні властивості* суміші ПП/СПА

Вміст Al_2O_3 , мас. %	η_1 , Па•с	η_1/η_2	$\eta_{\text{сум}}$, Па•с	B_1	B_1/B_2	$B_{\text{сум}}$
0	260	0,35	160	1,8	1,43	5,1
0,1	270	0,36	210	1,7	1,36	5,4
0,5	280	0,38	170	1,7	1,28	6,3
1,0	300	0,41	160	1,6	1,21	6,8
2,0	320	0,43	150	1,5	1,07	6,4
3,0	350	0,47	140	1,4	1,00	5,8

* за $\tau = 5,69 \cdot 10^4$ Па; $\eta_2 = 740$ Па•с

Це зумовлено ускладненням рухливості сегментів ПП макромолекул в присутності твердого нанопоповнювача. Із табл. 2 видно, що зі збільшенням концентрації Al_2O_3 величини

співвідношення в'язкості та еластичності компоненту дисперсної фази і матриці змінюються по-різному: значення η_1/η_2 зростають, а B_1/B_2 – знижуються до одиниці. Ці чинники закономірно призводять до кращого диспергування і деформації крапель поліпропілену в поліамідній матриці, що і підтверджується результатами виконаних мікроскопічних досліджень (рис., табл.1). Зменшення розмірних характеристик дисперсної фази та переважне утворення ПП мікрофібрил з мінімальними діаметрами в нанонаповнених сумішах може бути пов'язано з підвищенням ступеня сумісності між макромолекулами компонентів у міжфазному шарі за рахунок компатибілізуючої дії наночастинок оксиду алюмінію, що узгоджується з результатами раніше виконаних досліджень [2,4,7,13]. Так, введення нанорозмірного оксиду титану в розплав суміші поліетилентерефталат/ПП [13] та змішаного оксиду TiO_2 /кремнезем в суміш ПП/СПА [7] сприяє деформації крапель компоненту дисперсної фази у рідкі струмені та забезпечує зниження середнього діаметра мікрофібрил у 3,8 і 2,2 рази відповідно.

Мікрореологічні процеси значною мірою також впливають і на в'язко-пружні характеристики розплавів полімерних дисперсій. Дані табл. 2 свідчать, що при введенні наночастинок оксиду алюмінію в суміш ПП/СПА в'язкість розплавів нанонаповнених систем, як і вихідної, падає у порівнянні з η ПП і СПА. Це обумовлено, перш за все, формуванням анізотропних структур (рідких циліндрів) ПП в матриці СПА [12]. Збільшення майже на 30 % величин рівноважного розбухання екструдатів нанонаповнених систем також обумовлено формуванням мікрофібрилярної структури за течії досліджуваних сумішей (табл.2). Ріст величин ($B_{\text{сум}}$) відбувається за рахунок релаксації напруг, накопичених рідкими циліндрами, які є термодинамічно нестійкими, і розпадаються на краплі при відпалі [2,11]. В раніше виконаних нами дослідженнях було показано, що еластичність розплавів стає максимальною за умови, коли компонент дисперсної фази утворює в екструдаті тільки мікрофібрили з мінімальними діаметрами [2]. Встановлена закономірність зберігається і для композицій, наповнених наночастинок оксиду алюмінію – за вмісту нанодобавки 1,0 мас. % розбухання є максимальним ($B_{\text{сум}} = 6,8$), а мікрофібрили – найтоншими ($d = 2,2$ мкм), тобто величина розбухання є опосередкованою характеристикою формування більш досконалої мікрофібрилярної структури.

Висновки. Досліджено вплив концентрації нанорозмірного оксиду алюмінію на мікро- та макрореологічні властивості термодинамічно несумісної суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА). Показано, що введення в розплав (0,1÷3,0) мас. % наночастинок Al_2O_3 не змінює тип морфології системи – в нанонаповнених композиціях, як і у вихідній суміші, формується мікрофібрилярна структура. Модифікуюча дія нанодобавки проявляється у зменшенні середнього діаметра ПП мікрофібрил та збільшенні їх масової доли.

Встановлено, що зміна морфології екструдатів в присутності наночастинок оксиду алюмінію суттєво впливає на макрореологічні властивості розплаву ПП/СПА. Формування мікрофібрил ПП в матриці СПА в бі- та трикомпонентних системах сприяє зниженню в'язкості та підвищенню еластичності розплавів, в порівнянні з вихідними компонентами. Для нанонаповнених сумішей величини рівноважного розбухання екструдатів збільшуються майже на 30 %, що опосередковано свідчить про вдосконалення їх мікрофібрилярної структури під дією наночастинок.

Література

1. Utracki L.A., Wilkie C.A. Polymer blends handbook. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. – 2014. – 2373 p.
2. Резанова, Н.М.; Будащ, Ю.О.; Плаван, В.П. Інноваційні технології хімічних волокон; КНУТД: Київ, 2017. – 240 с.
3. Yang H., Li B., Zhang Q., Du R., Fu Q. Simultaneous Enhancement of Electrical Conductivity and Impact Strength via Formation of Carbon Black-Filler Network in PP/EPDM Blends. // Polym. Adv. Technol. – 2011. – V. 22. – №6, P.857-862.
4. Rezanova N.M., Rezanova V.G., Plavan V.P., Viltaniuk O.O. 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.
5. Kanjwal M.A., Barakat N.M., Shceikh F.A., Balk W., Khil M.S., Kim H.Y. Effect of silver Content and Morphology on the catalic Activity of Silver-grafted Titanium Oxide Nanostructure // Fibers and Polymers. – 2010. – V. 11, №5. – P.700-709.
6. Luna M.S., Filippone G. Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities // European Polym. J. – 2016. – V. 79. – P.198-218.
7. Rezanova N.M., Plavan V.P., Rezanova V.G., Bohatyryov V.M., Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers // Vlakna a Textil. – 2016. – №2. – P.3-8.
8. Beloshenko V.A., Plavan V.P., Rezanova N.M., Savchenko B.M., Vozniak I. Production of high-performance multi-layer fine-fibrous filter materials by application of material extrusion-based additive manufacturing // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – №101. – P. 2681-2688
9. Thomas S., Mishra R., Kalarikka N. Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends. – Woodhead Publishing, 2017 – 372 p.
10. Резанова Н.М., Сад А.Ю. Вплив нанонаповнювача на реологічні властивості розплавів полімерів та їх сумішей // Вісник КНУТД. – 2018. – №5 (126). – С.106-113.
11. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method

References

1. Utracki L.A., & Wilkie C.A. (2014). *Polymer blends handbook*. London: Springer New York Heidelberg Dordrecht. [in English].
2. Rezanova, N.M., Budash, Yu.O., Plavan, V.P. (2017). *Innovacijni tehnologiyi himichnih volokno* [Innovative technologies of chemical fibers]. KNUTD [in Ukrainian].
3. Yang, H., Li, B., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q. (2011). Simultaneous Enhancement of Electrical Conductivity and Impact Strength via Formation of Carbon Black-Filler Network in PP/EPDM Blends. *Polym. Adv. Technol*, 22, 6, 857- 862 [in English].
4. Rezanova, N.M., Rezanova, V.G., Plavan, V.P., Viltaniuk, O.O. (2017). 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*, 2, 37-42 [in English].
5. Kanjwal, M.A., Barakat, N.M., Shceikh, F.A., Balk, W., Khil, M.S., Kim, H.Y. (2010). Effect of silver Content and Morphology on the catalic Activity of Silver-grafted Titanium Oxide Nanostructure. *Fibers and Polymers*, Vol. 11, 700-709 [in English].
6. Luna, M.S., Filippone, G. (2016). Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities. *European Polym. J*, Vol. 79, 198-218 [in English].
7. Rezanova, N.M., Plavan, V.P., Rezanova, V.G., Bohatyryov, V.M. (2016). Regularities of producing of nano-filled polypropylene microfibers. *Vlakna a Textil*, Vol. 2, 3-8 [in English].
8. Beloshenko, V.A., Plavan, V.P., Rezanova, N.M., Savchenko, B.M., Vozniak, I. (2019). Production of high-performance multi-layer fine-fibrous filter materials by application of material extrusion-based additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 101, 2681-2688 [in English].
9. Thomas, S., Mishra, R., Kalarikka, N. (2017). Micro and nano fibrillar composites (mfcs and nfcs) from polymer blends. *Woodhead Publishing*, 372 [in English].
10. Rezanova N.M., Sad A.Yu. Vplyv nanonapovnyuvacha na reolohichni vlastyivosti rozplaviv polimeriv ta yikh sumishey // *Visnyk KNUTD*. – 2018. – №5 (126). – S.106-113 [in Ukrainian].
11. Utracki, L., Bakerdjiane, Z., Kamal, M. (1975). A method for the measurement of the true

for the measurement of the true die swell of polymer melts // J. Appl. Polymer Sci. – 1975. – V. 19, №2. – P.481 - 501.

12. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. – New York: John Wiley & Sons, Inc. – 2000, V.1. – 618 p.

13. Li W., Schlarb A.K., Evstatiev M. Effect of viscosity ratio on the morphology of PET microfibrillar in uncompatibilized and compatibilized drawn PET/PP/TiO₂ blends // J. of Polym. Sci. Part B: Polymer Physics. – 2009. – № 47. – P.555-562.

die swell of polymer melts. J. Appl. Polymer Sci., Vol. 19, 481-501 [in English].

12. Paul, D.R., & Bucknall, C.B. (2000). Polymer Blends. New York: John Wiley & Sons, Inc. [in English].

13. Li, W., Schlarb, A.K., Evstatiev, M. (2009). Effect of viscosity ratio on the morphology of PET microfibrillar in uncompatibilized and compatibilized drawn PET/PP/TiO₂ blends. J. of Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 47, 555-562 [in English].

REZANOVA NATALYA

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

DAVYDENKO MARYNA

davydenkomaryna@gmail.com
Kyiv National University of Technologies and Design

BUDASH YURI

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

KOVALCHUK ANASTASIIA

elladorff@gmail.com
Kyiv National University of Technologies and Design

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕН/СОПОЛИАМИД

РЕЗАНОВА Н. М., БУДАШ Ю. А., ДАВИДЕНКО М. А., КОВАЛЬЧУК А.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование влияния концентрации наночастиц оксида алюминия на микро- и макрореологические свойства расплава смеси полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) для регулирования морфологии нанонаполненных композитов.

Методика. Исходные полимеры и нанодобавку смешивали в расплаве на червячно-дисковом экструдере. Степень диспергирования компонента дисперсной фазы в матрице оценивали по микрофотографиям поперечных срезов экструдатов смесей. Типы структур ПП и их размерные характеристики изучали с помощью оптического микроскопа. Эффективную вязкость расплавов определяли на микровязкозиметре МВ-2, а эластичность рассчитывали как отношение диаметров экструдата и фильеры.

Результаты. Показано, что введение в смесь ПП/СПА (0,1÷3,0) масс. % наночастиц Al₂O₃ дает возможность управлять процессом структурообразования компонента дисперсной фазы. При этом уменьшается средний диаметр ПП микрофибрилл и возрастает их массовая доля. Максимальный эффект достигнут при содержании нанодобавки 1,0 масс. %. Установлено, что макрореологические свойства расплавов нанонаполненных систем определяются их морфологией. Формование анизотропных структур (ПП микрофибрилл) с меньшими диаметрами обуславливает падение вязкости и возрастание эластичности расплавов смесей, в отличие от аналогичных показателей для ПП и СПА.

Научная новизна. Показано, что наночастицы оксида алюминия не влияют на тип морфологии термодинамически несовместимой смеси ПП/СПА – в нанонаполненных композициях, как и в исходной, образуется микрофибрилярная структура. Модифицирующее действие нанодобавки проявляется в формировании большего количества ПП микрофибрилл и уменьшении их размерных характеристик.

Практическая значимость. Исследованная нанодобавка не препятствует стабильной переработке смеси ПП/СПА в волокна и пленки на экструзионном оборудовании и не усложняет процесс экстракции матричного полимера из композиционных экструдатов. Введение наночастиц Al_2O_3 позволит получать композиционные изделия и тонковолокнистые материалы с улучшенными характеристиками за счет регулирования фазовой морфологии.

Ключевые слова: полимеры, смеси, нанодобавка, морфология, вязкость, эластичность.

INFLUENCE OF ADDITIVES OF NANOSIZED ALUMINUM OXIDE ON THE STRUCTURE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE POLYPROPYLENE / COPOLIAMIDE BLENDS

REZANOVA N., BUDASH Yu., DAVYDENKO M., KOVALCHUK A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Investigation of the effect of the concentration of aluminum oxide nanoparticles on the micro- and macro-rheological properties of the melt of a polypropylene / copolyamide (PP / CPA) mixture to control the morphology of nanofilled composites.

Methodology. The starting polymers and nano-additive were melt blended on a worm-disk extruder. The degree of dispersion of the component of the dispersed phase in the matrix was evaluated by micrographs of cross sections of the extrudates of the mixtures. The types of PP structures and their dimensional characteristics were studied using an optical microscope. The effective viscosity of the melts was determined on an MB-2 micro viscometer, and elasticity was calculated as the ratio of the extrudate and die diameters.

Results. It is shown that the introduction of a PP / CPA mixture (0.1÷3.0) mass. % Al_2O_3 nanoparticles makes it possible to control the process of structure formation of the component of the dispersed phase. In this case, the average diameter of PP microfibrils decreases and their mass fraction increases. The maximum effect was achieved when the content of nanoparticles 1.0 mass.%. It has been established that the macro-rheological properties of melts of nanofilled systems are determined by their morphology. The formation of anisotropic structures (PP microfibrils) with smaller diameters causes a decrease in viscosity and an increase in the elasticity of the melts of mixtures, in contrast to similar indicators for PP and CPA.

Scientific novelty. It was shown that Al_2O_3 nanoparticles do not affect the type of morphology of the thermodynamically incompatible PP / CPA mixture - in nanofilled compositions, as in the initial one, a microfibrillar structure is formed. The modifying effect of nanoadditives is manifested in the formation of a larger number of PP microfibrils and a decrease in their dimensional characteristics.

Practical significance. The studied nanoparticle does not interfere with the stable processing of the PP / SPA mixture into fibers and films on extrusion equipment and does not complicate the process of extraction of the matrix polymer from composite extrudates. The introduction of Al_2O_3 nanoparticles will make it possible to obtain composite products and fine-fiber materials with improved characteristics due to the regulation of phase morphology.

Key words: polymers, mixtures, nano-additive, morphology, viscosity, elasticity

УДК:621.311.61

ЗАБІЯКА Н. А., БАЙРАЧНИЙ В. Б.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ
ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВУ АК7
В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ З ДОМІШКАМИ АКТИВАТОРІВ**

Мета. Метою статті є дослідження впливу на продуктивність виділення водню основних факторів, зокрема концентрації компонентів, природи електроліту, складу та стану поверхні сплаву алюмінію.

Методика. Для проведення досліджень використовувався прилад MICROmed, який має регулювання температури та функцію перемішування. Вагові корозійні випробування оцінювалися гравіметричним методом за допомогою вагів марки CERTUS Balance CBA-150-0,02. рН розчинів вимірювався з використанням рН - метру марки 150 МА. Обробка отриманих результатів проводилася шляхом математичного планування експериментів з використанням програмного пакету Exel 2016.

Результати. Запропоновано хімічний низькотемпературний спосіб синтезу водню шляхом взаємодії сплавів алюмінію з лужними розчинами з домішками активаторів. Встановлені основні закономірності зміни швидкості розчинення сплаву АК7 та утворення водню від впливу іонів галогенідів в лужних розчинах та вплив на цей процес стану поверхні сплаву і продуктів реакції. В цьому сплаві найбільш впливовою є домішка силіцію, яка складає 3–6% вагових. Визначено вплив кінетичних параметрів розчинення сплаву алюмінію АК7 на синтез водню в якості джерела екологічно безпечної теплової енергії.

Наукова новизна. Встановлені залежності процесу виділення водню в лужних розчинах за механізмом водневої деполяризації від природи сплаву алюмінію та домішок активаторів в електроліті.

Практична значимість. Досліджені процеси металевого хімічного циклу отримання водню створюють умови для подальшої розробки технологічного процесу алюмодеполяризаційного синтезу водню без використання мембранних електролізерів. Даний спосіб має значення для портбей малої енергетики в невеликих кількостях.

Ключові слова: галогеніди, синтез водню, хімічне розчинення, сплав алюмінію, алюмінат, корозійний процес, емпіричні рівняння, питома вага розчинення.

Вступ. Розвиток сучасної енергетики потребує використання екологічно безпечних джерел енергії, серед яких важлива роль належить використанню водню. Промислове виробництво водню являється невід'ємною частиною в його використанні, адже водень майже не зустрічається в природі в чистій формі та повинен вилучатись з інших сполук за допомогою різних хімічних методів.

Найбільші об'єми водню отримують високотемпературною конверсією природного газу і вугілля [1, 7], але такий водень потребує додаткової очистки від домішок, в результаті чого значно зростає собівартість кінцевого продукту. Екологічні наслідки викидів в атмосферу токсичних речовин, які утворюються внаслідок інтенсивного використання вуглецевих паливних ресурсів, визначають необхідність у пошуці нових економічно доцільних та екологічно безпечних енергоносіїв.

В меншій мірі використовуються електрохімічні способи синтезу водню та методи деполяризаційного корозійного розчинення металів через значні енергетичні витрати, що зумовлено підвищенням собівартості водню в 5–8 разів. Незважаючи на великі економічні

витрати, виробництво водню шляхом електролізу та термоелектричних деполяризуючих циклів постійно удосконалюється, адже отримується водень високої чистоти [2].

Авторами робіт [1, 7] розроблений цілий ряд досліджень, спрямований на синтез високочистого водню з води із використанням енергоакумуючих речовин. Слід зазначити, що даний спосіб виробництва водню перспективний, але потребує тривалого розвитку.

Одним із далекосяжних методів синтезу водню є низькотемпературний цикл корозійного розчинення сплавів алюмінію за механізмом водневої деполяризації [3]. Альтернативним способом в алюмоводневому технологічному процесі являється синтез водню шляхом хімічного розчинення алюмінієвих сплавів в лужних розчинах. Використання цих сплавів дозволяє успішно вирішити проблему отримання дешевого і безпечного енергоносія. Розвинена інфраструктура виробництва алюмінію та його значні запаси дозволяють застосовувати алюмінієві сплави як джерело синтезу водню. Враховуючи великі об'єми виробництва алюмінію, можна очікувати, що його використання у вигляді сплавів і відходів для виробництва водню дозволить значно знизити собівартість кінцевого продукту.

В сучасних умовах синтез водню шляхом розчинення алюмінієвих сплавів вивчено недостатньо і потребує додаткових досліджень кінетичних характеристик хімічного розчинення бездефіцитних сплавів алюмінію.

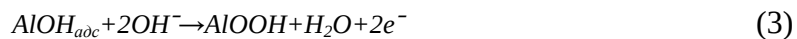
Постановка завдання. Метою даної роботи є дослідження кінетичних параметрів на продуктивність виділення водню. Для досягнення даної мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Дослідити вплив складу та стану поверхні сплаву алюмінію.
2. Визначити оптимальні параметри хімічного розчинення алюмінієвого сплаву АК7 в лужних розчинах з домішками іонів активаторів.

Методи дослідження. Дослідження проводились на зразках алюмінієвого сплаву АК7, який має склад, % ваг.: Al (87,6–93,6), Si (6–8), Cu (1,5), Fe (1,3), Mn (0,2–0,6), Mg (0,2–0,5), Zn (0,5). Для цього зразки сплаву АК7 розмірами 4х0,7 см, поверхня якого (5–8 см²) шорсткістю 5 класу чистоти ∇5 ($R_a = 3,5\text{--}5\text{ мкм}$) перед дослідом проходила механічну обробку, хімічне знежирення та активацію в стандартних розчинах. Розчинення сплаву проводилось в розчинах NaOH (1–5 моль/дм³) з домішками іонів галогенідів NaF та KI (0,1 моль/дм³), за визначений термін (1 годину), при температурах (293–298) К.

Результати зміни ваги кородуючих зразків та об'єм отриманого водню визначався на основі залежностей питомої ваги в ΔP (г/см²·год) та швидкості виділення водню V_{H_2} (см³/см²·год).

Результати дослідження. В лужних розчинах алюміній розчиняється з утворенням алюмінату і комплексних гідроксидних іонів $[Al(OH)_4]^-$: при pH>11 реакція розчинення протікає за механізмом корозії з водневою деполяризацією [10]. Реакції іонізації алюмінію протікають поступово, вони включають стадії взаємодії оксидної плівки з гідроксидом і розчинення металу за реакціями [4–6]:





Кінцевим продуктом цих реакцій є $Al_2O_3 \cdot H_2O$, проте до складу сплаву входять і домішки, які впливають на стаціонарний потенціал сплаву, а саме зміщенням в позитивну область завдяки дії потенціалів та домішок при заданих рН. Крім того, реальні потенціали алюмінію та його сплавів зміщені в позитивну область завдяки утворенню оксидних та гідроксидних сполук на поверхні алюмінію та подальшому їх розчиненню.

До складу сплаву АК7 входять 6–8% силіцію, а також домішки міді, заліза, мангану і цинку, які не перевищують 1,5%. При взаємодії з лужними розчинами всі ці домішки утворюють малорозчинні оксиди та гідроксиди вказаних металів. Такі сполуки локалізуються на поверхні сплаву у вигляді гідратованої та пористої плівки, яка міняє склад і, в залежності від температури і шорсткості, дифундує з його поверхні [3].

Розчинення сплаву АК7 супроводжується реакціями утворення силікату натрію та диоксиду силіцію відповідно за наступними реакціями:



Реакція (7) утворює на електроді пористий поверхневий шар оксиду Si, який негативно впливає на швидкість розчинення алюмінію і об'єм водню, що виділяється на електроді [9].

На швидкість вказаних реакцій також мають великий вплив іони активатори розчинення (F, I, Cl⁻). Аналіз робіт [8, 9] свідчить про суттєво менший вплив росту концентрації NaCl на об'єм виділеного водню в порівнянні з концентрацією NaOH. Проте введення в електроліт іонів хлору збільшує швидкість розчинення сплаву за рахунок негативного різничного ефекту при температурах 293–298 К на 20–25%.

На рис. 1 приведена залежність росту показника зменшення ваги зразка сплаву АК7, а на рис. 2 швидкість виділення водню від впливу концентрації NaOH з домішками іонів галогенідів (NaF, KI) в умовах його розчинення при температурі 298 К.

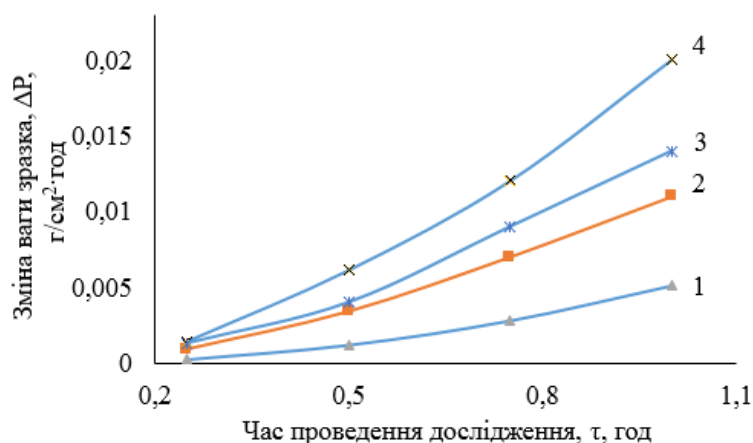


Рис. 1. Залежність розчинення ваги сплаву АК7 від впливу домішок NaF та KI в лужних розчинах.

Криві: 1–1 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF;
2–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF; 3–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ KI;
4–5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF

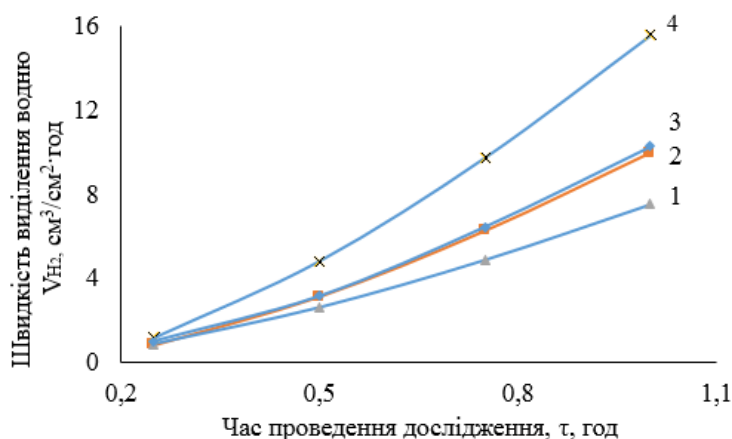


Рис. 2. Залежність швидкостей виділення водню від впливу домішок NaF та KI в лужних розчинах.

Криві: 1–1 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF;
2–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF; 3–2,5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ KI;
4–5 моль/дм³ NaOH+0,1 моль/дм³ NaF

Характер зміни залежностей (рис. 1) та (рис. 2) свідчить про суттєво більший вплив на швидкість розчинення алюмінію та об'єм виділення водню концентрації NaOH, який інтенсивно реагує з алюмінієм в залежності від стану поверхні металу та в присутності продуктів реакції на межі розділу фаз.

Залежності в інтервалі 0,25–1 год мають поліноміальну функцію у вигляді рівнянь 1, 2 приведених в табл. 1.

Таблиця 1

Емпіричні рівняння розчинення алюмінієвого сплаву марки АК7 та виділення водню

Концентрації компонентів електроліту та термін розчинення				Т, К	Емпіричні рівняння регресії розчинення сплаву АК7 ΔP – зміна ваги зразка, г/см ² ·год; V_{H_2} – зміна виділеного водню, см ³ /см ² ·год
С NaOH, моль/дм ³	С NaF, моль/дм ³	С KI, моль/дм ³	τ, год		
1	0,1	-	0,25–1	293–298	1. $\Delta P=0,0054x^2-0,0003x-1 \cdot 10^{-0,5}$ 2. $V_{H_2}=3,6313x^2+4,3834x-0,4863$
2,5	0,1	-	0,25–1	293–298	3. $\Delta P=0,006x^2+0,0061x-0,001$ 4. $V_{H_2}=5,62x^2+5,161x-0,8388$
2,5	-	0,1	0,25–1	293–298	5. $\Delta P=0,0092x^2+0,0057x-0,0008$ 6. $V_{H_2}=6,72x^2+4,056x-0,495$
5	0,1	-	0,25–1	293–298	7. $\Delta P=0,0132x^2+0,0082x-0,0014$ 8. $V_{H_2}=8,68x^2+8,426x-1,5275$

Слід відзначити, що при введенні фториду натрію в розчин – швидкість розчинення алюмінію збільшується, внаслідок чого зростає і кількість виділеного водню. Таку залежність можливо пояснити високими реакційними властивостями фторидів, які при розчиненні алюмінію впливають на поверхню реагуючого металу і запобігають утворенню оксидних сполук на поверхні алюмінію більш ефективно в порівнянні з іонами хлору.

Зображені залежності на рис. 1 і рис. 2 відповідають емпіричним рівнянням (1–8), які в повній мірі визначають найбільш оптимальні закономірності впливу компонентів

електроліту та часу розчинення на зміну вагового показника зразку та швидкість виділення водню в інтервалі (0,25–1) години. На основі експериментальних даних встановлено, що концентрація активатора відповідає величинам 0,1 моль/дм³.

Шорсткість поверхні зразків також впливає на зміну питомої ваги сплаву $\Delta\rho$ (г/см²·год) і об'єм виділеного водню V_{H_2} (см³/см²·год). Так для поверхні з класом $\nabla 5$ він має величину 5–8 см³/см²·год при температурах 295÷298 К, а для поверхні з шорсткістю $\nabla 3$ ($R_a=5-3,5$ мкм) зростає до 10 см³/см²·год.

Висновки. Результати, які наведено у даній статті, дозволяють визначити шляхи вирішення важливої наукової і практичної проблеми, сутність якої полягає у концепції використання водню в енергетиці. В рамках дослідження цього питання запропонований низькотемпературний деполяризаційний цикл корозійного розчинення сплавів алюмінію в лужних розчинах з домішками фторидів та йодидів, який реалізується за механізмом водневої деполяризації, в результаті чого алюміній розчиняється у вигляді іонів Al^{3+} , а відновлюються H^+ до молекул H_2 та їх виходом з реагуючого простору. Методами комп'ютерного моделювання розраховані співвідношення між швидкістю корозійного процесу та основними показниками взаємодії умов розчинення. Визначені регресійні співвідношення між об'єктами отриманого водню та головними характеристиками умов його синтезу. Перспективи подальших досліджень полягають у проектуванні та реалізації технологічного процесу отримання водню шляхом розчинення промислових алюміній силіційових сплавів в лужних розчинах з домішками активаторів на основі галогенідів та сульфатних іонів для отримання екологічно-безпечного палива з високими показниками, який можна використовувати для отримання теплової енергії.

Література

1. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H_2 in demand. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, P. 23446–23454.
2. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang. Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. Journal of Power Sources. 2013. Vol. 229, P. 133–140.
3. Sheikhabaei V., Baniyadi E., Nateree G. F. Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, P. 9181–9191.
4. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2012. Vol.

References

1. Anthony Newell, Ravindranathan Thampi K. (2017). Novel amorphous aluminum hydroxide catalysts for aluminum–water reactions to produce H_2 in demand International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 42, 23446–23454.
2. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, Dong Wei, Chunju Lv, Laishun Qin, Yuexiang Huang (2013). Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. Journal of Power Sources. Vol. 229, 133–140.
3. Sheikhabaei V., Baniyadi E., Nateree G. F. (2018). Experimental investigation of solar assisted hydrogen production from water and aluminum. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 43, 9181–9191.
4. Porciunkula C. B., Marcilio N. R., Tessaro I. C., Gerchmann M. (2012). Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 29, 337–348.
5. Grigoreva I. O., Dresviannikov A. F., Masnik O. Іu., Zakirov R. A. (2011). Elektrokhimicheskoe povedenie aliuminiia v rastvorakh gidroksida amoniia i gidroksida natriia [Electrochemical behavior of aluminum in solutions of

29, Р.337–348.

5. Григорьева И. О., Дресвянников А. Ф., Масник О. Ю., Закиров Р. А. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия. Вестник Казанского технологического университета. Сер. Химия. 2011. Вып. 6. - С. 72–78.

6. Лукашук Т. С., Ларин Т. С. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. Сер. Химия. 2009. Вып. 17, № 870. С. 253–258.

7. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы/ Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – К.: Наукова думка, 2006. 773 с.

8. Забияка Н.А. Влияние кинетических параметров на производительность выделения водорода из щелочно-хлоридных растворов. Экология и промышленность. 2019. № 1. С. 55–58.

9. Забияка Н. А., Байрачный В. Б., Руденко Н. О., Желавська Ю. А. Вплив технологічних параметрів на ефективність виділення водню шляхом розчинення алюмінієвого сплаву АК7. Colloquium-journal. Technical science. 2019. № 6. С. 24–27.

10. Лукашук Т. С., Ларин В. И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. Вестник НТУ «ХПИ». Сер. Химия. 2009. Вып. 17(40), №870. С. 253–258.

ammonium hydroxide and sodium hydroxide]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser. Khimiia. – Bulletin of Kazan Technological University «Chemistry Series» no 6, 72–78 [in Russian].

6. Lukashchuk T. S., Larin T. S. (2009). Korroziionnoe povedenie aliuminiia i ego splavov v rastvorakh gidroksida natriia [Corrosive behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions]. Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo universiteta im. V. N. Karazina. Ser. Khimiia. – Bulletin of Kharkiv National Universiye «Chemistry Series» Vol 17, no 870, 253–258 [in Russian].

7. Kozin L. F. & Volkov S. V. (2006). Sovremennaia energetika i ekologiia: problemy i perspektivy [Modern energy and ecology: problems and prospects]. – Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

8. Zabiika N. A. (2019). Vliianie kineticheskikh parametrov na proizvoditelnost vydeleniia vodoroda iz shchelochno-khloridnykh rastvorov [The influence of kinetic parameters on the performance of hydrogen evolution from alkaline chloride solutions]. Ekologiia i promyshlennost. – Ecology and industry, no 1, 55–58 [in Russian].

9. Zabiika N. A., Bairachnyi V. B., Rudenko N. O., Zhelavska Yu. A. (2019). Vplyv tekhnolohichnykh parametriv na efektyvnist vydilennia vodniu shliakhom rozchynennia aliuminiievoho splavu AK7 [Effect of the technological parameters on the efficiency of hydrogen isolation by method of dissolution of the AK7 aluminum alloy]. Colloquium-journal «Technical science» no 6, 24–27 [in Ukrainian].

10. Lukashchuk T. S., Larin V. I. (2009). Korroziionnoe povedenie alyuminiya i ego splavov v rastvorakh gidroksida natriya [Corrosive behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions]. Visnik NTU «KhPI». Ser. Khimiia. – Bulletin of National Technical University «KhPI» «Chemistry Series» Vol. 17(40), no 870, 253–258 [in Russian].

ZABIYAKA NATALIYA

BAIRACHNIY VOLODYMYR

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2837-5317>
Department Chemical Engineering and Industrial Ecology of the
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8397-3489>
Department Chemical Engineering and Industrial Ecology of the
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА АК7 В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ АКТИВАТОРОВ **ЗАБИЯКА Н. А., БАЙРАЧНЫЙ В. Б.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Цель. Целью статьи является исследование влияния на производительность выделения водорода основных факторов, в частности концентрации компонентов, природы электролита, состава и состояния поверхности сплава алюминия.

Методика. Для проведения исследований использовался прибор MICROmed, который имеет регулировку температуры и функцию перемешивания. Весовые коррозионные испытания оценивались гравиметрическим методом с помощью весов марки CERTUS Balance CBA-150-0,02. pH растворов измерялся с использованием pH - метра марки 150 МА. Обработка полученных результатов проводилась путем математического планирования экспериментов с использованием программного пакета Exel 2016.

Результаты. Предложен химический низкотемпературный способ синтеза водорода путем взаимодействия сплавов алюминия с щелочными растворами с добавками активаторов. Установлены основные закономерности изменения скорости растворения сплава АК7 и образования водорода от воздействия ионов галогенидов в щелочных растворах и влияние на этот процесс состояния поверхности сплава и продуктов реакции. В этом сплаве наиболее влияющей является примесь кремния, которая составляет 3-6% весовых. Определено влияние кинетических параметров растворения сплава алюминия АК7 на синтез водорода в качестве источника экологически безопасной тепловой энергии.

Научная новизна. Установлены зависимости процесса выделения водорода в щелочных растворах по механизму водородной деполяризации от природы сплава алюминия и примесей активаторов в электролите.

Практическое значение. Исследованы процессы металлического химического цикла получения водорода создают условия для дальнейшей разработки технологического процесса алюмодеполяризационного синтеза водорода без использования мембранных электролизеров. Данный способ имеет значение для нужд малой энергетики в небольших количествах.

Ключевые слова: галогениды, синтез водорода, химическое растворение, сплав алюминия, алюминат, коррозионный процесс, эмпирические уравнения, удельный вес растворения.

EFFECT OF KINETIC PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF HYDROGEN ISOLATION BY METHOD OF DISSOLUTION OF THE AK7 ALLOY IN ALKALI SOLUTIONS WITH ADDITIVES OF ACTIVATORS

ZABIKA N., BAIRACHNIY V.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Purpose. The aim of the article is to study the influence of the main factors on the hydrogen evolution performance, in particular, the concentration of components, the nature of the electrolyte, the composition and surface condition of the aluminum alloy.

Methodology. For research, a MICROmed device was used, which has a temperature control and a mixing function. Weight corrosion tests were evaluated gravimetrically using the brand scales CERTUS Balance CBA-150-0.02. pH of solutions was measured using pH - meters mark 150 MA. Processing of the results was carried out by mathematical planning of experiments using the software package Exel 2016.

Results. It proposed a low-temperature chemical synthesis method by reacting hydrogen alloys of aluminum with alkali solutions with additives activators. The basic patterns of change in the dissolution rate of the AK7 alloy and formation of hydrogen halide from the impact of ions in alkaline solutions and its influence on the process condition of the alloy surface and reaction products. In this alloy, the most influential is the admixture of silicon, which is 3–6% by weight. The influence of the kinetic parameters of dissolution of the AK7 aluminum alloy on the synthesis of hydrogen as a source of environmentally safe thermal energy is determined.

Scientific novelty. The dependences of the process of hydrogen evolution in alkaline solutions by the mechanism of hydrogen depolarization on the nature of the aluminum alloy and impurities of activators in the electrolyte are established.

Practical value. The processes of the metal chemical cycle of hydrogen production have been studied; they create the conditions for the further development of the technological process of aluminodepolarization synthesis of hydrogen without the use of membrane electrolyzers. This method is important for the needs of small energy in small quantities.

Keywords: halides, hydrogen synthesis, chemical dissolution, aluminum alloy, aluminate, corrosion process, empirical equations, specific gravity of dissolution.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.14>

УДК 677.494

БУДАШ Ю. О., СТУПА В. І., ЛУБСЬКА М. В.,
ПУШКАРЕНКО К. В., СИЛЕНКО І. П.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИНОК ГЛИНОПОРОШКІВ ЯК НАНОНАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Мета. Порівняльний морфометричний аналіз різних типів і марок глинопорошків вітчизняного походження для обґрунтованого вибору наповнювача полімерних наноконструкційних матеріалів з поліпшеними властивостями.

Методика. Морфометричний аналіз частинок глиноземів проводили методом оптичної поляризаційної мікроскопії. Мікрофотографії частинок одержували за допомогою цифрового фотоапарата з адаптером. Для кількісної оцінки розмірів частинок використовували метод аналізу зображень у програмі ImageJ. Визначали площу, периметр та розраховували еквівалентний діаметр і показник форми частинок. Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмних пакетів «Statistica» та «Excel».

Результати. В роботі виконано порівняльний морфометричний аналіз різних типів і марок глинопорошків вітчизняного походження, призначених для використання в якості нанонаповнювачів при виробництві полімерних композиційних матеріалів з поліпшеними експлуатаційними властивостями. Було встановлено, що характер розподілу частинок за еквівалентним діаметром в усіх досліджених зразках якісно подібний, але має певні відмінності в кількісних показниках. Розподіл частинок досліджених марок глинопорошків за показником форми, показав виражену асиметричність в бік його максимальних значень.

Наукова новизна. На підставі детального морфометричного аналізу частинок різних типів глинопорошків встановлені відмінності в кількісних характеристиках розподілу частинок за еквівалентним діаметром та показником форми.

Практичне значення. Отримані результати дозволять обґрунтовано підійти до вибору марки глинопорошку, що буде застосовуватись як наповнювач у виробництві полімерних наноконструкційних матеріалів.

Ключові слова: глинопорошок, нанонаповнювач, частинка, еквівалентний діаметр, морфометричний аналіз, показник форми.

Вступ. Бурхливий розвиток виробництва полімерних наноконструктив пов'язаний з постійно виникаючими потребами в матеріалах зі специфічними властивостями. Використання нанорозмірних наповнювачів дозволяє створювати широкий спектр композиційних полімерних виробів з покращеними характеристиками, навіть за невеликого вмісту добавки в полімерній матриці [1-3].

Глини є широко розповсюдженими природними осадовими гірськими породами, що утворені частинками, одна з розмірних характеристик яких знаходиться в нано- або субнанометровому діапазоні. Їх використанню як мікро- та нанодисперсних мінеральних наповнювачів при одержанні полімерних композиційних матеріалів приділяється в останній час велика увага [4-6].

Введення глиноземів в полімерну матрицю дозволяє суттєво покращити та змінити ряд його властивостей, а саме: жорсткість, термо- та ударостійкість, газопроникність. Крім того, використання глини як наповнювачів має й важливий екологічний аспект за рахунок зменшення долі полімерної складової в композиті.

З іншої сторони, додавання нанорозмірних частинок глиноземів може бути досить ефективним методом регулювання структури полімер-полімерних композицій завдяки суттєвому впливу на величину міжфазної взаємодії [7,8]. Найкращі результати досягаються в сумішах різних за полярністю полімерів, що пов'язано з процесами міграції та локалізації частинок глини на межі поділу фаз в процесі приготування композиції [9,10]. Слід підкреслити, що в цьому випадку концентрація наповнювача може бути незначною (до 1,0 мас. %), а його полярність відіграє позитивну роль з точки зору забезпечення керованого перерозподілу частинок в полімерній дисперсії.

Глина як природний мінерал є досить складною багаторівневою структурною системою з великою різноманітністю форм в залежності від її походження. Загалом, у глинистих породах виділяють такі структурні елементи: первинні глинисті частинки, ультрамікроагрегати, мікроагрегати, агрегати, зерна, а також включення залишків мікрофауни і флори, мікрористалів солей і рудних мінералів [11].

Первинні глинисті частинки представлені мікрористалами мінералів у вигляді тонких пластин, лусок або трубок. Мінімальний розмір глинистих частинок (в одному з напрямків) визначається їх мінеральним складом, формою та варіюється від десятих долів нанометра (монтморилоніт) до декількох мікрометрів (каолінит) [12]. Окремі частинки в глинистих породах, як правило, об'єднані в ультрамікроагрегати і мікроагрегати. Перші являють собою асоціації з декількох частинок, що мають пластинчасту або лускоподібну форму. В залежності від походження глини, максимальний розмір ультрамікроагрегатів може коливатися в діапазоні від долей до декількох мікрометрів. Мікроагрегати є основним структурним елементом природних глин. Вони є відносно стійкими (за відсутності механічного впливу) асоціації глинистих частинок і ультрамікроагрегатів. Залежно від мінерального складу, форми і дисперсності первинних глинистих частинок і ультрамікроагрегатів, мікроагрегати можуть мати різну форму та розміри [12].

Внаслідок природного походження, хімічний склад, кристалічна форма, розмір частинок глин та їх агрегатів можуть суттєво різнитися. В свою чергу, це впливатиме на властивості композиційного полімерного матеріалу, що містить такі наповнювачі у своєму складі.

Постановка завдання. *Мета роботи* – порівняльний морфометричний аналіз різних типів і марок глинопорошків вітчизняного походження для обґрунтованого вибору наповнювача полімерних нанокомпозиційних матеріалів з поліпшеними властивостями.

Матеріали та методи дослідження. В роботі досліджені 5 марок монтморилонітових (зразки 1-5) та 2 марки палигорськітових (зразки 6,7) типів глин виробництва компанії «Дашбент», Дашуківське родовище Черкаської обл. (табл. 1). Родовище складається з п'яти шарів глин різного мінерального й хімічного складу, які мають промислове значення. На сьогодні найбільш інтенсивно розробляється другий продуктивний шар із монтморилонітових глин, що знаходять широке застосування в різних галузях. Зразки 2-5 були попередньо активовані кальцинованою содою з подальшим сушінням і подрібненням.

Таблиця 1.

Основні характеристики досліджених зразків глинопорошків

Номер зразка	Промислова марка	Масова частка вологи, %	Залишок на ситі №0071, %	Вміст Na_2CO_3 , мас. %
1	С4Т ₂ К	8,7	2,1	-
2	П1Т ₁ КА	9,5	2,2	2,5
3	ПБА-18	11,1	3,0	2,5
4	ПБА-20	12,5	2,2	2,0
5	ПБА-22	12,6	2,1	2,0
6	ПП-5	17,6	2,0	-
7	ПП-4	18,0	2,0	-

Морфометричний аналіз частинок глиноземів проводили методом оптичної поляризаційної мікроскопії (мікроскоп марки МП-6). Мікрофотографії попередньо диспергованих в імерсійній рідині частинок одержували за допомогою цифрового фотоапарата з адаптером. Для кількісної оцінки розмірів частинок глиноземів використовували метод аналізу зображень у програмі ImageJ. Визначали площу (S_p), периметр (P_p) та розраховували еквівалентний діаметр ($D_e = (4S_p/\pi)^{0,5}$) і показник форми ($SF = 4\pi \cdot S_p/P_p^2$) частинок. Для різних зразків загальне число аналізованих частинок складало від 705 до 1164. Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмних пакетів «Statistica» і «Excel».

Результати дослідження. На рис. 1 наведені мікрофотографії частинок досліджених зразків глини, з яких видно, що всі частинки мають достатньо широкий розподіл за розмірними показниками. Для них характерна виражена оптична анізотропія, що проявляється при спостереженні зразків в поляризованому світлі за схрещених поляроїдів.

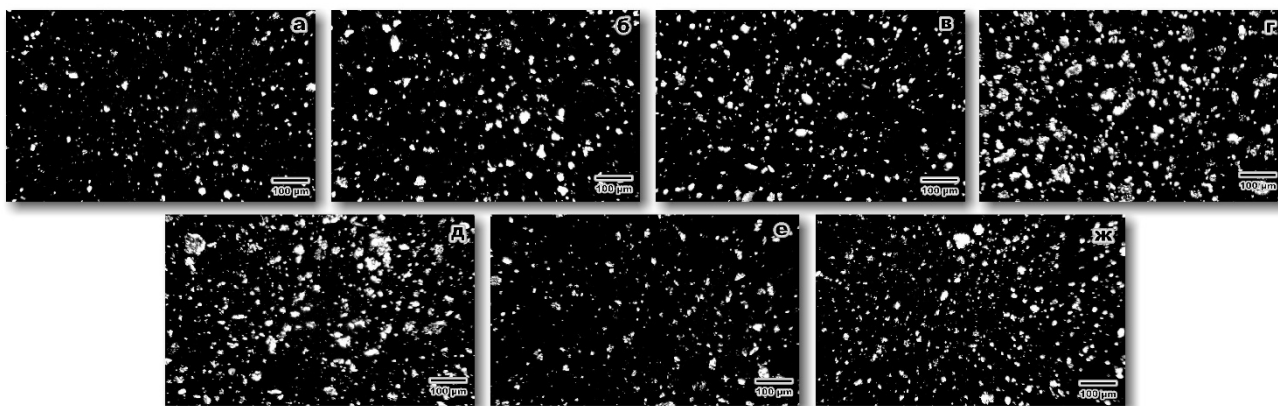


Рис. 1. Мікрофотографії в поляризованому світлі (поляроїди схрещені) частинок досліджених зразків глини (а-ж відповідають зразкам 1-7 (див. табл.1)

Детальний мікроскопічний аналіз окремих частинок зразків (рис. 2) показав, що поруч з основним компонентом зі специфічною лускоподібною структурою поверхні, в деяких зразках присутні частинки, які мають вид призматичних кристалів. Ймовірно, такі частинки можуть бути віднесені до кварцової породи, яка є супутньою ($\sim 1 \div 3$ %) при промисловому добуванні глиноземів.

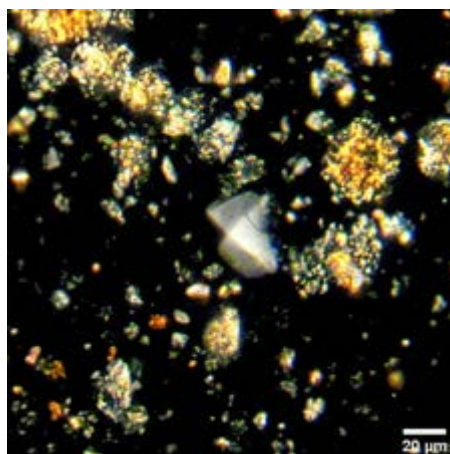


Рис. 2. Мікрофотографія в поляризованому світлі (поляроїди схрещені) частинок глини та кварцу (в середині). Зразок № 6

Результати статистичної обробки кількісного аналізу розмірних характеристик частинок досліджених зразків глин представлені на рис. 3,4 та в табл. 2. Можна бачити, що диференціальні криві емпіричного розподілу частинок за еквівалентним діаметром близькі до логнормального закону з довгим правим «хвостом». Це узгоджується з відомими закономірностями, які встановлені для розподілу частинок в процесі їх статистично випадкового подрібнення [13].

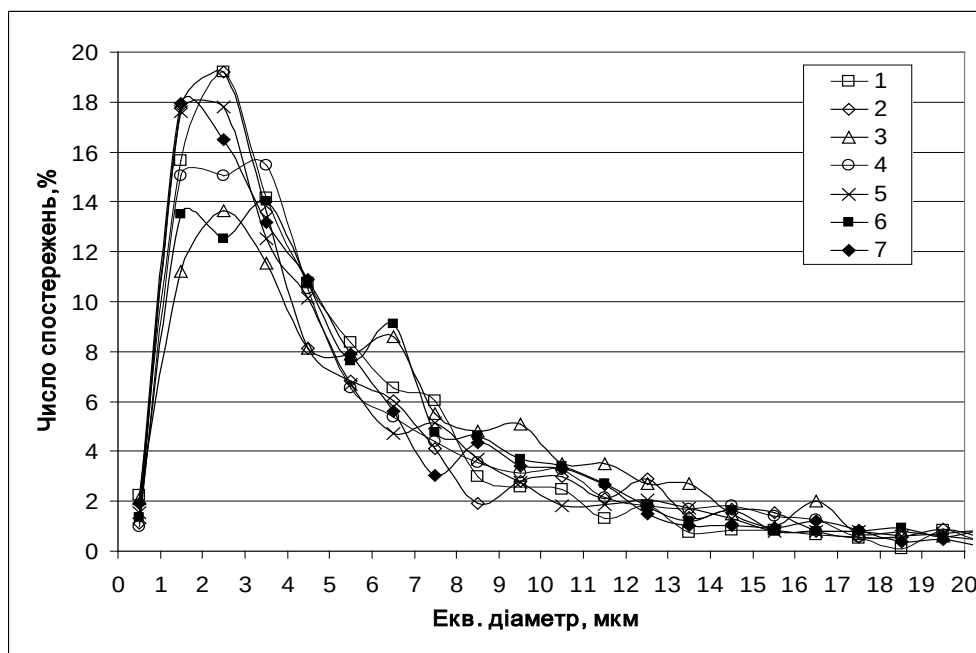


Рис. 3. Диференціальні криві емпіричного розподілу частинок за еквівалентним діаметром досліджених зразків (1-7, див. табл.1) глин

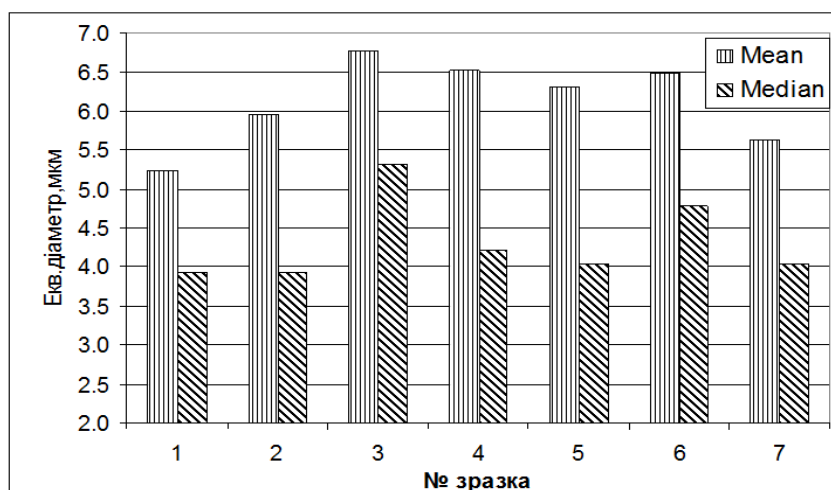


Рис. 4. Середньоарифметичні (Mean) та медіанні (Median) значення еквівалентного діаметру частинок досліджених зразків глини

Найбільше значення асиметричності розподілу (табл.2) спостерігається для зразку № 6 (3,46), а найменше - для № 3 (1,60). Для всіх досліджених глини основна доля частинок відповідає значенням D_e в діапазоні 1÷4 мкм. При цьому найбільша їх кількість з такими розмірами спостерігається для зразків № 2 (51%) та № 1,5 (49%), а найменша – для зразка № 3 (37%). Частинок з розмірами <1 мкм для всіх зразків складають всього 1÷2%, що може бути пов'язано з фізичним обмеженням методу оптичної мікроскопії. Доля частинок з відносно великими розмірами (>10 мкм) у всіх зразках помітно вища та коливається в доволі широкому інтервалі – від 11 % (зразок № 1) до 21 % (зразок № 3). Максимальне значення D_e окремих мікроагрегатів глини, що досліджувались, знаходилось в інтервалі 40÷64 мкм (зразки № 1 та 6 відповідно).

Таблиця 2.

Статистичні показники даних морфометричного аналізу частинок досліджених зразків глинопорошків

Показники	Число об'єктів	Середнє значення	Станд. похибка	Інт. -95%	Інт. +95%	Медіана	Асиметричність	Екссес
1	2	3	4	5	6	7	8	9
№1								
Площа, мкм ²	932	35,8	2,4	31,0	40,5	12,1	7,1	90,7
Периметр, мкм	932	21,0	0,7	19,6	22,3	14,6	3,8	28,8
Екв. діаметр, мкм	932	5,2	0,1	5,0	5,5	3,9	2,2	7,7
Показник форми	932	0,7	0,0	0,7	0,7	0,8	-0,6	-0,1
№2								
Площа, мкм ²	896	52,0	3,8	44,6	59,5	12,1	5,5	44,5
Периметр, мкм	896	25,5	1,0	23,6	27,4	14,6	3,2	15,6
Екв. діаметр, мкм	896	6,0	0,2	5,6	6,3	3,9	2,1	6,2
Показник форми	896	0,7	0,0	0,7	0,7	0,7	-0,4	-0,5
№3								
Площа, мм ²	998	57,2	3,0	51,2	63,1	22,2	4,2	25,4
Периметр, мм	998	28,9	0,8	27,2	30,6	20,9	2,5	10,2
Екв. діаметр, мм	998	6,8	0,2	6,4	7,1	5,3	1,6	3,5

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Показник форми	998	0,7	0,0	0,6	0,7	0,7	-0,3	-0,5
№4								
Площа, мкм ²	705	61,5	5,0	51,7	71,2	14,0	5,4	42,1
Периметр, мкм	705	27,8	1,2	25,5	30,1	15,8	2,9	12,9
Екв.діаметр, мкм	705	6,5	0,2	6,1	7,0	4,2	2,1	6,1
Показник форми	705	0,7	0,0	0,7	0,7	0,7	-0,6	-0,3
№5								
Площа, мкм ²	1164	64,9	5,4	54,4	75,5	12,9	8,7	109,0
Периметр, мкм	1164	29,1	1,2	26,7	31,4	15,1	4,6	33,3
Екв.діаметр, мкм	1164	6,3	0,2	5,9	6,7	4,0	2,9	12,9
Показник форми	1164	0,7	0,0	0,7	0,7	0,7	-0,5	-0,4
№6								
Площа, мкм ²	734	61,0	6,8	47,7	74,4	18,0	11,1	156,9
Периметр, мкм	734	29,0	1,3	26,3	31,6	17,5	5,1	40,3
Екв.діаметр, мкм	734	6,5	0,2	6,1	6,9	4,8	3,5	21,6
Показник форми	734	0,7	0,0	0,6	0,7	0,7	-0,4	-0,5
№7								
Площа, мкм ²	1086	44,1	2,9	38,4	49,8	12,9	7,1	87,1
Периметр, мкм	1086	24,5	0,8	23,0	26,0	15,4	2,7	10,8
Екв.діаметр, мкм	1086	5,6	0,1	5,3	5,9	4,0	2,2	7,7
Показник форми	1086	0,7	0,0	0,6	0,7	0,7	-0,2	-0,6

Порівняння середніх значень еквівалентного діаметру частинок наведено на рис. 4. Враховуючи суттєву асиметричність розподілів, поряд із середньоарифметичними, використані й медіанні значення D_e . Відомо, що оцінка медіаною несиметричних розподілів з довгими «хвостами» може бути пріоритетним методом, що пояснюється її більшою робастністю.

Як можна бачити, для всіх зразків середньоарифметичне значення D_e суттєво перевищує медіану розподілу. Найбільші величини цих показників спостерігаються для зразка № 3 (6,8 та 5,3 мкм), а найменші - для № 1 (5,2 та 3,9 мкм).

Поряд з розмірними характеристиками частинок, не меншу роль відіграє й їх форма. Фактор форми суттєво впливає на ефективну площу контакту між частинками наповнювача та полімерною матрицею, а отже на величину міжфазної взаємодії в композиції. Крім того, певна анізотропія частинок обумовлює можливість утворення при переробці переважно орієнтованих структур, що впливає на кінцеві властивості композиційного матеріалу.

На рис. 5 представлені диференціальні криві емпіричного розподілу частинок глини за показником форми (SF). Їх розподіл, як і для значень D_e , є асиметричним, але має довгий лівий «хвіст» в бік мінімальних значень. Для всіх зразків глини основна кількість частинок

відповідає значенням SF в діапазоні $0,7 \div 0,9$. При цьому найбільша їх доля з такими величинами SF спостерігається для зразку № 1 (51%), а найменша – для зразку № 3 (35%). Частинки з вираженою анізотрією ($SF < 0,3$) всіх зразків складають всього $1 \div 3\%$. Частка частинок з показником форми, близької до круглої ($SF > 0,9$) коливається в інтервалі від 16 % (зразок № 1) до 9 % (зразок № 3).

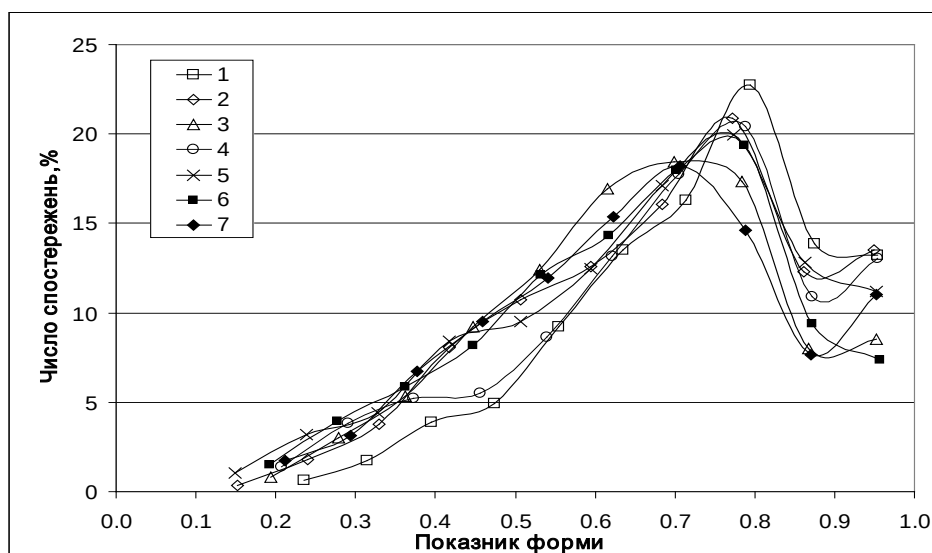


Рис. 5. Диференціальні криві емпіричного розподілу частинок за показником форми досліджених зразків (1-7, див. табл.1) глин

На рис. 6 представлена порівняльна характеристика досліджених глин за середньоарифметичними та медіанними значеннями показника форми частинок. Як можна бачити, для всіх зразків медіанні значення розподілу SF перевищують її середньоарифметичні величини, що може бути пов'язано з вказаною вище відмінністю в характері розподілу по SF і D_e . Найбільші значення середніх показників середньоарифметичних та медіанних значень SF спостерігаються для зразка № 1 (0,73 та 0,75), а найменші - для № 3 (~ 0,66). Слід зазначити, що близькі до мінімальних значень обох показників SF ($0,66 \div 0,68$) спостерігаються також для глинопорошків палигорськітового типу (зразки № 6, 7).

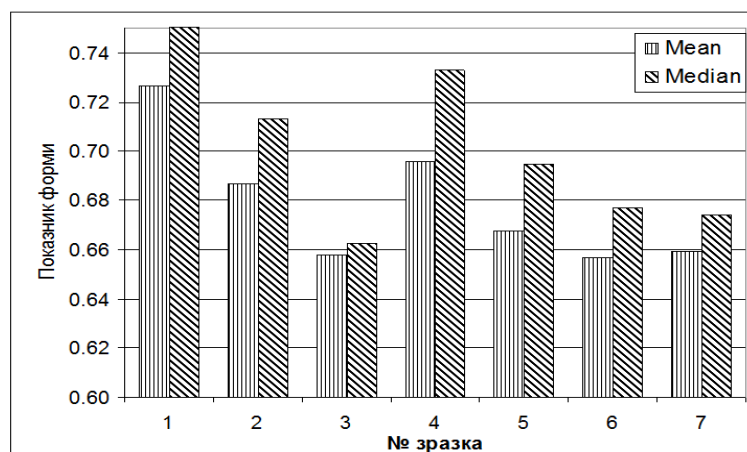


Рис. 6. Середньоарифметичні (Mean) та медіанні (Median) значення показника форми частинок досліджених зразків глин

Висновки. Виконано детальний морфометричний аналіз частинок різних типів і марок глинопорошків вітчизняного походження.

Встановлено, що характер розподілу частинок за еквівалентним діаметром (D_e) в усіх досліджених зразках якісно подібний, але має певні відмінності в кількісних показниках. Найбільші величини середньоарифметичних та медіанних значень D_e спостерігаються для зразків глин монтморилонітового типу марки ПБА-18 (6,8 та 5,3 мкм), а найменші - для марки С4Т₂К (5,2 та 3,9 мкм).

Показано, що розподіл частинок в досліджених зразках за показником форми (SF) демонструє суттєву асиметричність в бік максимальних значень. Найбільші середні показники середньоарифметичних та медіанних значень SF спостерігаються для зразка марки С4Т₂К (0,73 та 0,75), а найменші - для ПБА-18 (0,66). При цьому глинопорошки палигорськітового типу (марки ПП-4, ПП-5) близькі за SF (0,66÷0,68) до мінімальних значень частинок глин монтморилонітового типу.

Одержані результати дозволять обґрунтовано підійти до вибору марки глинопорошку, що буде застосовуватись у якості наповнювача при виробництві полімерних наноконпозиційних матеріалів з поліпшеними властивостями.

Література

1. Thomas S., Shanks R., Joy J. Micro- and nanostructured polymer systems: from synthesis to applications. CRC Press. 2016. p. 348.
2. Leon A.C. de, Chen Q., Palaganas N.B., Palaganas J.O., Manapat J., Advincula R.C. High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2016. Vol. 103. p. 141–155.
3. Будащ Ю.О., Резанова Н.М., Плаван В.П., Булах В.Ю. Структурообразование и реология наноуполненных смесей полипропилен/поливиниловый спирт. *Полимерные материалы и технологии*. 2017, том 3, № 1, с. 64-71.
4. Jlassi C., Khoulood M., Thomas S. Clay-Polymer Nanocomposites. Elsevier, 2017. 558 p.
5. Wypych F., Bergaya F., Schoonheydt R. A. From polymers to clay polymer nanocomposites. *Developments in Clay Science*. 2018. Vol. 9. p. 331–359.
6. Budash Y., Bereznenko N., Lishchuk V., Romanuk A., Forostovets N. Morphometric analysis of clay for polymer nanocomposite materials. - Advanced polymer materials and technologies: theory and practice: multi-authored monograph / edited by V. P. Plavan, I. O. Liashok, O. V. Ishchenko. – Kyiv: KNUTD, 2018, p.69-74.
7. Magalhaes N. F., Dahmouche K., Lopes G. K., Andrade C. T. Using an organically-modified montmorillonite to compatibilize a biodegradable blend. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 72. p. 1–8.
8. Chen R. S., Ahmad S., Gan S., Ab Ghani M. H., Salleh M. N. Effects of compatibilizer, compounding

References

1. Thomas S., Shanks R., Joy J. (2016) Micro- and nanostructured polymer systems: from synthesis to applications. CRC Press. p. 348.
2. Leon A.C. de, Chen Q., Palaganas N.B., Palaganas J.O., Manapat J., Advincula R.C. (2016) High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 103. p. 141–155.
3. Budash Yu., Rezanova N., Plavan V., Bulah V. (2007). Strukturoobrazovanie i reologiya nanopolnennykh smesey polipropilen/polivinilovyy spirt [Structuring and rheology of nanofilled mixtures of polypropylene / polyvinyl alcohol]. *Polimernye materialy i tehnologii - Polymer materials and technologies*, Vol 3, №1. p. 64-71 [in Russian].
4. Jlassi C., Khoulood M., Thomas S. (2017) Clay-Polymer Nanocomposites. Elsevier, 558 p.
5. Wypych F., Bergaya F., Schoonheydt R. A. (2018) From polymers to clay polymer nanocomposites. *Developments in Clay Science*. Vol. 9. p. 331–359.
6. Budash Y., Bereznenko N., Lishchuk V., Romanuk A., Forostovets N. (2018) Morphometric analysis of clay for polymer nanocomposite materials. - Advanced polymer materials and technologies: theory and practice: multi-authored monograph / edited by V.P. Plavan, I.O. Liashok, O.V. Ishchenko. – Kyiv: KNUTD. p.69-74.
7. Magalhaes N.F., Dahmouche K., Lopes G.K., Andrade C.T. (2013) Using an organically-modified montmorillonite to compatibilize a biodegradable blend. *Applied Clay Science*. Vol. 72. p. 1–8.

method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132, № 29. p. 319–325.

9. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Xu C. L., Li X. Y., Fu Q. Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly (L-lactide)/poly (ether) urethane blends. *Express Polym Lett*. 2013. Vol. 7. p. 261–271.

10. Trifkovic M., Hedegaard A. T., Sheikhzadeh M., Huang S., Macosko C. W. Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays. *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 13. p. 4631–4644.

11. Грабовська-Олышевська Б., Осипов В. И., Соколов В. Н. Атлас микроструктур глинистых пород. Варшава: Изд-во Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1984, с. 411.

12. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

13. Isayev A. I. Encyclopedia of polymer blends. Vol.1. John Wiley & Sons, 2016. 313 p.

8. Chen R.S., Ahmad S., Gan S., Ab Ghani M. H., Salleh M.N. (2015) Effects of compatibilizer, compounding method, extrusion parameters, and nanofiller loading in clay-reinforced recycled HDPE/PET nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 132, № 29. p. 319–325.

9. Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Xu C. L., Li X. Y., Fu Q. (2013) Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly (L-lactide)/poly (ether) urethane blends. *Express Polym Lett*. Vol. 7. p. 261–271.

10. Trifkovic M., Hedegaard A.T., Sheikhzadeh M., Huang S., Macosko C.W. (2015) Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays. *Macromolecules*. Vol. 48, № 13. p. 4631–4644.

11. Grabovska-Olyishevskaya B., Osipov V., Sokolov V. (1984) Atlas mikrostruktur glinistyykh porod [Atlas of clayey microstructures]. Warsaw. p. 411 [in Russian].

12. Osipov V., Sokolov V., (1989) Rumyantseva N. Mikrostruktura glinistyykh porod [The microstructure of clay rocks]. Nedra. p. 211 [in Russian].

13. Isayev A.I. (2016) Encyclopedia of polymer blends. Vol.1. John Wiley & Sons. p. 313.

STUPA V.

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

LUBSKA M.

mary.lubska@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-6257-4518>
Department of Applied Ecology, Technology of
Polymers and Chemical Fibers of the
Kyiv National University of Technologies and
Design

BUDASH YURII

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

PUSHKARENKO K.

ktphv@knuutd.edu.ua
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the
Kyiv National University of Technologies and Design

SILENOK I.

ktphv@knuutd.edu.ua
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the
Kyiv National University of Technologies and Design

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ГЛИНОПОРОШКОВ КАК НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

БУДАШ Ю. А., СТУПА В. И., ЛУБСКАЯ М. В., ПУШКАРЕНКО К. В.,
СИЛЕНКО И. П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сравнительный морфометрический анализ различных типов и марок глинопорошков отечественного происхождения для обоснованного выбора наполнителя полимерных нанокомпозиционных материалов с улучшенными свойствами.

Методика. Морфометрических анализ частиц глиноземов проводили методом оптической поляризационной микроскопии. Микрофотографии частиц получали с помощью цифрового фотоаппарата с адаптером. Для количественной оценки размеров частиц использовали метод анализа изображений в программе ImageJ. Определяли площадь, периметр и рассчитывали эквивалентный диаметр и показатель формы частиц. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программных пакетов «Statistica» и «Excel».

Результаты. В работе выполнен сравнительный морфометрических анализ различных типов и марок глинопорошков отечественного происхождения, предназначенных для использования в качестве нанонаполнителей при производстве полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Было установлено, что характер распределения частиц по эквивалентному диаметру во всех исследованных образцах качественно подобный, но имеет определенные отличия в количественных показателях. Распределение частиц исследованных марок глинопорошков по показателю формы, имеет выраженную асимметричность в сторону его максимальных значений.

Научная новизна. На основании детального морфометрического анализа частиц различных типов различных типов глинопорошков установлены различия в количественных характеристиках распределения частиц по эквивалентному диаметру и показателю формы.

Практическое значение. Полученные результаты позволяют обоснованно подойти к выбору марки глинопорошков, для применения в качестве наполнителя в производстве полимерных наноконпозиционных материалов.

Ключевые слова: глинопорошок, нанонаполнитель, частица, эквивалентный диаметр морфометрических анализ, показатель формы.

DETERMINATION OF DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF PARTICLES OF CLAY POWDERS AS NANOFILLERS OF POLYMER COMPOSITIONS BUDASH Y., STUPA V., LUBSKA M., PUSHKARENKO K., SILENOK I.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Comparative morphometric analysis of different types and brands of clay powders of domestic origin for the reasonable choice of filler of polymer nanocomposite materials with improved properties.

Method. Morphometric analysis of alumina particles was performed by optical polarization microscopy. Micrographs were obtained using a digital camera with an adapter. To quantify the size of clay particles, we used the image analysis method in ImageJ program. The area, perimeter were determined, and the equivalent diameter and particle shape index were calculated. Statistical processing of the experimental data was performed using the software packages "Statistica" and "Excel".

Results. A comparative morphometric analysis of various types and grades of clay powders of domestic origin, intended for use as nanofillers in the production of polymeric composite materials with improved properties, was performed. It was found that the nature of the distribution of particles of equivalent diameter in all the studied samples is qualitatively similar, but has certain differences in quantitative indicators. The distribution of particles of the studied brands of clay powders according to the shape indicator showed a pronounced asymmetry towards its maximum values.

Scientific novelty. On the basis of a detailed morphometric analysis of particles of different types of clay powders, differences in the quantitative characteristics of the particle distribution by the equivalent diameter and shape index were established.

Practical meaning. The results obtained will allow a reasonable approach to the selection of the brand of clay, which will be used as filler in the production of polymeric nanocomposite materials.

Keywords: clay powder, nanofiller, particle, equivalent diameter, morphometric, shape index.

УДК 678.86:
539.5

ІСКАНДАРОВА Р. Ш., СОВА Н. В., ПУШКАРЬОВ Д. В.,
ДЕБЕЛИЙ Б. С., САВЧЕНКО Б. М

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ОРІЄНТАЦІЙНОГО ВИТЯГУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ ПОЛІЕФІРІВ ПЕТg/ПЕТ

Мета. Встановити раціональні умови орієнтаційного витягування сумішей поліефірів ПЕТg/ПЕТ під час переробки у стрічкові вироби.

Методика. Міцність при розриві та відносне видовження при розриві для всіх досліджуваних зразків визначали за ISO 527-2:2012. Модуль пружності при розтягу – за ISO 527-1: 2019, густину зразків – за PN-EN ISO 1183-1, зміну лінійних розмірів зразків – за ISO 16012:2015.

Результати. В процесі аналізу отриманих результатів виявлено, що введення ПЕТ в ПЕТg приводить до збільшення міцності при розриві суміші, що ймовірно зумовлено процесом орієнтаційної кристалізації ПЕТ. При кратностях орієнтації вище 5,5 разів в сумішах ПЕТg/ПЕТ відбувається кавітаційне спінювання, що приводить до зниження густини суміші, її помутніння та зниження міцності при розриві. Суміші з високим вмістом ПЕТg володіють значною термічною усадкою, що варто враховувати при переробці та застосуванні даних полімерів.

Наукова новизна. Встановлено закономірності зміни фізико-механічних властивостей сумішей поліефірів ПЕТg/ПЕТ в процесі орієнтаційного витягування. Міцність при розтягу зростає при збільшенні кратності витягування для сумішей з високим вмістом ПЕТ, внаслідок його орієнтаційної кристалізації. Знайдене явище кавітаційного спінювання в сумішах поліефірів при кратностях орієнтації більше 5,5 разів, що супроводжується зниженням густини зразків та їх міцності при розтягу.

Практична значимість. Встановлено технологічні режими реалізації кавітаційного спінювання для суміші ПЕТg/ПЕТ при кратностях орієнтації вище 5,5 разів внаслідок різної фазової структури компонентів сумішей. Введення ПЕТg в ПЕТ призводить до суттєвого зростання термічного усадження та знижує фізико-механічні показники орієнтованих виробів

Ключові слова: поліетилентерефталат глікольмодифікований, суміші поліефірів, орієнтаційне витягування, кавітаційне спінювання, модифікація.

Вступ. Інтенсивний розвиток технологій переробки полімерних матеріалів вимагає застосування полімерів зі вдосконаленими характеристиками. Покоління гомополімерів, класичних представників свого часу, замінюється на сучасні співполімери – полімери, в яких на стадії синтезу програмуються вдосконалені характеристики. Одним з таких сучасних співполімерів є глікольмодифікований поліетилентерефталат (ПЕТg) – аморфний поліефір з високим ступенем прозорості, який виявився настільки вдалим співполімером поліетилентерефталату (ПЕТ), що вже сприймається сьогодні як самостійний полімерний матеріал. З іншої сторони, велику увагу, як дослідників так і виробників, привертають суміші полімерних матеріалів, адже сумістивши два полімери з різними цінними властивостями часто вдається одержати цікавий перспективний матеріал з новим застосуванням [1].

ПЕТg є досить новим полімером на ринку України та поступово з'являється у потоці вторинної сировини та відходів у суміші зі співполімером ПЕТ. Технологічні режими переробки даних полімерів, в екструзійному устаткуванні та на підготовчих стадіях висушування і кристалізації, суттєво відмінні [2]. Успішна переробка сумішей можлива при певних співвідношеннях компонентів [3]. ПЕТg, на відміну від ПЕТ, надзвичайно повільно кристалізується при охолодженні з розплаву та при звичайних умовах переробки є аморфним

полімером. ПЕТ є типовим напівкристалічним полімером - при швидкому охолодженні він аморфізований, при повільному - набуває ступеня кристалічності до 60% об. [4].

Сьогодні вміст ПЕТg у вторинній ПЕТ сировині постійно зростає завдяки зростанню споживання сучасної тари з ПЕТg, а саме фармацевтичних та нехарчових ємностей малого вмісту (косметика та побутова хімія) та банок з горловиною великого діаметру.

Вплив присутності ПЕТg в ПЕТ при вторинній переробці полімерів практично не досліджено в літературі, і його встановлення має важливе значення у прикладному та науковому аспекті.

Більшість технологічних процесів переробки полімерних матеріалів та виробництва готових полімерних виробів супроводжуються такою операцією, як орієнтаційне витягування – одно- або двовісно направлений процес впливу зусиль розтягування на полімерний матеріал у вигляді плівки, стрічки, нитки, волокна, листа, труби, профілю та ін. Наслідком цього процесу є зростання механічних властивостей полімерних виробів через організацію полімерних макромолекул у впорядкований стан. Також орієнтаційне витягування може приводити до часткової кристалізації полімерів, що є позитивним фактором, оскільки, саме утворення кристалічної фази зумовлює збереження високого рівня механічних характеристик орієнтованого полімеру [5].

Орієнтаційне витягування застосовується у технологічних процесах переробки ПЕТ для виготовлення пакувальних стрічок, технічних монониток та плівок для термоформування. Якщо для традиційних полімерів особливості впливу орієнтаційного витягування на зміни основних властивостей вже достатньо вивчені, то для сучасних співполімерів та сумішей полімерів ще є багато питань, які потребують дослідження та вивчення. Крім того, є значна кількість вторинної сировини ПЕТg та ПЕТ, сумісна переробка яких у пакувальні стрічки супроводжується непередбачуваними змінами механічних характеристик [6]. І саме дослідження особливостей орієнтаційного витягування сумішей цих полімерів є особливо цікавим з практичної сторони [7].

Постановка завдання. Метою даної роботи є встановлення раціональних умови орієнтаційного витягування сумішей полієфірів ПЕТg/ПЕТ під час переробки у стрічкові вироби, шляхом дослідження зміни їх фізико-механічних властивостей.

Результати дослідження. Для досліджень було використано ПЕТg марки Eastman Eastar GN101 PETG Copolyester та поліетилентерефталат ПЕТ марки SPET 8200-Л. З вказаних полімерів були приготовані суміші з вмістом ПЕТ, % мас.: 5, 10, 20, 40, та 60.

Змішування компонентів відбувалось на одношнековому екструдері з діаметром шнеку 27 мм і співвідношенням L/D - 30. Капіляр з діаметром 4мм та L/D - 15. Фільєра з температурою 255-240°C. Температурні режими отримання сумішей: 1-ша зона - 160°C; 2-га зона - 280°C; 3-тя зона - 260°C. З отриманої суміші виготовляли мононитку діаметром 3,5мм, яку далі піддавали орієнтаційному витягуванню на лабораторному витяжному стенді (рис.1). Кратність фільєрного витягування була фіксована для всіх зразків і складала 150%. Сформована нитка приймалась у водяну ванну з температурою 60°C. Далі, з нитки знімали залишки води та подавали на витяжний стан, що складався з 5 галет та 2-х прижимних поліуретанових роликів. Витягування здійснювалось в неперервному режимі між двома ідентичними витяжними станами 4 та 7, швидкість яких змінювалась за допомогою приводу з частотним керуванням. Орієнтаційне витягування відбувалось в камері, заповненій водою, на поверхні натяжних роликів, що вільно обертались при проходженні нитки. Використання

роликів необхідне для збільшення часу перебування мононитки в камері. Вода в камері нагрівалась за допомогою нагрівача та циркуляційного насоса та встановлювалась на рівні 90°C. Мононитка охолоджувалась при проходженні стану 7 та повітряного проміжку 7-8. Термофіксація орієнтованої мононитки не здійснювалась. Перед випробуваннями мононитка витримувалась при кімнатній температурі протягом 3 діб.

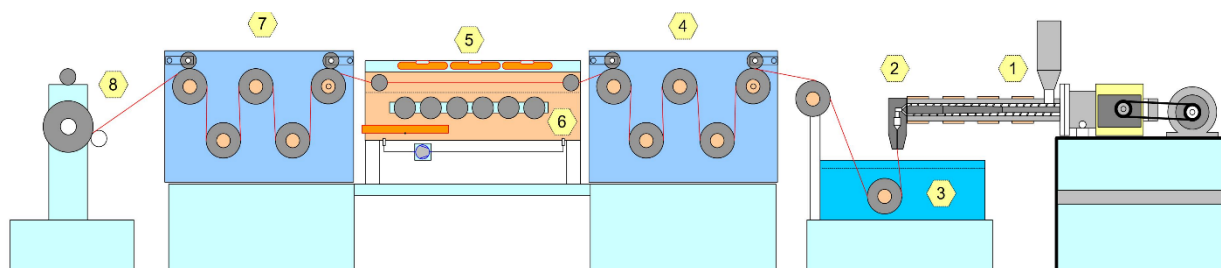


Рис.1. Лабораторний витяжний стенд п'ятивальцевий: 1- екструдер; 2- головка; 3- ванна для охолодження; 4-, 7 – п'ятивальцева система витягування; 5- нагрівачі; 6- утримуючі ролики; 8 – намотчик мононитки

Кратність орієнтації варіювалась в межах 1-6,5 разів. Для оцінки впливу орієнтаційного витягування на властивості сумішей визначали фізико-механічні характеристики орієнтованих та не орієнтованих зразків, зокрема відносне видовження при розтягу, міцність при розтягу, модуль пружності при розтягу, густину, зміну діаметру при витягуванні та термічне усадження (рис.2-7).

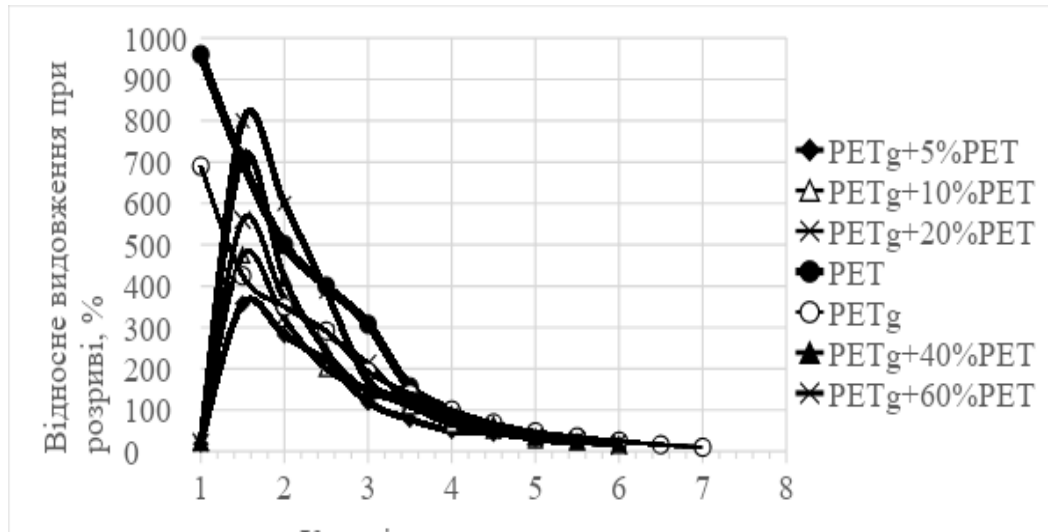


Рис.2. Залежність відносного видовження при розриві від кратності витягування для сумішей ПЕТg/ПЕТ різного складу

Для сумішей ПЕТg/ПЕТ в неорієнтованому стані значення відносного видовження при розриві є досить низьким, порівняно з вихідними полімерами. Така особливість, ймовірно, зумовлена сегрегацією компонентів при формуванні мононитки та низьким значенням фільєрної витяжки, що була спеціально реалізована при формуванні монониток.

Значення відносного видовження для не орієнтованих зразків (кратність витягування рівна 1) вихідних ПЕТg та ПЕТ суттєво вищі за значення для сумішей цих матеріалів. При кратності витягування 1,5-2 рази відносне видовження сумішей різко зростає при збільшенні

вмісту ПЕТ, і навіть, перевищує значення відносного видовження для вихідного ПЕТ - для суміші ПЕТg+60% ПЕТ. Така особливість зміни значень відносного видовження при розриві при не високих кратностях орієнтації, ймовірно, пов'язана з ефектом передорієнтації сумішей, характерним для двостадійного процесу орієнтаційного витягування, а сама суміш ПЕТg/ПЕТ є мультіфазною – сумісною технологічно, але несумісною термодинамічно.

При невисоких кратностях витягування (до 2,5 разів) для сумішей ПЕТg/ПЕТ спостерігається пластичність, що проявляється в здатності матеріалу утримувати форму, задану деформацією. Дане явище має велике практичне значення, оскільки, дозволяє ефективно застосовувати частково орієнтовані суміші для виготовлення сіток, блискавок, пружин та інших термофіксованих виробів з монониток.

При подальшому збільшенні кратності витягування відносно видовження знижується, що є характерним для високоорієнтованих систем. Для ПЕТg вдалось досягти кратності витягування 7 разів, що перевищує, навіть, кратність витягування ПЕТ. Аналогічно, кратність витягування сумішей теж вища, ніж вихідного ПЕТ, що, ймовірно, пов'язано з тим, що ПЕТg є повністю аморфним полімером.



Рис.3. Залежність міцності при розриві від кратності витягування для сумішей ПЕТg/ПЕТ різного складу

Для вихідного ПЕТ, при кратності витягування понад 5 разів, значення міцності при розриві досягає 500МПа, що узгоджується з літературними даними для одностадійного витягування [8-10]. Значення міцності при розриві для всіх сумішей нижчі, порівняно з вихідним ПЕТ, внаслідок присутності ПЕТg, який є аморфним пластиком та частково блокує кристалізацію внаслідок орієнтації.

Зниження міцності при розриві для більшості зразків сумішей та для вихідного ПЕТg, після кратності витягування 5,5 разів, зумовлене появою явища кавітаційного спінування, викликаного впливом значних зусиль розтягу на полімерну систему неоднорідного складу. Дане явище підтверджується зниженням густини сумішей після кратності витягування 5,5 разів (рис. 4.)

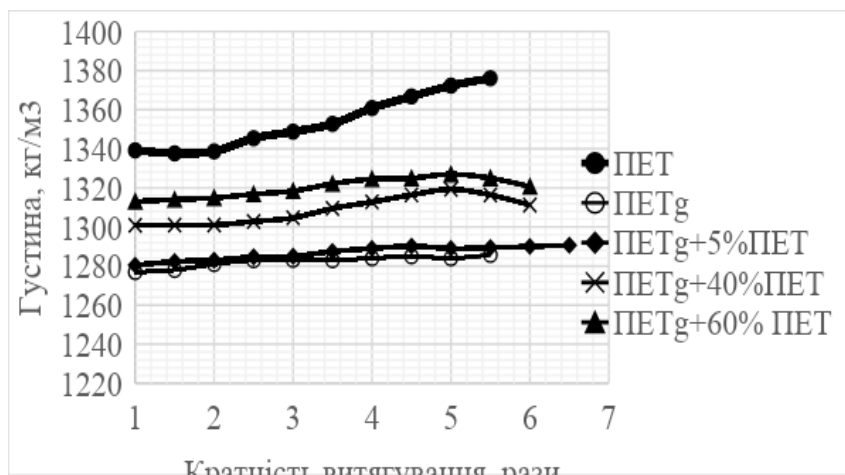


Рис. 4. Зміна густини з кратністю витягування

Для ПЕТg густина несуттєво змінюється з кратністю витягування, внаслідок відсутності орієнтаційної кристалізації, що є сприятливим технологічним фактором, крім того, його густина на 8% нижче, ніж ПЕТ у високоорієнтованому стані. При зростанні вмісту ПЕТ спостерігається зростання густини, подібно до вихідного ПЕТ. Для сумішей з вмістом ПЕТ 40% та 60% помітне зниження густини після кратності витягування 5 і більше разів, що є ознакою кавітаційного спінювання. Дане явище приводить до зниження міцності зразків при розриві (рис.3). Збільшення густини для ПЕТ та сумішей з вмістом ПЕТ від 40% до 60% з кратністю витягування пов'язано з проходженням процесу орієнтаційної кристалізації зразків.

Модуль пружності при розтягу зростає для всіх зразків зі зростанням кратності витягування, що підтверджується експериментальними даними (рис.5).

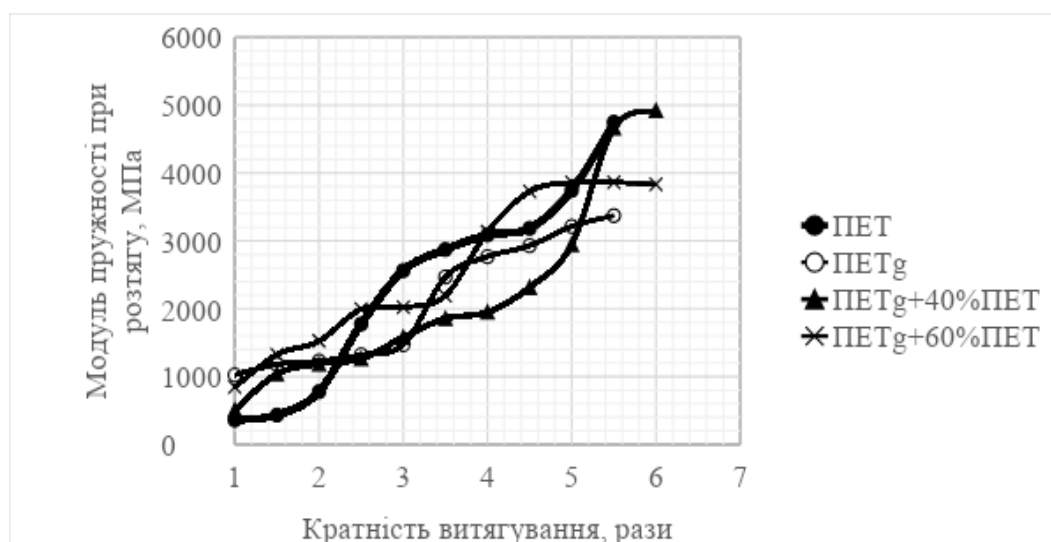


Рис.5. Залежність модуля пружності при розтягу від кратності витягування

Для суміші з вмістом ПЕТ 60% модуль пружності при розтягу знижується після кратності витягування 5 разів, що пояснюється кавітаційним спінюванням зразка. При оцінці зміни діаметру мононитки з кратністю витягування (рис.6) для всіх сумішей спостерігається степеневий характер зменшення діаметру, що описується рівнянням:

$$y=kx^{-0.5}$$

де y – діаметр мононитки, мм; x – кратність витягування, рази; k – коефіцієнт, що залежить від значення початкового діаметру мононитки, яку піддають витягуванню.

Для PETg значення k дорівнює 1,55; для PET – 2,9; для сумішей PETg/PET – 2,3.

Характер зміни діаметру з кратністю витягування зразка мононитки не залежить від початкового діаметру зразка, та можна стверджувати, що отримане рівняння буде типовим для всіх сумішей PETg/PET. Рівняння може бути використано для розрахунку значення кінцевого діаметру в залежності від кратності витягування в технологічних цілях.

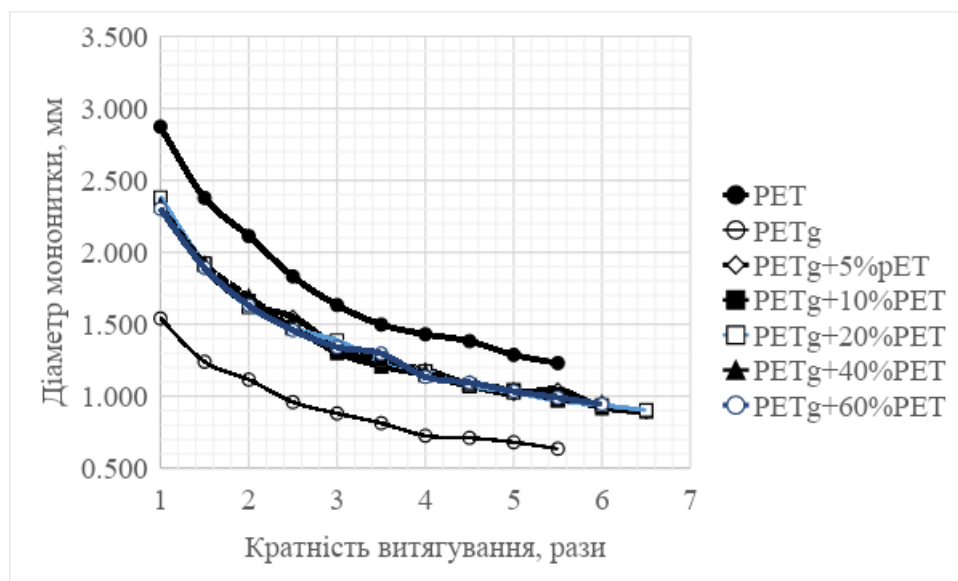


Рис. 6. Зміна діаметру мононитки з кратністю орієнтаційного витягування

Оцінку термічного усадження дослідних зразків проводили при температурі 100°C в повітряному середовищі на протязі 2 год. Результати наведено на рис 7.

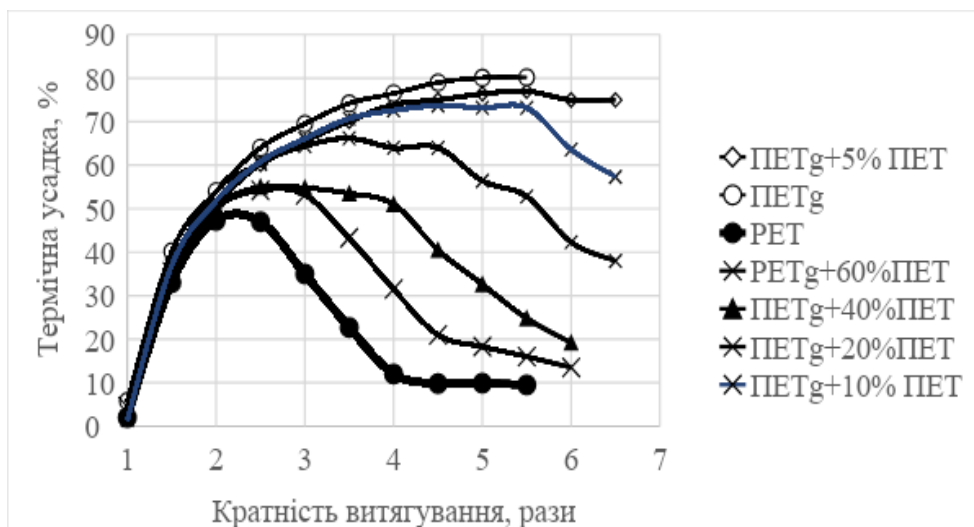


Рис. 7. Зміна термічного усадження з кратністю орієнтаційного витягування

Вихідний PETg володіє найбільшим термічним усадженням, оскільки, він повністю аморфний та не зазнає орієнтаційної кристалізації під час витягування [10]. З додаванням невеликої кількості PET (5-10%) до PETg несуттєво знижується термічне усадження внаслідок часткової кристалізації. Зі збільшенням вмісту PET від 20 до 60% спостерігається зниження усадження, що пов'язано з реалізацією орієнтаційної кристалізації. Для сумішей з високим вмістом PET спостерігається характер зміни термічного усадження, подібний до вихідного PET. Але значення усадження при кратності вище 2,5 разів є вищим за значення для вихідного PET. Для вихідного PET, при зростанні кратності витягування від 3 до 4,5 разів спостерігається зниження термічного усадження, і стабілізація після кратності 4,5 разів на рівні 10%, що пов'язано з інтенсивним проходженням орієнтаційної кристалізації під час витягування.

Висновки. Досліджено зміну фізико-механічних характеристик при орієнтаційному витягуванні сумішей PETg/PET. Встановлено, що міцність при розриві в орієнтованому стані знижується при введенні PETg в PET та зростає при введенні PET в PETg, що ймовірно, пов'язано з впливом орієнтаційної кристалізації PET.

Густина орієнтованих сумішей PETg/PET є нижчою за густину PET завдяки аморфній структурі PETg. Встановлено технологічні режими реалізації кавітаційного спінювання для суміші PETg/PET. Кавітаційне спінювання сумішей відбувається після кратності витягування вище 5,5 разів і супроводжується зменшенням їх густини та зміною фізико-механічних характеристик. Максимальна кратність витягування для сумішей вища в порівнянні з вихідними полімерами, але це не призводить до вищих значень міцності внаслідок реалізації їх кавітаційного спінювання.

Досліджено термічне усадження та зміну діаметру зі зміною кратності витягування. Для сумішей PETg/PET зі збільшенням кратності витягування до 4.5 разів спостерігається суттєве зниження термічного усадження. Введення PETg в PET призводить до суттєвого зростання термічного усадження та знижує фізико-механічні показники орієнтованих виробів. Під час вторинної переробки дані полімери краще переробляти окремо, незважаючи на їхню подібність.

Література

1. Visakh P. M., Liang M. Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. 2015. p. 252.
2. El-Farahaty K. A., Sadik A. M., Hezma A. M. Study of Optical and Structure Properties of Polyester (PET) and Copolyester (PETG) Fibers by Interferometry. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2007. №56:7. P.715-728.
3. Kattan M., Dargent E., Ledru J., Grenet J. Strain-induced crystallization in uniaxially drawn PETG plates. Journal of Applied Polymer Science. 2001. №81(14). P.3405- 3412.
4. Franciszczak P., Piesowicz E., Kalniņš K.. Manufacturing and properties of r-PETG/PET fibre composite – Novel approach for recycling of PETG plastic scrap into engineering compound for injection moulding. Composites. Part B:

References

1. Visakh P. M., Liang M. Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. 2015. p. 252. [in English]
2. El-Farahaty K. A., Sadik A. M., Hezma A. M. Study of Optical and Structure Properties of Polyester (PET) and Copolyester (PETG) Fibers by Interferometry. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2007. №56:7. P.715-728. [in English]
3. Kattan M., Dargent E., Ledru J., Grenet J. Strain-induced crystallization in uniaxially drawn PETG plates. Journal of Applied Polymer Science. 2001. №81(14). P.3405- 3412. [in English]
4. Franciszczak P., Piesowicz E., Kalniņš K.. Manufacturing and properties of r-PETG/PET fibre composite – Novel approach for recycling of PETG plastic scrap into engineering compound for injection moulding. Composites. Part B: Engineering. 2018. -

Engineering. 2018. - Volume 154, P. 430-438.
5. Kmetty Á, Bárány T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review. Progress in Polymer Science. 2010. Vol.35. P. 1288-1310.
6. Latko-Durałek, P., Dydek, K. Boczkowska A. Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends. Journal of Polymers and the Environment. 2019. №27:2600. [in English]
7. Hyun E. J., Lee S. H., Kim K. Y., GalR Y. S., Jang S. H., Choi H. K. Study on Fabrication of Polyester Copolymers(VI)-Physical Properties of PET/PETG Copolymer Blend by the Drawing Conditions. Polymer (Korea). 2002. Vol. 26, No. 3, pp 335-343.
8. Supaphol P., Dangseeyun N., Thanomkiat P., Nithitanakul M. Thermal, Crystallization, Mechanical, and Rheological Characteristics of Poly (trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2004 - Vol. 42, P.676–686.
9. Dong X. G., Zhou S. J. Study on the Shrinkable Behavior of PETG/PET Blending Shrink Film. Materials Science Forum. 2016. Vol. 863, pp. 116-120.
10. Brian M J. Relaxation of PET orientation at temperatures below the glass transition. 2013. <https://pdfs.semanticscholar.org/192f/b6c66c59f56e2730b98abc05b301b5b0f880.pdf>

Volume 154, P. 430-438. [in English]
5. Kmetty Á, Bárány T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review. Progress in Polymer Science. 2010. Vol.35. P. 1288-1310. [in English]
6. Latko-Durałek, P., Dydek, K. Boczkowska A. Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends. Journal of Polymers and the Environment. 2019. №27:2600. [in English]
7. Hyun E. J., Lee S. H., Kim K. Y., GalR Y. S., Jang S. H., Choi H. K. Study on Fabrication of Polyester Copolymers(VI)-Physical Properties of PET/PETG Copolymer Blend by the Drawing Conditions. Polymer (Korea). 2002. Vol. 26, No. 3, pp 335-343. [in English]
8. Supaphol P., Dangseeyun N., Thanomkiat P., Nithitanakul M. Thermal, Crystallization, Mechanical, and Rheological Characteristics of Poly (trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2004 - Vol. 42, P.676–686. [in English]
9. Dong X. G., Zhou S. J. Study on the Shrinkable Behavior of PETG/PET Blending Shrink Film. Materials Science Forum. 2016. Vol. 863, pp. 116-120. [in English]
10. Brian M J. Relaxation of PET orientation at temperatures below the glass transition. 2013. <https://pdfs.semanticscholar.org/192f/b6c66c59f56e2730b98abc05b301b5b0f880.pdf> [in English]

SOVA NADIYA

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

DEBELYI BOHDAN

Kyiv National University of Technologies and Design

PUSHKAROV DENYS

Kyiv National University of Technologies and Design

SAVCHENKO BOHDAN

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

ISKANDAROV RUSLAN

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

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ВЫТЯГИВАНИЯ НА СВОЙСТВА СМЕСЕЙ
ПОЛИЭФИРОВ ПЭТg/ПЭТ
ИСКАНДАРОВ Р. Ш., ПУШКАРЕВ Д. В., ДЕБЕЛЫЙ Б. С., СОВА Н. В.,
САВЧЕНКО Б. М.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Установить рациональные условия ориентационного вытягивания смесей полиэфиров ПЭТg / ПЭТ во время переработки в ленточные изделия.

Методика. Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве для всех исследуемых образцов определяли по ISO 527-2: 2012. Модуль упругости при растяжении - по ISO

527-1: 2019, плотность образцов - по PN-EN ISO 1183-1, изменение линейных размеров образцов - по ISO 16012: 2015.

Результаты. В процессе анализа полученных результатов выявлено, что введение ПЭТ в ПЭТg приводит к увеличению прочности при разрыве смеси, вероятно обусловлено процессом ориентационной кристаллизации ПЭТ. При кратностях ориентации выше 5,5 раз в смесях ПЭТg/ПЭТ происходит кавитационное вспенивание, что приводит к снижению плотности смеси, ее помутнение и снижение прочности при разрыве. Смеси с высоким содержанием ПЭТg обладают значительной термической усадкой, что следует учитывать при переработке и применении данных полимеров.

Научная новизна. Установлены закономерности изменения физико-механических свойств смесей полиэфиров ПЭТg/ПЭТ в процессе ориентационного вытягивания. Прочность при растяжении возрастает при увеличении кратности вытягивания для смесей с высоким содержанием ПЭТ вследствие его ориентационной кристаллизации. Найдено явление кавитационного вспенивания в смесях полиэфиров при кратностях ориентации более 5,5 раз, что сопровождается снижением плотности образцов и их прочности при растяжении.

Практическая значимость. Установлены технологические режимы реализации кавитационного вспенивания для смеси ПЭТg/ПЭТ при кратностях ориентации выше 5,5 вследствие различной фазовой структуры компонентов смесей. Введение ПЭТg в ПЭТ приводит к существенному росту термической усадки и снижает физико-механические показатели ориентированных изделий

Ключевые слова: полиэтилентерефталат гликольмодифицированный, смеси полиэфиров, ориентационное вытягивание, кавитационное вспенивание, модификация.

THE EFFECT OF ORIENTATION DRAWING ON THE PROPERTIES OF PETg/PET BLEND

ISKANDAROV R., PUSHKAROV D., DEBELYI B., SOVA N.,
SAVCHENKO B.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Rational conditions for orientational drawing of PETg/PET polyester blend during processing into tape products are established

Methodology. Tensile strength and elongation at break for all test specimens were determined according to ISO 527-2: 2012. Tensile modulus - ISO 527-1: 2019, specimen density - PN-EN ISO 1183-1, change of linear dimensions of specimens - ISO 16012: 2015.

Findings. It was found that the introduction of PET into PETg leads to an increase in tensile strength of the blend, which is probably due to the process of orientational crystallization of PET. When the orientations are higher than 5.5 times in the PETg /PET mixtures, cavitation foaming occurs, which leads to a decrease in the blend density, its turbidity and a decrease in tensile strength. Blends with a high content of PETg have a significant thermal shrinkage, which should be taken into account when processing and applying these polymers.

Originality. Physical and mechanical properties of PETg/PET polyesters blend with different ratio in the process of orientational stretching are established. The tensile strength increases with the increase drawing ratio for blends with high PET content due to its orientation crystallization. The phenomenon of cavitation foaming in polyester blend with draw ratio more than 5.5 times is found, which is accompanied by a decrease in the density of the samples and their tensile strength. Presence of PETg in PET matrix decrease tensile strength and elongation and significantly increase thermal shrinkage. Low elongation at break found for PETg/PET blend specimen without orientation which increases dramatically with low draw ratios and then decrease with higher drawing ratio.

Practical value. The technological modes of realization of cavitation foaming for the PETg/PET mixture at orientation drawing ratio above 5.5 due to the different phase structure of the components of the mixtures have been established. The introduction of PETg into PET leads to a significant increase in thermal shrinkage and reduces the physical and mechanical performance of oriented products

Key words: polyethylene terephthalate glycol modified, mixtures of polyesters, orientational drawing, cavitation foaming, modification.

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.16>

УДК 678.01.539.3:
678.744.534:678.5

БУТЕНКО О. О.¹, МІСЮРА А. І.², МАМУНЯ Є. П.³,
БАРСУКОВ В. З.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ТЕРМОМЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ

Мета. Метою даної роботи було дослідження термомеханічних властивостей електропровідних полімерних композитів на основі полівінілбутиралу, які можуть бути застосовані в якості екрануючих покриттів для електронного обладнання.

Методика. Дослідження структури електропровідних полімерних композитів виконані за допомогою скануючого електронного мікроскопу Phenom Pro Desktop. Дослідження температурної залежності деформації композиційних матеріалів одержані за допомогою термомеханічного аналізатору Q400 EM (TA Instruments, США) в температурному інтервалі від 20 до 180°C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв. Діаметр кінцевика індентора був 0,85 мм, прикладена сила 0,28 Н, що відповідає навантаженню ~0,5 МПа.

Результати. Розроблені композити на основі полімерної матриці та електропровідних вуглеграфітових матеріалів з додаванням магнетиту. Одержані дані термомеханічного аналізу композитів відображають особливості поведінки структурних переходів композиту в широкій області температур. Проаналізовано криві залежності похідної деформації від температури. Встановлено, що введення вуглеграфітового наповнювача дозволяє збільшити величину рівноважного модуля композиційного матеріалу в області пластичної деформації, оскільки наповнювач обмежує течію композиту, а відповідно і його деформацію.

Наукова новизна. Вперше виконаний термомеханічний аналіз композитних матеріалів, що були розроблені для екранування електромагнітного випромінювання. Встановлена деформаційна стійкість матеріалу від природи і кількості вуглеграфітового наповнювача в композиті..

Практична значимість. Запропоновані електропровідні композитні матеріали для екранування електронних приладів, що мають високу термомеханічну стійкість.

Ключові слова: термомеханічний аналіз, деформація, рівноважний модуль, модуль пружності, течія матеріалу, електропровідні композити.

Вступ. Вуглеграфітові матеріали різної природи дозволяють використовувати їх при створенні захисних екрануючих покриттів від електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Відомі захисні матеріали, що отримані на основі ацетиленової сажі та графіту [1, 2], вуглецевих нанотрубок [3,4], графену [5]. Сьогодні особлива увага приділяється композитним полімер- вуглеграфітовим матеріалам [6-8] для захисту від ЕМВ. Значно знизити виробничі витрати на виготовлення захисних екранів дозволяють покриття, одержані шляхом фарбування, при цьому даний метод формування захисного шару дозволяє забезпечувати необхідні екрануючі характеристики в заданому діапазоні частот [9, 10].

В роботі запропоновано формування захисного покриття у вигляді фарби на основі полівінілбутиралу (PVB), наповненого різними матеріалами. Зокрема в якості наповнювачів використовували ацетиленову сажу, графіт, зразки графітизованої сажі та магнетит. Поверхня частинок вуглецевих матеріалів має велику питому поверхню, внаслідок чого вони мають високу адсорбційну здатність. Тому вуглецеві матеріали можуть суттєво змінювати фізичні характеристики полімерної матриці в покритті. Важливим для захисних покриттів є

їх термомеханічна стійкість, особливо, коли вони застосовуються в електронних приладах, де вони можуть нагріватися до різних температур внаслідок роботи електронних елементів. У зв'язку з цим, в роботі приділена особлива увага термомеханічному аналізу композитних захисних покриттів в широкому діапазоні температур.

Постановка завдання. Дослідження механічних характеристик наповненого композиту на основі полівінілбутиралу в широкому температурному діапазоні та визначення робочого інтервалу температур для даного композиту. Дослідження впливу різного типу наповнювачів на термомеханічні властивості композиту.

Результати дослідження. Одним із методів для досліджень деформаційних властивостей полімерів є термомеханічний аналіз (ТМА) [11]. Принцип даного методу базується на надточному вимірюванні деформації зразка під дією температури і навантаження або під дією навантаження в часі. ТМА дає змогу вивчити механічні процеси в аморфних, кристалічних і сітчастих полімерних матеріалах, температурні та фазові переходи, встановити вплив структуроутворення на термічні і механічні властивості, а також дослідити вплив наповнювачів та модифікаторів на механічні характеристики полімерних та композиційних матеріалів в цілому.

Прилад ТМА реєструє зміну лінійних розмірів зразка при нагріванні за статичного навантаження на зразок. На Рис. 1 наведено основні елементи аналізатора: індентор, що задає навантаження на зразок, нагрівальний елемент (пічка) та система реєстрації сигналу (датчик переміщення, термопара).

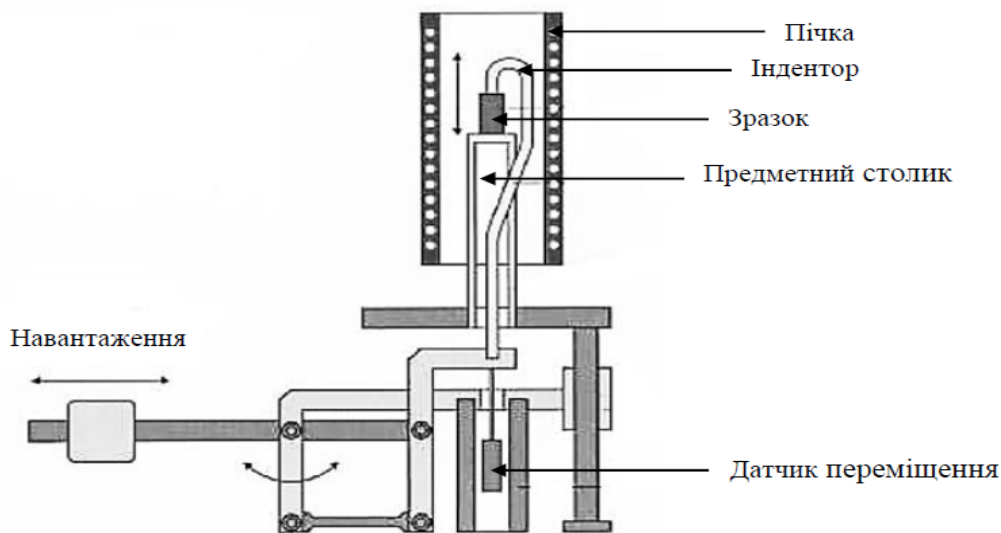


Рис.1. Основні елементи аналізатора ТМА

Термомеханічні вимірювання проводилися за допомогою термомеханічного аналізатора Q400 EM (TA Instruments, США). Дослідження виконувались в температурному інтервалі від 20 до 180 °С зі швидкістю нагріву зразку 5 °С/хв. Діаметр кінцевика індентора був 0,85 мм, прикладена сила 0,28 Н, що відповідає навантаженню ~ 0,5 МПа.

Досліджувані зразки виготовлені у вигляді фарби з полімерної основи – полівінілбутиралу (PVB) та різних наповнювачів: сажі (CB), колоїдного графітового препарату (KGP) і оксиду заліза (Fe_3O_4), яка наносилася на основу з металевої фольги (мідної (Cu) або алюмінієвої (Al)). Склад отриманих плівок наведений в Табл. 1. Зразки 1-4 та 5-8 попарно ідентичні. Зразки 2, 6, 4, 8 додатково були вкриті шаром полімеру.

Таблиця 1.

Склад досліджуваних зразків

№ зразка	Склад композитів
PVB-0	100* PVB
PVB-1, 5	20PVB + 20CB + 60KGP
PVB-2, 6	20PVB + 20CB + 60KGP з додатковим шаром PVB
PVB-3, 7	16,7PVB + 16,7CB + 50KGP + 16,6 Fe_3O_4
PVB-4, 8	16,7PVB + 16,7CB + 50KGP + 16,6 Fe_3O_4 з додатковим шаром PVB
	зразки 1, 2, 3, 4 – сформовані на мідній фользі зразки 5, 6, 7, 8 – сформовані на алюмінієвій фользі *-цифри відображають вміст матеріалу в масових відсотках

На Рис. 2 наведено приклади структури досліджуваних композитних плівок. Відповідно до Рис. 2 (а, б, в) покриття мають порувату структуру. На поверхні присутні численні дефекти у вигляді впадин розміром до 10 мкм. Слід відмітити, що додавання магнетиту значно покращує структуру покриття. Покриття з магнетитом (Рис. 2 г, д, е) мають меншу кількість пор та тріщин внаслідок того, що сажа заповнює порожнечі між частинками графіту. Встановлений факт можна пояснити впливом механічної дії магнетиту під час виготовлення фарби. Магнетит перешкоджає утворенню агломератів вуглеграфітового матеріалу.

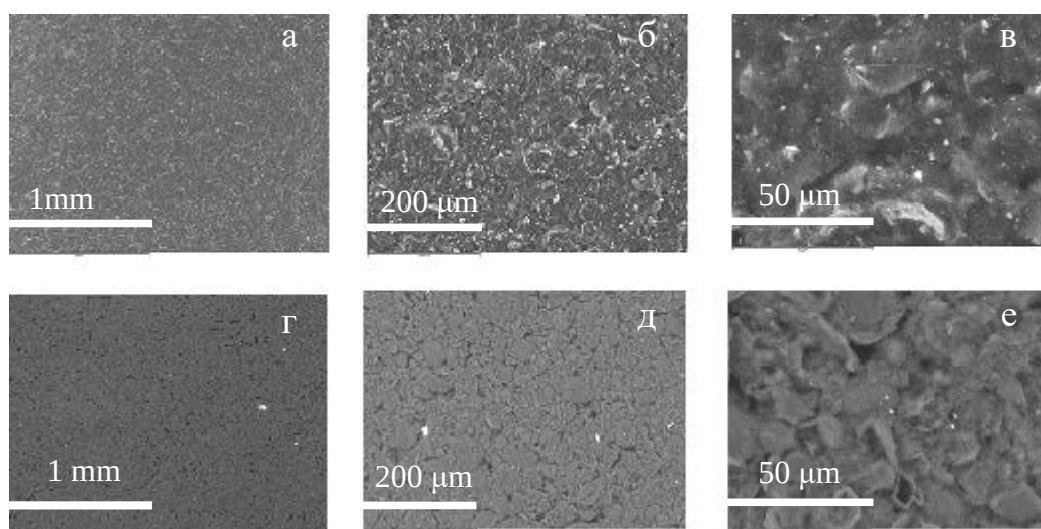


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні композитних плівок різного: (а, б, в)-зразки 1,5; (г, д, е)-зразки 3,7

В роботі були досліджені вищевказані плівки методом ТМА. На Рис. 3 наведені термомеханічні криві для композитів на основі PVB (Табл. 1). Криві відображають факт

деформації композитів при збільшенні температури. В нашому випадку деформація (ε) - це зміна товщини композиту при penetрації, що розрахована за рівнянням (1):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100\% \quad (1)$$

де ΔL – зміна товщини композиту, L_0 – початкове значення товщини композиту.

Деформація полімеру залежить від металу підкладки, зокрема на алюмінієвій фользі вона становить 100 % за температури 150 °С, в той же час на мідній фользі при температурі 150 °С деформація – 87 %. З отриманих даних видно, що термомеханічна крива для чистого PVB відрізняється від кривих, отриманих для композитів на його основі. Наведені криві для композитів PVB є подібними та характеризуються меншим значенням деформації, що пов'язано з присутністю наповнювача в полімерній матриці. Покриття композиту додатковим шаром полімеру збільшує значення деформації.

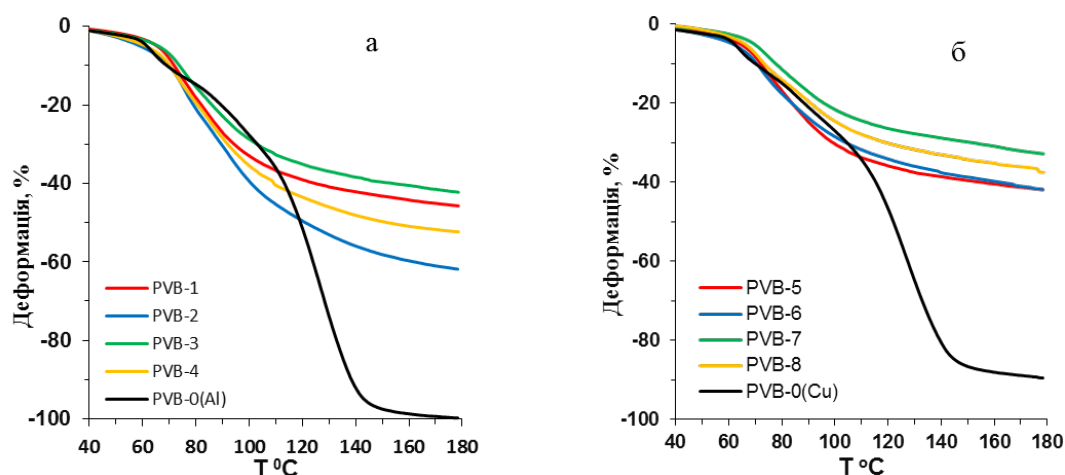


Рис.3. Температурна залежність деформації композитів на алюмінієвій (а) та мідній (б) фользі

На Рис.4 наведено температурну залежність похідної деформації композиту по температурі ($\Delta L/\Delta T$, $\mu m/^\circ C$). Відповідно до Рис. 4 можна стверджувати, що полімер без наповнювачів характеризується двома мінімумами. Перший мінімум спостерігається при 64 °С, який є близьким до температури склування PVB (~57 °С). Другий мінімум (високотемпературний) більшої інтенсивності спостерігається при 127 °С. Слід зазначити, що природа другого піку не зовсім зрозуміла і потребує додаткових досліджень.

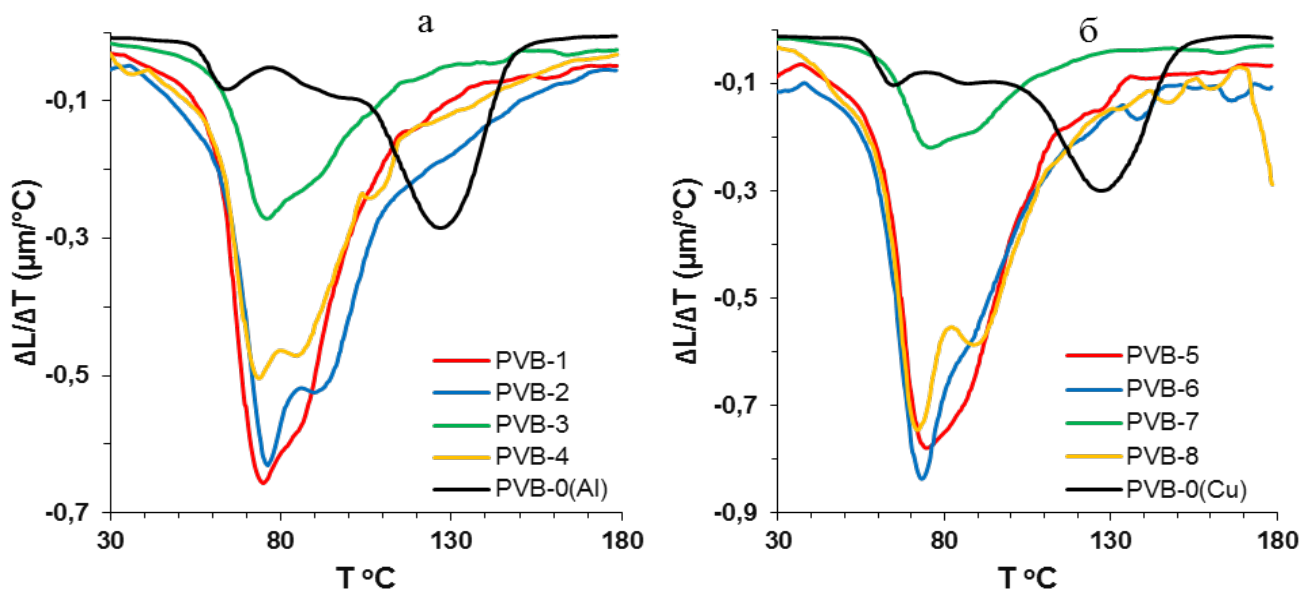


Рис.4. Температурна залежність похідної деформації для композитів на алюмінієвій (а) та мідній (б) фользі

Внесення наповнювача до полімерної матриці призводить до зміни температурної поведінки композиту. Замість двох мінімумів, що були присутні в плівці PVB, спостерігається один уширений мінімум. Можна зробити висновок, що при наповненні полімеру вуглеграфітовими матеріалами, відбувається зсув першого піку в область більш високих температур (74-76 °C), а другого в область низьких температур, внаслідок чого на кривих спостерігається єдиний широкий пік. Більш чітко такий ефект спостерігається для композитів PVB-2 та PVB-4, котрі вкриті додатковим шаром полімеру. Для цих композитів високотемпературне плече є більш вираженим. Описана поведінка свідчить про те, що наповнювач суттєво впливає на молекулярну рухливість полімеру.

На основі температурної залежності деформації досліджуваних композитів за рівнянням (2) розраховано рівноважний модуль (E) зразків, значення якого наведені на Рис. 5.

$$E = \frac{P}{\varepsilon} \quad (2)$$

де P – навантаження на зразок, котре визначається як $P = \frac{F}{S}$; F – прикладена зовнішня сила (0,28 Н); S – площа індентора (з діаметром 0,85 мм); ε – значення деформації, взяте при температурі 160 °C. Значення рівноважного модуля чистого PVB становить приблизно 0,5 МПа. Внесення наповнювача в полімерну матрицю призводить до збільшення значення рівноважного модуля композитів. Більш високі значення рівноважного модуля спостерігаються для композиту, який наповнений трьома видами частинок. Максимальне значення рівноважного модулю отримано для композиту PVB-3, де присутні частинки Fe_3O_4 без додаткового полімерного шару.

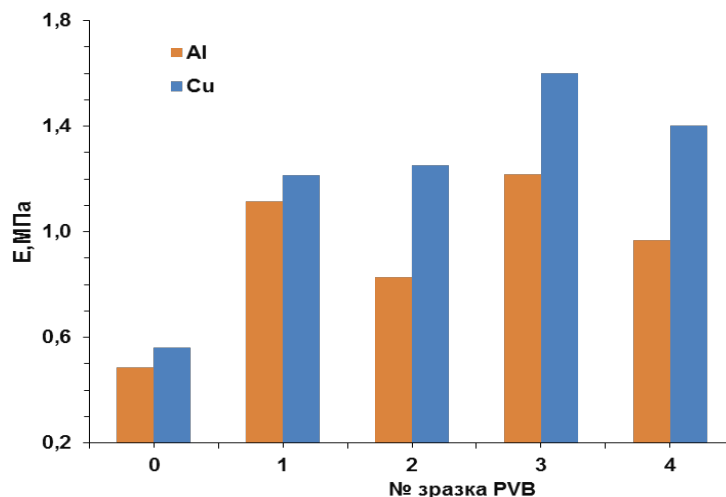


Рис.5. Значення рівноважного модуля досліджуваних зразків

Збільшення частки наповнювача призводить до зменшення значення відносної деформації досліджуваних композитів, що продемонстровано на Рис. 6. Найменше значення деформації при $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ отримано для композиту під номером 3, який наповнений сажею, колоїдним графітовим препаратом та магнетитом. Дана величина обернено пропорційна рівноважному модулю, тому зразкам з найменшою деформацією відповідають зразки з найбільшим значенням рівноважного модуля.

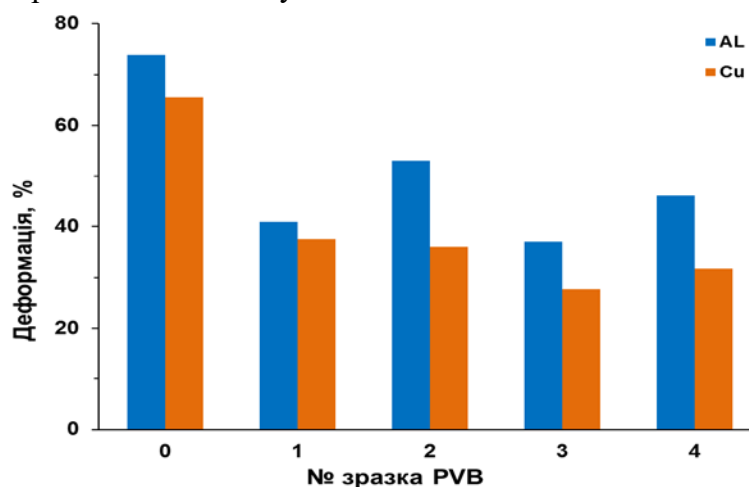


Рис.6. Значення відносної деформації при $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ для досліджуваних зразків

Висновки. Рівноважний модуль ненаповненого полімеру (PVB) становить 0,5 МПа. Встановлено, що можна збільшити рівноважний модуль майже в три рази при наповненні полімера трьома видами частинок, а саме такими як сажа, колоїдний графітовий препарат та магнетит. Додатковий шар полімеру на поверхні полімеру призводить до зменшення рівноважного модуля. Отже, при нагріванні таких покриттів може спостерігатися їх більш висока деформація, що обумовлена течією матеріалу у в'язкотекучому стані в високотемпературній області ($T > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Контроль термомеханічних властивостей захисних покриттів є дуже важливим, тому що зміна температури призводить до зростання

деформаційних властивостей композитів, а це, в свою чергу, призводить до зміни їх електричних та механічних властивостей.

Література

1. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A.A. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. Appl. Phys.* 2002;92:876.
2. Chung D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon* 2001;39:279–285.
3. Al-Saleh M.H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Synth. Metals* 2015;205:78–84.
4. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano- composites. *Compos. Sci. Technol.* 2015;114:94–102.
5. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu, Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content, *Carbon* 133 (2018) 435–445.
6. S. Biswas, S.S. Panja, S. Bose, Tailored distribution of nanoparticles in biphasic polymeric blends as emerging materials for suppressing electromagnetic radiation: challenges and prospects, *J. Mater. Chem. C* 6 (13) (2018) 3120–3142.
7. F. Qin, C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111 (6) (2012) 061301.
8. Qin F., Brosseau C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J. Appl. Phys.* 2012;111:061301.
9. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk, O. Kryukova. Synergetic Effect on the Interphase Boundary for Particles of Different Morphology During the Interaction of Nanostructured Carbon Composites with Electro-magnetic Radiation // Book of Abstracts 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquide Interface. June 6–8, 2018, Krakow, Poland, L10, p. 28–29.
10. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk. Carbon-graphite polymer paints for electromagnetic shielding of electronic equipment // Abstract of 12th International Conference on Advanced Materials, September 22–28, 2018, Heraklion, Greece, p. 226–227.

References

1. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A. (2002). Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. Appl. Phys.* 92. 876.
2. Chung D.D.L. (2001). Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*. 39. 279–285.
3. Al-Saleh M.H. (2015). Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Synth. Metals*. 205. 78–84.
4. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. (2015). Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano composites. *Compos. Sci. Technol.* 114. 94–102.
5. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu. (2018). Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content. *Carbon*. 133. 435–445.
6. S. Biswas, S.S. Panja, S. Bose. (2018). Tailored distribution of nanoparticles in biphasic polymeric blends as emerging materials for suppressing electromagnetic radiation: challenges and prospects, *J. Mater. Chem.* 6. (13). 3120–3142.
7. F. Qin, C. Brosseau. (2012). A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111. (6). 061301.
8. Qin F., Brosseau C. (2012). A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J. Appl. Phys.* 111. 061301.
9. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk, O. Kryukova. (2018). Synergetic Effect on the Interphase Boundary for Particles of Different Morphology During the Interaction of Nanostructured Carbon Composites with Electro-magnetic Radiation. Book of Abstracts 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquide Interface. June 6–8. Krakow, Poland. 10. 28–29.
10. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk. (2018). Carbon-graphite polymer paints for electromagnetic shielding of electronic equipment. Abstract of 12th International Conference on Advanced Materials, September 22–28. Heraklion, Greece. 226–227.

11. Ramachandran, V. & Paroli, Ralph & Beaudoin, J. & Delgado, A.. (2003). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. 10.1016/S0040-6031(03)00230-2.

11. Ramachandran, V. & Paroli, Ralph & Beaudoin, J. & Delgado, A. (2003). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. 10.1016/S0040-6031(03)00230-2.

BUTENKO OKSANA

ResearcherID: AAH-4024-2019
ORCID: orcid.org/0000-0002-4513-3355
Kyiv National University of Technologies and Design

BARSUKOV VIACHESLAV

ResearcherID: O-6308-2017
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8590938100>
ORCID: orcid.org/0000-0002-3041-2474
Kyiv National University of Technologies and Design

MISIURA ANDRII

andrii_misiura@ukr.net
Taras Shevchenko National University of Kyiv

MAMUNYA YEVGEN

ResearcherID: 35568720100
ORCID: orcid.org/0000-0003-3855-2786
Institute of high-molecules compounds chemistry of
National Academy of Science of Ukraine

KHOMENKO VOLODYMYR

Scopus Author ID: 7004402598
ResearcherID: X-2214-2018
ORCID: orcid.org/0000-0003-0013-8010
Kyiv National University of Technologies and Design

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
БУТЕНКО О. А.¹, МИСЮРА А. И.², МАМУНЯ Е. П.³, БАРСУКОВ В. З.¹,
ХОМЕНКО В. Г.¹**

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка

³Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

Цель. Целью данной работы было исследование термомеханических свойств электропроводящих полимерных композитов на основе поливинилбутираля, которые могут быть применены в качестве экранирующих покрытий для электронного оборудования.

Методика. Исследование структуры электропроводящих полимерных композитов выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom Pro Desktop. Исследования температурной зависимости деформации композиционных материалов получены с помощью термомеханического анализатора Q400 ЭМ (TA Instruments, США) в температурном интервале от 20 до 180 °C со скоростью нагрева 5 °C / мин. Диаметр наконечника индентора - 0,85 мм, приложенная сила 0,28 Н, соответствует нагрузке ~0,5 МПа.

Результаты. Разработаны композиты на основе полимерной матрицы и электропроводящих углеродистых материалов с добавлением магнетита. Полученные данные термомеханического анализа композитов отражают особенности поведения структурных переходов композита в широкой области температур. Проанализированы кривые зависимости производной деформации от температуры. Установлено, что введение углеродистого наполнителя позволяет увеличить величину равновесного модуля композиционного материала в области пластической деформации, поскольку наполнитель ограничивает течение композита, а соответственно и его деформацию.

Научная новизна. Впервые выполнен термомеханический анализ композитных материалов, которые были разработаны для экранирования электромагнитного излучения. Установлена

зависимость деформационной устойчивости материала от природы и количества углеграфитового наполнителя в композите.

Практическая значимость. Предложены электропроводящие композитные материалы для экранирования электронных приборов, имеющие высокую термомеханическую устойчивость.

Ключевые слова: термомеханический анализ, деформация, равновесный модуль, модуль упругости, текучесть материала, электропроводящие композиты.

THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF ELECTRICAL CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL BUTYRAL

BUTENKO O. O.¹, MISIURA A. I.², MAMUNYA Y. P.³, BARSUKOV V. Z.¹,
KHOMENKO V. G.¹

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

³Institute of high-molecules compounds chemistry of National Academy of Science of Ukraine

Purpose. The purpose of this work was to investigate the thermomechanical properties of electrically conductive polymer composites based on polyvinylbutyral, which can be used as shielding coatings for electronic equipment.

Methodology. The structure of electrically conductive polymer composites was studied using a desktop scanning electron microscope (Phenom Pro). Investigations of the temperature dependence of the deformation of composite materials were obtained using the thermomechanical analyzer Q400 EM from TA Instruments, the USA in the temperature range from 20 to 180 ° C with a heating rate of 5 ° C/min. Indentor final zone diameter was 0.85 mm, applied force was 0.28 N, which corresponds to effort of ~0,5 MPa.

Findings. Composites based on polymer matrix and electrically conductive carbonaceous materials with the addition of magnetite have been developed. The thermomechanical analysis of composites was shown the structural transitions of the composite over a wide temperature range. Dependences for deformation derivate vs temperature have been analized. It was established that the introduction of carbonaceous materials as filler allows increasing the value of the equilibrium modulus of composite materials in the range of plastic deformation because the fillers limit the fluidity of the composite and as result their deformation.

Originality. Thermomechanical analysis of composite materials for electromagnetic shielding was performed for the first time. The influence of the deformation resistance of the material was determinate taking in the account of nature and the amount of carbonaceous materials filler in the composite.

Practical value. Electroconductive composite materials with high thermomechanical stability was proposed for electromagnetic shielding protection in electronic devices.

Keywords: thermomechanical analysis, deformation, equilibrium module, modulus of elasticity, material flow, electrically conductive composites.

УДК 677.494

ТАРАСЕНКО Н. В.^{1,2}, ПЛАВАН В. П.¹, БУДАШ Ю. О.¹,
КОЛЯДА М. К.¹, РАЧИНСЬКА О. В.¹

¹ Київський національний університет технологій і дизайну

² Національний технічний університет КПІ ім. І. Сікорського

ДОСЛІДЖЕННЯ ХЕМОСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Fe³⁺

Мета. Метою роботи є створення нових екологічно безпечних комбінованих композиційних волокнистих матеріалів з сорбційними властивостями по відношенню до іонів важких металів в стічних водах промислових підприємств.

Методика. Для дослідження сорбційної здатності синтетичних волокон по відношенню до сполук заліза, аналітичними методами визначали вміст Fe³⁺ у модельних розчинах залізоамонійних галунів до та після обробки, розраховували ступінь відпрацювання розчину, %; методом ІЧ-спектроскопії досліджували синтетичні волокна до та після обробки танідами тари і квебрахо, основним компонентом яких є рослинні поліфеноли, та сполуками заліза (III) для визначення механізму взаємодії.

Наукова новизна. Вперше визначили, що взаємодія Fe³⁺ з сорбентом ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків з СО- групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон. Підвищенню ефективності такої взаємодії сприяє попереднє блокування аміногруп модифікованих поліамідних волокон, зокрема в результаті взаємодії з рослинними поліфенолами.

Практична значимість. Запропонований метод модифікації волокнистих матеріалів базується на обробці матеріалу розчинами танідів різної природи, основним компонентом яких є рослинні поліфеноли. Визначили, що сорбційна здатність волокнистого сорбенту по відношенню до Fe³⁺ після обробки танідами тари за температури 40 °С вища, ніж після обробки танідами квебрахо за аналогічних умов. Обробка протягом перших чотирьох годин є найбільш ефективною. При цьому ступінь відпрацювання розчину залізо-амонійних галунів сягає 90 %. До переваг одержаного сорбенту можна віднести високу сорбційну активність та здатність до подальшої модифікації, способи одержання є досить простими та дешевими, а можливість виробництва сорбенту із вторинної сировини сприяє вирішенню проблеми утилізації відходів.

Ключові слова: хемосорбційні властивості, волокнисті відходи, поліамідні волокна, поліуретанові волокна, рослинні поліфеноли, сполуки заліза, стічні води.

Вступ. Стічні води підприємств легкої і хімічної промисловості, гальванічних цехів переважно забруднені солями міді, хрому, заліза, нікелю та іншими металами. Сорбційне вилучення металів з стічних вод отримало досить широке поширення внаслідок високої ефективності і відсутності вторинних забруднень. Група синтетичних полімерних сорбентів включає поліпропілен, поліетилен, поліакриламід [1], полістирол і поліуретан, які використовуються для виготовлення спеціальних рукавів, килимків, подушок для сорбції небезпечних рідин. Полімерні адсорбенти мають гідрофобні властивості, низьку об'ємну щільність, сорбційна ємність може перевищувати 100 г/г [2-3]. Через їх низьку щільність і гідрофобність в основному використовуються у водних середовищах. Мінеральні адсорбенти мають такі переваги, як негорючість, хімічна інертність, відносно низька вартість і доступність. Більшість мінеральних адсорбентів використовуються у вигляді порошку або гранул. Мінеральні сорбенти ефективні при ліквідації наземних та водних розливів нафти [4]. Органічні адсорбенти включають торф, мох, сухе листя, соломку, тирсу, кору та відходи переробки целюлозної сировини

[5-7]. Природні органічні сорбенти недорогі, доступні, екологічно чисті, проте низька об'ємна щільність обмежує їх застосування у водному середовищі.

Волокнисті сорбційно-активні матеріали отримують все більш широке застосування завдяки своїм характеристикам, зокрема в порівнянні з гранульованими сорбентами вони мають вищу хімічну і термічну стійкість, однорідну пористу структуру і велику площу активної поверхні, значний об'єм мікропор і високий коефіцієнт масопередачі, причому установки, в яких використовуються волокнисті матеріали, займають значно меншу площу. Крім того, можливість виробництва волокнистих сорбентів із вторинної сировини дозволяє вирішити проблему утилізації відходів шкіряного, текстильного і полімерного виробництва [8].

Постановка завдання. Дослідження хемосорбційних властивостей волокнистих сорбентів для очищення води від іонів Fe^{3+} з метою подальшої їх модифікації для підвищення сорбційної активності.

Методологія досліджень. Авторами статті розроблений спосіб отримання екологічно безпечного полімерного композиційного матеріалу із сорбційними властивостями з волокнистих відходів текстильної промисловості на основі високооб'ємних комбінованих петельних ниток, що склалися з двох компонентів (рис. 1): волокон Lycra 162C (лінійна густина 4,4 текс) та текстурованих волокон Nylon 6.6 f20/1 (лінійна густина 3,3 текс) [9]. Для підвищення гідрофільності і сорбційних характеристик отриманого матеріалу до складу може вводиться до 50 % волокнистих відходів льону або конопель, що також підвищить однорідність розподілу волокон у нетканому матеріалі.

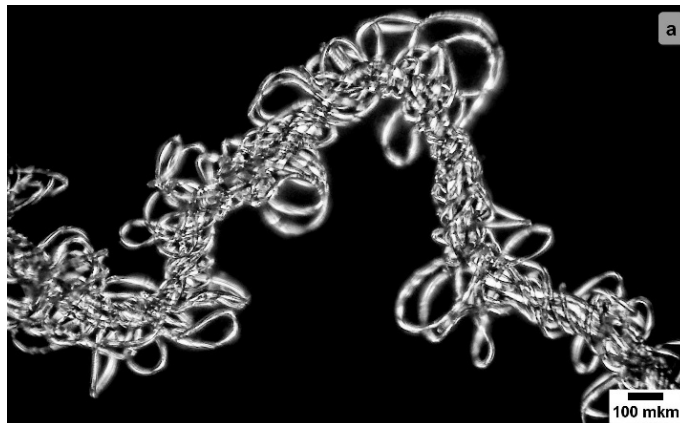


Рис. 1. Мікрофотографія в поляризованому світлі вихідних комбінованих PU-РА волокон

Поліуретанові волокна за своїми хімічними властивостями близькі до поліамідів, так як вони однаково містять амідні групи $-\text{NH}-\text{CO}-$, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Однак додатковий атом кисню, що входить в поліуретановий ланцюг $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ надає йому більшої гнучкості, тому поліуретани в порівнянні з поліамідами аналогічної будови мають нижчу температуру плавлення ($\sim 178^\circ\text{C}$ для поліуретану проти 255°C для поліаміду 6.6).

За результатами досліджень, проведених в лабораторії кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ КПП ім. Ігоря Сікорського було виявлено, що вказані неткані матеріали проявляють низьку сорбційну ефективність по відношенню до сполук хрому і

заліза. Враховуючи те, що ефективність сорбенту залежить від присутності активних функціональних груп, здатних необоротно зв'язувати іони важких металів, представляє інтерес визначення ефективного способу модифікації натуральних і синтетичних волокон для підвищення активності їх функціональних груп, зокрема методом контрольованої хімічної деструкції. Така деструкція як поліуретанів так і поліамідів може відбуватись зокрема під дією органічних розчинників, спиртів, кислот, лугів, фенолів та їх похідних і супроводжується розривом зв'язків C–N. В результаті такого розриву утворюються дві макромолекули, які містять аміно- і карбоксильні групи (рис. 2).

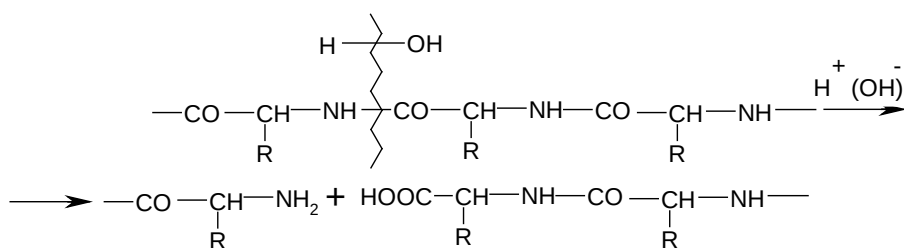


Рис. 2. Схема контрольованої хімічної деструкції поліуретанових і поліамідних волокон

Для підвищення сорбційної здатності волокнистих сорбентів по відношенню до сполук заліза проводили попередню обробку вихідних волокон екстрактами танідів квебрахо (КВ) і тари (Тар), які відносяться до різних класів і відрізняються природою функціональних груп поліфенолів в структурі танідів [10].

Таніди *тари* отримують із стручків невеличких дерев виду *Caesalpinia Spinosa* або *Caesalpinia Tinctoria* [11]. Ці дерева ростуть на територіях із помірним кліматом в долинах Перуанських Андів. Стручки мають вміст танідів біля 50 %. Таніди тари належать до групи пірогалолових, тобто тих, які гідролізуються з утворенням суміші галової та елагової кислот (рис. 3) і мають карбоксильні і гідроксильні групи в структурі поліфенолів [12].

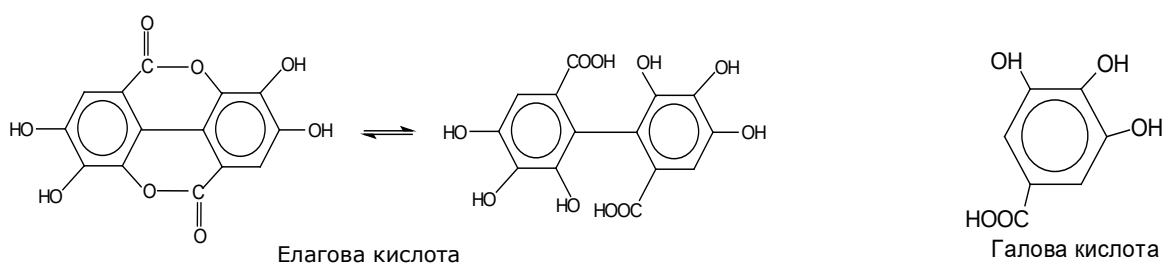


Рис. 3. Поліфеноли танідів тари

Квебрахо – загальна назва різних видів дерев (*Quebrachia lorentzii* syn. *Schinopsis balansae*) родини *Anacardiaceae* і *Aprocarpaceae*, які ростуть в Аргентині, Бразилії, Болівії, Парагваї та Уругваї. Таніди квебрахо відносяться до групи пірокатехінових. Таніди квебрахо мають тільки гідроксильні групи (рис. 4) в структурі поліфенолів [13], а отже процес сорбції важких металів буде відбуватись по-різному.

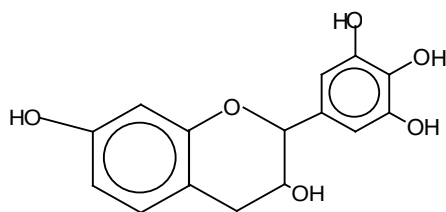


Рис. 4. Поліфеноли танідів квебрахо

Попередня обробка волокнистих сорбентів рослинними екстрактами. Для попередньої обробки волокон використали розчини танідів квебрахо і тари з концентрацією 10 г/л танідів. Для приготування розчину танідів квебрахо наважку сухого екстракту квебрахо зважували на аналітичних вагах (врахували, що вміст танідів в сухому екстракті становить 68 %), переносили в термостійку круглодонну колбу об'ємом 500 мл, додавали 200-250 мл теплої води, доводили розчин до кипіння для повного розчинення екстракту квебрахо, потім розчин охолоджували і кількісно переносили в мірну колбу на 1000 мл та доводили дистильованою водою до мітки. Аналогічно готували розчин танідів тари (вміст танідів тари в сухому екстракті 38 %). Попередню обробку волокон проводили протягом 4 годин за температури 40 °С. Об'єм розчину танідів для обробки по відношенню до маси волокнистого сорбенту становив 10:1. Ступінь відпрацювання розчину танідів контролювали за зміною оптичної густини розчину за допомогою фотокolorиметра.

По закінченню обробки, насичений танідами волокнистий матеріал віджимали, висушували і в подальшому використали для визначення його сорбційної ефективності по відношенню до солей заліза (табл. 1). Як модель залізовмісних стічних вод використали розчин залізоамонійних галунів $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією іонів $\text{Fe}^{3+} \sim 10$ г/л, обробку проводили за температури 20 і 40 °С, концентрацію сполук заліза у відпрацьованому розчині визначали через 1, 2, 4 і 24 години обробки (табл. 1) титриметричним методом в присутності сульфосаліцилової кислоти [14]. Ступінь відпрацювання розраховували за формулою:

$$\text{Ст}_{\text{відпрацювання}} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{початкова}} - C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{кінцева}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{початкова}}} \cdot 100\%$$

Для дослідження природи взаємодії сполук заліза з волокнистим сорбентом використовувався метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на універсальному Фур'є-ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина). Дослідні зразки ретельно подрібнювали і пресували в таблетки з KBr. ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот 400...3800 cm^{-1} . Інфрачервоні спектри досліджуваних зразків характеризували за допомогою таких показників: А – площа піку за Гаусом, в.о. (відносних одиниць); W – напівширина піку, в.о.; ν – частота, cm^{-1} (максимум піку). Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, які оцінювали за допомогою таблиць характеристичних частот, наведені в табл. 2-3, рис. 5.

Таблиця 1

Параметри обробки волокнистого сорбенту сполуками заліза

Час перебування обробленого танідами сорбенту в розчині Fe^{3+} , год	t, °C	Вид танідів для обробки волокнистого сорбенту	Вміст Fe^{3+} у вихідному/відпрацьованому розчині, г/л	Ступінь відпрацювання розчину Fe^{3+} , %
0	20	–	9,97	–
0,5	20	квебрахо	3,89	61,0
1,0	20	квебрахо	3,72	62,7
2,0	20	квебрахо	3,85	61,5
4,0	20	квебрахо	3,80	61,9
24,0	20	квебрахо	3,53	64,6
0	40	–	9,99	–
0,5	40	квебрахо	4,89	51,0
1,0	40	квебрахо	4,76	52,4
2,0	40	квебрахо	3,21	67,8
24,0	40	квебрахо	3,14	68,5
0	40	–	9,97	–
0,5	20	Тара	3,95	60,4
1,0	20	Тара	3,64	63,6
2,0	20	Тара	1,93	80,6
4,0	20	Тара	1,53	84,6
24,0	20	Тара	2,53	75,6
0	40	–	9,91	–
0,5	40	Тара	1,14	88,5
1,0	40	Тара	1,08	89,1
2,0	40	Тара	1,06	89,3
4,0	40	Тара	0,96	90,3
24,0	40	Тара	1,14	88,5

Результати дослідження та їх обговорення. Як видно з даних табл. 1, сорбційна здатність волокнистого сорбенту після обробки танідами тари за температури 40 °C вища, ніж після обробки танідами квебрахо за аналогічних умов. Можна зробити висновок, що обробка протягом перших 4-х годин є найбільш ефективною. Надалі ефективність обробки значно зменшується, а через добу починає відбуватися зворотній процес – десорбція.

Звертають на себе увагу зміни у низькочастотній області спектра (табл. 2-3). Поступово зменшується площа піка, який належить $\delta(\text{N-H})$ з максимумом 687 см^{-1} , 141 в.о. вихідний полімерний матеріал, 66 в.о. після обробки полімерного матеріалу поліфенолами тари, 35 в.о. після обробки сполуками Fe^{+3} , це супроводжується зменшенням напівширини піку з 190, 92, 76 в.о., відповідно. Аналогічна картина спостерігається у разі обробки полімерного волокна танідами квебрахо. 190, 66, 23 в.о. – зменшується на півширина; 141, 24, 3 в.о. – зменшується площа піку за Гаусом.

Спостерігається зміщення частоти, яка відповідає $\nu_{\text{C=O}}$ коливанням ($1739, 1675, 1670 \text{ см}^{-1}$), в низькочастотну область, яке супроводжується зменшенням напівширини смуги, що автори

[15] пов'язують з участю атомів оксигену C=O груп у взаємодії з іонами металу (Fe^{+3}) шляхом комплексоутворення.

Таблиця 2.

Результати ІЧ спектроскопічних досліджень зразків волокнистих матеріалів, оброблених танідами квебрахо

Функціональні групи	Зразки								
	PU-PA			PU-PA+KB			PU-PA +KB+Fe		
	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.
$\delta\text{N—H}$ (позаплощинні коливання крутильні і віялові в R-NH ₂ , Ar-NH ₂)	141	687	190	24	697	66	3	683	23
$\delta\text{N—H}$ (площинні коливання ножничні в R-NH ₂ , Ar-NH ₂)	119	1544	103	114	1532	90	111	1531	86
$\nu_s \text{C=O}$ (амід I)	14	1739	56	120	1675	133	133	1670	135
$\nu_{as} \text{N—H}$	344	3307	274	230	3303	220	236	3301	214
$\nu_s \text{N—H}$	69	3056	121	42	3069	87	54	3069	97

Таблиця 3.

Результати ІЧ спектроскопічних досліджень зразків волокнистих матеріалів, оброблених танідами тари

Функціональні групи	Зразки								
	PU-PA			PU-PA+tara			PU-PA +tara+Fe		
	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.	A, в.о.	ν , см^{-1}	W, в.о.
$\delta\text{N—H}$ (позаплощинні коливання крутильні і віялові в R-NH ₂ , Ar-NH ₂)	141	687	190	66	704	92	35	700	74
$\delta\text{N—H}$ (площинні коливання ножничні в R-NH ₂ , Ar-NH ₂)	119	1544	103	132	1539	87	121	1533	93
$\nu_s \text{C=O}$ (амід I)	14	1739	56	33	1733	67	88	1675	132
$\nu_{as} \text{NH}_2$	344	3307	274	253	3302	220	219	3298	199
$\nu_s \text{NH}_2$	69	3056	121	53	3067	96	55	3069	99

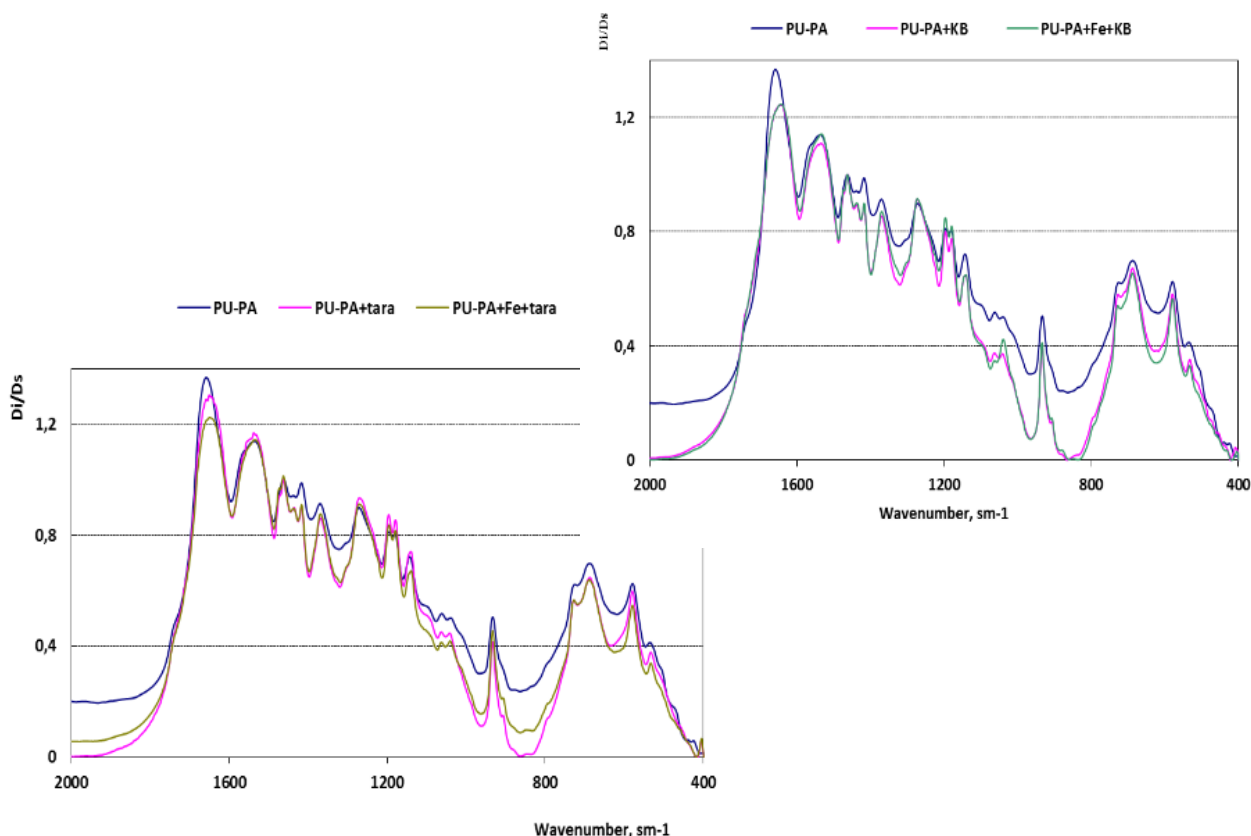


Рис. 5. Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень синтетичних волокон до та після обробки танідами тари і квебрахо і сполуками заліза Fe^{3+}

Тобто, взаємодія Fe^{3+} з сорбентом ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків з СО-групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон. Підвищенню ефективності такої взаємодії сприяє попереднє блокування аміногруп модифікованих поліамідних волокон, зокрема в результаті взаємодії з поліфенолами та їх похідними, які зазвичай містяться в стічних водах підприємств легкої промисловості. Таким чином вирішується завдання комплексної очистки стічних вод.

Висновки. Запропонований метод модифікації волокнистих матеріалів базується на обробці матеріалу розчинами танідів різної природи, основним компонентом яких є рослинні поліфеноли. Визначили, сорбційна здатність волокнистого сорбенту по відношенню до Fe^{3+} після обробки танідами тари за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ вища, ніж після обробки танідами квебрахо за аналогічних умов. Обробка протягом перших чотирьох годин є найбільш ефективною. При цьому ступінь відпрацювання розчину залізо-амонійних галунів сягає 90 %. Методом ІЧ-спектроскопії визначили, що взаємодія сполук заліза (III) з сорбентом ймовірно відбувається в результаті утворення хімічних зв'язків з СО- групами модифікованих поліамідних і поліуретанових волокон.

Таким чином, волокнисті відходи текстильної промисловості можуть використовуватися для отримання екологічно безпечного полімерного композиційного матеріалу для очистки стічних вод від іонів важких металів. До переваг одержаного сорбенту

можна віднести високу сорбційну активність та можливість подальшої модифікації, а способи одержання є досить простими та дешевими.

Література

1. Manju, G. N., Krishnan, K. A., Vinod, V. P., & Anirudhan, T. S. (2002). An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron (III) oxide. *Journal of hazardous materials*, 91(1-3), 221-238.
2. Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2012). Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Marine pollution bulletin*, 64(8), 1648-1653.
3. Ефективність застосування сорбентів при очистці забруднених вод / О.Л. Матвеева, Д.О. Демянко, А.В. Копиленко, К.О. Шараєв / Харчова промисловість. – 2012. – № . – С. 162-166.
4. Bandura, L., Wozuk, A., Kołodyńska, D., Franus, W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review. *Minerals* 2017, 7, 37.
5. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 83-94.
6. Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research*, 37(20), 4974-4980.
7. Wahi, R., Chuah, L. A., Choong, T. S. Y., Ngaini, Z., & Nourouzi, M. M. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51-63.
8. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
9. Одержання та властивості нетканних матеріалів із волокнистих відходів / Є. В. Кучеренко, Ю. О. Бодаш, В. П. Плаван, О. І. Литвинова // Вісник КНУТД. Технічні науки. – 2016. – № 4. – С. 99-106.
10. Bibliothek des Leders/ hrsg. Hans Herfeld. Bd. 3. K. Faber: Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung. – Frankfurt Am Main: Umschau Verlag, 1990. – p. 336.
11. Bertnet R. Alcuni punti di vista teorici sui tannini in generale. Gambier, Mirabolano, Tara e Sommacco/ R. Bertnet// Cuoio, Pelli, Materie Concianti. – 2001. – Vol. 77. – №4. – p. 159-165.
12. Tara-aluminum tanning as an alternative to

References

1. Manju, G. N., Krishnan, K. A., Vinod, V. P., & Anirudhan, T. S. (2002). An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron (III) oxide. *Journal of hazardous materials*, 91(1-3), 221-238.
2. Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2012). Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup. *Marine pollution bulletin*, 64(8), 1648-1653.
3. Matveeva, O.L., Demianko, D.O., Kopylenko, A.B., Sharaiev, K.O. (2012) *Efektivnist zastosuvannia sorbentiv pry ochysttsi zabrudnennykh vod* [Efficiency of sorbents application in the purification of contaminated water]. *Kharchova promyslovist*. 162-166. [in Ukrainian].
4. Bandura, L., Wozuk, A., Kołodyńska, D., Franus, W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review. *Minerals* 2017, 7, 37.
5. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 83-94.
6. Palma, G., Freer, J., & Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research*, 37(20), 4974-4980.
7. Wahi, R., Chuah, L. A., Choong, T. S. Y., Ngaini, Z., & Nourouzi, M. M. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. *Separation and Purification Technology*, 113, 51-63.
8. Dolyna L.F. (2008) *Sovremenniaia tekhnika y tekhnolohyy dlia ochystky stochnykh vod ot solei tiazhelykh metallov: Monohrafiya*. [Modern equipment and technologies for wastewater treatment from salts of heavy metals: Monograph] Dn-vsk.: Kontynent. 254 p. [in Russian].
9. E.V. Kucherenko, Yu.O. Budash, V.P. Plavan, O.I. Lytvynova, *Oderzhannia ta vlastyvoli netkanykh materialiv iz voloknystykh vidkhodiv* [Preparation and properties of nonwovens obtained from fibrous waste]. *Bulletin of the Kiev National University of Technology and Design. Technical sciences*, 2016, 4 (100), 99-106. [in Ukrainian].
10. *Bibliothek des Leders/ hrsg. Hans Herfeld. Bd. 3. K. Faber: Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung*. – Frankfurt Am Main: Umschau Verlag, 1990. – p. 336.
11. R. Bertnet Alcuni punti di vista teorici sui tannini in generale. Gambier, Mirabolano, Tara e Sommacco, *Cuoio, Pelli, Materie Concianti*, 2001, 4 (77), 159-165.

traditional chrome tanning: development of a pilot-scale process for high-quality bovine upper leather/ Vitolo S., Seggiani M., D'Aquino A. [та ін.] //Journal of the American Leather Chemists Association. – 2003. – Vol. 98. – №4. – p. 123-131.

13. Cavington A.D. High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1/ A.D. Cavington, B. Shi// Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 1998. – Vol. 82. – №2. – p. 64-71.

14. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С.488-489.

15. Бообекова С. Б., Кубаева Н. Б. Дериватограммы и ИК-спектры комплексов формиатов железа и никеля с аллофанамидом / VI Международная научно-практическая конференция «Современные инновации: тенденции и перспективы современной науки», 17 ноября 2016 // Современные инновации, №11 (13), 2016. – С.21-25.

12. Vitolo S., Seggiani M., D'Aquino A. [та ін.] Taraluminum tanning as an alternative to traditional chrome tanning: development of a pilot-scale process for high-quality bovine upper leather, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2003, 4 (98), 123-131.

13. A.D. Cavington, B. Shi. High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 1998, 2(82), 64-71.

14. Alekseev V.N. (1972) *Kolichestvennyi analiz. [Quantitative analysis]*. M.: Khimiia, 1972. – p.488-489. [in Russian].

15. Boobekova C. B., Kubaeva N. B. (2016) Derivatogrammy i IK-spektry kompleksov formiatov zheleza i nikelya s allofanamidom [Derivatograms and IR spectra of complexes of iron and nickel formates with allofanamide]. VI International Scientific and Practical Conference “Modern Innovations: Trends and Prospects of Modern Science”. VI *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Sovremennye innovatsii: tendentsii i perspektivy sovremennoy nauki»*. *Sovremennye ynnovatsyy*, №11 (13), 21-25.

TARASENKO NATALIA

Researcher ID: J-7632-2017

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1062-5533>

Department of General and Inorganic Chemistry
of Igor Sikorsky National Technical University,
KNUTD's PhD student

KOLIADA MAKSYM

Scopus Author ID: 56502248300

Researcher ID: C-1352-2016

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4360-9556>
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies and Design

RACHYNSKA OLHA

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3338-4437>
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies and Design

PLAVAN VIKTORIIA

Scopus Author ID: 6603130130

Researcher ID: I-5852-2015

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

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

BUDASH YURII

Scopus Author ID: 9134072100

Researcher ID: H-6012-2018

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8718-1577>
Prof. of Department of Applied Ecology, Technology of
Polymers and Chemical Fibers of the
Kyiv National University of Technologies and Design

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ
СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ Fe³⁺**

**ТАРАСЕНКО Н. В.^{1,2}, ПЛАВАН В. П.¹, БУДАШ Ю. А.¹, КОЛЯДА М. К.¹,
РАЧИНСКАЯ О. В.¹**

¹ Киевский национальный университет технологий и дизайна

² Национальный технический университет КПИ им. И. Сикорского

Цель. Целью работы является создание новых экологически безопасных комбинированных композиционных волокнистых материалов с сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий.

Методика. Для исследования сорбционной способности синтетических волокон по отношению к соединениям железа, аналитическими методами определяли содержание Fe^{3+} в модельных растворах железоаммонийных квасцов до и после обработки, рассчитывали степень отработки раствора, %; методом ИК-спектроскопии исследовали синтетические волокна до и после обработки таннидами тары и квебрахо, основным компонентом которых являются растительные полифенолы, и соединениями железа Fe^{3+} для определения механизма взаимодействия.

Научная новизна. Впервые определили, что взаимодействие Fe^{3+} с сорбентом вероятно происходит в результате образования химических связей с $-CO$ группами модифицированных полиамидных и полиуретановых волокон. Повышению эффективности такого взаимодействия способствует предварительное блокирование аминогрупп модифицированных полиамидных волокон, в частности в результате взаимодействия с растительными полифенолами.

Практическая значимость. Предложенный метод модификации волокнистых сорбентов базируется на обработке материала растворами таннидов различной природы, основным компонентом которых являются растительные полифенолы. Определили, что сорбционная способность волокнистого сорбента по отношению к Fe^{3+} после обработки таннидами тары при температуре 40 °C выше, чем после обработки таннидами квебрахо при аналогичных условиях. Обработка в течение первых четырех часов является наиболее эффективной. При этом степень истощения раствора железоаммонийных квасцов достигает 90 %. Полученный сорбент имеет такие преимущества как высокая сорбционная активность и способность к дальнейшей модификации, способы получения достаточно просты и дешевы, а возможность производства сорбента из вторичного сырья способствует решению проблемы утилизации отходов.

Ключевые слова: хемосорбционные свойства, волокнистые отходы, полиамидные волокна, полиуретановые волокна, растительные полифенолы, соединения железа, сточные воды.

STUDY OF THE FIBROUS SORBENTS CHEMOSORPTION PROPERTIES FOR THE WASTEWATER PURIFICATION FROM Fe^{3+} IONS

TARASENKO N.^{1,2}, PAVAN V.¹, BUDASH Yu.¹, KOLIADA M.¹,
RACHYNSKA O.¹

¹ Kyiv National University of Technologies and Design

² The National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Purpose. Create new eco-friendly composite fibrous materials with sorption properties in relation to heavy metal ions in wastewater of industrial enterprises.

Method. To study the sorption capacity of synthetic fibers with respect to iron compounds. By the analytical methods determined the content of Fe^{3+} in model solutions of ferric ammonium alum before and after treatment, calculated the degree of exhaustion solution, %; by means of IR-spectroscopy, synthetic fibers were investigated before and after treatment with vegetable polyphenols of Tara, Quebracho and Fe^{3+} compounds to determine the mechanism of interaction.

Scientific novelty. For the first time, it has been determined that the interaction of Fe^{3+} with the sorbent is likely to result from the chemical bonding of $-CO$ groups from modified polyamide and polyurethane fibers. Pre-blocking of amino groups of modified polyamide fibers, in particular because of interaction with vegetable polyphenols, contributes to the increase of the efficiency of such interaction.

Practical importance. The proposed method of modification of fibrous materials have based on the treatment of material with tannins solutions with different nature vegetable polyphenols. It was determined that the sorption capacity of the fiber sorbent in relation to Fe^{3+} after treatment with of Tara tannins at a temperature of 40°C is higher than after treatment with Quebracho tannins under similar conditions. Processing during the first four hours is most effective. In this case, the degree of exhaustion solution of ferric ammonium alum reaches 90 %. The obtained sorbent has such advantages as high sorption activity and the ability to further modify, the methods of production are quite simple and cheap, and the possibility of producing sorbent from secondary raw materials allows to solve the problem of waste disposal.

Keywords: chemisorption properties, fibrous waste, polyamide fibers, polyurethane fibers, vegetable polyphenols, iron compounds, wastewater.